



HAL
open science

Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide

Mathias Bouquerel

► **To cite this version:**

Mathias Bouquerel. Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide. Autre [cond-mat.other]. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0141 . tel-00833210

HAL Id: tel-00833210

<https://theses.hal.science/tel-00833210v1>

Submitted on 12 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide

Thèse présentée devant
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir
le grade de Docteur

par
Mathias Bouquerel

soutenue le 13 décembre 2012 devant le jury composé de

Samuel Brunner	Professeur à l'EMPA (Zurich)	Rapporteur
Patrick Perré	Professeur à l'École Centrale Paris	Rapporteur
Dominique Baillis	Professeur à l'INSA de Lyon	Directrice de thèse
Thierry Duforestel	Ingénieur-Chercheur chez EDF R&D	Examineur
Frédéric Kuznik	Maître de Conférences à l'INSA de Lyon	Co-directeur
Gilles Rusaouën	Maître de Conférences à l'Université Lyon 1	Co-directeur
Jean-luc Hubert	Ingénieur-Chercheur chez EDF R&D	Invité
Samira Kherrouf	Ingénieur à l'ADEME (Sophia Antipolis)	Invitée
Bernard Yrieix	Ingénieur-Chercheur chez EDF R&D	Invité

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Thierry Duforestel, mon encadrant de thèse chez EDF R&D, véritable porteur de ces trois années de recherche, remarquable par son expertise, son recul scientifique, sa disponibilité, et son implication dans ce doctorat. Ce travail doit beaucoup à son dévouement, et je souhaite témoigner à Thierry toute ma gratitude pour son encadrement de grand qualité et de grande humanité.

Je tiens également à remercier Dominique Baillis, ma directrice de thèse, ainsi que Frédéric Kuznik et Gilles Rusaouën, mes co-encadrants universitaires de l'INSA de Lyon, pour leurs conseils, leur points de vue académiques, et leur aide durant toute la thèse. Ils ont su aiguiller intelligemment ce travail afin de lui donner une réelle pertinence scientifique.

Samuel Brunner et Patrick Perré sont aussi remerciés, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse de doctorat. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger mon travail : Samira Kherrouf, Jean-luc Hubert et Bernard Yrieix.

Je remercie également toute l'équipe du département MMC avec qui j'ai collaboré pour la mise en place et la réalisation des différentes campagnes expérimentales : Bernard Yrieix, Emmanuelle Pons, Éric Mancion, Christian Vincent et Christophe Gourgues, pour leur aide précieuse, leurs conseils, et leur support durant tous les essais.

Un grand merci à Holger Nöremberg, de la société Technolox, pour son intérêt et son implication dans l'adaptation du Deltaperm qu'il a fourni au département MMC. Alain Guillerm et Alain Chapdelaine, du laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), sont également remerciés pour leur collaboration lors des essais dans l'enceinte climatique à vide.

Je n'oublie pas tous mes collègues, côtoyés pendant ces trois années de thèse. Au sein du département EnerBAT de EDF R&D, où j'ai passé la majeure partie du temps, les membres du groupe E14 ont su m'accueillir chaleureusement pendant ces trois années de doctorat et ont participé à une ambiance de travail très conviviale. L'équipe du CETHIL, que j'ai fréquenté moins régulièrement, reçoit également mes remerciements pour son très bon accueil, en particulier sur les premiers mois de mon doctorat.

Enfin, quelques pensées plus personnelles : pour Lou qui a réalisé son doctorat en parallèle avec le mien, et l'a maintenant mené à bien, merci pour ta bonne humeur permanente ; pour Gilles qui a été un collègue de covoiturage sans faille ; et bien sûr pour mes parents, mon frère, mes sœurs, et mes amis qui m'ont soutenu pendant ces trois années de doctorat. Un grand merci à Audrey, Geneviève et Anne pour leurs relectures assidues de différents documents en anglais et en français traitant de sujets relativement éloignés de leurs domaines de compétence classiques.

J'adresse enfin une pensée toute particulière à Anne qui, malgré la distance, a su me soutenir et m'encourager dans ma démarche depuis notre rencontre.

Résumé

Les panneaux d'isolation sous vide (PIV) sont constitués de deux éléments principaux : un matériau de cœur nanoporeux en dépression, et une enveloppe barrière aux gaz atmosphériques qui maintient le vide dans le panneau. Leur conductivité thermique apparente à la fabrication est de l'ordre de $5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. C'est cinq à huit fois inférieur à celle des isolants conventionnels, ce qui permet de réduire considérablement l'épaisseur à performance égale. Au regard des isolants classiques, le questionnement le plus important concerne le couple performance / durabilité. La réponse passe par la compréhension et la modélisation des transferts thermiques et massiques dans les PIV.

De nombreuses études expérimentales et numériques sur les transferts thermiques ont conduit à un modèle semi-empirique pour la conductivité thermique apparente d'un PIV, prenant en compte les différents modes de transfert dans le panneau. Ce modèle met en lumière le principal mécanisme de vieillissement des PIV : du fait de la perméation gazeuse à travers l'enveloppe qui n'est pas absolument étanche aux gaz atmosphériques, pression et humidité dans le panneau remontent progressivement au cours du temps, ce qui engendre une augmentation de la conductivité thermique apparente.

L'étude des transferts massiques à travers l'enveloppe barrière aux gaz est particulièrement délicate, pour trois raisons principales. Premièrement, la modélisation de la perméabilité des complexes utilisés, qui sont des membranes multicouches de films polymères métallisés, n'est pas évidente. Ce sont les micro-défauts dans les couches métallisées qui gouvernent le débit total de perméation, par un effet de tamis, mais la diffusion se produit à travers le film polymère lui-même, qui joue un rôle dans la dépendance aux conditions de température et de pression. Deuxièmement, les valeurs des perméabilités à mesurer sont trop basses pour beaucoup de techniques conventionnelles, spécialement pour l'air sec dont les débits sont particulièrement faibles. Troisièmement, une analyse de la littérature montre une lacune de taille en ce qui concerne la prise en compte de l'influence conjointe de la température et de l'humidité relative dans le modèle classique de transfert massique à travers ces enveloppes.

En se basant sur des données expérimentales existantes, le rôle de l'humidité relative sur les propriétés barrières des enveloppes des PIV est mis en lumière. L'existence d'un couplage entre les flux des différents gaz en présence est posé comme hypothèse de départ à la mise en place d'un nouveau modèle de perméation gazeuse, prenant en compte la pression partielle mais aussi la pression totale, et donc la concentration molaire de chaque gaz dans le mélange. Les prédictions de ce modèle sont comparées aux prédictions basées sur le modèle classique de perméation gazeuse, et les différences de comportement entre les deux modèles sont mises en avant.

Afin de tester la pertinence de ce modèle, et l'influence du couplage sur les transferts gazeux, deux séquences expérimentales originales sont mises en place : la première par

Résumé

vieillissement de PIV entiers en conditions climatiques contrôlées, la seconde par mesure directe de perméabilité sur échantillons de membrane (méthode manométrique). Ces deux campagnes de mesures sont menées à température et humidité relative fixées ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\text{ \% HR}$), mais avec une pression totale variant de 80 mbar à 1 bar, ce qui permet de balayer un large domaine de concentration molaire de vapeur d'eau. En première approche, le flux de vapeur d'eau est assimilé au flux total de gaz. Cette campagne de mesure exploratoire ne montre pas d'influence notable de la pression totale sur la perméabilité à la vapeur d'eau. Ces résultats permettent de dresser les premières conclusions sur le rôle respectif de la pression partielle et de la pression totale, et de proposer une suite à la démarche expérimentale initiée dans cette étude.

Mots-clés : PIV, super isolation, transferts thermiques, membrane barrière aux gaz, transferts massiques, perméabilité, modélisation du vieillissement

Abstract

Vacuum insulation panels (VIPs) are composed of two main parts : an evacuated nanoporous core material, and a barrier envelope to atmospheric gases that keeps the vacuum in the panel. Their apparent thermal conductivity after manufacturing is approximately $5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. It is five to eight times lower than that of conventional insulation materials, which can significantly reduce the thickness at equal performance. Compared to conventional insulation materials, the most important issue remains in the duality performance / durability. The answer lies in the understanding and modeling of heat and mass transfer in VIPs.

Many experimental and numerical studies about heat transfer led to a semi-empirical model for the apparent thermal conductivity of a VIP, taking into account the different transfer modes in the panel. This model highlights the main mechanism of VIPs aging : due to gas permeation through the envelope, which is not an absolute barrier to atmospheric gases, pressure and humidity in the panel increase gradually over time, which causes an increase of the apparent thermal conductivity.

The study of mass transfer through the gas barrier envelope is particularly difficult for three main reasons. First, the permeation modeling of VIPs envelopes, which are multilayer membranes with metalized polymer films, is not obvious. There are micro-defects in the metallic layers, and they play a key role in the total permeation rate through a sieve effect, but the diffusion occurs through the polymer film itself, which is responsible for the dependence to climatic conditions. Second, the permeabilities to be measured are too low for many conventional methods, especially for dry air mass flow rates that are particularly low. Third, a literature analysis shows that the classical model for mass transfer through barrier envelopes does not take into account the combined influence of temperature and relative humidity, which is a great lacuna.

From experimental data available in the literature, the role of relative humidity on the barrier properties of the VIPs envelopes is highlighted. The existence of a coupling phenomenon between the mass flows of the various gases is hypothesized to start the establishment of a new gas permeation model, which takes into account the partial pressure but also the total pressure and thus the molar concentration of each gas in the mixture. The predictions of this model are compared with predictions based on the classical model for gas permeation, and the differences between the two models are analyzed.

To test the relevance of this model, and the influence of the coupling phenomenon on gas transfer, two original experimental sequences are implemented : the first through whole VIPs aging in controlled climatic conditions, the second by direct measurement of the permeability on membrane samples (manometric method). These two measurement campaigns are carried out at fixed temperature and relative humidity ($T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 65 \text{ \% RH}$), but with a total pressure ranging from 80 mbar to 1 bar, which allows to scan a wide range of molar

Abstract

concentration of water vapor. In a first approach, the flow of water vapor is equated with total gas flow. This exploratory measurement campaign shows no significant influence of the total pressure on the apparent permeability to water vapor. These results are used to draw first conclusions on the respective roles of the partial pressure and the total pressure, and suggest some outlooks to the experimental approach initiated in this study.

Keywords : VIP, super insulation, heat transfer, gas barrier membrane, mass transfer, permeability, aging modeling

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	ix
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
Nomenclature	xxiii
1 Introduction	1
1.1 Contexte énergétique, bâtiments et isolation thermique	1
1.1.1 Contexte énergétique mondial	1
1.1.2 Consommations énergétiques dans les secteurs résidentiel et tertiaire .	2
1.1.3 Isolants thermiques pour le bâtiment	3
1.2 Objet d'étude : les Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV)	5
1.2.1 Intérêt des super isolants thermiques	5
1.2.2 Constitution d'un PIV	7
1.2.3 Problématique du vieillissement	8
1.3 Enjeux des travaux des recherches sur les panneaux d'isolation sous vide dans le cadre de la thèse	10
1.4 Plan du manuscrit de thèse	12
2 Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique	15
2.1 Transferts thermiques dans les PIV	15
2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées	17
2.2.1 Description du matériau de cœur	17
2.2.2 Modèle à flux parallèles	20
2.2.3 Transfert radiatif	20
2.2.4 Transfert conductif dans la matrice solide sèche	26

TABLE DES MATIÈRES

2.2.5	Transfert gazeux	33
2.2.6	Influence de l'humidité sur la conductivité totale	39
2.2.7	Couplage des modes de transfert	43
2.2.8	Expression de la conductivité thermique du matériau de cœur	44
2.3	Pont thermique de l'enveloppe	45
2.3.1	Contraintes sur l'enveloppe et types de membrane	45
2.3.2	Modélisation et mesure	47
2.4	Conclusion	50
2.4.1	Modélisation de la conductivité thermique totale	50
2.4.2	Mécanisme de vieillissement	52
3	Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique	53
3.1	Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion	53
3.1.1	Introduction à la théorie de la perméation à travers les membranes . . .	53
3.1.2	Modèle linéaire de Sorption-Diffusion	54
3.1.3	Fondements thermodynamiques et hypothèses nécessaires pour le modèle de Sorption-Diffusion	57
3.1.4	Mesure des coefficients de transport	60
3.1.5	Synthèse	61
3.2	Modèles alternatifs pour les transferts massiques	62
3.2.1	Modèle à Double Mode (Dual Mode) dans les polymères amorphes . . .	62
3.2.2	Brève revue des autres concepts de modélisation pour les lois d'état et les transferts de masse dans les polymères	64
3.2.3	Synthèse	66
3.3	Paramètres influençant les coefficients de transport dans les polymères	66
3.3.1	Influence de la température	66
3.3.2	Influence de la pression et de la concentration	67
3.3.3	Influence de la cristallinité du polymère	68
3.3.4	Influence de l'orientation	69
3.3.5	Synthèse	69
3.4	De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz	69
3.4.1	Morphologie des membranes multicouches barrières aux gaz	69
3.4.2	Théorie de la stratification idéale pour une membrane multicouche (<i>Ideal Laminate Theory</i> - ILT)	71
3.4.3	Perméabilité apparente d'un film polymère métallisé	71
3.4.4	Synthèse	82
3.5	Conclusion	82
4	Modélisation du vieillissement des PIV – Synthèse bibliographique	85
4.1	Modélisation du vieillissement des PIV et prévision de la durée de vie	85

4.1.1	Vieillissement et durée de vie	85
4.1.2	Modélisation de la perméation gazeuse à travers l'enveloppe barrière aux gaz	89
4.1.3	Vieillissement en conditions climatiques constantes	92
4.1.4	Vieillissement en conditions climatiques variables	94
4.2	Identification expérimentale des débits de gaz et des perméances	96
4.2.1	Schwab <i>et al.</i> : identification expérimentale des perméances (ZAE-Bayern)	96
4.2.2	Simmler et Brunner : vieillissement expérimental en conditions clima- tiques constantes (EMPA)	99
4.2.3	Synthèse	100
4.3	Vieillissement théorique et expérimental, prédiction de la durée de vie	104
4.3.1	Modélisation en conditions climatiques constantes	104
4.3.2	Modélisation en conditions climatiques dynamiques	107
4.3.3	Vieillissement expérimental	110
4.3.4	Synthèse	112
4.4	Conclusion	113
5	Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?	115
5.1	Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)	115
5.1.1	Vieillissement de PIV en atmosphère contrôlée comme méthode de me- sure des perméances	115
5.1.2	Plan expérimental	116
5.1.3	Méthode d'identification des débits d'air sec, de vapeur d'eau, et des perméances linéiques et surfaciques correspondant	117
5.1.4	Analyse des résultats	119
5.2	Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé	124
5.2.1	Méthodes de mesure de la perméance	124
5.2.2	Méthode manométrique : le Deltaperm	126
5.2.3	Influence de l'humidité sur la perméance d'un film métallisé	128
5.3	Proposition de modèle couplé	129
5.3.1	Transferts d'air sec et de vapeur d'eau à travers les membranes bar- rières : phénomène couplé ?	129
5.3.2	Modèle couplé de type milieu poreux comme alternative au modèle de sorption-diffusion ?	130
5.3.3	Proposition de modèle couplé purement empirique	132
5.3.4	Premiers résultats après comparaison avec données expérimentales exis- tantes	134
5.4	Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes	137
5.4.1	Type de panneau étudié, hypothèses communes de modélisation	137

TABLE DES MATIÈRES

5.4.2	Modèles de perméation de la vapeur d'eau	140
5.4.3	Comparaison des comportements du modèle de sorption-diffusion linéaire et du modèle à double pression	142
5.4.4	Discussion générale	149
5.5	Conclusion	151
6	Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau	155
6.1	Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale	155
6.1.1	Définition de la démarche expérimentale	155
6.1.2	Méthodes	158
6.2	Résultats expérimentaux	161
6.2.1	Mesures DeltaPerm en air humide	161
6.2.2	Vieillessement de PIV en enceintes climatiques	164
6.3	Analyse des résultats et discussion	174
6.3.1	Influence de la pression totale	176
6.3.2	Écart entre les résultats des deux méthodes	180
6.4	Perspectives de la démarche expérimentale	184
6.4.1	Amélioration des dispositifs expérimentaux	184
6.4.2	Programme expérimental à mettre en place	185
6.5	Conclusion	186
7	Conclusion et perspectives	189
7.1	Synthèse des travaux de recherche du doctorat	189
7.2	Perspectives pour la suite des recherches	192
	Bibliographie	195
A	Propriétés thermiques d'échantillons de silice nanoporeuse	205
B	Données expérimentales de Schwab et al. (ZAE-Bayern)	207
C	Coefficients du modèle à double pression, identifiés sur les données expérimentales de Schwab et al. (ZAE-Bayern)	209
D	Vieillessement de PIV en enceinte climatique classique et à vide	211

Table des figures

1.1 Répartition moyenne de la consommation énergétique des logements par usage pour la France en 2010 (IC : Immeuble Collectif, MI : Maison Individuelle) [7]	2
1.2 Conductivité thermique des isolants thermiques conventionnels, contribution de la conduction gazeuse, de la conduction solide, et du transfert radiatif [10]	3
1.3 Performance thermique des isolants thermiques : conductivité thermique et épaisseur nécessaire pour une résistance thermique $R_{th} = 5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ [11]	4
1.4 Gains sur facture énergétique en fonction de l'épaisseur et du type d'isolant (facture sur 10 ans, par m^2 de paroi, résistance initiale $R_{th} = 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, prix de l'énergie : 0,13 €/kWh)	5
1.5 Différence de gain et de coût entre les solutions PIV et PS, à épaisseur fixée (facture sur 10 ans, par m^2 de paroi, résistance initiale $R_{th} = 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, prix de l'énergie : 0,13 €/kWh)	6
1.6 Coût d'investissement pour les travaux d'isolation, par surface et point de résistance thermique, en fonction de l'isolant et du prix du logement	7
1.7 Deux spécimens de PIV neufs, avec zone de soudure non repliée (sur tout le pourtour des PIV)	7
1.8 Constitution d'un Panneau d'Isolation sous Vide [13]	8
1.9 Conductivité thermique des différents matériaux poreux en fonction de la pression interne et mécanisme de vieillissement des PIV [10]	9
1.10 Plan du manuscrit de thèse	13
2.1 Modèle à flux parallèles : les différentes contributions	16
2.2 Distribution des tailles de pore d'une poudre de silice pyrogénée (Wacker HDK T30) et d'une poudre de silice précipitée (Sipernat 500LS) [20]	17
2.3 Process de production d'une poudre de silice pyrogénée [22]	18
2.4 Photographies par microscopie électronique d'une silice nanoporeuse pyrogénée à différentes échelles [23]	19
2.5 Comparaison des spectres mesurés des propriétés radiatives (symboles) avec les spectres obtenus par la solution de Mie (lignes continues et pointillées) pour la silice pyrogénée Wacker HDK-T30 [21, 23, 41]	24
2.6 Spectres du coefficient d'absorption α_λ et du coefficient de diffusion pour le transport σ_λ^{tr} d'une poudre de silice pyrogénée, à partir (1) de données expérimentales, (2) d'un modèle détaillé des agrégats de nanoparticules basé sur l'approximation DDA [21, 41], et (3) d'un modèle simplifié de microsphères creuses [42]	25

TABLE DES FIGURES

2.7	Spectres expérimentaux (a) du coefficient d'absorption α_λ et (b) du coefficient de diffusion pour le transport σ_λ^{tr} de trois échantillons de poudre de silice pyrogénée : (1) Wacker HDK-T30, (2) Aerosil COK84, (3) Cab-O-Sil EH5 [42]	25
2.8	Géométrie 3D : réseau cubique de cylindres en intersection, utilisé pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Zeng <i>et al.</i> [46]	30
2.9	Géométries utilisées pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Rochais <i>et al.</i> [47]	31
2.10	Géométrie 3D : réseau cubique de chaînes de sphère, utilisé pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Coquard et Quénard [39]	31
2.11	Géométries 2D utilisées pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Spagnol <i>et al.</i> [48] : a) mur de briques, b) structure périodique de flocons de Von Kosh d'ordre 1, c) idem ordre 2, d) idem ordre 3, e) idem ordre 4, f) géométrie aléatoire obtenue par DLCCA (les valeurs entre parenthèses sont les dimensions fractales)	32
2.12	Conductivité thermique d'un matériau poreux en fonction de la taille de pore et de la pression gazeuse [10]	35
2.13	Conductivité thermique gazeuse de différents matériaux poreux en fonction de la pression interne [10]	36
2.14	Conductivité thermique d'un aérogel granulaire en fonction de la pression gazeuse [53]	39
2.15	Isotherme de sorption de différentes silices pyrogénées [10]	40
2.16	Conductivité thermique en fonction du contenu en eau, échantillon d'épaisseur 20 mm, $T = 10^\circ\text{C}$ [10, 32]	41
2.17	Valeurs analytiques et expérimentales des conductivités élémentaires et totales pour un aérogel de résorcine-formaldéhyde [57]	45
2.18	Membranes ultra barrières : types AF et MF	46
2.19	Paramètres de dimension d'un PIV utilisés pour la modélisation du pont thermique	47
3.1	Mécanisme de transfert massique à travers une membrane polymère par sorption-diffusion	54
3.2	Temps de retard pour mesurer le coefficient de diffusion en méthode manométrique	61
3.3	Courbes typiques d'isothermes de sorption [68]	63
3.4	Exemple d'une membrane de type MF, à base de films polymères métallisés [58]	70
3.5	Mécanisme de perméation gazeuse à travers un film polymère sans défaut recouvert de couches barrières de dépôts contenant des défauts [103]	72
3.6	Débit d'oxygène (OTR) à travers un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur du dépôt [100]	73
3.7	Débit de vapeur d'eau ($WVTR$) à travers un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur du dépôt ($T = 28^\circ\text{C}$ and $\phi = 90\% \text{ HR}$) [103]	74
3.8	Perméance à la vapeur d'eau de PET recouvert d'un dépôt d'aluminium, en fonction de a) l'épaisseur d'aluminium et b) la fraction surfacique des microtrous (défauts). Les valeurs près des points sont les épaisseurs d'aluminium ($T = 25^\circ\text{C}$ and $\phi = 90\% \text{ HR}$) [116]	74

3.9	Perméance à l'oxygène d'un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur de la couche substrat (densité de défaut $n_0 = 10^4 \text{ cm}^{-2}$, l'aire individuelle de chaque défaut est A_D) [109]	75
3.10	Fraction surfacique des micro-défauts (micro-trous) d'un film PET aluminisé en fonction de l'épaisseur du dépôt d'aluminium ($T = 25 \text{ °C}$ and $\phi = 90 \text{ % HR}$) [115]	77
3.11	$WVTR$ d'un film PET métallisé protégé par une couche de PET en fonction de l'épaisseur du dépôt d'aluminium ($T = 25 \text{ °C}$ and $\phi = 90 \text{ % HR}$) [116]	78
3.12	Modèle hybride de Thorsell pour la perméation gazeuse à travers un film polymère en sandwich entre deux couches de dépôt [111, 120]	79
3.13	Analogie des résistances électriques pour la modélisation de la perméance d'un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium [116]	80
3.14	Comparaison des résultats du modèle et des mesures pour la perméabilité d'un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium ($T = 25 \text{ °C}$ and $\phi = 90 \text{ % HR}$) [116]	81
4.1	Différentes allures d'évolution de la conductivité thermique en fonction du temps : courbes linéaire, concave ou convexe, valeurs maximales et valeurs moyennes	86
4.2	Courbe en U, décrivant la probabilité de fin de vie d'une population [10, 99]	87
4.3	Perméation gazeuse à travers l'enveloppe : flux d'air sec et de vapeur d'eau à travers la partie courante et la tranche	90
4.4	Débits d'air sec mesurés sur les PIV du ZAE-Bayern [10, 16]	97
4.5	Perméances pseudo-surfaciques à la vapeur d'eau mesurées sur les PIV du ZAE-Bayern (calculées à partir du débit de masse total, y compris la contribution de la tranche) [10, 16]	98
4.6	Évolution de la pression interne et du contenu en eau des petits panneaux ($25 \times 25 \times 2 \text{ cm}^3$) dans différentes conditions [10, 14, 99, 124]	99
4.7	Évolution de l'humidité relative et du contenu en eau dans le temps, pour $T = 23 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ % HR}$ [10, 122]	104
4.8	Évolution de la conductivité thermique dans le temps, pour $T = 23 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ % HR}$ [10, 122]	105
4.9	Durée de vie d'un PIV en fonction du rapport périmètre / surface et de la température (épaisseur 2 cm, matériau de cœur : silice pyrogénée, humidité externe constante $\phi = 50 \text{ % HR}$, enveloppe multicouche de films polymères métallisés) [55]	106
4.10	Évolution de la conductivité thermique d'un PIV en toiture de taille $50 \times 50 \times 2 \text{ cm}^3$ pour des conditions en humidité élevée [10, 14, 99]	108
4.11	Évolution de la pression interne et du contenu en eau dans le temps en conditions climatiques dynamiques, pour un PIV intégré en isolation extérieure dans une structure bois [10, 104]	109
4.12	Évolution de la résistivité thermique des PIV de la campagne expérimentale de vieillissement de PIV par Mukhopadhyaya <i>et al.</i> [15] [10]	110
4.13	Évolution de la conductivité thermique de PIV du vieillissement expérimental mené par Wegger <i>et al.</i> [17, 123]	111

TABLE DES FIGURES

5.1	Identification des débits surfaciques et linéiques par représentation graphique de GTR_{tot}/A en fonction du rapport P/A	118
5.2	Influence de l'humidité relative sur la perméance linéique à l'air sec, d'après les mesures de [16] (pointillés : panneaux $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$, tirets : panneaux $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, valeurs pour le cas MF1 et $T = 45 \text{ °C}$ divisées par quatre pour une meilleure lisibilité)	121
5.3	Influence de l'humidité relative sur la perméance surfacique et linéique à la vapeur d'eau, d'après les mesures de Schwab <i>et al.</i> [16] (pointillés : panneaux $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$, tirets : panneaux $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, tirets-pointillés : valeurs identifiées à partir des deux tailles de panneaux)	123
5.4	Intérieur d'un perméamètre Deltaperm : porte-échantillon gauche ouvert avec joint et échantillon en place, porte-échantillon droit fermé, et générateur de vapeur à gauche	126
5.5	Fonctionnement du Deltaperm pour la mesure de perméance à la vapeur d'eau	127
5.6	Perméance à la vapeur d'eau d'un film PET métallisé sur 80 nm (M1F80) en fonction de l'humidité relative	128
5.7	Perméance linéique à l'air sec d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : coefficients identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures) .	135
5.8	Perméance linéique (a) et surfacique (b,c) à la vapeur d'eau d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : coefficients identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures)	136
5.9	Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé	144
5.10	Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 25 \text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative	144
5.11	Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé	145
5.12	Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 25 \text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative	146
5.13	Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé	147
5.14	Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 45 \text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative	148

5.15 Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda_u}(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45\text{ °C}$ et $\phi = 15\%$ HR, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé 148

5.16 Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda_u}(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45\text{ °C}$ et $\phi = 15\%$ HR, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 45\text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative 149

5.17 Perméance surfacique à la vapeur d'eau de la membrane MF2 d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : paramètres identifiées à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures) 151

6.1 Constitution de la membrane MF8 étudiée dans ce chapitre (les épaisseurs ne sont pas à l'échelle pour une meilleure lisibilité) 156

6.2 Cellule du Deltaperm modifié pour des mesures de perméation en air humide 158

6.3 PIV ayant la membrane MF8 comme enveloppe utilisés pour les essais de vieillissement en enceinte climatique (taille des panneaux : $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$, $35 \times 35 \times 1\text{ cm}^3$ et $50 \times 50 \times 1\text{ cm}^3$) 160

6.4 Intérieur d'une enceinte climatique prête pour une séquence de vieillissement de PIV, avec différents panneaux sont disposés sur plusieurs niveaux 161

6.5 Perméance apparente des échantillons MF8-A et MF8-B (membrane multicouche contenant deux films PET M1F80) en fonction de la pression totale, pour $T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\%$ HR, mesures effectuées sur le Deltaperm en configuration air humide 162

6.6 Perméance apparente des échantillons MF8-A et MF8-B extrapolée par le modèle DP, à pression atmosphérique et pour $T = 48\text{ °C}$, en fonction de l'humidité relative 163

6.7 Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$) 165

6.8 Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$), fenêtre zoomée 166

6.9 Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau $WVTR_{tot}/A$ et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$) 167

6.10 Perméances pseudo-surfaciques à la vapeur d'eau de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$) 167

6.11 Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$), avec données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ (décalage de l'origine) 169

6.12 Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau $WVTR_{tot}/A$ et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$), avec données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ (décalage de l'origine) 170

TABLE DES FIGURES

6.13 Perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\text{ % HR}$, $p_{tot} = p_{atm}$), avec données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ (décalage de l'origine)	170
6.14 Gain de masse des PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\text{ % HR}$, $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)	172
6.15 Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau $WVTR_{tot}/A$ et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\text{ % HR}$, $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)	173
6.16 Perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\text{ % HR}$, $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)	173
6.17 Perméances surfaciques à la vapeur d'eau en fonction de la pression totale, pour $T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\text{ % HR}$, résultats obtenus par mesure au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques	175
6.18 Perméances surfaciques à la vapeur d'eau en fonction de l'aire de perméation, données corrigées de l'effet de bord, résultats obtenus par mesure au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques ($T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\text{ % HR}$)	182
6.19 (a) Densité des micro-défauts et (b) taille individuelle de ces micro-défauts, mesurées sur des échantillons de film PETM1F20 et PETM2F40 (diamètre 10 mm) par microscopie électronique à balayage (x 20 000), en fonction de la durée de vieillissement (exposition à $T = 70\text{ °C}$ et $\phi = 90\text{ % HR}$), représentation en boîte à moustache (minimum, 1 ^{er} quartile, médiane, moyenne, 3 ^e quartile, maximum) [60, 131]	183
6.20 Fraction surfacique des micro-défauts, mesurées sur des échantillons de film PETM1F20 et PETM2F40 (diamètre 10 mm) par microscopie électronique à balayage (x 20 000), en fonction de la durée de vieillissement (exposition à $T = 70\text{ °C}$ et $\phi = 90\text{ % HR}$), représentation en boîte à moustache (minimum, 1 ^{er} quartile, médiane, moyenne, 3 ^e quartile, maximum) [60, 131]	183

Liste des tableaux

1.1	Conductivité thermique et tarif de différents isolants thermiques	5
2.1	Recommandations de l'IUPAC pour la définition des pores selon leur taille . . .	17
2.2	Propriétés thermiques radiatives de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1 en Annexe)	21
2.3	Propriétés physiques de la silice compacte à 300 K	27
2.4	Propriétés thermiques de conduction solide de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1)	28
2.5	Coefficients r' issus des mesures de Scheuerpflug <i>et al.</i> [25] et estimés par le modèle de Kamiuto	29
2.6	Propriétés thermiques de conduction gazeuse de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1)	38
2.7	Coefficients de l'isotherme de sorption pour une silice pyrogénée [10]	40
2.8	Coefficients des isothermes de sorption linéarisées pour différentes silices, mesurées dans les conditions $T = 20$ °C et $\phi = 44$ % HR [20]	41
2.9	Propriétés thermiques liées à la conductivité de l'eau pour différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1)	42
2.10	Conditions d'évaluations de la conductivité thermique d'un aérogel, et contributions associées à chaque cas, dans les mesures et simulations par Heine- mann <i>et al.</i> [29]	44
2.11	Coefficients linéiques et conductivités équivalentes de pont thermique de membrane	49
2.12	Comparaison des ponts thermiques engendrés par les membranes MF et AF (d'après [62–67])	50
3.1	Conversion entre unités de volumes et de masses pour les gaz secs	55
3.2	Énergies d'activation pour la perméation de différents gaz atmosphériques dans le PE et dans le 6FDA-durène	67
3.3	Propriétés de perméation à $T = 25$ °C des polymères principalement utilisés pour l'emballage alimentaire (données de [97] citées dans [98])	70
4.1	Paramètres de régression pour le modèle de Tenpierik et Cauberg [55] [13] . . .	94

LISTE DES TABLEAUX

4.2	Conditions climatiques pour les mesures de perméances par Schwab <i>et al.</i> [16]	97
4.3	Énergies d'activation pour la perméation à l'air sec des membranes AF, MF1 et MF2 [10, 16]	98
4.4	Débits identifiés pour les membranes MF3 et MF4 à $T = 23$ °C et $\phi = 50$ % HR, et accroissements annuels de pression et de contenu en eau pour un panneau de taille $100 \times 60 \times 2$ cm ³ [10, 99]	100
4.5	Valeurs des débits et perméances de vapeur d'eau pour plusieurs membranes barrières à base de films polymères métallisés, mesurées dans différentes conditions climatiques	101
4.6	Valeurs des débits et perméances à l'air et à l'oxygène pour plusieurs membranes barrières à base de films polymères métallisés, mesurées dans différentes conditions climatiques	102
4.7	Débits de vapeur d'eau et d'air sec dus aux faces des panneaux (respectivement $WVTR_{surf}$ et ATR_{surf}) et à la tranche (respectivement $WVTR_{lin}$ et ATR_{lin}) pour plusieurs enveloppes ME, dans les conditions $T = 23$ °C, $\phi = 50$ % HR, $p_{tot} = 1$ bar [10, 14, 16]	103
4.8	Durée de vie pour des PIV de différentes tailles et avec différentes enveloppes [10, 122]	105
4.9	Résultats de simulation de vieillissement pour un PIV sur toiture de taille $50 \times 50 \times 2$ cm ³ [10, 14, 99]	107
4.10	Évolutions de la pression partielle d'air sec et du contenu en eau, obtenues par mesure et par calcul à partir des données météo, pour des PIV utilisés en terrasse [126]	110
5.1	Conditions climatiques pour les mesures de perméance par Schwab <i>et al.</i> [16]	116
5.2	Débit massique d'air sec participant pour plus de 5 % au débit massique total	119
5.3	Prise de pression partielle de vapeur d'eau participant pour plus de 5 % à la prise de pression totale à $T = 20$ °C	120
5.4	Energies d'activation E_a identifiées pour les perméances calculées à partir des résultats expérimentaux de Schwab <i>et al.</i> [16], et coefficients de corrélation R^2 correspondant	122
5.5	Propriétés du PIV carré sur lequel les simulations de vieillissement sont conduites	139
6.1	Plan expérimental	158
6.2	Coefficients du modèle à double pression pour la perméation surfacique à la vapeur d'eau des échantillons MF8-A et MF8-B	163
6.3	Perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau identifiées sur les essais de vieillissement des PIV en enceinte climatique pour les conditions 2 et 3	175
6.4	Conditions climatiques pour les mesures de perméance par Schwab <i>et al.</i> [16] (ZAE-Bayern)	177
6.5	Perméances linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec identifiées sur les essais de vieillissement des PIV en enceinte climatique pour les conditions 2 et 3	180
A.1	Propriétés thermiques de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse	206

B.1 Débits massiques et gain de pression des PIV, d'après les résultats de Schwab <i>et al.</i> [16]	207
B.2 Perméances à l'air sec et à la vapeur d'eau de trois enveloppes barrières, d'après les résultats de Schwab <i>et al.</i> [16]	208
C.1 Coefficients du modèle à double pression pour la perméation linéique à l'air sec, d'après les résultats de Schwab <i>et al.</i> [16]	209
C.2 Coefficients du modèle à double pression pour la perméation surfacique à la vapeur d'eau, d'après les résultats de Schwab <i>et al.</i> [16]	209
C.3 Coefficients du modèle à double pression pour la perméation linéique à la vapeur d'eau, d'après les résultats de Schwab <i>et al.</i> [16]	210
D.1 Conditions de vieillissement, taille et références des PIV vieillis en enceinte climatique	211

Nomenclature

Lettres latines		
<i>A</i>	Aire	m ²
<i>ATR</i>	Débit d'air sec (<i>Air Transmission Rate</i>)	kg/s
<i>a</i>	Activité chimique	adim.
<i>a_k</i>	Coefficients de Mie	adim.
<i>B</i>	Coefficient de conductivité de l'eau	W/(m·K·%)
<i>BIF</i>	Facteur d'amélioration de la barrière	adim.
<i>b</i>	Coefficient d'affinité de Langmuir	Pa ⁻¹
<i>b_k</i>	Coefficients de Mie	adim.
<i>ℳ</i>	Capacité thermique spécifique	J/(kg·K)
<i>C</i>	Concentration molaire	mol/m ³
<i>c</i>	Concentration massique	kg/m ³
<i>D</i>	Coefficient de diffusion	m ² /s
<i>d</i>	Épaisseur de PIV	m
<i>d_g</i>	Diamètre efficace de molécule de gaz	m
<i>E</i>	Coefficient d'extinction pour le transport	m ⁻¹
<i>E_a</i>	Énergie d'activation	J/mol
<i>e</i>	Coefficient d'extinction spécifique	m ² /kg
<i>f</i>	Fraction de volume libre	%
<i>GTR</i>	Débit de gaz (<i>Gas Transmission Rate</i>)	kg/s
<i>GTR_{lin}</i>	Débit de gaz linéique	kg/(m·s)
<i>GTR_{surf}</i>	Débit de gaz surfacique	kg/(m ² ·s)
<i>g</i>	Débit massique	kg/(m ² ·s)
<i>g_λ</i>	Facteur d'asymétrie pour la diffusion	adim.
<i>H_s</i>	Enthalpie de sorption	J/mol
<i>h</i>	Coefficient de transfert thermique	W/(m ² ·K)
<i>K</i>	Coefficient ad hoc c	
<i>K_n</i>	Nombre de Knudsen	adim.
<i>k</i>	Coefficient de l'isotherme de sorption	
adim. <i>k_D</i>	Solubilité selon le mode de Henry	kg/(m ³ ·Pa)
<i>L</i>	Libre parcours moyen	m
<i>l</i>	Épaisseur de membrane	m
<i>M</i>	Masse molaire	kg/mol
<i>m</i>	Masse	kg
<i>m_r</i>	Rapport des indices de réfraction	adim.
<i>N</i>	Coefficients du modèle de Tenpierik	m ⁻¹
<i>n</i>	Indice de réfraction	adim.
<i>n₀</i>	Densité de micro-défauts (micro-trous)	m ⁻²
<i>P</i>	Périmètre	m
<i>Pe_{lin}</i>	Perméabilité linéaire	kg/(s·Pa)
<i>Pe_{surf}</i>	Perméabilité surfacique	kg/(m·s·Pa)
<i>p</i>	Pression	Pa

LISTE DES TABLEAUX

Q	Quantité de chaleur	J
Q_{ext}	Efficacité d'extinction	adim.
Q_{sca}	Efficacité de diffusion	adim.
R	Constante des gaz parfaits	8,315 J/(K·mol)
Ra	Nombre de Rayleigh	adim.
R_{th}	Résistance thermique	m ² ·K/W
r	Facteur de réduction pour la conduction solide	adim.
r_0	Rayon des micro-trous	m
S	Coefficient de solubilité	kg/(m ³ ·Pa)
T	Température	K
t	Temps	s
u	Contenu en eau	%
V	Volume	m ³
V^m	Volume molaire	m ³ /mol
v	Vitesse	m/s
$WVTR$	Débit de vapeur d'eau (<i>Water Vapor Transmission Rate</i>)	kg/s
X	Fraction molaire	adim.
x	Paramètre de taille	adim.
z_{pwd}	Facteur de réduction de poudre	adim.
Lettres grecques		
α	Paramètre de l'équation de Naito	
α_λ	Coefficient d'absorption	m ⁻¹
β	Paramètre de l'équation de Knudsen	adim.
β_λ	Coefficient d'extinction	m ⁻¹
γ	Coefficient d'activité	adim.
δ	Taille de pore caractéristique	m
ϵ	Emmissivité	adim.
ε	Porosité	%
ζ	Facteur d'immobilisation des chaînes	adim.
ζ_k	Fonctions de Ricatti-Bessel	
η	Épaisseur de couche	m
θ	Temps de retard	s
κ_b	Constante de Boltzmann	1,381 × 10 ⁻²³ J/K
λ	Conductivité thermique	W/(m·K)
λ_w	Longueur d'onde	m
μ	Potentiel chimique	J/mol
ξ	Fraction volumique	%
Π_{lin}	Perméance linéique	kg/(m·s·Pa)
Π_{surf}	Perméance surfacique	kg/(m ² ·s·Pa)
ρ	Masse volumique	kg/m ³
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	5,670 × 10 ⁻⁸ W/(m ² ·K ⁴)
σ_λ	Coefficient de diffusion	m ⁻¹
τ	Paramètre de tortuosité	adim.
Φ	Flux thermique surfacique	W/m ²
ϕ	Humidité relative	%RH
χ	Paramètre d'interaction enthalpique	adim.
Ψ	Coefficient linéaire de pont thermique	W/(m·K)
Ψ_k	Fonctions Ricatti-Bessel	
ω	Coefficient d'accommodation	adim.
ω_λ	Albédo	adim.

Indices et / Exposants		
<i>ads</i>	Adsorption	
<i>air</i>	Air sec	
<i>alu</i>	Aluminium	
<i>amor</i>	Amorphe	
<i>app</i>	Apparent	
<i>atm</i>	Atmosphérique	
<i>coat</i>	Dépôt	
<i>cop</i>	Centre de panneau (hors effet de bord)	
<i>cpl</i>	Couplage	
<i>crit</i>	Critique	
<i>D</i>	Mode de Henry	
<i>def</i>	Défaut	
<i>dry</i>	Sec	
<i>eff</i>	Efficace	
<i>elem</i>	Élémentaire	
<i>evac</i>	Sous vide	
<i>f</i>	Volume libre	
<i>g</i>	Gaz	
<i>glass</i>	Transition gazeuse	
<i>H</i>	Mode de Langmuir	
<i>ILT</i>	Théorie de la stratification idéale (<i>Ideal Laminate Theory</i>)	
<i>i</i>	Gaz i	
<i>ins</i>	Interne	
<i>j</i>	Gaz j	
<i>lin</i>	Linéique	
<i>macro</i>	Macropores	
<i>max</i>	Maximum	
<i>meas</i>	Mesure	
<i>memb</i>	Membrane	
<i>meso</i>	Mésopores	
<i>min</i>	Minimum	
<i>mono</i>	Monolithique	
<i>occ</i>	Occupé	
<i>out</i>	Externe	
<i>poly</i>	Substrat polymère	
<i>pwd</i>	Poudre	
<i>rad</i>	Radiatif	
<i>sat</i>	Saturation	
<i>sil</i>	Silice	
<i>sol</i>	Solide	
<i>surf</i>	Surface	
<i>tot</i>	Total	
<i>tr</i>	Transport	
<i>vap</i>	Vapeur d'eau	
<i>vip</i>	Panneau d'isolation sous vide (<i>Vacuum Insulation Panel</i>)	
<i>wat</i>	Eau	

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte énergétique, bâtiments et isolation thermique

1.1.1 Contexte énergétique mondial

Le contexte énergétique actuel se caractérise premièrement par une proportion très majoritaire des ressources non renouvelables dans la production d'énergie, parmi lesquelles les combustibles fossiles représentent une écrasante majorité, et deuxièmement par une croissance continue des besoins énergétiques à l'échelle mondiale. Les données de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) pour l'année 2009 [1] illustrent l'hégémonie des combustibles fossiles émetteurs de CO₂ : pétrole, gaz et charbon représentent à eux seuls quasiment 82 % de la consommation mondiale d'énergie primaire. L'énergie nucléaire complète la liste des ressources non renouvelables avec 5 % du total. Les 13 % restant se répartissent entre différentes sources renouvelables d'électricité (hydraulique majoritairement, photovoltaïque, éolien...), et divers combustibles d'origine non fossile (bois-énergie, biocarburants, déchets ménagers...).

La consommation énergétique mondiale, aujourd'hui dominée par les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE), regroupant principalement les pays industrialisés, et la Chine (respectivement 45 % et 18 % de la consommation mondiale en 2008 [2]), verra dans les prochaines décennies sa croissance principalement déterminée par les pays hors OCDE d'après les prévisions de l'AIE. Cet organisme prévoit que ces pays seront à l'origine de 90 % de la croissance démographique et de 70 % de la croissance économique mondiale. Ils contribueront ainsi à 90 % de la croissance de la demande d'énergie dans la période comprise entre 2010 et 2035 [1].

Les deux enjeux majeurs qui ressortent de ces deux faces du problème énergétique, production et consommation, sont d'une part celui de la raréfaction des ressources, et d'autre part celui des pollutions liées aux consommations énergétiques, à l'échelle locale comme à l'échelle globale.

La conciliation entre la taille finie des ressources énergétiques non renouvelables et leur pénurie à venir, au regard de la consommation énergétique mondiale actuelle et future, est la première question qui se pose. Les *réserves prouvées* en 2012 – réserves aujourd'hui connues, techniquement et économiquement exploitables – ne représentent que quelques dizaines d'années de consommation énergétique mondiale. L'épuisement de réserves est en réalité un phénomène continu, les différents gisements s'épuisant un à un au fur et à mesure. Le

peak oil, maximum de la production de pétrole conventionnel (courbe en cloche), se situerait entre 2007 et 2030 selon les sources [3].

Le deuxième problème concerne les pollutions, à l'échelle locale ou globale. À l'échelle locale, la combustion du pétrole, du gaz et du charbon sont responsables de l'émission de nombreux polluants pour l'air atmosphérique : dioxyde de soufre (SO₂, oxydes d'azote (NO_x), monoxyde de carbone (CO), ozone troposphérique, composés organiques volatils (COV), métaux lourds... À l'échelle globale, ces mêmes ressources fossiles sont responsables d'une augmentation continue de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. Ce gaz à effet de serre, naturellement présent dans l'atmosphère mais dont une fraction importante est aujourd'hui d'origine anthropique, joue un rôle majeur dans les changements climatiques en cours, en raison de la rapide croissance de sa concentration atmosphérique depuis le début de la révolution industrielle [3].

1.1.2 Consommations énergétiques dans les secteurs résidentiel et tertiaire

Les secteurs résidentiel et tertiaire sont responsables d'environ 35 % de la consommation finale d'énergie en 2008 dans le monde et dans les pays de l'OCDE [4], et environ 43 % en 2009 et 2010 en France [5, 6]. C'est donc un secteur clé, pour lequel il existe un très fort potentiel de réduction de la consommation énergétique. Les problématiques énergétiques évoquées ci-dessus et la part prépondérante du bâtiment dans la consommation énergétique totale ont poussé, à partir des premiers chocs pétroliers (1974), les gouvernements à mettre en place des réglementations pour que les bâtiments respectent des critères minimum de performance énergétique (Réglementations Thermiques en France : RT 1974, RT 1988, RT 2000, RT 2005, RT 2012). En parallèle, ce contexte a poussé les industriels à mettre au point des solutions techniques capables de répondre à ces exigences. Aux motivations initiales principalement basées sur le prix de l'énergie et l'indépendance énergétique, les aspects environnementaux liés notamment aux émissions de gaz à effet de serre et aux changements climatiques se sont depuis ajoutés.

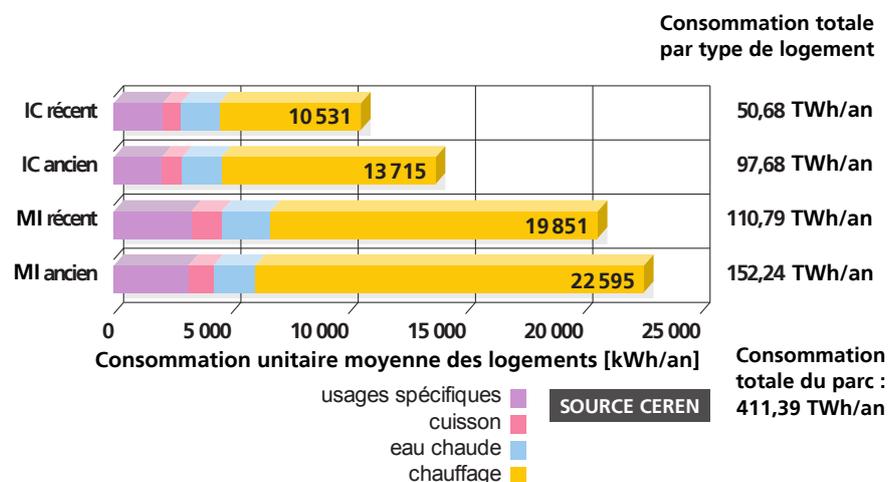


FIGURE 1.1 – Répartition moyenne de la consommation énergétique des logements par usage pour la France en 2010 (IC : Immeuble Collectif, MI : Maison Individuelle) [7]

Les répartitions par usage des consommations d'énergie finale des résidences principales sont illustrées sur la Figure 1.1 pour la France en 2010 [7]. Le chauffage représente le poste principal, en particulier pour les maisons individuelles (MI), qui ont de plus grandes surfaces de déperditions thermiques que les immeubles collectifs (IC) à surface habitée équivalente, et pour les logements anciens, pour lesquels les réglementations thermiques étaient soit inexistantes, soit moins contraignantes que pour les bâtiment récents. Le chauffage représente en moyenne 62,7 % de la consommation d'énergie finale du secteur résidentiel en 2010 [7]. Pour les bâtiments du secteur tertiaire, le chauffage est également un poste clé : il représente plus de 50 % de la consommation d'énergie finale en France en 2009 [7].

L'amélioration de l'efficacité énergétique des bâtiments a été dans les dernières décennies principalement basée sur deux cibles techniques majeures. D'une part, le système de chauffage et de refroidissement, qui doit être conçu pour produire chaleur ou froid avec le minimum de ressources énergétiques. D'autre part, l'isolation thermique de l'enveloppe du bâtiment, qui doit être conçue pour réduire les pertes thermiques à travers l'enveloppe. L'exploitation par l'enveloppe des ressources de l'environnement semble également être une voie d'exploration prometteuse, cette démarche étant aujourd'hui dans une phase de rationalisation des principes de l'architecture bioclimatique [8, 9].

1.1.3 Isolants thermiques pour le bâtiment

Afin de répondre aux exigences de performance énergétique de l'enveloppe, toute une classe de matériaux a été développée pour augmenter la résistance thermique des parois. Ces *isolants thermiques* ont généralement un rôle purement thermique et non structural. Le principe de tous ces isolants conventionnels est le même : il s'agit d'utiliser un matériau à forte porosité et à faible taille de pore, l'air statique emprisonné dans le volume poreux ayant une conductivité thermique inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle des matériaux de constructions classiques. Dans ces isolants, le transfert thermique total est dominé par la conduction gazeuse, à laquelle s'ajoutent deux contributions plus faibles de conduction solide (à travers la matrice) et de transfert radiatif (voir Figure 1.2).

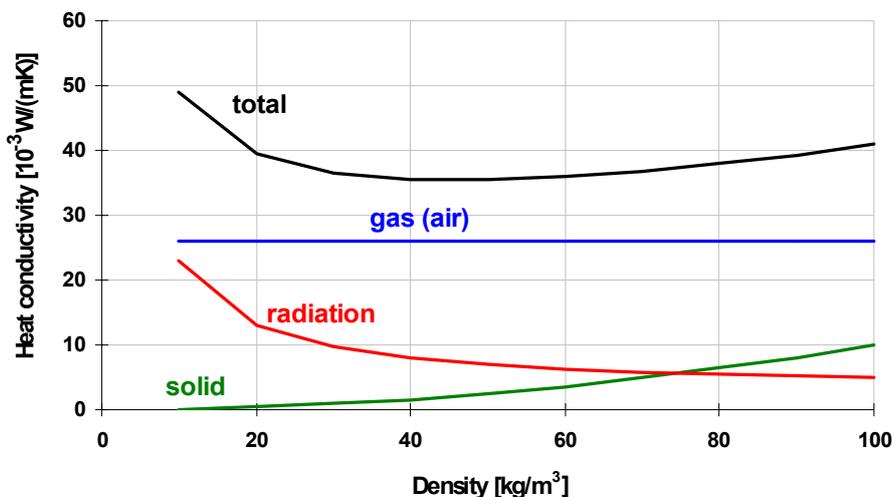


FIGURE 1.2 – Conductivité thermique des isolants thermiques conventionnels, contribution de la conduction gazeuse, de la conduction solide, et du transfert radiatif [10]

À titre indicatif, les isolants conventionnels, fibres minérales (fibres de verre), mousses

polymères (polystyrène expansé ou extrudé, polyuréthane), et isolants organiques (liège, laine de chanvre...) ont une conductivité thermique comprise entre 25 et 50 mW/(m·K), voire plus pour les moins performants. Les plus performants sont ceux pour lesquels la conduction thermique dans la matrice solide et le transfert radiatif sont proches de zéro. Les isolants thermiques conventionnels ne peuvent ainsi pas descendre sous une limite basse correspondant à la conductivité de l'air immobile 25 mW/(m·K) à pression atmosphérique. Une nouvelle classe d'isolants est en cours de développement, les *super isolants thermiques*, définis comme des matériaux ayant une conductivité thermique plus basse que cette limite. Dans cette famille, les Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV) sont parmi les plus performants, puisqu'on mesure sur des panneaux neufs des conductivités aussi basses que 5 mW/(m·K) [10]. La comparaison de la conductivité thermique de plusieurs isolants conventionnels et de l'épaisseur nécessaire pour obtenir une résistance thermique $5 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ (recommandation BBC-Effinergie pour les parois opaques) est illustré sur la Figure 1.3.

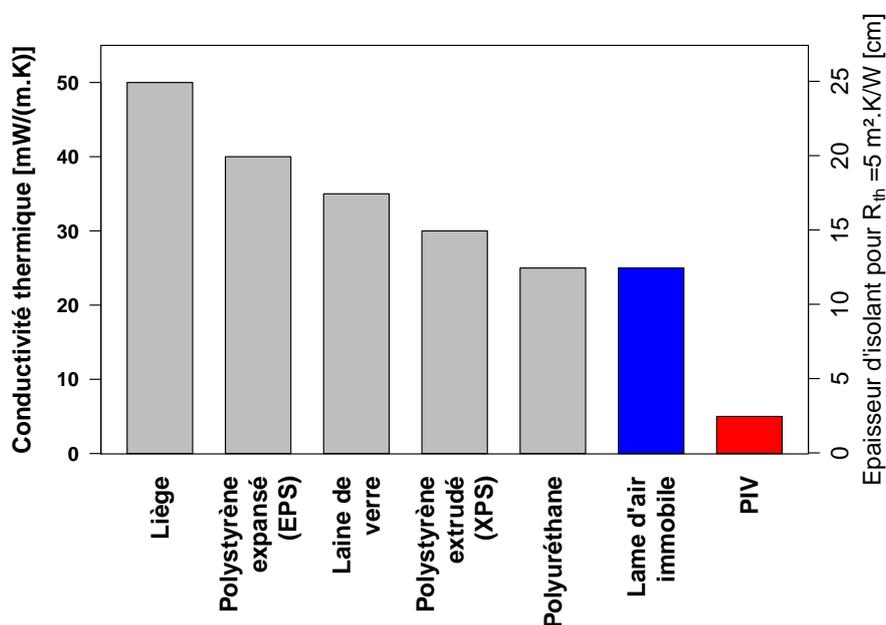


FIGURE 1.3 – Performance thermique des isolants thermiques : conductivité thermique et épaisseur nécessaire pour une résistance thermique $R_{th} = 5 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ [11]

Lorsque l'on parle d'isolation thermique du bâtiment pour un pays industrialisé tel que la France, l'enjeu majeur concerne le parc existant, et donc la rénovation. Le renouvellement est très faible dans le marché du bâtiment : la construction annuelle représente moins de 1 % de la surface existante. Même en établissant des normes drastiques sur le neuf, il est impératif de procéder à une rénovation massive des 99 % correspondant au parc existant pour que la consommation globale soit affectée de manière sensible. Il y a donc un intérêt majeur à développer des solutions techniques permettant d'améliorer l'isolation thermique des bâtiments existants. Si les difficultés économiques et techniques sont plus fortes, de par la nature atomisée du marché de la rénovation et la multitude de configurations existantes sur le terrain, l'impact est majeur compte tenu de la quasi proportionnalité entre l'amélioration de l'efficacité énergétique du parc existant et la réduction de consommation totale du secteur du bâtiment. Pour la rénovation plus que pour le neuf, a fortiori dans les aires densément peuplées, l'épaisseur constitue un facteur de limitation du marché. La mise au point de systèmes d'isolation à la fois minces et performants semble donc indispensable à la réalisation des objectifs de réduction de consommation énergétique des bâtiments.

1.2 Objet d'étude : les Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV)

1.2.1 Intérêt des super isolants thermiques

Les super isolants thermiques sont des matériaux complexes et chers. La comparaison des coûts se fait par m^2 et par point de résistance thermique (pour simplifier l'écriture, on écrira ptR pour un point de résistance thermique : $1 \text{ ptR} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$). Les ordres de grandeur des coûts et des conductivités thermiques de plusieurs isolants conventionnels performants, des PIV, ainsi que des Super Isolants à Pression Atmosphériques (SIPA) sont listés dans le tableau 1.1. Il faut noter que le prix des PIV baisse rapidement, puisqu'ils sont encore dans une phase de développement (il était en 2005 de l'ordre de 20 à 25 €/ ($m^2 \cdot \text{ptR}$) [12]).

Isolant	Laine de verre	Polystyrène (XPS)	Polyuréthane (PUR)	PIV	SIPA
Conductivité thermique [mW/(m·K)]	35	30	25	5	15
Coût [€/ ($m^2 \cdot \text{ptR}$)]	3	5	6	14	35

TABLE 1.1 – Conductivité thermique et tarif de différents isolants thermiques

La question de l'intérêt réel des PIV se pose donc. Pour y répondre, on peut s'intéresser en premier lieu à l'impact sur les consommations d'énergie et sur la facture énergétique de l'utilisation de différents isolants en rénovation en fonction de l'épaisseur. La première chose à noter est que l'économie maximale est liée à l'état initial : on ne peut économiser plus que ce que l'on dépensait à la base. Le deuxième constat concerne l'impact de l'épaisseur, il est illustré sur la figure 1.4 qui donne les économies par m^2 , cumulées sur 10 ans, réalisées sur la facture énergétique pour un mur de résistance initiale $R_{th} = 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ (mur de pierre non isolé) par ajout d'une couche d'isolation, sans tenir compte du prix de la rénovation.

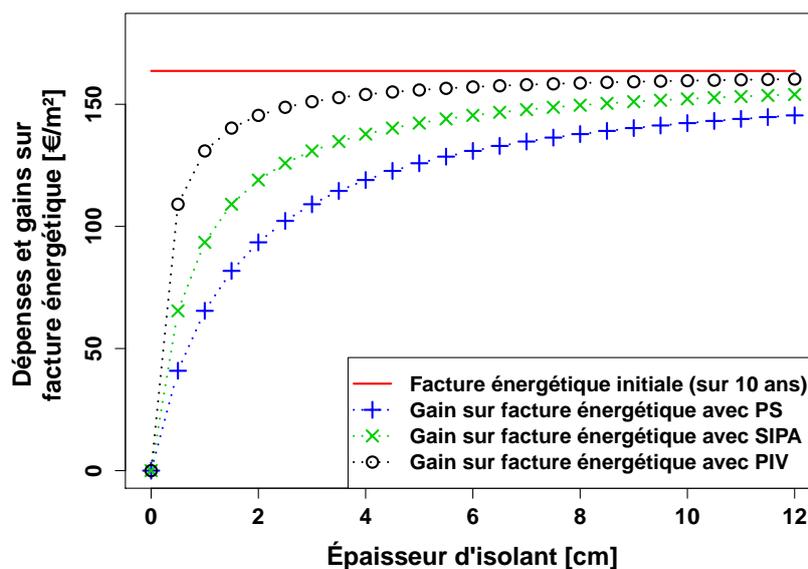


FIGURE 1.4 – Gains sur facture énergétique en fonction de l'épaisseur et du type d'isolant (facture sur 10 ans, par m^2 de paroi, résistance initiale $R_{th} = 0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$, prix de l'énergie : 0,13 €/kWh)

On constate la très grande efficacité des premiers centimètres, a fortiori pour les isolants les plus efficaces, PIV et SIPA. On obtient 80 % de l'économie maximale avec respectivement 1, 3 ou 6 cm selon que l'on utilise PIV, SIPA ou polystyrène extrudé (PS). Si l'on suppose que le marché des isolants pour la rénovation suit une loi décroissante en fonction de l'épaisseur, en raison des soucis techniques et esthétiques posés par des épaisseurs de plus en plus grandes, on comprend le grand intérêt de proposer des isolants performants à faible épaisseur. Avec des PIV, même pour un marché qui limite les épaisseurs à moins de 2 cm, l'impact en terme d'économie d'énergie et d'économie financière (proportionnelles dans notre raisonnement) est très grand.

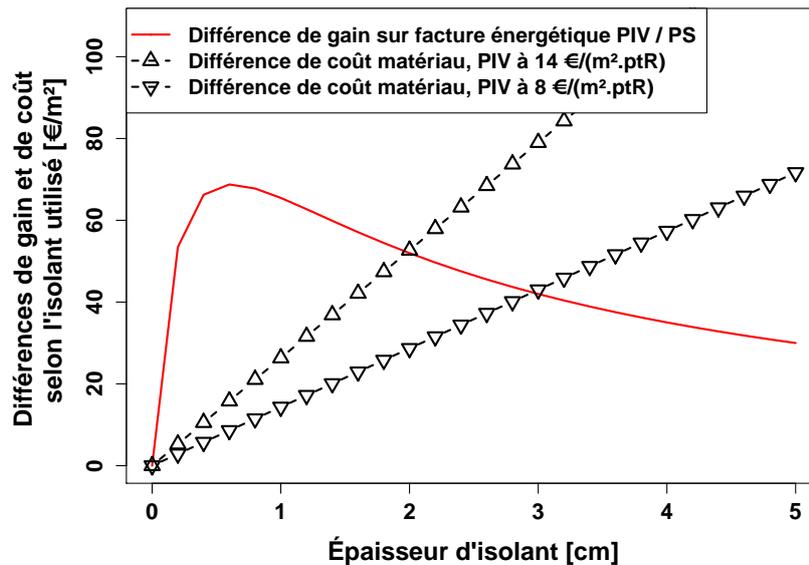


FIGURE 1.5 – Différence de gain et de coût entre les solutions PIV et PS, à épaisseur fixée (facture sur 10 ans, par m^2 de paroi, résistance initiale $R_{th} = 0,5 m^2 \cdot K/W$, prix de l'énergie : $0,13 \text{ €/kWh}$)

Afin de tenir compte du prix de ces super-isolants, un deuxième calcul peut être fait. Il s'agit de comparer, à épaisseur fixée, les différences entre les solutions PIV et PS, en terme d'économie sur facture énergétique et de coût additionnel. Seul le coût des matériaux est pris en compte, on considère la pose comme un coût forfaitaire au m^2 . Le calcul est encore fait pour une durée de 10 ans, il est illustré sur la figure 1.5. Le coût considéré est directement proportionnel à la quantité d'isolant utilisé, et les PIV ayant un coût volumique plus élevé, la différence de coût est une fonction croissante de l'épaisseur. D'autre part, à épaisseur fixée, la conductivité des PIV est plus basse que celle du PS, donc les gains sur la facture énergétique sont plus élevés. Cette différence de gain tend par contre à décroître après un maximum, puisque le gain marginal décroît plus rapidement pour les PIV que pour le PS : la différence de performance tend vers zéro lorsque l'épaisseur augmente, puisque la déperdition thermique tend vers zéro quelque soit l'isolant.

On constate que pour les prix actuels, la solution PIV est plus rentable pour une épaisseur inférieure à 2 cm, puisque dans cette gamme d'épaisseur le gain additionnel est supérieur au coût additionnel. Pour une épaisseur supérieure, par contre, le surcoût des PIV n'est plus amorti par le gain sur la facture énergétique, puisque comme l'illustre la figure 1.4, les gains marginaux sont très faibles pour les PIV. Si le prix des PIV baisse, avec une cible autour de $8 \text{ €/}(m^2 \cdot ptR)$, la frontière de rentabilité se déplace jusqu'à 3 cm.

Le dernier argument économique s'intéresse au prix du logement, déterminant dans les

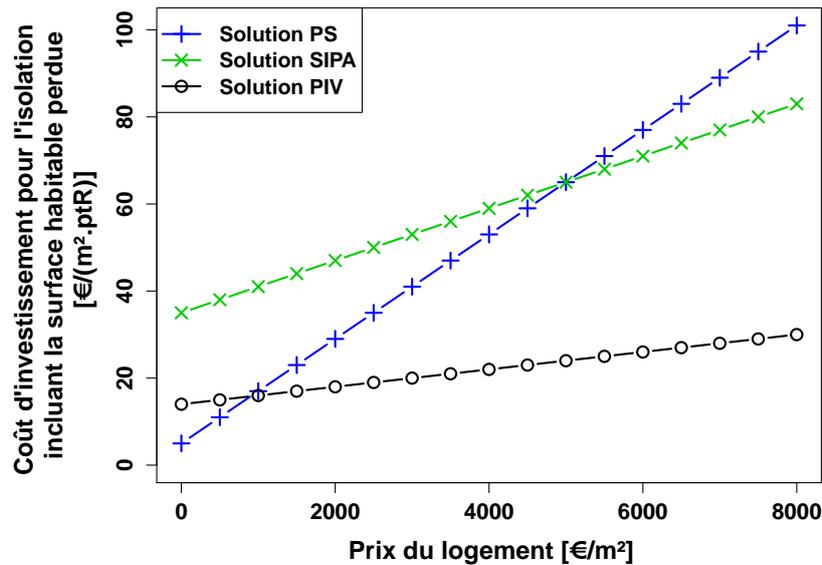


FIGURE 1.6 – Coût d'investissement pour les travaux d'isolation, par surface et point de résistance thermique, en fonction de l'isolant et du prix du logement

zones urbaines densément peuplées. Un prix élevé pénalise fortement les isolants volumineux, puisqu'ils réduisent la surface habitable et donc la valeur du logement lorsque l'isolation est faite par l'intérieur. La figure 1.6 donne le coût d'investissement pour les travaux d'isolation par point de résistance thermique, sans tenir compte de la pose (forfaitaire), en tenant compte de la surface habitable perdue. Les valeurs initiales à 0 €/m² correspondent aux valeurs du tableau 1.1 et donnent l'avantage aux isolants classiques, volumineux mais bon marché. Mais on constate qu'en tenant compte du prix du logement, les super isolants deviennent plus compétitifs. Les PIV sont rentables dès 1000 €/m², ce qui ouvre le marché de la plupart des villes françaises, les SIPA ne le sont qu'à partir de 5000 €/m², ce qui ne rentabilise leur emploi pour les tarifs actuels que dans les grosses agglomérations.

1.2.2 Constitution d'un PIV



FIGURE 1.7 – Deux spécimens de PIV neufs, avec zone de soudure non repliée (sur tout le pourtour des PIV)

Chapitre 1 : Introduction

Les PIV sont des systèmes constitués de deux éléments principaux : un matériau de cœur, qui assure la très basse conductivité, et une enveloppe barrière aux gaz atmosphériques. Le matériau de cœur est généralement à base de silice nanoporeuse, ce matériau permettant d'assurer au PIV une plus grande durabilité que les matériaux macroporeux par une relative insensibilité aux remontées de pression (voir paragraphe suivant). Ce matériau de cœur doit rester sous vide pour garder sa très faible conductivité thermique, cette fonction est assurée par une enveloppe constituée d'une membrane barrière aux gaz. On peut distinguer deux parties dans l'enveloppe : la partie courante, sur chacune des faces, et la zone de soudure de l'enveloppe, généralement positionnée sur la tranche du panneau. La figure 1.7 présente deux photographies de PIV neufs, sur lesquels on distingue l'enveloppe et la soudure. Sur la figure 1.8, le PIV photographié a été ouvert, afin de pouvoir observer tous les composants du PIV : enveloppe (partie courante et soudure) et matériau de cœur.

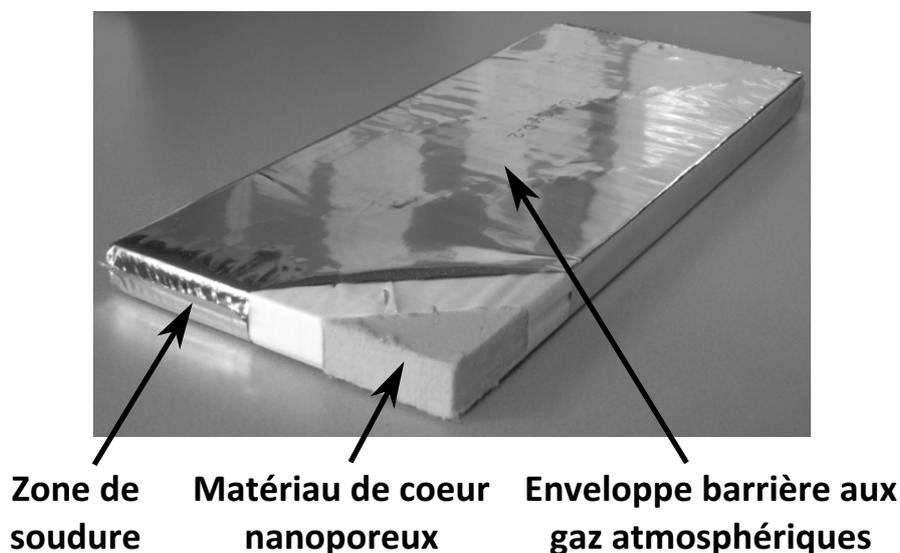


FIGURE 1.8 – Constitution d'un Panneau d'Isolation sous Vide [13]

La performance repose sur la faible pression et la faible humidité à l'intérieur du PIV. Cette constitution engendre un certain nombre de contraintes, au niveau de la mise en œuvre dans le bâtiment et de la durabilité de ces isolants. Au niveau de la mise en œuvre, la découpe et le perçage des PIV sont proscrits, puisqu'ils perdraient alors le vide initial et remonteraient à une conductivité supérieure à $20 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, bien loin de la performance initiale. Afin de conserver les propriétés des PIV une fois intégrés dans la paroi, un système de fixation sans perçage de l'enveloppe doit donc être mis au point. Il faut également que les tailles et formes des PIV soient pensées pour faciliter un pavage qui s'adapte à toutes les géométries de paroi lors de la pose des PIV. Certaines solutions à base d'adhésifs pour la fixation, et de pavage sur double couche avec comblement des trous par mousse de polymère, sont actuellement parmi les pistes suivies par les fabricants de PIV et professionnels du bâtiment. Un parement doit également être mis en place, afin de protéger les PIV installés contre les agressions mécaniques externes risquant d'endommager l'enveloppe.

1.2.3 Problématique du vieillissement

Une autre problématique majeure des PIV dans le bâtiment est celle du vieillissement. Comme il sera détaillé dans les chapitres suivants, la conductivité thermique d'un matériau

poreux est une fonction croissante de la pression interne. L'utilisation comme isolants thermiques dans les bâtiments implique une durée de vie de plusieurs décennies, or les enveloppes des PIV ne sont pas totalement étanches aux gaz atmosphériques pour cette échelle de temps. La perméation gazeuse est faible sur une petite échelle de temps, à peine mesurable, mais à une échelle de plusieurs décennies, elle peut conduire à une remontée sensible de la pression et de l'humidité [10]. La remontée en pression peut être de l'ordre de quelques mbar/an, en fonction de la membrane utilisée pour l'enveloppe, et des conditions climatiques environnantes [14].

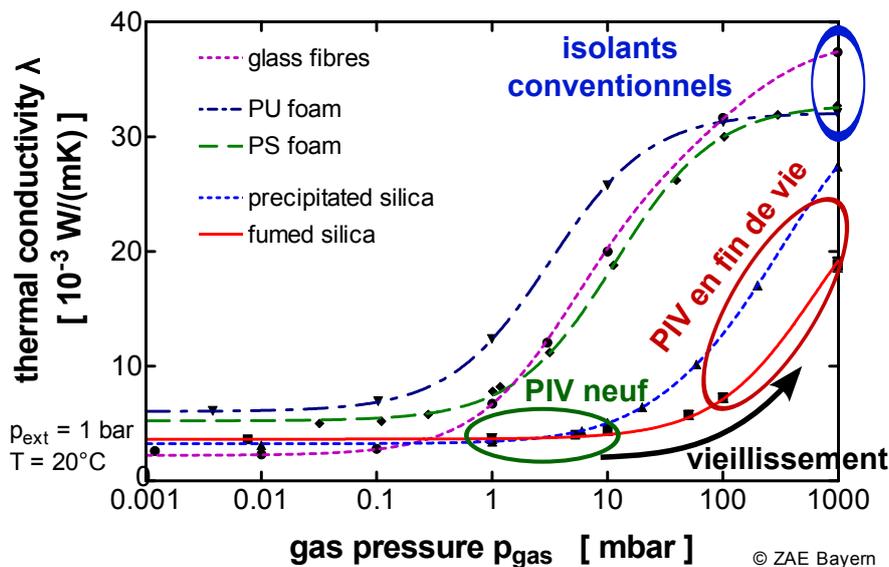


FIGURE 1.9 – Conductivité thermique des différents matériaux poreux en fonction de la pression interne et mécanisme de vieillissement des PIV [10]

La conductivité thermique de différents matériaux poreux en fonction de la pression interne est représentée sur la figure 1.9. Ces données expérimentales montrent en premier lieu l'intérêt majeur de mettre sous vide les isolants pour diminuer leur conductivité thermique. Le principal mécanisme de vieillissement est également illustré sur ce graphique : la remontée en pression d'un matériau de cœur initialement sous vide conduit à une remontée de la conductivité thermique. Plus la pression se rapproche de la pression atmosphérique, plus on s'éloigne de la conductivité initiale, qui peut alors être multipliée par un facteur allant de 4 à 15 selon les matériaux. Enfin, l'intérêt des silices nanoporeuses est lisible sur ce graphique : pour une pression initiale inférieure à 1 mbar, et une remontée en pression de quelques mbar/an, pour les isolants classiques la remontée de la conductivité est très rapide. Dès 10 mbar, ils ont déjà regagné environ la moitié de la valeur finale, leur conductivité dépasse $20 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$. Pour les silices nanoporeuses, qu'il s'agisse de silice pyrogénée (*fumed silica* en anglais) ou de silice précipitée (*precipitated silica* en anglais), la remontée en pression peut se faire jusqu'à plusieurs dizaines de mbar sans que la conductivité thermique ne dépasse $10 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$. Pour une vitesse déterminée de la remontée en pression, les silices nanoporeuses permettent donc de garder les propriétés super-isolantes d'un PIV bien plus longtemps, ce qui en fait un matériau de cœur de prédilection pour ces super isolants.

1.3 Enjeux des travaux des recherches sur les panneaux d'isolation sous vide dans le cadre de la thèse

Afin de garantir les performances des PIV sur une durée correspondant aux exigences du bâtiment, qui peut aller de 20 à 50 ans selon le cadre considéré, des expériences et des simulations ont été menées pour évaluer la vitesse de vieillissement des PIV et leur durée de vie, notamment dans le cadre de l'Annexe 39 de l'IEA/ECBCS (International Energy Agency / Energy Conservation in Buildings and Community Systems) [10]. La durée de vie d'un PIV peut être définie comme la période avant que sa conductivité apparente n'atteigne une valeur critique en valeur moyennée. Les essais de vieillissement accélérés de PIV rapportés dans la littérature ont montré une très grande influence des conditions climatiques (température et humidité) sur les vitesses de vieillissement des PIV [10, 14–17]. En particulier, les débits de vapeurs d'eau sont 2 à 4 ordres de grandeur supérieurs aux débits d'air sec, et sont très largement accélérés par la combinaison d'une température élevée et d'une humidité relative élevée. La plus grande proportion de la vapeur d'eau qui pénètre dans un PIV est adsorbée par le matériau de cœur lorsqu'il s'agit de silice précipitée ou pyrogénée, ces matériaux étant particulièrement hydrophiles. La remontée en pression est donc faible, néanmoins la conductivité apparente de la silice varie avec son contenu en eau, ce qui participe au vieillissement du panneau. Le vieillissement d'un PIV dépend donc fortement de son contexte d'utilisation : type de climat (températures et humidités le long de l'année) et position dans le bâtiment (isolation intérieure ou extérieure, matériaux au contact du PIV). Il n'y a donc pas une durée de vie pour un PIV, mais plusieurs durées de vie correspondant à l'usage qui en est fait.

Afin d'évaluer les vitesses de vieillissement selon les matériaux utilisés et les cas d'utilisation, une modélisation fine est requise, en premier lieu concernant les transferts thermiques, afin d'évaluer la conductivité thermique d'un PIV complet en fonction de ses matériaux constitutifs, de sa géométrie, et de l'évolution des propriétés physico-chimiques (température, pression et humidité relative dans le PIV). La modélisation des transferts massiques est de même importance, puisqu'elle doit permettre l'évaluation des débits de gaz atmosphériques à travers l'enveloppe pendant toute la durée d'utilisation du PIV. Les évolutions de pression et d'humidité relative, qui sont nécessaires dans la modélisation des transferts thermiques, ne peuvent être calculées qu'à partir des débits de perméation gazeuse. La prise en compte de l'influence des conditions climatiques sur les débits de gaz est de toute première importance. En effet, de nombreuses expériences ont montré un vieillissement accéléré lorsque la température ou l'humidité relative de l'environnement du PIV sont élevées. Ce vieillissement accéléré peut être dû soit à la dégradation physico-chimique de l'enveloppe, selon différents mécanismes s'attaquant à l'intégrité des couches barrières, soit à des débits de gaz très importants pendant les périodes de fortes sollicitations thermiques et hydriques, ces deux mécanismes étant a priori irréversibles [14].

Ces résultats expérimentaux ont conduit les équipes travaillant sur les modèles de vieillissement à prendre des hypothèses conservatives, à savoir utiliser les valeurs de perméation gazeuse à forte humidité comme valeurs de références pour les simulations. Cette attitude permet de garder une marge entre résultats de simulation et comportement réel, puisque l'historique des sollicitations réelles d'un PIV comportera des périodes de faible sollicitation en humidité pendant lesquelles le vieillissement sera moins rapide pour le PIV réel que pour le modèle. Ainsi il est tout à fait probable que pour des PIV conservant leur intégrité physique, les durées de vie réelles soient plus élevées que les durées de vie estimées. Ce choix, a

priori prudent, induit néanmoins deux effets pervers :

1. Il tend à limiter l'utilisation des PIV à un nombre restreint d'applications, pour lesquelles les températures et humidités restent modérées tout au long de l'année. Les applications en isolation de plancher et en isolation intérieure de parois lourdes, pour des climats tempérés, sont donc privilégiées. Les applications pour lesquelles des périodes de fortes sollicitations en température et humidité peuvent exister sont a priori proscrites : isolation extérieure, isolation de comble, ou climats avec des saisons caractérisées par des températures ou humidités élevées (climats méditerranéens, tropicaux, expositions locales à de fortes humidités...).
2. Il incite les fabricants à utiliser des matériaux à très hautes performances. Pour l'enveloppe, des membranes multicouches de films polymères métallisés ayant de très faibles perméabilités aux gaz atmosphériques sont utilisées, afin de limiter les débits de gaz atmosphériques à travers l'enveloppe, en particulier pour des fortes sollicitations en température et humidité. Pour le matériaux de cœur, les silices naoporeuses fortement hydrophiles sont privilégiées (généralement des poudres de silices pyrogénées), afin de limiter la remontée en pression due au débit de vapeur d'eau à travers l'enveloppe.

Ces deux points tendent à pousser les prix des PIV vers le haut. Dans le premier cas, un marché limité réduit les économies d'échelles qui augmenteraient dans le cas d'un élargissement du marché des PIV. Certaines applications aujourd'hui proscrites sont probablement compatibles avec l'utilisation de PIV, grâce à la durée limitée des périodes à forte sollicitation thermique et hydrique. Dans le deuxième cas, les matériaux à haute performance nécessairement utilisés sont chers. Si les exigences étaient réduites, des matériaux bons marchés aux performances légèrement moins élevées pourraient être utilisés, et le prix final du PIV serait ainsi baissé. Par ces deux effets, les hypothèses de modélisation actuellement utilisées privent le marché des PIV de deux leviers importants pour la réduction de leur prix, encore nécessaire à leur développement à une très large échelle.

Le panorama du contexte énergétique et de la problématique de l'isolation thermique des bâtiments dressé dans les paragraphes précédents a permis d'entrevoir le potentiel d'économies d'énergie lié à la généralisation des PIV en rénovation thermique des bâtiments, et donc l'enjeu résidant dans son développement à grande échelle.

Les PIV sont des systèmes complexes faisant intervenir différents phénomènes : transferts thermiques dans le matériau de cœur et dans l'enveloppe, transferts massiques à travers l'enveloppe, ces phénomènes étant liés à travers la problématique du vieillissement. Le développement des différents constituants des PIV ces dernières années a engendré de nombreux travaux de recherche dans ces différents domaines. Il est donc important de faire un état de l'art complet sur les modèles utilisés pour comprendre et représenter ces phénomènes physiques. L'enjeu de cette thèse porte donc sur la modélisation des transferts thermiques et massiques dans les PIV, dans une optique de modélisation du vieillissement. Une représentation la plus fidèle possible au comportement réel permettrait d'ajuster le plus finement possible la limite entre les utilisations envisageables et celles pour lesquelles la durée de vie des PIV n'est pas suffisante, et d'optimiser les propriétés des matériaux utilisés.

1.4 Plan du manuscrit de thèse

Ce manuscrit est articulé en deux parties. La première partie, contenant les chapitres 2, 3, et 4, est une revue bibliographique détaillée sur les modèles utilisés pour les transferts thermiques et massiques des PIV, dans une optique de modélisation du vieillissement. Le chapitre 2 traite la question des transferts thermiques dans les PIV à l'échelle du composant, majoritairement dans le matériau de cœur privilégié pour les PIV, à savoir la famille des silices nanoporeuses, mais également dans l'enveloppe avec le pont thermique de la tranche, dû à la forte conductivité dans le sens longitudinal des complexes barrières. L'objectif est de déterminer un modèle de conductivité thermique apparente de PIV, en fonction des matériaux constitutifs, de la géométrie, et des propriétés physiques (pression et humidité interne). Le chapitre 3 s'intéresse aux transferts massiques dans l'enveloppe, c'est-à-dire aux modèles permettant de prévoir la perméabilité aux gaz atmosphériques des membranes multicouches de films polymères métallisés utilisés dans l'enveloppe, uniquement à l'échelle de la membrane. Le chapitre 4 traite le problème du vieillissement à l'échelle du PIV entier, avec des modèles rassemblant à la fois les approches liées à la thermique et à la perméation gazeuse, afin d'estimer la vitesse d'évolution de la pression, de l'humidité et de la conductivité thermique des PIV, et ainsi de calculer leur durée de vie. La perméation des gaz atmosphérique est dans ce chapitre considérée à l'échelle du panneau entier, ce qui inclut l'influence de la tranche et donc de la soudure de l'enveloppe.

Dans la seconde partie, comprenant les chapitres 5 et 6, une réflexion est menée sur la modélisation actuelle des transferts de masse à travers les enveloppes barrières des PIV, et les améliorations à y apporter. Le chapitre 5 présente en détails une série de résultats expérimentaux concernant la perméation à l'air sec et à la vapeur d'eau de différentes enveloppes barrières. À partir de ces données, l'influence de l'humidité relative sur les propriétés barrières des enveloppes, à savoir la perméances aux différents gaz, est établie. Suite à la remise en question des hypothèses actuelles de modélisation, un modèle alternatif est proposé pour implémenter le comportement observé expérimentalement. Dénommé « modèle à double pression », il suppose un couplage entre air sec et vapeur d'eau lors du transfert massique à travers l'enveloppe. Les résultats de simulations basés sur ce modèle sont comparés aux résultats obtenus à partir du modèle classique, afin d'en estimer la pertinence à partir de données expérimentales existantes, et d'évaluer les conséquences de ces hypothèses de modélisation sur les résultats obtenus. Enfin, dans le chapitre 6, ce modèle est confronté aux résultats expérimentaux de deux campagnes expérimentales innovantes mises en place dans le cadre d'une démarche exploratoire. Ces résultats montrent une faible influence du couplage entre air sec et vapeur d'eau sur la perméance à la vapeur d'eau, pour les conditions de température et d'humidité utilisées lors des essais. Une analyse détaillée de ces résultats est menée, afin d'en tirer un maximum d'informations en lien avec les hypothèses de modélisation, et de dresser des perspectives sur les dispositifs expérimentaux et les campagnes à mener.

