ΥΨΗΛΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΕΥΡΕΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΠΙΕΣΕΩΝ

Μάρκος Ι. Ασσαέλ*, Κωνσταντίνος Δ. Αντωνιάδης και Ιφιγένεια Ν. Μεταξά
Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται δύο νέες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την υψηλής ακρίβειας μέτρηση του ιξώδους και της θερμικής αγωγιμότητας ρευστών. Οι τεχνικές αυτές διαμορφώθηκαν με διεθνή συνεργασία και έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία στη μέτρηση των ανωτέρω ιδιοτήτων πολλών ρευστών όπως λάδια, υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, γλυκόλες, νερό, εναλλακτικά ψυκτικά και μίγματα φυσικού αερίου, σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών από -80 έως +200 ^{o}C και πιέσεις έως 200 bars.

Μετρήσεις που έγιναν για συγκεκριμένα ρευστά έχουν συμπεριληφθεί στα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη εξαγωγή προτύπων συσχετίσεων για τη θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες σε μία ευρεία περιοχή συνθηκών.

Λέξεις κλειδιά : ρευστά, μετρήσεις, θερμική αγωγιμότητα, ιξώδες.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων ιδρύθηκε το 1983 στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Στόχος του είναι "η παροχή τιμών υψηλής ακρίβειας των ιδιοτήτων μεταφοράς των ρευστών, των μιγμάτων τους και των στερεών, ώστε να χρησιμοποιηθούν για τον αποτελεσματικό και ασφαλή σχεδιασμό βιομηχανικών μονάδων και συσκευών".

Μία από τις πρώτες τεχνικές που αναπτύχθηκε είναι αυτή του Θερμαινόμενου Σύρματος σε μη-Μόνιμη Κατάσταση (Transient Hot-Wire), η οποία τα επόμενα χρόνια εφαρμόστηκε με επιτυχία για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ρευστών και τηγμάτων σε μια μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων. Η τεχνική πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών και στερεών. Επιπλέον, από το 1987 αναπτύχθηκε η τεχνική του Ταλαντευόμενου Σύρματος (Vibrating-Wire), η οποία εφαρμόστηκε για τη μέτρηση του ιξώδους ρευστών σε μία ευρεία περιοχή συνθηκών.

Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τις δύο αυτές τεχνικές έχουν συμπεριληφθεί από την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) σε προτάσεις πρότυπων τιμών αναφοράς. Ακόμη, μεγάλο πλήθος μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν για τη βιομηχανία. Παράλληλα με τις δύο περιοχές που αναφέρθηκαν, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την πρόβλεψη και τη συσχέτιση θερμοφυσικών ιδιοτήτων. Η πρόσφατη έρευνα επικεντρώνεται σε περιβαλλοντικά θέματα, όπως η προσομοίωση της διασποράς τοξικών αερίων πάνω από αστικές περιοχές και η μοντελοποίηση εξάπλωσης πετρελαιοκηλίδων στο Αιγαίο πέλαγος.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι εξελίξεις στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας και του ιξώδους σε μια ευρεία περιοχή συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας.

2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ρευστών και στερεών αναπτύχθηκε, μέσα από διεθνή συνεργασία, η τεχνική του Θερμαινόμενου Σύρματος σε μη-Μόνιμη Κατάσταση.

2.1. Το ιδανικό μοντέλο

Η τεχνική του Θερμαινόμενου Σύρματος σε μη-Μόνιμη Κατάσταση βασίζεται στην επιβολή μίας χρονικά μεταβαλλόμενης διαταραχής, με τη μορφή ροής θερμότητας, στο υπό εξέταση ρευστό, το οποίο αρχικά βρίσκεται σε ισορροπία. Η θερμική αγωγιμότητα προκύπτει από την κατάλληλη εξίσωση που συνδέει την παρατηρούμενη απόκριση της θερμοκρασίας του ρευστού με την επιβαλλόμενη διαταραχή. Η γεωμετρική διάταξη, που έχει χρησιμοποιηθεί σε ευρεία περιοχή συνθηκών, είναι αυτή στην οποία η διαταραχή της ροής θερμότητας προέρχεται από τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από ένα λεπτό, κυλινδρικό σύρμα. Σε αυτή την περίπτωση το σύρμα λειτουργεί και ως θερμόμετρο καθώς επιτρέπει την καταγραφή της θερμοκρασιακής αύξησης του ρευστού με το οποίο βρίσκεται σε επαφή.

Η αύξηση της θερμοκρασίας στο ρευστό, $\Delta T(r, t)$ σε απόσταση r από το σύρμα σε χρόνο t, μπορεί να οριστεί ως

$$\Delta T(r,t) = T(r,t) - T_0 \tag{1}$$

όπου T_0 είναι η αρχική θερμοκρασία ισορροπίας. Μπορεί πολύ εύκολα να αποδειχτεί [1] ότι για κυλινδρικό σύρμα διαμέτρου r_o, και για μικρές τιμές του όρου ($r^2/4at$), ισχύει

$$\Delta T\left(r_o,t\right) = \frac{q}{4\pi\lambda}\ln\left(\frac{4at}{r_o^2 C}\right) \tag{2}$$

όπου $\Delta T(r_o, t)$ είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του ρευστού στην επιφάνεια του σύρματος, λ και a η θερμική αγωγιμότητα και η θερμική διαχυτότητα του ρευστού αντίστοιχα, q η θερμότητα ανά μονάδα μήκους και C = 1.781 είναι η σταθερά Euler-Mascheroni. Στο ιδανικό μοντέλο η Εξίσωση (2) περιγράφει την αύξηση της θερμοκρασίας του σύρματος που βρίσκεται σε επαφή με το ρευστό. Στην πραγματικότητα ένα όργανο μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας αποκλίνει από το ιδανικό μοντέλο με πολλούς τρόπους. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί αναλυτικές διορθώσεις που περιγράφουν τις αποκλίσεις αυτές για συγκεκριμένες συνθήκες [1].