Un chapitre final tenant lieu de conclusion permet de synthétiser les résultats obtenus au cours de ce doctorat, et de présenter les perspectives pour la suite des travaux de recherche sur la thématique PIV.

La figure 1.10 ci-contre reprend de manière schématique le plan de ce manuscrit.

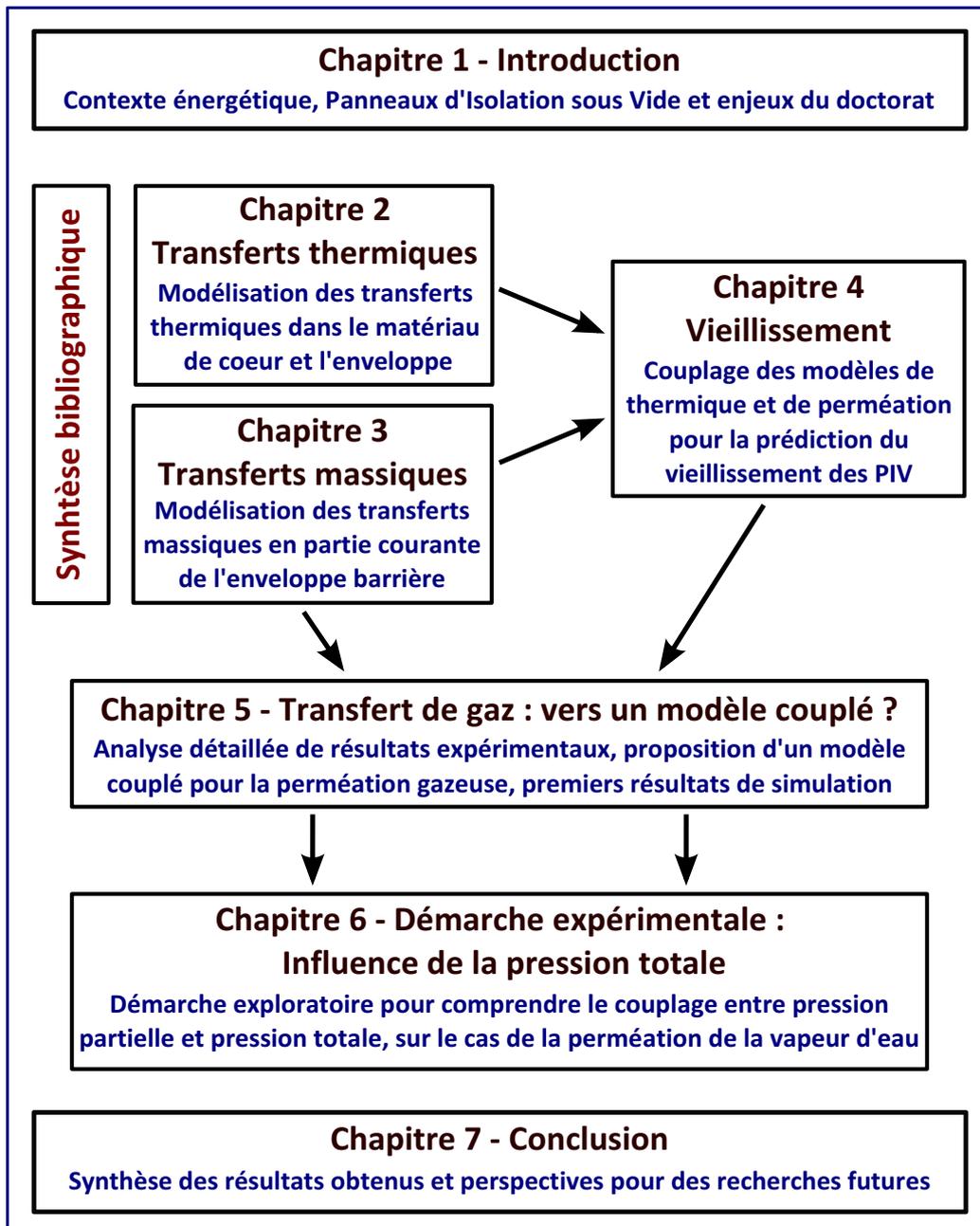


FIGURE 1.10 – Plan du manuscrit de thèse

Chapitre 2

Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

2.1 Transferts thermiques dans les PIV

Les PIV ne sont pas à considérer comme des matériaux homogènes mais plutôt comme des systèmes, constitués de plusieurs éléments à base de matériaux différents. Les PIV n'ont donc pas de conductivité thermique au sens propre, qui est une propriété de matériau homogène. Ils sont néanmoins le lieu de transferts thermiques que l'on aimerait caractériser et modéliser, analytiquement ainsi que numériquement, dans des modèles thermiques de bâtiments complets.

L'approche utilisée pour cette caractérisation est la recherche d'une conductivité thermique totale apparente λ_{app} , dans la direction perpendiculaire au plan du panneau. Cette grandeur dépend des matériaux utilisés et de la fabrication du panneau, que l'on peut regrouper sous le terme de "type" du panneau, mais aussi de sa géométrie externe : surface A et épaisseur d . Soit un PIV donné soumis à un gradient thermique ΔT , et transmettant un flux thermique total Φ_{tot} . Cette conductivité thermique totale apparente est telle qu'un panneau fait d'un matériau homogène fictif de conductivité λ_{app} et de même géométrie, soumis à un même gradient de température, transmettrait le même flux thermique. Soit d'après la loi de Fourier :

$$\Phi_{tot} = \frac{\lambda_{app}}{d} \Delta T \quad (2.1)$$

Cette conductivité thermique apparente peut alors être utilisée dans des logiciels de modélisation thermique pour simuler le comportement de bâtiments équipés de tels isolants. La recherche d'un modèle permettant de calculer λ_{app} est donc d'une grande importance pour la modélisation thermique. Les objectifs d'une telle modélisation sont multiples :

1. Déterminer les différents mécanismes de transferts thermiques dans les PIV
2. Comprendre en quoi ces mécanismes sont responsables des bonnes performances thermiques
3. Déterminer et comprendre les phénomènes de vieillissement conduisant à une dégradation de la performance thermique.

4. Construire un modèle de transfert thermique donnant une conductivité thermique apparente qui évolue selon le vieillissement du PIV.

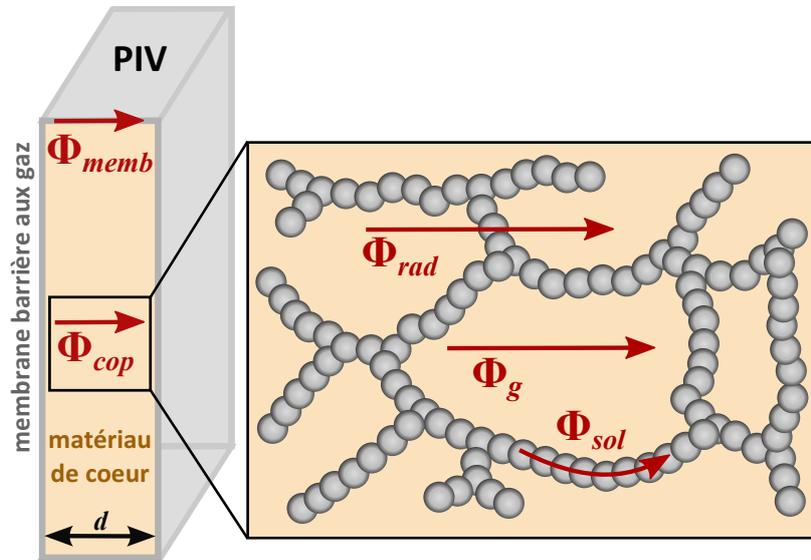


FIGURE 2.1 – Modèle à flux parallèles : les différentes contributions

Les transferts thermiques au sein du matériau de cœur seront étudiés dans un premier temps : transferts radiatifs, transferts solides, transferts gazeux. A cette participation du matériau de cœur, il faudra ajouter le flux dû à la présence de la membrane. Les différents flux thermiques agissent en parallèle, nous parlons donc d'un modèle à flux parallèles, qui permet d'étudier chaque flux indépendamment puis de sommer les différentes contributions (voir figure 2.1). Il s'agit d'une approche simplifiée, qui néglige le couplage entre mode transfert, mais qui est couramment utilisé pour les transferts thermiques dans les PIV. Le problème du couplage des différents modes de transfert thermique sera discuté dans le paragraphe 2.2.7.

Lorsqu'un flux thermique élémentaire déterminé Φ_{elem} est une fonction linéaire du gradient de température, on peut lui associer une conductivité thermique élémentaire λ_{elem} , qui respecte l'équation suivante :

$$\Phi_{elem} = \frac{\lambda_{elem}}{d} \Delta T \quad (2.2)$$

Lorsque les flux thermiques agissent en parallèle, le flux total est la somme des flux élémentaires :

$$\Phi_{tot} = \Sigma \Phi_{elem} = \Sigma \left(\frac{\lambda_{elem}}{d} \Delta T \right) = \frac{\Delta T}{d} \Sigma \lambda_{elem} \quad (2.3)$$

On déduit des équations 2.1 et 2.3 l'expression de la conductivité apparente totale :

$$\lambda_{app} = \Sigma \lambda_{elem} \quad (2.4)$$

On parlera par la suite de la conductivité apparente λ_{cop} pour le matériau de cœur seul, et de la conductivité λ_{tot} pour la conductivité apparente totale du PIV, qui inclut le pont thermique dû à la tranche.

2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

2.2.1 Description du matériau de cœur

Les “silices nanostructurées” sont des matériaux dont la microstructure confère des propriétés thermo-physiques très spécifiques. C’est une famille de matériaux qui comprend les aérogels de silice, les xerogels de silice, les poudres de silice précipitées, les poudres de silice pyrogénées, et les fumées de silice. Une silice nanoporeuse a une conductivité thermique faible à pression atmosphérique, et particulièrement basse sous vide primaire. C’est un matériau très intéressant pour les Panneaux d’Isolation sous Vide [10]. Ces propriétés sont principalement dues à la structure du volume poreux, qui représente 85 à 95 % du volume total, et qui est constitué de pores ayant une taille caractéristique entre 2 et 50 nm.

L’International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a établi des recommandations concernant la définition des pores selon leur taille caractéristique δ [18]. Elles sont reportées sur le Tableau 2.1 et seront utilisées dans ce document. Il est à noter que l’expression “*silice nanoporeuse*”, communément utilisée, devrait être remplacée par l’expression “*silice mésoporeuse*” dans le respect de ces recommandations. Plusieurs mesures, sur un aérogel de silice [19], une poudre de silice pyrogénée (Wacker HDK T30) et une poudre de silice précipitée (Sipernat 500LS) [20], ont en effet montré que la taille caractéristique des pores est majoritairement comprise entre 2 et 50 nm (voir Figure 2.2). L’expression “*silice nanoporeuse*” sera tout de même utilisée pour désigner le type de matériau, et le terme *mésopores* sera utilisé pour des pores dans l’intervalle 2-50 nm, afin d’être aussi précis que possible, particulièrement quand plusieurs volumes poreux coexistent (mésopores et espaces intergranulaires dans un aérogel granulaire par exemple).

Taille de pore [nm]	Définition
$\delta < 2$	micropore
$2 \leq \delta \leq 50$	mésopore
$\delta > 50$	macropore

TABLE 2.1 – Recommandations de l’IUPAC pour la définition des pores selon leur taille

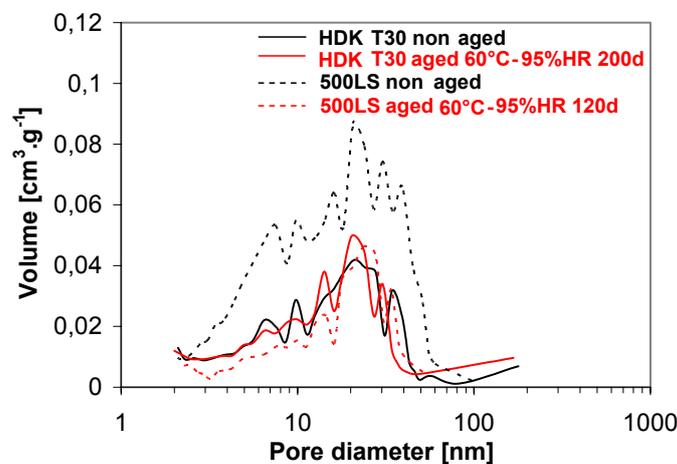


FIGURE 2.2 – Distribution des tailles de pore d’une poudre de silice pyrogénée (Wacker HDK T30) et d’une poudre de silice précipitée (Sipernat 500LS) [20]

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Les aérogels de silice, et les poudres de silice pyrogénées et précipitées ont des microstructures différentes, leurs propriétés thermo-physiques peuvent donc varier d'un matériau à un autre. En particulier, la dépendance à la pression gazeuse dans le volume poreux de la conductivité thermique apparente varie d'un matériau à un autre. La conductivité thermique liée au transfert gazeux est une fonction croissante de la pression, nulle pour un vide suffisamment poussé, et égale à la conductivité thermique de l'air immobile en conditions standards ($\lambda_{air} = 25 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$) pour une pression suffisamment grande (pression atmosphérique pour les matériaux macroporeux, ou même pression supérieure pour les microporeux ou nanoporeux). Pour cette dépendance les formes fonctionnelles sont les mêmes quel que soit le matériau, mais les paramètres sont différents. On définit la pression caractéristique $p_{1/2}$ comme pression pour laquelle le transfert thermique gazeux est la moitié de la valeur maximale $25 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Les poudres de silices pyrogénées sont les matériaux ayant la pression caractéristique la plus élevée. Ce sont donc les silices nanoporeuses les moins sensibles à une remontée en pression à partir d'une mise sous vide initiale. La marge est plus grande que pour les autres matériaux, à vide initial et vitesse d'augmentation de pression fixés, avant d'atteindre une certaine valeur critique de conductivité thermique. C'est la raison pour laquelle ces silices pyrogénées sont les plus utilisées dans les PIV. Nous nous intéresserons donc plus particulièrement à ces matériaux.

Sur la Figure 2.3, le processus de production des silices pyrogénées est illustré. La combustion de tetrachlorosilane avec de l'hydrogène et de l'oxygène conduit à la formation de nanoparticules d'une dizaine de nm de diamètre. Ces nanoparticules s'associent pour former des agrégats, sous la forme chaînes ramifiées ayant une longueur de quelques centaines de nm [21]. Ces agrégats sont insécables. L'agglomération de ces agrégats produits des microparticules ($\approx 10 \mu\text{m}$), utilisées comme matériau de cœur pour les PIV.

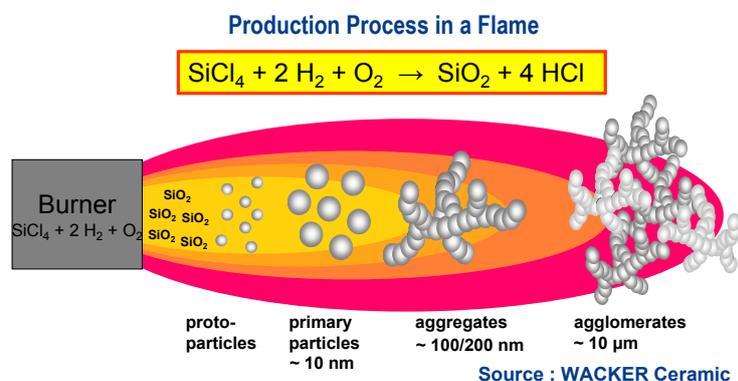
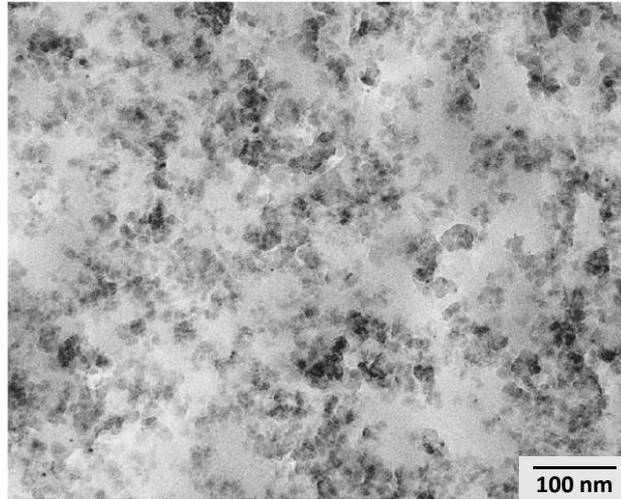


FIGURE 2.3 – Process de production d'une poudre de silice pyrogénée [22]

Trois photographies de silice nanoporeuse, obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) et microscopie électronique à balayage (SEM), sont présentées sur la Figure 2.4. Sur la Figure 2.4a, les nanoparticules de silices sont visibles. Afin d'améliorer les propriétés du matériau, deux composants sont généralement ajoutés à la silice [21] :

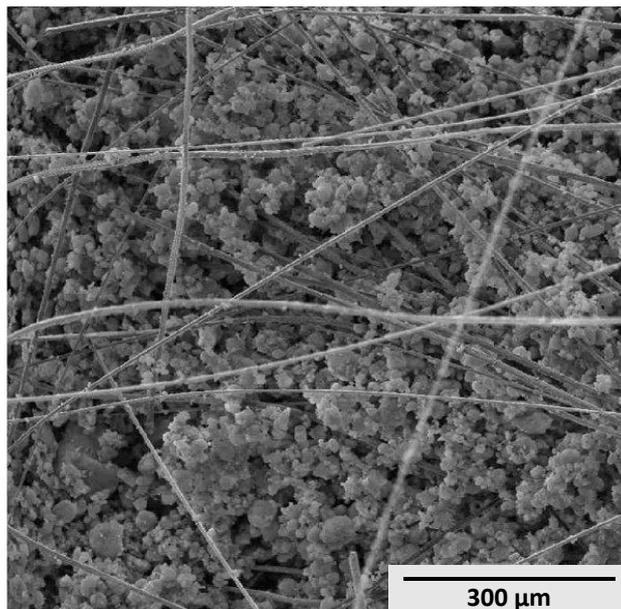
1. Des particules micrométriques, utilisées comme opacifiants, afin de diminuer le transfert radiatif de la matrice de silice (voir Figure 2.4b)
2. Des fibres micrométriques, qui assurent un renfort mécanique au PIV (voir Figure 2.4c)



(a) Photographie TEM : silice pyrogénée (microstructure)



(b) Photographie TEM : silice pyrogénée avec opacifiants



(c) Photographie SEM : silice pyrogénée avec fibres

FIGURE 2.4 – Photographies par microscopie électronique d'une silice nanoporeuse pyrogénée à différentes échelles [23]

2.2.2 Modèle à flux parallèles

La modélisation des échanges thermiques à travers la silice se fait en considérant les trois modes suivants : le transfert radiatif, le transfert conductif dans la matrice solide, et le transfert gazeux. Le calcul de la conductivité thermique apparente du matériau de cœur λ_{cop} nécessite en théorie de considérer simultanément ces trois transferts. C'est cependant un problème de couplage complexe, à une échelle où la physique conventionnelle n'est plus valide. Une approche analytique simplifiée, qui consiste à calculer la participation de chaque type de transfert de manière découplée et à en faire ensuite la somme (en incluant éventuellement un terme de couplage), est la plupart du temps utilisée [22, 24–35] :

$$\lambda_{cop} = \lambda_{rad} + \lambda_{sol} + \lambda_g (+\lambda_{cpl}) \quad (2.5)$$

Les modèles utilisés pour calculer les contributions des différents modes de transfert thermique sont détaillés dans les chapitres suivants. Pour chaque mode, les paramètres des modèles identifiés sur différents échantillons de silices sont reproduits dans le paragraphe correspondant, et toutes ces données sont rassemblées dans le tableau A.1 en Annexe.

2.2.3 Transfert radiatif

Le transfert radiatif dans un matériau poreux semi-transparent tel qu'une silice nanoporeuse est un phénomène complexe à modéliser. La résolution de l'équation de transfert radiatif dans ce type de milieu implique une méthode numérique particulièrement lourde à mettre en place. Plusieurs théories et modèles simplifiés, basés sur des raisonnements établis à différents niveaux de détail, ont été proposés pour calculer la participation du transfert radiatif dans le transfert thermique total pour ces silices nanoporeuses.

2.2.3.1 Approximation de Rosseland

Les silices nanoporeuses sont des matériaux semi-transparents (émettant, absorbant et diffusant le rayonnements incident), elles sont le siège d'un transfert radiatif. Pour les applications en parois opaques, l'utilisation de silice granulaire avec ajout d'un opacifiant sous forme de poudre (noir de carbone, carbure de silicium...) permet de réduire ce transfert radiatif. Cet opacifiant rend le milieu optiquement épais, le libre parcours moyen des photons thermiques est autour de $100\mu\text{m}$ [36] contre une épaisseur minimale de panneau de 1 cm (soit une épaisseur optique de l'ordre de 100).

Les transferts radiatifs dans ces matériaux sont généralement représentés par une conductivité thermique équivalente issue de l'approximation de Rosseland dans la plupart des modèles [10, 22, 24, 25, 27, 30, 31, 35–37] :

$$\lambda_{rad} = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 E(T)} \quad (2.6)$$

$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ est la constante de Stefan-Boltzmann.

n est l'indice de réfraction du milieu, généralement $n \approx 1$ pour une silice opacifiée.

2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

T est ici la température moyenne de radiation : $T = \sqrt[3]{\frac{(T_1^2 + T_2^2)(T_1 + T_2)}{4}}$ (T_1 et T_2 sont les températures à chaque extrémité de la matrice de silice).

$E(T)$ est la moyenne de Rosseland du coefficient d'extinction de l'approximation de transport exprimé en m^{-1} , obtenu par intégration du spectre du coefficient d'extinction de l'approximation de transport β_λ^{tr} . On peut calculer un coefficient d'extinction spécifique, rapport du coefficient d'extinction sur la masse volumique apparente : $e(T) = E(T)/\rho_{app}$.

Référence	Échantillon	Silice ^a	Opacifiant ^b	ρ_{app} [kg/m ³]	T_{meas} [K]	e [m ² /kg]	λ_{rad} [$\frac{mW}{m.K}$]
Scheuerpflug <i>et al.</i> [26]		a.m.	non	171	300	7,9	14,5
Rettelbach <i>et al.</i> [27]	#1	100 % a.g.	0 %	150	275	31	1,4
	#2	95 % a.g.	5 % n.c.	140	275	78	0,6
	#3	90 % a.g.	10 % n.c.	125	275	104	0,5
	#5	90 % a.g.	10 % n.c.	118-123	275	95	0,6
Caps et Fricke [30]	SIP	100 % pr.	0 %	180	293	20	2,1
	ILSIP28	80 % pr.	20 % FeTiO ₃	213	293	30	1,2
	RUSIP19	90 % pr.	10 % n.c.	182	293	58	0,7
	FESIP28	80 % pr.	20 % Fe ₃ O ₄	202	293	51	0,7
	FESIP37	70 % pr.	30 % Fe ₃ O ₄	253	293	104	0,3
	SICSIP28	80 % pr.	20 % SiC	232	293	61	0,5
	MICRO	70 % py.	30 % TiO ₂	240	293	61	0,5
	AP01	90 % a.g.	10 % n.c.	166	293	49	0,9
Caps <i>et al.</i> [31]		py.	SiC	163	283	61	0,7
Quénard et Sallée [22]	SIL 1	py.	non	192 ± 4	296	27	1,6
	SIL 2	py.	non	162 ± 4	296	47	1,1
Spagnol <i>et al.</i> [38]	1	a.m.	non	110	307	27	3

a. a.m. = aérogel monolithique ; a.g. = aérogel granulaire ; pr. = silice précipitée ; py. = silice pyrogénée
b. n.c. = noir de carbone

TABLE 2.2 – Propriétés thermiques radiatives de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1 en Annexe)

Le Tableau 2.2 recense plusieurs valeurs expérimentales du coefficient d'extinction spécifique moyen de Rosseland, sur différents échantillons de silice opacifiée ou non. On peut y voir l'influence de la nature et de la concentration de l'opacifiant. Les propriétés radiatives sont données pour la température indiquée en colonne T_{meas} . On obtient typiquement une composante radiative λ_{rad} de l'ordre de 0,7 mW/(m·K) pour une silice précipitée de densité $\rho = 180 \text{ kg/m}^3$ et d'extinction spécifique $e = 60 \text{ m}^2/\text{kg}$, opacifiée au noir de carbone à 10 % (échantillon RUSIP19). Cette configuration divise par trois le transfert thermique radiatif par rapport à la même silice non opacifiée.

2.2.3.2 Approximation de Rayleigh pour la diffusion

Plusieurs études destinées à estimer les propriétés radiatives des silices nanoporeuses sont reportées dans la littérature. Coquard et Quénard [39] ont modélisé le transfert radiatif dans une matrice de silice nanoporeuse non opacifiée, par l'approximation de Rayleigh pour la diffusion. Considérons le cas d'ondes électromagnétiques planes monochromatiques de longueur d'onde λ_w , se propageant dans un milieu d'indice optique complexe m_m , en interaction avec une particule sphérique homogène de diamètre d_p et d'indice m_p . Le paramètre de taille est défini par $x = \pi d_p / \lambda_w$, et $m_r = m_p / m_m$ est le rapport des indices des milieux.

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

L'approximation de Rayleigh est applicable lorsque deux conditions sont réunies simultanément : $x \ll 1$ et $|m_r|x \ll 1$. Dans le cadre de cette approximation, les efficacités de diffusion Q_{sca} et d'absorption Q_{abs} , reliées respectivement aux coefficients de diffusion et d'extinction par $Q_{sca} = \frac{4\sigma}{N\pi d_p^2}$ et $Q_{abs} = \frac{4\beta}{N\pi d_p^2}$ (N est la densité de particules, en m^{-3}), sont exprimées comme [40] :

$$Q_{sca}(x) = \frac{8}{3}x^4 \left| \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2} \right|^2 \quad (2.7)$$

$$Q_{abs}(x) = 4x \operatorname{Im} \left(\frac{1 - m_r^2}{m_r^2 + 2} \right) \quad (2.8)$$

Dans leur article, Coquard et Quénard [39] ont assimilé la matrice de silice à un nuage de particules diffusantes de silices identiques et indépendantes (diamètre 10 nm), et l'équation de transfert radiatif est résolue par la méthode des ordonnées discrètes. L'intervalle de longueur d'onde considéré est [5 μm – 50 μm]. Dans cet intervalle, les valeurs maximales sont $x = 0,006$ et les indices sont suffisamment proches de 1 pour que la condition $|m_r|x \ll 1$ soit vérifiée. La diffusion de Rayleigh est donc appliquée. La conductivité radiative est calculée pour deux pressions internes différentes : 10 mbar et 1 bar. Dans les deux cas, la valeur estimée est 5 mW/(m·K) pour une silice de masse volumique $\rho = 150 \text{ kg/m}^3$, ce qui représente respectivement 30 % et 16 % de la conductivité thermique totale estimée dans cette publication (17 et 32 mW/(m·K)).

2.2.3.3 Solution de Mie des équations de Maxwell

La solution de Mie pour les équations de Maxwell est une extension de la diffusion de Rayleigh, qui ne nécessite plus d'hypothèse quant à la taille des particules et à leurs propriétés optiques. Dans le cadre de cette solution, les efficacités de diffusion et d'extinction s'écrivent [40] :

$$Q_{sca}(x) = \frac{2}{x^2} \sum_{k=1}^{+\infty} (2k+1) (|a_k|^2 + |b_k|^2) \quad (2.9)$$

$$Q_{ext}(x) = \frac{2}{x^2} \sum_{k=1}^{+\infty} (2k+1) \operatorname{Re}(a_k + b_k) \quad (2.10)$$

où a_k et b_k sont les coefficients de Mie, qui s'écrivent à partir des fonctions complexes de Ricatti-Bessel Ψ_k et ζ_k :

$$a_k(x) = \frac{\Psi'_k(m_r x) \Psi_k(x) - m_r \Psi_k(m_r x) \Psi'_k(x)}{\Psi'_k(m_r x) \zeta_k(x) - m_r \Psi_k(m_r x) \zeta'_k(x)} \quad (2.11)$$

$$b_k(x) = \frac{m_r \Psi'_k(m_r x) \Psi_k(x) - \Psi_k(m_r x) \Psi'_k(x)}{m_r \Psi'_k(m_r x) \zeta_k(x) - \Psi_k(m_r x) \zeta'_k(x)} \quad (2.12)$$

Le facteur d'asymétrie pour la diffusion, qui permet de rendre compte de l'anisotropie de la diffusion, peut être calculé grâce à l'équation de Debye [40] :

$$g_\lambda = \frac{4}{Q_{sca}(x)^2} \sum_{k=1}^{+\infty} \left[\frac{k(k+2)}{k+1} \operatorname{Re}(a_k a_{k+1}^* + b_k b_{k+1}^*) + \frac{2k+1}{k(k+1)} \operatorname{Re}(a_k b_{k+1}^*) \right] \quad (2.13)$$

où les astérisques correspondent à des grandeurs complexes conjuguées.

Afin de travailler avec des propriétés isotropiques même pour un milieu qui diffuse de manière anisotrope, il est possible d'utiliser une technique appelée *isotropic scaling* en anglais, ou approximation de transport [40]. Dans le cadre de cette démarche, le milieu anisotrope est assimilé à un milieu fictif qui diffuse de manière isotrope, et dont les propriétés apparentes, appelées coefficient d'extinction pour le transport β_λ^{tr} et albedo pour le transport ω_λ^{tr} , peuvent se calculer par les relations suivantes :

$$\beta_\lambda^{tr} = \beta_\lambda(1 - g_\lambda \omega_\lambda) \quad (2.14)$$

$$\omega_\lambda^{tr} = \frac{\omega_\lambda(1 - g_\lambda)}{1 - g_\lambda \omega_\lambda} \quad (2.15)$$

où β_λ et ω_λ sont le coefficient d'extinction et l'albedo réels, et g_λ est le facteur d'asymétrie pour la diffusion.

Enguehard [37] a calculé les propriétés radiatives d'un ensemble de particules de silice, opacifiées et non opacifiées, à l'aide de la solution de Mie, afin d'estimer la conductivité radiative de Rosseland. Afin de tenir compte de l'anisotropie de la diffusion, le coefficient d'extinction pour le transport β_λ^{tr} , calculé par *isotropic scaling* (voir l'équation 2.14), a été utilisée. Les particules de silices sont de diamètre 10 nm, et leur fraction volumique est 10 %, la masse volumique de la matrice de silice est donc de l'ordre de $\rho = 250 \text{ kg/m}^3$ (masse volumique de la silice massive : $\rho = 2500 \text{ kg/m}^3$ d'après [22]). La conductivité radiative calculée est 6,6 mW/(m·K) à température ambiante pour une silice non opacifiée, avec 60 % du flux radiatif dans l'intervalle [3,4 - 5,6 μm]. Un bon opacifiant doit donc avoir une forte extinction autour de 4 μm .

Les propriétés radiatives de la silice précédemment décrite contenant des microparticules opacifiantes (diamètre 1 μm et fraction volumique 1 %) sont aussi calculées, avec deux matériaux pour les particules opacifiantes : silice amorphe et graphite. Les conductivités radiatives estimées sont respectivement 1,7 mW/(m·K) et 0,7 mW/(m·K). La dernière valeur est cohérente avec les mesures sur l'échantillon RUSIP19 de la Réf [30], qui est une silice précipitée à masse volumique élevée (182 kg/m^3) contenant du noir de carbone (fraction massique de 10 %), et dont la conductivité radiative a été mesurée à 0,7 mW/(m·K). Cependant, les conductivités radiatives de silices non opacifiées semblent surestimées dans les deux études citées ici, puisque les mesures donnent des valeurs bien plus basses : 1,4 mW/(m·K) pour l'échantillon 1 de la Réf [27], 2,1 mW/(m·K) pour l'échantillon de la Réf [30], 1,1 et 1,6 mW/(m·K) pour les échantillons de la Réf [22], et 3 mW/(m·K) pour l'échantillon 1 de la Réf [38] (voir Tableau 2.2).

Lallich *et al.* [21, 41] ont utilisé la théorie de Mie pour estimer les propriétés radiatives d'une poudre de silice pyrogénée non opacifiée : coefficient d'extinction et albedo pour le transport. L'échantillon de silice est assimilé à un nuage de particules diffusantes indépendantes et identiques. Ces résultats ont été comparés aux mesures des propriétés radiatives réalisées en parallèle. Le meilleur accord a été obtenu pour un diamètre de particule fixé à 40 nm (voir figure 2.5). Avec ces résultats, les auteurs ont montré que le comportement d'une

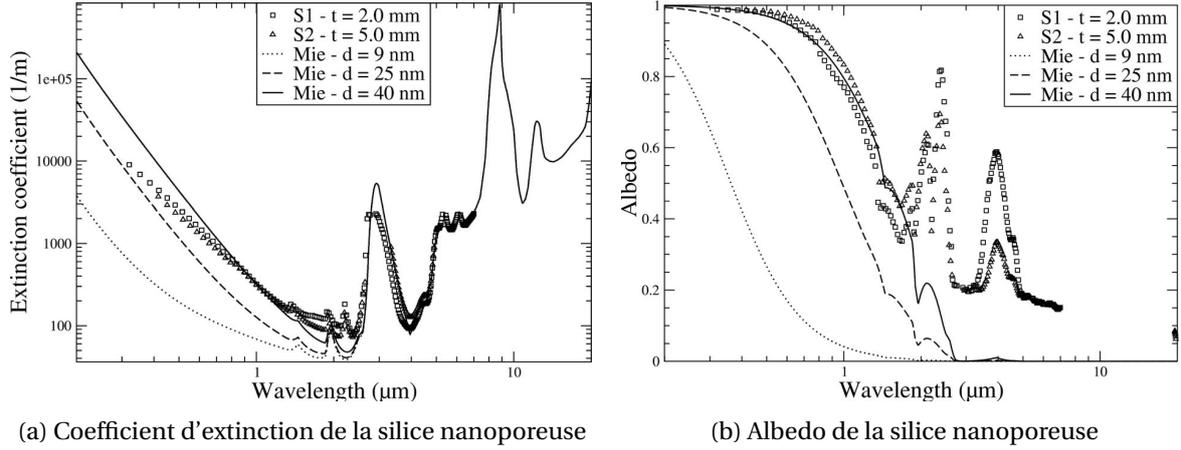


FIGURE 2.5 – Comparaison des spectres mesurés des propriétés radiatives (symboles) avec les spectres obtenus par la solution de Mie (lignes continues et pointillées) pour la silice pyrogénée Wacker HDK-T30 [21, 23, 41]

matrice de silice nanoporeuse est proche de celui d'un nuage de diffuseurs élémentaires représentatifs, qui seraient les agrégats obtenus lors de la fabrication de la silice (diamètre autour de 120 nm). En effet, la masse de silice contenue dans le diffuseur élémentaire représentatif, une sphère dense de diamètre 40 nm, est la même que dans un agrégat sphérique de diamètre 120 nm et de porosité 96 %, ce qui est proche de la porosité de la matrice de silice ($\approx 90\%$). Selon cette théorie, les diffuseurs élémentaires ne sont donc pas les nanoparticules de silice, mais les agrégats, représentés par des sphères denses homogènes contenant la même masse de silice, environ $1,5 \times 10^{-7}$ ng. Les auteurs considèrent cependant que l'accord entre les calculs issus de la solution de Mie et les résultats expérimentaux n'est pas satisfaisant pour le coefficient d'extinction lorsque $\lambda_w < 1 \mu\text{m}$ (voir figure 2.5a), et pour l'albedo lorsque $\lambda_w > 2 \mu\text{m}$ (voir figure 2.5b).

2.2.3.4 Modèle simplifié de microsphères creuses dans le domaine visible

Un modèle alternatif a été proposé par Dombrovsky *et al.* [42] pour la détermination des propriétés radiatives de transport des silices nanoporeuses non opacifiées. Les nanoparticules primaires de silice, de diamètre δ_p , n'existent pas sous forme isolée, elles sont rassemblées dans des agrégats stables ayant une longueur caractéristique δ_a . Ces agrégats sont assimilés à des microsphères creuses, ayant une paroi d'épaisseur δ_p , un rayon égal à $\delta_s = \delta_a / (2\pi)$, et une porosité égale à $\varepsilon_s = (1 - \delta_p / \delta_s)^3$. Le coefficient de diffusion pour le transport σ_λ^{tr} (*isotropic scaling*) peut être calculé à partir des équations de l'approximation de Rayleigh pour les particules sphériques creuses :

$$\sigma_\lambda^{tr} = 0,75 \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_s} \frac{8}{3\delta_s} x^4 \left| \frac{m_r^2 - K_1}{m_r^2 + 2K_1} \right|^2 \quad (2.16)$$

$$K_1 = \frac{1 + (\delta_p / \delta_s)^3 K_2}{1 - 2(\delta_p / \delta_s)^3 K_2} \quad (2.17)$$

$$K_2 = \frac{m_r^2 - 1}{1 + 2m_r^2} \quad (2.18)$$

où le paramètre de taille x est calculé à partir du rayon des microsphères : $x = 2\pi\delta_s / \lambda_w$.

Comme on peut le voir sur la figure 2.6, cette méthode donne des valeurs très proches des résultats expérimentaux dans le domaine [0,25 - 1,4 μm], où une diffusion relativement importante peut être observée.

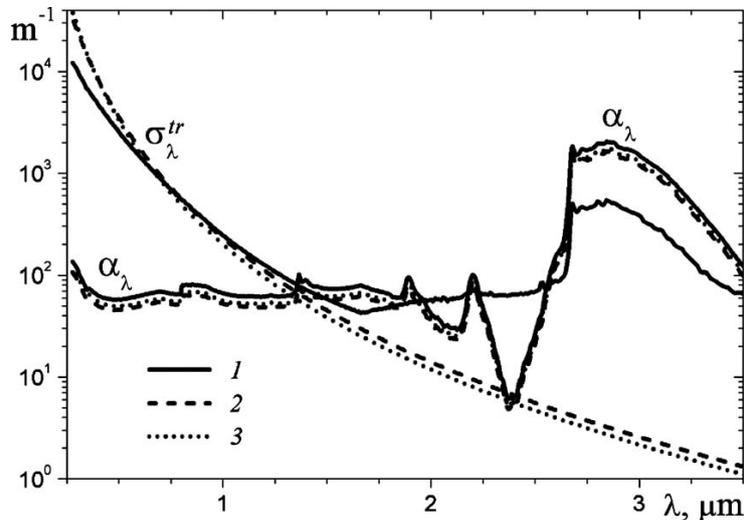


FIGURE 2.6 – Spectres du coefficient d'absorption α_λ et du coefficient de diffusion pour le transport σ_λ^{tr} d'une poudre de silice pyrogénée, à partir (1) de données expérimentales, (2) d'un modèle détaillé des agrégats de nanoparticules basé sur l'approximation DDA [21, 41], et (3) d'un modèle simplifié de microsphères creuses [42]

Pour cette gamme de longueurs d'onde, Lallich *et al.* [21, 41] ont proposé une autre méthode basée sur la technique dite de l'approximation dipolaire discrète (*DDA* en anglais), qui tient compte de l'exacte géométrie des agrégats, pour le calcul des propriétés radiatives de transport des silices nanoporeuses. Le modèle des microsphères creuses est une méthode simplifiée comparativement à la DDA, mais elle donne d'aussi bons résultats dans le domaine visible (voir figure 2.6). En revanche, pour des longueurs d'onde plus élevées, entre 1,4 et 7 μm , aucune des deux méthodes n'est capable de reproduire le comportement expérimental de la diffusion, en particulier les pics corrélés d'absorption et de diffusion (voir figure 2.7).

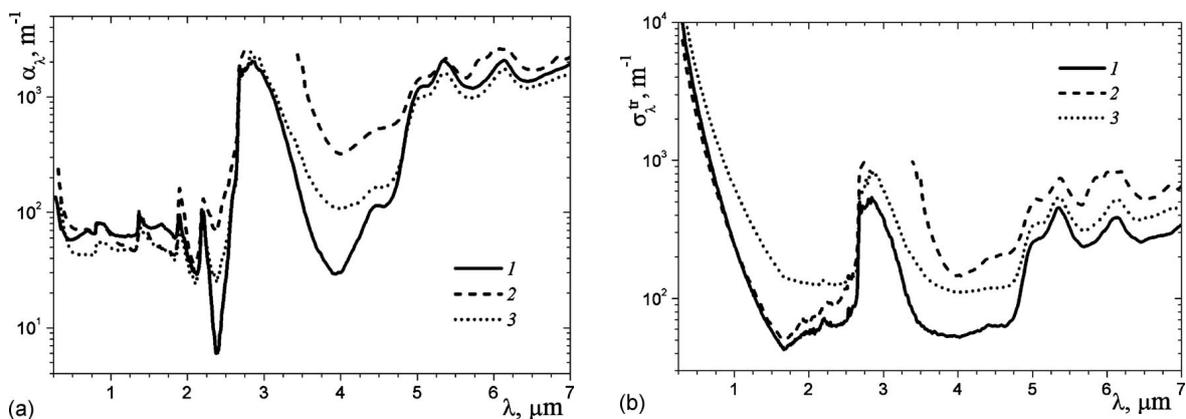


FIGURE 2.7 – Spectres expérimentaux (a) du coefficient d'absorption α_λ et (b) du coefficient de diffusion pour le transport σ_λ^{tr} de trois échantillons de poudre de silice pyrogénée : (1) Wacker HDK-T30, (2) Aerosil COK84, (3) Cab-O-Sil EH5 [42]

2.2.3.5 Effet de « diffusion par absorption » dans le proche infrarouge

Afin d'expliquer le comportement inhabituel de la diffusion dans le proche infrarouge, en particulier les pics importants observables à 2,9 / 5,3 / 6,1 μm (voir figure 2.7), Dombrovsky *et al.* [42] ont proposé une explication physique basée sur l'effet de « diffusion par absorption ». Cette explication repose sur l'hypothèse qu'une substance absorbante n'est pas distribuée uniformément dans la matrice de silice faiblement absorbante, mais est concentrée en régions de taille micrométriques, appelées quasi-particules. La solution de Mie appliquée à ces quasi-particules, probablement constituées de groupements silanol, permet de reproduire numériquement un comportement de diffusion similaire à celui observé sur les résultats expérimentaux, avec des pics d'absorption et de diffusion corrélés. L'explication physique est que l'absorption locale dans ces quasi-particules engendre la déformation du front d'onde. Le comportement diffusif des silices dans le proche infrarouge est donc attribué à cet effet de « diffusion par absorption » par les auteurs.

2.2.3.6 Transfert radiatif – Synthèse

Plusieurs approches basées sur la modélisation numérique de la diffusion engendrée par les nanoparticules de silice ou par leurs agrégats ont été développées afin de calculer les spectres des propriétés radiatives des matrices de silice nanoporeuse, opacifiée ou non opacifiée. Aucun des modèles présentés n'est capable de reproduire avec précision les spectres expérimentaux obtenus sur les silices non opacifiées sur l'ensemble du spectre visible et infra-rouge. Sur des intervalles réduits, il est néanmoins possible de trouver des modèles fiables, permettant soit de retrouver les propriétés mesurées expérimentalement (modèle des microsphères creuses dans le visible), soit d'expliquer l'allure des spectres (effet de diffusion par absorption dans le proche infrarouge). Les calculs réalisés grâce à la solution de Mie sur une matrice de silice de masse volumique $\rho_{app} = 250 \text{ kg/m}^3$ opacifiée au carbone donnent néanmoins une propriété macroscopique très proche des résultats expérimentaux ($\lambda_{rad} = 0,7 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

L'approche macroscopique proposée par l'approximation de Rosseland permet d'identifier à partir de résultats expérimentaux la conductivité thermique radiative, de l'ordre de $0,7 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour une silice pyrogénée ou pyrogénée de densité $\rho \approx 180 \text{ kg/m}^3$ opacifiée au noir de carbone. La réduction du transfert radiatif nécessaire à la performance des PIV impose l'utilisation d'opacifiants pour obtenir une conductivité radiative inférieure à $1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Pour l'optimisation de la performance des PIV, l'enjeu se porte donc en priorité sur la modélisation des propriétés radiatives des silices opacifiées.

2.2.4 Transfert conductif dans la matrice solide sèche

2.2.4.1 Modèle de diffusion de phonons dans un aérogel monolithique

Selon le modèle de diffusion de phonons utilisé par Fricke *et al.* [24], la conductivité thermique de la silice non poreuse (index *sil*) et de la matrice solide d'un aérogel monolithique (index *sol*) peuvent respectivement s'exprimer :

$$\lambda_{sil} = \frac{1}{3} \rho_{sil} \mathcal{C}_{sil} L_{sil} v_{sil} \quad (2.19)$$

$$\lambda_{sol} = \frac{1}{3} \rho_{sol} \mathcal{C}_{sol} L_{sol} v_{sol} \quad (2.20)$$

ρ_{sil} et ρ_{sol} sont les masses volumiques des silices compactes et poreuses ($\rho_{sol}/\rho_{sil} = 1 - \varepsilon$ avec ε la porosité de l'aérogel).

$\mathcal{C}_{sil} = \mathcal{C}_{sol}$ est la capacité thermique massique de la silice

L_{sil} et L_{sol} sont les libres parcours moyens des phonons (de l'ordre du nm) dans la silice respectivement compacte et poreuse. Les auteurs posent comme hypothèse l'égalité $L_{sil} = L_{sol}$, ce qui leur permet de combiner ces deux équations. C'est une hypothèse extrêmement forte, compte tenu que dans la silice nanostructurée, la taille caractéristique des microstructures est la dizaine de nanomètre, ce qui est proche du libre parcours moyen des phonons.

v_{sil} et v_{sol} sont les vitesses des phonons dans les silices compactes et poreuses, assimilées aux vitesses du son dans ces matériaux.

On en déduit, en combinant les équations 2.19 et 2.20 :

$$\lambda_{sol} = \frac{\rho_{sol} v_{sol}}{\rho_{sil} v_{sil}} \lambda_{sil} \quad (2.21)$$

Les fourchettes des valeurs usuelles pour les propriétés de la silice compacte sont résumées dans le Tableau 2.3. La densité de la silice nanoporeuse dépend de la fabrication, et plus particulièrement de la pression appliquée lors du compactage pour les silices granulaires. Gross et Fricke [43] ont mesuré la relation entre vitesse du son et densité de l'aérogel. Pour une masse volumique entre 50 et 300 kg/m³, les vitesses sont entre 140 et 340 m/s, ce qui donne une conductivité solide entre 0,8 et 12 mW/(m·K).

Masse volumique [kg/m ³]	Vitesse du son [m/s]	Conductivité thermique [W/(m·K)]
2200 - 2500	5000 - 5900	0,8 - 1,34

TABLE 2.3 – Propriétés physiques de la silice compacte à 300 K

Il n'y a pas de validation expérimentale rigoureuse de ce modèle, puisque les mesures de conductivité thermique et de vitesse du son sur une même silice nanoporeuse sont absentes de la littérature. Les valeurs de conductivité thermique de conduction solide λ_{sol} mesurées sur différents échantillons de silice nanoporeuse sont listées dans le tableau 2.4. Les mesures ont été réalisées sous vide, la contribution radiative étant calculée généralement par l'approximation de Rosseland et déduite de la conductivité totale afin d'avoir la conductivité de conduction solide. La comparaison entre les résultats issus des corrélations empiriques de Gross et Fricke [43] pour la vitesse du son et ces mesures donne un ordre de grandeur correct mais ne donne pas de résultat avec une précision satisfaisante (erreur de 10 à 50 %).

2.2.4.2 Aérogel granulaire

Le conditionnement granulaire des aérogels facilite notamment la fabrication de PIV de différentes tailles sans les risques de fracture dus à la fragilité des aérogels monolithiques.

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Référence	Échantillon	Silice ^a	Opacifiant ^b	ρ_{app} [kg/m ³]	T_{meas} [K]	λ_{sol} [$\frac{mW}{m.K}$]
Scheuerpflug <i>et al.</i> [25]	1	a.m.	non	71	300	3,6
	2	a.m.	non	124	300	6,4
	3	a.m.	non	235	300	10,3
	4	a.m.	non	262	300	12,2
Scheuerpflug <i>et al.</i> [26]		a.m.	non	171	300	5,5
Rettelbach <i>et al.</i> [27]	#1	100 % a.g.	0 %	150	275	2,3
	#2	95 % a.g.	5 % n.c.	140	275	2,1
	#3	90 % a.g.	10 % n.c.	125	275	2,1
	#4	85 % a.g.	15 % n.c.	120-125	275	1,8
	#5	90 % a.g.	10 % n.c.	118-123	275	1,8
Caps et Fricke [30]	SIP	100 % pr.	0 %	180	293	2,1
	ILSIP28	80 % pr.	20 % FeTiO ₃	213	293	2
	RUSIP19	90 % pr.	10 % n.c.	182	293	1,8
	FESIP28	80 % pr.	20 % Fe ₃ O ₄	202	293	2,2
	FESIP37	70 % pr.	30 % Fe ₃ O ₄	253	293	2
	SICSIP28	80 % pr.	20 % SiC	232	293	1,8
	MICRO	70 % py.	30 % TiO ₂	240	293	3,7
	AP01	90 % a.g.	10 % n.c.	166	293	2,0
Caps <i>et al.</i> [31]		py.	SiC	163	283	2,9
Quénard et Sallée [22]	SIL 1	py.	non	192 ± 4	296	2,7
	SIL 2	py.	non	162 ± 4	296	3,2
Schwab <i>et al.</i> [32]		py.	oui	170	283	4,2 ^c
Heinemann [34]		py.	oui	170	293	4,4 ^c
Spagnol <i>et al.</i> [38]	1	a.m.	non	110	307	5

a. a.m. = aérogel monolithique ; a.g. = aérogel granulaire ; pr. = silice précipitée ; py. = silice pyrogénée

b. n.c. = noir de carbone

c. contributions conjointes du transfert radiatif et du transfert conductif

TABLE 2.4 – Propriétés thermiques de conduction solide de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1)

Les contacts ponctuels entre les grains de ce type d'aérogel sont le siège de résistances thermiques de contact. Un modèle a été développé par Kaganer [44] puis repris par Fricke *et al.* [24] et Rettelbach *et al.* [27]. Ce modèle détermine un coefficient de réduction de la conductivité thermique de la silice $z_{pwd} = \lambda_{sol,pwd} / \lambda_{sol,mono}$ en fonction de la porosité du milieu granulaire et des propriétés mécaniques de l'aérogel (module d'Young, coefficient de Poisson). Le coefficient est évalué $z_{pwd} \approx 0,5$ dans des conditions standards (pression externe 1 bar) par Fricke *et al.* [24].

2.2.4.3 Modélisation empirique

Scheuerpflug *et al.* [25, 26] ont mesuré la conductivité solide $\lambda_{sol}(T)$ de quatre échantillons d'aérogel de silice monolithique ayant une masse volumique entre 71 et 262 kg/m³, à des températures allant de 100 à 330 K. Un système de plaques gardées cryogéniques sous vide a été utilisé pour les mesures. La conductivité solide a été obtenue en déduisant la contribution radiative de la conductivité totale mesurée sous vide. Pour le calcul du transfert radiatif, l'approximation de Rosseland a été utilisée avec un coefficient d'extinction pour le transport $E(T)$ déduit de la mesure du spectre de β_{λ}^{TR} . Les auteurs ont constaté que la dépendance en température des aérogels est la même que celle de la silice vitreuse pour ces quatre échantillons. Cette dépendance en température de λ_{sol} est ainsi exprimée :

$$\lambda_{sol}(T) = r \lambda_{sil}(T) \quad (2.22)$$

$$\lambda_{sol}(T) = r[-8,5 \times 10^{-12} T^4 + 2,1 \times 10^{-8} T^3 - 1,95 \times 10^{-5} T^2 + 0,00883 T] \quad (2.23)$$

La dépendance en température ci-dessus est donnée par Caps *et al.* [31]. Une autre expression de $\lambda_{sil}(T)$ est donnée par Kamiuto [45] :

$$\lambda_{sil}(T) = -4,22 \times 10^{-6} T^2 + 4,3633 \times 10^{-3} T + 0,442 \quad (2.24)$$

Les coefficients r mesurés par Scheuerpflug *et al.* vont de 0,0025 à 0,009 selon la densité de l'aérogel (voir Tableau 2.5). Il est pertinent d'étudier la relation entre le coefficient r et la réduction de masse volumique de l'aérogel (par la porosité massique de l'aérogel ε). La porosité massique est définie de la manière suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{sol}}{\rho_{sil}} \quad (2.25)$$

On peut introduire le coefficient r' :

$$r = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{sil}} r' = (1 - \varepsilon) r' \quad (2.26)$$

Ce qui aboutit à l'équation :

$$\lambda_{sol}(T) = (1 - \varepsilon) r' \lambda_{sil}(T) \quad (2.27)$$

Échantillon	ρ_{app} [kg/m ³]	r mesuré [adim]	r' mesuré [adim]	r' estimé par Kamiuto	Erreur [%]
1	71	0,0026	0,082	0,080	-2,3
2	124	0,0047	0,083	0,073	-12,7
3	235	0,0075	0,070	0,061	-12,8
4	262	0,0088	0,074	0,059	-19,9

TABLE 2.5 – Coefficients r' issus des mesures de Scheuerpflug *et al.* [25] et estimés par le modèle de Kamiuto

Le coefficient r' est compris entre 0,070 et 0,083 sur les quatre échantillons mesurés (en prenant $\rho_{sil} = 2200 \text{ kg/m}^3$). Deux choses sont remarquables. D'une part la porosité seule n'explique pas toute la réduction de conductivité thermique, puisqu'elle est plus de dix fois supérieure à la réduction de masse volumique. La tortuosité de la matrice de silice, composée de longues chaînes de grains de silices, ainsi que les phénomènes de constriction à chaque interface entre les grains, entre les chaînes de grains et entre les agrégats de chaînes de grains, sont vraisemblablement responsables de cette forte réduction de conductivité thermique. D'autre part, le coefficient r' varie peu : il n'y a que 20 % de variation alors que la masse volumique est multipliée par 3,7. Les phénomènes responsables de cette réduction supplémentaire sont donc proportionnellement comparables quelle que soit la densité.

Caps *et al.* [31] étendent ce modèle aux silices pyrogénées granulaires, et mesurent $r = 0,0021$ pour une silice granulaire de masse volumique 163 kg/m^3 , soit $r' = 0,028$. Cette valeur

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

est légèrement inférieure à la moitié de la valeur moyenne trouvée pour un aérogel monolithique ($r' \approx 0,075$). Cela valide l'ordre de grandeur du coefficient $z_{pwd} = \frac{\lambda_{sol,pwd}}{\lambda_{sol,mono}} = \frac{r_{pwd}}{r_{mono}} = \frac{r'_{pwd}}{r'_{mono}} \approx 0,5$ déterminé dans le paragraphe 2.2.4.2.

2.2.4.4 Modèle de Kamiuto

Kamiuto [45] propose la formulation suivante :

$$\lambda_{sol}(T) = (1 - \varepsilon) \exp(- (9,298 - 6,91\varepsilon)\varepsilon) \lambda_{sil}(T) \quad (2.28)$$

Cette équation est équivalente à l'équation 2.27 avec $r' = \exp(- (9,298 - 6,91\varepsilon)\varepsilon)$. Cela permet de tester ce modèle sur les mesures de Scheuerpflug *et al.* [25]. Les résultats de cette comparaison sont exposés dans le Tableau 2.5. Cette estimation est meilleure que la méthode des phonons (voir équation 2.21), mais se dégrade lorsque la densité augmente.

2.2.4.5 Description géométrique et résolution du problème de conduction thermique

Plusieurs études, basées sur une description géométrique de la structure du matériau de cœur et sur la résolution du problème de conduction thermique, ont été menées dans l'optique de calculer la conductivité solide apparente. La géométrie utilisée est soit une structure régulière [39, 46–49], soit une structure aléatoire plus réaliste, obtenue par un algorithme d'agrégation amas-amas limité par diffusion (acronyme anglais DLCCA) [47–49]. Une fois la géométrie décrite, la Loi de Fourier pour la conduction solide est utilisée avec la conductivité thermique de la silice amorphe dense $\lambda_{sil} = 1 - 1,3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ là où la silice est présente. Le transfert conductif total, et la conductivité apparente de conduction solide, sont alors calculés.

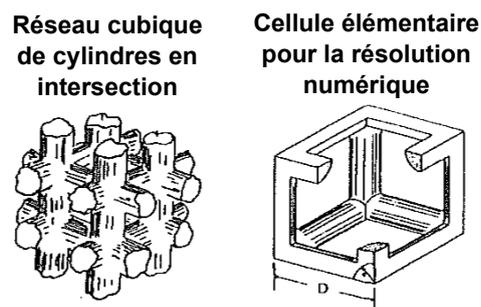


FIGURE 2.8 – Géométrie 3D : réseau cubique de cylindres en intersection, utilisé pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Zeng *et al.* [46]

Réf [46] Sur un réseau cubique 3D de cylindres en intersection (voir figure 2.8, diamètre des cylindres 2,59 nm, écartement 14,77 nm), la valeur de la conductivité de la silice utilisée pour la simulation doit être divisée par 10 ($\lambda_{sol} = 0,13 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) pour que la valeur calculée corresponde à la valeur expérimentale $\lambda_{cop} = 4,5 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$ à 2 mbar (aérogel de porosité $\varepsilon = 94\%$). De manière évidente, la tortuosité n'est pas prise en compte ici, ce qui explique au moins en partie la nécessité d'abaisser la conductivité de la silice.

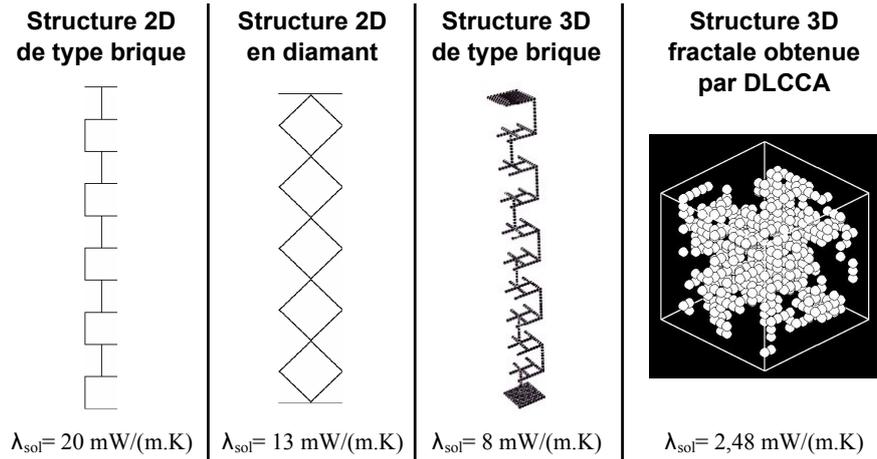


FIGURE 2.9 – Géométries utilisées pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Rochais *et al.* [47]

Réf [47] Pour trois géométries régulières avec une porosité de 95 %, une structure de brique 2D, une structure 2D “en diamant”, et une structure de brique 3D (voir figure 2.9), les conductivités solides calculées sont respectivement $\lambda_{sol} = 20, 13$ et $8 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, qui sont ici aussi des valeurs largement surestimées, à cause des géométries trop simplifiées. Pour des simulations en régime permanent et en régime transitoire sur une structure 3D obtenue par DLCCA (voir figure 2.9), plus représentative de la géométrie réelle (dimension fractale environ 1,8, porosité environ 98,5 %), la valeur obtenue est $\lambda_{sol} = 2,48 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, ce qui est en accord avec les données expérimentales de la littérature, mais pour une porosité un peu plus élevée que la porosité réelle des échantillons testés (voir Tableau 2.4).

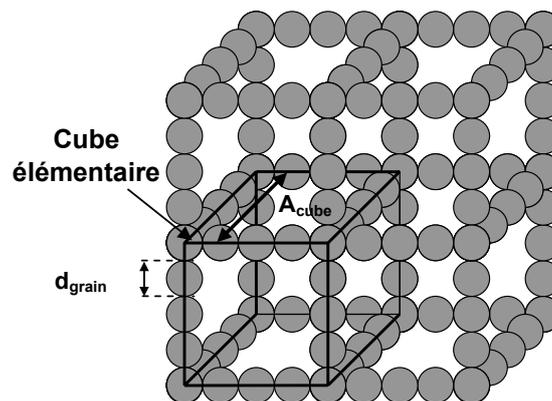


FIGURE 2.10 – Géométrie 3D : réseau cubique de chaînes de sphère, utilisé pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Coquard et Quénard [39]

Réf [39] La conductivité apparente d’un réseau cubique 3D de chaînes de sphères (voir figure 2.10, diamètre des particules 10 nm) est estimée à une valeur environ $5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ plus grande que les résultats expérimentaux à 10 mbar et 1 bar. En effet, les valeurs expérimentales sont respectivement $\lambda_{sol} \approx 5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ et $\approx 20 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour deux silices opacifiées de masse volumique $\rho_{app} = 160 \text{ kg}/\text{m}^3$, et les valeurs estimées par le modèle sont respectivement $\lambda_{sol} \approx 10 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ et $\approx 25 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

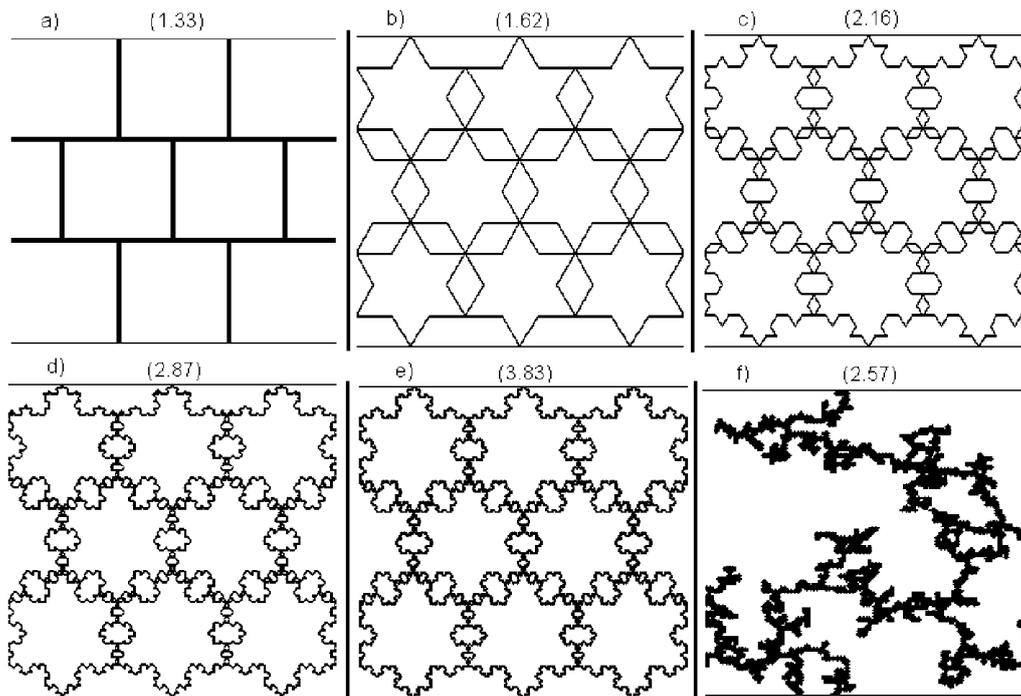


FIGURE 2.11 – Géométries 2D utilisées pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Spagnol *et al.* [48] : a) mur de briques, b) structure périodique de flocons de Von Kosh d'ordre 1, c) idem ordre 2, d) idem ordre 3, e) idem ordre 4, f) géométrie aléatoire obtenue par DLCCA (les valeurs entre parenthèses sont les dimensions fractales)

Réf [48, 49] Plusieurs géométries 2D, régulières ou aléatoires et de dimension fractale différente, ont été utilisées pour le calcul de λ_{cop} (voir figure 2.11). La conductivité apparente calculée pour une structure de briques 2D est environ 25 % plus élevée que pour une structure périodique 2D de flocons de Von Kosh (ordre 1) de masse volumique équivalente. Parmi les structures régulières testées, les flocons de Von Kosh d'ordre 3 ou 4 ont la conductivité apparente la plus basse sous vide : $\lambda_{cop} \approx 8 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour une masse volumique $\rho_{app} = 165 \text{ kg}/\text{m}^3$. Cela reste plus élevé que les valeurs expérimentales. Différentes géométries 2D obtenues par DLCCA sont testées, $\lambda_{cop} = 9 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ est la valeur obtenue la plus basse. Elle correspond à une tortuosité 2.57 et à une masse volumique de $\rho_{app} = 406 \text{ kg}/\text{m}^3$, ce qui est bien plus élevé que l'ensemble des valeurs mesurées sur les échantillons dans la littérature (typiquement entre 100 et $250 \text{ kg}/\text{m}^3$, voir Tableau 2.4)

2.2.4.6 Transfert de conduction solide – Synthèse

La proportionnalité entre conductivité des silices nanoporeuses et de la silice vitreuse lorsque la température varie est le point commun à tous les modèles. Différents moyens pour déterminer le coefficient de proportionnalité sont mis en œuvre : le modèle de diffusion de phonons se montre peu précis (et présente l'inconvénient de nécessiter une mesure acoustique), la formule de Kamiuto [45] (équation 2.28) se révèle plus fiable, et la résolution numérique de la loi de Fourier par méthode des éléments finis se montre extrêmement sensible à la géométrie utilisée pour décrire la matrice de silice. Les géométries aléatoires 3D produites par un algorithme de type DLCCA semble la seule voie permettant d'obtenir des valeurs aussi faibles que les valeurs expérimentales pour λ_{sol} .

L'existence de plusieurs formes de silice nanoporeuse, aérogels monolithiques, granulaires, et poudres de silice (pyrogénées ou précipitées), complique en outre la compréhension des phénomènes physiques. Il y a dans le cas des silices nanostructurées granulaires trois volumes poreux : les mésopores présents dans les particules de silices, les macropores entre les différentes particules, et le volume total des pores qui est la réunion des deux volumes précédents. Les porosités ne sont pas les mêmes selon le volume poreux dont on parle, seul le troisième correspond à la porosité apparente du matériau. Ces échelles ne sont pas toujours clairement différenciées dans la littérature.

Une approche pragmatique consiste à mesurer directement la conductivité de la silice sous vide, par boîte chaude gardée par exemple. A partir de mesures faites à différentes températures, les contributions du transfert radiatif et du transfert conductif solide peuvent être séparées, puisque leur dépendance en température est différente. Le Tableau 2.4 donne les conductivités apparentes de conduction solide λ_{sol} mesurées sur différents échantillons, à la température T_{meas} . Elles sont de l'ordre de 2 mW/(m·K) pour les silices précipitées ou pour les aérogels granulaires, de 3 mW/(m·K) pour les silices pyrogénées, et entre 5 et 12 mW/(m·K) pour les aérogels monolithiques. Pour les silices pyrogénées étudiées par Schwab *et al.* [32] et Heinemann [33, 34], la conductivité sous vide a été mesurée sans séparer les composantes de conduction solide et de transfert radiatif. C'est cette valeur totale qui est donnée dans le Tableau 2.4.

2.2.5 Transfert gazeux

Du fait de la porosité élevée des silices nanoporeuses, de l'ordre de 90 %, le gaz présent dans le volume poreux joue un rôle primordial dans la conductivité thermique totale, et ce rôle est très fortement dépendant de la pression. La plupart des études s'intéressent à l'influence de la pression d'air dans ces matrices nanoporeuses sans prendre en compte la composition gazeuse exacte de l'air sec. En effet, la conductivité thermique des deux composants principaux de l'air, diazote et dioxygène, est très proche dans la gamme de température allant de 250 à 350 K (la différence est inférieure à 5 %). L'influence des variations de la concentration respective de ces deux gaz, à température et pression fixées, peut donc être négligée. La vapeur d'eau joue par contre un rôle particulier, qui sera étudié dans une partie distincte, à la suite de celle-ci.

2.2.5.1 Confinement et porosité

Le nombre de Knudsen est un nombre adimensionnel défini par :

$$Kn = \frac{L}{\delta} \quad (2.29)$$

où L est le libre parcours moyen des molécules et δ la taille caractéristique du milieu (diamètre des pores dans le cas d'un gaz confiné en milieu poreux). La physique des milieux continus (loi de Fourier, équation de Navier-Stokes...) a été développée et n'est applicable que dans les milieux où le nombre de Knudsen est petit devant 1 : $Kn \ll 1$. Le libre parcours moyen de collision des molécules d'un gaz non confiné est donné par :

$$L = \frac{\kappa_b T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p} \quad (2.30)$$

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Dans les conditions atmosphériques standards (300 K et 1 bar), on a pour l'air $L \approx 70$ nm, donc Kn est proche de 1 dans les silices dont la taille caractéristique de la microstructure est autour de 100 nm. Si l'on abaisse la pression, on augmente L et donc le nombre de Knudsen. On ne peut donc plus appliquer les lois classiques de la mécanique des fluides dans un milieu nanoporeux en dépression gazeuse.

Le nombre de Rayleigh est un nombre adimensionnel défini, pour la convection naturelle dans un pore, par l'équation :

$$Ra_\delta = \frac{g\beta\Delta T}{\alpha\nu}\delta^3 \quad (2.31)$$

ou g est l'accélération due à la gravité, β est le coefficient de dilatation thermique volumétrique à pression constante ($\beta = 1/T$ pour un gaz), ΔT est la différence de température entre les deux extrémités d'un pore, δ est la taille caractéristique de pore, α est la diffusivité thermique du gaz et ν la viscosité cinématique.

Si l'on calcule le nombre de Rayleigh (même si cela a peu de sens puisque $Kn \approx 1$), pour un pore de 100 nm et un gradient thermique de 1000 K/m, soit un écart de température de 10^{-4} K aux parois de ce pore, on trouve $Ra \approx 10^{-17}$. Or le transfert thermique par convection naturelle n'apparaît pour un Rayleigh supérieur à 2000 pour ce type de configuration. On est donc très loin de ces conditions. Sans utiliser ce nombre, le libre parcours moyen des molécules étant de l'ordre du diamètre des pores, il ne peut y avoir à proprement parler de convection dans un pore puisque l'agitation moléculaire seule permet à la molécule d'occuper tout l'espace du pore.

En réalité le confinement du gaz dans des pores à l'échelle micrométrique réduit considérablement la conductivité gazeuse. Il est possible de calculer une conductivité apparente du gaz seul λ'_g à partir de différentes formules listées ci après. En toute rigueur, le gaz n'occupant que le volume poreux et pas le volume total, la participation gazeuse λ_g à la conductivité totale apparente du matériau de cœur n'est pas égale à la conductivité thermique du gaz seul dans son état, puisque le gaz n'occupe pas 100 % du volume dans le PIV. La contribution λ'_g est proportionnelle à la fraction volumique occupée par le gaz, c'est-à-dire à la porosité ε [22] :

$$\lambda_g = \varepsilon\lambda'_g \quad (2.32)$$

Les silices nanoporeuses ayant une porosité très élevée, de l'ordre de 95 %, la plupart des auteurs assimilent λ_g à λ'_g , considérant que $\varepsilon \approx 1$.

2.2.5.2 Relation de Knudsen

Une relation pour estimer la conductivité apparente d'un gaz confiné λ'_g , parfois appelée relation de Knudsen, a été donnée par Kaganer [44] puis reprise par la plupart des modèles [29, 36, 39, 47] :

$$\lambda'_g = \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + 2\beta Kn} \quad (2.33)$$

2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

λ_g^0 est la conductivité thermique de l'air non confiné, et $\beta = \frac{2K_g(2-\omega)}{\omega(K_g+1)}$ est un coefficient adimensionnel avec ω coefficient d'accomodation et K coefficient spécifique au gaz ($\beta \approx 3$ d'après [29], $\beta \approx 1,6$ d'après [36] et $\beta \approx 1,5$ d'après [39]). L'effet de Knudsen réduit considérablement la conductivité gazeuse dans un milieu fortement confiné, c'est-à-dire lorsque l'on s'éloigne de la condition $Kn \ll 1$. On déduit de l'expression du libre parcours moyen vue précédemment :

$$\lambda'_g = \frac{\lambda_g^0}{1 + \sqrt{2}\beta \frac{\kappa_b T}{\pi \delta d_g^2 p}} \quad (2.34)$$

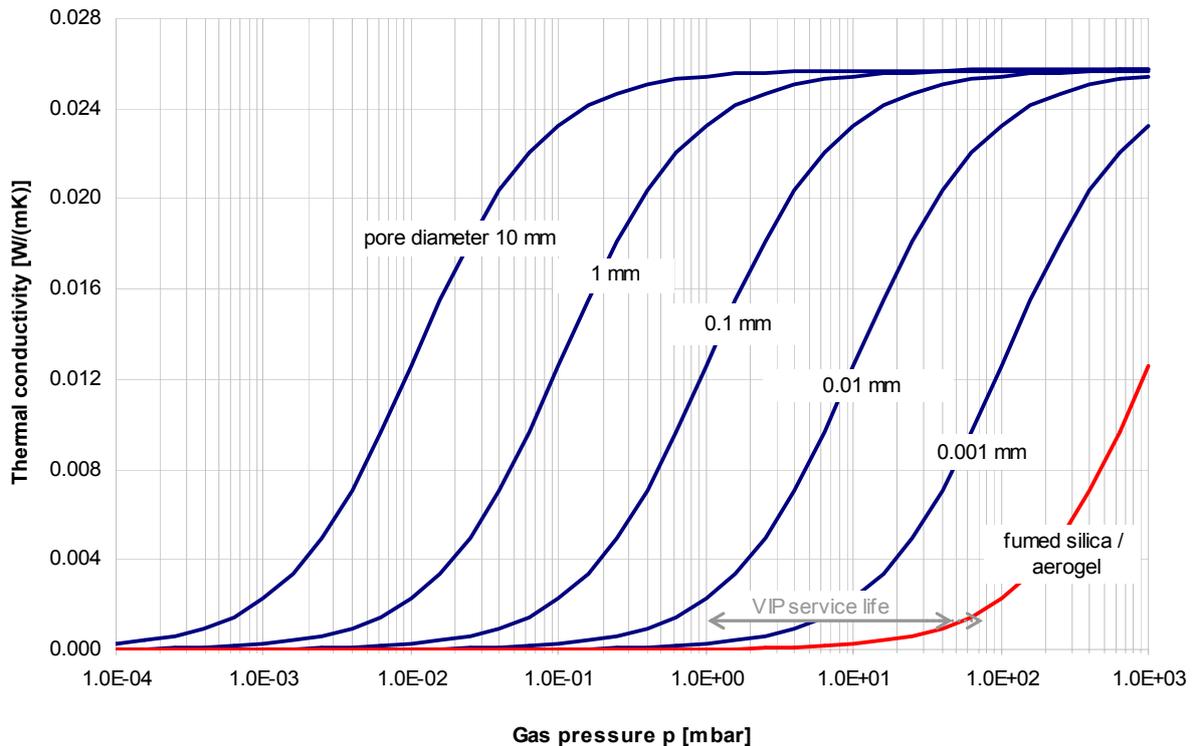


FIGURE 2.12 – Conductivité thermique d'un matériau poreux en fonction de la taille de pore et de la pression gazeuse [10]

Les paramètres sur lesquels il est possible d'intervenir pour baisser cette conductivité gazeuse sont la taille caractéristique du milieu δ d'une part, ce qui justifie l'emploi de matériaux nanostructurés dans les super-isolants sous vide ainsi que dans les super-isolants à pression atmosphérique (SIPA), et la pression gazeuse interne p d'autre part, ce qui justifie l'emploi du vide pour augmenter le pouvoir isolant (voir Figure 2.12). L'effet de Knudsen est à la base de la performance des PIV.

La conductivité apparente de différents matériaux poreux en fonction de la pression a été mesurée et reportée sur la Figure 2.13. Cette figure illustre bien la variation de conductivité thermique selon la pression interne et selon l'échelle de la microstructure du matériau. En théorie, tous les matériaux poreux sont utilisables pour la réalisation de PIV, car leur conductivité thermique pour une pression inférieure à 0,1 mbar se situe entre 2 et 6W/(m.K) quel que soit le matériau. En terme de performance instantanée, les laines minérales semblent les plus performantes. Mais pour les PIV utilisés comme isolation thermique dans le bâtiment,

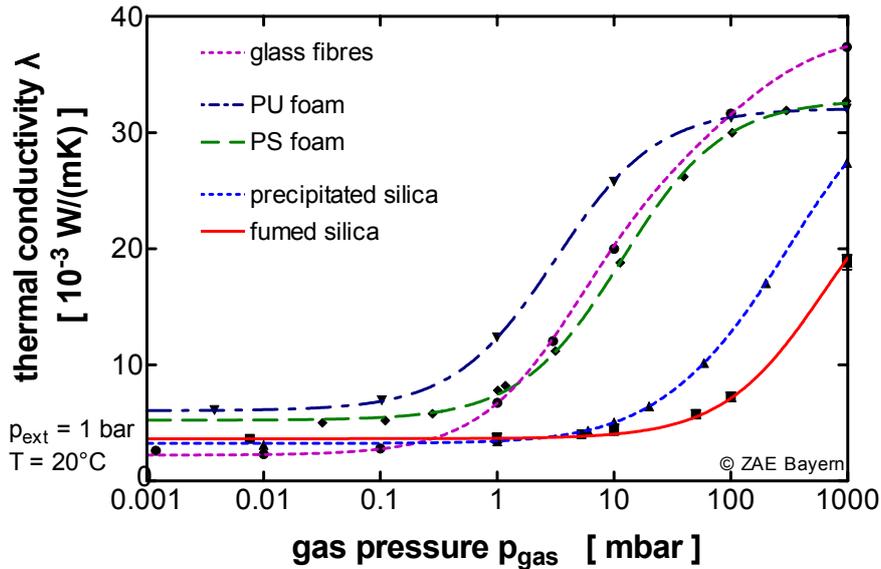


FIGURE 2.13 – Conductivité thermique gazeuse de différents matériaux poreux en fonction de la pression interne [10]

le problème de la durabilité est crucial, puisque la performance doit durer sur les dizaines d’années d’utilisation du bâtiment, malgré une remontée en pression due à la perméation inévitable des gaz atmosphériques à travers l’enveloppe barrière. Pour une pression initiale de 0,1 mbar, la marge de remontée de pression est inférieure à 1 mbar pour les matériaux macroporeux : au-delà de cette limite la conductivité thermique augmente de manière sensible. En revanche pour les silices nanostructurées, une remontée en pression de 10 à 50 mbar (selon la nature de la silice) est possible sans que la conductivité gazeuse ne soit modifiée de manière trop importante. Les poudres de silice précipitées ou pyrogénées constituent donc des matériaux pertinents pour les super isolants sous vide, puisqu’elles sont bien plus tolérantes à une remontée en pression du matériau de cœur.

2.2.5.3 Autres modèles physiques pour la conductivité gazeuse

Deux autres modèles physiques ont été développés. Le premier par Bourret [50] :

$$\lambda'_g = \frac{\lambda_g^0}{1 + \frac{\lambda_g^0}{\delta p} \sqrt{\frac{\pi M T}{2R}}} \quad (2.35)$$

M est la masse molaire du gaz et R la constante des gaz parfaits. Les formules 2.34 et 2.35 sont très semblables.

Le deuxième modèle, exprimé ici en application numérique pour l’air, est issu de Zeng *et al.* [51] :

$$\lambda'_g = \frac{60,22 p \sqrt{T} \varepsilon}{\frac{0,25 S_s \rho_{app}}{\varepsilon} + \frac{4,01 \times 10^4 p}{T}} \quad (2.36)$$

ε , S_s , et ρ_{app} sont respectivement la porosité, la surface spécifique et la masse volumique apparente.

Lallich [23] a comparé dans sa thèse les prédictions de ces trois modèles (équations 2.33, 2.35 et 2.36) quant à l'évolution de la conductivité gazeuse en fonction de la pression. Les courbes $\lambda'_g = f(p)$ sont semblables, à un facteur multiplicatif près, lorsque la pression est en dessous de 1 bar. Le modèle de Bourret donne une conductivité supérieure de 25 % à celle donnée par la relation de Knudsen, celui de Zeng et al. inférieure de 30 % environ à la relation de Knudsen.

2.2.5.4 Pression caractéristique $p_{1/2}$ et modèle empirique

Les équations 2.34 et 2.35 pouvant se mettre sous la forme $\lambda_g(T) = \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{A(T)}{p}}$, Caps et Fricke [30] ont adopté un point de vue expérimental en considérant la formulation suivante :

$$\lambda'_g(T) = \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{p_{1/2}(T)}{p}} \quad (2.37)$$

$p_{1/2}(T)$ est la pression caractéristique pour laquelle la conductivité gazeuse est réduite de moitié par rapport à un milieu non confiné. A faible pression ($p \ll p_{1/2}$), l'expression 2.37 peut être simplifiée par linéarisation :

$$\lambda'_g(T) = \frac{\lambda_g^0(T)}{p_{1/2}(T)} p \quad (2.38)$$

Les variations selon la température de la conductivité de l'air libre $\lambda_g^0(T) \propto T^{0,7}$ [52] et de la pression $p_{1/2}(T) \propto T$ (voir équation 2.34) s'opposent, de sorte que la conductivité gazeuse varie très peu dans la gamme de température qui se rencontre dans le bâtiment, à pression fixée. On peut donc prendre des valeurs constantes pour λ_g^0 et $p_{1/2}$ dans le modèle.

Différentes valeurs de cette pression $p_{1/2}$ sont répertoriées dans le Tableau 2.6 pour plusieurs échantillons. Les valeurs sont de l'ordre de 200 mbar pour les silices précipitées et 600 mbar pour les silices pyrogénées. Cela correspond à des conductivités gazeuses égales respectivement à $\lambda_g = 0,12$ mW/(m·K) et $\lambda_g = 0,04$ mW/(m·K) pour une pression interne égale à 1 mbar (les conductivités gazeuses de la dernière colonne sont toutes données pour $p = 1$ mbar). Une pression inférieure au mbar à la fabrication d'un PIV permet de rendre le transfert gazeux négligeable devant les autres modes de transfert thermique (conduction solide et transfert radiatif).

La Figure 2.13 illustre l'intérêt principal des silices nanostructurées. Du fait de l'échelle nanométrique de leur structure, la pression $p_{1/2}$ est de plusieurs centaines de mbar, leur tolérance vis-à-vis de la remontée en pression est donc bien plus grande que pour les matériaux poreux classiques de type laines minérales ou mousse en polymère, dont la pression $p_{1/2}$ est de l'ordre de 10 mbar. La silice pyrogénée est sur ce critère le matériau le plus intéressant, avec $p_{1/2} \approx 600$ mbar, c'est celui qui subit la dégradation de performance thermique la plus faible pour une remontée en pression fixée.

La forme linéarisé $\lambda'_g(T) = \frac{\lambda_g^0(T)}{p_{1/2}(T)} p$ est valable tant que $p \ll p_{1/2}$. Donc plus la pression $p_{1/2}$ est élevée, plus le domaine linéaire est étendu. Ainsi pour les silices nanoporeuses, le domaine pour lequel cette loi linéaire peut être utilisée avec une erreur inférieure à 5 % s'étend respectivement jusqu'à environ 10 mbar pour les silices précipitées, et 30 mbar pour les silices pyrogénées.

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Référence	Échantillon	Silice ^a	Opacifiant ^b	ρ_{app} [kg/m ³]	T_{meas} [K]	$p_{1/2}$ [mbar]	λ_g^c [$\frac{mW}{m.K}$]
Caps et Fricke [30]	SIP	100 % pr.	0 %	180	293	220	0,11
	ILSIP28	80 % pr.	20 % FeTiO ₃	213	293	200	0,12
	RUSIP19	90 % pr.	10 % n.c.	182	293	190	0,13
	FESIP37	70 % pr.	30 % Fe ₃ O ₄	253	293	200	0,12
	MICRO	70 % py.	30 % TiO ₂	240	293	590	0,04
	AP01	90 % a.g.	10 % n.c.	166	293	4/530 ^d	5,0
Caps <i>et al.</i> [31]		py.	SiC	163	283	630	0,04
Quénard et Sallée [22]	SIL 1	py.	non	192 ± 4	296	686	0,04
	SIL 2	py.	non	162 ± 4	296	665	0,04
Schwab <i>et al.</i> [32]		py.	oui	170	283	630	0,04
Heinemann [34]		py.	oui	170	293	630	0,04
Spagnol <i>et al.</i> [38]	1	a.m.	non	110	307	12	2

a. a.m. = aérogel monolithique ; a.g. = aérogel granulaire ; pr. = silice précipitée ; py. = silice pyrogénée

b. n.c. = noir de carbone

c. conductivités gazeuses calculées pour $p_{int} = 1$ mbar

d. double échelle de porosité de l'aérogel granulaire

TABLE 2.6 – Propriétés thermiques de conduction gazeuse de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1)

2.2.5.5 Aérogel granulaire

Dans le cas d'un aérogel granulaire avec des espaces inter-granulaires dont la taille est plusieurs ordres de grandeurs au-dessus de la taille des mésopores, la réduction du transfert thermique gazeux se déroule en deux étapes [53] (voir Figure 2.14). La première étape correspond à la suppression de la conduction gazeuse dans le volume mésoporeux, et la deuxième étape à sa suppression dans les espaces inter-granulaires (volume macroporeux). L'effet de Knudsen se produit à différentes pressions pour les deux volumes poreux, puisque chacun a sa taille caractéristique et donc son propre nombre de Knudsen. Pour des tailles caractéristiques respectives de 50 nm et 0,3 mm [53], l'effet de Knudsen s'observe respectivement autour de 1 bar pour les mésopores, et entre 0,1 et 1 mbar pour les espaces inter-granulaires (voir Figure 2.14). Un effet similaire de double échelle de porosité est observé sur d'autres échantillons granulaires [24, 30, 54].

Dans le cas de deux échelles distinctes de pores, la formule suivante peut être utilisée [24, 53] :

$$\lambda'_g(T) = \lambda_g^0(T) \left(\xi_{meso} \frac{1}{1 + \frac{p_{1/2,meso}(T)}{p}} + \xi_{macro} \frac{1}{1 + \frac{p_{1/2,macro}(T)}{p}} \right) \quad (2.39)$$

ξ_{meso} et ξ_{macro} sont les fractions volumiques du volume poreux total correspondant respectivement aux mésopores et au macropores.

$p_{1/2,meso}$ et $p_{1/2,macro}$ sont les pressions correspondant aux mésopores et aux macropores.

Les poudres de silice pyrogénées et précipitées sont composées de microparticules produites par agglomération d'agrégats de nanoparticules de silice (voir Figure 2.3). Les espaces inter-granulaires sont bien plus faibles que dans un aérogel granulaire, grâce à la taille réduite des particules de silice (pour les aérogels granulaires, les grains sont millimétriques),

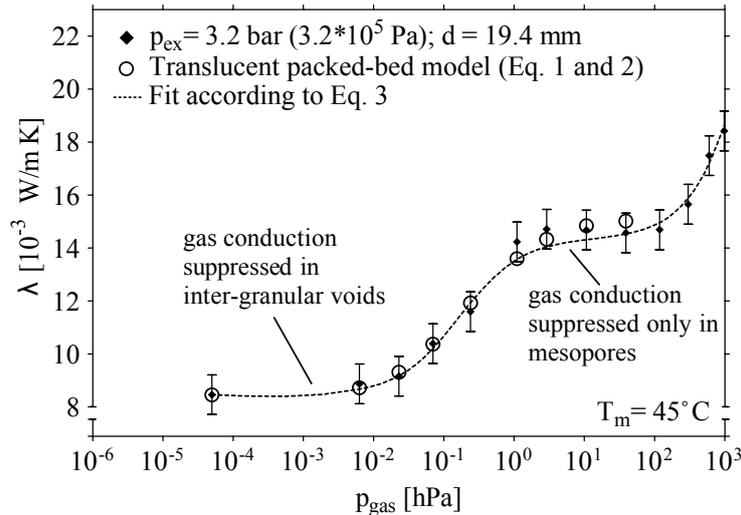


FIGURE 2.14 – Conductivité thermique d'un aérogel granulaire en fonction de la pression gazeuse [53]

et à la compression de ces poudres lors de la fabrication des PIV (plusieurs bars généralement). La pression atmosphérique engendre une pression externe résultante de 1 bar sur les PIV, ce qui conserve l'ordonnancement des poudres obtenu par la compression initiale. Sur les poudres de silice pyrogénées ou précipitées, on n'observe donc pas de conduction gazeuse due aux espaces inter-granulaires (voir Tableau 2.6).

2.2.6 Influence de l'humidité sur la conductivité totale

Les silices nanoporeuses étudiées ont la particularité d'être fortement hydrophiles. Ainsi la majeure partie des molécules d'eau présentes dans le matériau de cœur est adsorbée sur la matrice de silice, modifiant ainsi la géométrie et la composition de cette matrice [20], et une faible proportion reste sous forme de vapeur d'eau. L'influence sur les transferts thermiques de l'eau présente dans le matériau de cœur est différente selon la fraction considérée : sous forme condensée (eau adsorbée sur la silice) ou sous forme gazeuse (vapeur d'eau). Deux approches sont donc possibles pour modéliser l'influence de l'eau sur la conductivité thermique totale. Dans une approche différenciée, la vapeur d'eau et l'eau adsorbée sont considérées séparément, la première incluse dans les phénomènes de transfert gazeux, la deuxième dans un phénomène spécifique lié à cette phase condensée. Dans une approche globale, au contraire, on rassemble dans un seul terme l'influence de toute l'eau, quelle que soit sa forme. Il faut dans ce cas bien prendre soin d'exclure du modèle de transfert gazeux la participation de la vapeur d'eau, en soustrayant la pression partielle de vapeur d'eau de la pression totale.

2.2.6.1 Isotherme de sorption

Les isothermes de sorption de plusieurs silices pyrogénées ont été mesurées au ZAE-Bayern en Allemagne [32–34], au CSTB en France [22], et au NRC au Canada [15]. Les résultats assez homogènes sont reproduits sur la Figure 2.15.

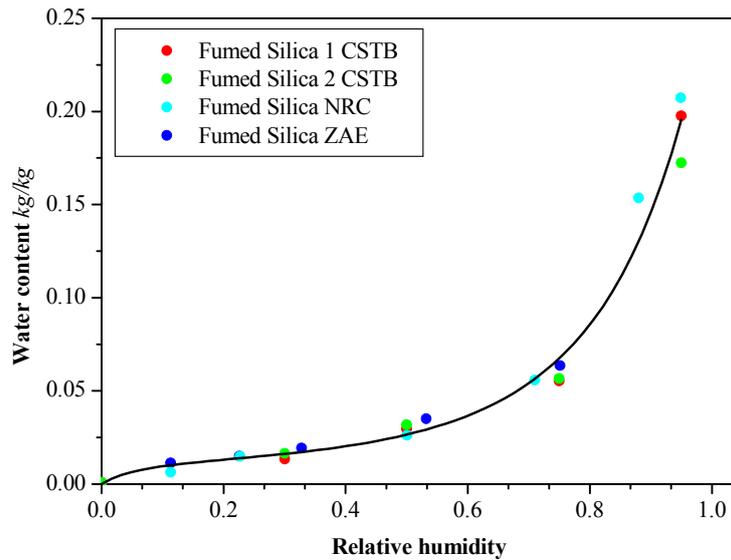


FIGURE 2.15 – Isotherme de sorption de différentes silices pyrogénées [10]

L'équation suivante est proposée pour l'isotherme de sorption, elle est obtenue à partir d'une régression sur les courbes expérimentales [10] :

$$u = \frac{K_1 \phi}{K_2 + \phi} \exp(K_3 \phi^{k_4}) \quad (2.40)$$

u est le contenu massique en eau en % (rapport m_{wat}/m_{sil}), et ϕ est l'humidité relative en %. Les coefficients obtenus à partir des isothermes de la Figure 2.15 sont reportés sur le Tableau 2.7.

K_1	K_2	K_3	K_4
0,01721	0,08356	2,82429	2,26663

TABLE 2.7 – Coefficients de l'isotherme de sorption pour une silice pyrogénée [10]

Pour une humidité relative inférieure à 50 %, il est possible de linéariser l'isotherme de sorption, la relation devient alors :

$$u = k\phi \quad (2.41)$$

Le coefficient adimensionnel k a été mesuré pour la silice pyrogénée Wacker WDS-VIP par Schwab *et al.* [16], $k = 0,08 \text{ \%mass/\%HR}$. Morel [20] a aussi mesuré le contenu en eau de différentes silices, dans les conditions $T = 20 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.8. Les poudres de silice précipitée se montrent plus hydrophiles que les pyrogénées, le coefficient k est plus élevé.

2.2.6.2 Modélisation empirique de l'influence de l'humidité sur la conductivité thermique

Plusieurs équipes ont mesuré l'influence de l'humidité sur la conductivité thermique [10, 22, 32–34]. La conductivité thermique a été mesurée par un dispositif de boîte chaude

2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

Référence de silice	Type	k [adim.]
Wacker HDK T30	pyrogénée	0,10
Degussa Aerosil 200	pyrogénée	0,05
Degussa Sipernat 500LS	précipitée	0,32

TABLE 2.8 – Coefficients des isothermes de sorption linéarisées pour différentes silices, mesurées dans les conditions $T = 20\text{ °C}$ et $\phi = 44\text{ \% HR}$ [20]

gardée, avec différents niveaux d'humidité et sous différentes pressions. Une corrélation linéaire a été mise en évidence entre le contenu massique en eau u (kg d'eau / kg de silice, en %) et la conductivité thermique supplémentaire, selon un coefficient de proportionnalité B (voir Figure 2.16) :

$$\frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial u} = B \quad (2.42)$$

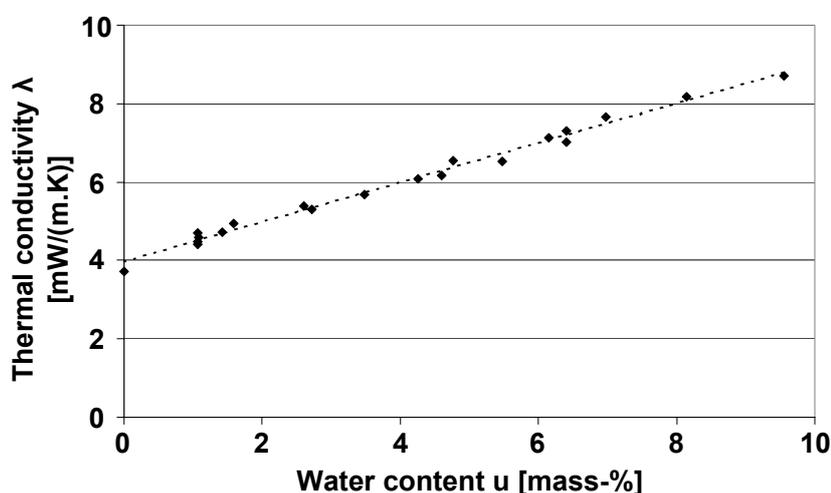


FIGURE 2.16 – Conductivité thermique en fonction du contenu en eau, échantillon d'épaisseur 20 mm, $T = 10\text{ °C}$ [10, 32]

Les valeurs expérimentales de ce coefficient B sont données dans le tableau 2.9 pour différentes silices. Ces coefficients prennent des valeurs notablement différentes sur les 4 silices testées. Il faut souligner que ce coefficient B a été mesuré à pression atmosphérique pour les échantillons de la référence [22], mais sous vide pour les références [32] et [33, 34]. Pour les deux premières références, la variation totale de conductivité thermique est mesurée en fonction du contenu en eau de la silice, le coefficient B inclut donc l'effet de l'eau adsorbée sur la silice et de la vapeur d'eau non adsorbée.

L'approche de Heinemann [33, 34] est plus détaillée puisqu'elle sépare la conductivité additive due à l'eau adsorbée de celle due à la pression partielle de vapeur d'eau, sur des mesures à pression partielle d'air sec nulle. Les mesures effectuées montrent d'une part que la vapeur d'eau a un comportement thermique assimilable à celui de l'azote, à pression partielle égale, pour une pression de vapeur d'eau inférieure à 20 mbar. D'autre part, en exprimant les conductivités additives en fonction du contenu massique en eau u , il a été mesuré une participation de l'eau adsorbée $\lambda_{ads} = 0,14u\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, et une participation de la vapeur d'eau $\lambda_{vap} = 0,16u\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Il faut donc écrire $B = 0,14\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$ si l'on ne considère que l'eau adsorbée dans le terme de conductivité thermique due à la présence d'eau λ_u .

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Référence	Échantillon	Silice ^a	Opacifiant ^b	ρ_{app} [kg/m ³]	T_{meas} [K]	B [mW/(m·K·%)]
Quénard et Sallée [22]	SIL 1	py.	non	192 ± 4	296	1,7 ^c
	SIL 2	py.	non	162 ± 4	296	1,4 ^e
Schwab <i>et al.</i> [32]		py.	oui	170	283	0,5 ^e
Heinemann [34]		py.	oui	170	293	0,14 ^d
						0,3 ^e

a. a.m. = aérogel monolithique ; a.g. = aérogel granulaire ; pr. = silice précipitée ; py. = silice pyrogénée

b. n.c. = noir de carbone

c. $\lambda_g = \lambda_{air} + \lambda_{vap}$

d. $\lambda_g = \lambda_{air}$ seulement

TABLE 2.9 – Propriétés thermiques liées à la conductivité de l'eau pour différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse (extrait du tableau A.1)

Dans ce cas, on inclut la participation de la vapeur d'eau dans le terme de conductivité gazeuse λ_g , ce qui constitue une approche différenciée pour l'influence de l'eau. En revanche, dans une approche globale, B inclut les effets de l'eau sous forme adsorbée et sous forme gazeuse, dans ce cas $B = 0,3$ mW/(m·K·%). Dans ce dernier cas, la conductivité gazeuse λ_g ne prend en compte que la pression partielle d'air sec. Ces mesures et donc ces corrélations correspondent à des températures comprises entre 270 et 330 K.

Cette étude de Heinemann met en lumière un choix important à faire dans la modélisation. Si l'on utilise la pression gazeuse totale dans le terme λ_g , il faut soustraire la participation de la vapeur d'eau au terme additionnel dû à l'humidité, c'est-à-dire utiliser $B = 0,14$ mW/(m·K·%). En revanche, si B représente la participation totale de l'humidité, la pression à considérer dans le terme λ_g est la seule pression partielle d'air sec, et la valeur à utiliser est $B = 0,3$ mW/(m·K·%). Dans la littérature, ce choix entre approche différenciée ($B = 0,14$ mW/(m·K·%) ici) et approche globale ($B = 0,3$ mW/(m·K·%) ici) n'est pas systématiquement précisé, mais il semble que l'approche globale soit la plus utilisée. Les deux approches sont possibles, compte-tenu du comportement linéaire des deux termes en fonction de u , conductivité thermique liée à l'eau adsorbée et conductivité thermique liée à la vapeur d'eau (linéarisable aux faibles pressions). En revanche il est important de bien préciser quelle approche est adoptée, compte tenu de la différence sur le coefficient B qui résulte de ce choix : dans notre exemple, ce coefficient B varie d'un facteur 2 selon l'approche adoptée.

Fricke *et al.* [36] a aussi considéré la vapeur d'eau comme un gaz indépendant de l'air sec, avec sa propre conductivité en milieu non confiné λ_{vap}^0 et pression de fittage $p_{1/2,vap}$, et la vapeur d'eau non adsorbée est responsable de la conductivité thermique supplémentaire suivante :

$$\lambda'_{vap}(T) = \frac{\lambda_{vap}^0(T)}{1 + \frac{p_{1/2,vap}(T)}{p_{vap}}} \quad (2.43)$$

avec $\lambda'_{vap}(T) = 16$ mW/(m·K), et pour une taille de pore de 200 nm, $p_{1/2,vap} \approx 500$ mbar (pour la même taille de pore, $p_{1/2,air} \approx 1000$ mbar).

Tenpierik et Cauberg [55] [13], ainsi que Wegger *et al.* [17], ont aussi séparé l'influence de

la vapeur d'eau $\frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial p_{vap}}$ de l'influence de l'eau adsorbée $\frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial u}$, considérant que l'évolution de la conductivité du matériau de cœur en fonction de la présence d'eau est :

$$\Delta \lambda_{cop} = \frac{\partial \lambda_{cop}}{\partial p_{vap}} \Delta p_{vap} + \frac{\partial \lambda_{cop}}{\partial u} \Delta u \quad (2.44)$$

où les dérivées partielles sont des constantes, respectivement $\frac{\partial \lambda_{cop}}{\partial p_{vap}} = 0,035 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{mbar})$, à partir des résultats expérimentaux de Simmler et Brunner [14], et $\frac{\partial \lambda_{cop}}{\partial u} = 0,29 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%HR)$, à partir des résultats expérimentaux de Schwab [56].

2.2.6.3 Modélisations avancées

Coquard et Quénard [39] ont développé un modèle numérique pour évaluer l'influence de l'humidité sur la conductivité apparente de silice nanoporeuse. Le transfert conductif dans la matrice solide est évalué par la résolution de la loi de Fourier (par méthode des éléments finis), sur une chaîne de grains de silice recouverts d'une pellicule d'eau. La conductivité du gaz est évaluée par l'équation de Knudsen (cf équation 2.33), et le transfert radiatif par la résolution de l'équation de l'énergie et l'équation de transfert radiatif (par méthode des ordonnées discrètes), basée sur l'approximation de Rayleigh.

Le modèle prévoit une évolution qualitative similaire aux observations expérimentales de Quénard et Sallée [22], cependant le gain de conductivité apparente est largement surestimé. Le modèle prévoit par exemple, pour un contenu massique en eau égal à 5 %, une conductivité additive de l'ordre de 25 mW/(m·K) ou 35 mW/(m·K) selon la localisation de l'eau adsorbée (uniformément répartie à la surface des grains ou bien localisées sur des ménisques aux interfaces entre les grains). Toutes les mesures répertoriées donnent pour ce cas une conductivité additive inférieure à 10 mW/(m·K) [22]. L'erreur, qui augmente en valeur absolue quand l'humidité augmente, est donc de l'ordre de grandeur de la conductivité totale de la silice, qui est entre 5 et 10 mW/(m·K) lorsque la pression et l'humidité sont assez basses (durant la période de vie utile du composé). Ce modèle ne permet donc pas une estimation précise de l'influence de l'humidité. Un des biais de ce modèle est l'affectation de la totalité de l'eau à la surface de la matrice, alors qu'une partie reste sous forme gazeuse. Mais cela n'explique pas la totalité de la différence entre simulation et expérience.

2.2.7 Couplage des modes de transfert

Considérer le flux conductif et le flux radiatif comme purement additifs dans un matériau poreux, sans effet de couplage, est une simplification dans la modélisation analytique des flux thermiques. Cette question a été étudiée pour les matériaux poreux classiques (fibres de verres, mousses...) et il a été montré que l'hypothèse de modes de transfert non couplés peut engendrer des erreurs significatives quand la contribution du transfert radiatif est importante [40].

En étudiant la conductivité thermique de trois aérogels de masse volumique respective $\rho_{app} = 5, 50 \text{ et } 220 \text{ kg}/\text{m}^3$, Heinemann *et al.* [29] ont mis en évidence un phénomène de couplage sur les deux aérogels les moins denses. La conductivité thermique de chaque aérogel est évaluée expérimentalement et numériquement dans différentes conditions, résumées

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

dans le tableau 2.10 avec pour chaque cas les contributions au transfert thermique associées. Les mesures sont faites à pression atmosphérique et sous vide, et pour chaque pression deux conditions aux limites différentes sur les émissivités aux interfaces ϵ sont utilisées : $\epsilon_1 = 0,04$ et $\epsilon_2 = 0,74$. Les mesures sont en accord avec les résultats de simulation pour toutes les configurations considérées. Pour une condition aux limites donnée, la soustraction des valeurs obtenues à pression atmosphérique et sous vide donne la conductivité thermique du transfert gazeux. Les deux conditions aux limites $\epsilon_1 = 0,04$ et $\epsilon_2 = 0,74$ permettent d'obtenir deux cas avec des contributions radiatives différentes, respectivement $\lambda_{rad,1}$ et $\lambda_{rad,2}$.

Pression	Conditions aux limites	
	$\epsilon_1 = 0,04$	$\epsilon_2 = 0,74$
Gazeuse		
Pression atmosphérique	$\lambda_{tot} = \lambda_{sol} + \lambda_{rad,1} + \lambda_{gaz}$	$\lambda_{tot} = \lambda_{sol} + \lambda_{rad,2} + \lambda_{gaz}$
Vide	$\lambda_{tot} = \lambda_{sol} + \lambda_{rad,1}$	$\lambda_{tot} = \lambda_{sol} + \lambda_{rad,2}$

TABLE 2.10 – Conditions d'évaluations de la conductivité thermique d'un aérogel, et contributions associées à chaque cas, dans les mesures et simulations par Heinemann *et al.* [29]

En comparant les valeurs obtenues dans ces deux conditions aux limites, c'est-à-dire avec des valeurs différentes de conductivité radiative, il apparaît une différence maximale sur la valeur de la contribution gazeuse λ_{gaz} d'environ 35 mW/(m·K) pour l'aérogel de masse volumique $\rho_{app} = 5 \text{ kg/m}^3$ à haute température ($T = 450 \text{ K}$), et 13 mW/(m·K) pour le même aérogel à température modérée ($T = 300 \text{ K}$). Pour l'aérogel intermédiaire ($\rho_{app} = 50 \text{ kg/m}^3$), la différence est approximativement 5 mW/(m·K) à haute température ($T = 550 \text{ K}$), et elle est inférieure à 0,5 mW/(m·K) pour le même aérogel à température modérée ($T < 350 \text{ K}$). Les auteurs imputent ce phénomène à un couplage non pris en compte par un simple modèle de conductivités indépendantes (dans lequel λ_g est seulement une fonction de la pression gazeuse, voir l'équation 2.37). Pour l'aérogel de densité plus élevée ($\rho_{app} = 220 \text{ kg/m}^3$), aucun effet de couplage n'a été observé.

Cet écart n'est sensible que sur des aérogels légers ($\rho_{app} = 5$ et 50 kg/m^3) et donc peu opaques, dans lesquels les transferts radiatifs sont importants, et à des températures élevées, qui favorisent également les transferts radiatifs. Pour les silices nanoporeuses utilisées comme matériau de cœur pour les PIV, même si le couplage radiation-conduction a été peu étudié, la probabilité d'un effet de couplage significatif est faible. En effet, le transfert radiatif est réduit par les températures modérées (inférieures à 350 K), par l'utilisation de silices à masse volumique élevée ($\rho_{app} = 220 \text{ kg/m}^3$), et surtout par l'ajout de poudres opacifiantes dans les silices.

2.2.8 Expression de la conductivité thermique du matériau de cœur

A partir des études précédemment listées, nous retenons que la conductivité thermique apparente du matériau de cœur en dépression peut s'écrire à l'aide d'un modèle analytique. Ce modèle est basé sur plusieurs modèles simplifiés développés pour chaque mode de transfert thermique, et n'est applicable que dans le cas où les couplages entre modes de transfert sont négligeables. L'expression de la conductivité thermique d'une silice nanoporeuse est alors :

$$\lambda_{cop}(T,p,u) = \frac{16}{3} \frac{\sigma n^2 T^3}{\rho_{app} e(T)} + \frac{\rho_{sol}}{\rho_{sil}} r' \lambda_{sil}(T) + Bu + \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{p_{1/2}(T)}{p}} \quad (2.45)$$

Une illustration de ce modèle appliqué à un autre type d'aérogel, où chaque terme de transfert thermique est calculé séparément, se trouve dans le travail de Hrubesh et Pekala [57]. Sur la Figure 2.17, les valeurs analytiques et expérimentales des conductivités élémentaires et totales sont reportées pour un aérogel de résorcine-formaldéhyde. On constate une assez bonne corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux, et on observe des évolutions intéressantes sur les conductivités élémentaires. La conductivité solide augmente en même temps que la masse volumique, puisque la matrice se densifie et offre donc des chemins supplémentaires pour la conduction solide. En revanche les conductivités liées au transfert gazeux et au transfert radiatif diminuent lorsque la masse volumique augmente, ce que l'on explique pour le premier terme par un confinement de plus en plus poussé du gaz, et pour le deuxième terme par une opacification progressive de la matrice. Les évolutions des différentes composantes du transfert radiatif font apparaître un optimum pour la masse volumique, autour de 150 kg/m³. C'est également dans cette région, entre 150 et 200 kg/m³, que l'on trouve les silices les plus performantes pour l'isolation thermique (voir tableau A.1).

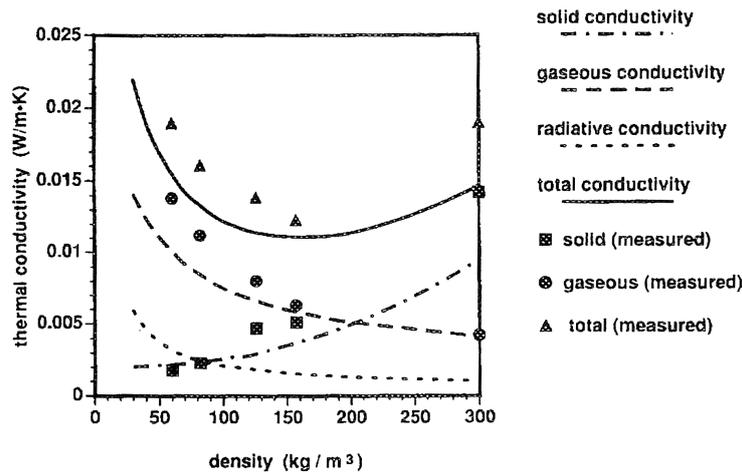


FIGURE 2.17 – Valeurs analytiques et expérimentales des conductivités élémentaires et totales pour un aérogel de résorcine-formaldéhyde [57]

2.3 Pont thermique de l'enveloppe

2.3.1 Contraintes sur l'enveloppe et types de membrane

Les modèles du chapitre précédent permettent de connaître la conductivité thermique du matériau de cœur seul λ_{cop} . La modélisation thermique complète nécessite la prise en compte de l'enveloppe, qui est le deuxième constituant principal d'un PIV.

Les membranes qui constituent les enveloppes des PIV doivent entre autres respecter ces critères de dimensionnement majeurs :

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

1. Critère d'étanchéité : la perméabilité aux gaz atmosphériques, pour conserver un niveau de vide et une humidité acceptables sur la durée de vie du PIV (ce qui garantit ses performances thermiques sur le long terme).
2. Critère de soudabilité : la réalisation d'une enveloppe complète nécessite le soudage de la membrane sur la tranche du panneau, l'aptitude au thermo-scclage de la couche interne est donc primordiale.
3. Critère mécanique : la membrane doit résister aux contraintes et conserver son intégrité (éviter percement et déchirement) lors de l'installation et durant toute la durée de vie de panneaux, pour éviter les fuites qui conduisent à la ruine du panneau.
4. Critère thermique : le pont thermique généré par la tranche du PIV doit être minimal, pour conserver la performance thermique globale dès la fabrication.

Deux types de membranes ultra barrières sont à même de satisfaire les critères d'étanchéité pour garantir une durée de vie satisfaisante [10]. Leurs compositions respectives sont illustrées sur la Figure 2.18.

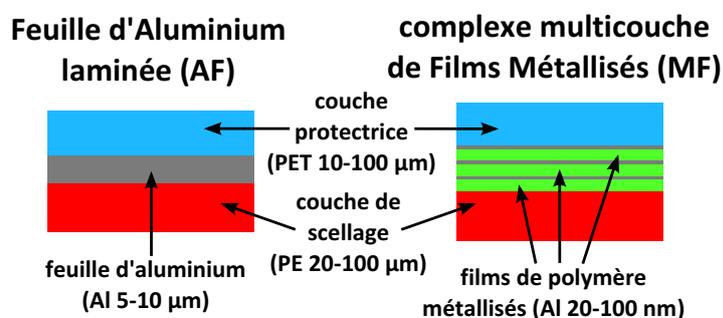


FIGURE 2.18 – Membranes ultra barrières : types AF et MF

Le premier type (membranes « AF ») regroupe les membranes métalliques laminées, qui sont généralement fabriquées à partir d'une feuille d'aluminium laminée, d'épaisseur 5 à 10 µm, recouverte d'un côté par un film polymère de scellage ($\approx 50\mu\text{m}$ de PE), de l'autre par un film polymère de protection ($\approx 50\mu\text{m}$ de PET). Ce type de membrane est réputé pour sa grande étanchéité, mais présente une épaisseur de métal importante qui risque de détériorer la performance thermique des panneaux.

Le deuxième type de membranes (membranes « MF ») regroupe des complexes multicouches de polymères métallisés, généralement constitués par une superposition de un à trois films polymères aluminisés (10 à 20 µm de PET recouvert de 20 à 100 nm d'aluminium par dépôt sous vide), collés entre eux par une couche de polyuréthane. Le complexe se termine par un film polymère de scellage ($\approx 50\mu\text{m}$ de PE). Il est plus délicat d'obtenir des étanchéités fortes avec ce type de membrane, qui contient une quantité bien plus faible de métal. En effet, l'épaisseur de la couche métallique est bien plus faible pour un film aluminisé que pour une feuille d'aluminium laminé, et cette faible épaisseur combinée à une irrégularité du dépôt métallique conduit à la présence de défauts en proportion bien plus importante [58–60]. Ce sont entre autres ces défauts qui sont responsables de la diminution de la perméabilité [60]. Cet effet est atténué par la superposition de plusieurs couches métallisées, qui permet de rallonger le chemin à parcourir pour les molécules de gaz transportées d'un côté à l'autre du complexe.

Les types de polymères utilisés (PE, PET, voire PP) et les épaisseurs peuvent varier d'une marque à l'autre.

2.3.2 Modélisation et mesure

2.3.2.1 Modélisation analytique

Un flux thermique supplémentaire est engendré par l'enveloppe étanche du PIV, puisqu'elle est présente en continu sur la tranche du panneau : cela génère un flux conductif le long de la tranche, ainsi qu'un effet de drainage thermique par les faces, qui augmente le transfert thermique total. Cet effet est modélisé par un terme supplémentaire λ_{memb} , conductivité apparente du pont thermique de la membrane, tel que

$$\lambda_{tot} = \lambda_{cop} + \lambda_{memb} \quad (2.46)$$

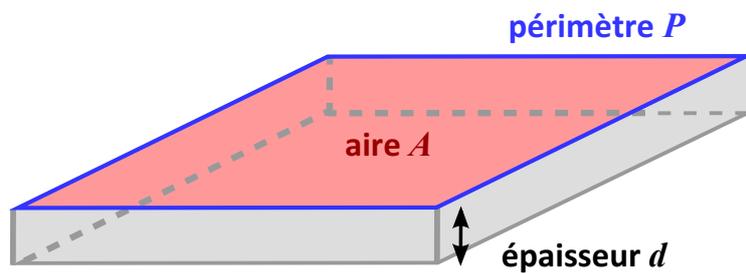


FIGURE 2.19 – Paramètres de dimension d'un PIV utilisés pour la modélisation du pont thermique

Le flux thermique de la membrane peut s'exprimer comme tout pont thermique linéique, en fonction de l'écart de température ΔT , du périmètre du panneau P et de son aire A (voir figure 2.19), et du coefficient linéique de pont thermique Ψ_{memb} :

$$\Phi_{memb} = \Psi_{memb} \frac{P}{A} \Delta T \quad (2.47)$$

D'après l'équation 2.2, la relation entre λ_{memb} et Ψ s'écrit pour un panneau de surface A , de périmètre P et d'épaisseur d (voir figure 2.19) :

$$\lambda_{memb} = \frac{Pd}{A} \Psi_{memb} \quad (2.48)$$

Le flux thermique passant par la membrane se fait sous forme de conduction solide. Il est donc possible d'obtenir, à partir de la géométrie de cette dernière et de la conductivité thermique des composants, une première approximation de la conductivité thermique de la membrane par un calcul analytique de transfert thermique. La valeur Ψ_{memb} dépend de plusieurs paramètres principaux : épaisseur de la membrane l et nombre de couches sur la tranche n_l (en cas de soudure repliée sur la tranche), conductivité thermique apparente de la membrane λ'_{memb} (estimée par moyenne pondérée des différents constituants de la membrane), taille du panneau (surface A , périmètre P et épaisseur d), conductivité thermique du matériau de cœur λ_{cop} , et coefficients d'échange convectif à la surface du panneau h_1 et h_2 . Même si les conductivités thermiques des différents matériaux sont dépendantes de la température, la variation de λ'_{memb} en fonction de T sera négligée compte tenu de la fourchette restreinte de températures rencontrées dans le bâtiment. Si l'on néglige les effets de

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

bord et de drainage thermique, un simple calcul de thermique 1D donne une estimation très approximative du coefficient Ψ_{memb} et de λ_{memb} :

$$\Phi_{memb} = \frac{P(n_l l)}{Ad} \lambda'_{memb} \Delta T \quad (2.49)$$

$$\Psi_{memb} = \frac{(n_l l)}{d} \lambda'_{memb} \quad (2.50)$$

$$\lambda_{memb} = \frac{P(n_l l)}{A} \lambda'_{memb} \quad (2.51)$$

Cette méthode néglige les effets 2D et 3D tels que le drainage thermique. Tenpierik et Cauberg [61] ont développé un modèle analytique 2D prenant en compte l'influence du pont thermique de membrane sur les transferts à proximité de la tranche. En première approximation, pour une conductivité thermique du matériau de cœur négligeable, le coefficient s'écrit :

$$\Psi_{memb} = \frac{1}{\frac{d}{n_l \lambda'_{memb}} + \frac{1}{\sqrt{h_1 \lambda'_{memb}}} + \frac{1}{\sqrt{h_2 \lambda'_{memb}}}} \quad (2.52)$$

Cette équation donne l'équation précédente lorsque $h_1 = h_2 = 0$. L'équation 2.50 est donc conforme à ce modèle simplifié si les coefficients de convection de chaque face h_1 et h_2 ainsi que la conductivité thermique du matériau de cœur λ_{cop} sont nuls. Un modèle analytique plus développé est exposé par les mêmes auteurs, dans lequel l'hypothèse $\lambda_{cop} = 0$ n'est plus nécessaire. L'expression de Ψ_{memb} est :

$$\Psi_{memb} = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_{cop}}{h_1 d} + \frac{\lambda_{cop}}{h_2 d}} \times \left[\frac{h_1 (N_2^2 - B)}{\frac{d}{n_l} K_b - \lambda_1 \sqrt{K_b} \left(1 + \frac{2K_a}{\sqrt{K_c}}\right) - \lambda_2 \sqrt{K_b} \left(1 - \frac{2K_a}{\sqrt{K_c}}\right)} \right] \quad (2.53)$$

où

$$K_a = \frac{\lambda_{cop}}{d l \lambda_{memb}} \quad (2.54)$$

$$N_i = \sqrt{\frac{h_i}{l \lambda'_{memb}}} + K_a \quad (2.55)$$

$$K_b = N_1^2 N_2^2 - K_a^2 \quad (2.56)$$

$$K_c = (N_1^2 - N_2^2)^2 - 4K_a^2 \quad (2.57)$$

$$\lambda_1 = -\sqrt{\frac{(N_1^2 + N_2^2) - \sqrt{K_c}}{2}} \quad (2.58)$$

$$\lambda_2 = -\sqrt{\frac{(N_1^2 + N_2^2) + \sqrt{K_c}}{2}} \quad (2.59)$$

Les résultats de ce modèle sont comparés à des simulations numériques de transfert thermique 3D en régime stationnaire réalisées avec le logiciel Trisco sur différentes configurations. Les simulations sont réalisées pour trois types de membranes (laminé aluminium,

laminé acier et film métallisé), avec différentes épaisseurs de film, de panneaux, et différentes conductivités thermiques de matériau de cœur. Les résultats du modèle analytique sont en bon accord avec les simulations numériques, l'erreur étant comprise entre 0,1 et 7 %. Les auteurs étudient la plage de validité de leur modèle. Ils en déduisent que leur modèle est applicable (erreur < 5 %) dans le cas des membranes métalliques laminées pour $\lambda_{cop} < 30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ et $d > 10 \text{ mm}$. Dans le cas des complexes de polymères métallisés, le modèle est applicable pour $\lambda_{cop} < 30 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ et $\frac{\lambda_{cop}}{d} > 2 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$.

2.3.2.2 Modélisation numérique et résultats expérimentaux

La modélisation numérique des transferts thermiques permet de calculer le flux supplémentaire engendré par le pont thermique de manière a priori plus précise que par les modèles analytiques. Les codes de calcul utilisant par exemple la méthode des éléments finis permettent une prise en compte fine des interactions entre la membrane et la matière environnante, les effets de drainage thermique entre autres.

Réf.	Type	Épaisseur d'aluminium	Taille [m ³]	T_{meas} [K]	Ψ_{memb} [mW/(m·K)]	λ_{memb} [mW/(m·K)]	$\frac{\lambda_{memb}}{\lambda_{cop}}$ [%]
[62, 63] (exp.)	MF	90 nm	1 × 1 × 0,018	293	7,0	0,6	13
	MF	300 nm	1 × 1 × 0,02	293	9,2	0,7	19
	AF	8 μm	1 × 1 × 0,018	293	52	3,8	96
[64] (num.) ^a	AF (min)	9 μm	1 × 1 × 0,02	283	41	3,3	66
	AF (max)	9 μm	1 × 1 × 0,02	283	55	4,4	88
[65] (num.) ^b	MF (min)	60 nm	1 × 1 × 0,02	n.c.	2	0,1	3
	MF (max)	60 nm	1 × 1 × 0,02	n.c.	14	1,1	27
	AF (min)	8 μm	1 × 1 × 0,02	n.c.	43	3,4	89
	AF (max)	8 μm	1 × 1 × 0,02	n.c.	105	8,4	210
[66] (exp.)	MF	-	0,9 × 0,9 × 0,02	293	24	2,1	38
	AF	-	0,9 × 0,9 × 0,02	293	75	6,7	120
[67] (exp.) ^c	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,02	293	12,5	1	25
	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,025	293	7,5	0,8	17
	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,03	293	9,6	1,2	30
[67] (exp.) ^d	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,015	293	3,3	0,2	5
	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,02	293	2,5	0,2	5
	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,025	293	2,5	0,25	6
	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,03	293	3,3	0,4	10
	MF	3 × 100 nm	1 × 1 × 0,04	293	3,1	0,5	13

a. Dispersion due aux différentes positions de la soudure sur la tranche

b. Dispersion due à différentes conditions aux limites et à la présence d'une lame d'air ou non entre les PIV

c. Superposition de deux couches de panneaux bord à bord, Ψ_{memb} mesuré pour l'épaisseur totale, λ_{memb} calculé pour un seul panneau (sur une seule couche)

d. Superposition de deux couches de panneaux en quinconce, Ψ_{memb} mesuré pour l'épaisseur totale, λ_{memb} calculé pour un seul panneau (sur une seule couche)

TABLE 2.11 – Coefficients linéiques et conductivités équivalentes de pont thermique de membrane

Le coefficient linéique de pont thermique Ψ_{memb} et la conductivité élémentaire ont été évalués par différentes équipes, numériquement [65] et expérimentalement [62, 63, 66, 67]. Les résultats principaux sont reproduits dans le Tableau 2.11.

La conductivité thermique de l'aluminium $\lambda_{alu} \approx 200 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ est cinq ordres de grandeur au-dessus de celle du matériau de cœur en dépression $\lambda_{cop} \approx 0,004 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, celle des

Chapitre 2 : Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Type		Ψ_{memb} [mW/(m·K)]	λ_{memb} [mW/(m·K)]	$\lambda_{memb}/\lambda_{cop}$ [%]
MF	min	1,3	0,1	2,5
	max	24	2,1	38
AF	min	41	3,3	82
	max	105	8,4	210

TABLE 2.12 – Comparaison des ponts thermiques engendrés par les membranes MF et AF (d’après [62–67])

polymères classiques (PE, PP, PET, etc.) $\lambda_{poly} \approx 0,1 - 0,5 \text{ W/(m·K)}$ n’est que deux ordres de grandeur au dessus de λ_{cop} . Cela explique la mauvaise performance thermique des films de type AF qui présentent une épaisseur métallique trop importante. Ce type de film est très pénalisant au niveau de la performance à la fabrication des PIV. Cette supériorité des membranes MF est résumée dans le Tableau 2.12. D’autres travaux de Schwab *et al.* [16] ont montré que certaines membranes de type MF peuvent avoir une perméabilité aux gaz atmosphériques de même ordre que les membranes AF.

2.4 Conclusion

2.4.1 Modélisation de la conductivité thermique totale

A partir des modèles explicités, il est possible de construire un modèle analytique de transfert thermique pour les PIV. Sur la base de modèles simplifiés développés pour chaque mode de transfert thermique, et en faisant l’hypothèse de couplages négligeables entre les différents modes, la conductivité thermique totale d’un PIV peut s’exprimer de la manière suivante :

$$\lambda_{app}(T, p, u) = \frac{16}{3} \frac{\sigma n^2 T^3}{\rho_{app} e(T)} + \frac{\rho_{sol}}{\rho_{sil}} r' \lambda_{sil}(T) + Bu + \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{p_{1/2}(T)}{p}} + \frac{Pd}{A} \Psi_{memb}(T) \quad (2.60)$$

De nombreux travaux de recherche ont été menés ces dernières années sur l’évaluation de chacune des contributions au transfert thermique total dans les PIV, tels que le transfert radiatif, la conduction de la matrice solide, le transfert gazeux, ou enfin le pont thermique. Ces travaux se sont particulièrement intéressés à l’influence de la température, de la pression interne et du contenu en eau du matériau de cœur (humidité interne) sur la conductivité thermique apparente. Différents matériaux de cœurs « nanoporeux » tels que les aérogels de silice monolithiques et granulaires, et les poudres de silice nanoporeuses, pyrogénées et précipitées, ont été étudiés. En plus des modèles classiques, généralement semi-empiriques et basés sur l’identification expérimentale de propriétés macroscopiques, certains modèles récemment développés ont été présentés, afin de rendre compte des derniers développements et des enjeux de modélisation en cours.

Plusieurs tentatives de développement de modèles sophistiqués et basés sur les lois fondamentales de la physique ont été répertoriées, pour la conduction solide et le transfert radiatif principalement. La plupart des valeurs de conductivité thermique calculées à partir

de ces modèles avancés sont trop élevées lorsqu'on les compare aux valeurs expérimentales, notamment pour les modèles basés sur une géométrie simplifiée (motifs géométriques réguliers au lieu de structures aléatoires). Deux explications peuvent être avancées. D'une part, la connaissance précise de la géométrie de la microstructure et des propriétés des matériaux est nécessaire, mais elle n'est que rarement disponible. D'autre part, des hétérogénéités dans les silices nanoporeuses sont à une échelle où les hypothèses de la théorie des milieux continus pour les transferts de chaleur ne sont plus vérifiées : l'application de la loi de Fourier sur une particule de diamètre 10 nm est discutable, puisque la condition $Kn \ll 1$ n'est plus vraie. L'influence de l'eau piégée dans la matrice de silice par sorption sur la conductivité thermique semble être une autre question pour laquelle un consensus définitif n'a pas encore été établi, concernant à la fois les résultats expérimentaux et les approches de modélisation.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées des travaux sur la modélisation des transferts de chaleur étudiés dans cette revue bibliographique :

1. Les spectres de propriétés radiatives d'une matrice de silice nanoporeuse peuvent être estimés par un modèle simplifié de microsphères creuses, appliqué aux agrégats de nanoparticules de silice dans le domaine visible, et le comportement de la diffusion dans le proche infrarouge s'explique par un effet de « diffusion par absorption ».
2. Avec de bons opacifiants, la conductivité thermique radiative peut être réduite à une valeur inférieure à 1 mW/(mK).
3. La porosité élevée n'est pas la seule raison expliquant la très faible conductivité solide. La tortuosité et les constriction locales entre les particules, agrégats et agglomérats semblent jouer un rôle clé dans le très faible transfert de chaleur par conduction dans la matrice solide. Seul un modèle 3D de structure aléatoire est capable de reproduire une conductivité thermique de conduction solide cohérente avec les mesures, c'est-à-dire inférieure à 5 mW/(mK), avec les propriétés matériaux appropriées.
4. Pour une densité apparente comprise entre 150 et 250 kg/m³, la conductivité solide est comprise entre 2,5 et 4 mW/(mK) pour une poudre de silice pyrogénée, et entre 1,5 et 2,5 mW/(mK) pour une poudre de silice précipitée ou un aérogel granulaire, et la dépendance en température est analogue à celle de la silice brute (non poreuse).
5. Le transfert thermique gazeux diminue lorsque la pression diminue, grâce au confinement des molécules de gaz dans les pores. Ce comportement est appelé « effet de Knudsen ». La pression nécessaire pour abaisser le transfert de chaleur gazeux à zéro dépend de la distribution de taille des pores : lorsque la taille des pores diminue, la pression critique augmente, autrement dit le niveau de vide est moins exigeant.
6. Un vide de quelques mbar est suffisant pour supprimer le transfert de chaleur gazeux dans les silices nanoporeuses, ce qui représente un grand avantage comparé aux matériaux macroporeux pour lesquels le vide nécessaire est de l'ordre de 1 à 10 Pa. Les silices pyrogénées sont légèrement moins exigeantes sur les niveaux de vide que les silices précipitées.
7. Pour une pression de quelques mbar, la conductivité thermique gazeuse en fonction de la pression d'air sec peut être linéarisée.
8. La vapeur d'eau joue un rôle particulier, étant donné la très forte hydrophilie des silices nanoporeuses, la majeure partie de l'eau est ainsi adsorbée sur la matrice de silice. Le rôle de l'eau dans le flux de chaleur total peut être séparé en deux parties : la contribution de l'eau non adsorbée restée sous forme de vapeur d'eau, qui suit une loi similaire à celle de l'air sec, et la contribution de l'eau adsorbée sur la matrice solide.

9. D'après les observations expérimentales, la conductivité thermique supplémentaire due à l'eau adsorbée peut être considérée comme une fonction linéaire de la teneur massique en eau (rapport masse d'eau / masse de silice). Aucune étude dans la littérature n'a proposé d'explication pour ce comportement linéaire.
10. Le pont thermique dû à l'enveloppe sur la tranche doit impérativement être pris en compte dans la modélisation thermique. Les membranes multicouches fabriquées à partir de films de polymère aluminisés sont beaucoup plus efficaces pour réduire ce pont thermique que les feuilles d'aluminium laminées de quelques microns d'épaisseur.
11. Une fois le type d'enveloppe choisi, deux méthodes permettent de réduire le pont thermique : augmenter la taille du panneau, et placer deux ou plusieurs couches PIV en quinconce (tranches des panneaux non alignées), afin d'allonger le chemin suivi par le flux thermique du pont thermique de membrane.
12. Un PIV carré de taille 1 m^2 et d'épaisseur 2 cm avec une enveloppe multicouche de films polymères aluminisés peut avoir une conductivité thermique de pont thermique inférieure à $1\text{ mW}/(\text{mK})$, voire même proche de $0,2\text{ mW}/(\text{mK})$ pour une disposition en quinconce d'une double couche de PIV.

2.4.2 Mécanisme de vieillissement

Il est possible de distinguer, dans l'équation 2.60, l'influence de la température d'une part, de celle de la pression et de l'humidité d'autre part. La température connaît une variation saisonnière, déterminée par le climat et l'emplacement du panneau (isolation intérieure/extérieure, sous comble...). Les variations d'une année à l'autre sont comparables, et bornées. La pression et l'humidité, en revanche, sont des fonctions croissantes du temps : la perméation d'air sec et de vapeur d'eau à travers l'enveloppe est responsable d'une augmentation continue de la pression interne et de l'humidité. Il est donc pertinent de s'intéresser à la conductivité thermique à température fixée en fonction de la pression et de l'humidité, pour évaluer l'impact de ces paramètres sur la performance thermique du panneau. Dans ce cas l'expression de la conductivité apparente devient plus simplement :

$$\lambda_{app}(p, u) = \lambda_{rad} + \lambda_{sol} + Bu + \varepsilon \frac{\lambda_g^0}{1 + \frac{p^{1/2}}{p}} + \lambda_{memb} \quad (2.61)$$

Dans cette expression apparaissent les causes de détérioration de la performance thermique des PIV. Les termes λ_{rad} , λ_{sol} et λ_{memb} ne dépendent que de la température, et ne sont donc pas sujet au vieillissement. Ce n'est pas le cas pour les termes de conductivité gazeuse $\lambda_g = \varepsilon \frac{\lambda_g^0}{1 + p^{1/2}/p}$ et de sensibilité à l'eau $\lambda_u = Bu$, qui dépendent respectivement de la pression interne et du contenu en eau de la silice. Or ces valeurs remontent progressivement dans le temps, en fonction de la perméabilité de l'enveloppe à l'air sec et à la vapeur d'eau. Les flux massiques d'air sec et de vapeur d'eau sont donc les principaux facteurs de vieillissement du matériau. Un modèle de transfert massique fiable est ici nécessaire pour modéliser l'évolution de la conductivité thermique dans le temps.

Chapitre 3

Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

On s'intéresse ici aux transferts massiques à travers les membranes destinées à envelopper les Panneaux d'Isolation sous Vide (PIV). Ces membranes doivent respecter plusieurs critères de dimensionnement, déjà discutés dans le chapitre précédent. Deux types de membranes sont à même de satisfaire les critères d'étanchéité : les membranes « AF », constituées d'une feuille d'aluminium de 5 à 10 μm d'épaisseur, laminées avec une couche de scellage sur une face (généralement en PE), et une couche de protection sur l'autre face (généralement en PET) ; et les membranes « MF », qui sont des complexes multicouches formés par superposition de films polymères métallisés (généralement 12 μm de PET recouvert de 20 à 100 nm d'aluminium par dépôt sous vide), avec une couche de scellage sur la face interne [10].

Les différentes études thermiques, expérimentales et numériques, ont montré la forte dégradation de la performance thermique des PIV lorsque les membranes de type AF sont utilisées, compte tenu de l'épaisseur importante d'aluminium qui est un matériau très conducteur (voir paragraphe 2.3). Ce type de composant est donc disqualifié pour les applications en PIV et on s'intéresse dans ce chapitre à la modélisation des transferts massiques à travers les complexes multicouches de films métallisés, en se focalisant sur les phénomènes de perméation en partir courante. Les effets de bords liés à la présence de la soudure sur la tranche des PIV seront considérées dans le chapitre suivant.

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

3.1.1 Introduction à la théorie de la perméation à travers les membranes

L'évaluation des propriétés barrières aux gaz d'une membrane polymère se fait habituellement par l'utilisation du concept de perméabilité (ou de perméance). Ce concept est basé sur le modèle de sorption-diffusion, un modèle linéaire de transferts massiques établi pour les membranes polymères homogènes, et plus particulièrement les élastomères [68, 69].

Ce modèle est utilisé pour les membranes polymères homogènes non poreuses. Le mécanisme de transport est divisé en trois étapes principales (voir Figure 3.1) : condensation

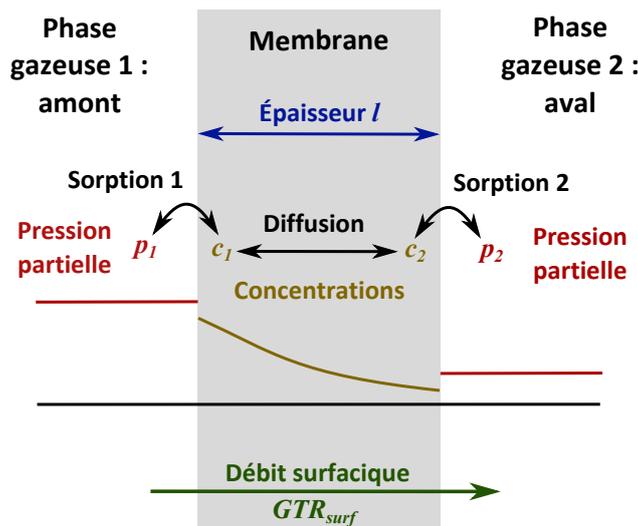


FIGURE 3.1 – Mécanisme de transfert massique à travers une membrane polymère par sorption-diffusion

et sorption à une interface de la membrane (sorption 1), diffusion de l'espèce perméante dissoute, sous l'action du gradient de concentration, puis évaporation de l'autre côté de la membrane (sorption 2).

Il est usuel d'employer les unités volumétriques STP, c'est-à-dire en conditions Standard de Température et de Pression (définition de l'IUPAC : 273,15 K et 1 bar [70]), pour les données concernant les gaz secs. $1 \text{ cm}^3(\text{STP})$ est la quantité de gaz correspondant à un volume de 1 cm^3 dans les conditions STP. Les quantités de gaz sont donc exprimées en $\text{cm}^3(\text{STP})$, les concentrations en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$, les GTR (*Gas Transmission Rate* en anglais, i.e. débits massiques) en $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Mais lorsque le gaz est spécifiquement de la vapeur d'eau, ce sont plutôt les unités massiques qui sont utilisées (respectivement kg , kg/cm^3 , et $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$). Ce changement d'unité est une source de complexité, l'usage d'unités de volume STP est purement arbitraire, d'autant que l'on trouve plus de quinze définitions différentes des conditions Standard de Température et de Pression selon les différentes sources [71].

Afin de s'assurer d'une certaine cohérence dans la théorie et dans les données expérimentales, il pourrait être raisonnable d'utiliser les mêmes unités pour toutes les situations, gaz secs comme vapeur d'eau, comme il a déjà été suggéré dans la littérature [72]. Les unités massiques sont des unités plus pratiques et plus parlantes, puisqu'elles sont directement liées aux quantités molaires, quelles que soient les conditions physiques. Les équations de ce paragraphe 3.1 sont toutes écrites en unités massiques, néanmoins certaines données issues de la littérature sont reproduites en unités volumiques pour plus de commodités. Le Tableau 3.1 propose quelques conversions, entre les unités « techniques » les plus utilisées et les unités SI. Une grande quantité de données expérimentales utilisant ces unités non-SI subsiste encore dans la littérature technique.

3.1.2 Modèle linéaire de Sorption-Diffusion

3.1.2.1 Loi de Fick pour la diffusion

Le débit massique surfacique g_i d'une espèce chimique i est défini comme la quantité d'espèce perméante dm_i qui traverse une surface élémentaire d'aire dA pendant une durée

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

		N ₂	O ₂	Air sec
Volume	[cm ³ (STP)]	1	1	1
Masse	[kg]	1,23 × 10 ⁻⁶	1,41 × 10 ⁻⁶	1,28 × 10 ⁻⁶
Débit (<i>GTR</i>)	[cm ³ (STP)/(cm ² ·d)]	1	1	1
	[cm ³ (STP)/(m ² ·s)]	0,116	0,116	0,116
	[g/(cm ² ·d)]	1,23 × 10 ⁻³	1,41 × 10 ⁻³	1,28 × 10 ⁻³
	[kg/(m ² ·s)]	1,43 × 10 ⁻⁷	1,68 × 10 ⁻⁷	1,48 × 10 ⁻⁷
Perméabilité	[cm ³ (STP)/(cm ² ·d·bar)]	1	1	1
	[cm ³ (STP)/(m ² ·s·Pa)]	1,16 × 10 ⁻⁶	1,16 × 10 ⁻⁶	1,16 × 10 ⁻⁶
	[g/(cm ² ·d·bar)]	1,23 × 10 ⁻³	1,41 × 10 ⁻³	1,28 × 10 ⁻³
	[kg/(m ² ·s·Pa)]	1,43 × 10 ⁻¹²	1,68 × 10 ⁻¹²	1,48 × 10 ⁻¹²

TABLE 3.1 – Conversion entre unités de volumes et de masses pour les gaz secs

élémentaire dt :

$$g_i = \frac{dm_i}{dAdt} \quad (3.1)$$

C'est une définition à l'échelle microscopique, à l'intérieur de la membrane. A l'échelle macroscopique, le $GTR_{surf,i}$ (*Gas Transmission Rate*, taux de transmission de gaz) correspond au débit massique total à travers la membrane, c'est-à-dire la masse de gaz passant d'un côté à l'autre de la membrane, par unité de surface et de temps (voir Figure 3.1). Le $GTR_{surf,i}$ est égal à g_i en régime permanent, lorsque g_i est homogène dans toute l'épaisseur de la membrane.

Les Lois de Fick sont des lois phénoménologiques proposées par Fick [73] pour modéliser le transport d'espèces par diffusion. Selon ces lois, une espèce i dans un milieu donné, ayant un titre molaire X_i non uniforme, va diffuser depuis les zones à titre élevé vers les zones à titre faible, pour tendre vers une situation d'équilibre où le titre molaire est uniforme. La première Loi de Fick postule une relation linéaire entre le débit massique d'une espèce diffusant à travers une membrane et son gradient de concentration [73] :

$$g_i = -D_i \nabla c_i \quad (3.2)$$

D_i est le coefficient de diffusion, en m²/s quelle que soit l'unité considérée pour la concentration, et c_i la concentration massique dans la membrane, en kg/m³. C'est une équation pour le régime permanent, applicable pour une distribution de concentration et un débit constants. Dans le cas unidirectionnel, l'équation se simplifie :

$$g_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (3.3)$$

Cette équation unidirectionnelle est valide uniquement pour les membranes isotropes dont l'épaisseur est négligeable devant les autres dimensions. Dans le cas de régimes transitoires, la seconde Loi de Fick est applicable, les débits massiques et concentrations sont alors fonction du temps et de la position (loi écrite pour le cas unidirectionnel ici) :

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial g_i(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial(D_i \nabla c_i)}{\partial x} = \frac{\partial D_i}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i(c_i) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Pour beaucoup de systèmes polymère / perméant, D_i est considéré constant dans toute la membrane, l'équation se simplifie alors en :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

Cette équation est formellement identique à l'équation de la chaleur (Loi de Fourier), et a donc les mêmes familles de solution, basées sur les séries de Fourier et les transformées de Fourier [74].

3.1.2.2 Loi de Henry pour la sorption

Les conditions aux limites du problème de diffusion dépendent de la sorption aux interfaces polymère / gaz. La sorption est un terme général pour la dissolution de l'espèce transportée dans le polymère, qui inclut l'absorption, l'adsorption, et le piégeage dans des microvides [68]. La loi la plus simple est celle de Henry, qui suppose une relation linéaire à température fixée entre la concentration de l'espèce dissoute dans la membrane à l'interface et sa pression partielle dans la phase gazeuse :

$$c_i = S_i p_i \quad (3.6)$$

S_i est le coefficient de solubilité, c'est une constante à température donnée si la Loi de Henry est respectée. La Loi de Henry est le plus souvent respectée pour les gaz parfaits à faible pression [68] en sorption dans les élastomères.

3.1.2.3 Intégration spatiale et perméabilité

Pour une membrane homogène non poreuse à température fixée, en faisant l'hypothèse d'un coefficient de diffusion homogène, la Loi de Fick en régime permanent (équation 3.3) peut être intégrée sur l'épaisseur de la membrane, entre les interfaces 1 et 2. Le débit obtenu est homogène, c'est le GTR à travers la membrane :

$$GTR_{surf,i} = g_i = -D_i \frac{c_{i,2} - c_{i,1}}{l} \quad (3.7)$$

D'après la Loi de Henry, (équation 3.6), la concentration de l'espèce perméante à l'interface est fonction de la pression partielle. En faisant l'hypothèse que le coefficient de solubilité est le même des deux côtés, on obtient :

$$GTR_{surf,i} = -D_i \frac{S_i(p_{i,2} - p_{i,1})}{l} \quad (3.8)$$

Il est alors possible d'introduire la perméabilité surfacique $Pe_{surf,i}$ test :

$$Pe_{surf,i} = D_i S_i \quad (3.9)$$

Le GTR est alors uniquement fonction de la perméabilité et du gradient de pression partielle à travers la membrane :

$$GTR_{surf,i} = -\frac{Pe_{surf,i}}{l} \Delta p_i \quad (3.10)$$

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

Pour un matériau hétérogène, la perméabilité n'a pas de sens. Il est cependant possible de définir la perméance surfacique $\Pi_{surf,i}$, une propriété macroscopique de la membrane, de sorte que le GTR soit fonction de la perméance et de la différence de pression partielle à travers la membrane.

$$GTR_{surf,i} = -\Pi_{surf,i}\Delta p_i \quad (3.11)$$

Pour une membrane homogène, la relation entre perméance, perméabilité, coefficients de diffusion et de solubilité s'écrit :

$$\Pi_{surf,i} = \frac{Pe_{surf,i}}{l} = \frac{D_i S_i}{l} \quad (3.12)$$

3.1.3 Fondements thermodynamiques et hypothèses nécessaires pour le modèle de Sorption-Diffusion

On se propose dans cette section d'établir le modèle de sorption-diffusion par un raisonnement thermodynamique, basé sur la revue bibliographique de Wijmans et Baker [69], en insistant sur les hypothèses sur lesquelles ce modèle repose.

3.1.3.1 Potentiel chimique comme moteur du transfert

La démonstration commence avec la proposition que les forces motrices (pression, température, concentration, forces électromotrices) sont reliées, et que la force totale peut être exprimée comme une fonction du potentiel chimique μ_i de l'espèce perméante.

Hypothèse 1 : Le débit massique (GTR) est proportionnel au gradient de potentiel chimique

$$g_i = -K_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (3.13)$$

Pour des gradients de pression et concentration uniquement, il est possible d'écrire :

$$d\mu_i = RT \ln(\gamma_i X_i) + V_i^m dp_{tot} \quad (3.14)$$

X_i est la fraction molaire (mol/mol), γ_i est le coefficient d'activité (adimensionnel) tel que l'activité chimique a_i s'écrit $a_i = \gamma_i c_i$, p est la pression totale et V_i^m le volume molaire de l'espèce perméante.

Pour un gaz compressible, la pression de saturation $p_{i,sat}$ peut être utilisée pour le potentiel de référence. Dans la phase condensée incompressible, le potentiel peut s'écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i X_i) + V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat}) \quad (3.15)$$

Et dans la phase gazeuse :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i X_i) + RT \ln \frac{p_{tot}}{p_{i,sat}} \quad (3.16)$$

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Les équations 3.13 et 3.14 peuvent être combinées :

$$g_i = -K_i \left(RT \frac{d \ln(\gamma_i X_i)}{dx} + \frac{V_i^m dp_{tot}}{dx} \right) \quad (3.17)$$

Le deuxième terme disparaît dans le cas d'un gradient de pression nul dans la membrane.

Hypothèse 2 : La pression dans la membrane est homogène

$$g_i = - \frac{RT K_i}{\gamma_i X_i} \frac{d(\gamma_i X_i)}{dx} \quad (3.18)$$

La fraction molaire X_i et la concentration c_i (kg/m³) sont reliées par l'équation suivante :

$$X_i = \frac{c_i}{M_i} V_i^m \quad (3.19)$$

où V_{memb}^m est le volume molaire moyen du système membrane-perméant, et M_i la masse molaire de l'espèce perméante i . On a alors :

$$g_i = - \frac{RT K_i}{\gamma_i c_i \frac{V_i^m}{M_i}} \frac{d \left(\gamma_i c_i \frac{V_{memb}^m}{M_i} \right)}{dx} \quad (3.20)$$

Hypothèse 3 : Le coefficient d'activité et le volume molaire sont homogènes dans la membrane

M_i est indépendant de x , de même pour γ_i et V_{memb}^m d'après l'hypothèse 3, ces termes disparaissent donc dans l'équation 3.20 :

$$g_i = - \frac{RT K_i}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (3.21)$$

Cette équation est formellement identique à la première Loi de Fick (équation 3.3), et le coefficient de diffusion est :

$$D_i = \frac{RT K_i}{c_i} \quad (3.22)$$

Hypothèse 4 : La membrane est isotherme, les concentrations varient linéairement dans l'épaisseur

Il est possible d'intégrer l'équation 3.21, et d'obtenir l'expression du GTR en fonction des concentrations $c_{i,1}$ et $c_{i,2}$ aux interfaces 1 et 2 :

$$g_i = D_i \frac{c_{i,1} - c_{i,2}}{l} \quad (3.23)$$

3.1 Modélisation des transferts massiques : le modèle linéaire de Sorption-Diffusion

3.1.3.2 Équilibre aux interfaces membrane / gaz : sorption

L'équilibre thermodynamique à l'interface phase condensée / gaz s'écrit par l'égalité de leur potentiel chimique et de leur température :

$$\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i,memb} X_{i,memb}) + V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat}) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i,g} X_{i,g}) + RT \ln \frac{p_{tot}}{p_{i,sat}} \quad (3.24)$$

On peut simplifier l'équation 3.24 en

$$X_{i,memb} = \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb}} \frac{p_{tot}}{p_{i,sat}} X_{i,g} \exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) \quad (3.25)$$

L'expression des fractions molaires est :

$$X_{i,memb} = \frac{c_i}{M_i} V_{memb}^m \quad (3.26)$$

$$X_{i,g} = \frac{p_i}{p_{tot}} \quad (3.27)$$

On obtient donc :

$$c_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb}} \frac{p_i}{p_{i,sat}} \exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) \quad (3.28)$$

On peut faire la simplification $\exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) \approx 1$ dans la plupart des cas pratiques rencontrés. Pour de la vapeur d'eau à 300 K, l'erreur est inférieure à 1 % pour $(p_{tot} - p_{i,sat}) < 10$ bar, et inférieure à 10 % pour $(p_{tot} - p_{i,sat}) < 100$ bar.

Hypothèse 5 : $(p_{tot} - p_{i,sat})$ est suffisamment petit, de sorte que $\exp\left(\frac{-V_i^m (p_{tot} - p_{i,sat})}{RT}\right) = 1$

On écrit alors l'équilibre à l'interface :

$$c_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb}} \frac{p_i}{p_{i,sat}} \quad (3.29)$$

avec $p_i = p \times c_{i,g}$ la pression partielle du gaz. Cette équation est formellement équivalente à la Loi de Henry pour la sorption, et le coefficient de solubilité s'écrit :

$$S_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb} p_{i,sat}} \quad (3.30)$$

3.1.3.3 Transfert de masse global

D'après l'hypothèse 3, le coefficient d'activité et le volume molaire sont homogènes dans la membrane. Le coefficient de solubilité S_i est identique aux deux interfaces à condition que les coefficients d'activité soient égaux de part et d'autre de la membrane.

Hypothèse 6 : $\gamma_{i,g}$ est identique des deux côtés de la membrane

En combinant les équations 3.23 et 3.29, on obtient

$$GTR_{surf,i} = g_i = \frac{D_i S_i}{l} \Delta p_i \quad (3.31)$$

On retombe bien sur le modèle de sorption-diffusion classique présenté précédemment, identique à l'équation 3.10, et l'on peut déterminer les coefficients suivants :

$$D_i = \frac{RTK_i}{c_i} \quad (3.32)$$

$$S_i = \frac{M_i}{V_{memb}^m} \frac{\gamma_{i,g}}{\gamma_{i,memb} p_{i,sat}} \quad (3.33)$$

3.1.4 Mesure des coefficients de transport

3.1.4.1 Mesure de la perméabilité

Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer le débit de perméation à travers un échantillon de membrane, pour les gaz et la vapeur d'eau : la méthode manométrique (pour tous les gaz), la méthode de la coupelle ou méthode gravimétrique (vapeur d'eau), la méthode électrolytique (vapeur d'eau), le test au calcium (vapeur d'eau), la méthode à l'eau tritiée (vapeur d'eau) [10, 75]. Le principe de base est identique pour tous les tests : un échantillon de membrane est placé entre deux atmosphères gazeuses de pression et composition différentes, le côté amont avec une pression partielle plus élevée que le côté aval, et l'on mesure la quantité de perméant qui passe d'un côté à l'autre en fonction du temps (mesure selon différents principes, en fonction de la méthode utilisée). On fait l'hypothèse que les pressions restent constantes durant la durée de l'essai, jusqu'à ce que le régime permanent soit obtenu. Le débit massique (GTR) est calculé d'après sa définition (équation 3.1), et la perméabilité d'après l'équation 3.10.

3.1.4.2 Coefficients de diffusion et de solubilité

La valeur de D_i peut être mesurée par la méthode du « temps de retard ». Elle est basée sur l'état transitoire, au début d'un essai de perméation. La quantité cumulée de perméant qui a traversé la membrane depuis le début de l'expérience doit être représentée en fonction du temps, pour une méthode manométrique il s'agit tout simplement de la pression dans la chambre aval en fonction du temps (voir figure 3.2). L'interception entre l'asymptote à cette courbe et l'axe des abscisses donne le temps de retard θ . Si D_i est indépendant de la concentration, la relation suivante peut être utilisée [68] :

$$D_i = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3.34)$$

Les méthodes volumétriques ou gravimétriques sont disponibles pour mesurer les isothermes de sorption, et ainsi les coefficients de solubilité, des polymères. Ces méthodes sont indépendantes des mesures de perméabilité. Le principe de la méthode gravimétrique est

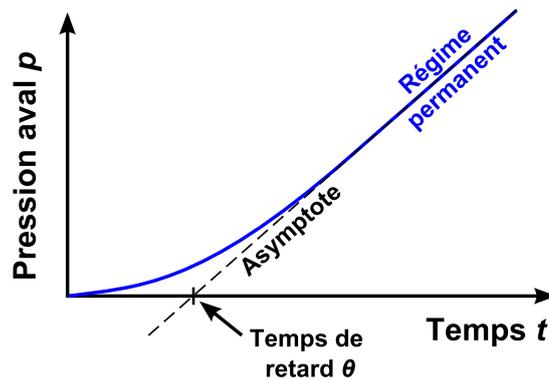


FIGURE 3.2 – Temps de retard pour mesurer le coefficient de diffusion en méthode manométrique

de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque la composition gazeuse environnante est modifiée.

3.1.5 Synthèse

Le modèle de sorption-diffusion a été largement utilisé pour la perméation des gaz à travers les membranes polymères homogènes [69]. Il fait l'hypothèse que le taux de transmission d'une espèce est proportionnel à son gradient de pression partielle à travers la membrane. Le coefficient de proportionnalité est le produit d'un coefficient de solubilité, régissant l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée dans la membrane, et un coefficient de diffusion, qui régit le transport depuis les régions à concentration élevée vers les régions à faible concentration. La simplicité de l'ensemble des équations est l'un des grands avantages de ce modèle, ainsi que la cohérence avec les mesures expérimentales [69]. Cependant, la démonstration de ce modèle à partir des équations de base de la thermodynamique nécessite un grand nombre d'hypothèses, qui peuvent ne pas être vraies dans tous les cas, en particulier les hypothèses concernant l'homogénéité des propriétés dans la membrane. La mesure du coefficient de solubilité, du coefficient de diffusion et de la perméabilité sur le même échantillon avec des méthodes indépendantes pourrait être un bon moyen de séparer les mécanismes de diffusion et de sorption, permettant ainsi de caractériser ces différents phénomènes pour un couple polymère / perméant déterminé.

Ce modèle développé pour les membranes polymères homogènes n'est a priori pas applicable directement pour les enveloppes barrières des PIV, qui sont des structures multicouches contenant des films polymères métallisés. Le comportement du polymère pour la perméation gazeuse est néanmoins crucial pour la compréhension des propriétés barrières de ces membranes multicouches puisque le transfert massique qui s'y produit est quasiment exclusivement localisé dans les couches de polymères, les couches barrières (dépôts métalliques) ne laissant passer les espèces perméantes qu'à travers leurs défauts (voir plus loin au paragraphe 3.4). L'étude de ces membranes polymères homogènes constitue donc une première étape dans la compréhension des transferts massiques à travers les membranes barrières multicouches contenant des films métallisés.

3.2 Modèles alternatifs pour les transferts massiques

Le modèle de sorption-diffusion a été développé pour les élastomères principalement, mais dans un polymère amorphe ou semi-cristallin, de par la structure différente, les mécanismes de transport peuvent varier. Différents modèles alternatifs sont disponibles, pour les élastomères, les polymères amorphes ou les semi-cristallins.

3.2.1 Modèle à Double Mode (Dual Mode) dans les polymères amorphes

3.2.1.1 Sorption à Double Mode (Dual Mode)

Contrairement aux élastomères, les thermoplastiques semi-cristallins (PE, PET, PP, etc.) sous leur forme vitreuse sont dans un état hors équilibre où cohabitent deux phases : une phase amorphe, et une phase cristalline. Le modèle développé pour ces semi-cristallins est appelé modèle à Double Mode (Dual Mode en anglais) [76], car il prend en compte deux modes de sorptions : le mode de sorption de Henry, analogue au cas élastomère (équation 3.6), et le mode de sorption de Langmuir.

Le mode de sorption de Langmuir est basé sur l'hypothèse que les molécules perméantes occupent des sites spécifiques (micro-vides) et qu'une saturation de ces sites est possible lorsque tous les sites de sorption de Langmuir sont occupés [68]. La concentration de Langmuir c_H est exprimée comme suit :

$$c_H = \frac{c'_H b p_i}{1 + b p_i} \quad (3.35)$$

c'_H est la capacité de Langmuir, et b est le coefficient d'affinité de Langmuir. A basse pression ($b p_i \ll 1$), le comportement est linéaire, et à haute pression ($b p_i \gg 1$), la saturation apparaît et la concentration due au mode de Langmuir est proche de la valeur constante c'_H .

Dans un polymère semi-cristallin sous sa température de transition vitreuse, le modèle de sorption à double mode postule que deux populations de molécules en sorption coexistent dans la matrice polymère. Dans la zone dense, il s'agit d'une « dissolution » ordinaire, et la loi linéaire Henry est respectée. La concentration des molécules dissoutes selon la loi de Henry s'écrit selon l'équation 3.6 : $c_D = k_D p_i$. L'idée que les micro-vides sont présents en raison de la phase vitreuse a été suggérée par Barrer *et al.* [77], et ces micro-vides accueillent une population de molécules présentes selon le mode de sorption de Langmuir, à une concentration c_H . La concentration totale est donc la somme des populations de Henry et de Langmuir :

$$c_i = c_D + c_H = k_D p_i + \frac{c'_H b p_i}{1 + b p_i} \quad (3.36)$$

k_D est égal au coefficient de solubilité S_i dans le cas d'un mode de sorption de Henry pur. Dans le cas contraire, le coefficient de solubilité défini par l'équation 3.6 est égal à :

$$S_i = k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p_i} \quad (3.37)$$

Le coefficient de solubilité est donc une fonction de la pression partielle du gaz.

Des isothermes de sorption typiques correspondant au mode de Langmuir et au modèle à double mode sont tracés sur la figure 3.3, avec une isotherme de sorption de mode Henry pour illustrer la différence.

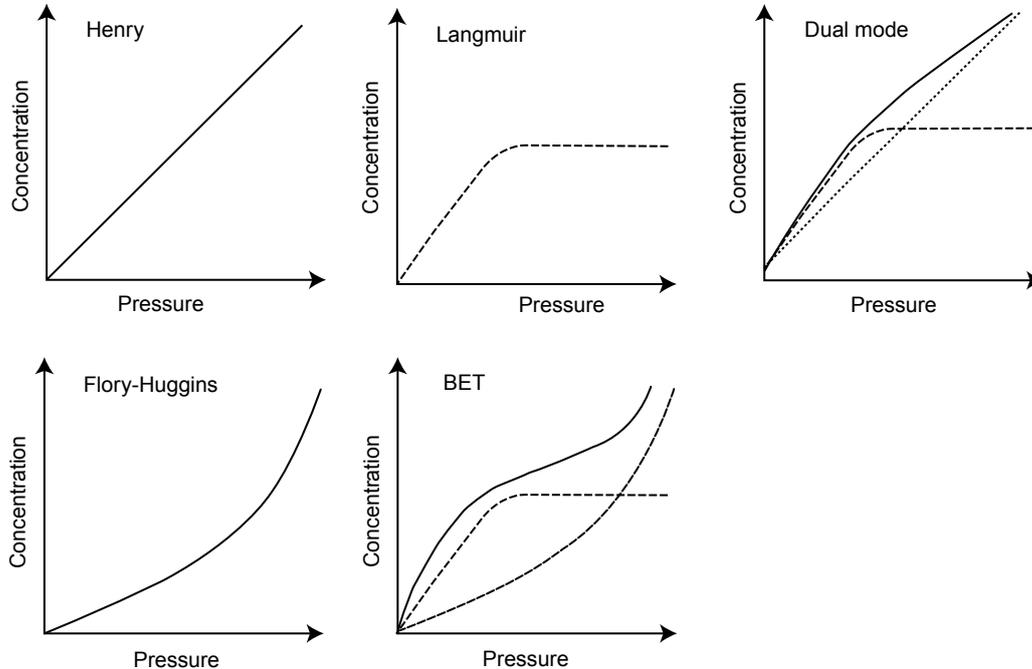


FIGURE 3.3 – Courbes typiques d'isothermes de sorption [68]

Une analyse du modèle à double mode de sorption a été réalisée par Kanehashi et Nagai [78], sur la base de 250 types de polymères amorphes et semi-cristallins. L'objectif était de trouver des corrélations pour les paramètres de modèle à double mode (k_D , c'_H et b) avec divers facteurs (température de transition vitreuse, volume fractionnaire libre...). De bonnes corrélations ont été observées lorsque l'analyse est faite par famille de polymères. Cependant, une grande variabilité apparaît lorsque l'ensemble des polymères est étudié dans une même analyse globale.

3.2.1.2 Coefficient de diffusion et perméabilité

Les premiers modèles de transfert de masse basés sur le modèle de sorption à double mode postulaient que la population « dissoute » selon le mode de Langmuir est immobilisée, et qu'elle ne participe pas au transport global [76]. La loi de Fick est ainsi respectée uniquement pour la population « dissoute » selon le mode de Henry. Pour un flux unidirectionnel :

$$g_i = -D_i \frac{\partial c_D}{\partial x} \quad (3.38)$$

La deuxième loi de Fick dans le cas d'un coefficient de diffusion homogène (équation 3.5) s'écrit alors :

$$\frac{\partial (c_D + c_H)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_D}{\partial x^2} \quad (3.39)$$

Cette équation en mode instationnaire a une solution analytique pour les cas limites $bp_i \ll 1$ et $bp_i \gg 1$, mais pas pour le cas général [76]. Concernant l'état stationnaire, il est équivalent au modèle de sorption-diffusion, puisque la population en mode de Langmuir, une fois en équilibre avec la pression partielle du gaz, est immobilisée, et disparaît donc de l'équation.

D'autres auteurs ont élaboré un modèle d' « immobilisation partielle », où la population du mode de Langmuir n'est pas totalement immobilisée, mais possède un coefficient de diffusion différent de celui du mode de Henry [79–81]. La première loi de Fick s'écrit alors pour un flux unidirectionnel :

$$g_i = -D_D \frac{\partial c_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial c_H}{\partial x} \quad (3.40)$$

Pour une membrane homogène en état stationnaire, compte tenu de la pression nulle du côté aval ($p_{i,2} = 0$), le débit massique devient après intégration :

$$GTR_{surf,i} = g_i = \frac{1}{l} \left(D_D k_D p_{i,1} + \frac{D_H c'_H b p_{i,1}}{1 + b p_{i,1}} \right) \quad (3.41)$$

Les coefficients de diffusion, solubilité et la perméabilité s'écrivent alors :

$$S_i = \frac{c_i}{p_i} = k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p_{i,1}} \quad (3.42)$$

$$Pe_{surf,i} = \frac{GTR_i l}{\Delta p_{i,1}} = \frac{1}{l} \left(D_D k_D + \frac{D_H c'_H b}{1 + b p_{i,1}} \right) \quad (3.43)$$

$$D_i = \frac{l Pe_{surf,i}}{S_i} = \frac{D_D k_D + \frac{D_H c'_H b}{1 + b p_{i,1}}}{k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p_{i,1}}} \quad (3.44)$$

Ces trois paramètres sont dans ce cas dépendants de la pression. Des évolutions de S , D et Pe en fonction de la pression ont été observées expérimentalement, ce modèle serait en mesure d'expliquer ces comportements [68]. Cependant, il n'existe aucune preuve claire de l'existence de deux populations dissoutes selon le mode de Henry et le mode de Langmuir, qui auraient des coefficients de solubilité et de diffusion différents. La nature et la distribution des micro-vides utilisées pour le mode sorption de Langmuir restent inconnues.

Islam et Buschatz [82] ont développé une explication théorique du formalisme du modèle à double mode, fondée sur une équation de flux exprimée en terme de gradient de potentiel chimique. Dans ce modèle, le formalisme est identique mais le sens est différent, puisque la population du mode de Langmuir est supposée être totalement immobilisée.

3.2.2 Brève revue des autres concepts de modélisation pour les lois d'état et les transferts de masse dans les polymères

D'autres modèles sont disponibles dans la littérature pour modéliser les équilibres de sorption et les transferts de masse dans les polymères. Ces modèles seront simplement cités ici, sans retour critique. D'une part ces modèles ont été développés pour les polymères

simples, or nous nous intéressons en particulier aux transferts à travers les membranes multicouches de films polymères métallisés, et la transposition de ces modèles depuis les films polymères homogènes vers ces membranes multicouches n'a rien d'immédiat. D'autre part, le cadre de ce doctorat n'a pas laissé le temps d'étudier en détail ces théories demandant un effort conséquent d'analyse des principes physiques et chimiques sur lesquels ils reposent.

Mode sorption de Flory-Huggins Ce mode de sorption, proposé par Flory [83], est censé être adapté lorsque les interactions entre les molécules qui diffusent sont plus fortes que les interactions perméants-polymère [68]. Une isotherme de sorption typique du mode de Flory-Huggins est tracée sur la figure 3.3.

Mode de sorption BET Un mode de sorption BET correspond à la combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins [68]. En pratique, il peut être représentatif de la sorption de l'eau dans les matériaux très hydrophiles. Une isotherme de sorption typique du mode BET est tracée sur la figure 3.3.

Modèle de matrice polymère-gaz Ce modèle est présenté comme une alternative au modèle à Double Mode pour les polymères amorphes et semi-cristallins, capable d'expliquer la dépendance de la solubilité et coefficients de diffusion à la concentration du perméant [68]. Dans ce modèle, on suppose qu'il n'y a qu'une seule population de perméant, mais qu'il existe une interaction entre le perméant et la matrice polymère. L'augmentation de la concentration de perméant dans le polymère engendre une augmentation du processus de diffusion (à travers une augmentation de la mobilité de polymère) et une diminution du taux de sorption.

Modèle de sorption à distribution de sites Ce modèle est basé sur l'hypothèse que tous les sites de sorption ont différents niveaux d'énergie [84, 85]. La distribution des énergies des sites peut être choisie, la loi de Henry linéaire et le modèle de sorption à double mode sont deux cas particuliers pour ce modèle. La variation du coefficient de solubilité en fonction de la pression est bien représentée par ce modèle, avec un nombre de paramètres réduit par rapport au modèle à double mode.

Modèles moléculaires de transport dans les élastomères Ces modèles sont basés sur l'hypothèse selon laquelle une certaine quantité d'énergie est nécessaire pour qu'une molécule puisse « sauter » d'une position à une autre [68]. Il est compatible avec les observations d'un comportement thermo-activé. L'estimation du niveau d'énergie diffère d'un modèle à l'autre, il est essentiellement lié au déplacement des chaînes de polymères et aux forces d'interaction qui sont impliquées dans le déplacement moléculaire.

Théorie du volume libre La fraction de volume libre f est définie comme le rapport entre volume libre V_f et volume total V_{tot} . Les modèles de « volume libre » sont basés sur l'hypothèse que le transport moléculaire est dû à la redistribution du volume libre, et non à une thermo-activation [68]. Différentes corrélations entre f et S ou D , capables d'expliquer la dépendance de D à certains paramètres comme la concentration, la forme et la taille du perméant, la température et la température de transition vitreuse, sont proposées. Cette théorie

semble être bien adaptée aux systèmes élastomères / grosses molécules organiques, mais pas pour les petites molécules (la dépendance sur la concentration est beaucoup plus faible). Il ne prévoit toutefois pas de dépendance à la température de type Arrhenius, ce qui est une source de controverse [68].