Για να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες, προτείνεται η χρήση της αριθμητικής μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων για την επίλυση όλων των εξισώσεων διατήρησης της ενέργειας οι οποίες περιγράφουν την μεταφορά θερμότητας στις πειραματικές συνθήκες. Η συγκεκριμένη αριθμητική μέθοδος επιλέχθηκε επειδή δίνει μεγάλη ακρίβεια σε υπολογιστικά προβλήματα μεταφοράς θερμότητας. Οι εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας που πρέπει να επιλυθούν είναι δύο μερικές διαφορικές εξισώσεις,
μια για το σύρμα, $0 < r \le r_o$:

$$\left(\rho C_p\right)_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \lambda_w \nabla^2 T_w - q/\pi r_o^2, \tag{3}$$

και μία για το μέσο που περιβάλλει το σύρμα, $r_o \le r < \infty$:

$$\left(\rho C_p\right)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T. \tag{4}$$

Στις παραπάνω σχέσεις, ρ και C_p αντιπροσωπεύουν την πυκνότητα και την ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, ενώ ο δείκτης "w" αναφέρεται στις ιδιότητες του ίδιου του σύρματος. Στη διεπιφάνεια σύρματος/περιβάλλοντος η θερμοκρασία και η ροή θερμότητας θεωρείται ότι είναι συνεχείς. Αυτό σημαίνει ότι για $r = r_o$,

$$\lambda_w \left(\frac{\partial T_w}{\partial r} \right)_{r=r_o} = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=r_o} \quad (5)$$

και

$$T_w(r_o, t) = T(r_o, t). \quad (6)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις επιλύονται χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες αρχικές συνθήκες για το σύρμα. Όπως φαίνεται από τις συνθήκες (5) και (6), το πρόβλημα εντοπίζεται σε μία διάσταση σε σχέση με την ακτινική διεύθυνση. Στην πράξη, η πειραματική διάταξη σχεδιάζεται έτσι ώστε να περιλαμβάνει ένα πεπερασμένο τμήμα σύρματος το οποίο να συμπεριφέρεται σαν να ήταν τμήμα ενός σύρματος χωρίς άκρα. Αυτό επιτρέπει τη διαδοχική χρήση της αριθμητικής λύσης των διαφορικών εξισώσεων για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας του ρευστού, η οποία δίνει την καλύτερη ταύτιση μεταξύ της πειραματικής και της υπολογισμένης θερμοκρασιακής αύξησης για το πεπερασμένο τμήμα του σύρματος.

2.2. Η πειραματική συσκευή

Από την πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε η τεχνική αυτή από τους Stalhane και Pyk [2], το 1931 για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας διάφορων ειδών σκόνης, έχουν γίνει σημαντικές βελτιώσεις στην εφαρμογή της τεχνικής [3]. Στις συσκευές που αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, το θερμαινόμενο σύρμα έχει διττό ρόλο καθώς λειτουργεί τόσο ως πηγή θερμότητας όσο και ως θερμόμετρο. Η ταχεία εξέλιξη του αναλογικού και του ψηφιακού εξοπλισμού καθώς και των συστημάτων καταγραφής δεδομένων μέσω υπολογιστή, σημαίνει ότι ακριβείς μετρήσεις των χρονικά μεταβαλλόμενων ηλεκτρικών σημάτων μπορεί να γίνουν πλέον πολύ γρήγορα. Με αυτόν τον τρόπο, έγινε δυνατή η μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης του θερμαινόμενου σύρματος ως αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας του με ακρίβεια καλύτερη από 0.1%. Επιπλέον, αντί για ένα απλό σύρμα, χρησιμοποιήθηκαν δύο σύρματα ίδια σε όλα τα χαρακτηριστικά τους εκτός από το μήκος τους. Έτσι εξασφαλίζεται το πεπερασμένο μήκος των συρμάτων. Προκειμένου να είναι δυνατή η μέτρηση ηλεκτρικά αγώγιμων ρευστών, χρησιμοποιήθηκαν σύρματα τανταλίου γιατί το ταντάλιο με ηλεκτρολυτική οξείδωση σχηματίζει το πεντοξείδιο του τανταλίου στην επιφάνεια του, το οποίο είναι ηλεκτρικός μονωτής. Όλα τα παραπάνω μαζί με μία πιο συστηματική προσέγγιση στη θεωρία έκαναν δυνατή την κατασκευή συσκευών που έχουν ακρίβεια 0.5%.

Η θεωρία υποθέτει ότι η πηγή θερμότητας είναι ευθύγραμμη και σταθερή. Για να εξασφαλιστεί αυτό, ένας μηχανισμός πρέπει να χρησιμοποιηθεί ώστε να αναιρέσει την θερμική διαστολή του σύρματος όταν αυτό θερμαίνεται σε μη μόνιμη κατάσταση. Αυτό βέβαια πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε η θερμική διαστολή του σύρματος και των στηριγμάτων του να μην προκαλεί κάποιου είδους τάνυσης στο όλο σύστημα κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας του. Ο πιο απλός τρόπος για να γίνει αυτό φαίνεται στο Σχήμα 1 (αριστερά), όπου τα σύρματα τεντώνονται από μικρά βαρίδια. Στο Σχήμα 1 (δεξιά) τα σύρματα τεντώνονται μεταξύ σταθερών στηριγμάτων, ενώ το βασικό στήριγμα των συρμάτων και τα ίδια τα σύρματα είναι και αυτά από ταντάλιο, έτσι ώστε να παραμένουν τεντωμένα ακόμη και όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται.

Για να καταγραφεί με μεγάλη ακρίβεια η μεταβολή της αντίστασης του σύρματος και επομένως η μεταβολή της θερμοκρασίας, χρησιμοποιείται μία ηλεκτρονική γέφυρα (Σχήμα 2). Η γέφυρα [4] επιτρέπει μετρήσεις από 20 μs μετά την έναρξη της θέρμανσης, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να ληφθεί μεγάλος αριθμός μετρήσεων μέσα

σε 1 s. Επιπλέον, η γέφυρα έχει διακριτική ικανότητα για τη θερμοκρασία της τάξης των 5 mK και για το χρόνο της τάξης του 1 μs.

2.2.1. Μετρήσεις υγρών

Η τεχνική του Θερμαινόμενου Σύρματος σε μη-Μόνιμη Κατάσταση είναι μοναδική σε σύγκριση με άλλες τεχνικές μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας. Το μαθηματικό μοντέλο της τεχνικής επιτρέπει μια λεπτομερή εκτίμηση της ακρίβειάς της και πιστοποιεί την απουσία μεταφοράς θερμότητας με άλλον τρόπο εκτός από την αγωγή. Η τεχνική έχει εφαρμοστεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, αλλά όχι κοντά στο κρίσιμο σημείο.

Για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας υγρών χρησιμοποιήθηκε αρχικά η διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 1 (αριστερά). Δύο σύρματα τανταλίου με διάμετρο 25 μm και μήκη περίπου 14 και 5 cm αντίστοιχα. Η διάταξη αυτή πρόσφατα αντικαταστάθηκε από τη μικρότερη και πιο εύχρηστη διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 1 (δεξιά). Αυτή περιλαμβάνει ένα μεγάλο σύρμα με μήκος 7 cm και ένα μικρό σύρμα με μήκος 3 cm τα οποία ενώνονται διαδοχικά το ένα μετά το άλλο.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που δείχνει την ταύτιση της πειραματικά και της αριθμητικά υπολογιζόμενης, από τις διαφορικές εξισώσεις, αύξησης της θερμοκρασίας στο πεπερασμένο τμήμα του σύρματος. Η διάταξη αυτή χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς σε μία ευρεία περιοχή συνθηκών, με θερμοκρασίες από 200 K έως 373 K και πιέσεις μέχρι 30 MPa και με ακρίβεια καλύτερη από 0.5 %.