3.2.3 Synthèse

Plusieurs modèles alternatifs ont été développés, en particulier pour la sorption, afin d'expliquer les comportements expérimentaux différents de ce que prédit le modèle linéaire de sorption-diffusion basé sur les lois de Fick et de Henry. Ces modèles s'appliquent principalement pour les polymères amorphes et semi-cristallins, où il est supposé que les parties cristallines et amorphes ont des propriétés différentes. Pour ces comportements non linéaires, plusieurs explications physiques coexistent, qui peuvent être pertinentes ou non, en fonction du polymère et des espèces perméantes qui sont étudiées. Cette section est une brève revue de ces modèles alternatifs, la littérature sur la théorie et les résultats expérimentaux est trop vaste pour être présentée ici de manière exhaustive.

3.3 Paramètres influençant les coefficients de transport dans les polymères

3.3.1 Influence de la température

3.3.1.1 Loi d'Arrhenius

La diffusion dans les polymères est un processus thermo-activé. Les données expérimentales suggèrent que la loi d'Arrhenius est une équation appropriée pour la thermo-activation, à une pression fixée et sur une gamme étroite de température [68] :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(\frac{-E_a^D}{RT}\right) \quad (3.45)$$

$$S_i = S_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (3.46)$$

$$Pe_i = Pe_i^0 \exp\left(\frac{-E_a^{Pe}}{RT}\right) \quad (3.47)$$

$$\Pi_i = \Pi_i^0 \exp\left(\frac{-E_a^{Pe}}{RT}\right) \quad (3.48)$$

D'après l'équation 3.12, il vient :

$$E_a^{Pe} = E_a^D + \Delta H_S \quad (3.49)$$

Pour la diffusion, l'énergie d'activation E_a^D correspond au niveau d'énergie nécessaire pour passer d'une position à une autre, il est donc toujours positif [68]. La chaleur latente de sorption ΔH_S peut être positive ou négative, elle est généralement positive pour les gaz loin

3.3 Paramètres influençant les coefficients de transport dans les polymères

de leur température critique (H_2 , N_2 , O_2 ...), et négative pour les gaz condensables et les vapeurs (CO_2 , SO_2 , H_2O ...). La dépendance à la température de la diffusion est plus importante que pour la sorption, l'énergie d'activation de perméabilité E_a^P est donc positive.

3.3.1.2 Résultats expérimentaux

Flaconnèche *et al.* [86] ont mesuré le coefficient de diffusion, de solubilité et la perméabilité à He, Ar, N_2 , CH_4 et CO_2 de polyéthylènes différents (PEBD, PEMD, PEHD, PEHD-RI). Les mesures ont été effectuées entre $T = 40$ °C et 80 °C, à une pression comprise entre 4 et 10 MPa pour He et CH_4 , et à une pression constante de 10 MPa pour les autres gaz. Les énergies d'activation, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 3.2, sont positives pour la perméabilité, entre 29 et 51 kJ/mol, pour la diffusion également, entre 17 et 46 kJ/mol, et pour la sorption entre 3 et 20 kJ/mol, à l'exception du CO_2 qui a une énergie d'activation entre -2 et -1 kJ/mol.

Référence	Polymère	Gaz	T_{meas} [°C]	Pression [bar]	E_a^{Pe} [kJ/mol]	E_a^D [kJ/mol]	ΔH_S [kJ/mol]
Flaconnèche <i>et al.</i> [86]	PE	He	40 - 80	4 - 10	33 - 36	17 - 20	18 - 20
		Ar	45 - 80	10	40 - 51	29 - 36	4 - 13
		N_2	69 - 80	10	35 - 41	36 - 46	5 - 12
		CH_4	39 - 80	4 - 10	41 - 46	38 - 41	3 - 4
		CO_2	40 - 81	4	39 - 31	30 - 34	(-2) - (-1)
Lin <i>et al.</i> [87] Lin et Chung [88]	6FDA- durène	O_2 N_2 CH_4 CO_2	35	10	2,40 4,45 7,25 0,20	17,55 24,29 22,59 16,80	-15,14 -19,84 -15,34 -16,60

TABLE 3.2 – Énergies d'activation pour la perméation de différents gaz atmosphériques dans le PE et dans le 6FDA-durène

D'autres mesures, mais pour une membrane en polyimide (6FDA-durène), ont été faites par Lin *et al.* [87], Lin et Chung [88]. Elles concernent le coefficient de diffusion, de solubilité et la perméabilité à He, H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO_2 , de $T = 30$ °C à 49 °C et à 1 MPa. Les énergies d'activation sont positives pour la perméabilité de O_2 , N_2 et CH_4 (de 2,4 à 7,25 kJ/mol), et le coefficient de diffusion de O_2 , N_2 , CH_4 et CO_2 (de 17,55 à 24,29 kJ/mol). Les chaleurs latentes de sorption sont négatives pour O_2 , N_2 , CH_4 et CO_2 (de -19,84 à -15,14 kJ/mol). L'énergie d'activation de la perméabilité au CO_2 est presque nulle 0,24 kJ/mol).

3.3.2 Influence de la pression et de la concentration

3.3.2.1 Coefficient de diffusion

On s'intéresse au cas de la perméation d'un gaz pur à travers une membrane polymère. L'effet d'une pression élevée sur le côté amont peut produire deux effets opposés sur le polymère [68] :

- Une augmentation de la densité du polymère, qui peut se traduire par une réduction du volume libre et donc une diminution de la vitesse de transfert.

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

- Une augmentation de la concentration de perméant, qui peut se traduire par la plastification de chaînes macromoléculaires, et donc une augmentation du volume libre et de la vitesse de transfert.

Pour des pressions inférieures à 10 MPa, Naito *et al.* [89, 90, 91] ont proposé l'équation suivante pour les élastomères (PE, PP, poly(éthylène-co-acétate de vinyle) et polybutadiènes) :

$$D(c,p) = D(0,0) \exp(\alpha_1 p + \alpha_2 c) \quad (3.50)$$

$D(0,0)$ est le coefficient de diffusion à $c = 0$ et $p = 0$, $\exp(\alpha_1 p)$ est le terme pour l'effet de pression (α_1 est négatif), et $\exp(\alpha_2 c)$ est le terme pour l'effet de concentration.

3.3.2.2 Coefficient de solubilité

Pour des pressions inférieures à 10 MPa, le coefficient de solubilité semble indépendant de la pression gazeuse et de la concentration de perméant pour les gaz faiblement condensables [68].

3.3.2.3 Résultats expérimentaux

Sur les mesures de Flaconèche *et al.* [86], entre 4 et 10 MPa, aucune influence de la pression totale n'a été observée pour la perméabilité du PE à He et CH₄. D'autres mesures conduisent à la conclusion que les solubilités au CH₄ et au CO₂ du PE sont indépendantes de la pression en dessous de 4 MPa [92], de même pour les solubilités au CH₄ et N₂ du PE en-dessous de 15 MPa [93].

3.3.3 Influence de la cristallinité du polymère

La plupart des tentatives pour prendre en compte la cristallinité sont basées sur le modèle à deux phases [68, 94]. L'hypothèse est que dans un polymère semi-cristallin, la sorption et la diffusion ne se produisent que dans la partie amorphe. Les domaines cristallins sont donc des barrières imperméables pour la diffusion, et des volumes exclus pour la sorption. Les expressions suivantes sont proposées :

$$S_i = S^* \zeta_{amor} \quad (3.51)$$

$$D_i = \frac{D^*}{\zeta \tau} \quad (3.52)$$

où S^* et D^* sont les coefficients dans un état amorphe complètement détendu (taux de cristallinité = 0 %), ζ_{amor} la fraction volumique de phase amorphe, ζ le facteur d'immobilisation de la chaîne (les zones cristallines peuvent réduire la mobilité des chaînes polymères dans la phase amorphe), et τ le facteur de tortuosité. On suppose que la nature de la phase amorphe est la même malgré l'existence de zones cristallines. Ainsi on peut utiliser les équations suivantes :

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

$$S^* = S_{amor} \quad (3.53)$$

$$D^* = D_{amor} \quad (3.54)$$

A partir de l'équation 3.51, il apparaît qu'un taux de cristallinité élevé a un impact positif sur les propriétés de barrière, car elle a un impact linéaire direct sur le coefficient de solubilité, et donc la perméabilité.

3.3.4 Influence de l'orientation

L'influence de la morphologie des chaînes dans les zones amorphes a été observée, montrant que les polymères orientés peuvent avoir des propriétés différentes [68]. L'interprétation est basée sur une modification de fraction de volume libre en raison de la réorganisation des chaînes de polymère, conduisant à une augmentation ou une diminution des propriétés de transport.

3.3.5 Synthèse

La température semble être le principal paramètre qui influe sur les propriétés de transport des membranes polymères. La dépendance est proche de la thermo-activation de type Arrhenius dans la plupart des cas. L'influence de la pression et de la concentration n'a pas été observée sur des mesures expérimentales en dessous de 1 MPa, ce qui comprend, en théorie, la pression atmosphérique (en dehors des PIV) ainsi que tout niveau de vide (à l'intérieur des PIV). Le taux de cristallinité et l'orientation jouent également un rôle dans les propriétés de perméation, car ils ont une grande influence sur la microstructure et donc sur la forme et la densité des sites de sorption, et sur les propriétés de diffusion. Dans la littérature, l'influence de la pression n'est presque jamais rapportée. La plupart des résultats expérimentaux sont issues de mesures en gaz purs, pour lesquelles pression totale et pression partielle sont égales, de sorte que l'influence d'une pression totale différente de la pression partielle n'est pas vraiment étudiée. La variation de la pression totale, et donc de la concentration du perméant dans les phases gazeuses, d'une mesure à une autre, devrait être prise en compte pour garantir que cette pression totale ne joue pas un rôle dans les propriétés de perméation.

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

3.4.1 Morphologie des membranes multicouches barrières aux gaz

Une des applications principales pour les polymères utilisés comme enveloppes barrières aux gaz est l'emballage des aliments et des boissons [95, 96]. Pour ce type de barrière, les besoins d'étanchéité à l'air ou à la vapeur d'eau ne sont pas trop élevés car la durée de vie n'est pas plus longue que quelques mois, les polymères simples peuvent donc être utilisés. La perméabilité des polymères à bas prix sont indiquées dans le tableau 3.3.

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Gaz	Perméabilité à $T = 25\text{ °C}$ [$\text{cm}^3/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$]		Pression partielle dans l'atmosphère [Pa]
	PET	PE-BD	
H ₂ O	$1,08 \times 10^{-11}$	$6,80 \times 10^{-12}$	1 590 ($\phi = 50\%$ HR)
N ₂	$3,60 \times 10^{-16}$	$7,30 \times 10^{-14}$	79 300
O ₂	$2,75 \times 10^{-15}$	$2,20 \times 10^{-13}$	21 200

TABLE 3.3 – Propriétés de perméation à $T = 25\text{ °C}$ des polymères principalement utilisés pour l'emballage alimentaire (données de [97] citées dans [98])

Les polymères simples sont beaucoup trop perméables pour les PIV. Les perméabilités nécessaires sont approximativement 3 ou 4 ordres de grandeurs inférieures à celles du PET par exemple, afin de garantir une durée de vie de plusieurs décennies nécessaire pour ces isolants utilisés dans les bâtiments. Des membranes multicouches ont été conçues pour améliorer les propriétés barrières aux gaz des films polymères classiques. L'idée est de combiner les propriétés de plusieurs matériaux pour obtenir un film qui a de meilleures propriétés que chacun des composants individuels.

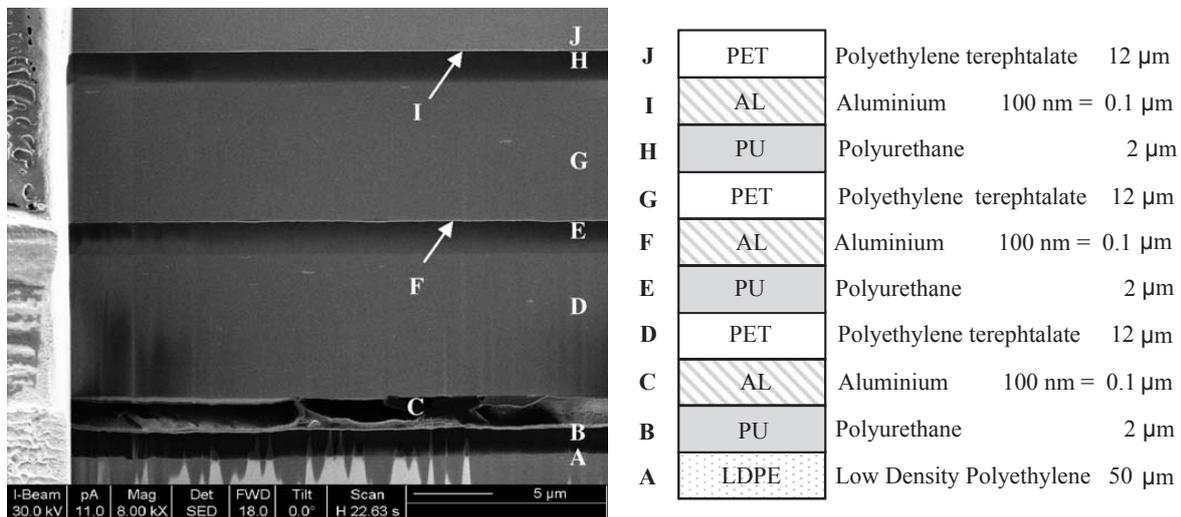


FIGURE 3.4 – Exemple d'une membrane de type ME, à base de films polymères métallisés [58]

L'ajout sur un film polymère d'une fine couche métallique ou inorganique par dépôt est un moyen très efficace d'améliorer les propriétés barrières du film élémentaire, sans pour autant perdre les bonnes propriétés mécaniques et thermiques du polymère. Les propriétés barrières peuvent être améliorées par un facteur 100 ou plus, pour une épaisseur de revêtement représentant moins de 1 % de l'épaisseur de polymère [96, 100–102]. Par exemple, la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau sont réduites respectivement de 99 % et 98,5 % pour un film PET métallisé par rapport à un film de PET non métallisé [96], et la perméabilité à l'oxygène est réduite de 99,2 % pour un PET avec dépôt de SiO_x [102]. Ce type de polymères avec dépôt a été largement développé comme barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau pour l'emballage alimentaire et médical [100], et plus récemment pour les appareils électroniques comme les cellules photovoltaïques ou les écrans plats [103]. La modélisation des transferts massiques se concentre donc ici sur des membranes multicouches de films polymères métallisés, puisqu'ils sont les seuls à présenter une performance compatible avec les exigences d'emploi des PIV en bâtiment. Un exemple d'un tel complexe multicouche, contenant trois films polymères aluminisés (deux PET et un PP) et une couche de scellage en PE, est visible sur la figure 3.4, où les différentes couches sont identifiées.

3.4.2 Théorie de la stratification idéale pour une membrane multicouche (*Ideal Laminate Theory* - ILT)

La plupart des équipes travaillant sur les membranes barrières des PIV utilisent le modèle de sorption-diffusion détaillé dans le paragraphe 3.1 pour la perméation de l'air sec et de la vapeur d'eau [10, 13–17, 55, 60, 75, 98, 104]. C'est un modèle extrêmement pratique pour l'identification des propriétés barrières, et pour la simulation des transferts massiques. Dans ce modèle, les propriétés barrières d'une membrane homogène sont caractérisées par les perméabilités à différents gaz du matériau constitutif de la membrane.

On s'intéresse pour caractériser les propriétés barrières d'une membrane à sa perméabilité apparente, définie à partir de l'équation 3.10, en fonction du débit massique du gaz et du gradient de pression :

$$Pe_{i,app}(T) = \frac{GTR_i}{\Delta p_i} l \quad (3.55)$$

Il est possible d'obtenir la perméabilité totale d'une membrane multicouches grâce à une loi de superposition correspondant à une stratification idéale, *Ideal Laminate Theory* en anglais (ILT), dès que les propriétés de chaque couche sont connues. Cette loi s'écrit [72, 105] :

$$\frac{l}{Pe_{ILT}} = \sum \frac{\eta_{elem}}{Pe_{elem}} \quad (3.56)$$

où η_{elem} et l sont respectivement l'épaisseur de chaque couche élémentaire et l'épaisseur totale de la membrane multicouche ($\sum \eta_{elem} = l$), Pe_{elem} et Pe_{ILT} sont respectivement les perméabilités apparentes de chaque couche élémentaire et la perméabilité apparente de la membrane multicouche dans son ensemble. Il est possible de réécrire cette équation en utilisant les perméances, définies par l'équation 3.49 [60] :

$$\frac{1}{\Pi_{ILT}} = \sum \frac{1}{\Pi_{elem}} \quad (3.57)$$

Il s'agit en réalité des mêmes lois que pour les systèmes résistifs, qui contiennent plusieurs résistances en série (ou en parallèle comme on verra par la suite). La « résistance au gaz » est définie comme $R_g = 1/\Pi_g$, et la résistance totale est la somme des résistances individuelles. Dans ce modèle, on considère un flux totalement 1D dans la direction orthogonale au plan de la membrane : les lignes de flux sont toutes parallèles et ne sont pas déformées.

3.4.3 Perméabilité apparente d'un film polymère métallisé

3.4.3.1 Les mécanismes de transport dans un film polymère métallisé

Une film polymère métallisé élémentaire est constitué d'un substrat de polymère et d'une couche mince de dépôt servant de barrière. Les transferts massiques à travers un film polymère recouvert d'un dépôt métallique ou inorganique sont supposés suivre deux mécanismes distincts [100] :

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

1. Dans les zones non-endommagées (le substrat de polymère et les zones sans défaut du dépôt), le transfert massique suit le modèle de diffusion fickienne, selon les propriétés du matériau brut.
2. Dans les zones endommagées (la couche de dépôt mince, qui contient généralement un certain nombre de défauts), le transport de gaz peut se produire à travers les défauts de la couche : micro-trous, joints entre les grains, micro-fissures...

Ces mécanismes de transfert de masse sont différents, de sorte que les propriétés de perméation de nombreuses couches de dépôt sont différentes des propriétés de perméation de leur constituant brut [100]. Cette hypothèse d'un mécanisme de double transport a été principalement étudiée pour l'oxygène et la vapeur d'eau de transport, mais il peut être utilisé pour n'importe quel gaz [60, 72, 75, 100, 101, 103, 106–112]. Ces mécanismes de transport dans les couches sans défaut et imparfaites sont illustrés sur la figure 3.5.

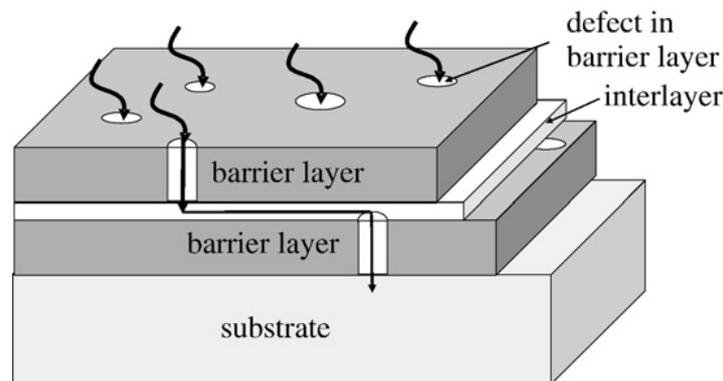


FIGURE 3.5 – Mécanisme de perméation gazeuse à travers un film polymère sans défaut recouvert de couches barrières de dépôts contenant des défauts [103]

Il convient de noter que deux types de défauts peuvent être identifiés : les défauts nanométriques (entre 0,3 et 1 nm) et les défauts micrométriques (> 1 nm, généralement autour de 1 µm)) [108, 113]. La plupart des études estiment que les défauts micrométriques, tels que micro-trous ou micro-fissures, sont les chemins les plus efficaces à travers la couche de dépôt pour la perméation gazeuse. Le taux de perméation à travers les zones exemptes de ces défauts micrométriques est négligeable (les molécules sont bloquées), la perméabilité associée à ces zones est donc zéro [100, 108, 113]. Des défauts nanométriques peuvent néanmoins exister. Dans ce cas, la perméabilité des zones exemptes de défauts micrométriques n'est pas nulle, sa valeur est liée à la distribution de ces défauts nanométriques.

L'amélioration des propriétés des films élémentaires conduit à l'amélioration des propriétés globales de la membrane multicouche fabriquée à partir de ces films, comme expliqué précédemment (voir équation 3.56). Pour comparer la perméabilité du film polymère avec dépôt $Pe_{app,coated}$ à celle du film simple sans dépôt $Pe_{app,uncoated}$, et donc l'amélioration de la propriété barrière, le facteur d'amélioration de la barrière BIF peut être utilisé [100]. Il est défini comme suit :

$$BIF = \frac{Pe_{app,uncoated}}{Pe_{app,coated}} = \frac{Pe_{poly}}{Pe_{app,coated}} \quad (3.58)$$

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

Puisque l'épaisseur du dépôt est beaucoup plus petite que l'épaisseur du substrat de polymère dans la quasi-totalité des cas ($\eta_{coat} \ll \eta_{poly}$), l'épaisseur du film avec dépôt est égale à celle sans dépôt. Il est donc possible d'écrire :

$$BIF = \frac{\Pi_{poly}}{\Pi_{coated}} = \frac{GTR_{poly}}{GTR_{coated}} \quad (3.59)$$

3.4.3.2 Influence de l'épaisseur de la couche de dépôt et du substrat de polymère

La perméabilité d'un film avec dépôt est expérimentalement une fonction du matériau utilisé pour substrat polymère, pour la couche de dépôt, et de la géométrie du dépôt : épaisseur, et distribution de défauts (taille et densité) [100]. Il a été observé que pour de nombreuses associations polymère / dépôt, la perméabilité apparente diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt jusqu'à une valeur minimale Pe_{min} obtenue pour une épaisseur de dépôt supérieure à une valeur critique $\eta_{coat,crit}$ [100, 103, 113–115]. Ce constat a été principalement obtenu pour la perméation de la vapeur d'eau et de l'oxygène (voir figures 3.6, 3.7 et 3.8a). Cette valeur est a priori dépendante du type de polymère utilisé pour le film support (substrat en PET, PE, PP...), du matériau constituant le dépôt (Aluminium, SiO_x ...), de la technique utilisée pour créer la couche de dépôt (évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, dépôt ionique...), et du gaz considéré. Il convient de noter que pour l'association PET / aluminium, la plus utilisée dans les enveloppes barrières des PIV, $\eta_{coat,crit}$ est assez faible, de l'ordre de 15 nm [100, 114]. Même si ce comportement n'est pas rigoureusement suivi pour tous les résultats expérimentaux, c'est une manière pratique de s'affranchir de l'influence de l'épaisseur du dépôt. La validité de cette approximation est fortement liée à l'échelle à laquelle on observe le phénomène, autrement dit à la précision avec laquelle la perméance est mesurée.

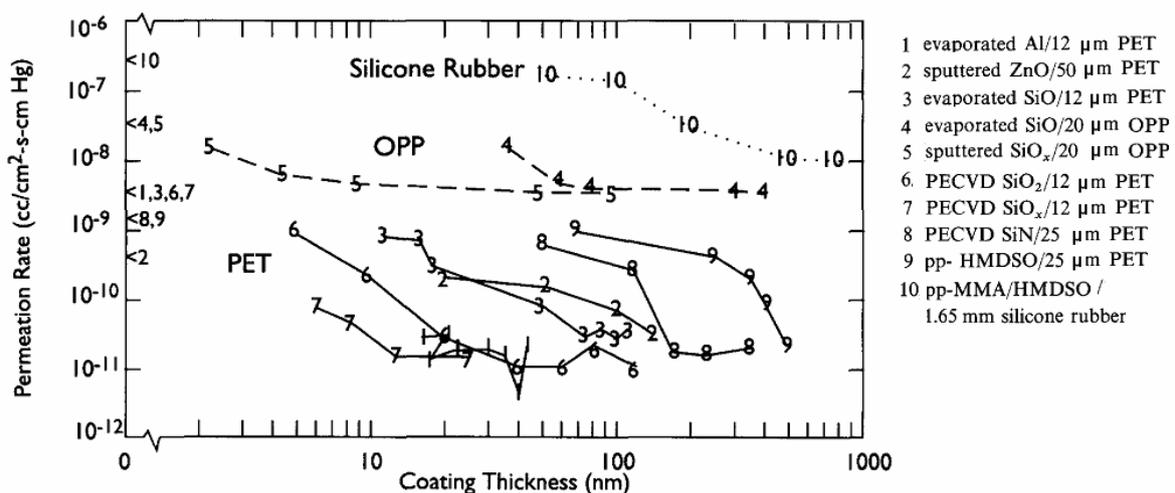


FIGURE 3.6 – Débit d'oxygène (OTR) à travers un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur du dépôt [100]

Des simulations numériques réalisées par Hanika [109] ont montré qu'une épaisseur critique semble aussi exister pour la couche de substrat polymère. Pour un dépôt avec une taille et une densité de défauts constantes, la perméance apparente à l'oxygène d'un film polymère recouvert d'un dépôt diminue lorsque l'épaisseur de substrat augmente, jusqu'à une

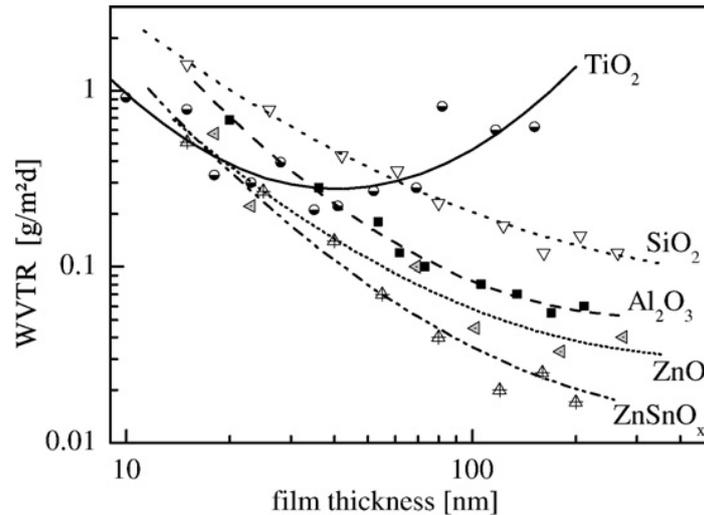


FIGURE 3.7 – Débit de vapeur d’eau ($WVTR$) à travers un film PET recouvert d’un dépôt, en fonction de l’épaisseur du dépôt ($T = 28\text{ °C}$ and $\phi = 90\%$ HR)[103]

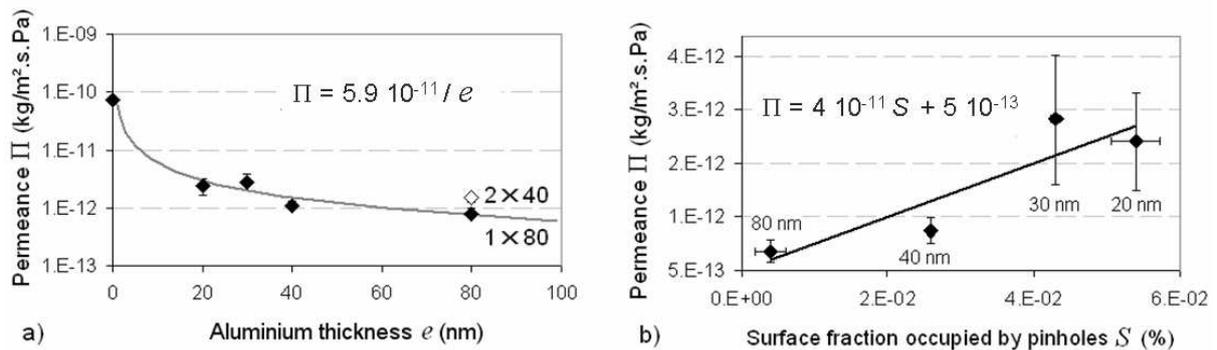


FIGURE 3.8 – Perméance à la vapeur d’eau de PET recouvert d’un dépôt d’aluminium, en fonction de a) l’épaisseur d’aluminium et b) la fraction surfacique des micro-trous (défauts). Les valeurs près des points sont les épaisseurs d’aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\%$ HR) [116]

valeur qui reste constante lorsque l’épaisseur est supérieure à une certaine valeur critique $\eta_{poly,crit}$ (voir figure 3.9).

Si la couche de dépôt et la couche substrat ont chacune une épaisseur supérieure à la valeur critique (respectivement $\eta_{coat,crit}$ and $\eta_{poly,crit}$), la perméance apparente du film recouvert du dépôt est indépendante de l’épaisseur. Il est alors possible de normaliser le facteur d’amélioration de barrière, si l’épaisseur du film de référence (sans dépôt) est fixé à $100\mu\text{m}$ (épaisseur supérieure aux valeurs critiques constatées) [72] :

$$BIF_{100} = \frac{\Pi_{app,uncoated,100}}{\Pi_{app,coated}} \tag{3.60}$$

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

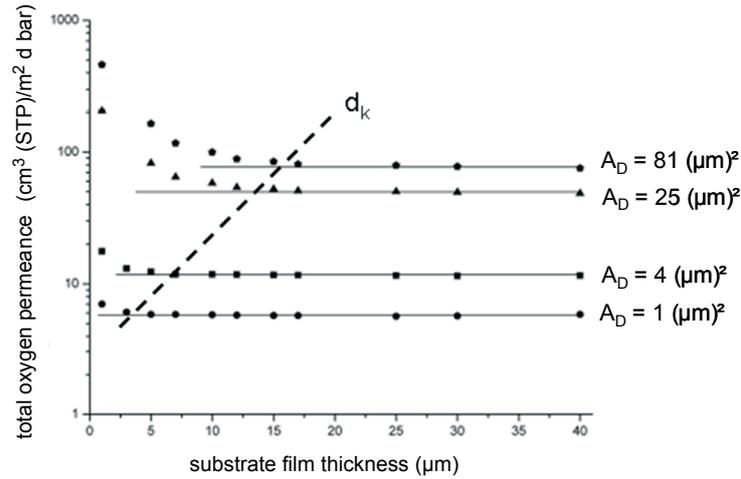


FIGURE 3.9 – Perméance à l'oxygène d'un film PET recouvert d'un dépôt, en fonction de l'épaisseur de la couche substrat (densité de défaut $n_0 = 10^4 \text{ cm}^{-2}$, l'aire individuelle de chaque défaut est A_D) [109]

3.4.3.3 Modèle de Roberts pour la perméabilité d'un film polymère recouvert d'un dépôt

La perméabilité apparente d'un film recouvert d'un dépôt peut se mesurer en suivant un principe analogue à celui précédemment présenté pour les membranes multicouches (voir équation 3.55). A partir de l'hypothèse de la coexistence d'un transport diffusif dans les zones sans défaut et d'un transport dominé par la présence de défauts, un modèle est proposé par Roberts *et al.* [108] pour la perméabilité apparente totale, en fonction de la perméance ILT Pe_{ILT} (voir paragraphe 3.4.2) et de la perméabilité due aux défauts Pe_{def} :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} + \left(1 - \frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}}\right) Pe_{ILT} \quad (3.61)$$

Pe_{def} est la perméabilité apparente de la couche de dépôt ayant des défauts dans le cas où cette couche est totalement imperméable au perméant dans la zone sans défaut. En se basant sur l'équation 3.56, la perméance ILT est égal à :

$$Pe_{ILT} = \eta_{tot} \left(\frac{\eta_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}}{Pe_{coat}} \right)^{-1} \quad (3.62)$$

où η_{poly} et η_{coat} sont respectivement les épaisseurs du substrat polymère et de la couche de dépôt ($\eta_{poly} + \eta_{coat} = \eta_{tot}$), Pe_{poly} et Pe_{coat} sont respectivement les perméabilités du substrat polymère et de la couche de dépôt. Le cas le plus favorable correspond à une couche de dépôt pratiquement imperméable au gaz perméant, alors $Pe_{ILT} \approx 0$ et la perméation est uniquement due au transport par les défauts : $Pe_{app} = Pe_{def}$. Dans le cas contraire, la perméabilité apparente s'écrit :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} + \left(1 - \frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}}\right) \left(\frac{\eta_{poly}/\eta_{tot}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}/\eta_{tot}}{Pe_{coat}} \right)^{-1} \quad (3.63)$$

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

Pour les propriétés de barrière du dépôt suffisamment bonnes, $\frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}} < 0,05$, de sorte que l'équation 3.63 devient :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} + \left(\frac{\eta_{poly}/\eta_{tot}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}/\eta_{tot}}{Pe_{coat}} \right)^{-1} \quad (3.64)$$

Si des nano-défauts sont présents dans la couche de dépôt, et qu'ils augmentent ainsi le transport de gaz, alors la valeur de Pe_{coat} est différente de la perméabilité du matériau brut constituant cette couche. La nouvelle valeur serait la somme d'une valeur correspondant à la diffusion fickienne (matériau brut non endommagé) $Pe_{coat,bulk}$ et d'une valeur correspondant à la diffusion à travers ces nano-défauts $Pe_{coat,nanodef}$:

$$Pe_{coat} = Pe_{coat,bulk} + Pe_{coat,nanodef} \quad (3.65)$$

3.4.3.4 Modélisation analytique de la perméabilité de micro-défauts

Prins et Hermans [106] ont proposé des solutions approximatives pour le problème de la diffusion à travers un substrat polymère recouvert d'une couche de dépôt contenant uniquement les défauts cylindriques (densité des défauts n_0 en m^{-2} , rayon des défauts r_0 , épaisseur du substrat η_{poly}). Le premier cas limite correspond aux gros défauts, lorsque la taille des défauts est supérieure à l'épaisseur du substrat ($\eta_{poly}/r_0 < 1$) :

$$Pe_{app,coated} = Pe_{def} = n_0 \pi r_0^2 Pe_{poly} \quad (3.66)$$

Cela signifie que la perméabilité de la couche de dépôt est proportionnelle à l'aire de la surface non couverte : seule l'aire cumulée des défauts $n_0 \pi r_0^2$ participe au flux de matière.

A l'opposé, le second cas limite correspond aux petits défauts, lorsque la taille des défauts est beaucoup plus petite que l'épaisseur du substrat et que l'aire totale des défauts est beaucoup plus petite que l'aire totale ($\eta_{poly}/r_0 \gg 1$ et $n_0 \pi r_0^2 \ll 1$). La résolution analytique du problème de diffusion a été réalisée par Prins et Hermans [106] (à partir du problème posé en coordonnées cylindriques), qui en ont déduit la formule suivante pour la perméabilité des micro-défauts :

$$Pe_{def} = 3,71 n_0 r_0 \eta_{tot} Pe_{poly} \quad (3.67)$$

Dans ce cas, la perméance $\Pi_{def} = Pe_{def}/\eta_{tot}$ est indépendante de l'épaisseur du substrat, ce qui signifie que l'épaisseur du substrat est supérieure à l'épaisseur critique $\eta_{poly,crit}$ dont il est question dans le paragraphe 3.4.3.2 (voir figure 3.9).

Un cas intermédiaire, nécessitant les conditions $\eta_{poly}/r_0 > 1$ et $n_0 \pi r_0^2 \ll 1$, donne l'équation suivante :

$$Pe_{def} = n_0 \pi r_0^2 \left(1 + 1,18 \frac{\eta_{poly}}{r_0} \right) Pe_{poly} \quad (3.68)$$

Pe_{def} est d'après ces trois équations indépendante de l'épaisseur du dépôt, à partir du moment où l'épaisseur totale est assimilée à l'épaisseur du substrat ($\eta_{coat}/\eta_{poly} \gg 1$), ce qui

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

est le cas dans la grande majorité des cas. Ce résultat est compatible avec les observations expérimentales rapportées au paragraphe 3.4.3.2 concernant l'épaisseur du dépôt (voir les figures 3.6, 3.7 et 3.8a), dès que l'épaisseur du dépôt est supérieure à l'épaisseur critique $\eta_{coat,crit}$. La perméabilité est cependant indirectement dépendante de l'épaisseur de revêtement puisque la distribution de tailles de micro-défauts (taille et densité) dépend entre autres de l'épaisseur de revêtement. Garnier *et al.* [115] ont mesuré cette influence (voir figure 3.10).

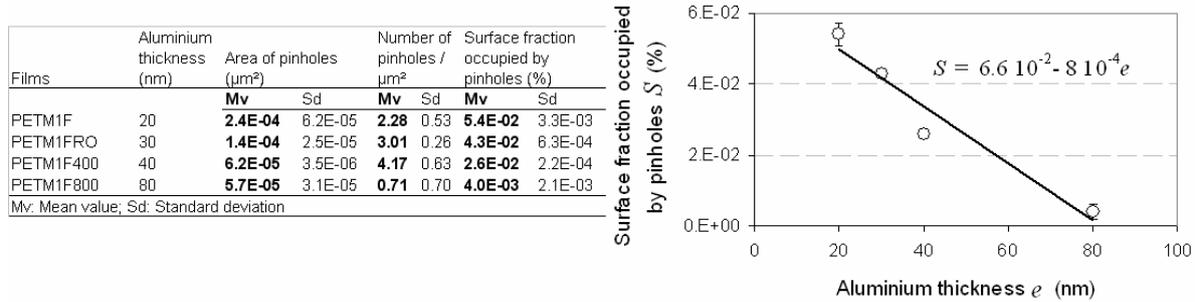


FIGURE 3.10 – Fraction surfacique des micro-défauts (micro-trous) d'un film PET aluminisé en fonction de l'épaisseur du dépôt d'aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\text{ \% HR}$) [115]

La valeur critique de l'épaisseur du dépôt $\eta_{coat,crit}$ est probablement l'épaisseur minimale permettant une couverture complète ou maximale du polymère, de sorte que le nombre et la taille des micro-défauts décroît jusqu'à une situation minimale pour $\eta_{coat,crit}$, et reste constante pour des épaisseurs supérieures à $\eta_{coat,crit}$ [100]. Pour un couple déterminé substrat polymère / couche de dépôt, l'épaisseur critique $\eta_{coat,crit}$ semble être la même pour l'oxygène et la vapeur d'eau [100].

Rossi et Nulman [117] et Yanaka *et al.* [118] sont arrivés à la conclusion que la perméabilité due aux micro-défauts est directement proportionnelle à la perméabilité du polymère de la couche substrat, suivant une constante de proportionnalité K_{def} qui est fonction de la distribution de la taille des défauts :

$$Pe_{def} = K_{def}Pe_{poly} \quad (3.69)$$

Ce résultat est cohérent avec les équations 3.66 et 3.68. Une expression de K_{def} est proposée pour les micro-trous circulaires par Rossi et Nulman [117] et rectangulaires par Yanaka *et al.* [118]. Le coefficient K_{def} ne dépend que de la géométrie, mais est indépendant de la température et des espèces perméantes.

Hanika [109], à partir des résultats de différentes simulations numériques, a proposé l'équation heuristique suivante pour une distribution de taille de défauts uniforme, d'aire individuelle A_{def} et de densité n_0 :

$$Pe_{def} = \frac{n_0 A_{def}}{1 - \exp\left(-0,507 \frac{\sqrt{A_{def}}}{\eta_{poly}}\right) + 0,01 n_0 A_{def}} Pe_{poly} \quad (3.70)$$

Si la taille des défauts n'est pas uniforme, la distribution de taille est divisée en différentes classes. Pour chaque classe, une perméabilité élémentaire de défauts est calculée à partir de

la densité et la taille moyenne des défauts. La perméabilité totale est obtenue par somme de toutes les perméabilités élémentaires.

Garnier *et al.* [115] ont montré par des mesures que la perméabilité à la vapeur d'eau augmente linéairement avec la fraction surfacique des micro-défauts (voir figure 3.8b). Ce résultat est cohérent avec l'équation 3.66 sans restriction, et avec les équations 3.67 and 3.68 seulement si η_{poly}/r_0 reste constant, et avec l'équation 3.70 seulement si $\sqrt{A_{def}}\eta_{poly}$ reste constant et supérieur à 1 (équivalent à $\eta_{poly}/r_0 < 1$ pour les micro-défauts circulaires). Garnier *et al.* [116] ont également mesuré que la perméabilité à la vapeur d'eau est une fonction exponentielle décroissante de l'épaisseur du dépôt pour un PET aluminisé recouvert d'une seconde couche de PET (voir figure 3.11)

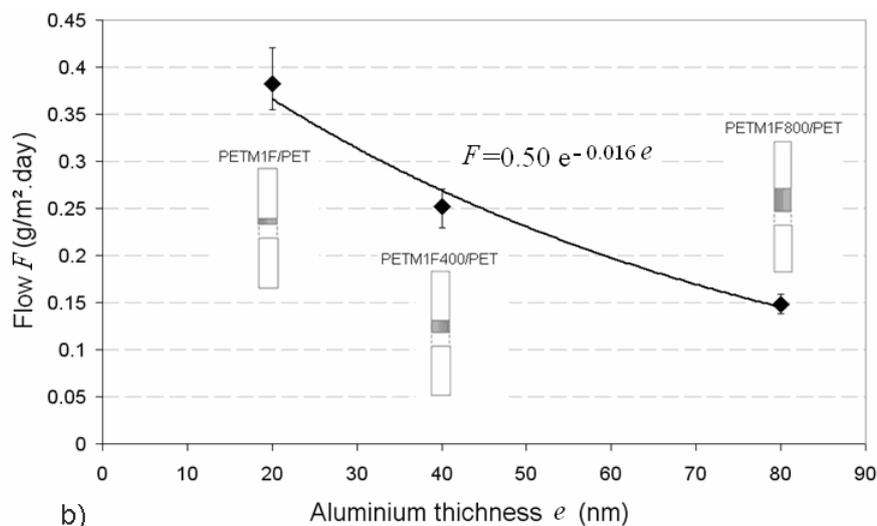


FIGURE 3.11 – *WVTR* d'un film PET métallisé protégé par une couche de PET en fonction de l'épaisseur du dépôt d'aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\text{ \% HR}$) [116]

3.4.3.5 Modèle de Musgrave pour la perméabilité d'un film avec dépôt

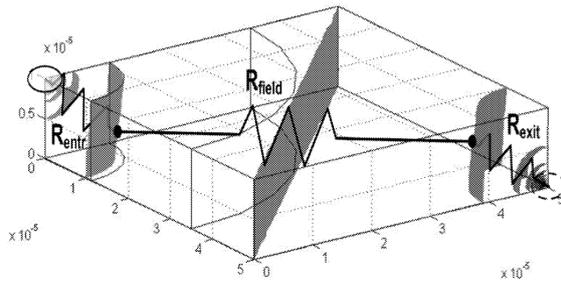
Musgrave [119] a proposé d'utiliser la méthode des éléments finis pour estimer le transfert de masse à travers une couche de polymère en sandwich entre deux couches de dépôt contenant des défauts. La géométrie est réduite à un parallélépipède rectangle de PET (aire $2,5 \times 2,5\text{ mm}^2$ et épaisseur $12\mu\text{m}$) avec deux quarts de trous dans les coins opposés. La loi de Fick pour la diffusion de l'oxygène est résolue grâce à l'analogie formelle avec la loi de Fourier. Les paramètres de simulation sont ajustés grâce à des résultats expérimentaux sur des membranes contenant un et deux films recouverts de dépôts métalliques, les perméances utilisées sont respectivement $0,055$ et $0,0005\text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$. Les perméances pour 3 et 4 couches sont calculées, mais aucune donnée expérimentale n'a pu être utilisée pour valider les résultats, puisque ces membranes ultra barrières à l'oxygène ont des perméances qui étaient inférieures à la limite de sensibilité des appareils en 2005 ($0,0005\text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$), comme c'est toujours le cas en 2011 [112].

3.4.3.6 Modèle de Thorsell pour la perméabilité d'un film avec dépôt

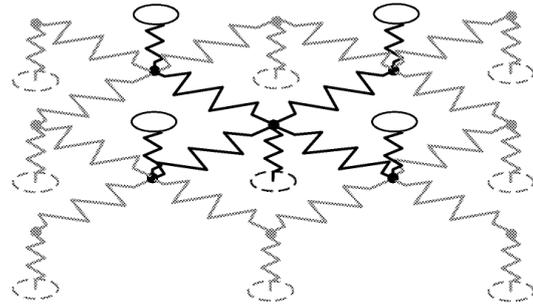
Thorsell [111, 120] a proposé un modèle hybride pour un film de polymère en sandwich

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

entre deux couches de dépôts contenant des défauts. Basé sur l'hypothèse que les zones de la couche de dépôt sans défaut sont imperméables, et que la taille et la distribution des défauts circulaires sont connues, le film avec ses deux dépôts est assimilé à un réseau de résistances (voir figure 3.12). Chaque défaut (considéré comme entrée ou sortie en fonction du côté) est associé à ce que l'on appelle une *résistance de cylindre*, calculée à partir d'une simulation axisymétrique par éléments finis (sous COMSOL Multiphysics), et les défauts cylindriques sont reliés par ce qu'on appelle des *résistances de champ*, calculées à partir d'une résolution analytique 2D du problème du dipôle dans la théorie des champs.



(a) Trois résistances en série entre deux défauts



(b) Réseau de résistances entre les défauts de la couche de dépôt supérieure (cercles noirs continus) et les défauts de la couche inférieure (cercles gris tiretés)

FIGURE 3.12 – Modèle hybride de Thorsell pour la perméation gazeuse à travers un film polymère en sandwich entre deux couches de dépôt [111, 120]

La perméabilité à l'oxygène estimée avec ce modèle est cohérente avec d'autres résultats de modèles ou données expérimentales, même si la distribution de défauts utilisée pour la simulation et la valeur expérimentale de la perméabilité ne sont pas prises sur le même échantillon, ce qui ne permet pas d'estimer la précision de ce modèle.

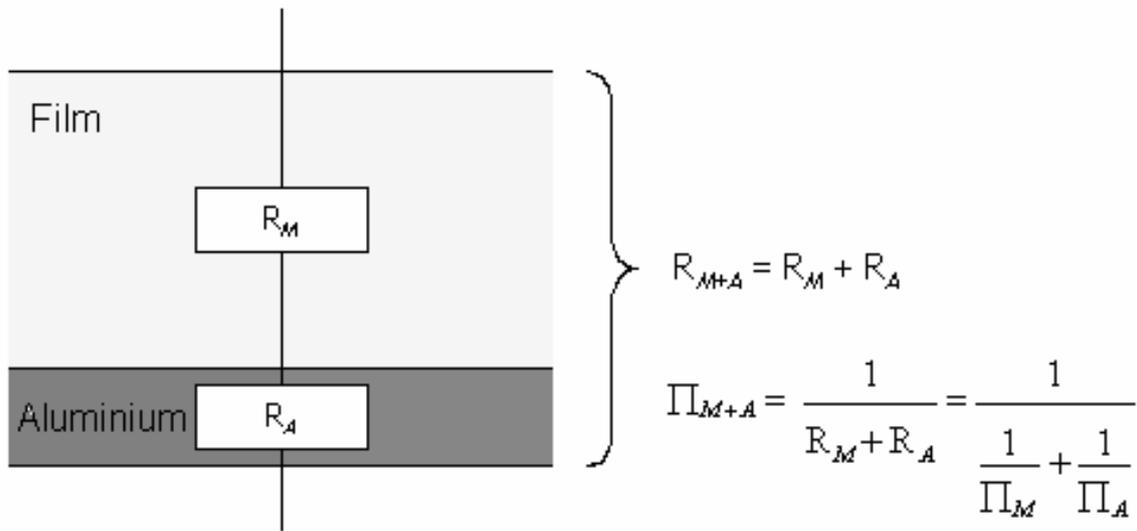
3.4.3.7 Modèle de Garnier pour la perméabilité à la vapeur d'eau d'un film avec dépôt

Garnier *et al.* [116] ont proposé un autre modèle fondé sur l'analogie avec un système électrique, avec des résistances en parallèle et en série. Le principe est analogue à ce qui est présenté dans le paragraphe 3.4.2. Les couches de polymère et les couches de dépôt sont considérées comme des résistances en série (voir figure 3.13a). Pour la couche de dépôt, on y distingue les zones sans défaut, qui ont pour perméance celle de l'aluminium, et les trous, qui ont pour perméance celle de la colle. Chacune de ces zones se voit associer une résistance, et pour calculer la résistance totale de la couche de dépôt, on considère un réseau de résistances en parallèle (voir figure 3.13b).

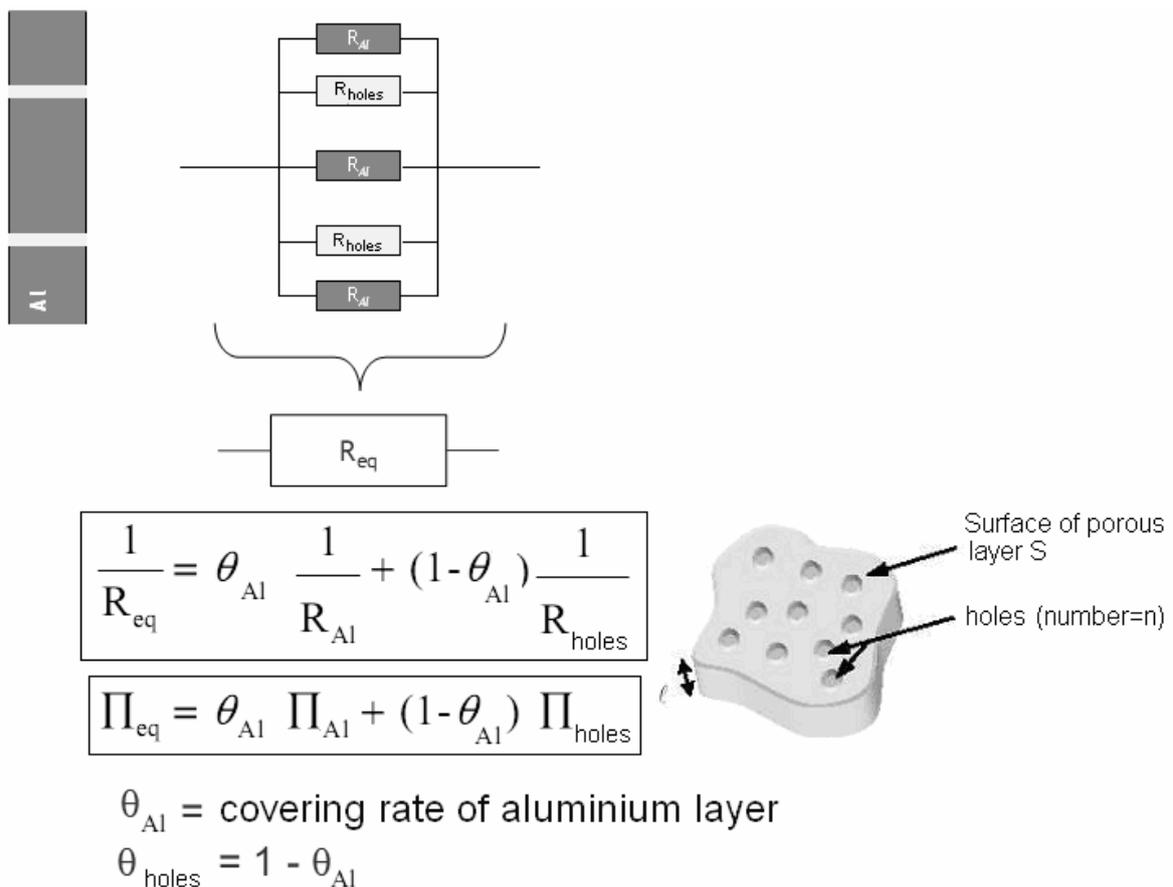
Pour un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium, où la fraction surfacique des défauts dans la couche de dépôt est égale à $\pi r_0^2 n_0$, et où la condition $n_0 \pi r_0^2 \ll 1$ s'applique, la perméabilité apparente $Pe_{app,coated}$ est d'après ce modèle :

$$Pe_{app,coated} = \eta_{tot} \left(\frac{\eta_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{\eta_{coat}}{n_0 \pi r_0^2 Pe_{glue} + Pe_{alu}} \right)^{-1} \quad (3.71)$$

Pour l'utilisation du modèle, la fraction surfacique des défauts $n_0 \pi r_0^2$ a été mesurée par microscopie électronique à balayage. Les résultats sont visibles sur la figure 3.10 pour quatre



(a) Film polymère et son dépôt d'aluminium, considérés comme un bicouche



(b) Dépôt d'aluminium contenant des micro-défauts (micro-trous)

FIGURE 3.13 – Analogie des résistances électriques pour la modélisation de la perméance d'un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium [116]

3.4 De la perméabilité du film polymère simple à la perméabilité des membranes multicouches barrières aux gaz

épaisseurs de métallisation. Les perméabilités prévues par le modèle à partir de ces fractions surfaciques de défauts sont reportées sur la figure 3.14 en fonction de l'épaisseur de métallisation. La comparaison de ces résultats avec les valeurs expérimentales montre un accord décrit comme étonnamment bon par les auteurs. Le bon accord est surprenant car il a été observé par de nombreux auteurs que la perméabilité n'est pas une fonction de la fraction surfacique totale de défauts mais plutôt de la densité de défauts [102, 121].

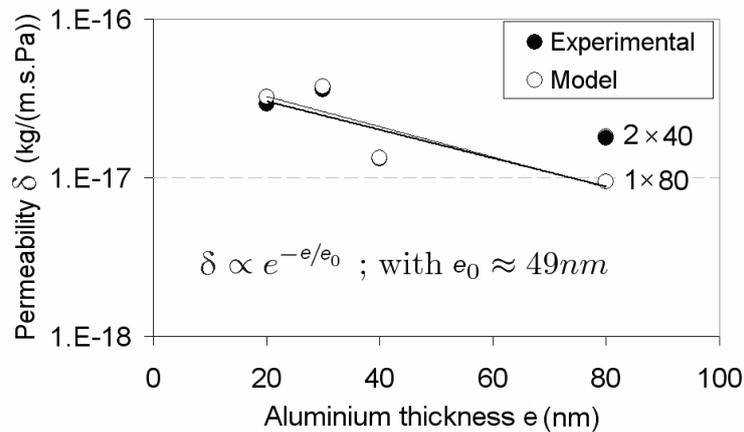


FIGURE 3.14 – Comparaison des résultats du modèle et des mesures pour la perméabilité d'un film polymère recouvert d'un dépôt d'aluminium ($T = 25\text{ °C}$ and $\phi = 90\text{ \% HR}$) [116]

3.4.3.8 Influence de la température et mécanismes de transport

Henry *et al.* [101] ont mesuré les énergies d'activation de la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau d'un film PET seul, d'un film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde d'aluminium (AlO_x), et d'un autre film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde d'indium-étain (ITO). L'énergie d'activation de la perméabilité à l'oxygène a été identifiée comme identique pour tous les films. L'interprétation de ce résultat est que le transport par diffusion se produit uniquement dans le polymère, et que la couche de dépôt joue le rôle d'une barrière absolue, qui ne peut être traversée par les molécules perméantes qu'à travers les micro-défauts. Le transport de l'oxygène est donc une perméation dont le mécanisme est déterminé par les micro-défauts. L'énergie d'activation de la perméabilité à la vapeur d'eau est, par contre, dépendante de la présence et du type de dépôt, ce qui indique soit que le transport par diffusion peut également se produire dans ce cas à travers la partie non-endommagée de la couche de dépôt, soit que la partie endommagée se modifie avec la température et que cela affecte la perméation de la vapeur d'eau mais pas celle de l'oxygène, ou encore qu'une interaction entre les molécules d'eau et la couche de dépôt existe.

Fahlteich *et al.* [103] ont observé le même comportement pour la perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau à travers un film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde de silicium (SiO_x), et d'un autre film PET recouvert d'un dépôt d'oxyde de zinc-étain (ZTO). La perméation de l'oxygène à travers ces films est un mécanisme déterminé par les micro-défauts, avec une énergie d'activation constante, alors que pour la perméation à la vapeur d'eau, il existe également une interaction chimique entre la vapeur d'eau et la couche de dépôt, qui engendre une variation de l'énergie d'activation.

La différence de valeur de l'énergie d'activation de la perméabilité, pour les films polymères avec ou sans dépôt mince et pour des dépôts de différentes natures, semble être un

bon moyen pour détecter le mécanisme de transport de gaz. Au-delà de ces deux exemples particuliers, d'autres expériences rapportées dans la littérature tendent à prouver que la perméation de l'oxygène et de l'azote à travers les films polymères recouverts d'un dépôt de matériau inorganique (métaux, oxydes métalliques...) est un processus basé sur la distribution des micro-défauts, tandis que pour la vapeur d'eau un mécanisme de transport supplémentaire existe, impliquant probablement un phénomène de condensation capillaire ou tout autre interaction entre l'eau et le matériau [72, 100, 113].

3.4.4 Synthèse

Les propriétés barrières d'un film polymère simple ne sont pas suffisantes pour plusieurs applications où les débits de perméation des gaz atmosphériques doivent être extrêmement faibles, ce qui inclut les panneaux d'isolation sous vide. Avec une couche de dépôt de matériau inorganique sur le substrat polymère, typiquement de 10 à 100 nm de silice, d'oxyde métallique ou de métal pur, les propriétés de perméation peuvent être améliorées par un ou deux ordres de grandeur. La superposition de plusieurs films recouverts de ces dépôts conduit à des propriétés barrière encore meilleures, la membrane multicouche se comportant comme plusieurs barrières en série. La perméabilité apparente peut être calculée grâce à des lois physiques analogues à celles utilisées pour les circuits électriques.

Le mécanisme de perméation à travers les films polymères recouverts de dépôts, principalement étudié pour la vapeur d'eau et l'oxygène, est considéré comme un processus basé sur les micro-défauts. En effet, l'épaisseur très faible des couches de dépôt conduit à la présence d'une distribution de micro-défauts, qui dépend entre autres des matériaux constituant le substrat polymère et la couche de dépôt, et de l'épaisseur de ce dépôt. Les perméabilités des matériaux bruts utilisés pour les dépôts sont plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles des polymères ou des colles (dans les membranes multicouches) qui sont directement adjacents, de sorte que les micro-défauts représentent un trajet beaucoup plus efficace à travers la couche de dépôt que la zone sans défaut.

Afin d'augmenter les propriétés barrière, le nombre et la taille des micro-défauts doivent être minimisés. La perméabilité apparente d'un film polymère recouvert d'un dépôt, ou d'une membrane multicouche contenant ce type de films, semble avoir la même dépendance à la température que le polymère seul pour la perméation de l'oxygène et l'azote : le débit de gaz est totalement bloqué par les zones sans défaut des couches de dépôt, l'air sec ne diffuse qu'à travers le polymère et les micro-défauts vides ou remplis de colle. Pour la vapeur d'eau, cependant, il semble qu'une interaction entre la couche de dépôt et les molécules d'eau existe, comme pourrait l'indiquer la différence entre l'énergie d'activation de la perméabilité des polymères avec et sans dépôt.

3.5 Conclusion

La problématique des transferts de masse dans les PIV est une question cruciale lorsque l'on s'intéresse à la durabilité des matériaux de super isolation sous vide. Une durée de vie correcte pour les applications bâtiment n'est assurée que si la capacité à maintenir une faible pression et un faible taux d'humidité pendant plusieurs décennies dans le PIV est garantie.

La théorie des transferts massiques pour la perméation des gaz atmosphériques à travers les enveloppes de PIV est basée sur le modèle de sorption-diffusion, initialement conçu

pour la perméation à travers les membranes polymères homogènes. Ce modèle, mathématiquement très facile à utiliser, s'est montré plutôt cohérent avec les observations expérimentales sur plusieurs polymères. Cependant, la démonstration thermodynamique de ce modèle n'est pas simple, et beaucoup d'hypothèses sont nécessaires. Un grand nombre de modèles alternatifs sont également proposés, principalement pour les polymères amorphes et semi-cristallins. Ils sont souvent basés sur l'hypothèse que la fraction volumique du polymère cristallin et la fraction amorphe ont un comportement différent. En ce qui concerne l'influence des paramètres externes sur les propriétés de perméation des polymères, la thermo-activation, suivant une loi d'Arrhenius pour la dépendance de la température, a été observée à plusieurs reprises. L'influence de la pression totale n'a pas été observée sur des expériences avec une pression inférieure à 1 MPa.

Les exigences concernant les propriétés barrières des enveloppes des PIV sont bien plus fortes que dans les applications plus classiques des enveloppes barrières, c'est-à-dire principalement l'emballage alimentaire ou pharmaceutique. La différence provient d'une part des niveaux de pression et d'humidité à maintenir dans les PIV qui sont très bas, d'autre part, et c'est la difficulté majeure, de la durée pendant laquelle ces conditions doivent être maintenues. Des durées de vie de 30 à 50 ans nécessitent des niveaux de prise de pression et d'humidité par an très faibles pour obtenir les valeurs cibles au bout de plusieurs décennies. L'ajout d'un dépôt de matériau inorganique (métaux, oxydes métalliques, oxydes de silicium) sur un film polymère permet de baisser de manière très efficace la perméabilité apparente d'un tel film : deux ordres de grandeur peuvent être gagnés par cette méthode. La superposition de plusieurs de ces films recouverts d'un dépôt inorganique, permet de diminuer la perméance apparente de la membrane multicouche ainsi formée. En effet, la membrane multicouche ainsi formée se comporte comme plusieurs films barrières élémentaires en série, la perméabilité moyenne est à peu près conservée, mais l'épaisseur totale est augmentée, et donc la perméance réduite d'autant.

Le modèle de sorption-diffusion a été étendu à ce type de membrane multicouche contenant des films polymères métallisés, utilisée comme enveloppe de PIV. Il a été montré que le mécanisme de transport de molécules dans ces films métallisés est un processus lié à la présence de micro-défauts. Les zones sans défaut d'une couche de dépôt jouent le rôle d'obstacles infranchissables pour la perméation des molécules de gaz, qui ne franchissent cette couche qu'à travers les micro-défauts qu'elle contient. Ces défauts de taille micrométrique, micro-trous et micro-fissures, doivent leur présence à la faible épaisseur du dépôt de matériau inorganique (typiquement 10 à 100 nm) qui rend quasiment impossible la réalisation d'une couche d'épaisseur uniforme sans défaut. La minimisation de la perméabilité apparente passe par la réduction du nombre et de la taille de ces défauts. Il apparaît expérimentalement qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche de dépôt réduit progressivement la valeur de la perméabilité apparente du bi-couche constitué du substrat polymère et de son dépôt. Avec une assez bonne approximation, il est possible de considérer qu'au delà d'une certaine valeur critique de l'épaisseur du dépôt, la perméabilité atteint une valeur minimale, qui n'est ensuite plus dépendante de l'épaisseur de la couche de dépôt. Cette valeur critique de l'épaisseur du dépôt est a priori dépendante des matériaux utilisés pour le support et pour le dépôt, de la technique de dépôt, et du gaz considéré. Ce comportement a été principalement observé pour la vapeur d'eau et l'oxygène, mais n'a pas été démontré pour tous les gaz. Pour le film support (substrat de polymère), des simulations numériques ont également introduit l'idée d'une épaisseur critique, mais une validation expérimentale est nécessaire pour cette hypothèse.

Pour la perméation de l'air sec, la dépendance en température des propriétés de per-

Chapitre 3 : Modélisation des transferts massiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

méation d'un film polymère métallisé ou d'une membrane multicouche contenant ce type de film dépend principalement des propriétés des polymères, ce qui valide l'hypothèse d'un transport par les défauts de la couche de dépôt. Le dépôt ne joue qu'un rôle de filtre, réduisant le débit total d'un certain facteur mais sans altérer la dépendance du polymère aux facteurs extérieurs tels que la température. Une loi d'Arrhenius utilisée avec l'énergie d'activation correspondant à la perméation à travers le polymère seul (sans dépôt) permet de représenter avec une faible erreur la dépendance en température de la perméation du film polymère avec son dépôt.

Pour la perméation de la vapeur d'eau, en revanche, lorsque l'on utilise la loi d'Arrhenius pour modéliser l'influence de la température, on observe un décalage entre les énergies d'activation de la perméabilité à la vapeur d'eau pour les films avec ou sans dépôt métallique. Il semble donc qu'une interaction métal / molécules d'eau existe lors du transfert de masse. Le dépôt ne jouerait donc plus un simple rôle de filtre, mais modifierait les mécanismes de perméation, et ainsi l'influence des facteurs externes (ici la température) sur la perméabilité.

Chapitre 4

Modélisation du vieillissement des PIV – Synthèse bibliographique

4.1 Modélisation du vieillissement des PIV et prévision de la durée de vie

4.1.1 Vieillissement et durée de vie

4.1.1.1 Définition de la durée de vie

La conductivité thermique du matériau de cœur à pression atmosphérique est environ cinq fois plus élevée que lorsqu'il est sec et sous vide, juste après fabrication. La conservation du vide initial et d'une faible humidité est donc primordiale pour assurer aux PIV une durée de vie compatible avec leur application comme isolation thermique dans les bâtiments [10, 13–15, 122, 123].

Sur la question du vieillissement des PIV, deux notions différentes doivent être considérées [10, 99, 124]. La première est le *vieillessement normal*, il consiste en une dégradation lente, continue et irréversible de la performance. La seconde, qui peut être appelée *dégradation fatale*, consiste en une diminution rapide et anormale de la performance du panneau, qui survient de manière prématurée en raison d'une dégradation inattendue du PIV. La *durée de vie* est un autre concept, c'est la durée entre la fabrication d'un panneau et le moment où un critère de fin de vie est atteint [10, 99, 124]. Deux définitions différentes de ce critère de fin de vie sont utilisés dans la littérature, la première étant la plus répandue [55] :

Définition 1 La conductivité thermique apparente du panneau devient supérieure à une valeur critique $\lambda_{crit,1}$ après une certaine durée d'utilisation Δt :

$$\lambda_{app}(t_0 + \Delta t) = \lambda_{crit,1} \quad (4.1)$$

Définition 2 La valeur moyenne de la conductivité thermique apparente du panneau sur toute sa durée d'utilisation devient supérieure à une valeur critique $\lambda_{crit,2}$ après une certaine durée d'utilisation Δt :

$$\frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \lambda_{app}(t) dt = \lambda_{crit,2} \quad (4.2)$$

La valeur critique λ_{crit} est un choix arbitraire, qui peut être fixé à 8 ou 11 mW/(m·K) avec la définition 1 par exemple [13]. La conductivité thermique apparente dans les équations ci-dessus peut être calculée en considérant uniquement la conductivité thermique du matériau de cœur, ou bien la conductivité thermique totale incluant le pont thermique de l'enveloppe [55]. Cela ne fait que décaler les valeurs, puisque la valeur de la conductivité de pont thermique ne varie quasiment pas, même lorsque la conductivité thermique du matériau de cœur augmente.

Les deux critères ci-dessus sont équivalents lorsque deux conditions sont réunies : d'une part l'évolution de conductivité thermique est une fonction linéaire du temps, d'autre part les valeurs critiques sont telles que $\lambda_{crit,1} - \lambda_{app}(t_0) = 2(\lambda_{crit,2} - \lambda_{app}(t_0))$. Par exemple, si la conductivité (incluant le pont thermique) après la fabrication est de 5 mW/(m·K), et que l'augmentation de la conductivité thermique dans le temps est linéaire, une valeur critique de 11 mW/(m·K) avec la définition 1 est équivalente à une valeur critique de 8 mW/(m·K) avec la définition 2. En revanche, pour une évolution non linéaire, les deux critères ne sont pas équivalents. La courbe $\lambda_{app} = f(t)$ peut être concave ou convexe, et la valeur moyenne sur une durée déterminée, correspondant à l'intégrale sous la courbe, peut être notablement différente de la valeur calculée en supposant une évolution linéaire. En particulier, comme l'illustre la figure 4.1, la comparaison de la performance de plusieurs panneaux sur une période donnée peut donner un classement différent selon que l'on considère la valeur maximale ou la valeur moyenne de la conductivité thermique.

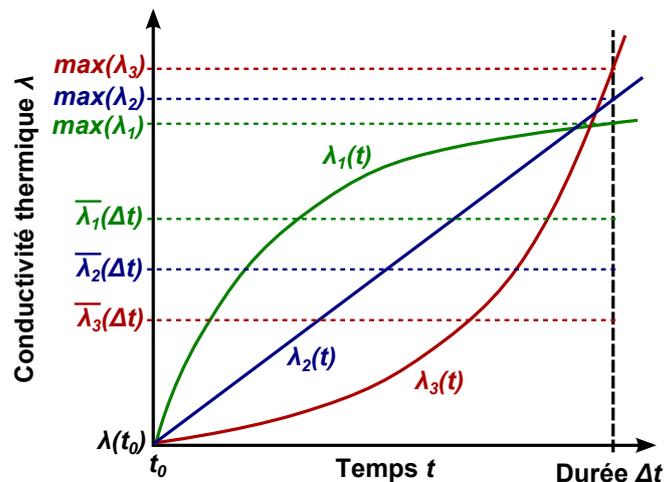


FIGURE 4.1 – Différentes allures d'évolution de la conductivité thermique en fonction du temps : courbes linéaire, concave ou convexe, valeurs maximales et valeurs moyennes

La moyenne de la conductivité thermique a du sens lorsque l'on s'intéresse aux consommations d'énergies réelles du bâtiment. C'est bien l'intégrale de la conductivité (c'est-à-dire la valeur moyenne multipliée par la durée), qui permet de calculer la consommation totale (ou moyenne) sur une durée déterminée. D'un point de vue énergétique, la définition 2 doit donc être privilégiée, puisque c'est elle qui permet de comparer les efficacités réelles des isolants sur une durée déterminée.

Une autre remarque importante ici concerne la relation entre durabilité et performance. La performance est la moyenne de la conductivité thermique apparente sur la durée d'utilisation. La conductivité étant une fonction croissante du temps, la performance dépend de la durée d'utilisation considérée. Plus courte sera la durée de vie considérée, meilleure

4.1 Modélisation du vieillissement des PIV et prévision de la durée de vie

sera la performance, mais en augmentant la durée de vie, à comportement de PIV identique, la performance décroît. Pour un comportement de type amorti (allure convexe, $\lambda_1(t)$ sur la figure 4.1), l'augmentation de la durée considérée affecte peu la performance moyenne. En revanche pour un comportement de type exponentiel (allure concave, $\lambda_3(t)$ sur la figure 4.1), l'augmentation de la durée considérée a un très fort impact sur la performance moyenne, puisque la conductivité thermique augmente très rapidement en fin de vie. Réciproquement, la durée de vie d'un PIV dépend de la performance attendue. À évolution constante, plus le critère de fin de vie sera exigeant, plus courte sera la durée de vie. On ne peut donc parler d'une durée de vie intrinsèque ou d'une performance intrinsèque : chacune des valeurs est liée à la détermination de l'autre valeur.

4.1.1.2 Mécanismes de vieillissement

Le critère de fin de vie peut être atteint rapidement en raison d'une dégradation fatale du panneau (perforation ou déchirure de l'enveloppe, délamination au niveau de la soudure...), ou lentement par un processus de *vieillessement normal* au fil du temps. Ce chapitre se concentre sur le *vieillessement normal* au cours de la vie du PIV, qui consiste en une diminution lente et continue de la performance thermique du fait de l'augmentation de la pression et l'humidité à l'intérieur du PIV. Le but est d'estimer l'évolution de la pression, de l'humidité et de la conductivité thermique, afin de connaître la performance moyenne d'un PIV sur une durée de vie fixée (performance qui sera inférieure à la performance juste après fabrication), ou bien d'avoir une estimation de la durée qui peut s'écouler avant d'atteindre un critère de fin de vie défini, c'est-à-dire de la durée de vie du panneau à performance fixée.

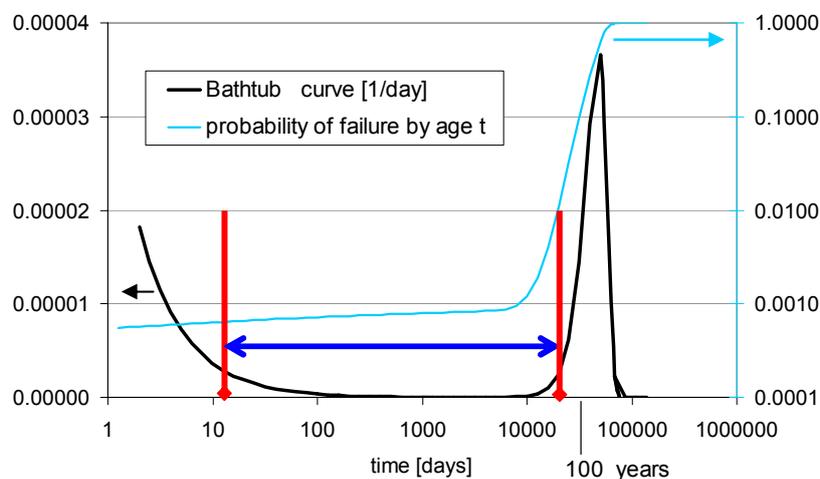


FIGURE 4.2 – Courbe en U, décrivant la probabilité de fin de vie d'une population [10, 99]

La durée de vie est une valeur aléatoire, qui peut être décrite par la « courbe en U » sur la figure 4.2 (*bathtub curve* en anglais [10, 99]). Cette courbe peut se séparer en trois parties. La probabilité de dégradation fatale est élevée juste après la fabrication, cette période de *mortalité infantile* étant principalement due à des défauts dans les matériaux, des erreurs dans la production et les dommages mécaniques pendant le transport et l'installation. Vient ensuite une longue période avec une probabilité de défaillance faible, correspondant à la *durée de vie* moyenne des panneaux. À la fin de cette zone, le taux de défaillance augmente jusqu'à un pic très marqué. C'est la période pendant laquelle la plupart des panneaux ont leur fin de vie, la probabilité de survie au delà de ce pic est nulle.

En parallèle avec le processus de vieillissement lié à la perméation des gaz à travers l'enveloppe, plusieurs faits doivent être pris en compte pour estimer une durée de vie réaliste [10, 13, 14, 55, 99, 122, 124, 125] :

1. Le dégazage initial du matériau de cœur ou de l'enveloppe barrière aux gaz peut conduire à un décalage du niveau initial de pression ou d'humidité par rapport au niveau de fabrication.
2. Des produits dessiccants (qui piègent la vapeur d'eau) et des *pièges à gaz* (*getters* en anglais, qui absorbent les autres gaz) peuvent être ajoutés au matériau de cœur, afin de décaler dans le temps le début de l'augmentation de pression et d'humidité. Dans le cas de la silice pyrogénée, l'augmentation de conductivité thermique commence à une pression d'environ 20 mbar, et ce matériau est particulièrement hydrophile, dessiccants et *getters* ne sont donc presque jamais ajoutés aux PIV contenant ce matériau de cœur.
3. L'augmentation non linéaire de la perméation de l'air à forte température ou humidité, observée expérimentalement, peut fortement accélérer l'augmentation de la pression par rapport au calcul fait à débit constant.
4. La perméation gazeuse à travers les enveloppes barrières aux gaz est beaucoup plus rapide pour la vapeur d'eau que pour les autres gaz atmosphériques. La différence exprimée dans les mêmes unités peut être de 3 ordres de grandeur pour les membranes multicouches contenant des films polymères métallisés. La vapeur d'eau est responsable d'une augmentation de pression supplémentaire non négligeable et d'une augmentation du taux d'humidité dans le matériau de cœur, qui participeront conjointement à l'augmentation de la conductivité thermique apparente.
5. Les tranches, coins, et zones de soudure de l'enveloppe (qui peuvent être sur la tranche du PIV ou non) présentent en moyenne une densité de défauts plus élevée que la partie courante, ce sont des zones de faiblesse pour l'étanchéité à l'air et à la vapeur d'eau. Des débits de gaz supplémentaires localisés sur ces régions participent donc également à l'augmentation de la pression totale et de l'humidité.
6. Les propriétés de barrière aux gaz de l'enveloppe risquent de ne pas rester identiques pendant toute la durée de vie du panneau, puisqu'une dégradation des polymères, une corrosion des couches métalliques ou un phénomène de délamination peuvent se produire pendant toute la durée de vie du PIV. Une enveloppe dégradée verra ses propriétés barrières diminuer de façon irréversible, de sorte que les augmentations de pression et d'humidité seront accélérées.

Une approche de modélisation précise incluant tous ces phénomènes est nécessaire pour estimer de manière fiable la durée de vie d'un PIV.

4.1.1.3 Risques de dégradation prématurée pour l'enveloppe des PIV

La dégradation prématurée d'une enveloppe barrière aux gaz constituée d'une membrane multicouche de films polymères métallisés pourrait être due à différents facteurs [10, 14, 99] :

- Une température élevée. En particulier, une enveloppe barrière qui contient du polyéthylène ne doit pas être exposée régulièrement à des températures supérieures à $T = 60\text{ °C}$, et seules de courtes périodes d'exposition à $T = 80\text{ °C}$ sont acceptables, autrement le polyéthylène perdrait ses propriétés initiales.

- Une humidité relative élevée. Cela peut induire l'oxydation des couches d'aluminium et l'hydrolyse des couches adhésives de polyuréthane, en particulier lorsque la sollicitation en humidité est combinée avec une température élevée.
- Un pH élevé. L'eau dans l'environnement direct doit avoir des valeurs de pH inférieures à 8,5 pour éviter une oxydation prématurée de l'aluminium.

Si ces conditions sont évitées, la dégradation de la membrane barrière aux gaz et du matériau de cœur n'est pas censée se produire, cependant une lente diminution de la performance thermique sera observée, en raison de la perméation aux gaz atmosphériques à travers l'enveloppe. La pression et l'humidité augmentent à une vitesse faible mais non négligeable, et la conductivité apparente totale augmente simultanément, provoquant un vieillissement plus ou moins important au cours du temps.

4.1.2 Modélisation de la perméation gazeuse à travers l'enveloppe barrière aux gaz

4.1.2.1 Taux de perméation à travers l'enveloppe barrière aux gaz

La plupart des laboratoires travaillant sur les membranes barrières aux gaz des PIV utilisent le modèle de sorption-diffusion pour la perméation de la vapeur d'eau et de l'air sec [10, 13–17, 55, 98, 104, 116, 122, 126]. C'est en effet un modèle très pratique pour l'identification des propriétés et pour la modélisation des transferts de masse.

Les hypothèses couramment utilisées sont répertoriées ci-dessous :

1. La phase gazeuse interne et la phase gazeuse externe sont des mélanges binaires et idéaux de vapeur d'eau et d'air sec, considérés comme des mélanges de gaz parfaits.
2. Pour chacun de ces gaz, le taux de perméation total GTR_{tot} (ou débit massique) est la somme d'une contribution surfacique de la partie courante GTR_{surf} sommée sur toute l'aire A des parties planes et d'une contribution linéique de la tranche GTR_{lin} sommée sur tout le périmètre de longueur P :

$$GTR_{tot} = A \cdot GTR_{surf} + P \cdot GTR_{lin} \quad (4.3)$$

3. Le débit massique depuis l'extérieur vers l'intérieur du PIV suit le modèle linéaire de sorption-diffusion. Le débit de gaz est donc proportionnel à l'écart de pression partielle. On définit $\Delta p_g = p_{out} - p_{ins}$, positif si la pression externe est supérieure, et GTR comme le flux pénétrant à l'intérieur du panneau. Les relations entre débits et écarts de pression s'écrit alors :

$$GTR_{surf} = \Pi_{surf} \Delta p_g \quad (4.4)$$

$$GTR_{lin} = \Pi_{lin} \Delta p_g \quad (4.5)$$

4. La perméance surfacique Π_{surf} et la perméance linéique Π_{lin} dépendent de la température, suivant une loi d'Arrhenius :

$$\Pi_{surf}(T) = \Pi_{surf}^0 \exp\left(-\frac{E_a^P}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right) \quad (4.6)$$

$$\Pi_{lin}(T) = \Pi_{lin}^0 \exp\left(-\frac{E_a^P}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right) \quad (4.7)$$

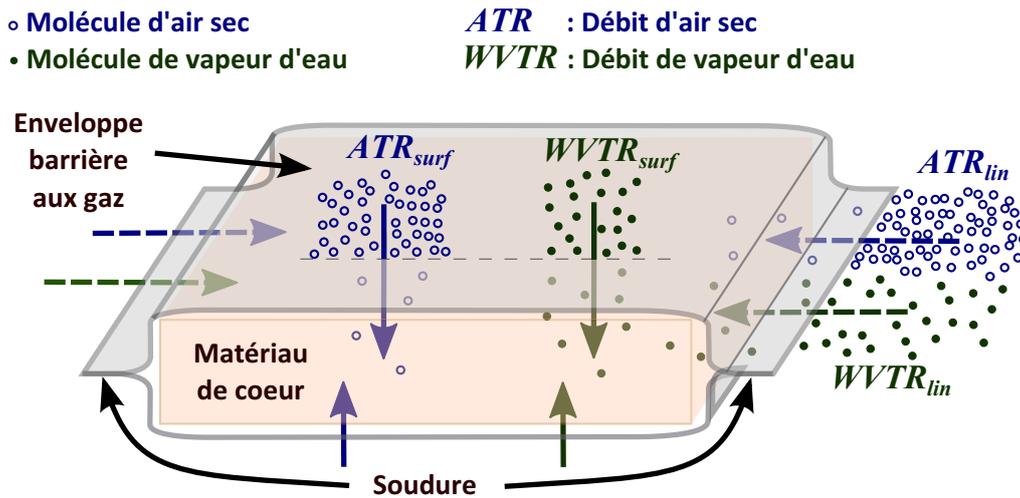


FIGURE 4.3 – Perméation gazeuse à travers l’enveloppe : flux d’air sec et de vapeur d’eau à travers la partie courante et la tranche

Une des difficultés rencontrées lorsque l’on s’intéresse à la modélisation de la perméation gazeuse à travers l’enveloppe, c’est la présence de ces quatre flux de masse distincts, comme l’illustre la figure 4.3. La partie courante de l’enveloppe (sur les deux faces) et la tranche (contenant généralement la soudure) sont censées obéir au modèle de sorption-diffusion à la fois pour l’air sec et pour la vapeur d’eau, avec des coefficients de transfert différents pour chaque flux considéré. La modélisation complète nécessite donc la caractérisation différenciée des quatre flux, et des quatre perméances associées, chacune de ces perméances pouvant varier selon divers facteurs externes : température selon les hypothèses listées ci-dessus, mais aussi humidité relative, durée d’exposition à une atmosphère agressive... Ces caractérisations nécessitent un dispositif expérimental complexe et un plan expérimental fourni pour identifier séparément les différentes perméances, et leurs éventuelles variations.

4.1.2.2 Débit instantané d’air sec dans un PIV entier

Le débit total d’air sec ATR_{tot} est la somme d’un débit à travers l’enveloppe sur les deux faces (partie courante), et d’un débit à travers la tranche comprenant généralement la soudure. A partir des équations 4.3, 4.4 et 4.5, le débit total d’air sec peut être exprimé pour un état stationnaire et à température T et humidité relative ϕ fixées comme [10, 104, 122] :

$$ATR_{tot} = (A\Pi_{air,surf}(T,\phi) + P\Pi_{air,lin}(T,\phi))\Delta p_{air} \quad (4.8)$$

A et P sont respectivement l’aire totale (deux fois la superficie du panneau) et le périmètre sujets à la perméation de gaz, $\Pi_{air,surf}(T,\phi)$ et $\Pi_{air,lin}(T,\phi)$ sont les perméabilités surfaciques et linéiques à l’air sec de la partie courante et de la tranche, qui sont fonction de la température et de l’humidité relative. Une perméance globale peut être définie comme suit [10, 104, 122] :

$$\Pi_{air,tot}(T,\phi) = (A\Pi_{air,surf}(T,\phi) + P\Pi_{air,lin}(T,\phi)) \quad (4.9)$$

Le débit total d'air sec a alors une expression simple :

$$ATR_{tot} = \Pi_{air,tot}(T, \phi) \Delta p_{air} \quad (4.10)$$

Dans les PIV utilisés comme isolants thermiques de bâtiment, les deux faces ne sont pas exposées à la même sollicitation en température et humidité, puisqu'ils sont censés jouer le rôle de barrière thermique entre un côté froid et un côté chaud. Si on modélise la tranche comme étant placée pour moitié d'un côté et pour moitié de l'autre, les équations suivantes peuvent être utilisées [104] :

$$\Pi_{air,tot} = \left[\frac{A}{2} \Pi_{air,surf}(T_{front}, \phi_{front}) + \frac{P}{2} \Pi_{air,lin}(T_{front}, \phi_{front}) \right] \quad (4.11)$$

$$+ \left[\frac{A}{2} \Pi_{air,surf}(T_{rear}, \phi_{rear}) + \frac{P}{2} \Pi_{air,lin}(T_{rear}, \phi_{rear}) \right] \quad (4.12)$$

$$\Pi_{air,tot} = \Pi_{air,tot}(T_{front}, \phi_{front}) + \Pi_{air,tot}(T_{rear}, \phi_{rear}) \quad (4.13)$$

La différence de pression partielle Δp_{air} peut être assimilée à la pression atmosphérique p_{atm} dans la quasi-totalité des applications [104], puisque dans l'équation suivante, $p_{vap,out}$ et $p_{air,ins}$ sont bien plus petits que p_{atm} :

$$\Delta p_{air} = p_{air,out} - p_{air,ins} = (p_{atm} - p_{vap,out}) - p_{air,ins} \quad (4.14)$$

Néanmoins, pour des fortes humidités et des situations pour lesquelles $p_{vap,out} \ll p_{atm}$ n'est plus vrai ($p_{vap,out}/p_{atm} > 0,1$ à $T = 50$ °C et $\phi = 90$ % HR), ou bien pour des panneaux ayant subi un vieillissement important et donc une prise de pression non négligeable, l'approximation $\Delta p_{air} \approx p_{atm}$ ne doit pas être utilisée.

L'accroissement de la pression interne est calculée grâce à l'équation des gaz parfaits appliquée au volume poreux [10, 104, 122] :

$$\frac{dp_{air}}{dt} = \frac{ATR_{tot}}{\varepsilon V_{VIP}} \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) = \frac{\Pi_{air,tot} \Delta p_{air}}{\varepsilon V_{VIP}} \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) \quad (4.15)$$

où les valeurs de ATR_{tot} , $\Pi_{air,surf}$ et $\Pi_{air,lin}$ sont exprimées en conditions Standard de Temperature T_0 et Pression p_0 , ce qui explique pourquoi le facteur $\frac{T_{meas} p_0}{T_0}$ est ajouté, il permet de convertir les données volumiques en accroissement de pression à la température de mesure T_{meas} .

Le rapport entre le débit d'oxygène et le débit d'azote à travers les films polymères est estimé à $OTR/NTR \approx 4$ [10, 99]. Le débit d'air sec ATR , en prenant les concentrations d'azote et d'oxygène dans l'atmosphère, peut être estimé à 0,4 fois le débit d'oxygène OTR mesuré à 1 bar, dans le cas où seule la mesure de l' OTR est accessible, et non celle de l' ATR .

4.1.2.3 Débit instantané de vapeur d'eau dans un PIV entier

Les mêmes calculs peuvent être appliqués pour la perméation de la vapeur d'eau [10, 104, 122], mais puisque dans ce cas les unités de masse sont utilisées pour l'expression de la

perméance, le terme $\frac{T_{meas}p_0}{T_0}$ disparaît, et deux valeurs différentes pour la pression partielle de vapeur d'eau doivent être utilisées pour les deux faces. On considère que la variation du contenu en eau u du matériau de cœur est égale au débit total de vapeur d'eau, autrement dit on fait l'approximation que la masse d'eau restant sous forme de vapeur est nulle. Les perméances des faces avant $\Pi_{vap,front}$ et arrière $\Pi_{vap,rear}$, le débit total de vapeur d'eau $WVTR_{tot}$ et l'accroissement de la teneur en eau $\frac{du}{dt}$ sont égaux à :

$$\Pi_{vap,front} = \left[\frac{A}{2} \Pi_{vap,surf}(T_{front}, \phi_{front}) + \frac{P}{2} \Pi_{vap,lin}(T_{front}, \phi_{front}) \right] \quad (4.16)$$

$$\Pi_{vap,rear} = \left[\frac{A}{2} \Pi_{vap,surf}(T_{rear}, \phi_{rear}) + \frac{P}{2} \Pi_{vap,lin}(T_{rear}, \phi_{rear}) \right] \quad (4.17)$$

$$WVTR_{tot} = \Pi_{vap,front} \Delta p_{vap,front} + \Pi_{vap,rear} \Delta p_{vap,rear} \quad (4.18)$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{VIP,dry}} = \frac{\Pi_{vap,front} \Delta p_{vap,front} + \Pi_{vap,rear} \Delta p_{vap,rear}}{m_{VIP,dry}} \quad (4.19)$$

La dernière équation peut être réécrite avec l'humidité relative au lieu de la pression partielle de vapeur d'eau :

$$\frac{du}{dt} = \frac{\Pi_{vap,front}(p_{vap,sat}(T_{front})\Delta\phi_{front}) + \Pi_{vap,rear}(p_{vap,sat}(T_{rear})\Delta\phi_{rear})}{m_{VIP,dry}} \quad (4.20)$$

Afin de simplifier le calcul, l'hypothèse d'une pression de vapeur d'eau $p_{vap,ins}$ uniforme à l'intérieur du PIV est parfois faite, puisque la vapeur d'eau peut se diffuser facilement dans le matériau de cœur à forte porosité [104]. L'humidité relative à l'intérieur du PIV est donc caractérisée par une seule humidité relative ϕ_{ins} , liée à la pression partielle grâce à la pression de saturation $p_{vap,sat}(T_{mean})$ à la température moyenne $T_{mean} = (T_{front} + T_{rear})/2$ par la relation $p_{vap,ins} = \phi(u)p_{vap,sat}(T_{mean})$. Pour une isotherme de sorption linéarisée $u = k\phi$, on obtient :

$$\frac{du}{dt} = p_{vap,sat}(T_{mean}) \frac{\Pi_{vap,front}(k\phi_{out,front} - u) + \Pi_{vap,rear}(k\phi_{out,rear} - u)}{km_{VIP,dry}} \quad (4.21)$$

ou bien en conditions homogènes :

$$\frac{du}{dt} = p_{vap,sat}(T_{mean}) \frac{\Pi_{vap,tot}(k\phi_{out} - u)}{km_{VIP,dry}} \quad (4.22)$$

4.1.3 Vieillissement en conditions climatiques constantes

4.1.3.1 Intégration directe des taux d'augmentation de la pression et de l'humidité

Si le panneau est placé dans des conditions constantes et homogènes de température T et d'humidité relative ϕ , il est possible d'intégrer directement les équations donnant les

4.1 Modélisation du vieillissement des PIV et prévision de la durée de vie

augmentations instantanées de pression et de masse afin d'obtenir l'évolution de la teneur en eau et de la pression au cours du temps [10, 122]. Pour la pression interne d'air sec, si l'approximation $\Delta p_{air} \approx p_{atm}$ est utilisée et que la condition initiale dans le PIV est $p_{air}(t=0) = 0$, l'équation 4.15 peut être intégrée, elle donne alors :

$$p_{air}(t) = \frac{ATR_{tot}}{\varepsilon V_{VIP}} \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) t = \frac{\Pi_{air,tot}(T,\phi) p_{atm}}{\varepsilon V_{VIP}} \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) t \quad (4.23)$$

L'évolution est ainsi linéaire tant que la pression interne d'air sec reste négligeable devant la pression externe.

L'équation 4.19 peut également être intégrée, mais l'approximation $\Delta p_{vap} \approx p_{vap,out}$ ne doit pas être utilisée, compte tenu que (i) le débit de vapeur d'eau est beaucoup plus élevé que le débit d'air sec et (ii) la pression de vapeur d'eau à l'extérieur du PIV est beaucoup plus faible que la pression partielle d'air sec. Cette équation différentielle, utilisée sous la formulation 4.22, peut être intégrée pour donner [10, 14, 99, 122] :

$$u(t) = k\phi_{out} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{VIP,dry}} t \right) \right] \quad (4.24)$$

Il y a donc pour la perméation de la vapeur d'eau un régime asymptotique, qui tend à ce que la valeur de l'humidité relative interne rejoigne la valeur externe. Le régime asymptotique est également pris en compte pour l'augmentation de pression d'air sec par Tenpierik et Cauberg [55] [13], mais la plupart des auteurs considèrent que l'augmentation de la pression de l'air reste linéaire pendant toute la durée de vie du PIV.

Dans des conditions constantes et homogènes, l'augmentation de la conductivité thermique est calculée grâce à [10, 122] :

$$\lambda_{tot}(t) = \lambda_{evac} + Bu(t) + \varepsilon \frac{\lambda_g^0}{1 + \frac{p_{1/2,air}}{p_{air}(t)}} \quad (4.25)$$

où λ_{evac} est la conductivité thermique du PIV sous vide à l'état initial, $u(t)$ et $p_{air}(t)$ sont calculées grâce aux équations 4.24 et 4.23.

La conductivité thermique de l'air, qui est fonction de la pression, peut être linéarisée dans la gamme des basses pressions, avec un coefficient de $\frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial p_{air}} = 0,035 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{mbar})$ pour la silice pyrogénée [10, 14, 55, 99, 126, 127] :

$$\lambda_{tot}(t) = \lambda_{evac} + Bu(t) + \frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial p_{air}} p_{air}(t) \quad (4.26)$$

Tenpierik et Cauberg [55] [13] et Wegger *et al.* [17, 123] séparent l'influence de la pression partielle d'air sec et de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'expression de la conductivité thermique additionnelle :

$$\lambda_{tot}(t) = \lambda_{evac} + Bu(t) + \frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial p_{vap}} p_{vap}(t) + \frac{\partial \lambda_{tot}}{\partial p_{air}} p_{air}(t) \quad (4.27)$$

La valeur de B est donc différente dans l'équation 4.26 et 4.27 puisque dans le premier cas le coefficient comprend l'effet de la vapeur d'eau, mais pas dans le second.

4.1.3.2 Régression numérique

Tenpierik et Cauberg [55] [13] ont proposé une régression sur les résultats de vieillissement obtenus en conditions climatiques constantes, afin de calculer la durée de vie Δt :

$$\Delta t \approx K_a \exp(K_b(\lambda_{crit} - \lambda_{init} - \lambda_{u,equi})) d_{VIP} \left(\frac{P}{A}\right)^{K_c} \frac{T^0}{T} \exp\left(\frac{E_{a,air}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right) \quad (4.28)$$

λ_{crit} et λ_{init} sont respectivement la valeur critique (durée de vie définition 1) et les valeurs initiales de la conductivité apparente, et $\lambda_{u,equi}$ est la conductivité thermique additionnelle due à l'eau sous forme adsorbée et sous forme de vapeur, à l'équilibre avec les conditions climatiques ambiantes. Cette valeur est déterminée par :

$$\lambda_{u,equi} = 0,029u(\phi) + \frac{\lambda_{vap}^0}{1 + \frac{P^{1/2,vap}}{\phi p_{vap,sat}(T)}} \quad (4.29)$$

Et K_c est déterminé par :

$$K_c = K_0 + K_1 \left(\frac{T^0}{T}\right) + K_2 \left(\frac{T^0}{T}\right)^2 \quad (4.30)$$

Les valeurs des paramètres de régression pour certains cas de la littérature sont énumérées dans le tableau 4.1. Les auteurs ont signalé un écart inférieur à 18 % quand ils ont comparé les résultats numériques de ce modèle à ceux du modèle d'intégration directe. Ce modèle est conçu pour une humidité relative externe constante $\phi = 50$ % HR, il n'est pas capable de prendre en compte une humidité relative externe variable.

Enveloppe	K_a yr·m ^{K_c-1}	K_b m·K/W	E_a kJ/mol	K_0 adim.	K_1 adim.	K_2 adim.
MF3	$5,17 \times 10^3$	333	50	15,4	-31,3	15,1
AF (8µm)	$3,61 \times 10^4$	270	26	8,8	-17,8	8,2

TABLE 4.1 – Paramètres de régression pour le modèle de Tenpierik et Cauberg [55] [13]

4.1.4 Vieillissement en conditions climatiques variables

En conditions climatiques variables, les fluctuations de température et l'humidité ont un impact sur l'augmentation instantanée de la pression et de la teneur en eau. La dépendance en température de la perméance est décrite par une relation d'Arrhenius [10, 14, 99, 104, 124, 126, 127] :

$$\Pi_{air}(T) = \Pi_{air}(T^0) \exp\left(\frac{E_{a,air}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right) \quad (4.31)$$

$$\Pi_{vap}(T) = \Pi_{vap}(T^0) \exp\left(\frac{E_{a,vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right) \quad (4.32)$$

L'expression de la dépendance à l'égard de l'humidité est cependant inconnue, elle est donc négligée [104].

Dans le cas de conditions variables de température et d'humidité relative dans l'ambiance extérieure, trois méthodes sont proposées pour calculer les évolutions de pression et de contenu en eau du matériau de cœur avec des conditions aux limites dynamiques [10, 14, 99] :

1. L'utilisation des moyennes arithmétiques des conditions aux limites climatiques. Dans cette méthode très simple, les non-linéarités observées de la dépendance en température et en humidité des perméances sont évidemment négligées.
2. L'utilisation de la moyenne pondérée de la température. Concernant la perméation de l'air sec, à partir des équations 4.15 et 4.31, si la perméance est supposée être uniquement dépendante de la température, l'augmentation de la pression sur une période de Δt (par exemple une année) peut être calculée par :

$$\Delta p_{air}(\Delta t) = \sum_{\Delta t} \left(\frac{\Pi_{air,tot}(T(t)) p_{atm}}{\varepsilon V_{VIP}} \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) dt \right) \quad (4.33)$$

$$\Delta p_{air}(\Delta t) = \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) \frac{\Pi_{air,tot}^0 p_{atm}}{\varepsilon V_{VIP}} \sum_{\Delta t} \left(\exp \left(\frac{E_{a,air}}{R} \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0} \right) \right) dt \right) \quad (4.34)$$

$$\Delta p_{air}(\Delta t) = \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) \frac{p_{atm}}{\varepsilon V_{VIP}} \Pi_{air,tot}(T_{eff}) \Delta t \quad (4.35)$$

où la température moyenne pondérée, la température dite efficace T_{eff} , est la solution de l'équation suivante :

$$\sum_{\Delta t} \left(\exp \left(\frac{E_{a,air}}{RT(t)} \right) dt \right) = \exp \left(\frac{E_{a,air}}{RT_{eff}} \right) \Delta t \quad (4.36)$$

La température efficace T_{eff} est toujours supérieure à la moyenne arithmétique. Dans le cas de l'augmentation de la teneur en eau, le même schéma peut être utilisé, mais en plus de la température moyenne pondérée, une moyenne pondérée de la pression de vapeur d'eau extérieure est nécessaire.

3. L'intégration temporelle des augmentations instantanées de pression totale et de teneur en eau dans une simulation discrétisée en temps. Cette méthode est censée être la plus précise. L'évolution de la pression partielle d'air sec $p_{air}(t)$ et de la teneur en eau $u(t)$ au cours du temps doivent être calculées par une intégration discrète des augmentations instantanées de la pression d'air sec et de la teneur de l'eau, calculées par les équations 4.15 et 4.19, où les perméances Π_{air} et Π_{vap} sont des fonctions de la température $T(t)$ à l'instant t :

$$\frac{dp_{air}}{dt}(t) = \frac{\Pi_{air,tot}(T(t)) \Delta p_{air}(t)}{\varepsilon V_{VIP}} \left(\frac{T_{meas} p_0}{T_0} \right) \quad (4.37)$$

$$\frac{du}{dt}(t) = \frac{\Pi_{vap,front}(T(t)) \Delta p_{vap,front}(t) + \Pi_{vap,rear}(T(t)) \Delta p_{vap,rear}(t)}{m_{VIP,dry}} \quad (4.38)$$

Ces trois méthodes peuvent être utilisées pour calculer les valeurs de Δp_{air} et Δu après une certaine période d'utilisation Δt . La conductivité thermique est alors calculée grâce à l'équation 4.25.

Tenpierik [13] a également proposé un modèle qui prend en compte la variation de la température extérieure, de l'humidité relative et de la pression, afin d'estimer la durée de vie en conditions réelles, à partir de mesures de durée de vie dans des conditions de laboratoire. Dans les équations 4.23 et 4.24 rappelées ici :

$$p_{air}(t) = \frac{\Pi_{air,tot}(T,\phi)p_{atm} \left(\frac{T_{meas}p_0}{T_0} \right) t}{\varepsilon V_{VIP}} \quad (4.39)$$

$$u(t) = k\phi_{out} \left[1 - \exp \left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{VIP,dry}} t \right) \right] \quad (4.40)$$

les termes $\Pi_{air,tot}$, p_{atm} , $\Pi_{vap,tot}$ et ϕ_{out} sont les produits des conditions de laboratoire et d'un coefficient appelé *facteur de durée de vie*, qui est censé reproduire l'influence des conditions réelles. Le facteur de durée de vie lié à la température est calculé à partir de la loi d'Arrhenius, et le facteur de durée de vie lié à la pression externe reproduit le gradient de pression entre l'extérieur et l'intérieur du panneau. Une régression écrite $GTR = K_1 + K_{2,surf} \exp(K_{3,surf}\phi) + K_{2,lin} \exp(K_{3,lin}\phi)$ pour l'impact de l'humidité relative sur les débits de gaz est proposée, mais le manque de données expérimentales utilisables pour l'identification des paramètres est souligné.

4.2 Identification expérimentale des débits de gaz et des perméances

La perméance des enveloppes barrières aux gaz utilisées pour les PIV est très difficile à mesurer directement sur des échantillons d'enveloppe car la précision des appareils de mesures de perméation est dans la plupart des cas inférieure aux exigences pour ce genre d'échantillons [10]. En outre, dans un PIV, la perméation des gaz se produit à travers les parties courantes, grâce à un processus de perméation membranaire classique, et à travers la soudure (joint thermoscellé) de l'enveloppe. Ainsi, le débit total de gaz est non seulement fonction des propriétés de la membrane, mais également des propriétés de la soudure. C'est pourquoi la mesure des taux de perméation de gaz grâce à des expériences sur des PIV entiers semble être une bonne façon de comprendre le transfert de masse qui se produit sous différentes conditions de pression et d'humidité.

4.2.1 Schwab *et al.* : identification expérimentale des perméances (ZAE-Bayern)

Les perméances de trois enveloppes différentes ont été mesurées dans des conditions climatiques constantes au ZAE-Bayern pendant 300 jours, les résultats ont été publiés par Schwab *et al.* [16] [10]. Trois températures ($T = 25, 45$ et 65 °C) et deux humidités ($p_{vap} = 14$ mbar et $\phi = 75$ % HR) ont été combinées, soit un total de six conditions climatiques différentes (voir tableau 4.2), afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les débits d'air sec et de vapeur d'eau. Trois membranes barrières aux gaz ont été testées comme enveloppe : une feuille d'aluminium laminée d'épaisseur $8\mu\text{m}$ (AF), et deux membranes multicouches faites de films PET métallisés, une de basse qualité (MF1) et une de haute qualité (MF2). Deux tailles de panneaux ont été utilisées, $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$ et $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, afin de séparer l'influence des faces et de la tranche. Dans la condition $T = 65$ °C et $\phi = 75$ % HR, la majorité des panneaux a subi un vieillissement prématuré en raison d'une délamination de l'enveloppe.

4.2 Identification expérimentale des débits de gaz et des perméances

Chambre climatique	Température T [°C]	Pression partielle de vapeur d'eau p_{vap} [Pa]	Humidité relative ϕ [% HR]
1	25	1400	44
2	45	1400	15
3	65	1400	6
4	25	2380	75
5	45	7200	75
6	65	18780	75

TABLE 4.2 – Conditions climatiques pour les mesures de perméances par Schwab *et al.* [16]

L'augmentation totale de masse des panneaux, assimilée à l'augmentation de la teneur massique en eau du matériau de cœur, a été mesurée par une pesée régulière des panneaux. L'augmentation de la pression interne a été mesurée par la méthode du décollement de membrane, qui consiste à mesurer la pression extérieure qui produit le décollement de l'enveloppe, et qui est donc en équilibre avec la pression interne. La pression de vapeur d'eau a été calculée à partir de la teneur en masse d'eau et de l'isotherme de sorption du matériau de cœur, et l'augmentation de la pression d'air sec a été obtenue par soustraction de la pression partielle de vapeur d'eau interne à la pression totale interne. La pression partielle d'air sec, en supposant une isotherme de sorption linéaire $u = k\phi$, est calculée grâce à l'équation suivante :

$$p_{air} = p_{tot} - \phi(u)p_{vap,sat}(T) = p_{tot} - \frac{u}{k}p_{vap,sat}(T) \quad (4.41)$$

Le débit total d'air sec divisé par le périmètre, ATR_{tot}/P , est représenté sur la figure 4.4. Les enveloppes AF et MF2 ont une valeur identique de ATR_{tot}/P pour les panneaux de taille 10×10 et 20×20 . D'après l'équation 4.8, cela signifie que $\Pi_{air,surf} \approx 0$ et $ATR_{tot} = P\Pi_{air,lin}(T,\phi)\Delta p_{air}$. La perméation d'air sec se fait donc principalement à travers la tranche de ces PIV, et une augmentation de la température ou de l'humidité relative conduit à une augmentation importante des ATR [10, 16].

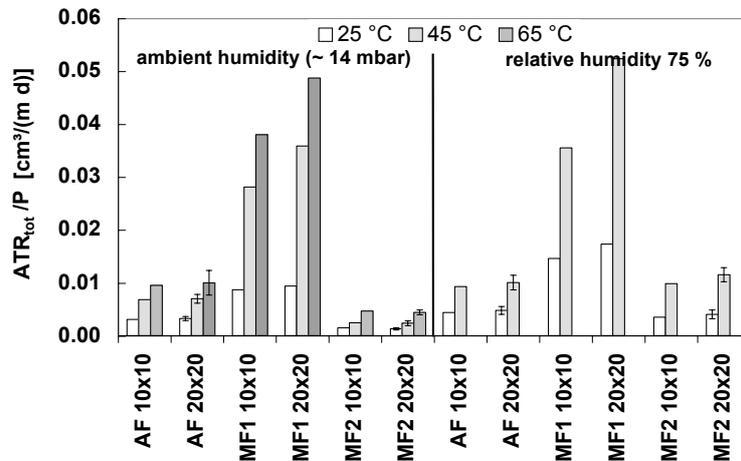


FIGURE 4.4 – Débits d'air sec mesurés sur les PIV du ZAE-Bayern [10, 16]

Les énergies d'activation dérivées de ces mesures sont listées dans le tableau 4.3. Elles sont dans un domaine de valeur qui correspond bien aux polymères, i.e. [20 - 45 kJ/mol].

	AF	MF1	MF2
Énergie d'activation [kJ/mol] $E_{a,air}$	26 ± 2	40 ± 7	28 ± 3

TABLE 4.3 – Énergies d'activation pour la perméation à l'air sec des membranes AF, MF1 et MF2 [10, 16]

Pour la perméation de la vapeur d'eau, le transfert de masse se produit à la fois à travers les faces du panneau et la tranche. Les perméances surfaciques sont tracées sur la figure 4.5, mais elles sont calculées par l'équation $\Pi_{vap,surf} = WVTR_{tot} / (A\Delta p_{vap})$, de sorte qu'elles comprennent les débits dus à la tranche et sont donc surestimées. Ces valeurs sont donc des perméances pseudo-surfaciques, puisqu'elles ne correspondent pas uniquement aux débits des faces mais aussi à celui de la tranche.

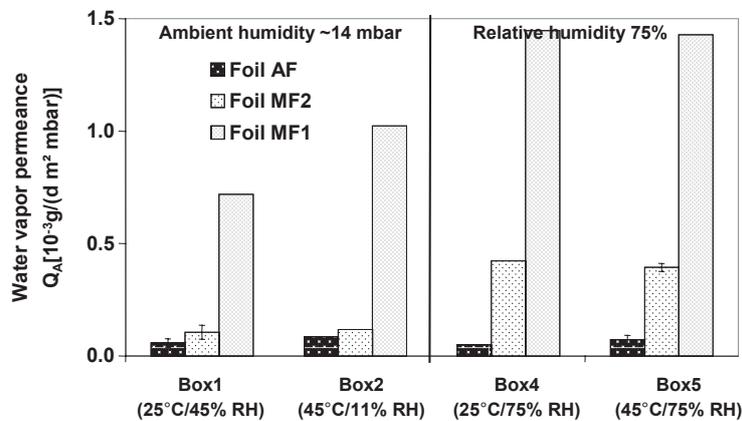


FIGURE 4.5 – Perméances pseudo-surfaciques à la vapeur d'eau mesurées sur les PIV du ZAE-Bayern (calculées à partir du débit de masse total, y compris la contribution de la tranche) [10, 16]

Sur les perméances à l'air et à la vapeur d'eau, l'influence des conditions climatiques est nette. L'augmentation de la température ou de l'humidité conduit à une augmentation du débit massique. Les ATR peuvent être multipliés par un facteur 3 ou plus, lorsque la température est passée de $T = 25\text{ °C}$ à 45 ou 65 °C, et par un facteur 2 ou plus lorsque l'humidité relative est passée de la valeur basse à la valeur haute.

L'influence de la température est moins importante pour la perméation de la vapeur d'eau que pour la perméation de l'air sec, en particulier pour les membranes MF1 et MF2, qui ont dans la plupart des cas une dépendance en température pour la perméance à la vapeur d'eau qui est très faible. Toutefois, la perméance à la vapeur d'eau est fortement dépendante de l'humidité relative pour les membranes MF1 et MF2, l'augmentation se situe dans la gamme [30 % - 200 %] lorsque l'humidité relative est passée de la valeur basse (humidité ambiante) à la valeur haute ($\phi = 75\% \text{ HR}$). L'augmentation de $WVTR$ est encore plus forte, puisque c'est le produit de la perméance et du gradient de pression de vapeur d'eau, ce dernier étant plus élevé à forte humidité. La membrane MF2, qui est la meilleure membrane MF, semble être la plus sensible à l'humidité relative, au sujet de ses propriétés de barrière à la fois à l'air sec et à la vapeur d'eau.

4.2.2 Simmler et Brunner : vieillissement expérimental en conditions climatiques constantes (EMPA)

L'EMPA a mené une campagne expérimentale de vieillissement de PIV dans quatre conditions climatiques, sur une durée de 48 à 175 jours, les résultats ont été publiés par Simmler et Brunner [14] [10, 99, 124] :

1. Une condition à température basse / humidité haute : $T = 30\text{ °C}$ et $\phi = 90\%$ HR
2. Une condition à température haute / humidité basse : $T = 90\text{ °C}$ et $\phi = 4\%$ HR
3. Une condition à température haute / humidité haute : $T = 80\text{ °C}$ et $\phi = 80\%$ HR
4. Une condition cyclique : $T = 80\text{ °C}$ et $\phi = 80\%$ HR durant 8h, puis $T = 25\text{ °C}$ et $\phi = 50\%$ HR durant 4h

Les résultats pour les « petits » panneaux ($25 \times 25 \times 2\text{ cm}^3$) sont tracés sur la figure 4.6. Les augmentations similaires de pression et de contenu en eau pourraient suggérer que l'augmentation de la pression est principalement due à la pression de vapeur d'eau [14, 124]. La corrélation claire entre la pression de vapeur d'eau extérieure et les augmentations de pression et d'humidité peut suggérer que la pression de vapeur d'eau est la principale force motrice pour le transfert de gaz à travers la membrane [10, 14, 99]. De toute évidence, le cas $T = 80\text{ °C}$ et $\phi = 80\%$ HR n'est pas compatible avec une application à long terme. D'autre part, le vieillissement est plus rapide pour une condition cyclique, ce qui pourrait s'expliquer soit par des problèmes mécaniques sur l'enveloppe (cisaillement entre le polymère et le métal lors de l'expansion thermique différentielle, qui peut conduire à une délamination), soit par un phénomène de condensation cyclique sur le côté froid du PIV au cours des changements de température et d'humidité brusques et de grande amplitude (la pression de saturation peut être atteinte lorsque la température baisse rapidement) [14, 99].

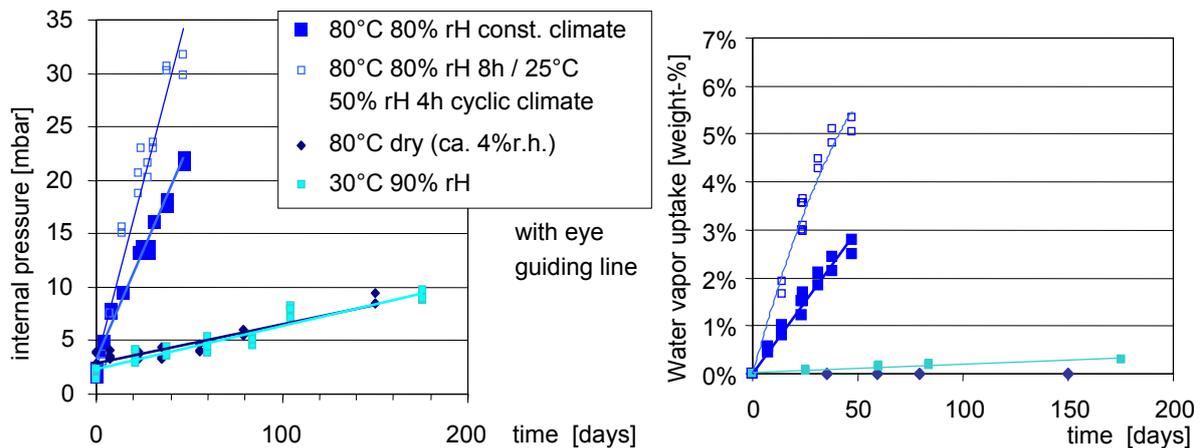


FIGURE 4.6 – Évolution de la pression interne et du contenu en eau des petits panneaux ($25 \times 25 \times 2\text{ cm}^3$) dans différentes conditions [10, 14, 99, 124]

Ici aussi, l'influence majeure de la température et de l'humidité relative peut être observée sur la figure 4.6. En passant d'une humidité basse à une humidité élevée à température constante (de $\phi = 4\%$ HR à $\phi = 80\%$ HR, à $T = 80\text{ °C}$), ou d'une température basse à une température élevée à humidité quasi-constante (de $T = 30\text{ °C}$ et $\phi = 90\%$ HR à $T = 80\text{ °C}$ et $\phi = 80\%$ HR), conduit à une augmentation très forte de l'accroissement de la pression et du contenu en eau. L'accroissement de la pression est multiplié par un facteur 10 environ

dans les deux cas. L'accroissement du contenu en eau est multiplié par un facteur proche de 30 lorsque la température est augmentée, et par un facteur quasi-infini lorsque l'humidité est augmentée, puisque dans le cas $\phi = 4\%$ HR l'accroissement du contenu en eau est à peine mesurable. Il faut noter que la température et l'humidité sont très élevées ici, loin des conditions attendues pour l'isolation intérieure des bâtiments dans un climat tempéré.

Quantité	Unité	Localisation	MF3	MF4
$WVTR_{surf}$	[g/(m ² ·d)]	faces	0,0030	0,0048
$WVTR_{lin}$	[g/(m·d)]	tranche	0,0008	0,0006
ATR_{surf}	[g/(m ² ·d)]	faces	0,0034	0,0087
ATR_{lin}	[g/(m·d)]	tranche	0,0090	0,0018
du/dt	[%/y]	faces	0,050	0,080
du/dt	[%/y]	tranche	0,033	0,027
du/dt	[%/y]	total	0,083	0,107
dp/dt	[mbar/y]	faces	0,12	0,32
dp/dt	[mbar/y]	tranche	0,87	0,17
dp/dt	[mbar/y]	total	1,00	0,49

TABLE 4.4 – Débits identifiés pour les membranes MF3 et MF4 à $T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 50\%$ HR, et accroissements annuels de pression et de contenu en eau pour un panneau de taille $100 \times 60 \times 2\text{ cm}^3$ [10, 99]

Afin de séparer la contribution des parties courantes (faces) de celle de la tranche (périmètre), le vieillissement a été mené sur cinq dimensions différentes de panneaux, de $25 \times 25 \times 2\text{ cm}^3$ à $100 \times 100 \times 2\text{ cm}^3$, avec la condition $T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 50\%$ HR, pour des PIV ayant des enveloppes multicouches contenant des films polymères métallisés [10, 14, 99]. Les débits surfaciques GTR_{surf} et linéiques GTR_{lin} d'air sec et de vapeur d'eau ont été identifiés, ils sont rapportés dans le tableau 4.4. Pour la perméation de la vapeur d'eau, les contributions des faces et de la tranche sont toutes les deux importantes dans l'augmentation de la masse totale pour les deux enveloppes. Pour la perméation de l'air sec, la très faible contribution des faces, qui a été observée sur les mesures de ZAE, est seulement observée ici pour la membrane MF3, car dans les panneaux avec l'enveloppe MF4, la contribution des faces dans le débit total n'est pas négligeable. Toutefois, l'incertitude peut être jusqu'à 50 % pour la mesure de l'augmentation de pression, donc la pertinence de ces observations reste limitée sans mesures complémentaires [10, 14].

4.2.3 Synthèse

La variabilité des propriétés de barrière aux gaz en fonction des matériaux et des conditions climatiques est l'une des principales caractéristiques de ces membranes multicouches de polymères métallisés. Plusieurs valeurs mesurées de débits ($WVTR$ ou ATR) et de perméances, recueillies dans l'Annexe 39 de l'AIE [10] ou dans la littérature, sont énumérées dans le tableau 4.5 pour la vapeur d'eau, et dans le tableau 4.6 pour l'air sec ou l'air humide.

4.2 Identification expérimentale des débits de gaz et des perméances

Réf	Méthode	Échantillon	Nb de couches d'Al	Épaisseur d'Al par couche [nm]	WVTR surfacique $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}\right]$	Perméance surfacique $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}\right]$	WVTR linéique $\left[\frac{\text{g}}{\text{m} \cdot \text{d}}\right]$	Perméance linéique $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}\right]$	T_{meas} [°C]	ϕ [% HR]
[10] Fraunhofer IVV	p.e. ^a	- laminate (min)	1	-	0,05	$9,7 \times 10^{-14}$	-	-	38	90
		- laminate (max)		-	0,41	$7,9 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
		- bilaminate (min)	2	-	0,03	$4,6 \times 10^{-14}$	-	-	38	90
		- bilaminate (max)		-	0,074	$1,4 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
		- trilaminate (min)	3	-	0,016	$3,1 \times 10^{-14}$	-	-	38	90
		- trilaminate (max)		-	0,13	$2,5 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
[10] Fraunhofer IVV	p.e.	- bilaminate avant vieillissement (min)	2	-	0,01 ^b	$4,8 \times 10^{-13}$	-	-	23	85
		- bilaminate avant vieillissement (max)		-	0,06	$1,2 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
		- bilam. vieilli 28 j. 65 °C 75 % HR (min)	2	-	0,03	$1,5 \times 10^{-13}$	-	-	23	85
		- bilam. vieilli 28 j. 65 °C 75 % HR (max)		-	0,14	$2,7 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
		- bilam. vieilli 28 j. 65 °C 75 % HR (min)	2	-	0,01	$4,8 \times 10^{-14}$	-	-	23	85
		- bilam. vieilli 28 j. 65 °C 75 % HR (max)		-	0,1	$1,9 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
[10, 122] ZAE - Bayern ^c	vieil. de PIV ^d	- MF1	2	-	0,0025	$6,9 \times 10^{-14}$	-	-	23	15
		- MF2		-	0,035	$1,9 \times 10^{-13}$	0,0006	$3,3 \times 10^{-15}$	23	75
		- MF1	2	-	0,0005	$1,4 \times 10^{-14}$	-	-	23	15
		- MF2		-	0,0086	$4,7 \times 10^{-14}$	0,0003	$1,6 \times 10^{-15}$	23	75
[10, 16] ZAE - Bayern ^e	vieil. de PIV	- MF1	2	-	0,0032	$2,7 \times 10^{-14}$	0,0004	$3,1 \times 10^{-15}$	25	44
		MF1		-	0,021	$1,0 \times 10^{-13}$	0,0009	$4,4 \times 10^{-15}$	25	75
		MF1		-	0,0088	$7,6 \times 10^{-14}$	-	-	45	15
		MF1		-	0,081	$1,3 \times 10^{-13}$	-	-	45	75
		- MF2	2	-	0,0038	$3,0 \times 10^{-14}$	0,0002	$1,5 \times 10^{-15}$	65	6
		- MF2		-	0,0006	$5,2 \times 10^{-15}$	0,0001	$3,3 \times 10^{-15}$	25	44
		MF2		-	0,0026	$1,3 \times 10^{-14}$	0,0009	$4,5 \times 10^{-15}$	25	75
		MF2		-	-	-	0,0001	$1,2 \times 10^{-15}$	45	15
		MF2		-	0,010	$1,6 \times 10^{-14}$	0,0018	$3,0 \times 10^{-15}$	45	75
		MF2		-	-	-	0,0002	$1,2 \times 10^{-15}$	65	6
[10] EMPA	vieil. de PIV	- MF3	3	30	0,003	$2,5 \times 10^{-14}$	0,0008	$6,6 \times 10^{-15}$	23	50
		- MF4	3	100	0,0048	$4,0 \times 10^{-14}$	0,0006	$4,9 \times 10^{-15}$	23	50
[103] Fraunhofer FEP	p.e.	-	1	120	0,06	$1,2 \times 10^{-13}$	-	-	38	90
[75] EDF R&D	m.m. ^f	- PET-a M1F20	1	35	0,074	$2,9 \times 10^{-13}$	-	-	40	40
		- PET-a M1F40	1	60	0,051	$2,0 \times 10^{-13}$	-	-	40	40
		- PET-a M1F60	1	80	0,028	$1,1 \times 10^{-13}$	-	-	40	40
		- PET-a M1F75	1	100	0,021	$8,2 \times 10^{-14}$	-	-	40	40
		- 1*PET-b M1F800	1	80	0,097	$3,8 \times 10^{-13}$	-	-	40	40
		- 2*PET-b M1F800	2	80	0,036	$1,4 \times 10^{-13}$	-	-	40	40
		- 3*PET-b M1F800	3	80	0,028	$1,1 \times 10^{-13}$	-	-	40	40
		- triplex haute qualité	3	> 100	0,033	$3,5 \times 10^{-14}$	-	-	50	90

a. p.e. : procédé électrolytique selon la norme DIN 53 122-2

b. WVTR = 0,01 g/(m²·d) est la sensibilité de l'appareil de mesure utilisé ici

c. Les valeurs des WVTR et perméances sont les valeurs reprises dans les publications originales

d. L'accroissement du contenu en eau est mesuré par pesée régulière des panneaux (accroissement de masse et prise d'eau sont assimilés)

e. Les valeurs des WVTR et perméances sont recalculées à partir des données brutes

f. m.m. : méthode manométrique

TABLE 4.5 – Valeurs des débits et perméances de vapeur d'eau pour plusieurs membranes barrières à base de films polymères métallisés, mesurées dans différentes conditions climatiques

Réf	Méthode	Échantillon	Nb de couches d'Al	Épaisseur d'Al par couche [nm]	Gaz	GTR surfacique [$\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$]	Perméance surfacique [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$]	GTR linéique [$\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m} \cdot \text{d}}$]	Perméance linéique [$\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$]	T_{meas} [°C]	ϕ [% HR]
[10, 122] ZAE - Bayern ^a	vieil. de PIV ^b	- MF1	2	-	Air	0,008	$1,2 \times 10^{-18}$	0,0045	$6,6 \times 10^{-19}$	23	15
					avec	0,073	$1,7 \times 10^{-17}$	0,0008	$1,2 \times 10^{-18}$	23	75
					vapeur	-	-	0,0013	$1,9 \times 10^{-19}$	23	15
		- MF2	2	-	d'eau	0,016	$2,4 \times 10^{-18}$	0,0039	$5,8 \times 10^{-19}$	23	75
[10, 16] ZAE - Bayern ^d	vieil. de PIV ^c	- MF1	2	-	Air sec	-	-	0,0076	$1,1 \times 10^{-18}$	25	44
		MF1		-		-	0,0098	$1,5 \times 10^{-18}$	25	75	
		MF1		-		$0,134$	$2,0 \times 10^{-17}$	0,016	$2,3 \times 10^{-18}$	45	15
		MF1		-		-	0,031	$4,9 \times 10^{-18}$	45	75	
		- MF2	2	-		-	0,035	$5,8 \times 10^{-18}$	65	6	
		MF2		-		-	0,0011	$1,9 \times 10^{-19}$	25	44	
		MF2		-		-	0,0012	$1,8 \times 10^{-19}$	25	75	
		MF2		-		-	0,0019	$2,8 \times 10^{-19}$	45	15	
					0,0043	$6,8 \times 10^{-19}$	45	75			
					0,0035	$5,8 \times 10^{-19}$	65	6			
[10] EMPA	vieil. de PIV	MF3	3	30	Air sec	0,0034	$5,0 \times 10^{-19}$	0,0091	$1,3 \times 10^{-18}$	23	50
		MF4	3	100		0,0088	$1,3 \times 10^{-18}$	0,0088	$2,7 \times 10^{-19}$	23	50
[103] Fraunhofer FEP	Mocoon	-	1	120	O ₂	-	$1,6 \times 10^{-17}$	-	-	23	0
[112] Hanita	mVIP ^e	-	3	100	Air sec	0,020	$2,9 \times 10^{-18}$	-	-	-	-
	-	Standard < 2011			O ₂	-	$9,0 \times 10^{-18}$	-	-	-	-
	mVIP	- Métallis. améliorée	3	100	Air sec	0,0085	$1,3 \times 10^{-18}$	-	-	-	-
	-	- Avec Ormocer®	1	100	O ₂	-	$1,6 \times 10^{-18}$	-	-	-	-

a. Les valeurs des GTR et perméances sont les valeurs reprises dans les publications originales

b. L'accroissement de la pression est obtenue par la méthode du décollement de membrane

c. La distinction entre pression partielle d'air sec et pression partielle de vapeur d'eau est faite grâce à un calcul impliquant l'isotherme de sorption (contenu en eau du matériau de cœur en fonction de l'humidité relative)

d. Les valeurs des GTR et perméances sont recalculées à partir des données brutes

e. Mesure de l'accroissement de pression dans un PIV à cœur métallique (mVIP) : le volume libre est réduit, et la prise de pression ainsi accélérée

TABLE 4.6 – Valeurs des débits et perméances à l'air et à l'oxygène pour plusieurs membranes barrières à base de films polymères métallisés, mesurées dans différentes conditions climatiques

4.2 Identification expérimentale des débits de gaz et des perméances

Afin d'illustrer la variabilité des débits de vapeur d'eau et d'air sec à travers différentes membranes multicouches de polymères aluminisés dans les mêmes conditions climatiques, les valeurs des $WVTR$ et ATR proposées par le ZAE-Bayern et l'EMPA pour les quatre enveloppes MF étudiées sont reportées dans le tableau 4.7, pour $T = 23 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$. MF1 et MF2 sont constitués de deux films polymères métallisés, tandis que MF3 et MF4 sont fait de trois films métallisés. La couche supplémentaire pour MF3 et MF4 pourrait expliquer les meilleures performances, en particulier les débits surfaciques d'air sec et de vapeur d'eau plus faibles.

Réf	Type de barrière	$WVTR_{surf}$ [g/(m ² ·d)]	$WVTR_{lin}$ [g/(m·d)]	ATR_{surf} [cm ³ (STP)/(m ² ·d)]	ATR_{lin} [cm ³ (STP)/(m·d)]
[16]	MF1 (2 films mét.)	0,0233	-	0,0160	0,0080
	MF2 (2 films mét.)	0,0057	-	-	0,0039
[14]	MF3 (3 films mét.)	0,0030	0,0008	0,0034	0,0091
	MF4 (3 films mét.)	0,0048	0,0006	0,0088	0,0018

TABLE 4.7 – Débits de vapeur d'eau et d'air sec dus aux faces des panneaux (respectivement $WVTR_{surf}$ et ATR_{surf}) et à la tranche (respectivement $WVTR_{lin}$ et ATR_{lin}) pour plusieurs enveloppes MF, dans les conditions $T = 23 \text{ °C}$, $\phi = 50 \text{ \% HR}$, $p_{tot} = 1 \text{ bar}$ [10, 14, 16]

Le panel des propriétés barrières qui sont répertoriées dans ces tableaux permettent les observations suivantes :

1. Converties dans les mêmes unités, les perméances à l'air sec sont environ quatre ordres de grandeur plus faibles que les perméances à la vapeur d'eau. Les débits ATR et $WVTR$ ne sont séparés que par deux à trois ordres de grandeur, puisque le gradient de pression partielle de vapeur d'eau est beaucoup plus faible que le gradient de pression d'air sec. Cela reste un écart très grand, qui explique pourquoi il est bien plus difficile de mesurer les propriétés barrières à l'air sec plutôt qu'à la vapeur d'eau. Le vieillissement de PIV semble être le seul moyen précis de mesurer la faible perméabilité à l'air sec des meilleures membranes barrières.
2. Le vieillissement de PIV est aussi le seul moyen de mesurer les perméances linéaires de la soudure sur la tranche du panneau.
3. La perméance à la vapeur d'eau diminue lorsque l'épaisseur du dépôt métallique augmente, d'après les mesures de Alaux [75], ce qui est cohérent avec l'idée d'une épaisseur de dépôt critique nécessaire pour atteindre la valeur de perméance minimale (voir le paragraphe 3.4.3.2). Sur les mesures de Simmler *et al.* [10], cependant, l'augmentation de l'épaisseur du dépôt métallique de 30 à 100 nm conduit à l'effet inverse : les propriétés de barrière diminuent d'un facteur 1,5 à 2,5 lorsque l'épaisseur augmente. L'augmentation de l'épaisseur du dépôt métallique peut contribuer à le rendre plus fragile, car la souplesse diminue lorsque l'augmentation augmente, ainsi l'apparition de nouveaux micro-défauts de type craquelure n'est pas exclue. D'autres facteurs peuvent également expliquer ce résultat, par exemple l'utilisation de différents polymères, ou le processus de fabrication de la membrane (pré-traitement des films polymères, type de colle, etc.).
4. L'augmentation du nombre de couches métallisées conduit à la diminution des perméances, selon une loi proche de la théorie du laminé idéal (voir l'équation 3.57, dans le paragraphe 3.4.2). Selon ce principe, l'impact relatif de chaque nouvelle couche diminue, la configuration à trois couches semble être un cas optimal choisi pour la plupart des membranes barrières de haute qualité.

- Comme indiqué précédemment, les conditions climatiques ont un impact énorme sur les propriétés de perméation. Les débits de vapeur d'eau et d'air sec peuvent augmenter d'un facteur dix pour une augmentation de température ou d'humidité relative assez importante.

4.3 Vieillissement théorique et expérimental, prédiction de la durée de vie

4.3.1 Modélisation en conditions climatiques constantes

4.3.1.1 Schwab *et al.* : modélisation du vieillissement en conditions climatiques constantes (ZAE-Bayern)

Pour une simulation à long terme, les mesures de perméances à l'air sec et à la vapeur d'eau menées par Schwab *et al.* [16] ont été utilisées pour calculer l'augmentation de la pression, de l'humidité et de la conductivité thermique de PIV en conditions climatiques constantes et homogènes sur 25 ans par Schwab *et al.* [122] [10]. Le cas $T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$ a été choisi (il convient de noter que les mesures en Réf [16] sont faites à $T = 25\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$, conditions proches de celles utilisées ici).

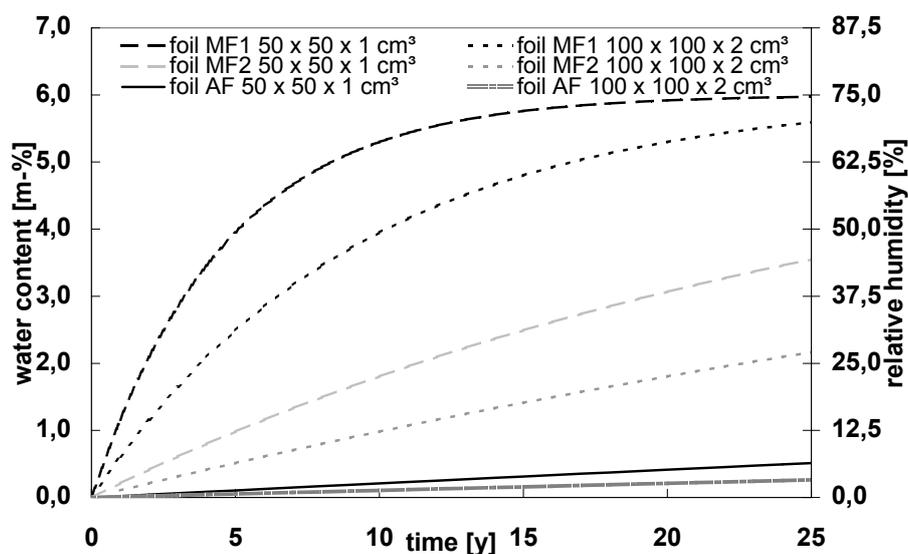


FIGURE 4.7 – Évolution de l'humidité relative et du contenu en eau dans le temps, pour $T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$ [10, 122]

L'évolution de la teneur en eau, calculée grâce à l'équation 4.24, est tracée figure 4.7 pour les trois enveloppes et deux tailles de panneau. L'augmentation d'humidité est beaucoup plus faible pour l'enveloppe AF que pour les autres, et elle est presque parfaitement linéaire. Pour MF2, elle est légèrement amortie, et pour MF1 l'amortissement est net : la perméation de la vapeur d'eau est si élevée que le niveau $\phi = 75\text{ \% HR}$ est atteint après environ 20 ans pour le petit panneau.

L'évolution de la pression interne a également été calculée, grâce à l'équation 4.23, et la conductivité thermique totale grâce à l'équation 4.25. Les résultats pour les panneaux réalisés avec l'enveloppe MF2 sont par exemple représentés sur la figure 4.8. L'augmentation de

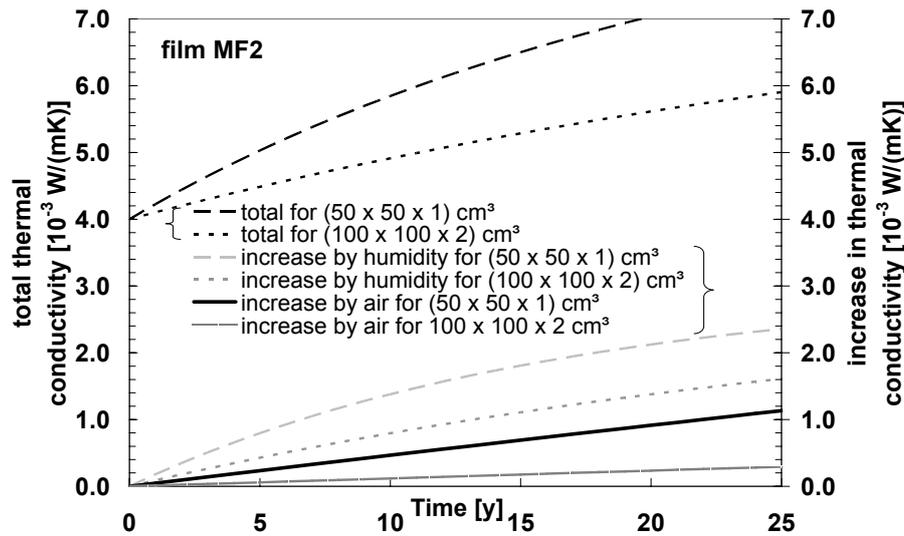


FIGURE 4.8 – Évolution de la conductivité thermique dans le temps, pour $T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$ [10, 122]

conductivité due à la pression est linéaire, alors que l’augmentation de conductivité due à l’humidité est légèrement amortie, comme on pouvait s’y attendre en observant la figure 4.7

Le critère de fin de vie utilisé dans cette étude est une conductivité thermique maximale de $6\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ à partir d’une valeur initiale de $4\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. La période au bout de laquelle ce critère est atteint, et donc la durée de vie théorique, est rapportée dans le tableau 4.8.

Taille	AF	MF1	MF2
$50 \times 50 \times 1\text{ cm}^3$	80 ans	5 ans	16 ans
$100 \times 100 \times 2\text{ cm}^3$	245 ans	10 ans	38 ans

TABLE 4.8 – Durée de vie pour des PIV de différentes tailles et avec différentes enveloppes [10, 122]

En conditions climatiques constantes et homogènes ($T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$), un panneau de taille $100 \times 100 \times 2\text{ cm}^3$ ayant une silice pyrogénée comme matériau de cœur et une enveloppe MF2 a une durée de vie de 38 ans, qui est acceptable pour les bâtiments.

4.3.1.2 Tenpierik et Cauberg : modélisation de la durée de vie en conditions climatiques constantes (TU Delft)

A partir du modèle présenté dans le paragraphe 4.1.3.2, la durée de vie de plusieurs PIV contenant de la silice pyrogénée a été calculée, en fonction de la taille du panneau, du type d’enveloppe, et de la température, par Tenpierik et Cauberg [55] [13]. La durée de vie d’un PIV (épaisseur 2 cm, matériau de cœur : silice pyrogénée, humidité externe constante $\phi = 50\text{ \% HR}$, enveloppe multicouche de films polymères métallisés) en fonction du rapport périmètre / surface et de la température est représentée sur la figure 4.9. Chaque ligne correspond à une iso-durée de vie, la valeur en année correspondant à chaque ligne est inscrite sur la ligne. Le critère de fin de vie est une conductivité totale au-dessus de $8\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, pour une conductivité initiale de $\lambda_{tot} = 4\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. L’influence très forte et non linéaire de la température d’utilisation est claire sur cette figure.

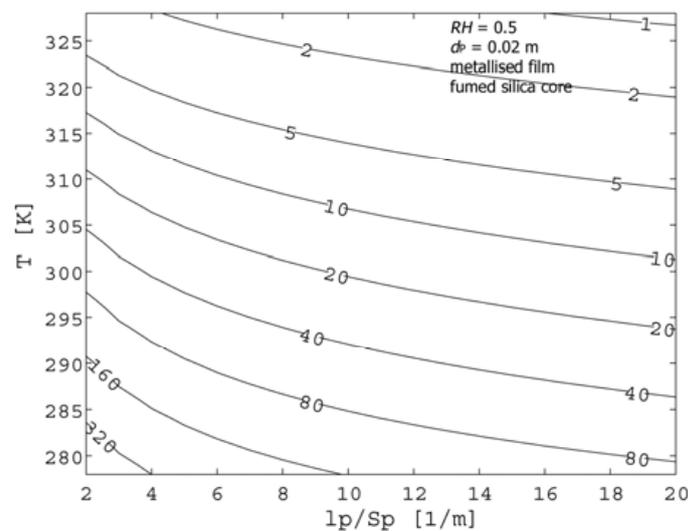


FIGURE 4.9 – Durée de vie d'un PIV en fonction du rapport périmètre / surface et de la température (épaisseur 2 cm, matériau de cœur : silice pyrogénée, humidité externe constante $\phi = 50\%$ HR, enveloppe multicouche de films polymères métallisés) [55]

4.3.1.3 Kwon *et al.* : modélisation de la durée de vie en conditions climatiques constantes (KAIST)

Des matériaux alternatifs pour les PIV ont été proposés par Kwon *et al.* [35, 98], différents des choix de conception classiques à base de silice pyrogénée pour le matériau de cœur et de membranes multicouches de films métallisés pour l'enveloppe. La durée de vie a été estimée pour ce genre de PIV alternatif. Le design proposé utilise pour le matériau de cœur un réseau de tiges de polycarbonate, intégré dans une double enveloppe à base de feuilles d'aluminium laminées. Ce matériau de base est censé optimiser le transfert de chaleur par rapport à des structures aléatoires que sont les poudres, mousses, ou fibres de verre. Mais cette conception est très exigeante en terme de vide à atteindre et à maintenir : la pression doit rester inférieure à 1 Pa pour conserver une très faible conductivité thermique.

Afin de ralentir l'augmentation de pression, deux feuilles d'aluminium laminées sont utilisées comme double enveloppe barrière aux gaz, une interne et une externe. La durée de vie est évaluée en tenant compte de l'augmentation de pression liée aux phénomènes suivants : perméation gazeuse à travers la partie courante des enveloppes, perméation gazeuse à travers les soudures des enveloppes, dégazage du matériau de cœur en polycarbonate, et dégazage du polyéthylène sur la face intérieure de l'enveloppe interne. Même avec ce type de double enveloppe, l'augmentation de pression est si rapide et le matériau de cœur si sensible à la pression que la durée de vie prévue par les simulations de vieillissement ne dépassent pas 2 ans [98] dans un climat tempéré ($T = 25\text{ °C}$, humidité non précisée). Une piste d'amélioration proposée consiste à ajouter des produits dessiccants et des *pièges à gaz* (*getters*) dans le matériau de cœur, afin de ralentir l'augmentation de pression. Une durée de vie plus longue que 20 ans peut être atteinte dans ce cas.

4.3.2 Modélisation en conditions climatiques dynamiques

4.3.2.1 Simmler et Brunner : modélisation du vieillissement en conditions climatiques dynamiques (EMPA)

La méthode utilisant la température moyenne pondérée a été appliquée par Simmler et Brunner [14, 99] [10] pour estimer le vieillissement d'un PIV utilisé en isolation sur une toiture de type terrasse. La température sur les deux faces d'un tel PIV a été calculée grâce à l'outil de simulation de bâtiment HELIOS. L'augmentation de pression de l'air à l'intérieur d'un PIV a été mesurée à plusieurs températures et à une humidité élevée ($\phi \approx 80\%$ HR). A partir de ces données, la température efficace selon la loi d'Arrhenius a été calculée, grâce à l'équation suivante :

$$\sum_i \left(\exp\left(\frac{E_{a,air}}{RT_i}\right) \Delta t_i \right) = \exp\left(\frac{E_{a,air}}{RT_{eff}}\right) \sum_i \Delta t_i \quad (4.42)$$

où $E_{a,air} = 50\text{ kJ/mol}$ est l'énergie d'activation calculée à partir des valeurs expérimentales de l'augmentation de pression, et les T_i sont les températures calculées avec HELIOS aux différents pas de temps. Les résultats sont rapportés dans le tableau 4.9. Étant donné que la gamme des températures est beaucoup plus étroite sur la face intérieure, la méthode de calcul de la moyenne (arithmétique ou selon la loi d'Arrhenius) n'a aucun effet, alors que l'effet est sensible sur la face extérieure, qui est exposée à une plus large gamme des températures.

Quantité	Unité	Face intérieure du PIV	Face extérieure du PIV
T_{max}	[°C]	22,5	44,1
T_{min}	[°C]	19,9	-18,2
T_{ave}	[°C]	21,5	11,9
T_{eff} (Arrhenius)	[°C]	21,5	16,0
dp/dt (moyenne)	[mbar/an]	2,6	1,6
dp/dt (Arrhenius)	[mbar/an]	2,6	1,8
du/dt (moyenne)	[%/an]	0,21	0,09
du/dt (Arrhenius)	[%/an]	0,21	0,14

TABLE 4.9 – Résultats de simulation de vieillissement pour un PIV sur toiture de taille $50 \times 50 \times 2\text{ cm}^3$ [10, 14, 99]

L'augmentation de conductivité thermique prévue, calculée grâce à l'équation 4.43 (pour les paramètres numériques, voir l'équation 4.44), est tracée sur la figure 4.10. Si le critère de fin de vie est une augmentation de la conductivité thermique de $4\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, la durée de vie est de 31,6 ans dans le cadre des hypothèses considérées ici [10, 14, 99].

$$\Delta\lambda(t) = \frac{\partial\lambda}{\partial p} \frac{dp}{dt} t + \frac{\partial\lambda}{\partial u} u_{equi} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (4.43)$$

$$\Delta\lambda(t) = 0,035 \times 2,1 \times t + 0,5 \times 6,4 (1 - \exp(-t/35,6)) \quad (4.44)$$

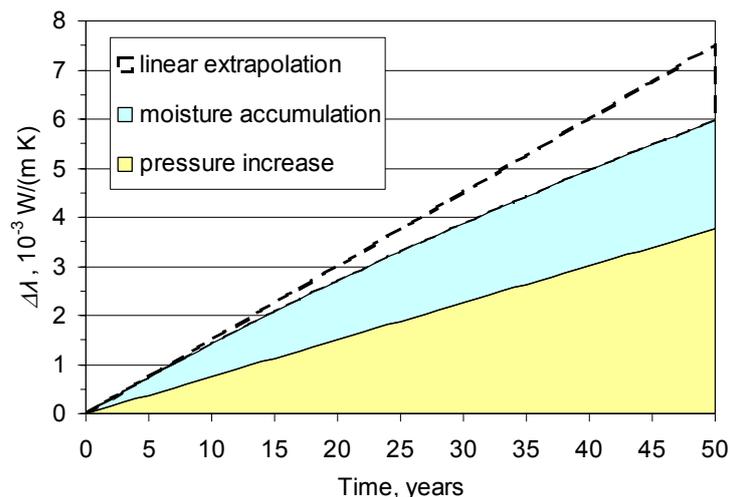


FIGURE 4.10 – Évolution de la conductivité thermique d'un PIV en toiture de taille $50 \times 50 \times 2 \text{ cm}^3$ pour des conditions en humidité élevée [10, 14, 99]

4.3.2.2 Schwab *et al.* : modélisation et validation expérimentale du vieillissement en conditions climatiques dynamiques (ZAE-Bayern)

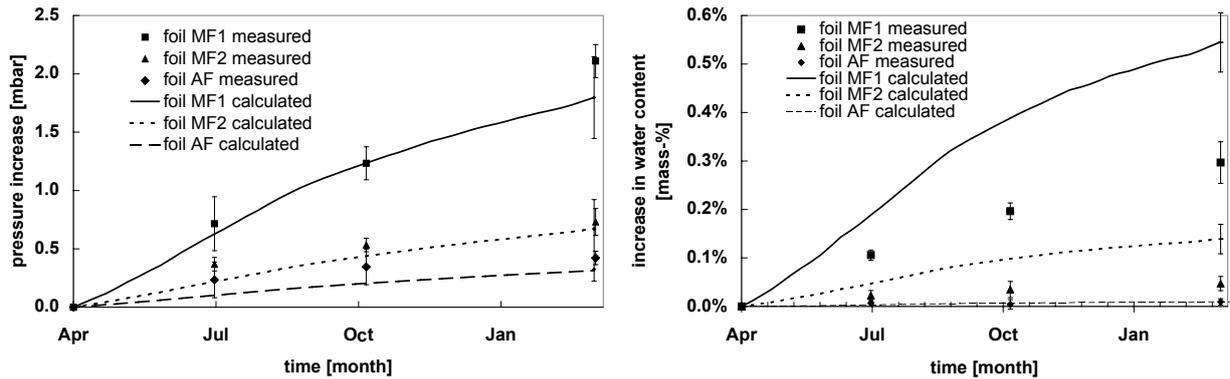
Schwab *et al.* [104] [10] ont implémenté le modèle d'intégration discrète présenté précédemment dans le paragraphe 4.1.4 et ils ont comparé les résultats à des données expérimentales. Des PIV ont été intégrés dans quatre types de paroi différents, où la température et l'humidité relative ont été mesurées et enregistrées pendant un an (pas de temps de la mesure : 1 heure). Dans une construction en bois, trois PIV de dimension $64 \times 34 \times 1,3 \text{ cm}^3$, fabriqués à partir de trois enveloppes différentes (AF, MF1 et MF2) ont été installés dans une structure de paroi en bois comme isolation thermique extérieure. La gamme de températures mesurées était $T = [-15 \text{ °C} - 50 \text{ °C}]$ sur la face avant (vers l'environnement extérieur) et $T = [5 \text{ °C} - 30 \text{ °C}]$ sur la face arrière (vers l'intérieur de la maison), et la gamme des humidités relatives mesurées a été $\phi = [25 \text{ \% HR} - 100 \text{ \% HR}]$ sur la face avant et $\phi = [25 \text{ \% HR} - 80 \text{ \% HR}]$ sur la face arrière. Les augmentations de masse et de pression des PIV ont été mesurées et enregistrées, avant l'expérience du vieillissement et trois fois au cours de l'année de l'expérience.

A partir des valeurs enregistrées de la température et de l'humidité relative, les gains de pression et de masse ont été calculés grâce aux équations 4.15 et 4.19. Les perméances utilisées ont été calculées à partir des expériences de vieillissement en conditions climatiques constantes [16] et ajustées à l'historique des températures grâce aux équations 4.31 et 4.32. La comparaison entre les résultats de ces calculs et les résultats expérimentaux sont présentés à la figure 4.11b pour l'augmentation de pression et 4.11a pour l'augmentation de masse (teneur en eau).

Les résultats du modèle pour l'augmentation de la pression sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, compte tenu de l'incertitude. L'évolution de pression expérimentale est presque linéaire, mais avec un décalage à l'origine, autour de 0,2-0,3 mbar, probablement en raison d'un dégazage initial du matériau de cœur ou de l'enveloppe.

Pour l'augmentation de la teneur en eau, les résultats sont dans l'intervalle d'incertitude des mesures pour AF, mais les valeurs sont très faibles, on peut donc difficilement tirer une conclusion pour cette enveloppe. Pour MF1 et MF2, les valeurs calculées de la teneur en eau

4.3 Vieillessement théorique et expérimental, prédiction de la durée de vie



(a) Évolution de la pression interne dans le temps (b) Évolution de la masse (contenu en eau) dans le temps

FIGURE 4.11 – Évolution de la pression interne et du contenu en eau dans le temps en conditions climatiques dynamiques, pour un PIV intégré en isolation extérieure dans une structure bois [10, 104]

sont largement surestimées, elles sont 100 à 200 % plus élevées que les données expérimentales. Ce grand écart peut être attribuable au fait que dans le modèle, la forte dépendance de la perméabilité à la vapeur d'eau à l'humidité relative n'a pas été prise en compte.

4.3.2.3 Brunner et Simmler : modélisation et validation expérimentale du vieillissement en conditions climatiques dynamiques (EMPA)

Brunner et Simmler [126, 127] [10] ont utilisé la méthode utilisant la température moyenne pondérée avec des données climatiques pour une comparaison avec des résultats expérimentaux. Plusieurs PIV de taille $25 \times 25 \times 2 \text{ cm}^3$ et $50 \times 50 \times 2 \text{ cm}^3$ ont été installés dans deux espaces identiques de forme carrée, situés sur un toit plat dans les environs de Zurich. Sur un des deux espaces, la température et l'humidité relative entourant les panneaux ont été mesurées et enregistrées, et les panneaux du second espace ont été retirés à intervalle régulier pour mesurer la pression interne et le contenu en eau. La comparaison du taux d'accroissement de la teneur en eau et de la pression mesurée sur plus de deux ans avec les résultats du calcul, en utilisant les moyennes arithmétiques ou pondérées de la température (température efficace) sont dans le tableau 4.10. Les données de perméabilité utilisées pour le calcul proviennent de mesures en laboratoire, faites à 80 % d'humidité relative.

Les données expérimentales pour les augmentations de pression sont en bon accord avec le calcul basé sur la température efficace, alors que le calcul basé sur la moyenne arithmétique de la température sous-estime l'augmentation de pression. Pour la teneur en eau, l'accord n'est pas aussi bon, le calcul basé sur la température efficace donne une valeur surestimée de 70 % à 80 %. Cet écart pourrait être dû aux différences de valeur pour l'humidité relative entre l'espace où la température a été mesurée et l'espace où les panneaux ont été retirés, puisque l'ouverture répétée peut avoir participé au séchage des PIV. Le caractère transitoire du phénomène de perméation de la vapeur d'eau peut être une deuxième raison, puisque les périodes avec température et humidité élevées sont courtes, et que l'état d'équilibre du transfert peut ne pas être pleinement établi [126].

Taille de PIV	Quantité	Unité	Calculs			Mesures (774 jours)
			Intérieur	Extérieur	Moyenne	
25 × 25 × 2 cm ³	$\Delta p_{air}(T_{eff})$	mbar/an	2,70	2,75	2,73	2,7 ± 0,2
	$\Delta p_{air}(T_{ave})$		2,50	1,63	2,07	
50 × 50 × 2 cm ³	$\Delta p_{air}(T_{eff})$		2,03	2,06	2,05	2,7 ± 0,2
	$\Delta p_{air}(T_{ave})$		1,88	1,23	1,56	
25 × 25 × 2 cm ³	$\Delta u(T_{eff})$	% masse/an	0,25	0,27	0,26	0,15 ± 0,03
	$\Delta u(T_{ave})$		0,23	0,15	0,19	
50 × 50 × 2 cm ³	$\Delta u(T_{eff})$		0,17	0,18	0,18	0,10 ± 0,2
	$\Delta u(T_{ave})$		0,16	0,10	0,13	

TABLE 4.10 – Évolutions de la pression partielle d’air sec et du contenu en eau, obtenues par mesure et par calcul à partir des données météo, pour des PIV utilisés en terrasse [126]

4.3.3 Vieillissement expérimental

4.3.3.1 Mukhopadhyaya *et al.* : vieillissement expérimental de PIV (NRC)

Mukhopadhyaya *et al.* [15] [10] ont mené une campagne expérimentale de vieillissement sur onze PIV, six ayant une feuille d’aluminium laminée, les cinq autres avec une membrane multicouche de films polymères métallisés, dans plusieurs conditions climatiques :

1. Conditions de laboratoire : $T = 21\text{ °C}$ et $\phi = 50\%$ HR (spécimens 9 et 10)
2. Humidité élevée : $T = 23\text{ °C}$ et $\phi = 90\%$ HR (spécimen 4)
3. Humidité élevée et température élevée : $T = 32\text{ °C}$ et $\phi = 90\%$ HR (spécimens 6 et 12)
4. Conditions cycliques : $T = 21\text{ °C}$ et $\phi = 90\%$ HR, puis $T = 32\text{ °C}$ et $\phi = 90\%$ HR (spécimens 3 et 8)
5. Cycle de surpression : 5 bars, puis 3 bars de pression externe (spécimens 2, 5, 7 et 11)

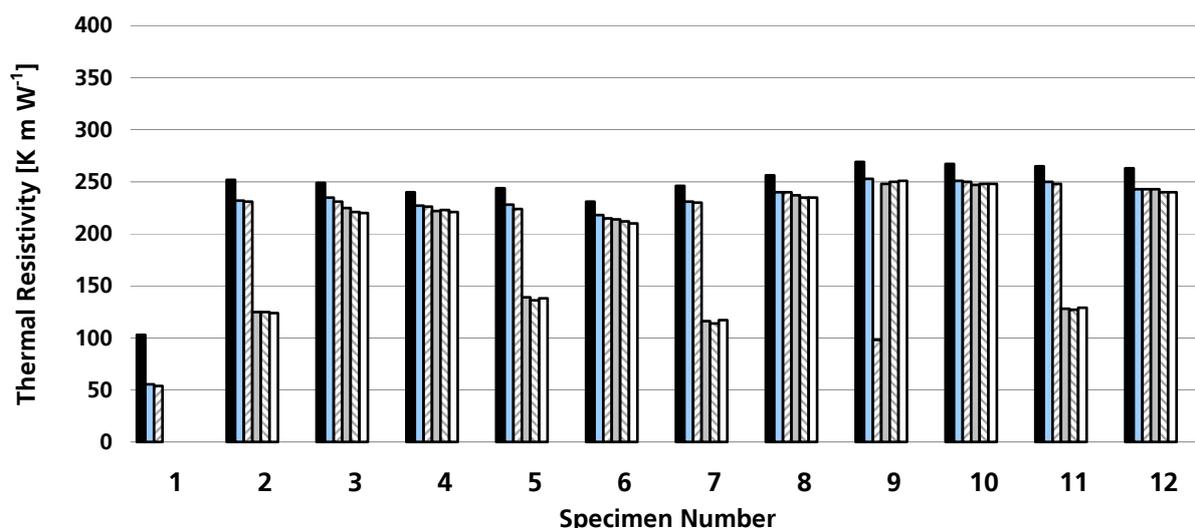


FIGURE 4.12 – Évolution de la résistivité thermique des PIV de la campagne expérimentale de vieillissement de PIV par Mukhopadhyaya *et al.* [15] [10]

La conductivité thermique de chaque panneau a été mesurée avant et au cours du vieillissement. Les résultats sont reportés sur la figure 4.12. Les conditions climatiques extérieures

ont eu une faible influence sur la conductivité thermique, et la surpression n'a fait que compacter les panneaux, mais n'a pas induit de vieillissement accéléré. Les augmentations de la pression interne et du contenu en eau ont été mesurées uniquement au bout de deux ans, période pendant laquelle la plupart des panneaux ont été soumis à plusieurs conditions de vieillissement différentes. L'absence de mesures régulières de la pression et de l'humidité empêche de comprendre le motif de chacun des profils de vieillissement des PIV [10].

4.3.3.2 Wegger *et al.* : vieillissement expérimental accéléré de PIV (SINTEF/NTNU)

Des expériences de vieillissement de PIV ont été menées par Wegger *et al.* [17, 123], avec l'idée d'accélérer le processus de vieillissement afin d'obtenir plusieurs années de vieillissement en beaucoup moins de temps. Les conditions utilisées pour ces expériences étaient les suivantes :

1. Température élevée, selon le CUAP 12.01/30 (voir ci-dessous la signification) : 8 jours de cycles 8h à $T = 80\text{ °C}$ / 16h à -15 °C , puis deux périodes de 90 jours à $T = 80\text{ °C}$.
2. Conditions climatiques cycliques, selon le NT Build 495 (voir ci-dessous la signification) : un cycle de $4 \times 1\text{ h}$ comprenant chauffage ($T = 63\text{ °C}$), humidification, gel ($T = -20\text{ °C}$) et dégel en conditions de laboratoire.
3. Humidité et température : stockage dans une étuve ($T = 70\text{ °C}$) avec réservoir d'eau (humidité entre 90 et 100 % HR) pendant trois périodes de 30 jours.

« CUAP » signifie *Common Understanding for Assessment Procedure*, il s'agit d'une procédure de normalisation européenne pour les produits innovants qui ne sont pas couverts par une norme spécifique européenne, mais qui apportent néanmoins une amélioration significative à l'industrie. NT Build 495 est une méthode d'essai utilisée dans les pays nordiques, conçue pour étudier la dégradation des matériaux et composants positionnés verticalement dans l'enveloppe du bâtiment.

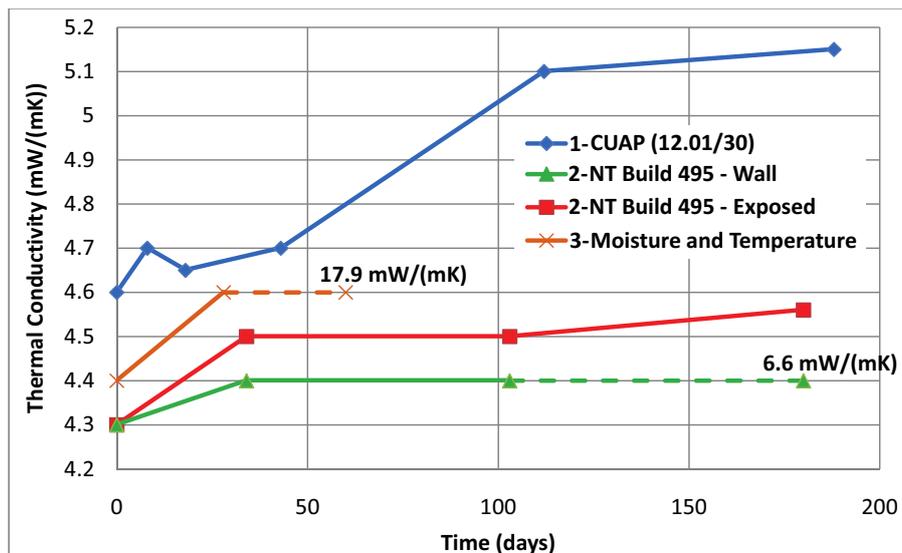


FIGURE 4.13 – Évolution de la conductivité thermique de PIV du vieillissement expérimental mené par Wegger *et al.* [17, 123]

La résistivité thermique et l'épaisseur de chaque panneau ont été enregistrées avant et pendant le vieillissement. Les résultats, exprimés en conductivité thermique, sont tracés sur

la figure 4.13. Les parties en pointillé des courbes correspondent à une défaillance prématurée du panneau, et la valeur finale est indiquée sur la figure (car les valeurs seraient hors cadre si l'échelle était respectée pour ces points). Malheureusement, de la même manière que pour les mesures du NRC, le manque de mesures régulières de la pression et de l'humidité, à l'intérieur mais aussi à l'extérieur des panneaux (pour les conditions du CUAP, l'humidité relative n'est pas spécifiée), empêche de quantifier les phénomènes de perméation gazeuse qui engendrent le vieillissement des panneaux.

4.3.4 Synthèse

À partir des travaux de modélisation et des résultats expérimentaux présentés dans cette section, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

1. Les études présentes dans la littérature utilisent toutes un critère de fin de vie correspondant à une valeur maximale de la conductivité du PIV λ_{tot} . Ce critère n'est pas le plus pertinent lorsque l'on s'intéresse aux consommations énergétiques totales d'un bâtiment sur une période donnée, puisque ce qui rentre en jeu dans ce cas c'est l'intégrale des déperditions thermiques, et donc l'intégrale de la conductivité thermique sur la période considérée. La valeur moyenne a donc beaucoup plus de sens que la valeur maximale en terme d'efficacité énergétique. Plus on s'écarte d'un comportement linéaire, plus l'écart entre les performances jugées par le critère de valeur maximale ou par le critère de valeur moyenne est grand, comme l'a illustré la figure 4.1 en tout début de chapitre. Les résultats ont néanmoins été reportés avec leur mode d'analyse originale, c'est-à-dire en considérant la valeur finale.
2. La modélisation du vieillissement de PIV a été réalisée pour des conditions climatiques constantes. Il en a été déduit que l'utilisation de PIV en application de longue durée dans les bâtiments est possible si certaines conditions sont respectées. Au moins trois critères doivent être respectés : les propriétés barrières de l'enveloppe doivent être suffisamment bonnes (meilleurs produits disponibles dans la gamme des membranes multicouches à base des films polymères métallisés), le rapport périmètre / aire des panneaux doit être faible (valeur préférable : $P_{vip}/A_{vip} < 4$, par exemple $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$), et les conditions climatiques doivent rester dans une gamme modérée de sollicitations en température et humidité (température inférieure à $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et humidité inférieure à $\phi = 75 \text{ \% HR}$). Dans ces conditions, pour une conductivité de PIV initiale de $\lambda_{tot} = 4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, l'augmentation de la conductivité thermique est estimée à $\Delta\lambda_{tot} = 2 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour 38 ans dans le modèle proposé par Schwab *et al.* [122], et $\Delta\lambda_{tot} = 4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour 60 ans dans le modèle proposé par Tenpierik et Cauberg [55]. Dans les deux cas, la durée de vie et la dégradation entre la performance initiale et la performance finale sont compatibles avec une application bâtiment.
3. La modélisation du vieillissement a également été menée pour des PIV utilisés comme isolants extérieurs sur une toiture, en conditions dynamiques censées être représentatives des conditions réelles dans un climat tempéré (température moyenne pondérée inférieure à $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$) et pour une taille de panneau intermédiaire ($50 \times 50 \times 2 \text{ cm}^3$). Les résultats sont légèrement moins optimistes que pour les conditions constantes présentées ci-dessus, l'augmentation de la conductivité thermique est estimée à $\Delta\lambda_{tot} = 4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour 30 ans dans le modèle proposé par Simmler et Brunner [14].
4. La comparaison entre les résultats de simulations et les mesures sur des PIV utilisés pour de l'isolation extérieure, en conditions climatiques dynamiques, conduit à des

observations analogues pour les deux études différentes présentées par Schwab *et al.* [104] (PIV intégrés dans une paroi verticale en bois) et Brunner et Simmler [126] (PIV sur une toiture). La prévision de l'augmentation de la pression est plutôt bonne, avec une erreur entre simulation et expérience inférieure à 25 %. En revanche l'augmentation de la teneur en eau est systématiquement surestimée dans les simulations, de 50 % à 200 % au-dessus de la valeur expérimentale. Cet écart met en évidence le manque de modélisation réaliste de la perméation de la vapeur d'eau, en particulier la forte influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau, fait expérimental qui n'est pas implémenté dans les modèles présentés ici.

5. Les campagnes expérimentales de vieillissement de PIV présentent une complexité certaine, d'autant plus lorsqu'elles sont destinées à valider les modèles et les résultats de simulation. En effet, pour des expériences où la conductivité thermique est la seule propriété qui est mesurée, comme c'est le cas pour les mesures rapportées par Mukhopadhyaya *et al.* [15] et Wegger *et al.* [123], il n'est pas possible de distinguer l'influence de l'air sec de l'influence de l'eau (sous forme de vapeur d'eau ou d'eau adsorbée sur le matériau de cœur). Il n'est donc pas possible de vérifier la validité des hypothèses concernant la perméation de l'air sec et de la vapeur d'eau à travers l'enveloppe, et la fiabilité du modèle ne peut être estimée par ce type de mesures.

4.4 Conclusion

Les panneaux d'isolation sous vide sont des systèmes d'isolation thermique très efficaces, capables d'augmenter l'efficacité énergétique des bâtiments en utilisant une empreinte au sol minimale. Mais la haute performance thermique d'un PIV ne doit pas cacher la question de sa durabilité. La durée de vie n'est assurée que si la capacité à maintenir une faible pression et un faible taux d'humidité sur une durée suffisante est prouvée, puisque la performance thermique est principalement due au vide et à la faible teneur en humidité dans les PIV.

Un modèle semi-empirique de transfert thermique peut être utilisé pour prédire la conductivité thermique d'un PIV contenant de la silice nanoporeuse en fonction de la température, de la pression interne et de la teneur en eau du matériau de cœur. À chaque mode de transfert thermique (radiatif, conducteur, gazeux et pont thermique de l'enveloppe) correspond une expression analytique simple. L'augmentation de conductivité thermique due au vieillissement d'un PIV est la somme de deux contributions. La première est liée à l'augmentation de la pression totale à l'intérieur du panneau, selon la relation de Knudsen. La seconde est liée à l'augmentation de l'humidité, qui peut être modélisée avec une bonne approximation par une fonction linéaire de la teneur en eau dans le matériau de cœur. Les paramètres de ces fonctions peuvent être obtenus expérimentalement. La pente de ces fonctions doit être aussi faible que possible pour assurer une durée de vie maximale. Avec des pentes faibles, l'augmentation de la pression ou de la teneur en eau conduirait à une augmentation faible de la conductivité. Pour la modélisation du vieillissement, la distinction des débits d'air sec et de vapeur d'eau à travers l'enveloppe barrière aux gaz est nécessaire pour prédire l'évolution de la pression interne et de l'humidité, afin d'obtenir une estimation de la durée de vie.

La théorie de transfert de masse pour la perméation des gaz atmosphériques à travers les enveloppes de PIV est basée sur le modèle de sorption-diffusion, initialement conçu pour

la perméation à travers des membranes polymère homogènes. Ce modèle a été adapté aux membranes barrières aux gaz utilisées comme enveloppes pour les PIV, qui sont des membranes multicouches contenant des films polymères métallisés. Les débits de gaz sont, dans ce modèle, proportionnels au gradient de pression partielle de chaque gaz considéré, vapeur d'eau et air sec. La dépendance en température de la perméation de l'air sec à travers un film polymère aluminisé est principalement due aux propriétés de polymère, selon une thermo-activation de type Arrhenius. Pour la perméation de la vapeur d'eau, la dépendance en température semble être due à la fois au film polymère servant de substrat aux films métallisés, et à des interactions entre les molécules d'eau et la couche de dépôt métallique. La dépendance à la température semble être correctement implémentée dans les modèles de perméation, tandis que l'influence de l'humidité n'est pas prise en compte, en dépit d'une nette influence observable sur de nombreuses données expérimentales.