Τα υγρά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- αλκάνια (μεθάνιο [5], αιθάνιο [6], *iso*-πεντάνιο [7], *n*-εξάνιο, *n*-επτάνιο, *n*-δεκάνιο και μίγματά τους [8]),
- βενζόλιο και άλκυλο βενζόλια (τολουόλιο [9], βενζόλιο [10], ισομερή ξυλενίου [11]),
- άλκυλο κυκλοπεντάνιο και μίγμα του με τολουόλιο [9],
- νερό [12], [13],
- αλκοόλες (από μεθανόλη έως εξανόλη [14] και τα μίγματά τους με νερό [13]),
- γλυκόλες (αίθυλενο και πρόπυλενο γλυκόλη και μιγμάτων τους με νερό [15]),
- μίγματα αλκοολών με *n*-αλκάνια [16], [17],
- υδατικά διαλύματα χλωριούχων αλάτων [18],
- άλκυλο αιθέρες και κετόνες [19],
- ψυκτικά (R11, R12 [20], R22, R123, R134a [21], [22], R152a [22], R32, R124, R125, R141b [23]).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις στο νερό, το τολουόλιο, το βενζόλιο και το R134a συμπεριλήφθηκαν από την International Association for Transport Properties, IATP, - πρώην Subcommittee on Transport Properties of the International Union for Pure and Applied Chemistry, (IUPAC) – στην ομάδα των βασικών μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη εξαγωγή πρότυπων συσχετίσεων για τη θερμική αγωγιμότητα (νερό [24], τολουόλιο [25], βενζόλιο [26], R134a [27]) και οι οποίες προτάθηκαν στην επιστημονική κοινότητα. Οι μετρήσεις του νερού έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από την International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) για την εξαγωγή νέας εκτεταμένης συσχέτισης για τη θερμική αγωγιμότητα του νερού [28].

2.2.2. Μετρήσεις αερίων/ατμών

Στην περίπτωση μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας αερίων ή ατμών χρησιμοποιήθηκε η ίδια συσκευή με αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 1, η οποία περιλαμβάνει όμως σύρμα τανταλίου με διάμετρο 14 μm, έτσι ώστε να αυξηθεί η ευαισθησία του οργάνου. Σε παλαιότερες μετρήσεις (πριν το 1990), λεπτά σύρματα πλατίνας χρησιμοποιήθηκαν σε μία παρόμοια διάταξη. Η ακρίβεια που επιτεύχθηκε είναι καλύτερη από 0.5 %, σε ένα εύρος

θερμοκρασιών μέχρι 473 K και πιέσεις μέχρι 40 MPa.

Τα αέρια/ατμοί που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- μονοατομικά αέρια (Ar, Ne, He, Kr, Ze [29]) και μίγματά τους με υδρογόνο [30],
- πολυατομικά αέρια (υδρογόνο, άζωτο, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο [31] και μίγματά τους [32]),
- ψυκτικά ρευστά (R124, R125, R134a [33]),
- μίγματα φυσικού αερίου [34].

Οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας του R134a συμπεριλήφθηκαν από την International Association for Transport Properties, IATP, - πρώην Subcommittee on Transport Properties of the International Union for Pure and Applied Chemistry, (IUPAC) – στην ομάδα των βασικών μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη εξαγωγή πρότυπων συσχετίσεων για τη θερμική αγωγιμότητα [27] και οι οποίες προτάθηκαν στην επιστημονική κοινότητα.

2.2.3. Μετρήσεις νανορευστών

Η συσκευή που φαίνεται στο Σχήμα 1 (δεξιά) προσφάτως χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών (ρευστών όπου έχει προστεθεί μικρή ποσότητα νάνοσωματιδίων με στόχο την αύξηση της θερμικής τους αγωγιμότητας). Καθώς το νερό ήταν το κύριο βασικό ρευστό, έπρεπε να γίνει χρήση ηλεκτρικά μονωμένων συρμάτων. Έτσι λοιπόν τα σύρματα τανταλίου ήταν τα ιδανικά για αυτή την εφαρμογή. Η ακρίβεια που επιτεύχθηκε είναι καλύτερη από 2 %.

Συστήματα που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα στο Εργαστήριο περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- νερό με νανοσωματίδια (Cu ή SiC ή νανοδιαμάτια) ή C-MWNT (Carbon Multi-Wall NanoTubes) ή C-DWNT (Carbon Double-Wall Nano Tubes) [35], [36], [37].

2.2.4. Μετρήσεις στερεών

Η τεχνική του Θερμαινόμενου Σύρματος σε μη-Μόνιμη Κατάσταση έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς τα τελευταία πέντε χρόνια στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας στερεών. Στην περίπτωση αυτή προκειμένου να αποφευχθούν κενά αέρα, τα σύρματα τοποθετούνται μέσα σε ένα λεπτό στρώμα σιλικόνης, το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται ανάμεσα σε δύο δείγματα του στερεού (βλ. Σχήμα 4). Επομένως, μία επιπρόσθετη εξίσωση ενέργειας που περιγράφει τη μεταφορά θερμότητας στη σιλικόνη προστίθεται στις αρχικές εξισώσεις (3) και (4). Μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς χρόνους (< 12 ms) παρέχουν την θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμοχωρητικότητα της σιλικόνης. Έχοντας τις τιμές αυτές, η θερμική αγωγιμότητα του στερεού προκύπτει από μετρήσεις σε μεγαλύτερους χρόνους. Η ακρίβεια των μετρήσεων υπολογίζεται ότι είναι καλύτερη από 2%.

Στερεά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- Pyroceram 9506 [38], [39], AISI 304L [39], [40], Pyrex [39], PMMA και BK7 [41].

Όλες οι προαναφερθείσες μετρήσεις έγιναν σε συνεργασία με το National Physical Laboratory (NPL), το National Institute of Standards and Technology (NIST), και το Physikalisch-Technishe Bundesanstalt (PTB), σε μία προσπάθεια να εξαχθούν καλύτερες πρότυπες συσχετίσεις για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας.

3. ΙΞΩΔΕΣ

Για τη μέτρηση του ιξώδους των ρευστών αναπτύχθηκε μέσα από διεθνή συνεργασία ένα Ιξωδόμετρο Ταλαντευόμενου Σύρματος.