Des simulations ont été menées, sur la base de données expérimentales, afin d'estimer la durée de vie en conditions climatiques constantes ou dynamiques. Les modèles de transferts de masse et de transferts thermiques ont été utilisés dans ces simulations. La modélisation des transferts de masse appliquée à la perméation de l'air sec et de la vapeur d'eau permet de prévoir l'augmentation de pression et d'humidité dans les PIV au cours du temps. La modélisation des transferts thermiques est utilisée pour la prédiction de la conductivité thermique apparente des PIV en fonction de la température, de la pression interne et de la teneur en eau du matériau de cœur. Pour de bonnes propriétés barrière, des panneaux de grandes tailles et dans un climat aux sollicitations modérées, la durée de vie prévue est compatible avec une application de construction. L'augmentation de la conductivité est en effet estimée à des valeurs inférieures à $4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour 50 ans, en prenant une conductivité initiale entre 4 et $5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ selon les études. Sur de courtes durées, le comportement est proche d'une évolution linéaire. En revanche, pour un vieillissement important, l'augmentation de la contribution de l'eau s'amortit, du fait de l'équilibre entre humidité externe et humidité interne qui est approché. Plus le contenu en eau du matériau de cœur augmente, plus une approche en valeur moyenne de λ_{tot} et non pas en valeur maximale se justifie, afin de rendre compte de l'impact réel sur la consommation énergétique du bâtiment.

La comparaison des simulations numériques et des expériences de vieillissement dans des conditions climatiques dynamiques a montré un bon accord pour l'augmentation de la pression, alors que l'augmentation d'humidité est dans les simulations systématiquement surévaluée par rapport aux résultats expérimentaux. Selon les durées de vie prévues par les simulations numériques, on peut déduire que des conditions en température et humidité modérées sont compatibles avec des applications de longue durée (par exemple isolation thermique intérieure pour des bâtiments en climat tempéré ou froid). Les simulations donnent des résultats conservatifs, c'est-à-dire une durée de vie estimée qui est inférieure à la valeur réelle. Dans des conditions plus extrêmes, telles que l'isolation extérieure, ou l'isolation de combles, où la température et l'humidité peuvent atteindre des valeurs élevées, l'utilisation de PIV ne peut pas être conseillée en toute sécurité aujourd'hui. Pour ces applications, le modèle conservatif aura tendance à prévoir un vieillissement prématuré tandis que le vieillissement réel peut être suffisamment lent pour assurer la durée de vie requise.

Chapitre 5

Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

Dans ce chapitre, nous étudierons en détails les propriétés des enveloppes barrières que nous pouvons déduire de résultats expérimentaux, avec un mode d'identification des perméances légèrement différent de la méthode utilisée dans les publications originales. L'étude se focalise sur les membranes multicouches contenant des films polymères métallisés, puisqu'il a été montré que ces membranes engendrent un pont thermique raisonnable par rapport aux membranes contenant des feuilles d'aluminium laminées. Nous montrerons en quoi le modèle actuel n'est pas satisfaisant, et proposerons un nouveau type de modèle pour les transferts gazeux à travers l'enveloppe.

5.1 Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)

5.1.1 Vieillessement de PIV en atmosphère contrôlée comme méthode de mesure des perméances

Très peu de moyens expérimentaux sont à disposition pour mesurer les perméances des enveloppes barrières des PIV. Il s'agit de détecter les très faibles taux de perméation à travers ces membranes, particulièrement faibles pour l'air sec. Les ordres de grandeur des débits à mesurer, dont on peut avoir un aperçu en regardant les tableaux 4.5 et 4.6, sont pour la vapeur d'eau 0,0005 à 0,1 g/(m²·jour) en unités « techniques », c'est-à-dire 5×10^{-12} à 10^{-9} kg/(m²·s) en unités SI, et pour l'air sec 0,003 à 0,1 cm³(STP)/(m²·jour), c'est-à-dire 5×10^{-14} à $1,5 \times 10^{-12}$ kg/(m²·s). La conversion en unités SI permet de bien mesurer l'écart des ordres de grandeur entre les débits d'air sec et de vapeur d'eau à travers ces enveloppes.

La technique la plus probante pour mesurer des débits si faibles est celle du vieillissement de PIV entiers en atmosphère contrôlée, c'est-à-dire en enceinte climatique. Par une mesure régulière des gains de masse du panneau et des gains de pression, il est possible de calculer les débits d'air sec et de vapeur d'eau à travers l'enveloppe entière. L'utilisation de PIV de tailles différentes fabriqués avec les mêmes matériaux permet de faire la distinction entre le débit des parties courantes (faces des PIV) et le débit des tranches, où sont généralement localisées les soudures de l'enveloppe. L'intérêt est également de pouvoir mesurer

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

directement sur un PIV les débits dus aux tranches (et donc à la soudure), qui ne peuvent pas être mesuré facilement sur un appareil conçu pour mesurer la perméabilité d'échantillons plats et minces

Un des jeux de données expérimentales les plus complets provient du ZAE-Bayern, laboratoire allemand où un ensemble de PIV a subi un vieillissement en atmosphère contrôlée pendant 300 jours [16]. Ces données ont déjà été citées dans les chapitres précédents, mais on s'attachera ici à une exploitation plus approfondie des résultats.

5.1.2 Plan expérimental

L'objectif de cette campagne expérimentale était de mesurer les influences du choix de l'enveloppe, de la température, et de l'humidité, sur les vitesses de remontée en pression et en masse des PIV. Trois enveloppes différentes ont été utilisées. La première est une feuille d'aluminium laminée (AF), les deux autres sont des complexes multicouches de films polymères métallisés, de qualité différente (MF1 et MF2). La membrane MF2 est censée avoir des propriétés plus homogènes que la membrane MF1. Deux tailles de panneaux ($10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$ et $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$) ont été utilisées afin de séparer les débits à travers les faces (partie courante) et les débits à travers les tranches. Six enceintes climatiques avec des conditions différentes ont été utilisées, combinaisons de deux humidités ($p_{vap} = 14 \text{ mbar}$, et $\phi = 75 \% \text{ HR}$) et trois températures ($T = 25, 45, \text{ et } 65 \text{ }^\circ\text{C}$). Les conditions climatiques utilisées sont rappelées dans le tableau 5.1.

Chambre climatique	Température T [$^\circ\text{C}$]	Pression partielle de vapeur d'eau p_{vap} [Pa]	Humidité relative ϕ [% HR]
1	25	1400	44
2	45	1400	15
3	65	1400	6
4	25	2380	75
5	45	7200	75
6	65	18780	75

TABLE 5.1 – Conditions climatiques pour les mesures de perméance par Schwab *et al.* [16]

Seules les données de cinq conditions ont pu être utilisées, car les panneaux de l'enceinte 6 (condition $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\phi = 75 \% \text{ HR}$) ont subi une dégradation prématurée par délamination de l'enveloppe. Le vieillissement a duré 300 jours, pendant lesquels les gains de masse et de pression de chaque panneau ont été mesurés à intervalle régulier. Le gain de masse a été mesuré par simple pesée des panneaux. Le gain de pression a été mesuré par la méthode du décollement de membrane. Le PIV en mesure est placé dans une enceinte à vide dont la température est contrôlée, et la pression est descendue jusqu'à l'observation du décollement de la membrane (mesure de position de la membrane par capteur de position laser). La pression pour laquelle la membrane se décolle correspond à la pression interne.

5.1.3 Méthode d'identification des débits d'air sec, de vapeur d'eau, et des perméances linéiques et surfaciques correspondant

5.1.3.1 Méthode de la publication originale

Pour obtenir les débits massiques totaux d'air sec et de vapeur d'eau à partir des mesures de masse et de pression, les hypothèses suivantes sont utilisées dans la publication originale [16] :

- La variation de masse totale dm/dt est attribuée uniquement à l'eau (le débit massique d'air sec à travers l'enveloppe est négligeable devant le débit massique de vapeur d'eau).
- Le débit massique de vapeur d'eau est égal à dm_{ads}/dt , la variation de masse totale mesurée, qui correspond à la quantité d'eau adsorbée sur la silice dm_{ads} par unité de temps dt .
- La courbe de sorption du matériau de cœur est linéarisée : son contenu en eau $u = m_{ads}/m_{sil}$ (où m_{ads} est la masse d'eau adsorbée et m_{sil} la masse de la matrice de silice sèche) est une fonction linéaire de l'humidité relative, soit $u = k\phi$. La pression partielle de vapeur d'eau est calculée directement à partir de la masse d'eau adsorbée :

$$p_{vap} = \frac{p_{sat}m_{ads}}{km_{sil}} \quad (5.1)$$

- La pression partielle d'air sec p_{air} est calculée par différence entre la pression totale p_{tot} , mesurée par la méthode du décollement de membrane, et la pression partielle de vapeur d'eau, calculée à partir de la masse d'eau adsorbée et la courbe de sorption linéarisée : $p_{air} = p_{tot} - p_{vap}$.

Les hypothèses utilisées par les auteurs de l'article pour identifier les perméances surfaciques et linéiques à partir des débits sont celles listées dans le paragraphe 4.1.2.1. Grâce aux deux tailles de panneaux utilisées, il est possible d'identifier la perméance surfacique Π_{surf} de la partie courante et la perméance linéique Π_{lin} de la tranche pour chaque condition expérimentale (couple température/humidité), en résolvant un système basé sur l'équation suivante appliquée aux différentes tailles de panneau :

$$GTR_{tot} = A \cdot GTR_{surf} + P \cdot GTR_{lin} = A \cdot \Pi_{surf} \cdot \Delta p_g + P \cdot \Pi_{lin} \cdot \Delta p_g \quad (5.2)$$

Il est possible d'identifier également graphiquement GTR_{surf} et GTR_{lin} . On peut en effet écrire à partir de l'équation précédente :

$$\frac{GTR_{tot}}{A} = GTR_{surf} + \frac{P}{A} \cdot GTR_{lin} \quad (5.3)$$

En représentant GTR_{tot}/A en fonction de P/A (voir figure 5.1), la droite passant par les points de mesure coupe l'axe des ordonnées pour $GTR_{tot}/A = GTR_{surf}$, et la pente de cette droite est égale à GTR_{lin} .

5.1.3.2 Méthode alternative proposée

Une méthode alternative est proposée pour l'identification des débits d'air sec et de vapeur d'eau, permettant de s'affranchir de certaines hypothèses de la méthode précédem-

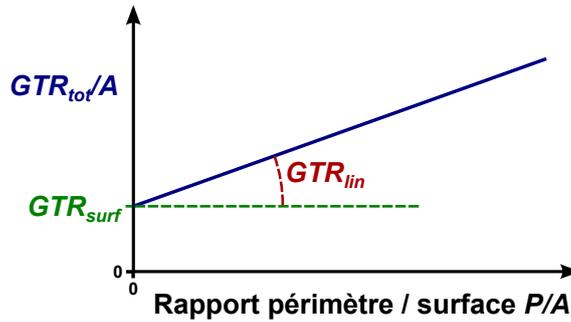


FIGURE 5.1 – Identification des débits surfaciques et linéiques par représentation graphique de GTR_{tot}/A en fonction du rapport P/A

ment proposée. Cette méthode est basée sur les développements de Duforestel et Kherrouf [128].

L'hypothèse qui n'est plus utilisée est celle qui associe gain de masse et débit de vapeur d'eau. Dans la méthode proposée ici, le gain total de masse dm_{tot} est la somme du gain d'air sec dm_{air} , et du gain de vapeur d'eau, qui comprend la masse restant sous forme de vapeur d'eau dm_{vap} et la masse qui se trouve ensuite sous forme d'eau adsorbée dm_{ads} :

$$dm_{tot} = dm_{air} + dm_{vap} + dm_{ads} \quad (5.4)$$

Il peut sembler peu intuitif d'inclure la vapeur d'eau et l'air sec qui sont sous forme gazeuse dans la masse mesurée lors de la pesée des PIV. En réalité la masse indiquée sur une balance, qui correspond au poids, n'inclut pas la masse d'air contenue dans le volume fermé que constitue le PIV. Une masse d'air dans l'atmosphère subit en effet la poussée d'Archimède sur son volume (force verticale vers le haut), qui compense exactement son poids (force verticale vers le bas), à condition que la densité du gaz soit homogène dans l'environnement considéré. La balance permet de mesurer le poids d'un solide, et donc sa masse, grâce au fait que la densité d'un solide est suffisamment grande pour que la poussée d'Archimède sur son volume soit négligeable devant son poids. La balance peut en revanche mesurer la *variation* de poids apparent d'un PIV. Puisque le volume des PIV ne change pas, la poussée d'Archimède non plus. En revanche, si la pression interne change, la densité du gaz, et donc sa masse à volume constant, va varier. C'est ce que mesure la balance : la variation de la masse totale, comprenant la masse des constituants solides du PIV, la masse de l'eau adsorbée, et la masse des gaz internes.

La relation entre la masse d'eau adsorbée et la masse de vapeur d'eau dans le panneau s'écrit grâce à l'équation des gaz parfaits et à l'isotherme de sorption linéarisée :

$$m_{ads} = m_{sil} \frac{k}{p_{sat}} \frac{m_{vap}}{M_{vap}} \frac{RT}{\epsilon V_{vip}} \quad (5.5)$$

On simplifiera à partir d'ici l'écriture en posant $K_p = \frac{RT}{\epsilon V_{vip}}$. Le gain de pression dû à chacun des gaz peut être relié au gain de masse par l'équation des gaz parfaits :

$$dp_g = \frac{dm_g}{M_g} \frac{RT}{\epsilon V_{vip}} = dm_g \frac{K_p}{M_g} \quad (5.6)$$

5.1 Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)

A partir des expressions des gains totaux de masse et de pression, et puisque ces gains sont des fonctions linéaires du temps dans l'expérience considérée, il est possible d'écrire un système d'équation portant sur les débits massiques de vapeur d'eau et d'air sec :

$$\frac{dm_{tot}}{dt} = \frac{dm_{air}}{dt} + \left(1 + \frac{m_{sil}k}{M_{vap}p_{sat}}K_p\right) \frac{dm_{vap}}{dt} \quad (5.7)$$

$$\frac{dp_{tot}}{dt} = \frac{K_p}{M_{air}} \frac{dm_{air}}{dt} + \frac{K_p}{M_{vap}} \frac{dm_{vap}}{dt} \quad (5.8)$$

Ce système de deux équations à deux inconnues ($\frac{dm_{air}}{dt}$ et $\frac{dm_{vap}}{dt}$) se résout aisément, en posant $Det = (M_{air} - M_{vap} + \frac{m_{sil}k}{p_{sat}}K_p)$, les solutions sont :

$$\frac{dm_{air}}{dt} = \frac{M_{air}}{Det} \left[\frac{dm_{tot}}{dt} - \left(\frac{M_{vap}}{K_p} + \frac{m_{sil}k}{p_{sat}} \frac{dp_{tot}}{dt} \right) \right] \quad (5.9)$$

$$\frac{dm_{vap}}{dt} = \frac{M_{vap}}{Det} \left[-\frac{dm_{tot}}{dt} + \frac{M_{air}}{K_p} \frac{dp_{tot}}{dt} \right] \quad (5.10)$$

Une fois les débits d'air sec et de vapeur d'eau calculés, l'identification des perméances surfaciques et linéiques se fait à partir de l'équation 5.2 comme pour la publication originale.

5.1.4 Analyse des résultats

Les valeurs identifiées par la méthode présentée ci-dessus sont reproduites en Annexe B, dans le tableau B.1. Ces résultats sont analysés dans les paragraphes suivants.

5.1.4.1 Gains de masse et de pression

Chambre climatique	T [°C]	ϕ [% HR]	p_{vap} [Pa]	Membrane	Taille [cm ²]	Débit massique d'air sec [kg/s]	Proportion dans le débit total [%]
1	25	44	1400	AF	10 × 10	$1,8 \times 10^{-14}$	6,3
2	45	15	1400	AF	10 × 10	$4,3 \times 10^{-14}$	22
3	65	6	1400	AF	10 × 10	$5,4 \times 10^{-14}$	24
2	45	15	1400	AF	20 × 20	$7,5 \times 10^{-14}$	9,2
3	65	6	1400	AF	20 × 20	$1,1 \times 10^{-13}$	9,4
5	45	75	7200	AF	20 × 20	$1,1 \times 10^{-13}$	5,4
2	45	15	1400	MF1	10 × 10	$1,4 \times 10^{-13}$	5,5
3	65	6	1400	MF1	10 × 10	$2,2 \times 10^{-13}$	11
3	65	6	1400	MF1	20 × 20	$4,8 \times 10^{-13}$	8,3

TABLE 5.2 – Débit massique d'air sec participant pour plus de 5 % au débit massique total

De manière générale, l'hypothèse d'un débit massique d'air sec négligeable devant celui de vapeur d'eau se vérifie dans une majorité de cas, mais n'est pas systématique. Les cas pour lesquels l'air sec représente plus de 5 % du débit total sont listés dans le tableau 5.2. En réalité, on observe que la proportion de l'air sec dans la prise de masse totale est surtout sensible pour les chambres 2 et 3, c'est-à-dire pour une ambiance chaude et sèche, ce qui

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

semble cohérent. Les membranes MF, et particulièrement celles de meilleure qualité (MF2), sont celles pour lesquelles le débit massique d'air sec est proportionnellement le plus faible.

La proportion de la vapeur d'eau dans le gain de pression total est très faible pour les PIV ayant l'enveloppe AF (inférieure à 5 % à $T = 20\text{ °C}$), mais elle est loin d'être négligeable pour les PIV ayant les enveloppes MF1 et MF2, malgré la forte hydrophilie de la silice. Les cas pour lesquels la proportion est supérieure à 5 % sont listés dans le tableau 5.3. Il s'agit ici majoritairement des conditions à forte humidité : ce sont les conditions des chambres 4 et 5 (humidité relative $\phi = 75\text{ % HR}$) qui donnent les proportions de pression partielle de vapeur d'eau les plus élevées, ce qui est ici un résultat auquel on s'attend.

Chambre climatique	T [°C]	ϕ [% HR]	p_{vap} [Pa]	Membrane	Taille [cm ²]	Prise de pression de vapeur d'eau à $T = 20\text{ °C}$ [kg/s]	Proportion dans la prise de pression totale à $T = 20\text{ °C}$ [%]
1	25	44	1400	MF1	10 × 10	$4,1 \times 10^{-6}$	8,1
4	25	75	2380	MF1	10 × 10	$1,5 \times 10^{-5}$	20
5	45	75	7200	MF1	10 × 10	$3,3 \times 10^{-5}$	16
1	25	44	1400	MF1	20 × 20	$2,6 \times 10^{-6}$	12
4	25	75	2380	MF1	20 × 20	$1,1 \times 10^{-5}$	29
5	45	75	7200	MF1	20 × 20	$3,3 \times 10^{-5}$	26
1	25	44	1400	MF2	10 × 10	$6,3 \times 10^{-7}$	8,1
2	45	15	1400	MF2	10 × 10	$1,1 \times 10^{-6}$	9,6
3	65	6	1400	MF2	10 × 10	$1,3 \times 10^{-6}$	5,2
4	25	75	2380	MF2	10 × 10	$7,7 \times 10^{-6}$	48
5	45	75	7200	MF2	10 × 10	$1,8 \times 10^{-5}$	40
1	25	44	1400	MF2	20 × 20	$4,3 \times 10^{-7}$	14
2	45	15	1400	MF2	20 × 20	$5,0 \times 10^{-7}$	8,9
4	25	75	2380	MF2	20 × 20	$4,3 \times 10^{-6}$	52
5	45	75	7200	MF2	20 × 20	$1,1 \times 10^{-5}$	43

TABLE 5.3 – Prise de pression partielle de vapeur d'eau participant pour plus de 5 % à la prise de pression totale à $T = 20\text{ °C}$

La participation de la pression partielle de vapeur d'eau dans le calcul du gain de pression d'air sec dans les PIV est généralement prise en compte dans la littérature, ce qui se justifie entre autres par ces exemples. En revanche, l'hypothèse d'une prise de masse assimilée au débit de vapeur d'eau, qui est généralisée dans les travaux sur le vieillissement des PIV, n'est pas valable pour des conditions climatiques à faible humidité, en particulier pour les membranes de type AF, ainsi que celles de type MF les moins performantes. Nos résultats mettent donc en évidence que les calculs doivent inclure ce comportement pour plus de précision.

5.1.4.2 Perméance linéique et surfacique

La distinction entre perméance surfacique et perméance linéique se fait pour une condition climatique donnée par résolution du système d'équation basé sur l'équation 5.2. La résolution donne les équations suivantes (les indices 10 et 20 correspondent respectivement aux panneaux de taille $10 \times 10 \times 1\text{ cm}^3$ et $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$) :

$$\Pi_{surf} = \frac{1}{\Delta p_i} \frac{(A_{20} G T R_{tot,10} - A_{10} G T R_{tot,20})}{(A_{20} P_{10} - A_{10} P_{20})} \quad (5.11)$$

$$\Pi_{lin} = \frac{1}{\Delta p_i} \frac{(P_{20} G T R_{tot,10} - P_{10} G T R_{tot,20})}{(P_{20} A_{10} - P_{10} A_{20})} \quad (5.12)$$

À partir de ces perméances identifiées, les débits massiques dus respectivement aux faces et à la tranche sont calculés.

Pour l'air sec, dans tous les cas à l'exception de la condition 2 ($T = 45\text{ °C}$ et $\phi = 15\%$ HR) pour la membrane MF1, la proportion du débit massique due à la tranche est négligeable devant celui des faces. Les perméances surfaciques à l'air sec sont donc identifiées en faisant l'hypothèse $\Pi_{lin,air} = 0$, c'est-à-dire en utilisant la formule $\Pi_{surf,air} = ATR_{tot}/A$, ce qui permet de calculer deux valeurs différentes par condition, une pour chaque taille de PIV.

Pour les débits de vapeur d'eau, trois cas se présentent selon l'enveloppe et la condition climatique. Soit l'un des deux débits est négligeable, l'autre est alors identifiée de manière analogue au cas ci-dessus pour l'air sec. Soit les deux participations sont à prendre en compte, et les valeurs identifiées par les équations 5.11 et 5.12 sont conservées.

Les perméances surfaciques et linéiques obtenues à la fin de ce processus d'identification sont listées dans le tableau B.2, en Annexe. Ces valeurs sont reprises sous forme de différents graphiques dans les sections à venir. Peu d'informations sont disponibles sur l'incertitude des mesures utilisées ici, la publication originale ne donnant un intervalle de confiance que pour les mesures sur les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ avec les enveloppes AF et MF2. L'incertitude sur les perméances identifiées n'est donc représentée que lorsque les informations étaient présentes dans la publication originale.

5.1.4.3 Influence de l'humidité

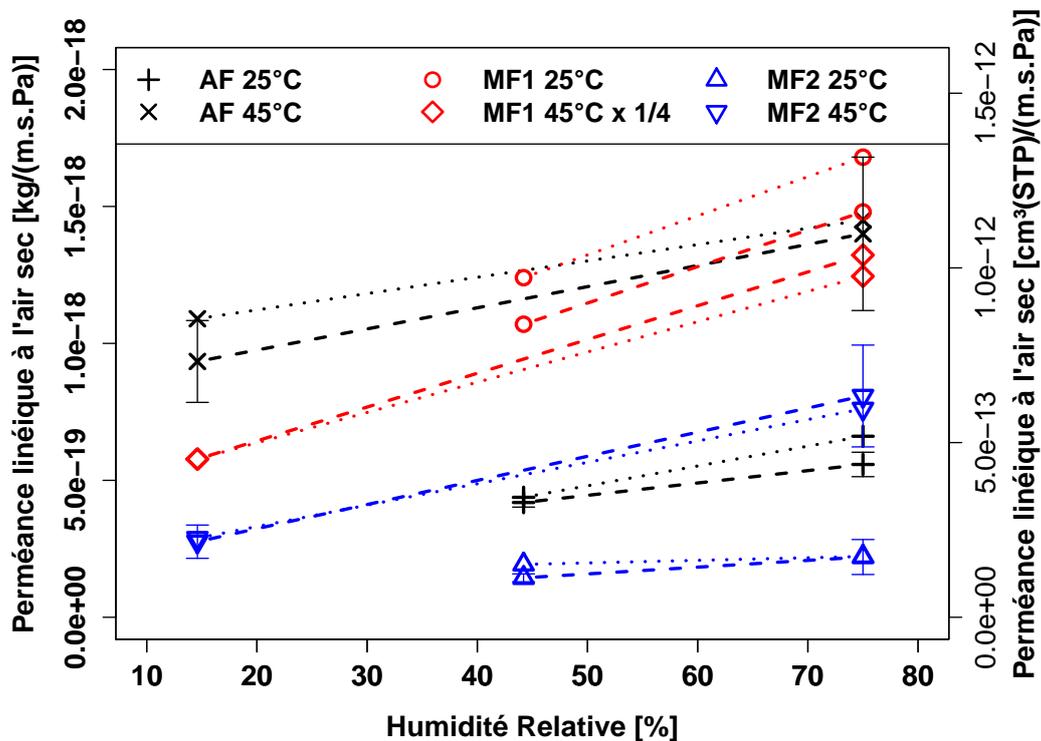


FIGURE 5.2 – Influence de l'humidité relative sur la perméance linéique à l'air sec, d'après les mesures de [16] (pointillés : panneaux $10 \times 10 \times 1\text{ cm}^3$, tirets : panneaux $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$, valeurs pour le cas MF1 et $T = 45\text{ °C}$ divisées par quatre pour une meilleure lisibilité)

La perméance linéique à l'air sec des enveloppes en fonction de l'humidité est reportée sur la figure 5.2. On peut observer une forte dépendance à l'humidité relative : la croissance

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

de la perméance des trois enveloppes se situe entre 30 et 150 % lorsque l'humidité passe de l'ambiante $p_{vap} = 14$ mbar (soit $\phi = 44$ % HR pour $T = 25$ °C, et $\phi = 15$ % HR pour $T = 45$ °C) à $\phi = 75$ % HR (soit $p_{vap} = 24$ mbar pour $T = 25$ °C, et $p_{vap} = 72$ mbar pour $T = 45$ °C), à température fixée, excepté pour le cas MF2 à $T = 25$ °C, pour lequel la variation est inférieure à 25 %.

Les perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau sont reportées sur la figure 5.3. Ici aussi, on observe que les perméances sont systématiquement des fonctions croissantes de l'humidité relative. Pour les enveloppes MF1 et MF2, la hausse est entre 70 et 275 % pour la perméance surfacique, et entre 40 et 1000 % pour la perméance linéique, lorsque l'humidité passe de l'ambiante $p_{vap} = 14$ mbar (soit $\phi = 44$ % HR pour $T = 25$ °C, et $\phi = 15$ % HR pour $T = 45$ °C) à $\phi = 75$ % HR (soit $p_{vap} = 24$ mbar pour $T = 25$ °C, et $p_{vap} = 72$ mbar pour $T = 45$ °C), à température fixée. Pour l'enveloppe AF, aucun couple de perméances à température fixée n'a pu être identifié.

Cette forte influence de l'humidité relative, bien que signalée dans la littérature, n'est pas implémentée dans le modèle classique de sorption-diffusion linéaire qui est utilisé pour le vieillissement des PIV. Les perméances sont en effet dans ce modèle uniquement dépendantes de la température : les valeurs utilisées sont celles identifiées à haute humidité relative ($\phi = 75$ ou 80 % HR). C'est donc une lacune majeure du modèle classique, puisque la variation d'humidité relative peut augmenter ou diminuer de plusieurs dizaines voire centaines de % la valeur de la perméance des enveloppes barrières aux gaz. C'est donc une hypothèse très forte de négliger cette influence, qui ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux avec suffisamment de précision.

5.1.4.4 Influence de la température

Les mesures des chambres 1, 2 et 3 sont faites à pression partielle de vapeur d'eau fixe (14 mbar) et à température variable. Les perméances identifiées permettent donc de calculer une énergie d'activation, et d'en mesurer la pertinence grâce au coefficient de corrélation R^2 (la corrélation étant parfaite pour $R^2 = 1$). Les résultats des identifications sont reportés dans le tableau 5.4.

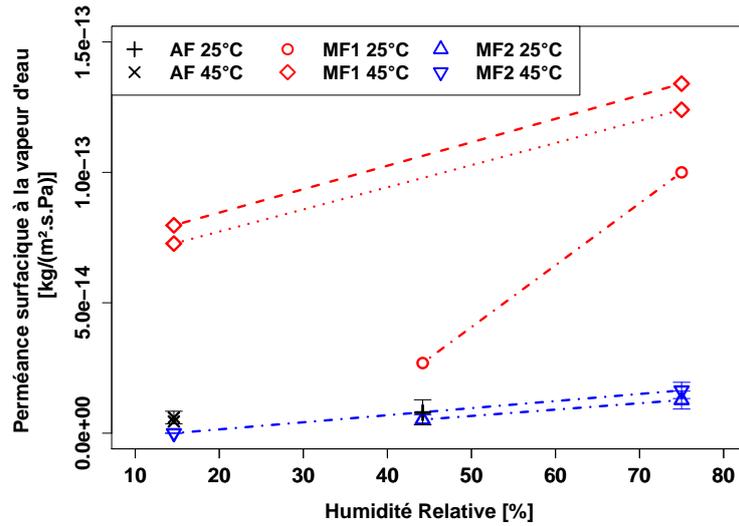
Gaz ($p_{vap} = 14$ mbar)	PIV	Type de perméance	$10 \times 10 \text{ cm}^2$		$20 \times 20 \text{ cm}^2$		E_a dans publication originale [kJ/mol]
			E_a [kJ/mol]	R^2	E_a [kJ/mol]	R^2	
Air sec	AF	linéique	23,9	0,91	34,3	0,96	26 ± 2
	MF1	linéique	32,2	0,97	37,1	0,89	40 ± 7
	MF2	linéique	25,5	0,94	27,4	1	28 ± 3
Vapeur d'eau	AF	surfacique	-9,4	0,61	0,4	0	
	MF1	surfacique ^a	2,9	0,61			
	MF2	linéique ^a	21,9	0,73			
Vapeur d'eau (terme moteur : ΔHR)	AF	surfacique	34,1	0,95	43,9	0,97	
	MF1	surfacique ^a	46,4	0,79			
	MF2	linéique ^a	65,4	0,96			

a. Valeurs identifiées à partir des deux tailles de panneaux

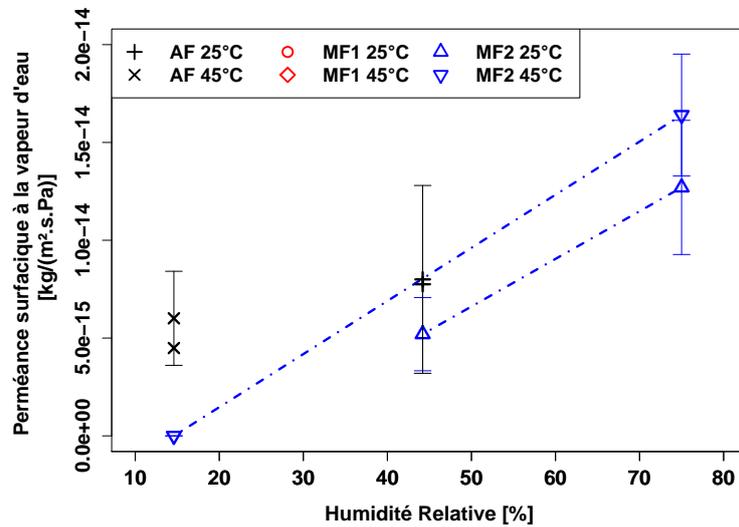
TABLE 5.4 – Energies d'activation E_a identifiées pour les perméances calculées à partir des résultats expérimentaux de Schwab *et al.* [16], et coefficients de corrélation R^2 correspondant

Pour l'air sec, la régression donne de bons résultats, en terme d'ordre de grandeur, de valeurs cohérentes entre les deux tailles de panneau, et de coefficients de corrélation, qui sont

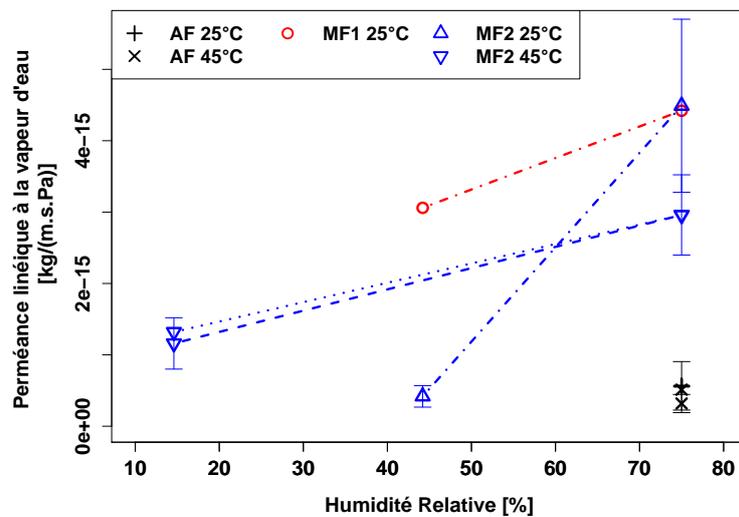
5.1 Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)



(a) Perméance surfacique à la vapeur d'eau



(b) Perméance surfacique à la vapeur d'eau (zoom)



(c) Perméance linéique à la vapeur d'eau

FIGURE 5.3 – Influence de l'humidité relative sur la perméance surfacique et linéique à la vapeur d'eau, d'après les mesures de Schwab *et al.* [16] (pointillés : panneaux $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$, tirets : panneaux $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, tirets-pointillés : valeurs identifiées à partir des deux tailles de panneaux)

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

tous supérieurs à 0,89. Ces valeurs identifiées sont également cohérentes avec les valeurs fournies dans la publication originale (dernière colonne du tableau), et sont dans l'intervalle attendu pour la perméabilité des plastiques à l'air, c'est-à-dire [25 - 45 kJ/mol].

Pour la vapeur d'eau en revanche, sur ces trois critères les résultats ne sont pas satisfaisants. Pour les auteurs de la publication, le fait de ne pouvoir calculer une énergie d'activation satisfaisante vient de la faible dépendance en température de la perméance à la vapeur d'eau des ces membranes, qui s'explique par la faible énergie d'activation du PET pour cette perméation (≈ 3 kJ/mol).

Un modèle alternatif est testé, qui considère non pas Δp_{vap} comme terme moteur mais ΔHR , ainsi le débit de vapeur d'eau s'écrit $WVTR = \Pi_{vap,HR} \Delta HR$, et dans le tableau 5.4, les valeurs identifiées avec ce nouveau modèle sont reportées. On constate une très nette amélioration des résultats, notamment le coefficient de corrélation dont les valeurs se rapprochent de 1. Cela peut amener à penser que la pression partielle de vapeur d'eau n'est peut-être pas le meilleur potentiel à utiliser pour la modélisation de la perméation de la vapeur d'eau.

5.2 Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé

5.2.1 Méthodes de mesure de la perméance

Les mesures des perméances par vieillissement sur PIV entiers sont d'un grand intérêt pour la précision de la mesure, la différenciation entre les perméances à l'air sec et à la vapeur d'eau, et la prise en compte des débits à travers la tranche (lieu de perméation accrue à cause de la soudure de l'enveloppe). Ce sont en revanche des essais particulièrement longs et laborieux, nécessitant plusieurs mois, voire années, de mesures. Nous avons donc cherché dans le cadre de cette thèse à utiliser pour la mesure des perméances une autre méthode complémentaire, fiable, et nécessitant une durée de mesure plus courte, de l'ordre de quelques jours. De nouveaux résultats expérimentaux complémentaires devraient aussi nous permettre de mieux comprendre les phénomènes physiques. Les méthodes suivantes sont disponibles pour ce type d'essai, la plupart spécifiques à la vapeur d'eau [10, 75] :

Méthode de la coupelle Dans cette méthode, un échantillon de film est scellé en tant que couvercle sur une coupelle, dans laquelle une certaine humidité relative est fixée, soit par solution saline (coupelle humide), soit par un dessicant (coupelle sèche). La coupelle est placée dans une enceinte climatique, avec une humidité relative également fixée mais à une valeur différente. Le gradient de pression partielle d'air sec produit un certain flux de vapeur d'eau à travers l'échantillon, qui est mesuré par pesée de la coupelle. La valeur limite de la mesure se situe autour de 0,1 g/(m²·jour), soit environ 10⁻¹² kg/(m²·s·Pa) pour $T = 20$ °C et $\phi = 50$ % HR, ou encore 3 × 10⁻¹³ kg/(m²·s·Pa) pour $T = 40$ °C et $\phi = 50$ % HR. Cette technique ne permet donc pas de mesurer des perméances de l'ordre de 10⁻¹⁴ kg/(m²·s·Pa) que l'on rencontre pour les membranes multicouches de films métallisés les plus performants.

Mesures de perméation à l'eau tritiée Dans cette méthode, on utilise un traceur radioactif, le tritium, pour compter le nombre de molécules qui traversent un échantillon de membrane

5.2 Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé

placé entre deux chambres ayant des concentrations d'eau tritiée différentes. La sensibilité est plus élevée, de l'ordre de $0,0004 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$, soit environ $4 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour $T = 20 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$, ou encore $10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour $T = 40 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$. C'est en revanche une technique qui demande des installations expérimentales lourdes à mettre en place.

Méthode électrolytique Là encore, un échantillon de film sépare deux ambiances ayant des humidités différentes, une chambre à haute humidité servant de réservoir à vapeur d'eau, et une chambre à basse humidité balayée par un gaz neutre préalablement séché. Les molécules de vapeur d'eau qui traversent la membrane et arrivent dans la chambre à basse humidité sont transportées par ce gaz neutre jusqu'à la cellule de mesure. Dans cette cellule, deux électrodes fournissent un courant qui provoque l'électrolyse de la vapeur d'eau. Par analyse du courant traversant cette cellule, la quantité d'eau peut être mesurée, pour ensuite en déduire le débit et la perméance. Cette méthode permet aussi de mesurer des valeurs très basses, de l'ordre de $0,001 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$, soit environ $10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour $T = 20 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$, ou encore $3 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour $T = 40 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$.

Méthode manométrique Cette méthode, qui sera exploitée dans la suite, fonctionne selon un principe applicable à n'importe quel gaz. Comme dans les méthodes précédentes, un échantillon de film est placé entre deux chambres, une chambre amont à haute pression et une chambre aval à basse pression. Cette méthode implique une mesure en gaz pur : la pression totale est égale à la pression partielle du gaz étudié dans chacune des deux chambres. La consigne de pression dans la chambre amont est établie par adjonction du gaz pur, après avoir fait le vide, la régulation se faisant par manomètre. Dans la chambre aval, après avoir également fait le vide, un manomètre de précision mesure la remontée en pression due à la perméation de gaz à travers le film. La sensibilité sur l'appareil ayant servi pour les mesures qui seront présentées (le « Deltaperm ») est de l'ordre de $0,0001 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$ pour $T < 40 \text{ °C}$, soit environ $10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour $T = 20 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$, ou encore $3 \times 10^{-16} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour $T = 40 \text{ °C}$ et $\phi = 50 \text{ \% HR}$.

La mesure de la perméance à la vapeur d'eau a été effectuée sur une membrane barrière multicouche – contenant trois films PET métallisés et une couche de scellage en PE – selon différentes méthodes, afin d'en tester la pertinence et la précision [75]. La comparaison des résultats a montré que contrairement à la méthode de la coupelle ou aux mesures à l'eau tritiée, la méthode manométrique est capable de donner une valeur de perméance analogue à celle obtenue par vieillissement de PIV entiers, à condition de respecter un temps de mesure minimal. Cette technique semble donc une alternative pertinente aux essais de vieillissement de PIV, bien plus contraignants notamment en terme de longueur d'essai : 5 à 15 jours sont suffisants avec la méthode manométrique.

Cette méthode manométrique, satisfaisante pour la vapeur d'eau avec le Deltaperm qui sera présenté dans les paragraphes suivants, est en revanche beaucoup plus délicate pour l'air sec. La gamme des perméances et des débits est décalée de plusieurs ordres de grandeur vers les valeurs basses, et sort de la précision possible avec ce type d'appareil.

5.2.2 Méthode manométrique : le Deltaperm

5.2.2.1 Fonctionnement du Deltaperm

Les essais présentés dans cette section ont été réalisés sur un appareil « Deltaperm » de la société anglaise Technolox [129, 130]. Cet appareil, muni de deux cellules de test fonctionnant en parallèle, permet de mesurer la perméance à un gaz donné de deux échantillons distincts soumis aux mêmes conditions expérimentales. Sur la figure 5.4, photographie de l'intérieur du Deltaperm, on peut distinguer le porte-échantillon gauche ouvert, avec la chambre amont, le joint et l'échantillon en place, ainsi que le générateur de vapeur utilisé pour les essais de perméation à la vapeur d'eau, sur la gauche de la photographie.

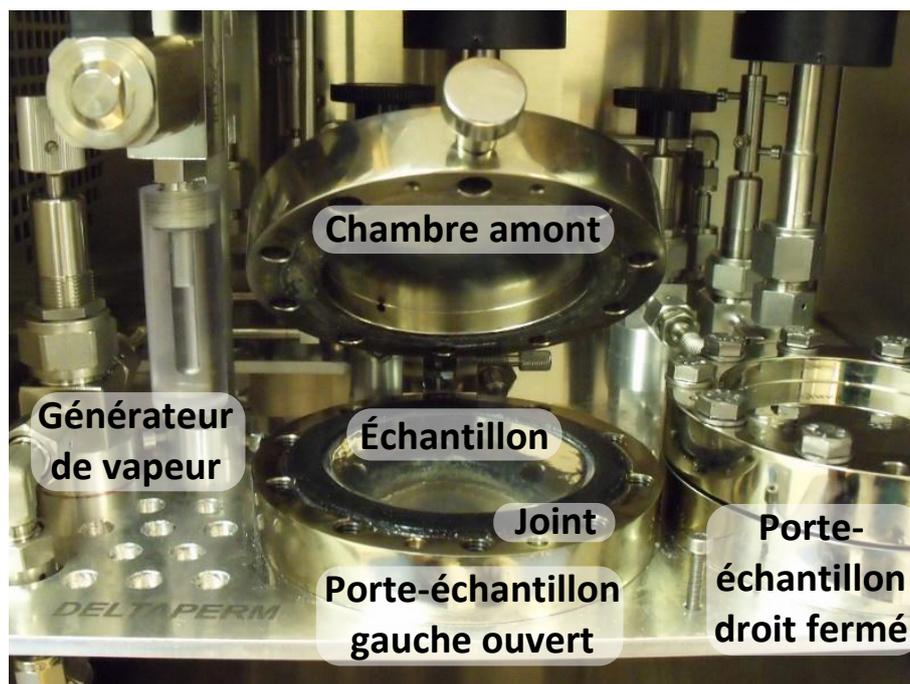


FIGURE 5.4 – Intérieur d'un perméamètre Deltaperm : porte-échantillon gauche ouvert avec joint et échantillon en place, porte-échantillon droit fermé, et générateur de vapeur à gauche

La principe de fonctionnement est illustré sur la figure 5.5, pour une configuration en vapeur d'eau. La mesure se fait en suivant les étapes suivantes :

- a Avant de commencer l'essai proprement dit, l'échantillon est séché, et les chambres amont et aval sont évacuées jusqu'à un niveau de vide correspondant à l'essai à effectuer. La durée de séchage, sous vide et en température, dépend du type d'échantillon
- b Les vannes sont fermées, et la chambre amont est alimentée en vapeur d'eau jusqu'à l'obtention de l'humidité fixée comme consigne. L'alimentation se fait par ouverture intermittente de la vanne séparant le générateur de vapeur d'eau (un réservoir d'eau à la pression de saturation) de la chambre amont.
- c Le capteur de pression de la chambre aval y enregistre l'évolution de la pression totale, égale à la pression partielle du gaz utilisé pour l'essai de perméation. Le débit de gaz est calculé par dérivation de la pression, l'essai est stoppé une fois que la valeur du débit est bien stabilisée (régime permanent). La pleine échelle du manomètre aval étant de 1 Torr, si la pression atteint cette valeur avant l'obtention du régime permanent, un pompage est effectué pour rétablir un vide suffisant (uniquement dans la chambre

5.2 Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé

aval) afin que le capteur puisse continuer à mesurer les variations de pression. Cela permet aussi de garder l'équilibre entre les interfaces amont et aval de l'échantillon, avec une pression en aval assimilée à une pression nulle.

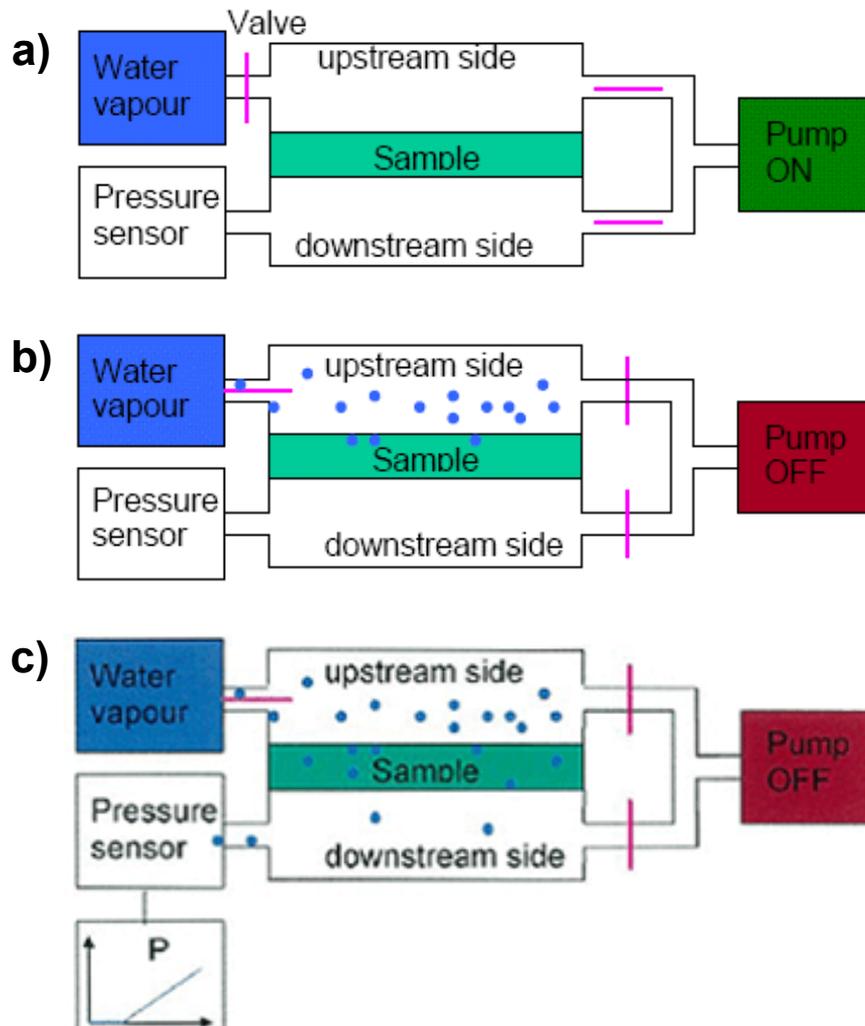


FIGURE 5.5 – Fonctionnement du Deltaperm pour la mesure de perméance à la vapeur d'eau

5.2.2.2 Calcul de la perméance

Le débit de vapeur d'eau se calcule à partir de la variation de pression, une fois cette valeur stabilisée, grâce à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$WVTR = \frac{M_{vap} V}{RTA} \frac{dp}{dt} \quad (5.13)$$

où V est le volume de la chambre aval, A la surface de l'échantillon, et $\frac{dp}{dt}$ la variation de pression mesurée par le manomètre. Une fois ce $WVTR$ calculé, on lui retire un bruit de fond, correspondant au débit généré par les éventuelles micro-fuites, et par le dégazage des parois de la chambre aval. A titre indicatif, ce bruit de fond est inférieur à $0,0001 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$ pour des températures inférieures à $T = 40^\circ\text{C}$. Une fois ce bruit de fond déduit, la perméance est calculée à partir de l'équation 3.11.

5.2.3 Influence de l'humidité sur la perméance d'un film métallisé

Une série de mesures sur un film élémentaire de PET métallisé a été réalisée durant la thèse, afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau mesurée en gaz pur. Ces mesures se sont déroulées au laboratoire de Caractérisation Thermique et Hydrique des Matériaux (CTHM), au sein du département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) de EDF R&D. La membrane étudiée, désignée par M1F80, est un film de PET de 15 μm d'épaisseur, métallisé par un dépôt d'aluminium sur une épaisseur annoncée de 80 nm. Ce film n'est pas destiné à être utilisé seul comme enveloppe, c'est un constituant élémentaire des membranes multicouches. La théorie de la stratification idéale permet de calculer la perméance d'une membrane multicouche à partir de celles de ses différentes couches (voir paragraphe 3.4.2). Il peut donc être intéressant d'étudier les films métallisés élémentaires, notamment car ils ont une perméance plus élevée qui permet de réaliser les essais plus rapidement.

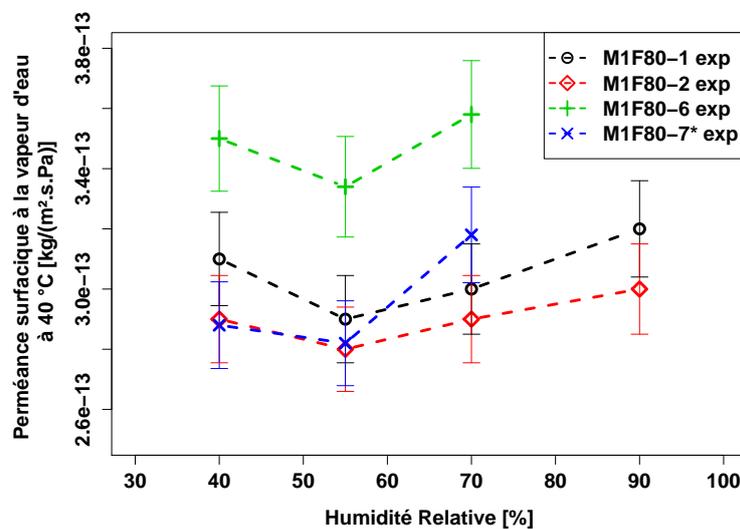


FIGURE 5.6 – Perméance à la vapeur d'eau d'un film PET métallisé sur 80 nm (M1F80) en fonction de l'humidité relative

Les mesures de perméance de ce film métallisé ont été réalisées à une température fixe $T = 40\text{ °C}$ pour tous les essais, et à différentes humidités, entre $\phi = 40\text{ % HR}$ et $\phi = 90\text{ % HR}$. Une première série de mesures a été faite sur les échantillons M1F80-1 et M1F80-2 à $\phi = 40, 55, 70$ et 90 % HR . Les échantillons ont été disposés avec leur face métallisée côté amont dans ces essais. La stabilité de ces premières mesures ne pouvant garantir une précision satisfaisante, une seconde série de mesures, sur les échantillons M1F80-6 et M1F80-7*, a été réalisée pour les humidités $\phi = 40, 55$ et 70 % HR sur de plus longues durées (M1F80-7* a été positionné avec sa face métallisée côté aval). Les résultats de toutes ces mesures sont visibles sur la figure 5.6. L'incertitude pour ces mesures est égale à $\pm 5\%$ de la valeur lue. On constate une assez faible influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau. L'écart entre la valeur la plus basse et la plus haute pour chaque échantillon est inférieure à 13 %. L'effet de l'humidité est donc ici bien moins marqué que sur les mesures de perméance surfacique à la vapeur d'eau obtenues par les essais de vieillissement de panneaux entiers cités précédemment. On constate également une évolution non monotone de la perméance, qui décroît entre $\phi = 40\text{ % HR}$ et $\phi = 55\text{ % HR}$, pour ensuite croître entre $\phi = 55\text{ % HR}$ et $\phi = 90\text{ % HR}$. Les variations restant faibles, il n'est pas impossible que ces évolutions soient en parti influencées par une évolution de la membrane elle-même, puisque le dépôt d'aluminium n'est pas

protégé par une couche de polymère comme il le serait pour une membrane barrière complète, il est donc exposé à l'environnement extérieur.

Pour expliquer l'écart entre le faible impact de l'humidité relative constaté ici, et le fort impact constaté sur les essais de vieillissement de PIV entiers, on peut faire appel à trois hypothèses.

- La première concerne le matériau lui-même : ici nous avons à faire à un film élémentaire de polymère métallisé. Une enveloppe de PIV est une structure multicouche, qui renferme plusieurs films métallisés et non un seul. D'une part, la couche métallique est directement en contact avec l'ambiance gazeuse externe, et non avec une autre couche de polymère, le comportement en perméation peut donc différer. D'autre part, la multiplication des couches métalliques peut modifier les trajectoires et comportement des molécules qui diffusent à travers l'enveloppe. Il n'est donc pas garanti que la dépendance en humidité soit la même pour un film élémentaire métallisé ou pour une membrane multicouche.
- La deuxième hypothèse concerne la méthode elle-même. Dans un essai de vieillissement de PIV, l'enveloppe est entourée de mélanges gazeux, dans lesquels la vapeur d'eau est en concentration molaire relativement faible. Au contraire, dans la méthode manométrique, on est en gaz pur, l'échantillon de membrane ne voit que de la vapeur d'eau sur ses deux faces. Si le comportement est lié à la présence ou non d'autres gaz, alors la perméance à la vapeur d'eau mesurée n'est pas la même selon le type de mesure.
- Enfin, la troisième différence entre les deux types d'essais réside dans le temps de mesure : quelques jours pour le Deltaperm, contre plusieurs mois ou années pour les essais de vieillissement de PIV entiers. Il est possible que sur ces longues périodes, des phénomènes de dégradation de l'enveloppe apparaissent pour des conditions à forte humidité, alors que sur les essais au Deltaperm les durées soient trop courtes pour que ces dégradations aient lieu.

5.3 Proposition de modèle couplé

5.3.1 Transferts d'air sec et de vapeur d'eau à travers les membranes barrières : phénomène couplé ?

Les perméances surfaciques et linéiques, propriétés de l'enveloppe et de sa soudure, montrent une forte dépendance à l'humidité relative de l'ambiance externe, tant pour la perméance à la vapeur d'eau que pour la perméance à l'air sec, lorsque la mesure se fait par vieillissement contrôlé de PIV entiers. Deux hypothèses peuvent être établies : soit la perméance des membranes barrières est une fonction de l'humidité relative, soit le transfert massique est un phénomène couplé, où les flux d'air sec et de vapeur d'eau sont interdépendants. Il est également possible que les deux phénomènes coexistent. La littérature privilégie la première hypothèse, mais ne donne pas d'expression analytique pour cette dépendance fonctionnelle [10]. C'est une lacune de taille dans la modélisation des transferts massiques dans les PIV, et donc dans la modélisation du vieillissement. Les résultats avancés ainsi que notre analyse permettent d'avancer des arguments en faveur de la seconde hypothèse.

- Des interactions entre les différents gaz atmosphériques sont tout à fait possibles, sous forme de compétition ou de coopération, tant au niveau de la sorption que de la diffu-

sion. Par exemple le nombre de sites de sorption limité par la microstructure de la membrane peut être un facteur engendrant la compétition entre les différentes espèces présentes.

- Les mesures de perméance réalisées sur un perméamètre DeltaPerm pour un film polymère métallisé ont montré une dépendance en humidité beaucoup plus faible que pour les mesures sur PIV entiers. Contrairement aux essais de vieillissement sur PIV entiers, les mesures sur Deltaperm se font en vapeur d'eau pure, et non en mélange gazeux.
- La plupart des mesures de perméance dans la littérature, notamment par la méthode de la coupelle, sont faites à pression atmosphérique : la concentration de vapeur d'eau reste très faible des deux côtés de la membrane, et le gradient de pression totale dépend des propriétés de perméation de l'échantillon testé et des conditions expérimentales. Dans le cas des PIV, la pression interne initiale étant de quelques mbar, et la perméabilité à la vapeur d'eau étant beaucoup plus élevée que celle à l'air sec, concentration molaire de vapeur d'eau et pression totale à l'intérieur du PIV prennent des valeurs très différentes de celles rencontrées dans les essais à pression atmosphérique. Dans un PIV, la concentration molaire de vapeur d'eau, non négligeable, et le gradient de pression totale, non nul, peuvent jouer un rôle dans le taux de perméation des gaz.

Il paraît donc légitime de s'intéresser à la possibilité que la perméation de l'air sec et de la vapeur d'eau à travers les enveloppes barrières des PIV soit un transfert couplé. L'air sec est lui-même un mélange gazeux, mais compte tenu des données expérimentales présentes dans la littérature et des moyens à disposition, il n'y a pas pour l'instant de moyen simple permettant de s'intéresser à la question de la différenciation des différents gaz de l'air sec.

5.3.2 Modèle couplé de type milieu poreux comme alternative au modèle de sorption-diffusion ?

On peut en premier lieu s'intéresser à un modèle de type milieu poreux, et étudier sa légitimité comme modèle alternatif au modèle de sorption-diffusion linéaire. Dans ce type de modèle, on suppose que les gaz constituent dans la membrane une phase dissoute considérée comme un mélange idéal, de concentration molaire totale C_{tot} (exprimée en $[\text{mol}/\text{m}^3]$), et de fraction molaire X_{vap} pour la vapeur d'eau et X_{air} pour l'air sec. Deux phénomènes génèrent un transport de matière : la diffusion molaire et le transport advectif.

5.3.2.1 Diffusion molaire

Sous l'effet du gradient de titre molaire, chaque espèce migre depuis les zones à fort titre molaire vers les zones à faible titre molaire, générant un flux massique de diffusion molaire \vec{g}_i :

$$\vec{g}_{i,diff} = M_i K_i \vec{\nabla} X_i \quad (5.14)$$

où M_i est la masse molaire de l'espèce, $\vec{\nabla} X_i$ est le gradient de titre molaire, et K_i un coefficient propre à chaque espèce pour la diffusion. Si l'on considère uniquement vapeur d'eau et air sec, alors $X_{air} = 1 - X_{vap}$, on peut donc écrire :

$$\vec{g}_{vap,diff} = M_{vap}K_{vap}\vec{\nabla}X_{vap} \quad (5.15)$$

$$\vec{g}_{air,diff} = -M_{air}K_{air}\vec{\nabla}X_{vap} \quad (5.16)$$

5.3.2.2 Transport advectif

Sous l'effet du gradient de concentration totale, le mélange est transporté depuis les zones à forte concentration vers les zones à basse concentration. Le flux massique total généré est alors :

$$\vec{g}_{tot} = M_{tot}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.17)$$

M_{tot} est la masse molaire moyenne du mélange dissous, et K_{tot} le coefficient correspondant au transport global. Chaque espèce est entraînée par le déplacement global de la phase dissoute, on peut donc écrire un flux massique de transport advectif :

$$\vec{g}_{vap,adv} = M_{vap}X_{vap}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.18)$$

$$\vec{g}_{air,adv} = M_{air}(1 - X_{vap})K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.19)$$

5.3.2.3 Flux total

Le flux total de vapeur d'eau est donc égal à :

$$\vec{g}_{vap} = M_{vap}K_{vap}\vec{\nabla}X_{vap} + M_{vap}X_{vap}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.20)$$

$$= M_{vap}(K_{vap}\vec{\nabla}X_{vap} + X_{vap}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot}) \quad (5.21)$$

et le flux total d'air sec :

$$\vec{g}_{air} = -M_{air}K_{air}\vec{\nabla}X_{vap} + M_{air}(1 - X_{vap})K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.22)$$

$$= M_{air}(K_{air}\vec{\nabla}X_{vap} + (1 - X_{vap})K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot}) \quad (5.23)$$

5.3.2.4 Conditions limites

Pour avoir un modèle de flux en fonction des propriétés des phases gazeuses, on a besoin des conditions limites suivantes :

1. la concentration totale de gaz dissous à l'interface $C_{tot} = C_{vap} + C_{air} = f_1(p_{tot}, \phi, T)$
2. le titre vapeur à l'interface $X_{vap} = C_{vap}/C_{tot} = f_2(p_{tot}, \phi, T)$

Il est possible de calculer C_{tot} et X_{vap} à partir des concentrations dissoutes C_{tot} et C_{vap} , que l'on peut obtenir à partir des pressions partielles selon différents modèles de sorption (loi de Henry, sorption de type Langmuir, Dual Mode...)

5.3.2.5 Discussion

Ce modèle de milieu poreux est une alternative à envisager pour la modélisation de la perméation gazeuse à travers les enveloppes barrières, qui permettrait de rendre compte d'un couplage entre air sec et vapeur d'eau par l'intermédiaire du titre molaire. Sa légitimité physique peut néanmoins être questionnée, puisque les membranes multicouches de films métallisées ne présentent aucune micro-porosité. On peut donc s'interroger sur la pertinence du terme advectif, qui implique un transport global de la phase dissoute à travers un ensemble de *canaux*, a priori absent pour un matériau non poreux. Si l'on suppose que le flux advectif est nul compte tenu de cette absence de porosité, alors les flux sont tout simplement égaux en valeur absolue et opposés en sens, ce qui n'est pas du tout le constat expérimental. L'intérêt de ce modèle est donc sérieusement entamé par ce raisonnement. Enfin, d'un point de vue pratique, l'identification des paramètres est largement compliquée par les non-linéarités présentes dans les équations du modèle, qui nécessite une discrétisation de la membrane pour résoudre les équations.

5.3.3 Proposition de modèle couplé purement empirique

5.3.3.1 Formalisme du modèle à double pression

On s'intéresse ici à une autre idée, qui serait de proposer un modèle purement empirique et formel, dont on ne chercherait pas à justifier les équations de manière physique, mais essentiellement à tester sa capacité à représenter les données expérimentales disponibles. Le modèle ferait l'hypothèse d'un débit massique fonction d'un ou de plusieurs gradients de potentiels.

Les potentiels possibles pour les transferts massiques sont :

1. La pression totale p_{tot}
2. Les pressions partielles p_{vap} et p_{air}
3. Les titres molaires dans les phases gazeuses : $X_{vap} = p_{vap}/p_{tot}$ et $X_{air} = p_{air}/p_{tot}$
4. L'humidité relative $\phi = p_{vap}/p_{sat}(T)$

Deux variables se dégagent pour prendre en compte les phénomènes explicités dans les paragraphes précédents : pression totale et pression partielle de gaz. On établit donc un modèle formel supposant que le débit massique d'un gaz est une fonction des gradients de pression partielle et de pression totale, soit pour la vapeur d'eau et l'air sec :

$$WVTR = K_{1,vap}\Delta p_{vap} + K_{2,vap}\Delta p_{tot} \quad (5.24)$$

$$ATR = K_{1,air}\Delta p_{air} + K_{2,air}\Delta p_{tot} \quad (5.25)$$

Ce modèle sera ici désigné sous le terme « modèle à double pression » (ou modèle DP). Il peut s'appliquer à la fois aux débits surfaciques $WVTR_{surf}$ et ATR_{surf} , et aux débits linéiques $WVTR_{lin}$ et ATR_{lin} . La perméance apparente $\Pi_{i,app}$ de chaque gaz pour le transfert surfacique ou linéique peut s'exprimer en fonction des coefficients $K_{1,i}$ et $K_{2,i}$:

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}} \quad (5.26)$$

$$\Pi_{air,app} = K_{1,air} + K_{2,air} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{air}} \quad (5.27)$$

On peut remarquer que dans le cas de PIV dont la pression interne reste négligeable devant la pression externe pendant toute la durée considérée, Δp_{tot} peut être assimilé à la pression atmosphérique. Ainsi $K_{3,i} = K_{2,i} \Delta p_{tot} = K_{2,i} p_{atm}$ est une constante ne dépendant pas des différentes pressions, et le modèle peut s'écrire dans ce cas précis où le gradient de pression totale est fixé :

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + \frac{K_{3,vap}}{\Delta p_{vap}} \quad (5.28)$$

$$\Pi_{vap,air} = K_{1,air} + \frac{K_{3,air}}{\Delta p_{air}} \quad (5.29)$$

5.3.3.2 Identification des paramètres du modèle à partir de données expérimentales existantes

L'identification des coefficients $K_{1,i}$ et $K_{2,i}$ pour l'air sec (perméation linéique uniquement) et pour la vapeur d'eau (perméation surfacique et linéique) a été faite sur les données expérimentales de Schwab *et al.* [16] (données du ZAE-Bayern), à partir des couples de mesures à température constante et à humidités différentes, *BH* (basse humidité) et *HH* (haute humidité). Le système d'équation s'écrit :

$$GTR_{BH} = K_{1,i} \Delta p_{i,BH} + K_{2,i} \Delta p_{atm} \quad (5.30)$$

$$GTR_{HH} = K_{1,i} \Delta p_{i,HH} + K_{2,i} \Delta p_{atm} \quad (5.31)$$

$$(5.32)$$

Ce système se résout aisément pour trouver les coefficients du modèle :

$$K_{1,i} = \frac{GTR_{BH} - GTR_{HH}}{\Delta p_{i,BH} - \Delta p_{i,HH}} \quad (5.33)$$

$$K_{2,i} = \frac{GTR_{BH} \Delta p_{i,HH} - GTR_{HH} \Delta p_{i,BH}}{p_{atm} (\Delta p_{i,HH} - \Delta p_{i,bH})} \quad (5.34)$$

Les coefficients identifiés sont listés en Annexe, dans le tableau C.1 pour l'air sec et dans les tableaux C.2 et C.3 pour la vapeur d'eau.

On remarque que pour la vapeur d'eau, le terme $K_{2,vap}$ identifié est systématiquement négatif et environ deux ordres de grandeurs plus petit que $K_{1,vap}$ (de signe positif). En conséquence, si le rapport entre pression de vapeur d'eau et pression totale p_{vap}/p_{tot} est suffisamment faible, le débit total est inversé, puisque le terme $K_{2,vap} p_{tot}$ devient supérieur en

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

valeur absolu au terme $K_{1,vap}p_{vap}$, le signe de la somme est donc changé. Cela signifierait que le débit massique change de direction, et que la vapeur d'eau se déplace du côté à faible pression partielle de vapeur d'eau vers le côté à forte pression de vapeur d'eau. Ce comportement n'est pas physique, le modèle ne doit donc pas être utilisé pour ce genre de configuration, mais le peu de données expérimentales ne permet pas de raffiner le modèle pour les faibles humidités et de prévoir comment raccorder le modèle pour qu'il ait un sens jusqu'à $p_{vap} \approx 0$.

Le signe négatif de $K_{2,vap}$ n'est pas une propriété intrinsèque de ce modèle : cela apparaît ici pour deux raisons, d'une part parce que les données disponibles proviennent d'essais réalisés à pression totale constante, d'autre part parce que l'on suppose que les coefficients K_1 et K_2 sont constants. Il est tout à fait envisageable d'avoir des signes différents pour des données expérimentales réalisées en conditions différentes.

5.3.4 Premiers résultats après comparaison avec données expérimentales existantes

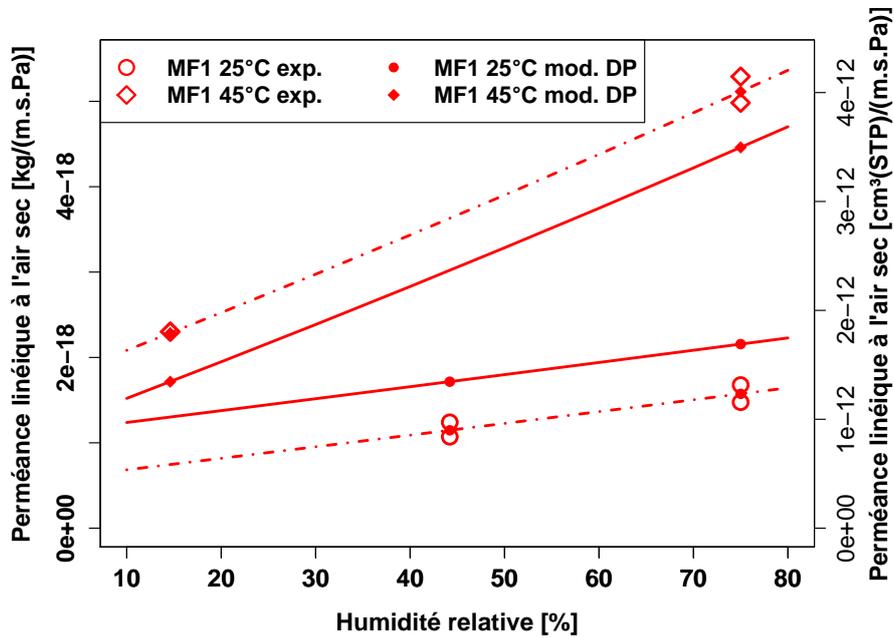
5.3.4.1 Perméance à l'air sec

Pour l'air sec, les coefficients identifiés séparément pour chaque couple (film, température) donnent des valeurs de perméance apparente en concordance parfaite avec les points expérimentaux sur la figure 5.7 (lignes en tirets-pointillés). Ce n'est qu'un artefact mathématique, puisque deux paramètres à identifier pour deux données donnent toujours un résultat exact (les valeurs pour les panneaux de taille $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$ et $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ étant très proches). Lorsque les coefficients $K_{1,air}$ et $K_{2,air}$ des deux températures sont moyennés (lignes continues), la concordance est nettement détériorée. Néanmoins, si les valeurs absolues des perméances diffèrent de manière significative, l'allure des courbes est représentative de l'évolution qualitative de la perméance avec l'humidité relative : la croissance est bien reproduite. Cette croissance est quasi linéaire avec ce modèle, ce que les points expérimentaux ne permettent pas de valider ou d'invalider : il n'y a que deux points à humidités relatives différentes par température donnée.

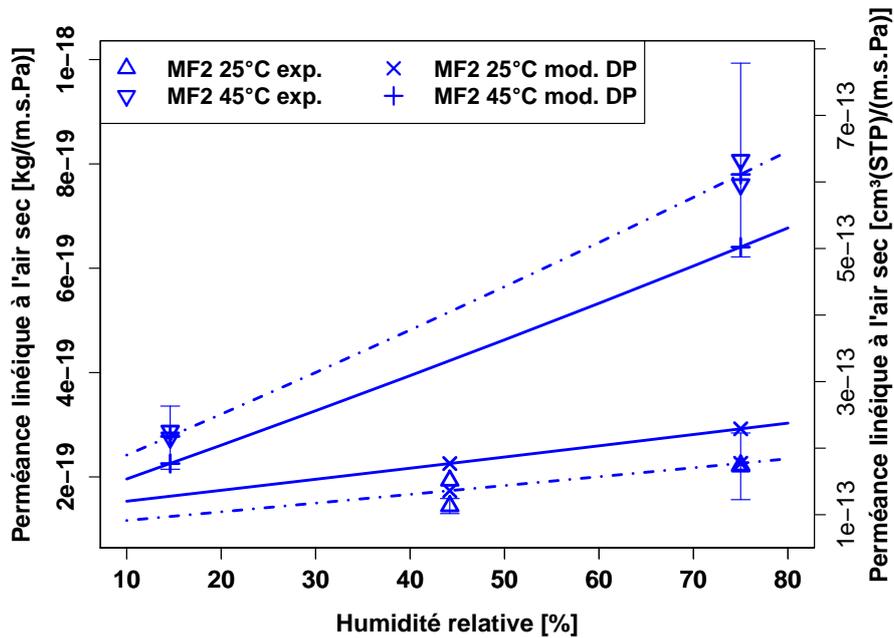
5.3.4.2 Perméance à la vapeur d'eau

Concernant les perméances linéiques à la vapeur d'eau, reproduites sur la figure 5.8a, pour le film MF1, les données expérimentales trop parcellaires ne permettent pas de tirer de conclusion. Pour le film MF2, un comportement atypique de courbes qui se croisent est observé, c'est le seul cas pour lequel la perméance pour $T = 45 \text{ °C}$ est inférieure à celle pour $T = 25 \text{ °C}$ pour la même humidité. Si les mesures sont correctes, le modèle n'est pas capable de représenter ce croisement une fois que les coefficients $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ sont moyennés sur les températures. Mais un point expérimental erroné n'est pas exclu pour expliquer le croisement des courbes inattendu.

Pour les perméances surfaciques à la vapeur d'eau, sur les figures 5.8b et 5.8c, la concordance entre valeurs expérimentales et valeurs recalculées par le modèle à double pression avec les paramètres identifiés est, comme précédemment expliqué, parfaite lorsque les coefficients $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ sont identifiés indépendamment pour chaque température. Lorsqu'ils sont moyennés sur les deux températures, la concordance reste bonne, et ce pour les

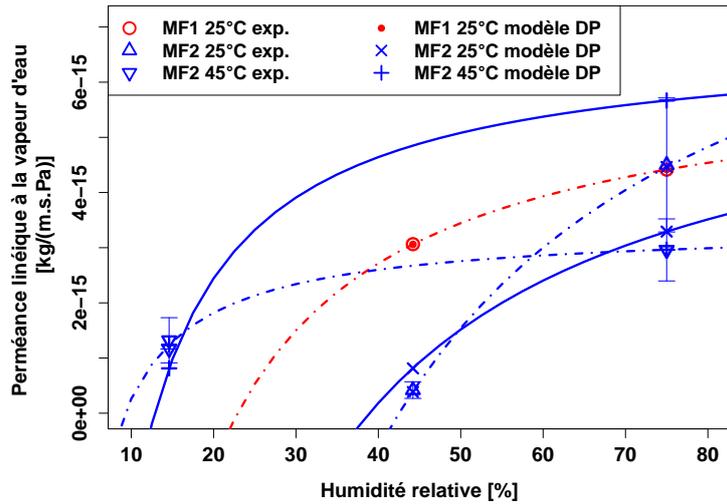


(a) Membrane MF1

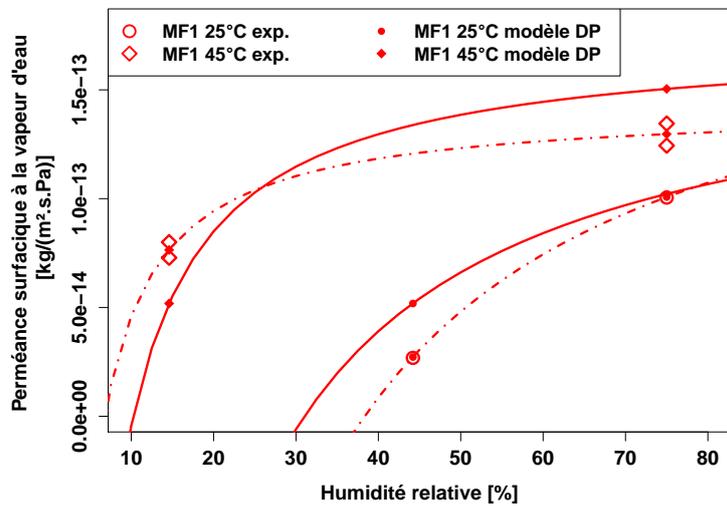


(b) Membrane MF2

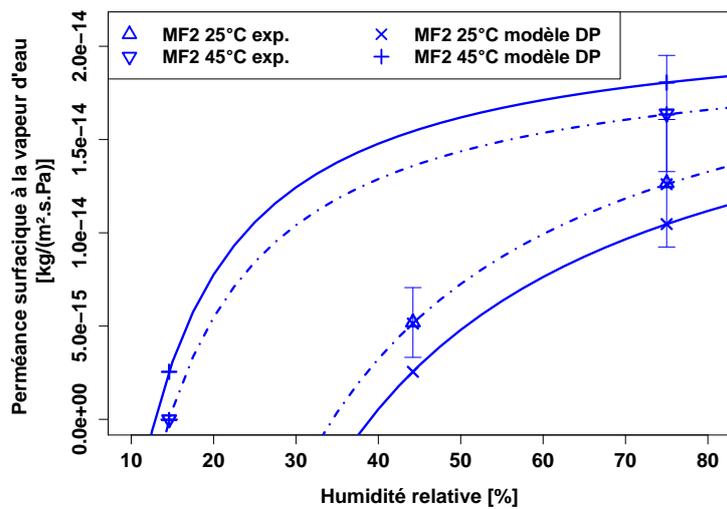
FIGURE 5.7 – Perméance linéique à l’air sec d’après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : coefficients identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures)



(a) Perméance linéique à la vapeur d'eau



(b) Perméance surfacique à la vapeur d'eau (membrane MF1)



(c) Perméance surfacique à la vapeur d'eau (membrane MF2)

FIGURE 5.8 – Perméance linéique (a) et surfacique (b,c) à la vapeur d'eau d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : coefficients identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures)

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

deux films MF1 et MF2. L'allure des courbes, franchement non linéaire, est néanmoins toujours impossible à valider ou invalider.

5.3.4.3 Discussion

Les données utilisées, par le trop faible nombre de points expérimentaux, ne permettent pas de trancher sur la pertinence de ce modèle. On peut néanmoins avancer les faits suivants, qui plaident en sa faveur :

- Reproduction de l'allure de la perméance linéique à l'air sec avec les paramètres moyennés : le modèle prévoit bien une perméance qui est une fonction croissante de l'humidité relative.
- Reproduction de l'allure de la perméance surfacique à la vapeur d'eau et valeurs souvent très proches des points expérimentaux, y compris avec les coefficients moyennés sur la température.

En revanche, les points suivants jouent en sa défaveur :

- Prédiction du modèle éloignée des points expérimentaux pour la perméabilité à l'air sec lorsque les coefficients sont moyennés, ce qui traduit soit un modèle erroné, soit une forte thermo-activation (les coefficients du modèle DP seraient alors fortement dépendants de la température). À titre indicatif, la thermo-activation prévue par le modèle de sorption-diffusion est importante pour la perméance à l'air sec, avec des énergies d'activation de l'ordre de 25 à 35 kJ/mol.
- Allures peu vraisemblables pour les perméabilités surfaciques à la vapeur d'eau aux faibles humidités relatives, la pente est très raide et les valeurs deviennent négatives aux faibles humidités (en dessous de $\phi = 10$ % HR pour $T = 45$ °C, et en dessous de $\phi = 30$ ou 40 % HR pour $T = 25$ °C)

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

5.4.1 Type de panneau étudié, hypothèses communes de modélisation

Dans cette section, différents calculs sont menés pour évaluer l'influence de différentes hypothèses de modélisation sur le vieillissement de PIV, sur des simulations menées en conditions homogènes et constantes (température et humidité relative). La comparaison est faite en particulier à partir des données issues des essais de vieillissement de PIV menés par Schwab *et al.* [16], pour lesquels dans les chapitres précédents, les paramètres du modèle linéaire de sorption diffusion et du modèle alternatif à double pression ont été identifiés.

Le chapitre 4 a permis de faire un panorama de plusieurs simulations menées dans le but d'estimer la durée de vie des PIV. Simmler et Brunner [14] ont mené les calculs de vieillissement pour des PIV de taille $50 \times 50 \times 2$ cm³ ayant une enveloppe de type MF contenant trois couches polymère métallisées. Pour la perméation gazeuse, le modèle linéaire de sorption-diffusion a été utilisé, avec une température effective inférieure à $T = 22$ °C et des perméances identifiées en conditions d'humidité relative élevée. Le gain de pression annuel,

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

constant, est estimé à 2,1 mbar/an. L'augmentation de la conductivité due à ce gain de pression, 3,8 mW/(m·K) sur 50 ans (1,9 sur 25 ans), représente environ les deux tiers du vieillissement global sur cette durée. L'augmentation du contenu en eau du matériau de coeur, qui n'est pas constante mais décroissante du fait de la saturation du matériau de coeur, est de l'ordre de 0,09 % de la masse totale par année en valeur moyennée sur 50 ans, ce qui correspond au tiers restant : 2,2 mW/(m·K) (la valeur moyenne sur les 25 premières années est légèrement supérieure, environ 0,11 %/an, soit 1,4 mW/(m·K) sur 25 ans). Le vieillissement global engendre une augmentation totale de conductivité thermique de 6 mW/(m·K) sur 50 ans (3,3 mW/(m·K) sur 25 ans).

Les calculs de Schwab *et al.* [122] montrent une tendance différente. Les PIV étudiés sont de taille $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ ou $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$, ils ont pour enveloppe la membrane MF2 (multicouche avec deux films polymère métallisés). Les calculs sont faits en condition homogène et constante, la perméation gazeuse est modélisée grâce au modèle de sorption-diffusion linéaire, avec les perméances identifiées à $T = 23 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ % HR}$. Le gain de pression est plus faible que dans l'étude précédente pour les petits panneaux de taille $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$, il est égal à 0,88 mbar/an. Mais ces panneaux ont une épaisseur deux fois plus faible, ramené à épaisseur égale (c'est-à-dire 2 cm) cela correspond à une valeur encore plus faible, 0,44 mbar/an, soit cinq fois moins que la prévision établie par Simmler et Brunner [14]. Pour les PIV de plus grande taille, c'est-à-dire $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$, le gain de pression descend à 0,22 mbar/an. Ce résultat s'explique en partie par un hypothèse de flux d'air sec nul sur les parties courantes : seule la tranche possède une perméance à l'air sec non nuls dans ces calculs, donc l'augmentation du rapport surface / périmètre est très favorable pour diminuer le gain de pression annuel. L'augmentation de la conductivité thermique liée à ce gain de pression sur 25 ans est estimée à 1,1 mW/(m·K) pour le PIV $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ (soit 0,6 mW/(m·K) en ramenant à une épaisseur de 2 cm), et 0,3 mW/(m·K) pour les PIV de taille $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$.

Avec ce même type d'enveloppe, l'augmentation du contenu en eau du matériau de coeur est par ailleurs estimée à 0,19 %/an pour les petits PIV (0,09 %/an en ramenant à une épaisseur de 2 cm, soit une valeur cette fois très proche de celle de l'étude ci-dessus), et 0,13 %/an pour les grands panneaux (valeurs moyennées sur 25 ans). La perméation de la vapeur d'eau engendre les deux tiers du vieillissement total pour les petits panneaux, c'est-à-dire 2,2 mW/(m·K), contre 1,1 mW/(m·K) pour la perméation de l'air sec. Pour les grand panneaux, l'écart augmente pour atteindre un rapport 5 : la contribution de la vapeur d'eau dans le vieillissement total se fait à hauteur de 1,6 mW/(m·K), contre environ 0,3 mW/(m·K) pour l'air sec. Le rapport entre les contributions est donc inversé : c'est la perméation de la vapeur d'eau qui engendre ici la contribution majoritaire au vieillissement global.

On s'intéressera dans cette étude uniquement au vieillissement généré par la perméation de la vapeur d'eau. Ce choix se justifie par plusieurs arguments. Le premier argument est issu des comparaisons entre mesures et simulations sur des vieillissements de PIV en conditions climatiques dynamiques réelles (voir section 4.3). Ces études ont montré que les débits d'air sec à travers les enveloppes barrières des PIV étaient plutôt bien modélisés, valeurs expérimentales et numériques étaient en bon accord. En revanche les débits de vapeur d'eau obtenus par les simulations étaient dans ces études moins fidèles aux résultats expérimentaux. L'effort se concentre donc sur l'amélioration des modèles de perméation de la vapeur d'eau, c'est pourquoi on étudie ce cas précis ici.

Les résultats rappelés ci-dessus montrent qu'une enveloppe suffisamment étanche à l'air sec sur sa partie courante, telle que l'enveloppe MF2 utilisée lors des mesures de perméances par [16], génère une prise de pression d'air sec faible pour de grands panneaux. Des PIV de

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

taille $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$ permettent de réduire le gain de pression à des valeurs très faibles, de même pour la conductivité additionnelle qui en résulte. Le vieillissement est dans cette configuration principalement lié aux débits de vapeur d'eau à travers l'enveloppe, ce qui constitue le deuxième argument pour le choix de perméation de vapeur d'eau uniquement.

Un autre argument réside dans le comportement des modèles de perméation que l'on cherche à tester, qui se montrent faiblement dépendant à la température pour la perméation de la vapeur d'eau, contrairement au cas de l'air sec pour lequel la dépendance en température est beaucoup plus marquée. En choisissant d'étudier la perméation à la vapeur d'eau, on peut donc plus facilement s'affranchir de l'influence de la température dans les coefficients utilisés pour les différents modèles.