3.1. Το ιδανικό μοντέλο

Το ιξωδόμετρο ταλαντευόμενου σύρματος είναι μια ιδιαίτερα απλή μορφή ταλαντευόμενου ιξωδομέτρου, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις σε ευρεία περιοχή συνθηκών. Το ιξωδόμετρο περιλαμβάνει ένα λεπτό, κυλινδρικό σύρμα ακτίνας R, πυκνότητας ρ_s, το οποίο βρίσκεται τεντωμένο έχοντας τα δύο του άκρα στερεωμένα. Το σύρμα περικυκλώνεται από έναν άπειρο όγκο του υπό μέτρηση ρευστού και εκτελεί εγκάρσιες ταλαντώσεις γύρω από τον άξονά του και σε ένα μόνο επίπεδο το οποίο περιλαμβάνει τον άξονα. Αν η ταλάντωση προκαλείται από μία εκτροπή στο χρόνο t=0 και στη συνέχεια αφεθεί να εξασθενήσει, τότε η μετατόπιση οποιουδήποτε σημείου του σύρματος, ξ, συμμορφώνεται με απλή αρμονική ταλάντωση [42]

$$\xi_a = Ae^{-\Delta\omega t}\sin(\omega t + \phi), \tag{7}$$

στη οποία ω είναι η γωνιακή συχνότητα, Δ η λογαριθμική απόσβεση και ο δείκτης, a, αναφέρεται στην ασυμπτωτική κατάσταση.

Δεδομένου ότι ο σχεδιασμός της συσκευής γίνεται ώστε να ικανοποιεί τους περιορισμούς

$$\varepsilon << \ \Omega \ << 1/\varepsilon^2 \tag{8}$$

όπου ε είναι το κλασματικό πλάτος της κίνησης, $\varepsilon = \xi_{max}/R$ και

$$\Omega = \frac{\rho\,\omega\,R^2}{\mu} \tag{9}$$

και

$$\omega\ \varepsilon\ R/C << 1 \tag{10}$$

όπου C είναι η ταχύτητα του ήχου στο ρευστό, τότε η κίνηση του θα πρέπει να αντιστοιχεί σε αυτή της Εξίσωσης (7). Η λογαριθμική απόσβεση και η συχνότητα της κίνησης συνδέονται με το ιξώδες μ, και την πυκνότητα ρ, του ρευστού με την εξίσωση [42]

$$\Delta = \frac{(\rho/\rho_s)k' + 2\Delta_o}{2\left[1 + (\rho/\rho_s)k\right]} \tag{11}$$

όπου k και k' δίνονται από

$$k\ = -1 + 2\,\mathrm{Im}(A) \qquad \text{και} \qquad k'\ = 2\,\mathrm{Re}(A) + 2\Delta\,\mathrm{Im}(A) \tag{12}$$

όπου

$$A = (i - \Delta_o)\left\{1 + \frac{2K_1(s)}{sK_0(s)}\right\} \qquad \text{και} \qquad s = \left[(i-\Delta)\Omega\right]^{1/2} \tag{13}$$

και K_0, K_1 είναι τροποποιημένες συναρτήσεις Bessel. Τέλος, Δ_o, είναι η λογαριθμική απόσβεση της ταλάντωσης του σύρματος *στο κενό*, η οποία μπορεί να υπολογιστεί με απευθείας μέτρηση. Οι Εξισώσεις (7) και (9) - (13) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του ιξώδους του ρευστού από τη λογαριθμική απόσβεση, τη συχνότητα της ταλάντωσης μέσα σε αυτό και τη λογαριθμική απόσβεση *στο κενό*, έχοντας δεδομένη την πυκνότητα του ρευστού.

3.2. Η πειραματική συσκευή

Το ιξωδόμετρο ταλαντευόμενου σύρματος που φαίνεται στο Σχήμα 5 (αριστερά) κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις του ιξώδους υγρών. Σε αυτή τη

συσκευή, η δονήσεις το μεταλλικού σύρματος προκαλούνται από ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από το σύρμα το οποίο βρίσκεται μέσα σε μόνιμο μαγνητικό πεδίο. Η καταγραφή της κίνησης του σύρματος γίνεται μετρώντας το σήμα που δημιουργείται καθώς το σύρμα ταλαντώνεται κατακόρυφα στο ίδιο μαγνητικό πεδίο. Στη συγκεκριμένη συσκευή, ένας μόνιμος μαγνήτης από κράμα σαμαρίου-κοβαλτίου δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο 1 T που απαιτείται. Το σύρμα στο κάτω άκρο του φέρει ένα κεντρικό βαρίδιο W, που συνδέεται με μηχανισμό ισορροπίας με ένα εξωτερικό βαρίδιο από ανοξείδωτο ατσάλι. Ο μηχανισμός ισορροπίας λειτουργεί σαν υπομόχλιο για τα δύο βαρίδια. Οι όγκοι των δύο βαριδίων επιλέχθηκαν έτσι ώστε η καθαρή επίδραση από τη μεταβολή της πυκνότητας του περιβάλλοντος υγρού να έχει μηδαμινή επίδραση πάνω στο σύρμα και επομένως στη συχνότητα της ταλάντωσης. Την ίδια στιγμή, η διαφορά στις μάζες τους προκαλεί έναν διαρκή τανυσμό στο σύρμα που δεν επηρεάζεται από την άνωση. Ο τρόπος με τον οποίο στηρίζονται τα δύο βαρίδια προκαλεί επίσης μια ταλάντωση του σύρματος στο επιθυμητό επίπεδο μέχρι τον εκφυλισμό της.

Το σήμα που τροφοδοτείται στο ταλαντευόμενο σύρμα καταγράφεται από μια γέφυρα και το σήμα εκτός ισορροπίας, ενισχυμένο κατά 30,000 φορές (Σχήμα 6) καταγράφεται μέσω ενός A/D μετατροπέα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η απεικόνιση του φθίνοντος αρμονικού σήματος επιτρέπει τον καθορισμό της συχνότητας και της μείωσης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και *υπό κενό* και παρέχει όλες τις απαιτούμενες πληροφορίες για να υπολογιστεί το ιξώδες χρησιμοποιώντας τις Εξισώσεις (7) και (9)-(13). Στη περίπτωση μέτρησης αερίου, προφανώς ο μηχανισμός ισορροπίας δεν είναι απαραίτητος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 (δεξιά). Η ακρίβεια στις μετρήσεις που έγιναν με τα ιξωδόμετρα αυτά είναι καλύτερη από 0.5 % σε μία περιοχή θερμοκρασιών από 200 έως 470 K και μέχρι 100 MPa.

3.2.1. Μετρήσεις υγρών

Το ιξωδόμετρο που φαίνεται στο Σχήμα 5 (αριστερά) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ιξώδους υγρών με ακρίβεια καλύτερη από 0.5 % σε μία περιοχή θερμοκρασιών από 200 έως 470 K και μέχρι 100 MPa.