Propriété	Valeur
Taille de côté	100 cm
Épaisseur	2 cm
Périmètre de perméation P	4 m
Surface de perméation A	2 m^2
Volume total V	$0,02 \text{ m}^3$
Masse volumique du matériau de coeur	200 kg/m^3
Masse du PIV	4 kg
Porosité du matériau de coeur	90 %
Volume poreux	$0,018 \text{ m}^3$
Pente de l'isotherme de sorption linéarisée k	0,08
Coefficient du modèle linéarisée $\lambda_u = Bu$	$0,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$

TABLE 5.5 – Propriétés du PIV carré sur lequel les simulations de vieillissement sont conduites

On conduira donc dans cette partie différentes simulations pour un PIV de taille fixée $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$, dont les propriétés sont listées dans le tableau 5.5. L'enveloppe est de type multicouche avec films polymères métallisés, les propriétés seront celles de l'enveloppe MF2 des mesures de Schwab *et al.* [16] identifiées selon les différents modèles. Les hypothèses communes aux différentes simulations sont les suivantes :

1. Les conditions climatiques extérieures sont homogènes et constantes, caractérisées par une température externe T , une pression partielle de vapeur d'eau externe $p_{vap,out}$, et une humidité relative externe qui se calcule à partir de ces deux grandeurs : $\phi_{out} = p_{vap,out} / p_{sat}(T)$.
2. Les conditions climatiques intérieures sont également homogènes mais varient dans le temps. Elles sont caractérisées par une température interne égale à la valeur externe T , une pression partielle de vapeur d'eau interne $p_{vap,ins}(t)$ qui est fonction du temps, et une humidité relative interne qui se calcule à partir de ces deux grandeurs : $\phi_{ins}(t) = p_{vap,ins}(t) / p_{sat}(T)$.
3. La perméation totale de vapeur d'eau est la somme d'une contribution des parties courantes (débit surfacique $WVTR_{surf}$) et d'une contribution de la tranche (débit linéique $WVTR_{lin}$) : $WVTR_{tot} = A \cdot WVTR_{surf} + P \cdot WVTR_{lin}$.
4. On assimile le débit massique total de vapeur d'eau $WVTR_{tot}$ à la variation du contenu en eau u de la silice : $\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{sil}}$.

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

5. La courbe de sorption du matériau de coeur est linéarisée, suivant l'équation $u = k\phi$, où $k = 0,08$ si $u = m_{wat}/m_{sil}$ et ϕ sont exprimés en % (m_{sil} est la masse de silice constituant le matériau de coeur, à l'état sec).
6. L'influence du contenu en eau sur la conductivité effective du PIV est également linéarisée, la conductivité thermique additionnelle due à l'eau est égale à $\lambda_u = Bu$, où $B = 0,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$. L'impact total de l'eau sur la conductivité thermique, qu'elle soit sous forme adsorbée ou sous forme de vapeur, est entièrement contenu dans ce terme.

5.4.2 Modèles de perméation de la vapeur d'eau

5.4.2.1 Modèle classique de sorption-diffusion

Dans le modèle classique utilisé dans toutes les études citées précédemment, le débit massique de vapeur d'eau est le produit de la perméance par la différence de pression partielle. La perméance est une valeur identifiée par couple température / humidité :

$$WVTR_{surf} = \Pi_{vap, surf}(T, \phi) \Delta p_{vap} \quad (5.35)$$

$$WVTR_{lin} = \Pi_{vap, lin}(T, \phi) \Delta p_{vap} \quad (5.36)$$

On peut définir une perméance totale $\Pi_{vap, tot}$, incluant les perméations gazeuses dues à la partie courante et à la tranche, de sorte que le débit total de vapeur d'eau $WVTR_{tot}$ s'écrit simplement :

$$\Pi_{vap, tot} = A \cdot \Pi_{vap, surf}(T, \phi) + P \cdot \Pi_{vap, lin}(T, \phi) \quad (5.37)$$

$$WVTR_{tot} = \Pi_{vap, tot} \Delta p_{vap} \quad (5.38)$$

La variation du contenu massique en eau u s'écrit alors :

$$\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{sil}} = \frac{\Pi_{vap, tot} \Delta p_{vap}}{m_{sil}} = \frac{\Pi_{vap, tot} p_{vap, sat}(T) \Delta \phi}{m_{sil}} \quad (5.39)$$

Ce qui s'écrit sous forme d'équation différentielle grâce à la courbe de sorption linéarisée du matériau de coeur :

$$\frac{du}{dt} = \frac{\Pi_{vap, tot} p_{vap, sat}(T) (\phi_{out} - \frac{u(t)}{k})}{m_{sil}} \quad (5.40)$$

La solution de cette équation différentielle, pour une valeur initiale nulle $u(t=0) = 0$, s'écrit de la manière suivante :

$$u(t) = k\phi_{out} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Pi_{vap, tot} p_{vap, sat}(T)}{km_{sil}} t\right) \right] \quad (5.41)$$

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

5.4.2.2 Modèle à double pression pour la perméation de la vapeur d'eau

Le modèle à double pression, proposé dans le chapitre précédent, est basé sur les équations suivantes pour la perméation de la vapeur d'eau :

$$WVTR_{surf} = K_{1,vap}^{surf} \Delta p_{vap} + K_{2,vap}^{surf} \Delta p_{tot} \quad (5.42)$$

$$WVTR_{lin} = K_{1,vap}^{lin} \Delta p_{vap} + K_{2,vap}^{lin} \Delta p_{tot} \quad (5.43)$$

On peut noter que le modèle de sorption diffusion constitue un cas particulier de ce modèle à double pression, pour lequel $K_{2,vap}$ est nul et $K_{1,vap}$ est égal à la perméance.

La pression interne restant négligeable devant la pression atmosphérique pour les vieillissements non critiques, il est possible de faire l'approximation $\Delta p_{tot} = p_{atm}$, et de poser $K_{3,vap} = K_{2,vap} \Delta p_{tot} = K_{2,vap} p_{atm}$. Le débit total de vapeur d'eau s'écrit alors :

$$WVTR_{tot} = (A \cdot K_{1,vap}^{surf} + P \cdot K_{1,vap}^{lin}) \Delta p_{vap} + (A \cdot K_{3,vap}^{surf} + P \cdot K_{3,vap}^{lin}) \quad (5.44)$$

Afin de simplifier l'écriture, on pose à partir d'ici le formalisme suivant :

$$K_{1,vap}^{tot} = A \cdot K_{1,vap}^{surf} + P \cdot K_{1,vap}^{lin} \quad (5.45)$$

$$K_{3,vap}^{tot} = A \cdot K_{3,vap}^{surf} + P \cdot K_{3,vap}^{lin} \quad (5.46)$$

$$WVTR_{tot} = K_{1,vap}^{tot} \Delta p_{vap} + K_{3,vap}^{tot} \quad (5.47)$$

On suppose dans ce modèle aussi que la variation de la masse d'eau adsorbée est égale au débit massique, autrement dit la masse d'eau restant sous forme de vapeur est négligeable. L'équation d'évolution du contenu en eau de la silice s'écrit alors :

$$\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{sil}} = \frac{K_{1,vap}^{tot} \Delta p_{vap} + K_{3,vap}^{tot}}{m_{sil}} = \frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T) \Delta \phi + K_{3,vap}^{tot}}{m_{sil}} \quad (5.48)$$

Ce qui s'écrit sous forme d'équation différentielle grâce à la courbe de sorption linéarisée du matériau de coeur :

$$\frac{du}{dt} = \frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T) (\phi_{out} - \frac{u(t)}{k}) + K_{3,vap}^{tot}}{m_{sil}} \quad (5.49)$$

La solution de cette équation différentielle, pour une valeur initiale nulle $u(t=0) = 0$, s'écrit de la manière suivante :

$$u(t) = k \left(\frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,out} + K_{3,vap}^{tot}}{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)} \right) \left[1 - \exp \left(\frac{-K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)}{k m_{sil}} t \right) \right] \quad (5.50)$$

5.4.2.3 Estimation de la performance globale sur la durée de vie

La conductivité additionnelle générée par la perméation de la vapeur d'eau $\lambda_u(t)$ s'exprime à chaque instant grâce au modèle empirique qui postule une proportionnalité directe avec le contenu massique en eau $u(t)$:

$$\lambda_u(t) = Bu(t) \quad (5.51)$$

L'intégration dans le temps de $u(t)$, permettant d'obtenir la valeur moyenne $\bar{u}(\Delta t)$ du contenu massique en eau sur la durée d'utilisation Δt , permet donc de calculer directement la valeur moyenne $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$ de cette conductivité additionnelle sur la durée Δt . La performance du PIV, qui se traduit par cette valeur $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, dépend bien de la durée de vie Δt considérée.

Pour le modèle de sorption-diffusion-linéaire, la performance moyenne sur la durée Δt s'obtient de la manière suivante :

$$\bar{u}(\Delta t) = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} u(t) dt \quad (5.52)$$

$$\bar{u}(\Delta t) = \frac{k\phi_{out}}{\Delta t} \left[t + \frac{\exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} t\right)}{\frac{\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}}} \right]_0^{\Delta t} \quad (5.53)$$

$$\bar{u}(\Delta t) = k\phi_{out} \left[1 + \frac{\exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t\right) - 1}{\frac{\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t} \right] \quad (5.54)$$

$$\bar{\lambda}_u(\Delta t) = Bk\phi_{out} \left[1 + \frac{\exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t\right) - 1}{\frac{\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t} \right] \quad (5.55)$$

Un calcul formel analogue donne le résultat suivant pour le modèle à double pression :

$$\bar{\lambda}_u(\Delta t) = Bk \left(\frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,out} + K_{3,vap}^{tot}}{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)} \right) \left[1 + \frac{\exp\left(\frac{-K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t\right) - 1}{\frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t} \right] \quad (5.56)$$

On utilisera dans les calculs présentés ici la valeur suivante : $B = 0,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$.

5.4.3 Comparaison des comportements du modèle de sorption-diffusion linéaire et du modèle à double pression

Quatre conditions climatiques seront étudiées dans cette section, elles correspondent à quatre cas d'identification des perméances de l'enveloppe MF2 sur les essais de vieillissement de PIV entiers réalisés par Schwab *et al.* [16] : $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$, $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, et enfin $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$. Pour chacun

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

de ces cas, les perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau, utilisées dans le modèle de sorption-diffusion linéaire, ont été identifiées (voir tableau B.2). Les coefficients K_1 et K_2 du modèle à double pression ont été identifiés indépendamment pour chaque température, puisque leur identification nécessite au minimum des points correspondant à deux humidités différentes, pour une même température. On dispose donc d'un premier jeu de coefficients identifié à $T = 25\text{ °C}$, et d'un second jeu identifié à $T = 45\text{ °C}$. Un troisième jeu de coefficient, correspondant aux valeurs moyennées des coefficients identifiés à $T = 25$ et 45 °C , sera utilisé dans les comparaisons.

On suppose donc ici que les perméances apparentes sont des fonctions à la fois de la température et de l'humidité. En pratique, si la dépendance à l'humidité relative est bien constatée expérimentalement, les modèles utilisés dans la littérature prennent les valeurs identifiées à haute humidité relative (ici $\phi = 75\text{ \% HR}$) comme valeurs de référence pour les simulations. Les coefficients du modèle à double pression ne dépendent par contre que de la température dans les identifications qui ont été menées ici. Une éventuelle dépendance à l'humidité relative pour les coefficients K_1 et K_2 nécessiterait des données plus fournies pour être décelée. La comparaison des résultats obtenus pour les mêmes conditions climatiques avec trois jeux de coefficients K_1 et K_2 (identifiés à $T = 25\text{ °C}$, à $T = 45\text{ °C}$, ou valeurs moyennées) permet d'observer l'influence de la température dans ce modèle DP. Plus les résultats sont proches quel que soit le jeu de coefficients utilisé, plus la dépendance en température est faible.

Dans les graphiques présentés ci-après, la valeur moyenne de la conductivité additionnelle due à l'augmentation du contenu en eau est représentée en fonction du temps. Il ne s'agit pas de la valeur instantanée, mais de la moyenne intégrée sur le temps, obtenue respectivement par l'équation 5.55 ou 5.56 selon le modèle considéré. Cette valeur est approximativement la moitié de la valeur instantanée pour une évolution proche d'un comportement linéaire (gain de conductivité constant au cours du temps), mais s'en écarte lorsque l'évolution s'écarte également du comportement linéaire. C'est bien le cas ici puisque l'approche d'un état d'équilibre entre humidité intérieure et humidité extérieure génère un amortissement du gain d'humidité et donc de conductivité additionnelle. Il ne faut donc pas lire ces graphiques comme une évolution instantanée de la conductivité thermique au cours du temps, mais comme une valeur moyenne sur la durée de vie considérée, cette conception reprenant l'idée présentée dans le chapitre 4 que la performance globale est une fonction de la durée de vie considérée.

5.4.3.1 1^{er} cas considéré : $T = 25\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$

La figure 5.9 compare les résultats obtenus avec le modèle SD utilisant la perméance identifiée pour la condition climatique considérée avec les résultats obtenus avec le modèle DP, pour les trois jeux de coefficients K_1 et K_2 disponibles. Pour le jeu de coefficients identifiés à $T = 25\text{ °C}$, l'écart est faible par rapport aux résultats du modèle SD, approximativement 12 % pour une durée de vie de 25 ans, et 19 % pour 50 ans. L'écart est beaucoup plus marqué lorsque les coefficients utilisés sont ceux identifiés à $T = 45\text{ °C}$: environ 45 %. Avec les coefficients moyennés, comme on peut s'y attendre la situation est intermédiaire, les écarts relatifs sont respectivement 27 et 31 %.

La figure 5.10 compare les résultats obtenus avec le modèle DP utilisant les coefficients identifiés à la bonne température avec deux scénarios basés sur le modèle SD utilisant la perméance identifiée à la bonne température, dans le premier cas à la même humidité, dans

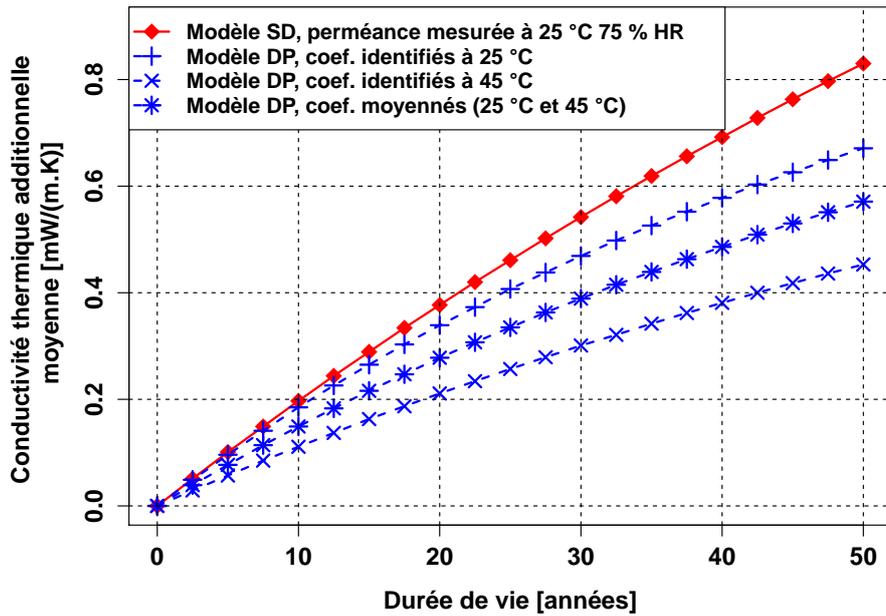


FIGURE 5.9 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

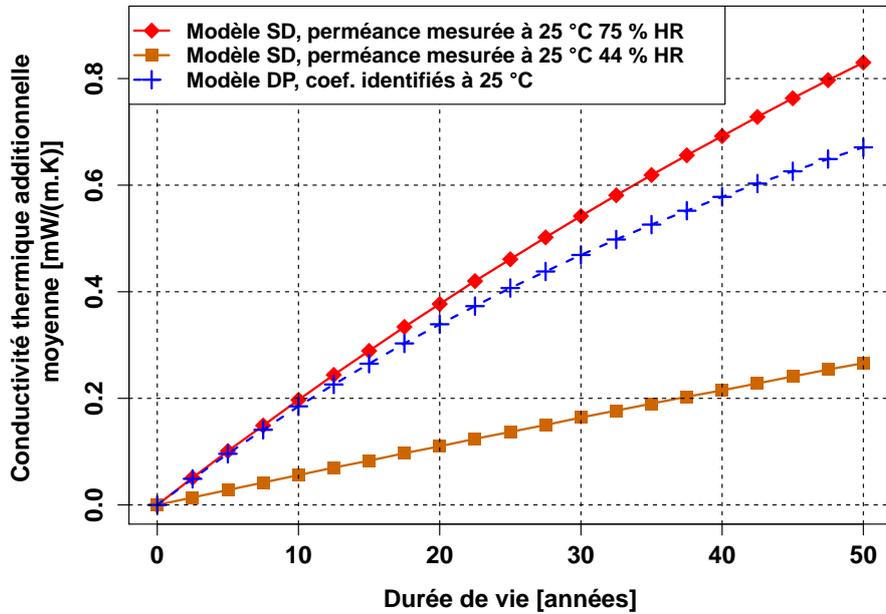


FIGURE 5.10 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 25 \text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

le second cas pour une humidité plus basse, 44 au lieu de 75 %. Comme constaté précédemment, les modèles DP et SD ne diffèrent pas de plus de 19 % pour une durée de vie maximale de 50 ans, lorsque les paramètres identifiés correspondent bien à la condition climatique considérée. En revanche, pour le modèle SD, l'utilisation des perméances identifiées à $\phi = 44$ % HR génère un écart très marqué de 68 à 70 %, la conductivité thermique moyenne additive évaluée avec ces hypothèses ne représente que le tiers de la valeur estimée en prenant la perméance identifiée avec la bonne humidité.

5.4.3.2 2^e cas considéré : $T = 25$ °C et $\phi = 44$ % HR

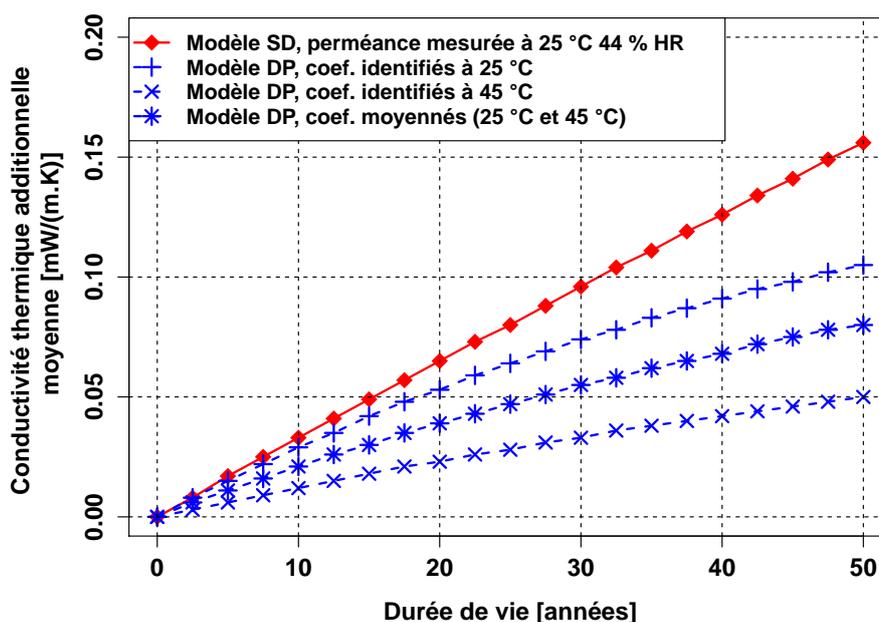


FIGURE 5.11 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25$ °C et $\phi = 44$ % HR, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

Dans le même esprit que pour le cas précédent, on s'intéresse ici à la condition $T = 25$ °C et $\phi = 44$ % HR. La figure 5.11 compare le cas du modèle SD de référence, utilisant les perméances identifiées dans ces conditions, avec les résultats du modèle DP utilisant les trois jeux de coefficients disponibles. Les écarts lorsque les coefficients sont identifiés à la bonne température sont légèrement supérieurs à ceux du cas $\phi = 75$ % HR précédemment étudié : respectivement 21 et 32 % pour 25 ou 50 ans de durée de vie. Lorsque les coefficients sont identifiés à $T = 45$ °C, l'écart est beaucoup plus important, et cet effet est plus marqué ici que dans le cas $\phi = 75$ % HR. Les différences sont respectivement 65 et 68 % pour 25 et 50 ans. Enfin, pour les coefficients moyennés, on obtient ici une situation intermédiaire, les écarts respectifs étant 41 et 49 %.

Lorsque l'on utilise pour ce cas $T = 25$ °C et $\phi = 44$ % HR le modèle SD avec les perméances identifiées à $T = 25$ °C et $\phi = 75$ % HR (voir figure 5.12), la différence par rapport aux autres résultats est très marquée. D'une part, c'est pour l'instant la seule configuration qui donne une conductivité thermique additionnelle moyenne $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ supérieure au cas SD avec les perméances identifiées dans les mêmes conditions, d'autre part l'écart relatif est parmi les plus grands de tous les cas précédents. Les valeurs sont en effet respectivement 236 % et 212 % au-dessus des valeurs calculées pour 25 et 50 ans de durée de vie.

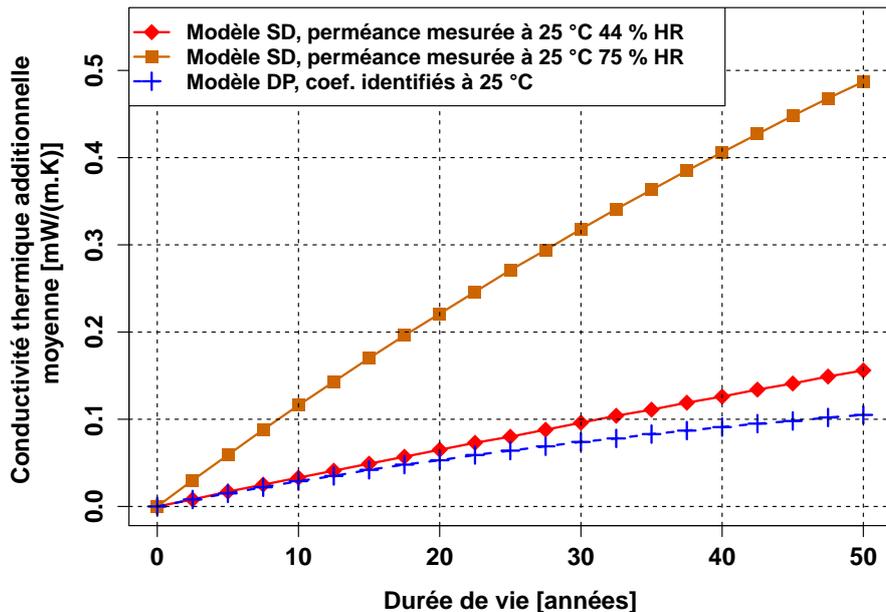


FIGURE 5.12 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda_u}(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 25 \text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative

C'est une situation en quelque sorte symétrique à celle représentée sur la figure 5.10. En changeant l'humidité relative utilisée pour l'identification de la perméance, on obtient une valeur trois fois plus grande dans ce cas, tandis que dans le cas précédent, sur la figure 5.10, changer d'humidité relative pour l'identification de la perméance donne une valeur trois fois plus petite. On remarquera que cette courbe orange sur le cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$ de la figure 5.12, donnant une évolution beaucoup plus rapide que celles prédites par les autres modèles, correspond à la pratique courante pour la modélisation du vieillissement, c'est-à-dire la prise en compte des perméances identifiées à haute humidité comme valeurs de référence.

5.4.3.3 3^e cas considéré : $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$

On continue l'exploration des différentes conditions climatiques avec la même méthode d'analyse. La figure 5.13 compare les résultats obtenus avec le modèle SD utilisant la perméance identifiée pour la condition climatique considérée avec les résultats obtenus avec le modèle DP, pour les trois jeux de coefficients K_1 et K_2 disponibles. Pour les trois jeux de coefficients, modèle DP et modèle SD donnent des résultats relativement proches, l'écart relatif reste inférieur à une valeur maximale de 27 % pour une durée de vie supérieure à 25 ans.

Le jeu de coefficients identifié à $T = 45 \text{ °C}$ s'écarte lentement de la valeur donnée par le modèle SD, l'écart est approximativement de 5 % à 25 ans, et 9 % à 50 ans, et les valeurs sont inférieures. Pour le jeu identifié à $T = 25 \text{ °C}$, les valeurs sont au contraire supérieures, de 27 % à 25 ans, et de 10 % à 50 ans. Le jeu de coefficients moyennés donne donc un écart de 13 % à 25 ans, et descend à 2 % pour 50 ans de durée de vie. Cette différence remarquable de 2 % ne signifie pas que les deux modèles convergent lorsque la durée de vie augmente, puisque l'amortissement est plus marqué sur le modèle SD. La courbe DP avec les coefficients moyennés passe en effet sous la courbe SD à partir de 55 ans, et l'écart augmente

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

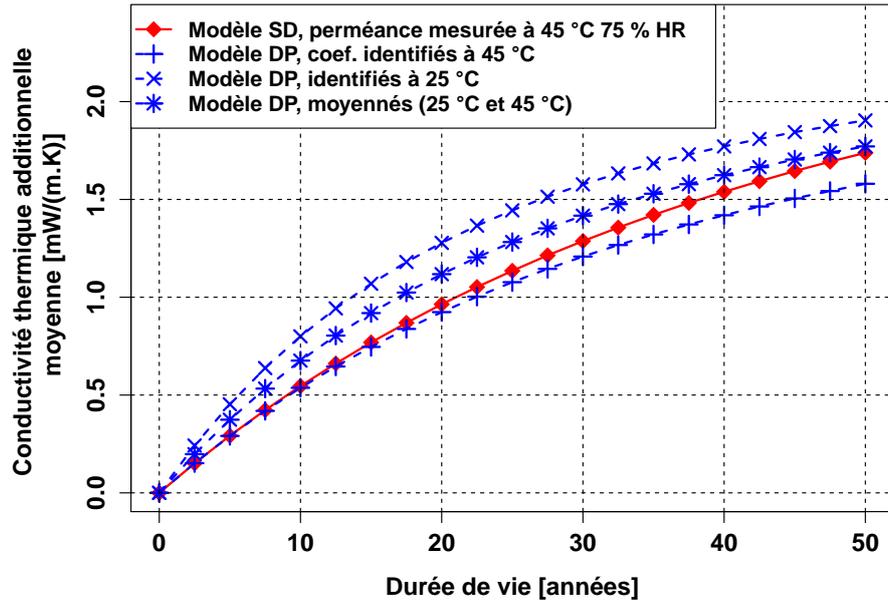


FIGURE 5.13 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

ensuite lentement par l'amortissement plus marqué du modèle DP.

La figure 5.14 compare les résultats obtenus avec le modèle DP utilisant les coefficients identifiés à la bonne température avec deux simulations basées sur le modèle SD. Pour ces deux calculs avec le modèle SD, la valeur de perméance est celle identifiée à la bonne température, et l'humidité relative des conditions de d'identification est soit celle correspondant aux conditions climatiques de la simulation dans le premier cas, soit un valeur beaucoup plus basse dans le second cas, 15 % HR au lieu de 75 % HR. Le modèle SD avec la perméance identifiée pour $\phi = 15 \text{ \% HR}$ donne une évolution excessivement plus lente de la conductivité. À 25 ans et 50 ans, les valeurs calculées correspondent respectivement à 14 et 18 % des valeurs calculées avec la perméance identifiée pour $\phi = 75 \text{ \% HR}$ (l'écart entre ces dernières valeurs et celles données par le modèle DP étant inférieur à 9 %).

5.4.3.4 4^e cas considéré : $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$

On s'intéresse enfin à la condition $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$. La figure 5.15 compare le cas du modèle SD de référence, utilisant les perméances identifiées dans ces conditions, avec les résultats du modèle DP utilisant les trois jeux de coefficients disponibles. De même que pour la température $T = 25 \text{ °C}$ étudiée précédemment, c'est en basse humidité que l'écart entre les résultats donnés par différents jeux de coefficients est le plus marqué avec le modèle DP. Pour le jeu identifié à $T = 45 \text{ °C}$, l'écart entre modèle SD et modèle DP est raisonnable : 7 % à 25 ans, et 30 % à 50 ans (modèle DP inférieur). En revanche, pour les coefficients identifiés à $T = 25 \text{ °C}$, on obtient des valeurs de conductivités beaucoup plus élevées mais qui s'atténuent avec le temps : + 68 % à 25 ans et + 15 % à 50 ans. Les coefficients moyennés donnent aussi une différence marquée : + 35 % à 25 ans, mais - 3 % à 50 ans du fait d'un amortissement plus rapide.

Enfin, l'utilisation de la perméance identifiées à $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$ pour le mo-

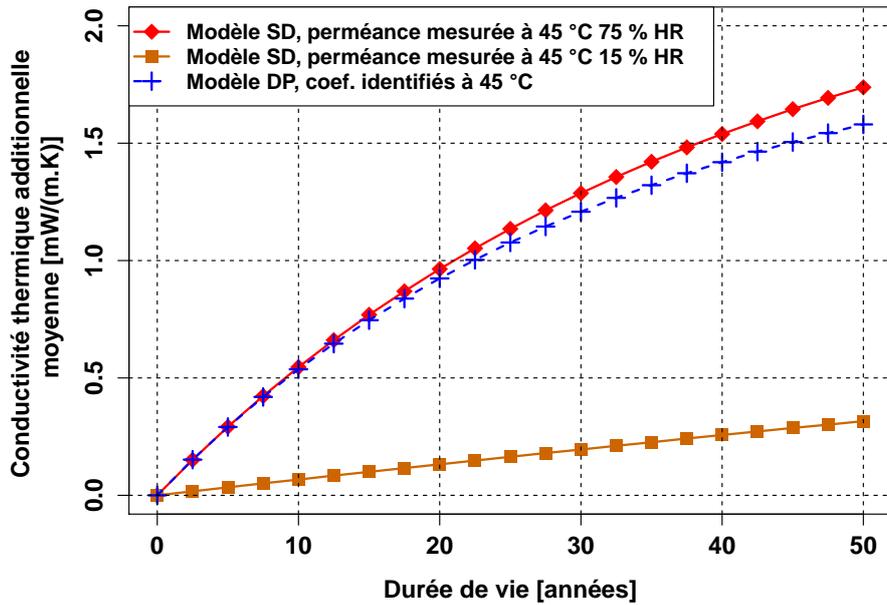


FIGURE 5.14 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 45 \text{ °C}$, et modèle SD selon l’humidité relative

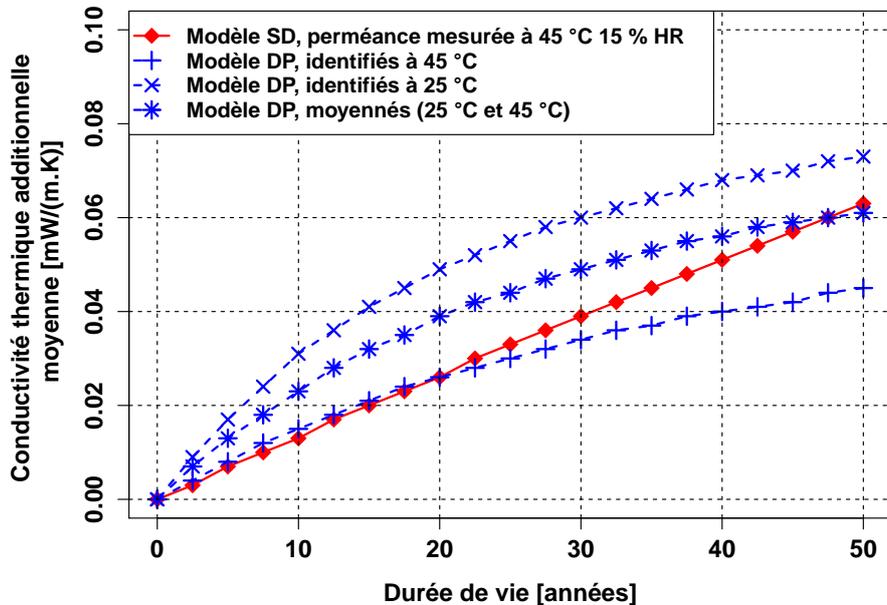


FIGURE 5.15 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

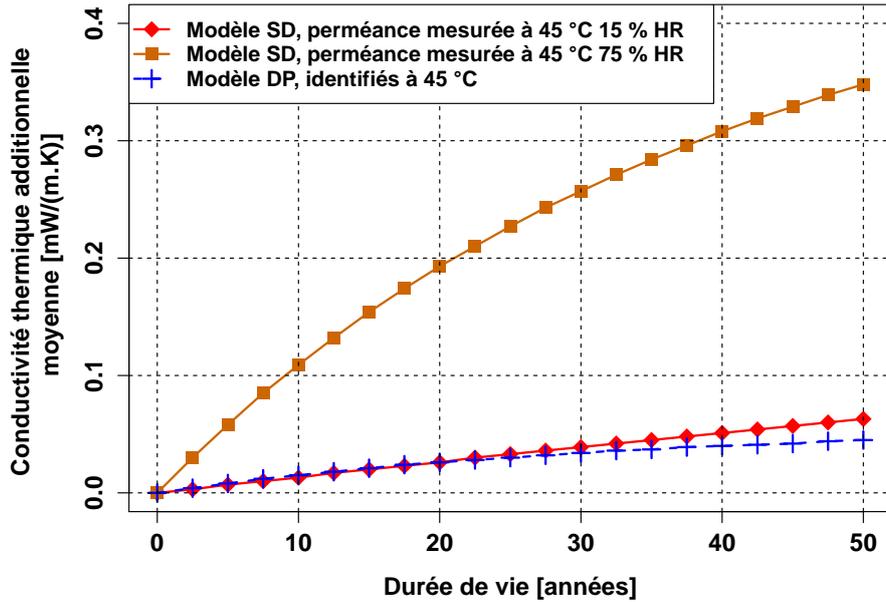


FIGURE 5.16 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$, en fonction de la durée de vie considérée, cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$, modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à $T = 45 \text{ °C}$, et modèle SD selon l'humidité relative

Le modèle SD dans le cas $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$ donne l'écart le plus marqué de tous les cas considérés (voir figure 5.16). Le modèle utilisé avec cette perméance identifiée à haute humidité donne une conductivité thermique additive moyenne 7 fois plus grande pour 25 ans de durée de vie, et encore 5,5 fois plus grande sur 50 ans. Comme il a été signalé précédemment, cette courbe orange sur la figure 5.16 correspond à la pratique courante, c'est-à-dire une perméance identifiée à haute humidité et utilisée quelle que soit l'humidité.

5.4.4 Discussion générale

Les calculs menés ici permettent de dresser plusieurs constats concernant le rôle de l'humidité relative, de la température, et leurs prises en compte dans la modélisation.

1. La première comparaison peut se faire entre les résultats donnés par le modèle SD, en utilisant la perméance identifiée dans les conditions climatiques de la simulation, et les résultats du modèle DP, en utilisant les coefficients identifiés à la température de la simulation. Pour chacun des quatre cas considérés, l'accord est bon entre ces deux simulations. Sur une durée de 25 ans, l'écart entre les valeurs de la conductivité thermique additionnelle moyenne due à l'eau $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ données par ces modèles est inférieur à 20 %, et pour une durée de 50 ans l'écart maximal est de 30 %.
2. Le modèle à double pression est assez peu sensible à la température utilisée pour identifier les coefficients K_1 et K_2 lorsque l'humidité relative est élevée. Pour la condition $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, l'écart relatif entre les résultats obtenus par les trois jeux de coefficients est inférieur à 34 % à partir de 25 ans de durée de vie. Lorsque la température baisse, la sensibilité à la température augmente légèrement, pour le cas $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$, la dispersion est de l'ordre de 37 %.
3. À basse humidité relative, l'écart est beaucoup plus marqué lorsque le jeu de coeffi-

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

cients est changé dans le modèle DP. En observant les résultats des simulations réalisées pour la condition $T = 25 \text{ °C}$ et $\phi = 44 \text{ \% HR}$ ou pour la condition $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$, on observe un facteur proche de deux entre les simulations utilisant les coefficients identifiés à la bonne température et celles utilisant les coefficients identifiés à une température différente.

4. L'influence de l'humidité utilisée pour identifier les perméances dans le modèle SD est forte à $T = 25 \text{ °C}$. Entre les simulations utilisant les perméances identifiées pour $\phi = 44 \text{ \% HR}$ et celles utilisant les perméances identifiées pour $\phi = 75 \text{ \% HR}$, il y a un facteur trois sur les valeurs de la conductivité additionnelle moyenne $\overline{\lambda_u}(\Delta t)$.
5. L'influence est encore plus marquée à $T = 45 \text{ °C}$: il y a un facteur proche de sept entre les simulations basés sur les perméances identifiées pour $\phi = 15 \text{ \% HR}$ et celles identifiées pour $\phi = 75 \text{ \% HR}$. On peut probablement expliquer en partie l'augmentation de la différence par rapport aux simulations à $T = 25 \text{ °C}$ par l'écart plus grand entre la valeur haute et la valeur basse de l'humidité relative, puisque ici l'humidité basse $\phi = 15 \text{ \% HR}$ est trois fois plus petite que l'humidité basse à $T = 25 \text{ °C}$ qui est $\phi = 45 \text{ \% HR}$.

Le modèle DP permet donc d'intégrer la dépendance en humidité relative de la perméance à la vapeur d'eau. En effet, à température donnée, sans changer de jeu de coefficients, ce modèle est capable de s'adapter à une humidité variable, tandis que pour le modèle SD, la perméance doit être changée en fonction de l'humidité, sans quoi les erreurs générées sont loin d'être négligeables (facteurs 3 ou 7 sur les cas considérés ici). Les coefficients du modèle DP nécessitent néanmoins d'être adaptés en fonction de la température, et l'effet des variations est d'autant plus marqué que la température et surtout l'humidité relative sont basses. A contrario, l'adaptation des coefficients du modèle DP à haute température a un impact plus réduit sur les résultats de simulation. On peut proposer une explication de cet effet en observant les allures des courbes représentant la perméance apparente en fonction de l'humidité relative, interpolée par le modèle DP (voir la figure 5.17). Aux hautes humidités relatives, les courbes sont relativement plates, et les valeurs des perméances assez élevées. Au contraire, aux basses humidités relatives, les courbes sont très pentues, et les valeurs plus faibles. Le décalage entre les perméances correspondant à une même humidité mais une température différente est donc plus marqué en valeur relative à basse humidité relative : si l'écart absolu est du même ordre de grandeur, l'écart relatif est lui décuplé puisque l'on divise par la valeur de la perméance qui diminue. D'autre part, les courbes plus pentues des basses humidités relatives génèrent un second effet. Au fur et à mesure du vieillissement, l'écart d'humidité relative entre extérieur et intérieur du panneau diminue, on se déplace donc sur cette courbe très pentue aux basses humidités. Une légère erreur d'identification dans cette zone, et la pente élevée génère un décalage élevé sur la perméance interpolée par le modèle DP.

Cet aspect de forte dépendance à la température pour les humidités relatives faibles, mais faible dépendance à la température pour les humidités relatives élevées, est plutôt positif pour le modèle DP. En effet les conditions les plus néfastes pour le vieillissement des PIV sont celles à haute humidité, et particulièrement à haute température, et c'est précisément dans ces conditions que le modèle semble le plus robuste. Une erreur d'identification des coefficients générera donc un impact réduit sur les débits calculés durant les périodes de haute humidité, ces débits représentant a priori une majeure partie du débit cumulé et donc des causes de vieillissement. L'erreur sera plus marquée sur les débits générés à basse humidité, mais puisque les débits sont alors faibles en proportion dans le débit total, l'impact

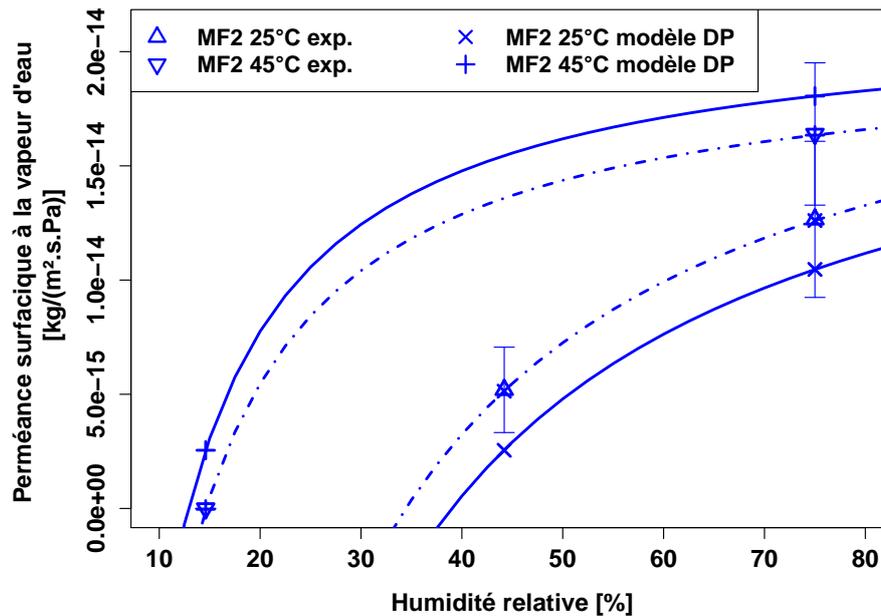


FIGURE 5.17 – Perméance surfacique à la vapeur d'eau de la membrane MF2 d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : paramètres identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures)

sera probablement réduit dans la majorité des situations. Il semble donc que ce modèle soit plutôt robuste pour prendre en compte l'effet de l'humidité relative sur les débits cumulés de vapeur d'eau dans un PIV.

5.5 Conclusion

Un jeu de données expérimentales provenant d'essais de vieillissement de PIV entiers en enceintes climatiques a été utilisé pour identifier les perméances surfaciques et linéiques de plusieurs enveloppes barrières, perméance à l'air sec et à la vapeur d'eau. La technique d'identification repose sur un système d'équation, et nécessite la connaissance des gains de masse, de pression, et de la courbe de sorption linéarisée du matériau de cœur pour la vapeur d'eau. Les débits massiques totaux de vapeur d'eau et d'air sec sont ainsi identifiés. L'utilisation d'une courbe de sorption plus réaliste, c'est-à-dire non linéarisée, en particulier aux très basses humidités puisque c'est là que commence l'évolution en humidité du matériau de cœur, pourrait être une des pistes à explorer pour améliorer la précision des identifications. Cette démarche n'a pu être mise en œuvre dans le cadre de cette thèse, faute de disposer de données suffisantes. L'identification couplée des débits de vapeur d'eau et d'air sec montre, de façon plutôt attendue, que la participation de l'air sec dans le gain de masse total est principalement sensible pour des vieillissements en humidité basse, et que la participation de la vapeur d'eau dans le gain de pression totale est importante pour des vieillissements en humidité haute.

A partir de ces débits, les perméances des parties courantes (faces des PIV) et des tranches (contenant les soudures) peuvent être isolées à conditions de mener des vieillissements de PIV de différentes tailles en parallèle. On montre que les faces sont pratiquement imper-

Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

méables à l'air sec, seule la tranche possède une perméance non nulle. Pour la vapeur d'eau en revanche, les deux zones participent à la perméation globale. L'étude de ces résultats montre également un impact extrêmement fort de l'humidité relative. Les perméances sont des fonctions croissantes de l'humidité relative, les variations observées peuvent être de plusieurs centaines de % à température fixée. La température est aussi un facteur important. Les perméances à l'air sec s'identifient à une loi d'Arrhenius de manière satisfaisante. Pour la perméance à la vapeur d'eau en revanche, l'influence est plus limitée, et la modélisation par une loi d'Arrhenius moins satisfaisante.

La mesure directe de la perméance surfacique des membranes barrières peut se faire en utilisant plusieurs méthodes en fonction des gammes de perméances et des gaz considérés. La perméance à la vapeur d'eau est plus facile à mesurer que celle aux gaz de l'air sec, d'une part grâce aux valeurs de débits qui sont plus importantes, donc plus facile à détecter, d'autre part grâce au grand nombre de techniques qui sont conçues pour la vapeur d'eau, et qui ne peuvent être utilisées pour l'air sec (mesure de perméation à l'eau tritiée, méthode électrolytique...). La perméance à la vapeur d'eau d'un film élémentaire de PET métallisé a été mesurée sur un perméamètre fonctionnant selon la méthode manométrique. Les résultats ont montré une assez faible dépendance en humidité de la perméance, bien plus faible que ce qui a pu être mesuré lors d'essais de vieillissement de PIV. Cet écart peut s'expliquer soit par une différence de comportement de matériau, selon que l'on étudie un film élémentaire de polymère métallisé ou une membrane multicouche de films métallisés, soit par un impact de la méthode de mesure, en mélange gazeux pour les vieillissements de PIV à pression atmosphérique ou en gaz pur pour la méthode manométrique, soit enfin par une dégradation progressive de l'enveloppe lorsqu'elle est soumise à une forte humidité, dégradation plus marquée pour les essais longue durée de vieillissement que pour les mesures au perméamètre qui ne durent que quelques jours.

Suite à tous ces constats expérimentaux, et dans l'optique d'améliorer la modélisation des transferts de masse dans les PIV, un modèle alternatif est proposé pour la perméation des gaz à travers les enveloppes barrières des PIV. Ce modèle purement formel, construit avec l'idée de rendre compte d'un couplage entre les transferts d'air sec et de vapeur d'eau, fait l'hypothèse que le débit massique est la somme d'un terme fonction du gradient de pression partielle, et d'un terme fonction du gradient de pression totale. Les paramètres du modèle ont été identifiés sur les données expérimentales issues du vieillissement de PIV en enceintes climatiques. Ces premiers résultats sont encourageants, montrant notamment un comportement vis-à-vis de l'humidité relative cohérent avec les données expérimentales.

Des simulations sont alors menées afin d'évaluer l'impact du choix de modèle pour la perméation de la vapeur d'eau à travers les enveloppes barrières. L'augmentation du contenu en eau d'un PIV en conditions climatiques constantes est évaluée à l'aide du modèle linéaire de sorption-diffusion et du modèle à double pression, et les valeurs calculées sont comparées. Les perméances utilisées conventionnellement dans les simulations basées sur le modèle linéaire de sorption-diffusion sont les valeurs identifiées à forte humidité ($\phi = 75$ ou 80 % HR). Pour ce type de condition, quelle que soit la température, les deux modèles donnent des résultats proches, avec un écart inférieur à 10 % pour des simulations réalisées sur 25 à 50 ans de vieillissement. En revanche à faible humidité relative, $\phi = 45$ ou 15 % HR, l'écart est très marqué : un facteur 3 à 7 apparaît, le modèle linéaire de sorption-diffusion surestimant largement le gain d'humidité. Lorsque la perméance utilisée est celle identifiée à la bonne humidité relative, on retombe sur des valeurs proches de celles obtenues avec le modèle à double pression (écart inférieur à 20 % pour une durée de vie de 25 ans). Ces résultats montrent l'intérêt du modèle à double pression : à partir d'un jeu de deux coefficients,

ce modèle est capable d'implémenter l'influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau. Les simulations faites selon deux températures différentes, et deux humidités relatives différentes par température, ont permis d'identifier différents jeux de coefficients selon la température. Les simulations ont montré une faible influence de la température d'identification sur les résultats obtenus lorsque l'humidité est élevée (les écarts maximum sont de l'ordre de 30 %). En revanche à faible humidité, l'utilisation de coefficients identifiés à une température différente engendre une erreur plus marquée, qui peut aller jusqu'à un facteur 2 pour les résultats présentés ici.

Ces résultats théoriques ouvrent la voie pour la mise en place d'une démarche expérimentale visant à évaluer la pertinence des hypothèses de modélisation utilisées dans le modèle à double pression, à savoir le couplage entre pression totale et pression partielle dans les phénomènes de perméation gazeuse étudiés. C'est cette démarche qui sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Ce chapitre présente plusieurs résultats expérimentaux, issus d'une démarche exploratoire visant à tester la pertinence du modèle à double pression présenté dans le chapitre précédent. Pour ce faire, des expériences inédites ont été menées, dans l'idée de mesurer l'influence de la pression totale sur la perméance apparente à la vapeur d'eau, à température et pression partielle de vapeur d'eau constantes. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées pour mesurer les débits de gaz avec deux méthodes différentes, le vieillissement de PIV entiers en enceinte climatique et la mesure de perméance apparente par méthode manométrique, afin d'augmenter la robustesse des résultats. Ces résultats permettront d'étudier le rôle du titre massique de vapeur d'eau, c'est-à-dire du rapport entre pression partielle de vapeur d'eau et pression totale, dans la perméation surfacique de la vapeur d'eau. L'influence des méthodes de mesure et des effets de bords sera également considérée.

6.1 Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale

6.1.1 Définition de la démarche expérimentale

6.1.1.1 Objectifs de la démarche exploratoire

Dans le chapitre précédent, un modèle alternatif a été proposé pour les transferts de masse à travers les enveloppes barrières multicouches des PIV, à base de films polymères métallisés. Les données expérimentales de la littérature ont permis d'avoir un très rapide aperçu de la pertinence de ce modèle. Néanmoins la nécessité de nouvelles expériences apparaît clairement comme une étape indispensable à l'évaluation de ce modèle à double pression. Ce modèle a été conçu dans l'idée de considérer les flux de gaz comme des transferts couplés, et donc de tenir compte à la fois de la quantité du gaz auquel on s'intéresse (par la pression partielle du gaz), et de la quantité totale de gaz (par la pression totale), pour quantifier le flux de chaque gaz. Il semble donc pertinent, pour tester ce modèle, de s'intéresser à l'influence de la pression totale sur le flux de chaque gaz, tous paramètres égaux par ailleurs.

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Cela conduit donc à réfléchir à des expériences, à l'échelle du panneau et à l'échelle de la membrane, qui permettraient de quantifier le flux d'un gaz particulier à travers une membrane barrière dans différentes configurations caractérisées par une même température et un même gradient de pression partielle du gaz considéré, mais avec différents gradients de pression totale.

6.1.1.2 Membrane étudiée

La membrane barrière étudiée, un complexe multicouche de films polymères aluminisés, est choisie par compromis entre la représentativité des échantillons testés – par rapport aux enveloppes barrières commerciales utilisées dans la fabrication de PIV – et la difficulté pratique lors de la mesure de la perméance à la vapeur d'eau. L'utilisation d'une membrane faiblement barrière, possédant peu de couches barrières (une ou deux couches) métallisées sur un faible épaisseur (moins de 50 nm), permet a priori de faciliter la mesure. En effet, la perméance sera plus élevée, donc le débit de gaz plus important et ainsi plus facile à détecter et mesurer. Les enveloppes les plus perméables sont également celles pour lesquelles la stabilisation est la plus rapide, puisque la solubilité et la diffusion sont accélérées. Les enveloppes barrières commerciales sont en revanche réalisées afin de maximiser les propriétés barrières, pour garantir une durée de vie maximale aux PIV. Les enveloppes multicouches actuellement les plus performantes contiennent trois films polymères métallisés sur une épaisseur de 100 nm environ (voir paragraphe 4.2, notamment les tableaux 4.5 et 4.6).

Le choix s'est donc porté sur une configuration intermédiaire, contenant deux films barrières pour reproduire l'effet de sandwich des enveloppes multicouches sans avoir des propriétés barrières extrêmes. L'épaisseur de métallisation des films polymères aluminisés a été fixée à 80 nm, suffisamment élevée pour être représentative de la morphologie des couches métalliques des enveloppes barrières commerciales, notamment en terme de nombre et de taille des micro-défauts, qui jouent un rôle majeur dans la perméation gazeuse comme il en a été discuté dans la section 3.4.3. La membrane est donc formée de deux couches de PET de 12 μm aluminisées sur 80 nm, assemblées par collage face métallisée contre face métallisée, à l'aide d'un film de colle à base de polyuréthane. Ce biplec est recouvert d'une couche de PE de 50 μm , servant de couche de scellage, assemblée au biplec par collage (même type de colle à base de polyuréthane). La figure 6.1 représente la membrane en question, que l'on nommera MF8 par la suite.

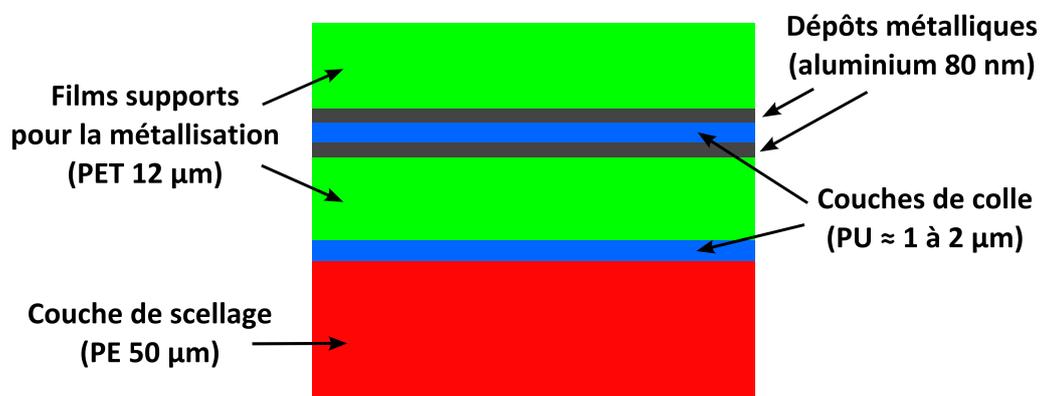


FIGURE 6.1 – Constitution de la membrane MF8 étudiée dans ce chapitre (les épaisseurs ne sont pas à l'échelle pour une meilleure lisibilité)

6.1 Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale

Le film de PET métallisé utilisé pour la fabrication de cette membrane multicouche a une structure analogue à celle du film M1F80 présenté dans la section 5.2.3. La perméance surfacique à la vapeur d'eau de ce film avait été mesurée en fonction de l'humidité relative, à $T = 40$ °C, entre $\phi = 40$ et 90 % HR. Les valeurs obtenues étaient de l'ordre de 3×10^{-13} kg/(m²·s·Pa). D'après la loi de la stratification idéale (voir section 3.4.2), un multicouche contenant n films élémentaires identiques de perméance Π_{elem} a une perméance apparente $\Pi_{app} = \Pi_{elem}/n$. La membrane multicouche étudiée contenant deux films métallisés, on s'attend à mesurer une perméance de l'ordre de $1,5 \times 10^{-13}$ kg/(m²·s·Pa) pour une température proche de $T = 40$ °C.

6.1.1.3 Plan expérimental

L'objectif initial de cette démarche exploratoire était de comparer les perméances apparentes à l'air sec et à la vapeur d'eau de différentes configurations, caractérisées par une température et une pression partielle constantes, mais à pression totale variable. La vapeur d'eau est beaucoup plus facile à étudier que l'air sec compte tenu des débits bien plus importants, et elle joue un rôle majeur dans les phénomènes de vieillissement. C'est donc en premier lieu sur ce gaz que l'étude est focalisée. On cherche donc à définir un plan expérimental contenant plusieurs conditions ayant température et humidité relative fixées (et donc à pression partielle de vapeur d'eau fixée), mais avec une pression totale variable, dans la gamme la plus étendue possible.

Là encore un compromis a dû être trouvé pour la température et l'humidité des conditions expérimentales, entre des sollicitations modérées et des sollicitations importantes. Les conditions modérées sont plus représentatives des conditions réelles de fonctionnement, mais elles génèrent des débits faibles et donc difficiles à mesurer. La précision des appareils doit être élevée et les temps de mesures sont allongés pour ce type de conditions expérimentales. A contrario, des fortes sollicitations en température et en humidité sont plus éloignées des conditions réelles, et sont également susceptibles d'endommager les matériaux. Mais elles permettent de raccourcir les durées de mesure, et de limiter les exigences sur les appareils de mesures. Une température inférieure à $T = 60$ °C permet de se prémunir d'un endommagement des polymères constituant la membrane multicouche. Une humidité inférieure à $\phi = 90$ % HR est également requise, afin de se prémunir de condensations éventuelles, et de garantir qu'on ne subit pas d'effets liés à la saturation en vapeur d'eau, notamment la corrosion des dépôts métalliques.

Le choix du couple température / humidité se porte donc sur les valeurs $T = 48$ °C et $\phi = 65$ % HR. La pression partielle de vapeur d'eau correspondant est $p_{vap} = 72,7$ mbar (pour une pression de saturation $p_{sat} = 111,8$ mbar). Le plan expérimental prévoit différentes pressions totales, correspondant à des pressions partielles d'air sec allant de 0 (vapeur d'eau comme gaz pur) à une valeur correspondant à une pression totale égale à la pression atmosphérique. Les valeurs des configurations prévues sont reportées dans le tableau 6.1.

La perméance apparente s'écrit d'après le modèle à double pression : $\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$. Les résultats expérimentaux présentés précédemment ont montré que la perméance apparente à la vapeur d'eau augmente lorsque l'humidité relative augmente, à température constante et à pression atmosphérique, c'est-à-dire lorsque Δp_{vap} augmente à Δp_{tot} constant. Pour que le modèle soit cohérent avec les observations, il faut que $\Pi_{vap,app}$ augmente lorsque $\frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$ diminue. Puisque ces deux grandeurs sont positives, le terme $K_{2,vap}$

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Condition	T [°C]	ϕ [% HR]	p_{sat} [mbar]	p_{vap} [mbar]	p_{air} [mbar]	p_{tot} [mbar]	Titre molaire de vapeur d'eau X_{vap} [%]
1	48	65	111,8	72,7	0	72,7	100
2	48	65	111,8	72,7	167,3	240	30,3
3	48	65	111,8	72,7	940,3	1013	7,2

TABLE 6.1 – Plan expérimental

doit être négatif, et le terme $K_{1,vap}$ positif et supérieur à $K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$. On a donc $K_{1,vap} > 0$ et $K_{2,vap} < 0$. Si le modèle à double pression est juste, le plan expérimental devrait montrer que la perméance apparente est une fonction linéairement décroissante de la pression totale, lorsque la température T et la différence de pression partielle de vapeur d'eau Δp_{vap} sont fixées.

6.1.2 Méthodes

6.1.2.1 DeltaPerm en configuration air humide

Le Deltaperm présenté au paragraphe 5.2.2 a été adapté pour réaliser les mesures prévues par ce plan expérimental. Deux modifications sont nécessaires pour ce type de mesure à partir de la configuration originale en pure vapeur d'eau. La première concerne la chambre amont, dans laquelle le mélange vapeur d'eau + air sec doit être établi avec les pressions partielles requises. La deuxième concerne la chambre aval, dans laquelle on cherche à mesurer les variations de pression partielle de vapeur d'eau et d'air sec, afin de calculer les perméances à ces deux gaz. Une cellule du Deltaperm après modification pour la mesure en air humide est représentée sur la figure 6.2.

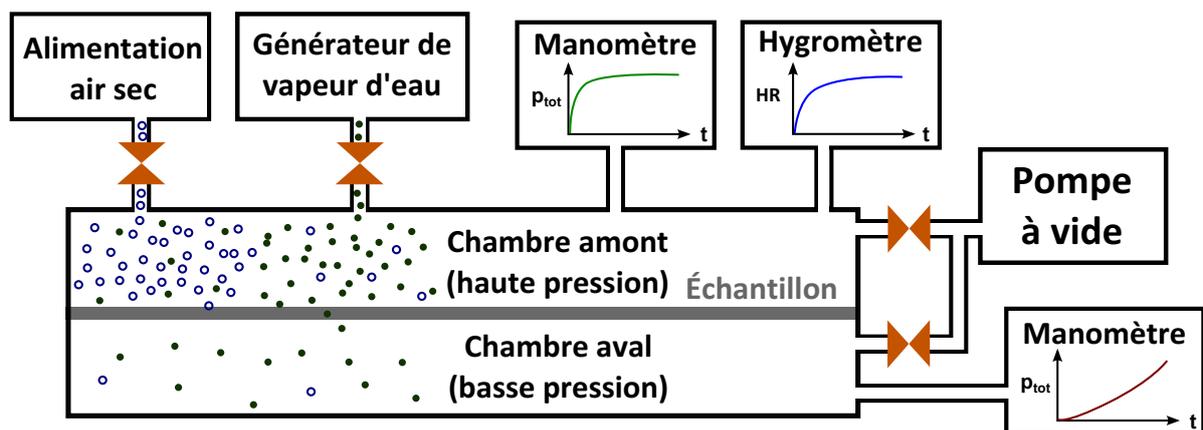


FIGURE 6.2 – Cellule du Deltaperm modifiée pour des mesures de perméation en air humide

Concernant la chambre amont, l'appareil est conçu à la base pour permettre l'adjonction d'un gaz supplémentaire. En plus du générateur de vapeur d'eau connecté à la chambre amont, une autre entrée avec une vanne asservie est prévue pour raccorder une bonbonne de gaz sous pression. Une bonbonne d'air sec est donc ajoutée, et le logiciel de contrôle du DeltaPerm a été modifié pour pouvoir fixer une consigne qui soit un mélange d'air sec et de vapeur d'eau en chambre amont. La pression de vapeur d'eau, qui était régulée par le manomètre dans la configuration initiale (puisque la pression partielle de vapeur d'eau et

6.1 Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale

la pression totale étaient égales), est régulée dans la version modifiée par deux hygromètres de type capacitifs dans la chambre amont. Le manomètre est conservé, il sert à mesurer la pression totale p_{tot} , à partir de laquelle la pression partielle d'air sec p_{air} est calculée par différence avec la pression partielle de vapeur d'eau p_{vap} . On a ainsi accès à la mesure des deux pressions partielles, et une fois la chambre amont évacuée, elle peut être remplie de chacun des deux gaz jusqu'aux pressions désirées.

La précision des hygromètres utilisés est légèrement moins bonne que celle des manomètres, elle est de l'ordre de ± 2 % HR entre $\phi = 10$ et 90 % HR. L'incertitude des manomètres est plus basse, de l'ordre de 0,5 % de la valeur mesurée. L'incertitude sur la mesure de pression de vapeur d'eau et l'incertitude sur la mesure de pression totale sont néanmoins satisfaisantes pour assurer une mesure correcte de la pression partielle d'air sec compte tenu des valeurs du tableau 6.1. Seule la condition 1 poserait problème si l'on cherchait à avoir une pression vapeur d'eau très proche de la pression totale, avec une très faible pression d'air sec (c'est-à-dire un titre molaire de vapeur d'eau proche de 100 %). On ne pourrait dans ce cas pas garantir une précision importante, puisque l'ordre de grandeur de la valeur mesurée (pression partielle d'air sec) serait de l'ordre de l'incertitude de la mesure sur la pression de vapeur d'eau, c'est-à-dire quelques mbar. C'est pourquoi on se fixe la condition $p_{vap} = p_{sat}$, ainsi seul le manomètre est utilisé pour cette condition.

La question de la mesure des pressions dans la chambre aval est beaucoup plus problématique. En effet, les enveloppes barrières sont caractérisées par des valeurs de débits massiques d'air sec (ATR) deux à quatre ordres de grandeur inférieurs aux débits de vapeur d'eau dans les conditions expérimentales courantes ($WVTR$) d'après les résultats présentés au paragraphe 4.2 (voir notamment les tableaux 4.5 et 4.6). Ainsi la pression partielle d'air sec en chambre aval représenterait pour les conditions prévues moins de 1 % de la pression totale. Son calcul par différence entre une mesure de pression totale et une mesure de pression partielle de vapeur d'eau ne serait pas satisfaisant, compte tenu des incertitudes de l'ordre de la valeur à mesurer. Ce point souligne l'intérêt des essais de vieillissements de PIV entiers avec mesure des gains de masse et des gains de pression, car dans les PIV la pression partielle de vapeur d'eau est loin de représenter plus de 99 % de la pression totale. Il est donc possible de différencier les quantités d'eau et d'air sec avec une incertitude satisfaisante, a fortiori par deux méthodes de mesure indépendantes (mesure des gains de masse par pesée et des gains de pression par la méthode du décollement de membrane).

La solution adoptée, compte tenu des contraintes liées à l'adaptation d'un appareil existant, a été de se focaliser sur l'étude de la perméance à la vapeur d'eau. Le flux massique d'air sec représente une proportion très faible du flux total dans les conditions usuelles de mesure, a fortiori ici pour une humidité et une température relativement élevées. Il est donc raisonnable de poser l'hypothèse suivante : le flux total de gaz à travers l'échantillon est uniquement constitué de vapeur d'eau. La variation de pression totale et la variation de pression de vapeur d'eau sont ainsi égales. La chambre aval ne subit donc aucune modification, la mesure de la pression totale donne directement la pression partielle de vapeur d'eau, et à partir de la variation on peut calculer le débit massique à travers l'échantillon ($WVTR$). Cela revient à poser l'hypothèse que le débit d'air sec est négligeable devant le débit de vapeur d'eau.

6.1.2.2 Vieillissement de PIV en enceintes climatiques à vide

L'objectif de ces essais est de consolider les tendances observées sur les mesures directes de perméances sur les échantillons. Ces essais ont été conçus de manière analogue aux essais de vieillissement présentés dans la section 4.2 du chapitre 4. Le principe est donc de placer des PIV de différentes tailles dans des conditions climatiques contrôlées, et de mesurer régulièrement les gains de masse et de pression sur ces PIV pour ensuite calculer les perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec. Trois tailles différentes de PIV sont choisies, afin de séparer les effets surfaciques des effets linéiques : $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$ et $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$. Trois spécimens correspondant à ces trois tailles de panneaux sont visibles que la figure 6.3.



FIGURE 6.3 – PIV ayant la membrane MF8 comme enveloppe utilisés pour les essais de vieillissement en enceinte climatique (taille des panneaux : $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$ et $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$)

La condition 3 correspondant à des conditions atmosphériques, ces essais ont pu être réalisés dans une enceinte climatique classique, permettant de fixer température et humidité à pression atmosphérique, disponible au sein d'un laboratoire de EDF R&D. Une telle enceinte climatique, contenant plusieurs PIV en cours de vieillissement, est visible sur la figure 6.4. Pour les conditions 1 et 2 en revanche, l'enceinte nécessaire doit pouvoir réguler à la fois température, humidité et pression totale : il s'agit d'une enceinte climatique à vide. Une telle enceinte a pu être mobilisée au sein du Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) pour réaliser la série de mesures.

Une fois les enceintes de vieillissement mobilisées, reste la question de la mesure. Malheureusement nous ne disposons pas d'une enceinte à vide ayant des caractéristiques compatibles avec la mesure de pression interne des PIV par méthode du décollement de membrane. Là encore, compte tenu des moyens, les essais se sont focalisés sur la mesure de la perméance massique totale, par mesure des gains de masse des PIV, qui sera assimilée à la perméance à la vapeur d'eau. Dans le chapitre précédent nous avons montré que considérer la prise de masse comme étant uniquement due à la vapeur d'eau peut conduire à une erreur non négligeable sur l'estimation de la perméance, l'erreur étant sensible pour des conditions sèches, mais négligeable pour des conditions humides. Compte tenu de l'humidité importante ici à $\phi = 65 \text{ \% HR}$, cette approximation est jugée valable pour ce cas précis.



FIGURE 6.4 – Intérieur d’une enceinte climatique prête pour une séquence de vieillissement de PIV, avec différents panneaux sont disposés sur plusieurs niveaux

La pesée régulière des PIV est donc utilisée pour mesurer à intervalles réguliers les gains de masse, et en déduire le débit total de vapeur d’eau en identifiant la vitesse moyenne de prise de masse. Le débit total divisé par la surface totale donne le débit pseudo-surfacique (qui intègre éventuellement le débit linéique de la tranche), et lorsqu’on représente graphiquement les valeurs en fonction du rapport périmètre / surface, on distingue le débit surfacique réel du débit linéique dû aux tranches.

6.2 Résultats expérimentaux

6.2.1 Mesures DeltaPerm en air humide

6.2.1.1 Perméance apparente en fonction de la pression totale

Dans cette section, deux échantillons de la membrane multicouche MF8 présentée en début de chapitre sont étudiés, nommés « MF8-A » et « MF8-B ». La perméance apparente à la vapeur d’eau de ces deux échantillons a été mesurée sur le Deltaperm en configuration air humide, selon le plan expérimental présenté précédemment. Les mesures ont été réalisées sur des durées de 7 à 8 jours par condition expérimentale, après séchage complet des échantillons. Pour la condition 1, en vapeur d’eau pure, deux mesures successives ont été réalisées. Les perméances obtenues sont représentées sur la figure 6.5.

L’allure générale est bien celle attendue : la perméance de la vapeur d’eau est une fonction décroissante de la pression totale, à température et différence de pression partielle de vapeur d’eau fixées, les signes attendus pour les coefficients sont bien respectés : $K_{1,vap} > 0$ et $K_{2,vap} < 0$. Mais ce résultat a priori satisfaisant doit être modéré par plusieurs remarques importantes.

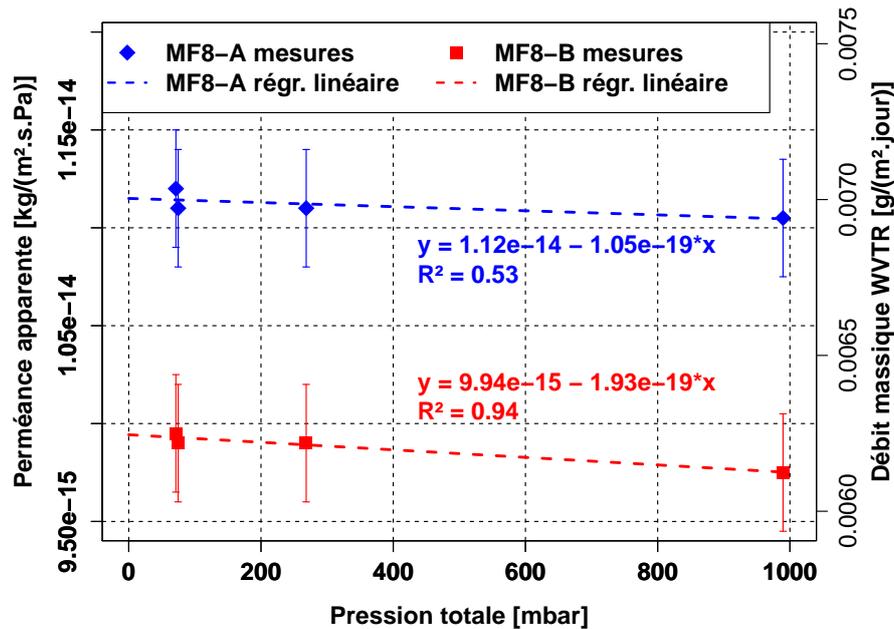


FIGURE 6.5 – Perméance apparente des échantillons MF8-A et MF8-B (membrane multicouche contenant deux films PET M1F80) en fonction de la pression totale, pour $T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\text{ \% HR}$, mesures effectuées sur le Deltaperm en configuration air humide

La première observation concerne les valeurs de perméance mesurées : de l'ordre de $10^{-14}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ pour $T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\text{ \% HR}$. C'est environ 15 fois plus faible que la valeur attendue, $1,5 \times 10^{-13}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, calculée à partir de la perméance mesurée à $T = 40\text{ °C}$ sur un film métallisé élémentaire PETM1F80 analogue à celui à partir duquel ce multicouche a été fabriqué. Cet écart montre qu'il s'agit ici d'une membrane barrière de grande qualité, sur laquelle la métallisation des films et le procédé de collage semblent particulièrement réussis. Ce qui serait considéré comme un avantage important d'un point de vue industriel et commercial aura plutôt tendance à nous pénaliser ici, puisqu'avec de bonnes propriétés barrières et une perméance aussi faible, les temps de mesure sont augmentés, et la marge entre valeur mesurée et précision des appareils de mesure diminue. Cette valeur est proche de celle identifiée sur le film MF2 des essais présentés par Schwab *et al.* [16] pour des conditions climatiques similaires : pour $T = 45\text{ °C}$ et $\phi = 75\text{ \% HR}$, et une pression partielle $p_{vap} = 72\text{ mbar}$ quasiment identique à notre essai, la perméance surfacique identifiée est égale à $1,6 \times 10^{-14}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ (voir tableau B.2). On s'attend donc pour l'enveloppe étudiée ici à trouver des propriétés proches de celles identifiées sur cette membrane MF2, qui est comme nos échantillons MF8 une membrane multicouche contenant deux films PET métallisés et une couche de scellage en PE, et qui a une perméance apparente à la vapeur d'eau proche de celle mesurée sur les échantillons de membrane MF8. Il est donc probable que les coefficients du modèle à double pression qui caractérisent la propriété barrière de l'enveloppe soient proches pour ces deux membranes.

La seconde observation est la très faible influence de la pression totale sur la perméance apparente mesurée. Les amplitudes des valeurs mesurées, entre la condition 1 et la condition 3, représentent respectivement $1,5 \times 10^{-16}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ et $2 \times 10^{-16}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ pour les échantillons MF8-A et MF8-B, soit entre 1,3 et 2 % des valeurs mesurées. L'incertitude due à l'exploitation des données pour identifier les perméances est du même ordre de grandeur, de l'ordre de $3 \times 10^{-16}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ (elle correspond aux barres d'erreur sur la figure 6.5). Le bruit de fond, qui provient des éventuelles fuites au niveau des joints de l'appareil, et de

la somme des dégazages, est également dans cette gamme de valeur : la valeur utilisée est $1,6 \times 10^{-16} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. Enfin, le capteur de pression situé dans la chambre aval, un manomètre de type capacitif, donne une mesure avec une incertitude de 0,5 %. Il faut donc traiter ces données avec beaucoup de prudence, puisqu'il n'est pas du tout évident de dire si l'influence constatée de la pression totale relève d'un phénomène physique ou simplement d'un biais lié à la mesure.

6.2.1.2 Coefficients du modèle à double pression

Malgré les avertissements précédents, il est possible d'identifier les coefficients du modèle à double pression pour chacun des échantillons testés. Une régression linéaire est conduite indépendamment pour l'échantillon MF8-A et pour l'échantillon MF8-B, elle conduit aux coefficients listés dans le tableau 6.2.

Échantillon	$K_{1,vap}$ [kg/(m ² ·s·Pa)]	$K_{2,vap}$ [kg/(m ² ·s·Pa)]
MF8-A	$1,12 \times 10^{-14}$	$-7,65 \times 10^{-18}$
MF8-B	$9,94 \times 10^{-15}$	$-1,40 \times 10^{-17}$

TABLE 6.2 – Coefficients du modèle à double pression pour la perméation surfacique à la vapeur d'eau des échantillons MF8-A et MF8-B

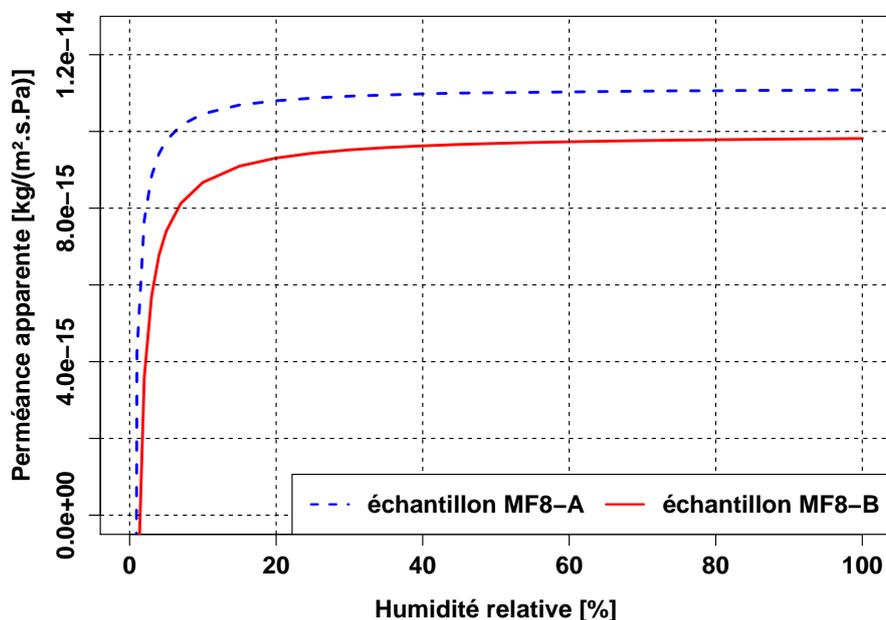


FIGURE 6.6 – Perméance apparente des échantillons MF8-A et MF8-B extrapolée par le modèle DP, à pression atmosphérique et pour $T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de l'humidité relative

À partir de ces coefficients, le modèle à double pression permet d'extrapoler la perméance apparente à la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative, à pression atmosphérique et pour $T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$. La figure 6.6 donne les valeurs prévues par le modèle DP utilisant les coefficients identifiés sur les échantillon sMF8-A et MF8-B. Compte-tenu de la faible pente sur la figure 6.5, le rapport $K_{2,vap}/K_{1,vap}$ est très faible, et l'influence de l'humidité est faible dès

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

que $\phi > 20$ % HR. Il y a trois ordres de grandeur entre les coefficients $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ identifiés à partir de ces données expérimentales, alors que pour les données étudiées dans le chapitre précédent, seuls deux ordres de grandeur séparent $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ (voir tableaux C.2 et C.3). C'est ce qui explique les différences d'allures entre les courbes présentées ici, quasiment plates pour $\phi > 20$ % HR, et les courbes du chapitre précédent, pour lesquelles le changement de courbure est plus progressif lorsque l'humidité relative augmente.

En perspective de ces mesures, il serait intéressant de réaliser des mesures de perméances dans des conditions climatiques proches, mais à température et pression totale constantes, en ne faisant varier que la pression partielle de vapeur d'eau (c'est-à-dire l'humidité relative). Ces mesures permettraient d'identifier un nouveau jeu de coefficients $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ pour le modèle à double pression, de manière analogue à ce qui a été réalisé dans le paragraphe 5.3.3.2, et ces coefficients identifiés par une méthode différentes pourraient être comparés à ceux identifiés ici afin d'évaluer la pertinence de ce formalisme.

6.2.2 Vieillessement de PIV en enceintes climatiques

Compte-tenu des difficultés à utiliser l'enceinte climatique à vide, et du peu de temps disponible pour nos essais (deux mois seulement), seule la condition 2 a pu être réalisée dans cette enceinte. Le plan expérimental pour cette méthode est donc réduit aux conditions 2 et 3, réalisées indépendamment dans deux enceintes différentes et en deux lieux distincts. Les essais pour la condition 2 se sont déroulés au laboratoire national de métrologie et d'essai (LNE) à Trappes, et pour la conditions 3 au sein du département matériaux et mécanique des composants (MMC) de EDF R&D (site des Renardières), et plus précisément au laboratoire de caractérisation thermo-hydrique des matériaux (CTHM). Comme indiqué précédemment, des PIV de tailles différentes ont été testés simultanément, afin de séparer les effets de surfaces des effets de tranches. Plusieurs échantillons de chaque taille de PIV ont été utilisés pour chaque condition climatique, trois ou quatre selon le couple condition / taille, afin d'obtenir une estimation de la dispersion des résultats et de se prémunir contre la dégradation prématurée de certains panneaux. Le tableau D.1 (en Annexe D) liste les panneaux testés, par condition d'essai et par taille.

Il faut noter ici que le périmètre P , l'aire de perméation A (correspondant aux deux faces du PIV) et le rapport P/A des différents panneaux ne correspond pas à la valeur exacte calculée en prenant un PIV idéal de côté exactement égal à 20, 35, ou 50 cm, mais sont issues des mesures sur les panneaux réels. Pour ces panneaux, la superficie de l'enveloppe et le périmètre total à prendre en compte sont supérieurs aux valeurs idéales, puisque la soudure n'est pas réalisée exactement au bord du bloc que constitue le matériau de cœur : une marge de quelques millimètres ou centimètres est prise au moment de la soudure de l'enveloppe. La taille réelle des panneaux est donc légèrement plus grande que leur taille théorique (voir les tailles réelles reportées dans le tableau D.1 en Annexe).

6.2.2.1 Condition 3 : pression atmosphérique

Le vieillissement de plusieurs spécimens de PIV a été réalisé pendant 123 jours dans une enceinte climatique classique régulée selon la condition 3, à pression atmosphérique. Les gains de masse pseudo-surfaciques représentés sur la figure 6.7 sont calculés par différence entre la pesée à l'instant t_n et la pesée initiale à l'instant t_0 , le tout normé par la surface totale de l'enveloppe (comprenant les deux faces des PIV). Ces gains de masse pseudo-surfaciques

comprennent les éventuels gains de masse dus à la tranche, cet aspect sera analysé plus bas. La précision de la balance utilisée pour les pesées est 0,1 g.

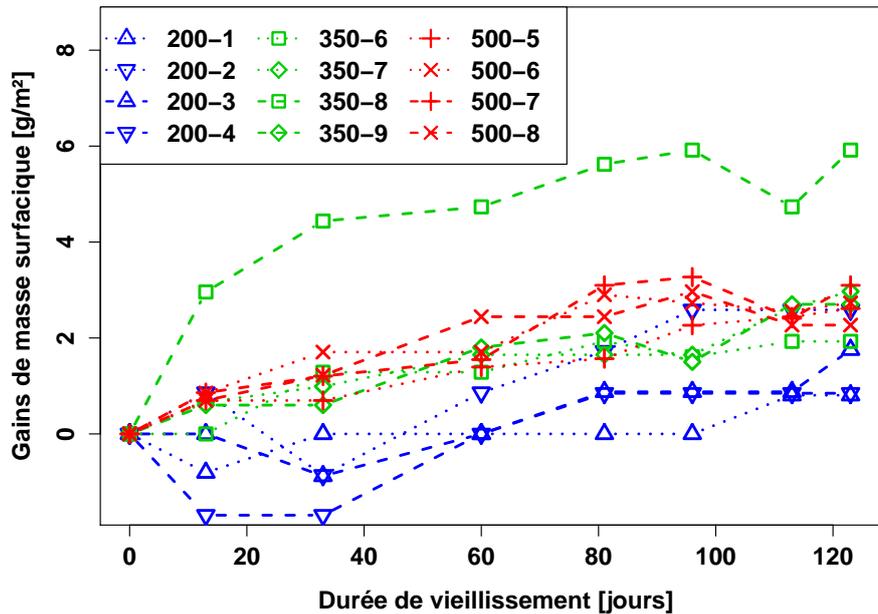


FIGURE 6.7 – Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 65\text{ \% HR}$, $p_{tot} = p_{atm}$)

Trois premières observations peuvent être faites sur ce graphique :

1. La dispersion des évolutions des masses, quelle que soit la taille de panneau, est très forte, une étape de prise de moyenne sera donc probablement nécessaire pour pouvoir interpréter les mesures.
2. On peut repérer un PIV défaillant : pour le panneau de taille $35 \times 35 \times 1\text{ cm}^3$ et de référence 350-8, le gain de masse pseudo-surfacique est bien plus élevé que pour les autres panneaux dès la deuxième pesée, ce qui laisse supposer que l'enveloppe de ce PIV a été dégradée prématurément (enveloppe percée, délamination...). L'évolution semble par contre se poursuivre à un rythme similaire aux autres panneaux à partir de la troisième pesée.
3. Les panneaux de plus petite taille ($20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$) montrent une évolution peu physique lors du début du vieillissement, puisque leur masse passe au moins une fois par une valeur inférieure à la pesée initiale pour chaque individu, tandis que pour les autres tailles de panneau ce phénomène n'est pas observé. On s'attend à une croissance monotone de la masse par perméation de la vapeur d'eau à travers l'enveloppe, puisque la pression et l'humidité internes doivent augmenter pour rétablir l'équilibre avec l'ambiance extérieure.

Un zoom sur ces valeurs de gains de masse (hors PIV 350-8 défectueux et valeurs négatives des panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$) est réalisé sur la figure 6.8.