Υγρά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- *n*-αλκάνια (*n*-επτάνιο, *n*-ενεάνιο, *n*-εντεκάνιο [43] και μίγματά [44], [45], [46]),
- βενζόλιο και άλκυλο βενζόλια (τολουόλιο [47], [48], βενζόλιο, ισομερή ξυλενίου [47], μεσιτυλένιο και μίγματα τολουόλιο με μεσιτυλένιο [49]),
- αλκυλο κυκλοπεντάνιο [50] και μίγματά του με τολουόλιο [51],
- νερό [52],
- αλκοόλες (από μεθανόλη μέχρι εξανόλη [53]),
- ψυκτικά (R11, R12, R141b, R152a [54], R32, R134a [55], R22, R124, R125 [56]).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις στο τολουόλιο, το κυκλοπεντάνιο και το R134a συμπεριλήφθηκαν από την International Association for Transport Properties, IATP, -πρώην Subcommittee on Transport Properties of the International Union for Pure and Applied Chemistry, (IUPAC) – στην ομάδα των βασικών μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη εξαγωγή πρότυπων συσχετίσεων για το ιξώδες (τολουόλιο [57], κυκλοπεντάνιο [58], R134a [27]) και οι οποίες προτάθηκαν στην επιστημονική κοινότητα. Οι μετρήσεις του νερού έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από την International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) για την εξαγωγή νέας εκτεταμένης συσχέτισης για το ιξώδες του νερού [28].

3.2.2. Μετρήσεις αερίων/ατμών

Το ιξωδόμετρο που φαίνεται στο Σχήμα 5 (δεξιά) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ιξώδους αερίων και ατμών με ακρίβεια καλύτερη από 0.5 % σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 280 έως 370 K και μέχρι 30 MPa.

Αέρια/ατμοί που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

- ψυκτικά (R124, R125, R134a, R152a [59])
- άζωτο και μεθάνιο με ατμούς νερού [60]
- μίγματα φυσικού αερίου [61].

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις του ιξώδους του R134a συμπεριλήφθηκε από την International Association for Transport Properties, IATP, - πρώην Subcommittee on Transport Properties of the International Union for Pure and Applied Chemistry, (IUPAC) – στην ομάδα των βασικών μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη εξαγωγή πρότυπων συσχετίσεων για το ιξώδες του [27] και οι οποίες προτάθηκαν στην επιστημονική κοινότητα.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα εργασία παρουσιάζονται και μελετώνται δύο τεχνικές για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας και του ιξώδους ρευστών και μιγμάτων, που αναπτύχθηκαν πρόσφατα στο Εργαστήριο Θερμοφυσικών Ιδιοτήτων. Οι τεχνικές αυτές εφαρμόστηκαν με επιτυχία στη μέτρηση των παραπάνω ιδιοτήτων πλήθους ρευστών όπως λάδια, κλάσματα πετρελαίου, ψυκτικά και μίγματα φυσικού αερίου σε μια ευρεία περιοχή συνθηκών από -80 έως +200 ^{o}C και μέχρι 200 bars.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

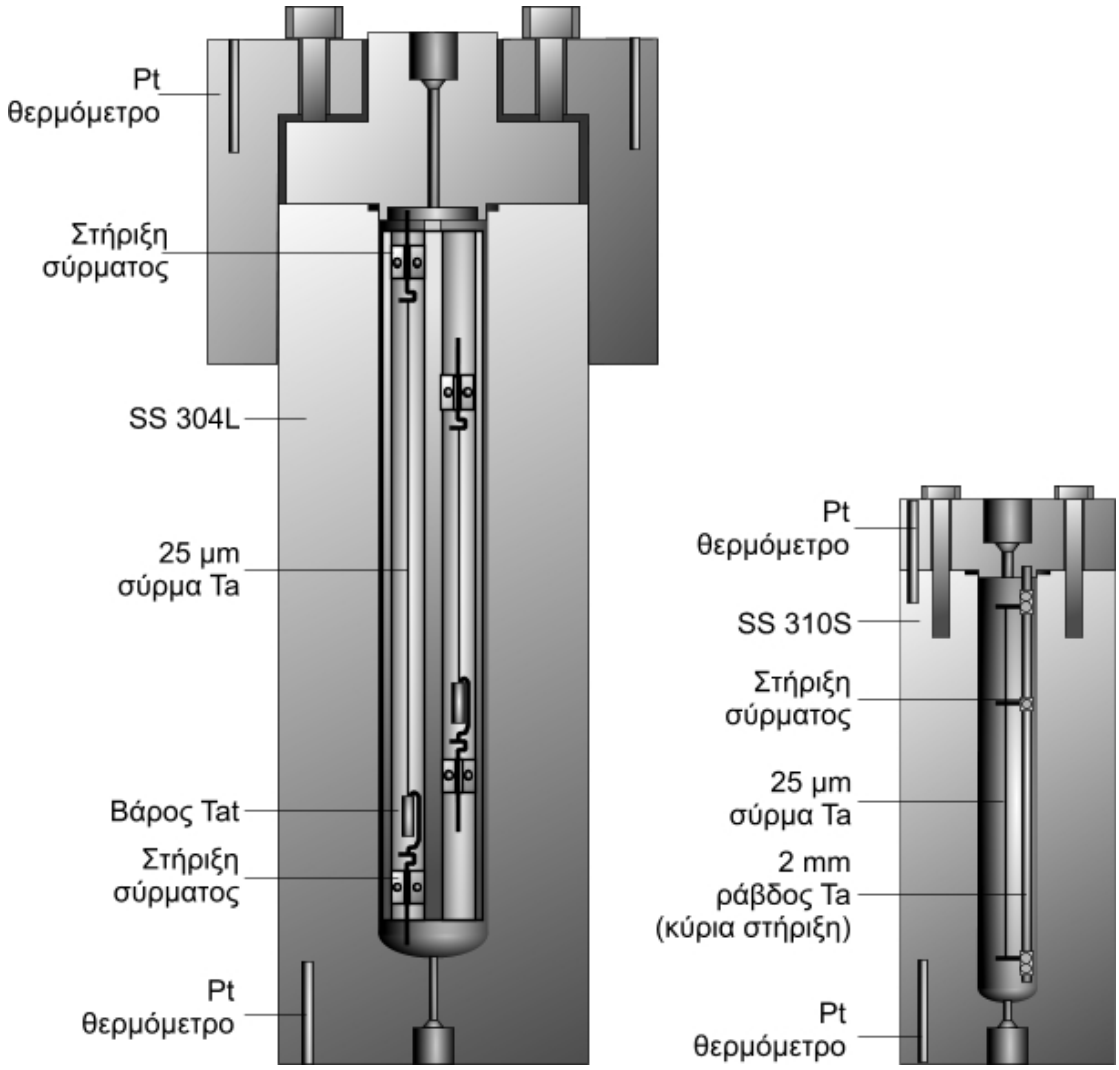
Όλα όσα αναφέρονται επιτεύχθηκαν μέσα από διεθνή συνεργασία. Η ευγνωμοσύνη μας για τη συνεργασία αυτή είναι απεριόριστη. Υπάρχουν πάρα πολλοί συνάδελφοι και οργανισμοί που θα έπρεπε να αναφερθούν και επομένως σας παραπέμπουμε στα άρθρα στα οποία αναφέρεται κάθε συνεργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

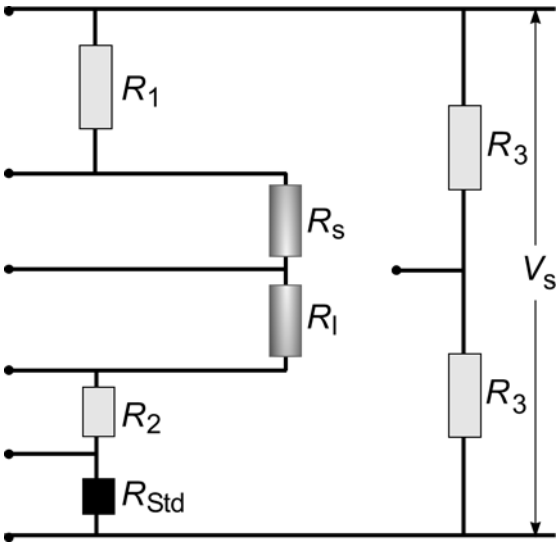
1. Healy J.J, de Groot J.J., and Kestin J., *Physica* **82C**:392-408 (1976).
2. Stalhane B., and Pyk S., *Technisk Tidskrift* **61**:389-397 (1931).
3. Wakeham W.A, Nagashima A., Sengers J.V. (Eds.): *Experimental Thermodynamics. Vol. III. Measurement of the Transport Properties of Fluids* (Blackwell Scientific Publications, Oxford 1991).
4. Assael M.J., Dix M., Gialou K., Vozar L. and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **23**:615-633 (2002).
5. Assael M.J., Millat J., Vesovic V., and Wakeham W.A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**:1137-1147 (1990).
6. Vesovic V., Wakeham W.A., Luettmer-Strathmann J., Sengers J.V., Millat J, Vogel E., and Assael M.J., *Int. J. Thermophys.* **15**:33-66 (1994).
7. Al-Harbi D.K., Assael M.J., Karagiannidis L., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **12**:17-25 (1991).
8. Assael M.J., Charitidou E., Nieto de Castro C.A., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **8**:663-670 (1987).
9. Assael M.J. and Dalaouti N.K., *Int. J.Thermophys.* **22**:659-678 (2001).
10. Charitidou E., Molidou Ch., and Assael M.J., *Int.J. Thermophys.* **9**:37-45 (1988).
11. Assael M.J., Charitidou E., and Avgoustiniatos S., *Int. J. Thermophys.* **9**:501-510 (1988).
12. Assael M.J., Charitidou E., Georgiades G.P., and Wakeham W.A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**:627-632 (1988).
13. Assael M.J., Charitidou E., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **10**:793-803 (1989).
14. Assael M.J., Charitidou E., and Nieto de Castro C.A., *Int. J. Thermophys.* **9**:813-824 (1988).

15. Assael M.J., Charitidou E., Avgoustiniatos S., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **10**:1127-1140 (1989).
16. Assael M.J. and Charitidou E., *Int.J. Thermophys.* **11**:1001-1009 (1990).
17. Assael M.J., Charitidou E., and Karagiannidis L., *Int. J. Thermophys.* **12**:491-500 (1991).
18. Assael M.J., Charitidou E., Stassis J.Ch., and Wakeham W.A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **8**:887-892 (1989).
19. Assael M.J., Karagiannidis L., and Papadaki M., *Int.J. Thermophys.* **12**:937-942 (1991).
20. Assael M.J., Karagiannidis L., and Wakeham W.A., *Int.J. Thermophys.* **13**:735-751 (1992).
21. Assael M.J. and Karagiannidis L., *Int. J. Thermophys.* **14**:183-197 (1993).
22. Assael M.J., Karagiannidis L., and Polimatidou S.K., *High Temp. High Pres.* **25**:259-267 (1993).
23. Assael M.J. and Karagiannidis L., *Int. J. Thermophys.* **16**:851-865 (1995).
24. Ramires M.L.V., Nieto de Castro C.A., Nagasaka Y., Nagashima A., Assael M.J., and Wakeham W.A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**:1377-1381 (1995).
25. Ramires M.L.V., Nieto de Castro C.A., Perkins R.A., Nagasaka Y., Nagashima A., Assael M.J., and Wakeham W.A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**:133-139 (2000).
26. Assael M.J., Ramires M.L.V., Nieto de Castro C.A., and Wakeham W.A., *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **19**:113-117 (1990).
27. Assael M.J., Leipertz A., MacPherson E., Nagasaka Y., Nieto de Castro C.A., Perkins R.A., Strom K., Vogel E. and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **21**:1-22 (2000).
28. Assael M.J., Bekou E., Giakoumakis D., Friend D.G., Killeen M.A., Millat J., and Nagashima A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**:141-166 (2000).
29. Assael M.J., Wakeham W.A. and Kestin J., *Int. J. Thermophys.* **1**:7-32 (1980).
30. Assael M.J. and Wakeham W.A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**:840-848 (1980).
31. Assael M.J. and Wakeham W.A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **77**:697-707 (1981).
32. Assael M.J. and Wakeham W.A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78**:185-195 (1982).
33. Assael M.J., Malamataris N.A., and Karagiannidis L., *Int. J. Thermophys.* **18**:341-352 (1997).
34. Assael M.J., unpublished data (2005).
35. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **25**:971-985 (2004).
36. Assael M.J., Chen C.-F., Metaxa I.N., and Wakeham W.A., *Thermal Conductivity 27/Thermal Expansion 15*, 153-164 (2004).
37. Assael M.J., Metaxa I., Arvanitidis J., Christofilos D., and Lioutas C., *Int. J. Thermophys.* **26**: 647-664 (2005).
38. Assael M.J. and Gialou K., *Int. J. Thermophys.* **24**:667-675 (2003).
39. Assael M.J. and Gialou K., Kakosimos K., Metaxa I.N., *Int. J. Thermophys.* **25**:397-408 (2004).
40. Assael M.J. and Gialou K., *Int. J. Thermophys.* **24**:1145-1153 (2003).
41. Assael M.J., Botsios S., Gialou K., and Metaxa I.N., *Int. J. Thermophys.* (in press).
42. Retsina T., Richardson S.M., Wakeham W.A., *Appl. Sci. Res*. **43**:325-346 (1987).
43. Assael M.J. and Papadaki M., *Int. J. Thermophys.* **12**:801-810 (1991).
44. Assael M.J., Karagiannidis L., and Papadaki M., *Int. J. Thermophys.* **12**:811-820 (1991).
45. Assael M.J., Charitidou E., Dymond J.H., and Papadaki M., *Int. J. Thermophys.* **13**:237-249 (1992).
46. Assael M.J., Dymond J.H., and Papadaki M., *Fluid Phase Equilib.* **75**:287-297 (1992).
47. Assael M.J., Papadaki M., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **12**:449-457 (1991).
48. Assael M.J., Dalaouti N.K., and Polimatidou S., *Int. J. Thermophys.* **20**:1367-1377 (1999).
49. Assael M.J., Dymond J.H., Polimatidou S.K., and Vogel E., *Int. J. Thermophys.* **13**:791-800 (1992).
50. Assael M.J. and Dalaouti N.K., *High Temp.- High Press*. **32**:179-185 (2000).
51. Assael M.J., Dalaouti N.K., and Dymond J.H., *Int. J. Thermophys.* **21**:621-637 (2000).
52. Assael M.J., Polimatidou S.K., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **14**:795-803 (1993).
53. Assael M.J. and Polimatidou S.K., *Int. J. Thermophys.* **15**:95-107 (1994).
54. Assael M.J., Polimatidou S.K., Vogel E., and Wakeham W.A., *Int. J. Thermophys.* **15**:575-

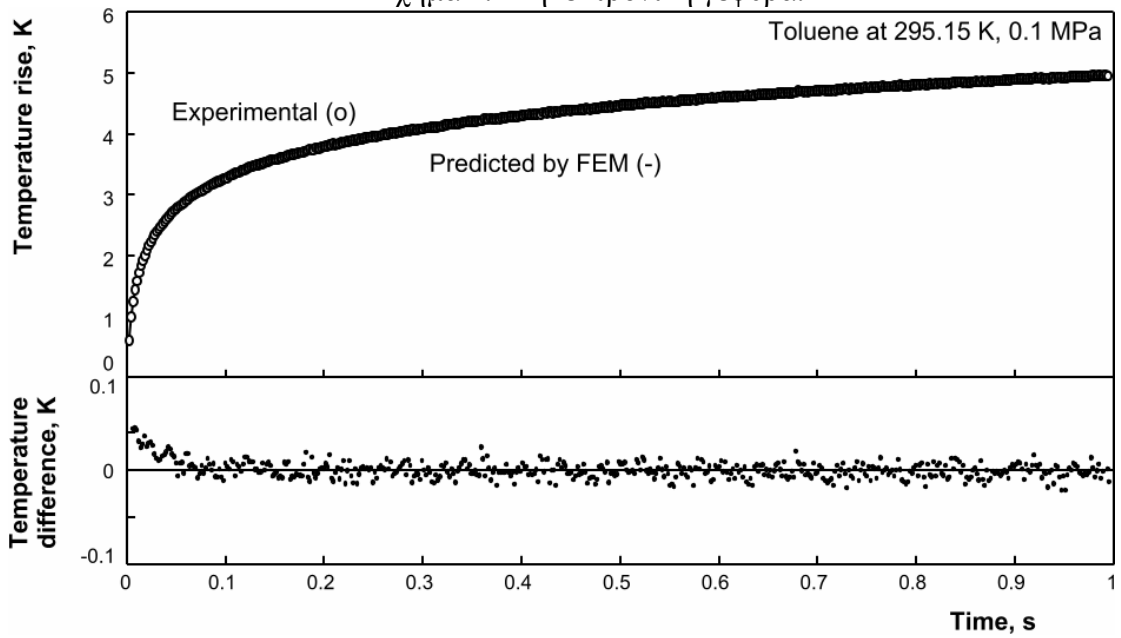
589 (1994).
55. Assael M.J., Dymond J.H., and Polimatidou S.K. *Int. J. Thermophys.* **15**:591-601 (1994).
56. Assael M.J. and Polimatidou S.K., *Int. J. Thermophys.* **15**:779-790 (1994).
57. Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A., Dymond J.H., Dalaouti N.K., Assael M.J., Nagashima A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* (in press).
58. Assael M.J., Bauer H., Dalaouti N.K. and Harris K.R., *Int. J. Thermophys.* **25**:13-20 (2004).
59. Assael M.J. and Polimatidou S.K., *Int. J. Thermophys.* **18**:353-366 (1997).
60. Assael M.J., Polimatidou S., Vesovic V., and Wakeham W.A., *High Temp.- High Press.* **29**:519-524 (1997).
61. Assael M.J., Dalaouti N.K., and Vesovic V., *Int. J. Thermophys.* **22**:61-71 (2001).



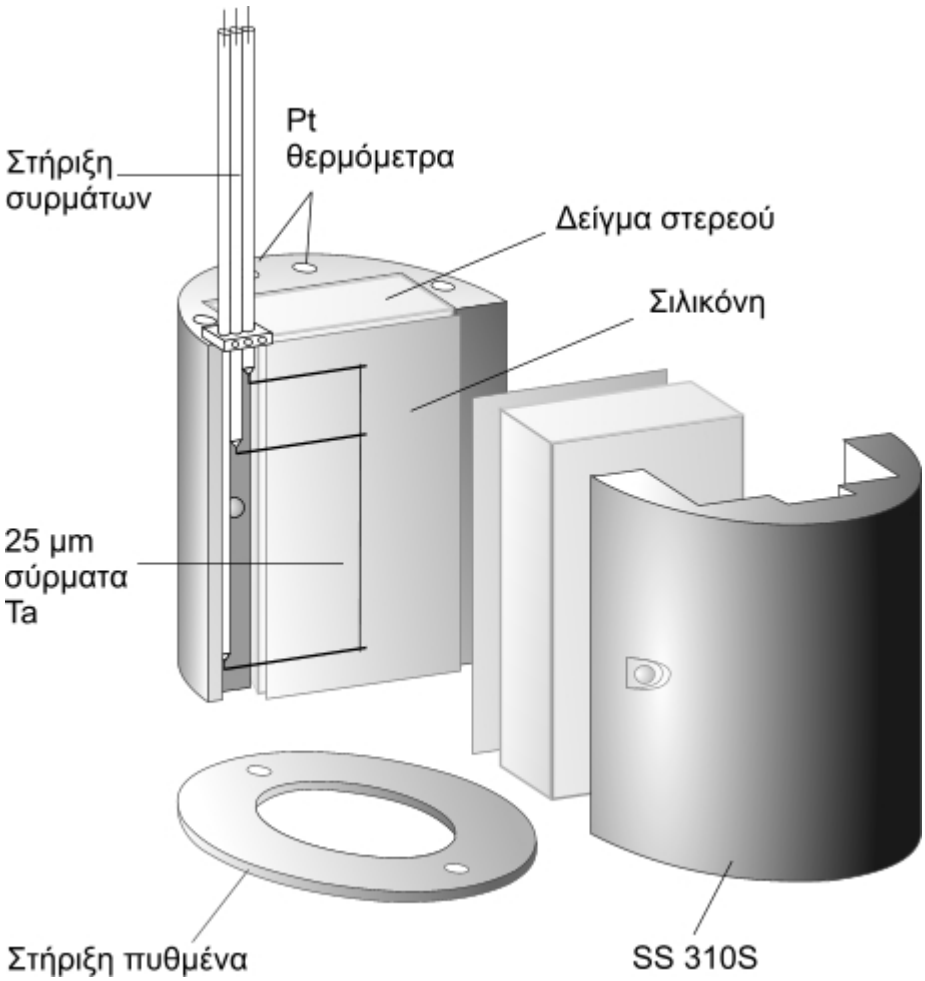
Σχήμα 1. Συσκευές μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας.



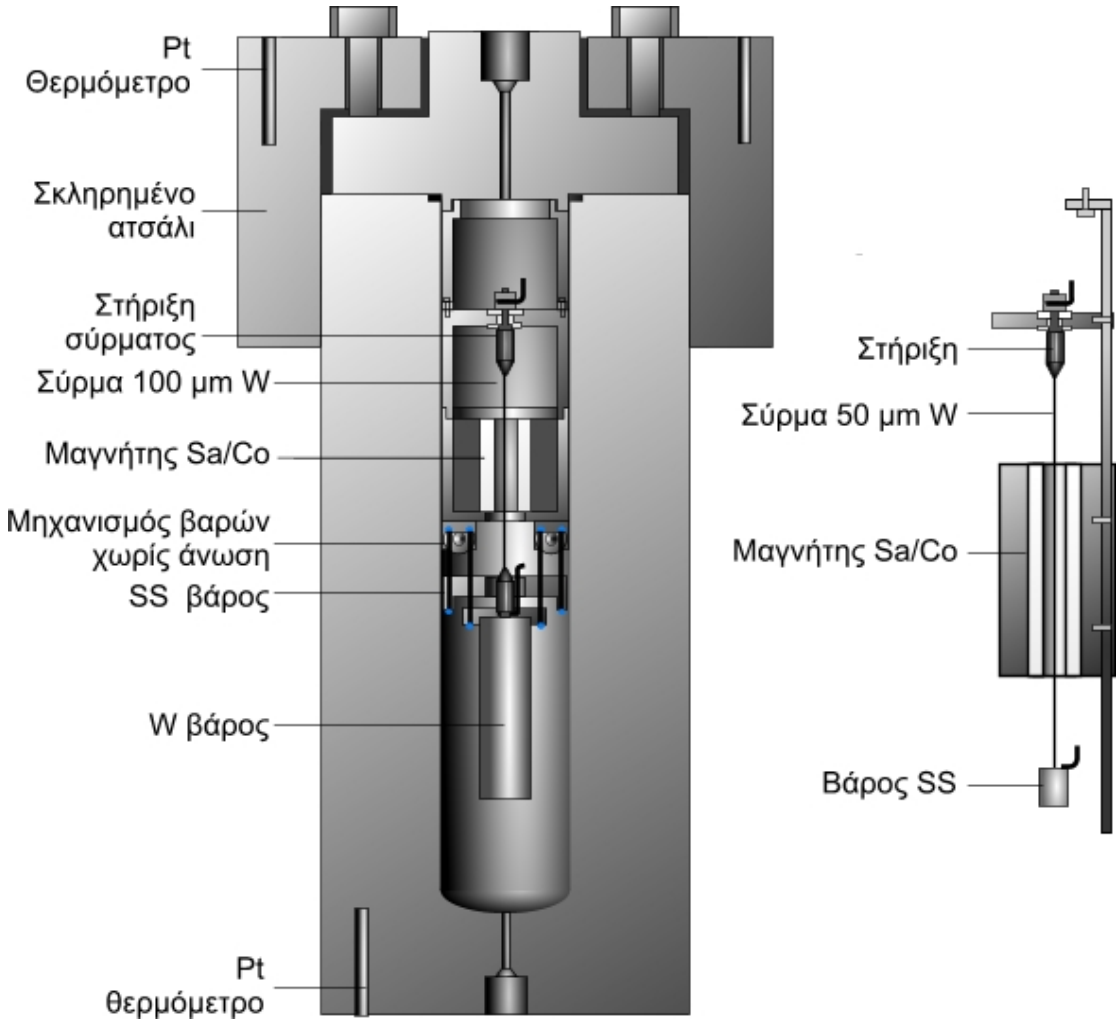
Σχήμα 2. Η ηλεκτρονική γέφυρα.



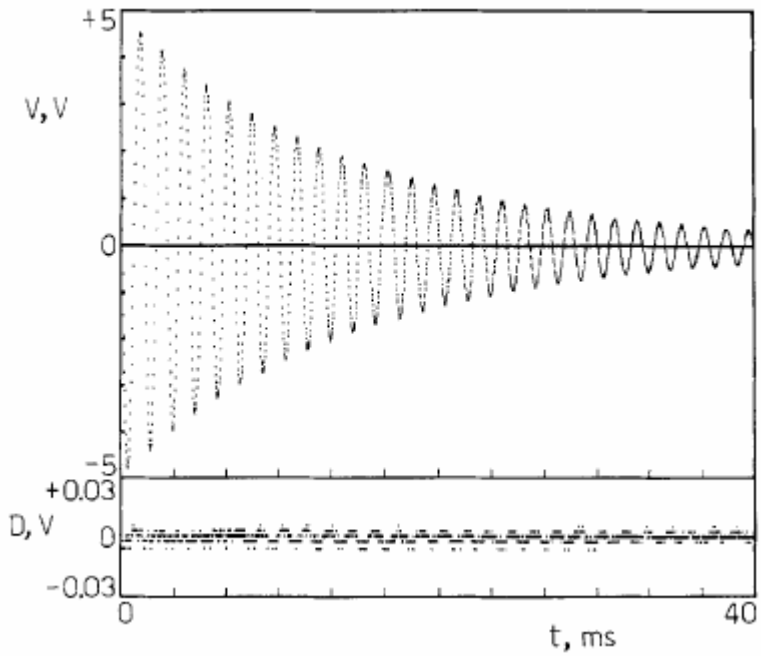
Σχήμα 3. Ταύτιση πειραματικής και αριθμητικά υπολογισμένης καμπύλης αύξησης της θερμοκρασίας σε συνάρτηση του χρόνου.



Σχήμα 4. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας στερεών.



Σχήμα 5. Ιξωδόμετρα Ταλαντευόμενου Σύρματος.



Σχήμα 6. Ηλεκτρική τάση σε συνάρτηση με το χρόνο για μία μέτρηση τολουολίου στους 298 K και 0.1 MPa.