Pour chaque panneau, on peut attribuer pour chaque mesure à l'instant t_n une valeur moyenne du gain de masse journalier, en considérant uniquement les $n + 1$ points de mesures entre t_0 et t_n et en identifiant la pente de la droite moyenne la plus proche du nuage de points. Plus la durée de mesure considérée est longue, c'est-à-dire plus t_n est grand, plus

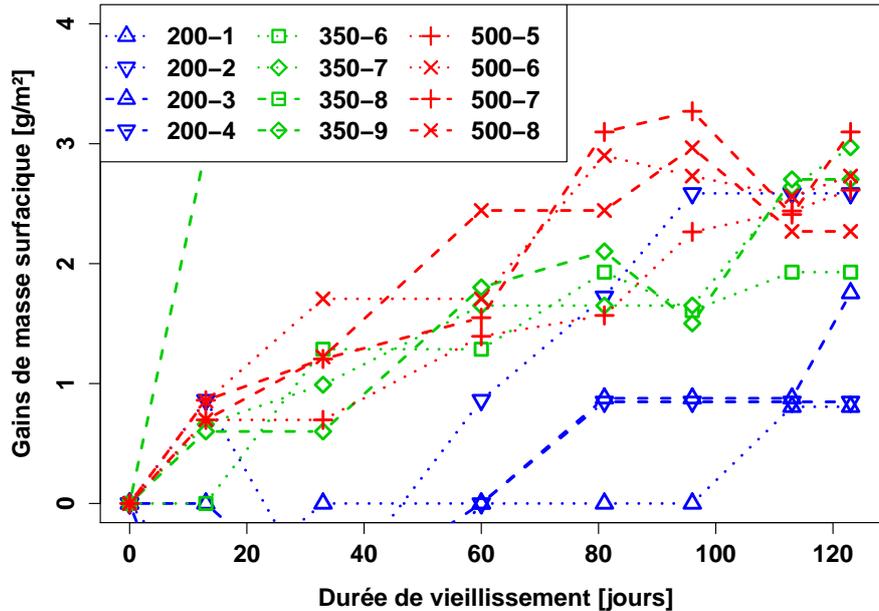


FIGURE 6.8 – Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 65\text{ \% HR}$, $p_{tot} = p_{atm}$), fenêtre zoomée

le nombre de points utilisés pour l'identification est grand, et la valeur doit tendre asymptotiquement vers une valeur moyenne stable lorsque la durée de mesure est suffisante.

La figure 6.9 représente les débits pseudo-surfaciques $WVTR_{tot}/A$ calculés à partir des gains de masse journaliers identifiés avec la méthode décrite ci-dessus. La valeur représentée pour l'instant t_n correspond donc à la valeur identifiée en ne prenant que les points de mesures aux instants $t \leq t_n$. Sur l'échelle de droite de cette figure, on peut lire la valeur de la perméance pseudo-surfacique apparente, obtenue simplement en divisant le débit par la différence de pression partielle de vapeur d'eau (identique pour toutes les mesures).

Les valeurs retenues pour la perméance pseudo-surfacique apparente $\Pi_{vap,app}$ de chacun des PIV sont celles calculées en prenant tous les points sur l'ensemble de la période de vieillissement en enceinte climatique, soit les valeurs correspondant aux derniers points de mesure sur la figure 6.9. Une moyenne a été calculée pour chaque taille de panneau. Pour la taille $35 \times 35 \times 1\text{ cm}^3$, le panneau 350-8 a montré une augmentation de masse beaucoup plus rapide que pour l'ensemble des autres panneaux comme relevé précédemment (voir figure 6.7), et la perméance identifiée est clairement supérieure aux autres valeurs. On se trouve à l'évidence devant un panneau percé, que l'on exclut par la suite pour le calcul des valeurs moyennes. Les perméances identifiées pour chaque panneau, et les valeurs moyennées par taille de panneau, sont représentées sur la figure 6.10 en fonction de P/A (rapport périmètre / surface), et la droite de régression des valeurs moyennées par taille de panneau a également été représentée.

Pour chaque mesure individuelle, les barres d'incertitude représentées sont calculées en tenant compte de la précision de la balance, de la surface totale de perméation, de la durée totale de mesure et de l'écart de pression partielle. L'incertitude est plus faible pour les panneaux les plus grands, puisque le gain de masse mesuré est d'autant plus élevé, ce qui augmente la marge entre valeur mesurée et précision de la mesure. Dans le cas présenté ici, la précision de 0,1 g correspond par exemple à une incertitude de $1,1 \times 10^{-14}\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$, mais pour les panneaux de taille $50 \times 50 \times 1\text{ cm}^3$, elle

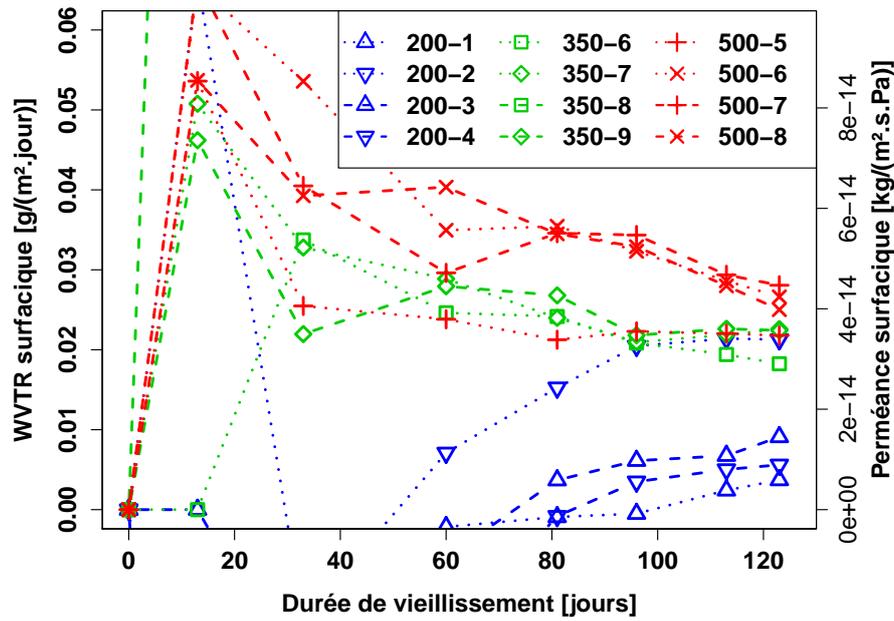


FIGURE 6.9 – Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau $WVTR_{tot}/A$ et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$)

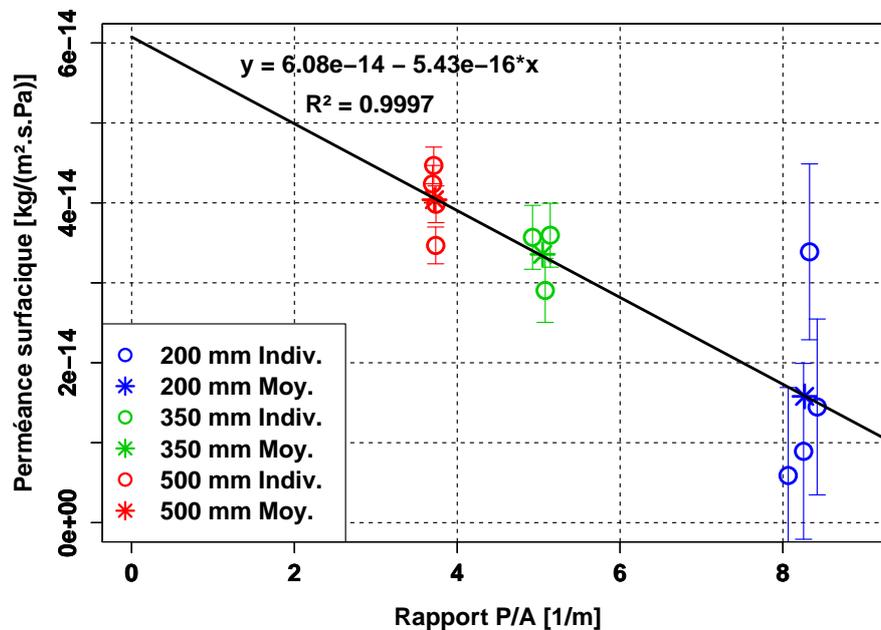


FIGURE 6.10 – Perméances pseudo-surfaciques à la vapeur d'eau de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$)

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

est égale à $2,3 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. De ce fait, la dispersion des résultats augmente lorsque la taille de panneau diminue, ce que l'on observe très bien sur la figure 6.10.

Le débit pseudo-surfacique de vapeur d'eau, calculé par $WVTR_{tot}/A$, décroît lorsque la taille des panneaux diminue, mais elle est censée évoluer dans le sens inverse si le débit linéique $WVTR_{lin}$ à travers la tranche est positif. Si ces mesures sont fiables, l'évolution de $WVTR_{tot}/A$ en fonction de P/A ne peut s'expliquer que de deux manières :

1. Le débit linéique de vapeur d'eau à travers la tranche $WVTR_{lin}$ est très faible ou nul, et le débit surfacique réel à travers les faces $WVTR_{surf}$ est plus faible sur les panneaux les plus petits.
2. Le débit surfacique réel à travers les faces $WVTR_{surf}$ ne varie pas avec la taille de panneau, et le débit linéique à travers la tranche $WVTR_{lin}$ est négatif, ce qui signifie que la vapeur d'eau se déplace de l'intérieur vers l'extérieur du panneau à travers la tranche.

Aucune de ces deux explications ne semble en réalité satisfaisante. Dans le premier cas, la réduction de $WVTR_{surf}$ avec des panneaux plus petits pourrait s'expliquer par un échantillonnage différent de la distribution des micro-défauts dans les couches de dépôt métallique de l'enveloppe. Mais l'observation attendue serait plus une augmentation de la dispersion des $WVTR_{surf}$ mesurés, puisque l'on s'écarte d'une distribution uniforme de micro-défauts, et donc de la valeur asymptotique de $WVTR_{surf}$ obtenue pour une surface d'enveloppe suffisamment grande. Un échantillonnage différent des défauts pourrait se traduire par une densité plus forte ou plus faible de défauts, non représentatif de la distribution moyenne. Mais dans ce cas, il n'y a pas de raison que la déviation se fasse uniquement dans un sens (débit plus faible lorsque la taille de panneau diminue, comme constaté ici), elle devrait se produire aléatoirement dans un sens ou l'autre.

Dans le second cas, une inversion de débit semble extrêmement peu probable, puisque la pression partielle de vapeur d'eau et la pression totale sont plus élevées dans le milieu extérieur que dans le milieu intérieur. Le système est en déséquilibre de pression, et les débits de gaz se font dans une direction qui tend à rapprocher le système de l'équilibre. Le flux de gaz est donc sensé transporter le gaz depuis les hautes pressions vers les basses pressions, comme on le mesure systématiquement pour la perméation à travers les enveloppes barrières des PIV.

Une explication plus probable serait de considérer un biais réalisé sur les premières pesées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, en raison notamment de la forte incertitude de mesure (la valeur maximale du gain de masse en valeur absolue est 0,3 g, ce qui correspond à seulement trois fois la sensibilité de la balance). Si l'on exclut ces panneaux, alors l'écart entre les valeurs pour les panneaux de taille $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$ ou $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ est considérablement réduit, et peut être attribué uniquement à la dispersion des défauts et donc des perméances sur les différents panneaux. Le débit à travers la tranche $WVTR_{lin}$ est alors nul, et la perméance surfacique apparente se calcule directement à partir du débit total : $\Pi_{vap,app} = WVTR_{tot}/(A \times \Delta p_{vap})$. Dans ce cas, la valeur retenue pour la condition 3 peut être la moyenne des panneaux de taille $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$ ou $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$, soit $\Pi_{vap,app} = 3,7 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$.

6.2.2.2 Correction des données correspondant aux petits panneaux pour la condition 3

On peut néanmoins chercher à réintégrer les mesures sur les petits panneaux, en observant que les valeurs aberrantes des gains de masse (diminution de la masse totale) s'observent majoritairement avant la troisième pesée ($t = 33$ jours), tandis qu'au delà l'évolution est plausible (les gains de masse redeviennent positifs). Il y aurait donc un problème sur les deux ou trois premières pesées, qui semble disparaître ensuite. L'analyse menée pour l'ensemble des données est donc refaite en ne prenant les données qu'à partir de $t = 33$ jours (cette pesée correspondant à t_0 , les mesures sont décalées dans le temps sur les graphiques qui suivent par rapport aux graphiques précédents). La masse initiale prise en compte est la valeur la plus basse mesurée, qui correspond à la troisième pesée (à $t = 33$ jours) pour tous les PIV, sauf pour le panneau 200-1 pour lequel on prend la deuxième pesée (à $t = 13$ jours).

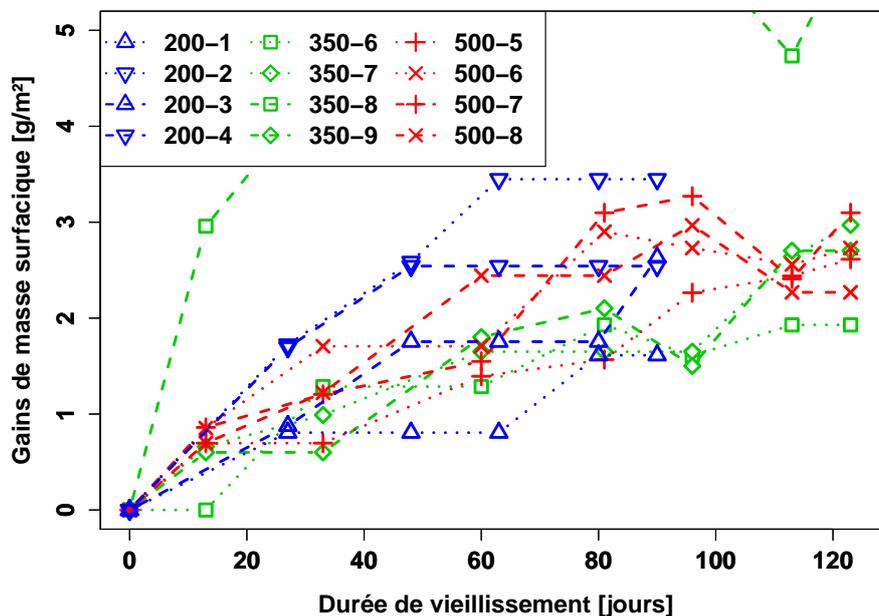


FIGURE 6.11 – Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48^\circ\text{C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$), avec données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ (décalage de l'origine)

Les données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ sont représentées sur la figure 6.11, où ont également été reportées les données originales des autres panneaux afin de comparer l'évolution. On constate que les taux de gain de masse surfacique sont maintenant beaucoup plus cohérents avec ceux des autres panneaux.

Les débits pseudo-surfaciques $WVTR_{tot}/A$ sont recalculés pour les petits panneaux à partir des données modifiées avec la méthode utilisée précédemment. Ces nouveaux résultats sont représentés sur la figure 6.12, où ont également été reportées les données originales des autres panneaux de plus grande taille. On constate également que la cohérence est meilleure pour les petits panneaux après correction des données. Leur perméance pseudo-surfacique moyenne semble converger vers une valeur légèrement supérieure à celle des panneaux de plus grande taille.

Cette tendance se confirme sur la figure 6.13, qui représente les valeurs finales des débits et perméances pseudo-surfaciques de l'ensemble des panneaux, ainsi que les moyennes par taille, en fonction de P/A (rapport périmètre / surface). Les barres d'incertitude ont été cal-

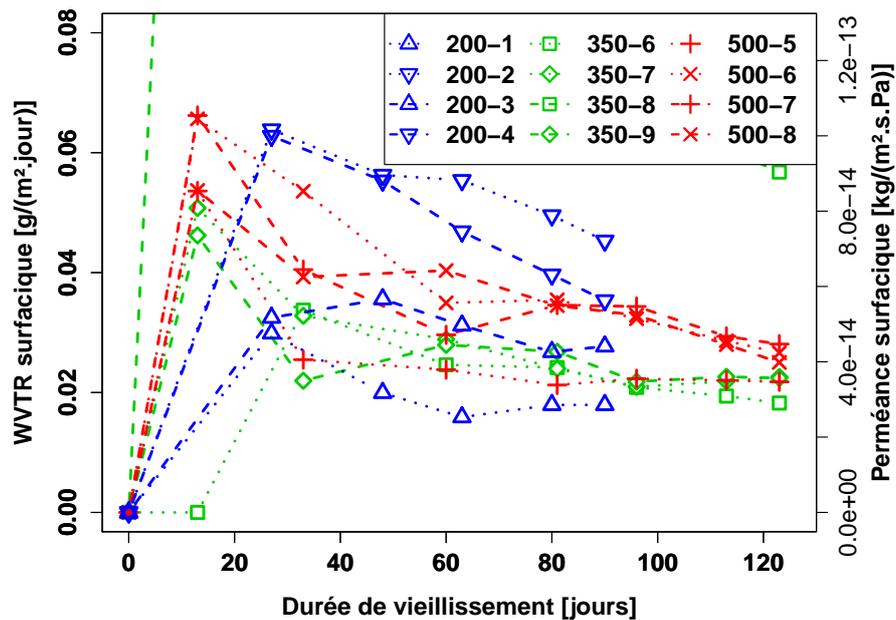


FIGURE 6.12 – Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau $WVTR_{tot}/A$ et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$), avec données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ (décalage de l'origine)

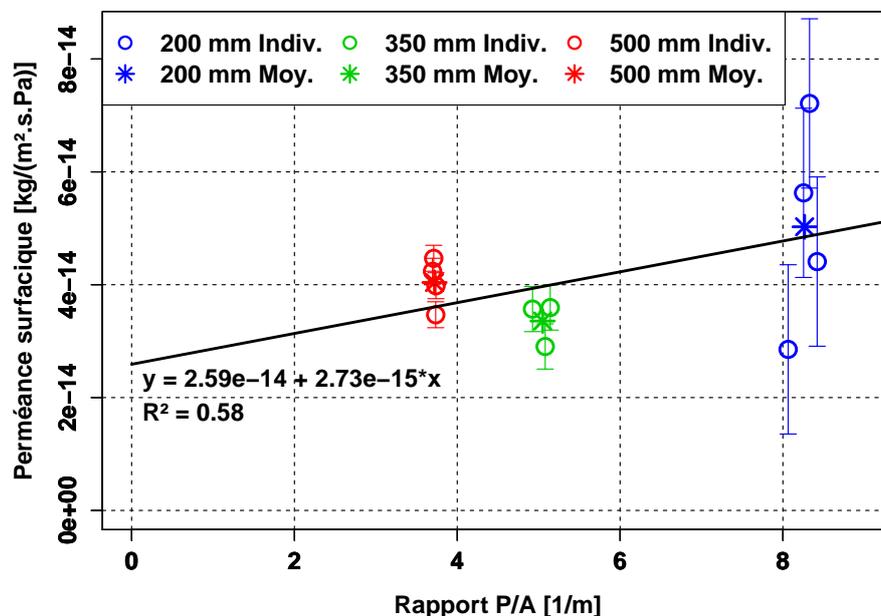


FIGURE 6.13 – Perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = p_{atm}$), avec données corrigées pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ (décalage de l'origine)

culées de la même manière que précédemment, avec une durée de mesure plus courte pour les données corrigées (90 jours au lieu de 120 pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$). L'évolution de ces valeurs en fonction de la taille de panneau est ici plausible, puisque les panneaux les plus petits subissent un effet de bord proportionnellement plus important que les panneaux les plus grands. On s'attend donc au fait que le débit total (incluant le flux dû à la tranche) divisé par la surface de perméation soit plus grand pour les plus petits panneaux. On retrouve ici une évolution physiquement plausible, contrairement à ce qui était présenté sur la figure 6.10 à partir des données non corrigées.

L'analyse des effets de bord est réalisée de manière plus précise grâce la droite de régression des valeurs moyennées par taille de panneau, représentée sur la figure 6.13, qui permet de déterminer la perméance surfacique moyenne de la membrane (ordonnée à l'origine) et sa perméance linéique moyenne (pente de la droite). La forte incertitude sur les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ est très pénalisante, surtout pour l'identification de la perméance linéique, car la pente peut varier de manière très sensible si la perméance moyenne des panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ varie dans l'intervalle de confiance. On peut considérer que les valeurs pour les plus grands panneaux ($35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$ et $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$) sont fiables. Par un effet de basculement de la droite autour d'un pivot constitué par les valeurs identifiées pour ces grands panneaux, la variation de la perméance moyenne sur les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ engendre une variation de même amplitude mais de sens opposé sur la perméance surfacique identifiée comme ordonnée à l'origine. L'incertitude sur la pente est, elle, égale à la valeur mesurée, puisque la pente peut être réduite à zéro ou doubler lorsque la perméance moyenne des petits panneaux varie dans son intervalle de confiance. Les valeurs identifiées sont respectivement $\Pi_{surf} = 2,6 \times 10^{-14} \pm 1,5 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ et $\Pi_{lin} = 2,7 \times 10^{-15} \pm 2,7 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, et le coefficient de régression est $R^2 = 0,58$.

On peut alors recalculer les débits théoriques moyens des faces et des tranches pour évaluer leur impact relatif sur un panneau en fonction de la taille. On trouve pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ que la contribution de la partie courante est égale 50 % du débit total, et celle de la tranche est égale à 50 %. Pour les panneaux de taille $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$, c'est 70 % pour la partie courante et 30 % pour la tranche. En extrapolant ces données pour un panneau de taille $100 \times 100 \times 1 \text{ cm}^3$, la répartition correspondante est 83 % pour la partie courante et 30 % pour la tranche.

6.2.2.3 Condition 2 : $p_{tot} = 240 \text{ mbar}$

Le vieillissement de plusieurs spécimens de PIV a été réalisé pour la condition 2 dans une enceinte climatique à vide, capable de se mettre en dépression en plus de la régulation en température et en humidité relative. Pour cette condition expérimentale, le temps de disponibilité de l'enceinte étant limité, la durée du vieillissement a été réduite à 49 jours seulement. Compte-tenu de cette faible durée d'expérience, la fréquence des relevés de gain de masse a été initialement fixée à une valeur relativement élevée, tous les 7 jours pendant trois semaines, puis deux périodes de 14 jours en fin d'expérience. La précision de la balance utilisée pour les relevés de masse est plus élevée que pour le cas précédent : elle est égale à 0,01 g.

Les gains de masse pseudo-surfaciques ont été calculés à partir de ces données, avec une méthode identique à celle utilisée pour les mesures réalisées à pression atmosphérique, ils sont représentés sur la figure 6.14. Bien que l'intention initiale était de réaliser l'essai d'une traite, les différentes sessions de vieillissement (entre deux pesées) ne se sont pas systéma-

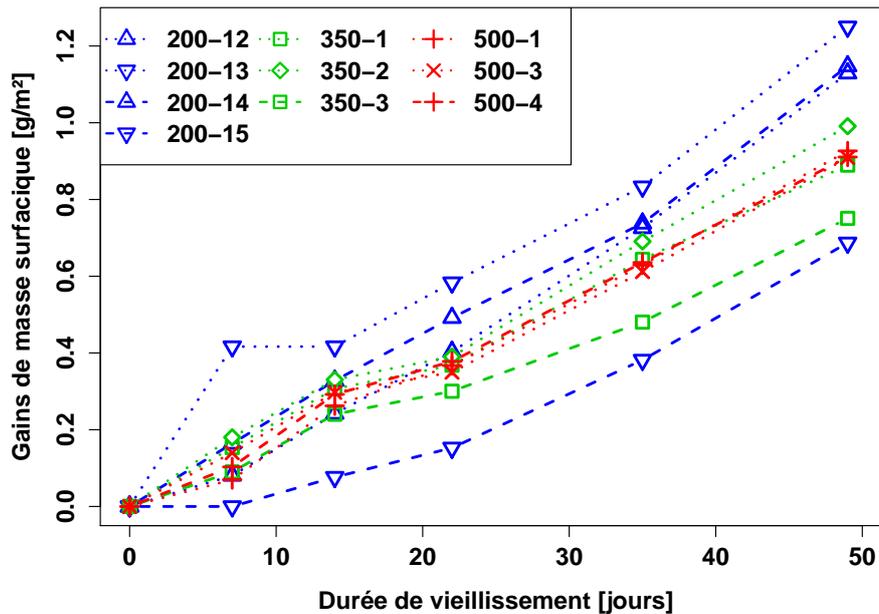


FIGURE 6.14 – Gain de masse des PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)

tiquement succédées, notamment du fait de courtes périodes pendant lesquelles le système de pompage était défectueux. Les gains ou pertes de masse pendant ces périodes ont été mesurés et déduites du gain de masse totale afin de ne prendre en compte que la variation de masse correspondant aux périodes de présence des PIV dans l'enceinte climatique.

La figure 6.15 représente les débits pseudo-surfaciques $WVTR_{tot}/A$ (et les perméances pseudo-surfaciques apparentes qui correspondent) calculés à partir des gains de masse journaliers identifiés avec la méthode décrite dans la section précédente. On observe une convergence beaucoup plus rapide ici, à partir de 25 jours les valeurs semblent stabilisées, contre une durée de convergence d'une centaine de jours dans la série de mesure précédente. La meilleure précision de la balance est probablement un des facteurs déterminant pour la vitesse de convergence des résultats présentés dans cette étude.

Les valeurs retenues pour la perméance pseudo-surfacique apparente $\Pi_{vap,app}$ de chacun des PIV sont, de même que pour les mesures précédentes, celles calculées en prenant tous les points sur l'ensemble de la période de vieillissement. Une moyenne a ici aussi été calculée pour chaque taille de panneau. Dans cette série aussi, un des panneaux a été défaillant et n'est pas pris en compte dans la moyenne, il s'agit du panneau 500-2 de taille $50 \times 50 \times 1\text{ cm}^3$, qui a été retiré du protocole de mesure dès la première semaine d'expérience (il n'est pas représenté sur les figures).

Les perméances identifiées pour chaque panneau, et les valeurs moyennées par taille de panneau, sont représentées sur la figure 6.16 en fonction de P/A (rapport périmètre / surface), avec les barres d'erreur et la droite de régression des valeurs moyennées par taille de panneau. Pour cette série de mesures, l'incertitude est réduite, puisque la précision de la balance est 0,01 g au lieu de 0,1 g. En conséquence, la dispersion des résultats est également plus faible, et les trois tailles de panneau semblent donner des résultats fiables, même pour les plus petits panneaux. D'une part les courbes d'évolution des différentes panneaux de même taille sont très similaires entre elles (ce qui était moins le cas de la série de mesure à pression atmosphérique, particulièrement pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$),

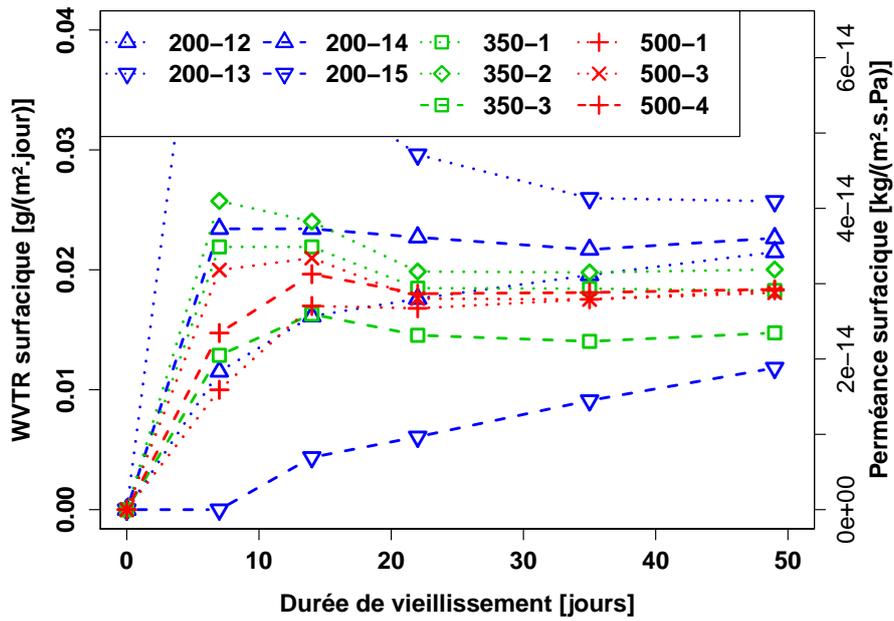


FIGURE 6.15 – Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau $WVTR_{tot}/A$ et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)

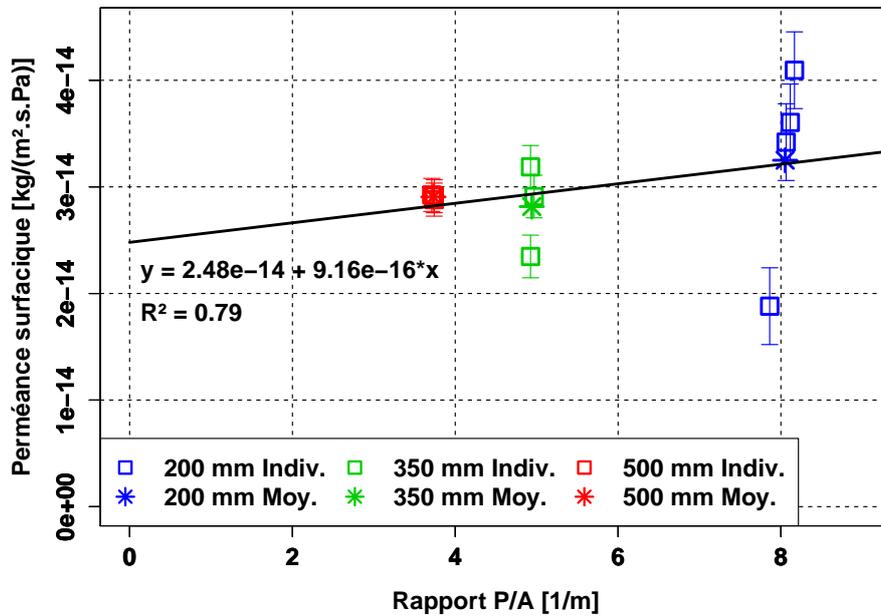


FIGURE 6.16 – Perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR, $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

et d'autre part les valeurs moyennes calculées pour chaque taille de panneau sont assez proches.

Grâce à la droite de régression, il est possible d'identifier la perméance surfacique et la perméance linéique à la vapeur d'eau. L'incertitude pour chaque point de mesure est plus faible ici, mais la pente de la droite de régression est également plus faible, donc les deux effets se compensent, et l'identification de la perméance linéique ne peut se faire qu'avec une incertitude du même ordre de grandeur que la valeur identifiée. En revanche, pour la perméance surfacique, la précision est bien meilleure ici que dans le cas précédent. Les valeurs retenues sont $\Pi_{surf} = 2,5 \times 10^{-14} \pm 4 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ et $\Pi_{lin} = 9,2 \times 10^{-16} \pm 9 \times 10^{-16} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,79$.

On peut ici recalculer les débits théoriques moyens des faces et des tranches pour évaluer leur impact relatif sur un panneau en fonction de la taille. On trouve pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ que la contribution de la partie courante est égale 73 % du débit total, et celle de la tranche est égale à 27 %. Pour les panneaux de taille $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$, c'est 87 % pour la partie courante et 13 % pour la tranche. En extrapolant ces données pour un panneau de taille $100 \times 100 \times 1 \text{ cm}^3$, la répartition correspondante est 93 % pour la partie courante et 7 % pour la tranche.

6.2.2.4 Synthèse des résultats de vieillissement de PIV

Les perméances surfaciques et linéiques identifiées sur les essais de vieillissement de PIV en enceinte climatique sont reportées dans le tableau 6.3. On remarque que le coefficient de corrélation est très bon pour les données de la condition 3 avant correction pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$, mais le signe de la perméance linéique n'est pas physique comme expliqué précédemment. Il s'agit donc probablement d'un hasard liée à la distribution des mesures. Ce coefficient diminue lorsque la correction est appliquée sur les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ (suppression des points correspondant à des pertes de masse en début d'essai), mais le comportement redevient physiquement cohérent, avec une perméance surfacique et une perméance linéique toutes les deux positives. Les perméances identifiées pour la condition 3 après correction sont très cohérentes avec celles identifiées pour la condition 2, les perméances surfaciques sont très proches (écart relatif : 4 %), les perméances linéiques sont du même ordre de grandeur mais différent d'un facteur 3.

6.3 Analyse des résultats et discussion

Les valeurs moyennes des perméances surfaciques apparentes à la vapeur d'eau obtenues pour chaque condition expérimentale sont représentées sur la figure 6.17 en fonction de la pression totale. Les données obtenues au Deltaperm suite aux essais en vapeur d'eau pure (condition 1) et en air humide (conditions 2 et 3), ainsi que les valeurs obtenues suite aux essais de vieillissement en enceinte climatique (conditions 2 et 3), sont représentées sur ce graphique.

Les barres d'erreur ont été représentées sur cette figure à partir des résultats précédemment détaillés. Pour les mesures au Deltaperm, l'incertitude est très faible. En revanche pour les mesures obtenues par vieillissement, l'incertitude est plus importante, en particulier pour le cas la condition 3 ($p_{tot} = p_{atm}$), comme il a été discuté précédemment à cause de la précision de la mesure trop faible pour déterminer avec précision la position de la

Condition	Perméance surfacique Π_{surf} [kg/(m ² ·s·Pa)]	Perméance linéique Π_{lin} [kg/(m·s·Pa)]	Coefficient de corrélation R^2
Condition 2 ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR $p_{tot} = 240\text{ mbar}$)	$2,5 \times 10^{-14}$	$9,2 \times 10^{-16}$	0,79
Condition 3 sans correction ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR $p_{tot} = p_{atm}$)	$6,1 \times 10^{-14}$	$-5,4 \times 10^{-16}$	0,9997
Condition 3 avec correction pour PIV 20 cm ($T = 48\text{ °C}$, $\phi = 65\%$ HR $p_{tot} = p_{atm}$)	$2,6 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-15}$	0,58

TABLE 6.3 – Perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau identifiées sur les essais de vieillissement des PIV en enceinte climatique pour les conditions 2 et 3

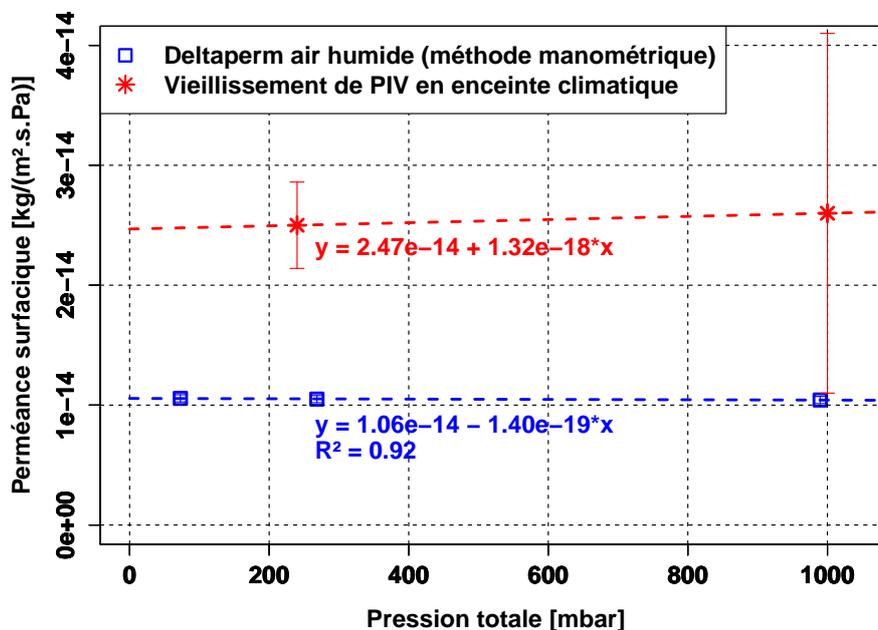


FIGURE 6.17 – Perméances surfaciques à la vapeur d'eau en fonction de la pression totale, pour $T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\%$ HR, résultats obtenus par mesure au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

courbe de régression de la perméance en fonction du rapport P/A . On peut néanmoins accorder un certain crédit à la valeur identifiée puisqu'elle est très proche de celle identifiée pour la condition 2 avec le même protocole expérimentale, et que pour cette condition 2 la confiance accordée à la mesure est meilleure.

Deux observations importantes peuvent être faites sur ces données, qui méritent une discussion approfondie.

Influence de la pression totale Lorsque l'on observe indépendamment les données obtenues selon la méthode de mesure, l'influence de la pression totale est nulle ou négligeable. Pour les mesures au Deltaperm, la variation est très faible entre les valeurs obtenues pour des pressions totales égales 73, 270 ou 990 mbar, de l'ordre de 2% en valeur relative. De même, pour les mesures en enceinte climatique, la différence de perméance surfacique entre les valeurs identifiées à 240 mbar ou à pression atmosphérique est de 4 %, si l'on accorde un crédit suffisant à la valeur identifiée malgré la forte incertitude. Un des arguments majeurs pour valider cette valeur est le comportement similaire en fonction de la pression totale sur chaque méthode : la variation de pression totale a un impact négligeable.

Influence de la méthode L'écart est en revanche important entre les valeurs mesurées sur le Deltaperm, $\Pi_{vap,app} \approx 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, et les valeurs obtenues par vieillissement de PIV en enceinte climatique, $\Pi_{vap,app} \approx 2,5 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. Il y a donc un facteur de l'ordre de 2,5 entre les perméances mesurées selon ces deux méthodes, pour une membrane barrière MF8 identique (les échantillons testés au Deltaperm et les enveloppes des PIV testés sont issus du même lot de fabrication) et des conditions de température, humidité et pression totale identiques.

6.3.1 Influence de la pression totale

6.3.1.1 Perméance surfacique à la vapeur d'eau sur la partie courante

Les mesures réalisées selon le plan expérimental prévu semblent montrer que la pression totale a une très faible influence sur la perméance surfacique apparente à la vapeur d'eau : la variation entre les valeurs mesurées à $p_{tot} = 240 \text{ mbar}$ et $p_{tot} = p_{atm}$ est égale à $0,1 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, soit 4 % en variation relative. Si influence il y a, la différence constatée est contraire au résultat attendu, puisque le modèle à double pression prévoyait une diminution de la perméance surfacique apparente à la vapeur d'eau lorsque la pression totale augmente, et ici nous constatons l'opposé. On peut néanmoins considérer que les 4 % sont autant dus à l'incertitude, notamment la droite de régression dont la pente n'est pas déterminée avec une grande précision, qu'à un réel comportement physique. On considère donc que la pression totale n'a pas d'influence ici.

On rappellera qu'une des hypothèses de départ pour l'identification des perméances à la vapeur d'eau est que le débit massique d'air sec est négligeable devant celui de vapeur d'eau. Soit cette hypothèse est bien vérifiée, et la perméance à la vapeur d'eau, égale à la perméance massique totale, est bien constante. La seconde explication serait que les variations des débits en fonction de la pression totale sont de même amplitude mais de sens opposé selon le gaz considéré. Ainsi le débit massique total serait constant mais le mélange gazeux présenterait des concentrations variables. Cela impliquerait que les évolutions se compensent

strictement vu les très faibles variations observées, ce qui paraît très peu probable vu la relativement grande marge des pressions explorées.

On garde donc l'hypothèse d'un débit surfacique d'air sec négligeable sur les parties courantes, et les valeurs identifiées sont bien les perméances surfaciques à la vapeur d'eau. Deux hypothèses peuvent être avancées ici pour expliquer l'absence de variation de cette perméance en fonction de la pression totale :

1. Il n'y a pas de couplage entre pression partielle et pression totale pour la perméation surfacique de la vapeur d'eau, seule la pression partielle compte. Le modèle à double pression ne s'applique donc pas pour la perméation surfacique de la vapeur d'eau
2. La pression totale joue bien un rôle, mais les essais réalisés ici ne permettent pas de le déceler.

Intéressons nous à la deuxième hypothèse. Le modèle à double pression a été proposé suite à l'étude approfondie des données expérimentales de Schwab *et al.* [16] (ZAE-Bayern), à partir desquelles les perméances surfaciques à la vapeur d'eau ont été identifiées et analysées, pour les conditions déjà citées plus haut et reproduites dans le tableau 6.4 pour plus de commodité. Le titre molaire de vapeur d'eau a également été calculé.

Chambre climatique	Température T [°C]	Humidité relative ϕ [% HR]	Pression partielle de vapeur d'eau p_{vap} [Pa]	Titre molaire de vapeur d'eau X_{vap} [%]
1	25	44	1400	1,4
2	45	15	1400	1,4
4	25	75	2380	2,4
5	45	75	7200	7,2

TABLE 6.4 – Conditions climatiques pour les mesures de perméance par Schwab *et al.* [16] (ZAE-Bayern)

Pour des raisons de délais et de disponibilité de matériel, la température et l'humidité relative choisis pour notre plan expérimental sont élevées, afin d'accélérer le vieillissement et de faciliter la mesure des débits de vapeur d'eau (voir paragraphe 6.1.1.3). La pression partielle correspondant à la condition choisie, $T = 48$ °C et $\phi = 65$ % HR, est égale à $p_{vap} = 72,7$ mbar. C'est quasiment la même valeur que la condition la plus sévère du plan expérimental de Schwab *et al.* : $T = 45$ °C et $\phi = 75$ % HR, $p_{vap} = 72$ mbar. Le titre molaire de vapeur d'eau est donc, à pression atmosphérique, en limite supérieure des valeurs explorées par la campagne expérimentale de Schwab *et al.*. En abaissant la pression totale et en conservant la pression partielle de vapeur d'eau constante, on augmente le titre molaire de vapeur d'eau : le cas 7,2 % est une limite haute pour les données de Schwab *et al.*, mais c'est une limite basse pour notre plan expérimental (voir paragraphe 6.1.1.3). Les domaines se touchent mais ne se recouvrent pas.

Si l'on continue ce raisonnement, selon le modèle à double pression, la perméance apparente est égale à $\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$. Lorsque les PIV sont neufs, la pression interne est négligeable devant la pression externe, donc $\Delta p_{tot} = p_{tot,out}$ et $\Delta p_{vap} = p_{vap,out}$. On peut donc écrire :

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{p_{tot,out}}{p_{vap,out}} \quad (6.1)$$

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + \frac{K_{2,vap}}{X_{vap,out}} \quad (6.2)$$

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} \left(1 + \frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}} \right) \quad (6.3)$$

C'est donc la variation du titre molaire de vapeur d'eau de l'ambiance externe qui modifie la perméance apparente. D'après les coefficients $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ identifiés pour la perméance surfacique à la vapeur d'eau et reportées dans le tableau C.2, deux ordres de grandeur séparent ces coefficients, que ce soit pour le film MF1 ou pour le film MF2 : $K_{2,vap}/K_{1,vap} \approx -0,01$ (les signes sont opposés). Donc pour un titre molaire $X_{vap,out}$ variant entre 1 et 7 % sur les essais de Schwab *et al.*, le terme $\frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}}$ varie approximativement entre -0,15 et -1. Ainsi la variation de $X_{vap,out}$ dans la gamme considérée permet bien d'expliquer les variations des perméances surfaciques identifiées, qui varient de quelques dizaines à quelques centaines de % quand l'humidité est modifiée.

En revanche, pour un titre molaire variant de 7 à 100 % comme dans notre plan expérimental, le terme $\frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}}$ prend des valeurs entre -0,01 et -0,15, et donc la variation attendue est bien plus faible, inférieure à 15 % pour la valeur maximale. D'autre part, nous n'avons pas d'information sur ce qui détermine le rapport $K_{2,vap}/K_{1,vap}$, si ce n'est les valeurs identifiées sur les données de Schwab *et al.* qui nous donnent un rapport proche de 0,01 pour les deux membranes étudiées (MF1 et MF2). Pour notre membrane MF8, si l'on se base sur l'identification réalisée dans la section 6.2.1, le rapport est un ordre de grandeur plus petit, plutôt de l'ordre de 0,001, puisque $K_{1,vap} \approx 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ et $K_{2,vap} \approx -10^{-17} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. Dans ce cas, le terme $\frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}}$ prend des valeurs encore plus faibles, approximativement entre -0,001 et -0,015. L'influence serait donc au maximum de l'ordre de 1,5 %, on atteint donc les limites de précision des méthodes utilisées, tant avec la méthode manométrique qu'avec la méthode de vieillissement en enceinte climatique.

Des essais similaires à ceux réalisés ici mais avec des titres molaires de vapeur d'eau plus faibles, de l'ordre de ceux rencontrés en conditions climatiques usuelles pour le bâtiment (entre 0,1 et 10 % environ), permettraient de trancher sur la question de l'influence de la pression totale sur la perméation surfacique à la vapeur d'eau. La mise en place de ces essais nécessite d'une part un temps de mesure et une précision des dispositifs accrue, du fait des très faibles taux de perméation auxquels on peut s'attendre, d'autre part un système permettant de différencier les débits de vapeur d'eau des débits d'air sec, puisqu'il a été constaté sur les données de Schwab *et al.* [16] qu'à faible température et humidité relative (et donc à faible titre molaire de vapeur d'eau $X_{vap,out}$), le débit massique d'air sec n'est pas négligeable dans le débit total à travers l'enveloppe barrière.

6.3.1.2 Perméance linéique sur la tranche

L'autre intéressante conclusion de ces mesures concerne la perméance linéique à la vapeur d'eau. D'après les identifications réalisées sur les essais de vieillissement de PIV, et à

condition d'accorder un crédit suffisant aux valeurs identifiées malgré la forte incertitude qui les caractérise, cette perméance linéique dépend de la pression totale, contrairement à la perméance surfacique. Entre les conditions 2 et 3, on observe une augmentation d'un facteur 3. Si l'on applique le raisonnement détaillé ci-dessus pour la perméance surfacique concernant l'influence du titre molaire dans le modèle à double pression, on arrive à des conclusions similaires puisque pour les enveloppes étudiées par Schwab *et al.* [16], le rapport $K_{2,vap}/K_{1,vap}$ est également de l'ordre de 0,01 pour la perméance linéique à la vapeur d'eau. En supposant que le rapport $K_{2,vap}/K_{1,vap}$ est ici de l'ordre de 0,01, ou même inférieur comme c'est le cas pour la perméation surfacique, on devrait conclure ici aussi que la variation n'est pas observable, or on voit une forte augmentation de la perméance linéique lorsque la pression totale passe de 240 mbar à la pression atmosphérique.

On peut également se poser la question de la contribution du débit d'air sec dans le débit massique total associé à la tranche. En effet, toujours en reprenant les données expérimentales de Schwab *et al.* [16], on a montré que l'identification donne des perméances surfaciques à l'air sec négligeable, mais une perméance linéique à l'air sec pour la membrane MF2 de l'ordre de $\Pi_{lin,air} \approx 8 \times 10^{-19} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ pour une condition climatique très proche ($T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$), la perméance linéique à la vapeur d'eau identifiée pour la même membrane dans les mêmes conditions étant $\Pi_{lin,vap} = 3 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$.

On pourrait tenter d'identifier les coefficients du modèle à double pression pour la perméation de la vapeur d'eau et de l'air sec à travers la tranche des PIV. Malheureusement cela fait quatre coefficients à identifier, alors qu'on ne dispose que de deux points expérimentaux : les débits massiques totaux à travers la tranche pour $p_{tot} = 240 \text{ mbar}$ et pour $p_{tot} = p_{atm}$. On ne peut donc identifier au mieux que deux grandeurs. On utilise donc pour séparer air sec et vapeur d'eau le modèle linéaire de sorption-diffusion qui postule que la perméance apparente ne dépend pas de la composition gazeuse. Le système à résoudre s'écrit donc :

$$GTR_{lin}^{cond 2} = \Pi_{lin,air} \Delta p_{air}^{cond 2} + \Pi_{lin,vap} \Delta p_{vap}^{cond 2} \quad (6.4)$$

$$GTR_{lin}^{cond 3} = \Pi_{lin,air} \Delta p_{air}^{cond 3} + \Pi_{lin,vap} \Delta p_{vap}^{cond 3} \quad (6.5)$$

Le terme $\Pi_{lin,vap} \Delta p_{vap}$ étant constant dans nos essais, on en déduit l'équation suivante pour la perméance à l'air sec :

$$\Pi_{lin,air} = \frac{GTR_{lin}^{cond 3} - GTR_{lin}^{cond 2}}{\Delta p_{air}^{cond 3} - \Delta p_{air}^{cond 2}} \quad (6.6)$$

Et pour la perméance à la vapeur d'eau :

$$\Pi_{lin,vap} = \frac{GTR_{lin}^{cond 3} - \Pi_{lin,air} \Delta p_{air}^{cond 3}}{\Delta p_{vap}^{cond 3}} \quad (6.7)$$

Les résultats de cette identification sont reportés dans le tableau 6.5. Si la perméance linéique à la vapeur d'eau est bien du même ordre de grandeur que celle identifiée sur la membrane MF2 à partir des données de Schwab *et al.* [16], en revanche pour l'air sec la valeur identifiée ici est environ dix fois plus forte que pour MF2. On rappellera cependant ici que les valeurs identifiées pour les perméances linéiques sont plus à considérer comme

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Perméance linéique à la vapeur d'eau $\Pi_{surf,vap}$ [kg/(m·s·Pa)]	Perméance linéique à l'air sec $\Pi_{lin,vap}$ [kg/(m·s·Pa)]
$5,2 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-16}$

TABLE 6.5 – Perméances linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec identifiées sur les essais de vieillissement des PIV en enceinte climatique pour les conditions 2 et 3

des tendance que comme des valeurs précises, compte tenu de la forte incertitude liée aux dispositifs expérimentaux utilisés.

La détermination plus précises des valeurs des perméances linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec, et de l'éventuelle influence du titre molaire de vapeur d'eau, passe donc par la mise en place d'essais plus longs et donnant une meilleure précision sur les mesures, et idéalement avec un dispositif expérimental capable de différencier les débits d'air sec des débits de vapeur d'eau.

6.3.2 Écart entre les résultats des deux méthodes

La différence de valeur de la perméance apparente, environ 10^{-14} kg/(m²·s·Pa) au Deltaperm contre $2,5 \times 10^{-14}$ kg/(m²·s·Pa) par vieillissement de PIV, est un résultat inattendu au vu des conditions expérimentales identiques et des échantillons d'enveloppe barrière provenant du même lot. Lors d'essais réalisés précédemment au département MMC de EDF R&D à la fois au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques sur des membranes barrières identiques, cet écart a déjà été observé. Les perméances obtenues lors des essais de vieillissement sont systématiquement 2 à 10 fois supérieures aux valeurs données par le Deltaperm. Mais pour ces résultats précédents, les conditions climatiques n'étaient pas les mêmes pour les mesures au Deltaperm et pour le vieillissement des PIV. Les conditions de vieillissement des PIV en enceinte utilisées sont plus sévères sur ces mesures : température et humidité relative plus élevées, généralement au moins 10 °C et 30 à 50 % HR d'écart. La différence constatée fut donc entièrement imputée à ces différences de conditions expérimentales avant ces résultats.

Ici nous constatons une différence importants malgré des conditions climatiques exactement identiques. Cet écart est de plus indépendant de la pression totale, puisque la perméance identifiée ne varie pas avec la pression totale si l'on observe les résultats méthode par méthode. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet écart qui se traduit par un facteur 2,5 entre les valeurs obtenues par les deux méthodes différentes : soit la méthode a une forte influence et entraîne un biais de mesure sur l'une ou l'autre des valeurs identifiées, soit les membranes étudiées n'ont plus les mêmes propriétés du fait d'un historique différent.

6.3.2.1 Des échantillons de membrane barrière réellement identiques ?

Les échantillons MF8-A et MF8-B testés au Deltaperm sont prélevés directement sur un rouleau de membrane qui a subi un nombre très restreint de manipulations après fabrication, et sont sélectionnés pour leur absence de défaut apparent. Au contraire, on peut supposer que la mise en place de l'enveloppe sur un PIV, par les différentes étapes de fabrication

nécessaires, entraîne une certaine dégradation de la membrane barrière. Les différentes manipulations, l'exposition à des atmosphères plus ou moins contrôlées, ou encore le soudage de l'enveloppe sont autant de facteurs pouvant détériorer l'enveloppe, générer des micro-rayures, des micro-défauts additionnels, ce qui dégrade la performance barrière totale.

Afin d'évaluer l'influence de ces étapes de fabrication sur l'évolution des propriétés barrières des enveloppes, il serait souhaitable de mettre en place une série d'essais visant à comparer la perméance d'échantillons issus du même lot, les premiers prélevés sur la bobine juste après fabrication, les seconds prélevés sur des PIV après fabrication. On s'attend, si l'hypothèse de dégradation est juste, à constater un écart important, en défaveur de l'échantillon provenant d'un PIV. Cela ouvre également la voie à une amélioration des process de fabrication des PIV, afin de les rendre les moins agressifs possibles pour l'enveloppe barrière.

6.3.2.2 Influence de la méthode de mesure

Les deux méthodes de mesures peuvent être comparées pour déceler les facteurs potentiels de divergence entre les perméances qu'elle permettent d'identifier. En terme de sollicitation en pression et en humidité, le côté haute pression subit exactement la même sollicitation définie dans le plan expérimental (voir section 6.1.1.3). Le côté basse pression ne subit pas exactement les mêmes conditions de pression et d'humidité, mais elles sont proches : pour le DeltaPerm la pression totale est bornée entre 0 et 1,3 mbar (la chambre basse pression est évacuée dès que la pression dépasse 1,3 mbar), et la pression totale est du même ordre de grandeurs dans les PIV qui ne subissent qu'un vieillissement très limité en temps. Une différence notable, en dehors de l'historique des membranes évoqué ci-dessus, réside dans la taille et la sélection de l'échantillon. L'aire totale de l'échantillon testé au Deltaperm est $A = 50 \text{ cm}^2$, alors que pour les PIV l'aire totale d'enveloppe qui subit la perméation gazeuse est comprise entre 0,1 et 0,6 m^2 . L'échantillon testé au Deltaperm est donc 20 à 120 fois plus petit que ce qui est mesuré par vieillissement de PIV.

Sur la figure 6.18, les différentes mesures de perméance surfacique à la vapeur d'eau sont représentées en fonction de l'aire totale de perméation. Pour les données issues des vieillissements de PIV, les barres d'erreur correspondant à la précision de la balance sont représentées, et les valeurs sont corrigées des effets de bord par la formule suivante :

$$\Pi_{surf,vap}^{réel} = \frac{WVTR_{tot}}{A\Delta p_{vap}} - \frac{P}{A}\Pi_{lin,vap} \quad (6.8)$$

On observe une augmentation franche de la dispersion quand la taille diminue pour les essais de vieillissement. On peut imputer cette évolution d'une part à l'incertitude relative qui augmente lorsque la taille diminue, et d'autre part à la distribution des micro-défauts dans les couches métalliques de l'enveloppe barrière, qui peut s'écarter de la distribution moyenne lorsque la taille de l'échantillon diminue. Plus on réduit l'aire de perméance, plus on augmente la probabilité que la taille et le nombre de défauts s'écarte de la moyenne, dans un sens ou dans l'autre. Sur cette figure, la valeur obtenue au Deltaperm ne semble pas aberrante : la valeur est comprise dans la gamme des valeurs mesurées sur les plus petits panneaux, pour une taille d'échantillon largement plus petite (20 fois plus petite pour le Deltaperm que pour les panneaux de taille $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$).

Une explication plausible de l'écart serait donc la différence de qualité entre les échantillons prélevés pour les mesures Deltaperm, de petite taille et sélectionnés pour leur absence de défauts nettement visibles (rayures, pliures, défauts visibles à la table lumineuse

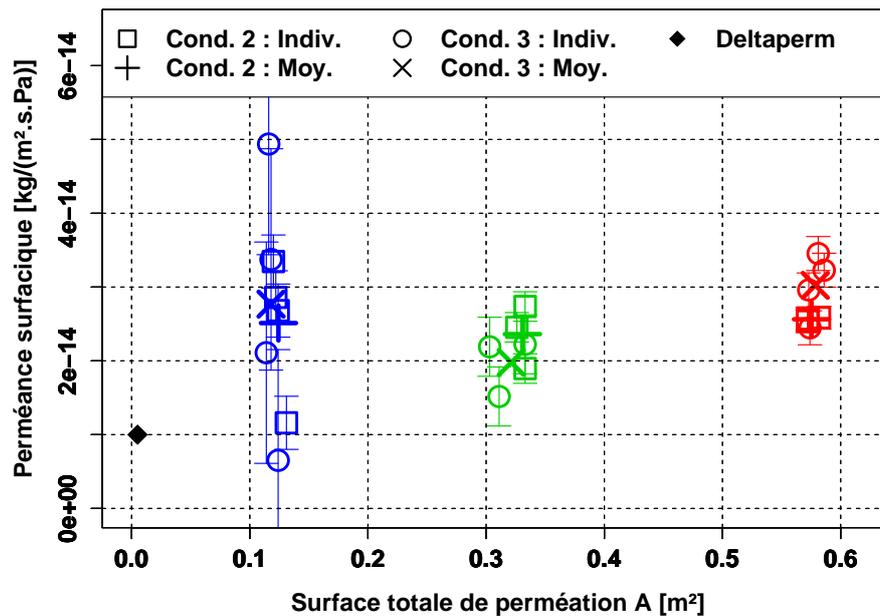


FIGURE 6.18 – Perméances surfaciques à la vapeur d'eau en fonction de l'aire de perméation, données corrigées de l'effet de bord, résultats obtenus par mesure au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques ($T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\text{ \% HR}$)

sont évités), et les enveloppes des PIV, prises au fil du rouleau, sans sélection particulière, et possédant donc potentiellement des défauts en plus grands nombres et de plus grande taille.

La figure 6.19 reproduit certains résultats expérimentaux obtenus par Garnier *et al.* [131] [60]. Pour la couche de dépôt d'un film élémentaire de PET aluminisé, la densité des micro-défauts et leur taille individuelle est représentée en fonction de la durée de vieillissement (exposition à une atmosphère contrôlée : $T = 70\text{ °C}$ et $\phi = 90\text{ \% HR}$). Ces données ont été obtenues à partir de 20 échantillons métallisés par 20 nm sur une seule face (PETM1F20), et 20 échantillons métallisés par 40 nm sur les deux faces du film (PETM2F40), tous les échantillons étant de diamètre 10 mm (les données représentées sont les données agrégées des deux types d'échantillons).

La dispersion de la densité de micro-défauts est plutôt grande pour les échantillons non vieillis, de $0,5$ à $3\text{ }\mu\text{m}^{-2}$. Ce sont les échantillons correspondant le plus à la situation des mesures présentées précédemment, puisque d'une part les conditions climatiques des essais ($T = 48\text{ °C}$ et $\phi = 65\text{ \% HR}$) sont bien moins sévères en température et en humidité que le vieillissement à $T = 70\text{ °C}$ et $\phi = 90\text{ \% HR}$, d'autre part les faces métallisées ne sont pas en contact direct avec l'ambiance externe, mais protégées par un autre film polymère. Les couches métalliques du complexe étudié subissent donc beaucoup moins l'agression de l'air humide extérieur. La dispersion des tailles de défauts pour les échantillons non vieillis est plus faible, mais ne peut néanmoins être négligée. Cela aboutit à une forte dispersion de la fraction surfacique couverte par les défauts (voir figure 6.20), et donc à une forte dispersion de la perméance des échantillons testés.

Si l'on prend la fourchette $0,5 - 3\text{ }\mu\text{m}^{-2}$ pour la densité de défauts, le nombre total de défauts dans les échantillons testés au Deltaperm, d'aire 50 cm^2 , doit être compris entre 2,5 et 15 milliards, et leur taille moyenne est de l'ordre de $3 \times 10^{-4}\text{ }\mu\text{m}^2$ d'après la figure 6.19. Cela représente une quantité suffisante pour que cette surface soit représentative, et l'hypothèse d'un échantillon ayant une aire trop petite n'est pas recevable.

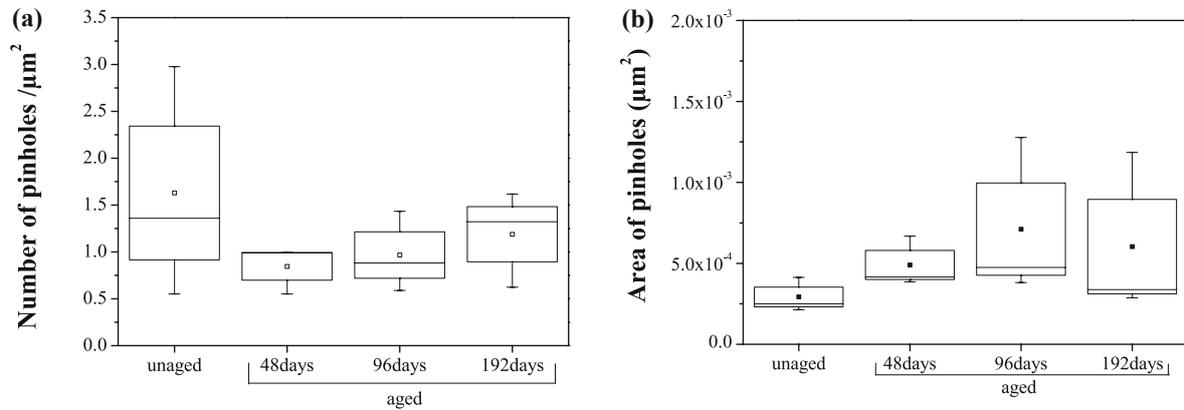


FIGURE 6.19 – (a) Densité des micro-défauts et (b) taille individuelle de ces micro-défauts, mesurées sur des échantillons de film PETM1F20 et PETM2F40 (diamètre 10 mm) par microscopie électronique à balayage (x 20 000), en fonction de la durée de vieillissement (exposition à $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ et $\phi = 90\text{ \% HR}$), représentation en boîte à moustache (minimum, 1^{er} quartile, médiane, moyenne, 3^e quartile, maximum) [60, 131]

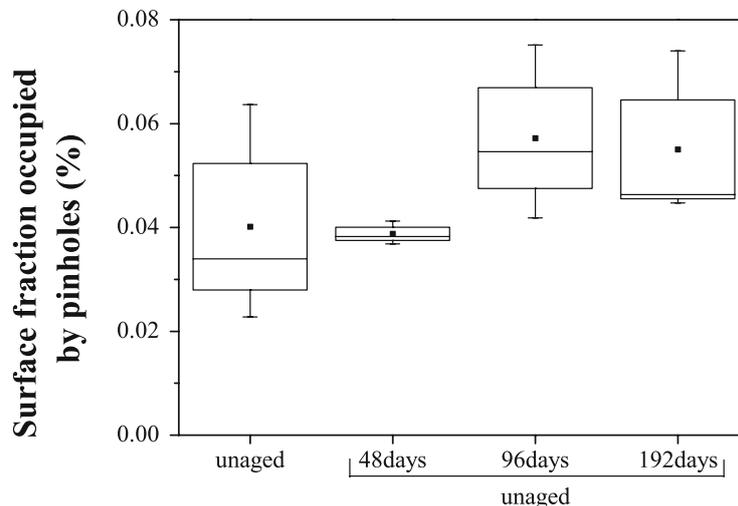


FIGURE 6.20 – Fraction surfacique des micro-défauts, mesurées sur des échantillons de film PETM1F20 et PETM2F40 (diamètre 10 mm) par microscopie électronique à balayage (x 20 000), en fonction de la durée de vieillissement (exposition à $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ et $\phi = 90\text{ \% HR}$), représentation en boîte à moustache (minimum, 1^{er} quartile, médiane, moyenne, 3^e quartile, maximum) [60, 131]

Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Thorsell [111] a également évalué la densité et la taille moyenne des défauts dans une couche de dépôt métallique d'enveloppe barrière, et les résultats sont très différents de ceux obtenus par Garnier *et al.* [131]. Thorsell [111] a mesuré une densité de défauts comprise entre 80 et 400 mm⁻², soit 5 000 à 8 000 fois moins que Garnier *et al.*, et une taille moyenne de 1 à 8 μm², soit aire 5 000 à 25 000 fois plus grande que celle mesurée par Garnier *et al.*. Il y aurait donc, en plus des défauts de taille nanométrique et en très grand nombre décelés par Garnier *et al.*, des défauts bien plus gros (micrométriques) mais en plus faible densité. Le nombre total de défauts de ce type dans un échantillon de taille 50 cm² serait donc compris entre 400 000 et 2 000 000, ce qui est ici aussi assez grand pour que l'on considère que l'échantillon est représentatif.

Malgré ces données, on peut tout de même chercher à mesurer de manière empirique l'influence de la taille de l'échantillon, afin d'évaluer expérimentalement la représentativité en fonction de la taille d'échantillon. Sur le Deltaperm, le porte-échantillon ne permet pas d'utiliser des échantillons de différentes tailles. La mise en place d'essais de vieillissement de longue durée, pour lesquels on attendrait une stabilisation irréprochable des valeurs de perméances, permettrait en revanche d'en apprendre plus sur l'influence de la taille de l'échantillon. Comme signalé précédemment, la convergence des valeurs de perméances n'est pas suffisante dans nos essais pour déterminer quelle part de la dispersion est due à l'incertitude de mesure et quelle part est due à une réelle variation des propriétés de l'enveloppe, en particulier pour les plus petits panneaux.

Dernière source potentielle de différence : la durée de mesure. Pour le Deltaperm, les essais durent 6 à 14 jours par condition expérimentale. Les essais de vieillissement en enceinte climatique durent bien plus longtemps : plusieurs mois sont nécessaires pour obtenir une convergence correcte des valeurs mesurées (voir figures 6.9, 6.12 et 6.15). Cette différence peut entraîner un biais dans la comparaison des résultats obtenus.

6.4 Perspectives de la démarche expérimentale

Suite aux résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, deux grands axes doivent être considérés pour la poursuite de l'effort expérimental sur le problème de la perméance des enveloppes barrières. Il s'agit d'abord de l'amélioration des dispositifs expérimentaux utilisés, en terme de précision et de performance, afin d'améliorer la fiabilité des données mesurées et d'augmenter le nombre de variables auxquelles on a accès. Il s'agit ensuite du programme expérimental lui-même, qui doit être ambitieux afin de répondre à un nombre conséquent de questions posées par les données disponibles dans la littérature et par les derniers résultats présentés ici.

6.4.1 Amélioration des dispositifs expérimentaux

Les mesures réalisées ici ne permettent pas de séparer les débits de vapeur d'eau et d'air sec. L'hypothèse d'un débit négligeable d'air sec a donc dû être utilisée pour identifier la perméance à la vapeur d'eau. Il serait néanmoins important d'avoir accès à une mesure des débits d'air sec, soit pour vérifier l'hypothèse dans le cas considéré ici, soit pour pouvoir étudier des conditions pour lesquelles cette hypothèse n'est a priori plus vérifiée, ce qui est le cas des conditions climatiques à faible humidité.

Pour différencier air sec et vapeur d'eau dans la chambre basse pression du Deltaperm, une solution pourrait passer par l'utilisation d'un spectromètre, capable d'analyser la composition gazeuse du mélange. Une solution à base de manomètre et d'hygromètre, analogue à ce qui est utilisé pour la chambre haute pression, n'est pas possible pour la chambre aval compte-tenu de la très faible proportion d'air sec : il faut un dispositif d'une très grande sensibilité, ce qui n'est pas le cas de l'association hygromètre / manomètre dont l'incertitude est de l'ordre de 1 à 2 %.

Pour le vieillissement de PIV en enceinte climatique, la mesure des débits d'air sec passe par la mesure de la pression interne. Des systèmes de mesures de la pression interne des PIV existent, ils se basent sur la technique du décollement de membrane [124, 126, 132, 133]. Pour mesurer sa pression interne, un PIV est placé dans une enceinte à vide, dont la pression est progressivement diminuée. Lorsque la membrane se décolle la pression interne et la pression externe sont équilibrées, ce qui détermine la valeur de la pression interne. Cette technique a fait ses preuves, et permettrait d'améliorer largement la compréhension des phénomènes par la différenciation des flux de masse. Sur nos mesures, on constate par exemple une forte influence de la pression totale sur la perméance linéique de la tranche, mais il n'est pas possible de déterminer pour l'instant dans quelle proportion le débit de vapeur d'eau et celui d'air sec sont responsables de cette variation.

Enfin, la précision du matériel de mesure des gains de masse des PIV doit être déterminée avec attention. On voit assez nettement que la convergence est beaucoup plus rapide pour les mesures correspondant à la condition 2 que pour celles correspondant à la condition 3, la précision de la balance à 0,01 g pour le premier cas contre 0,1 g pour le second joue probablement un rôle majeur dans cette différence.

6.4.2 Programme expérimental à mettre en place

Afin de prolonger ce travail autour du modèle à double pression, de nombreux essais doivent être réalisés, soit au Deltaperm, soit par vieillissement de PIV, idéalement selon les deux techniques, en faisant varier indépendamment température, humidité et pression totale. Les domaines des valeurs traitées doivent être les plus proches possibles des valeurs rencontrées dans le bâtiment, ce qui implique des températures et humidités légèrement plus basses que les valeurs généralement utilisées pour les vieillissements accélérés.

Du fait du peu de temps disponible pour mettre en place les dispositifs expérimentaux et réaliser les essais présentés ici, les sollicitations choisies sont en réalité relativement fortes, en température comme en humidité, afin de réduire la durée des essais. La compréhension fine des phénomènes de transfert et la modélisation réaliste passent donc par un programme ambitieux de mesures réalisées selon un plan expérimental large, allant des températures et humidités relatives les plus modérées jusqu'aux plus élevées. La mise en place d'essais analogues à ceux réalisés ici mais pour une plage de titre molaires de vapeur d'eau X_{vap} plus basse, de 1 à 10 %, permettrait par exemple de tester l'hypothèse du couplage entre pression partielle et pression totale qui est à la base du modèle à double pression.

L'écart important entre les mesures de perméances surfaciques réalisées sur le Deltaperm et issues du vieillissement de PIV, en conditions climatiques identiques et sur des enveloppes barrières identiques, nécessite également la mise en place d'essais spécifiques. La mesure au Deltaperm sur des échantillons neufs et prélevés sur des PIV après fabrication permettrait de tester l'hypothèse d'une dégradation de l'enveloppe lors de la mise en place sur le PIV. Une autre piste à explorer concerne l'influence de la taille de l'échantillon,

pour cela un vieillissement d'un grand nombre de PIV de petite taille sur très long terme permettrait d'avoir une idée de la dispersion des performances lorsque la taille de l'échantillon considérée diminue. La très longue durée des essais permettrait de s'affranchir des problèmes d'incertitude pour le vieillissement en enceinte climatique, et permettrait d'avoir des données concernant l'influence des durées de mesure sur les valeurs de perméances mesurées.

6.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, une démarche expérimentale exploratoire a été mise en place afin d'évaluer les rôles respectifs de la pression partielle de vapeur d'eau et de la pression totale sur la perméance apparente à la vapeur d'eau. Cette démarche est motivée par l'idée d'un couplage entre les transferts d'air sec et de vapeur d'eau, et vise à mesurer l'impact de ce couplage par un plan expérimental novateur. Des mesures inédites ont été produites, consistant à mesurer le débit de vapeur d'eau à travers une enveloppe barrière, à température et pression partielle de vapeur d'eau fixées, mais pour différentes pressions totales (le mélange gazeux étant constitué d'air sec et de vapeur d'eau). L'enveloppe testée, choisie par compromis entre la représentativité de l'échantillon et la rapidité des mesures, est un complexe barrière multicouche contenant deux films PET aluminisés sur 80 nm, et une couche de scellage en PE.

Deux méthodes ont été utilisées pour ces mesures : la mesure directe de perméance à la vapeur d'eau par méthode manométrique, au moyen d'un perméamètre de marque Deltaperm adapté pour les essais en air humide, et le vieillissement de PIV en enceinte climatique classique ou à vide. Les dispositifs expérimentaux disponibles ne permettant pas de différencier les débits d'air sec et de vapeur d'eau, et compte-tenu des conditions choisies à forte température et humidité ($T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 65 \text{ \% HR}$), l'hypothèse d'un débit massique d'air sec négligeable devant le débit massique de vapeur d'eau est utilisée pour identifier les perméances apparentes à la vapeur d'eau.

Par les deux méthodes de mesure, on constate une influence très faible à négligeable de la pression totale sur la perméance surfacique apparente à la vapeur d'eau : les variations lorsque la pression totale change sont de quelques % seulement. Le sens de l'évolution des mesures au Deltaperm sont cohérentes avec les prédictions du modèle à double pression, et un jeu de coefficients $K_{1,vap}$ et $K_{2,vap}$ a pu être identifié. Les résultats des essais de vieillissement en enceinte climatique ont par contre montré une évolution dans le sens opposé. Ces deux constatations sont à nuancer par l'incertitude des mesures, du même ordre de grandeur que les variations constatées. Un influence négligeable de la pression totale est donc une conclusion plus robuste que de supposer une évolution dans un sens ou dans l'autre, puisque les données récoltées ne permettent pas de déterminer une tendance franche avec une précision suffisante. Le modèle à double pression, s'il prévoit une diminution de la perméance apparente avec l'augmentation de la pression totale, n'est pas incompatible avec ces résultats. En effet, ce modèle a été conçu à partir d'observations expérimentales réalisées pour des conditions de température et d'humidité moins sévères, correspondant à un titre molaire de vapeur d'eau X_{vap} inférieur à 7 %. Au contraire, dans nos mesures, ce titre molaire X_{vap} est supérieur à 7 %. Avec les coefficients identifiés sur d'autres données, on montre que le modèle à double pression prévoit une très faible influence de la pression totale lorsque X_{vap} augmente, il est donc possible que le modèle à double pression soit valide, mais que les conditions expérimentales utilisées ici ne permettent pas de mettre en lumière

les effets attendus.

La pression totale semble en revanche avoir une influence notable sur la perméance linéique de la tranche des PIV, qui est plus élevée lorsque la pression totale augmente. Ce constat doit être validé par d'autres essais car la précision des mesures ne permet pas de quantifier ce phénomène avec précision. On peut néanmoins avancer l'hypothèse d'un rôle accru de l'air sec sur la perméance linéique totale. C'est d'ailleurs ce qui a été observé sur des résultats expérimentaux précédents. Ce volet nécessiterait une campagne expérimentale approfondie, avec un nombre de PIV testés et une précision des mesures améliorées, pour quantifier ce phénomène avec fiabilité.

Le résultat le plus surprenant des mesures réalisées réside dans l'écart entre les mesures réalisées sur le Deltaperm et celles obtenues par vieillissement de PIV. Si l'on regarde indépendamment chaque méthode, les résultats sont proches et cohérents. En revanche la valeur moyenne de la perméance surfacique à la vapeur d'eau de la membrane MF8 obtenue par vieillissement de PIV est environ 2,5 fois plus élevée que la valeur obtenue par mesure au Deltaperm. Les deux valeurs obtenues, $\Pi_{surf,vap} = 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ au Deltaperm contre $\Pi_{surf,vap} = 2,5 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ par vieillissement de PIV, sont toutes deux plausibles lorsqu'on les compare à des mesures effectuées sur d'autres membranes analogues (voir les mesures sur les échantillons MF1 et MF2 rapportées par [16]). On ne peut donc pas a priori déterminer quelle est la méthode qui introduit le gros biais constaté, mais on peut proposer deux hypothèses expliquant l'origine de l'écart. La première supposerait que l'enveloppe barrière est altérée lors de la fabrication du PIV, de sorte que les propriétés barrières de l'enveloppe après fabrication sont moins bonnes que celles de la membrane neuve non utilisée. On ne teste donc plus exactement le même objet. La seconde hypothèse concerne la taille de l'échantillon testé, car au Deltaperm la taille est plus de 20 fois inférieure aux aires des PIV, ce qui peut modifier la distribution des micro-défauts des couches de dépôt d'aluminium, et donc les propriétés barrières.

Afin de lever les interrogations qui subsistent après l'analyse de ces résultats, quelques recommandations peuvent être posées pour la poursuite d'un programme expérimental. En premier lieu l'amélioration des dispositifs expérimentaux est indispensable, afin de permettre notamment d'avoir accès à la mesure différenciée des débits de vapeur d'eau et d'air sec et d'améliorer la précision des mesures. Afin d'évaluer de manière plus approfondie la pertinence du modèle à double pression, le plan expérimental suggéré inclut la réalisation de mesures analogues à celles présentées dans ce chapitre mais avec des températures et humidités plus basses, pour avoir un titre molaire de vapeur d'eau X_{vap} plus bas et correspondant aux conditions subies par les PIV utilisées dans les bâtiments. Des tests à pression totale constante et humidité variables permettraient également d'identifier les coefficients du modèle à double pression et de les confronter à ceux obtenus par les essais évoqués ci-dessus.

Pour comprendre l'origine de l'écart entre les valeurs issues du Deltaperm et celles obtenues par vieillissement de PIV entiers, la mesure en parallèle de la perméance d'échantillons neufs et prélevés sur des PIV permettrait de mesurer l'influence de la fabrication du PIV sur les propriétés barrières de l'enveloppe. Le vieillissement contrôlé pendant une longue période d'un lot de PIV dont les dimensions s'échelonnent depuis les tailles usuelles jusqu'aux plus petites possibles, afin de se rapprocher de la taille des échantillons testés au Deltaperm, serait enfin une campagne permettant de comprendre l'influence de la dimension des échantillons sur les valeurs des perméances et leur dispersion.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

7.1 Synthèse des travaux de recherche du doctorat

Ce travail de doctorat avait pour objectif initial la mise au point d'un modèle de transferts thermiques et massiques dans les panneaux d'isolation sous vide capable de simuler le vieillissement de ces super isolants, et permettant ainsi de déterminer en fonction des matériaux utilisés et de leurs propriétés le couple performance / durabilité associé à chaque type d'application. Derrière ce problème de modélisation, se pose la question des applications des PIV, puisque les contraintes thermiques et hydriques varient fortement selon la zone climatique et le type d'utilisation de ces super isolants (isolation intérieure ou extérieure, façades, terrasses, combles...), et que ces conditions climatiques jouent un rôle majeur dans le processus de vieillissement des PIV. Une quantification précise de la dégradation de la performance des PIV au cours du temps, en fonction des conditions d'utilisation, est donc indispensables pour garantir une durée de vie adaptée aux besoins dans les bâtiments.

Dans un premier temps, un panorama bibliographique des modèles de transferts thermiques utilisés pour les silices nanoporeuses servant de matériaux de cœur a été dressé, complété par une étude similaire sur l'enveloppe barrière et le pont thermique qu'elle génère. Un modèle est proposé à partir de cette étude, il est issu des travaux de recherche sur les transferts thermiques dans les milieux poreux. Ce modèle associe une conductivité thermique élémentaire à chacun des modes de transferts : transfert radiatif à travers le matériau de cœur, conduction solide dans le squelette du matériau de cœur, conduction gazeuse dans le volume poreux, et pont thermique dû à l'enveloppe. La somme de ces conductivités élémentaires donne la conductivité totale apparente du PIV. Dans un isolant conventionnel (matériau macroporeux à pression atmosphérique), c'est le transfert gazeux qui est majoritaire. La conductivité thermique de l'air non confiné est de l'ordre de $25 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ en conditions standard, pour un isolant conventionnel le total est légèrement supérieur, dans la gamme $30 - 40 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, puisqu'on y ajoute les contributions du transfert radiatif et de la conduction solide à travers le squelette du matériau poreux. Sous le double effet du vide primaire et de la microstructure des silices nanoporeuses, la contribution gazeuse y est négligeable ($< 0,1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$) pour une pression inférieure à 1 mbar. Dans ces conditions, la conduction solide est majoritaire, de l'ordre de $3 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, et le transfert radiatif peut être réduit à une valeur proche de $1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ grâce à l'utilisation de poudres opacifiantes adaptées. Le pont thermique de l'enveloppe dépend du type d'enveloppe utilisé et de la géométrie du PIV considéré. Les membranes multicouches faites de films polymères métallisés sont les moins pénalisantes d'un point de vue thermique. Pour un PIV carré de

surface 1 m^2 la conductivité équivalente est de l'ordre de $1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Pour un PIV de cette taille, la conductivité thermique totale apparente est donc de l'ordre de $5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Ce modèle fait également apparaître une dépendance en température, mais surtout en pression et en humidité, qui sont deux grandeurs qui évoluent de manière irréversible dans un PIV à cause de la perméation gazeuse à travers l'enveloppe.

Pour la perméation des gaz atmosphériques à travers l'enveloppe barrière, c'est un modèle linéaire de sorption-diffusion qui est utilisé dans la littérature. Ce modèle suppose que le débit d'un gaz est le produit d'une propriété matériau de l'enveloppe, la perméance, par la différence de pression partielle du gaz de part et d'autre de l'enveloppe. La perméance des membranes faites uniquement de polymère est trop élevée pour les PIV : les débits de gaz conduiraient à une élévation de la pression et de l'humidité qui dégraderait rapidement la performance thermique et réduirait la durée de vie à quelques mois. Afin d'augmenter les propriétés barrières, des couches métalliques de quelques dizaines de nanomètres sont ajoutées par dépôt sur des films polymères servant de substrat, ce qui diminue de plusieurs ordres de grandeurs la perméance obtenue. Ces couches métalliques ne sont pas parfaites, elles contiennent un certain nombre de défauts microscopiques. C'est par ces défauts que s'effectue la majeure partie du transfert de masse, la couche métallique freine donc la vitesse en jouant le rôle d'un tamis mais pas d'une barrière absolue. L'ajout de ce dépôt ne modifie pas la dépendance en température de la perméation à l'air sec, il n'y a donc a priori pas d'interaction entre cette couche et les molécules d'air sec, uniquement l'effet de tamis. Pour la vapeur d'eau en revanche, l'énergie d'activation de la perméation gazeuse est influencée par la présence de cette couche, ce qui impliquerait une interaction particulière entre la couche de dépôt et les molécules d'eau. La nature et les conséquences de cette interaction restent largement inconnues dans la littérature.

Le vieillissement des PIV est modélisé grâce à un couplage entre modèle thermique et modèle de perméation. Le modèle de perméation donne les variations de pression et d'humidité dans le panneau au cours du temps, et à partir de ces résultats, l'évolution de la conductivité thermique apparente du panneau est calculée. Pour le modèle de perméation gazeuse, la partie courante et la tranche sont considérées séparément, la première possédant une perméance surfacique, la seconde une perméance linéique. Les modèles classiques distinguent la vapeur d'eau de l'air sec dans l'ambiance atmosphérique, ce qui fait un total de quatre perméances pour une enveloppe : perméances surfaciques à la vapeur d'eau et à l'air sec (sur les parties courantes), et perméances linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec (sur la tranche, contenant généralement la soudure de l'enveloppe). L'identification de ces propriétés nécessitent donc des procédures expérimentales complexes, capables de distinguer ces différentes propriétés sur un même échantillon. Le modèle linéaire de sorption-diffusion n'implémente pas la dépendance de la perméance à l'humidité relative, qui est pourtant constatée expérimentalement à de nombreuses reprises. Les perméances à haute humidité relative ($\phi > 75 \text{ \% HR}$) sont systématiquement supérieures à celles mesurées à faible humidité ($\phi < 75 \text{ \% HR}$), et l'écart peut aller jusqu'à un facteur 7. Les valeurs prises lors des simulations sont celles identifiées à haute humidité ($\phi = 75$ ou 80 \% HR), de ce fait les simulations surestiment les débits totaux par rapport aux débits de gaz réels, ce qui a été illustré par plusieurs études comparant les résultats numériques aux résultats expérimentaux en conditions climatiques variables. Les simulations réalisées dans la littérature montrent un vieillissement limité lorsque plusieurs conditions sont respectées : enveloppe barrière de qualité, rapport périmètre sur surface faible (inférieur à 4), et conditions de température modérées (température effective inférieure à $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et humidité relative inférieure à $\phi = 75\%$). Dans ces conditions, le gain de conductivité thermique est estimé à $\Delta\lambda_{tot} = 4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ sur 50

ans, donc pour une conductivité initiale $\lambda_{init} = 5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ et un vieillissement proche d'une évolution linéaire, la conductivité moyenne sur 50 ans est $\lambda_{moy} = 7 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Une étude approfondie des données disponibles dans la littérature a permis de mettre en lumière les principales lacunes du modèle existant pour la perméation gazeuse à travers les enveloppes barrières aux gaz atmosphériques contenant des films polymères métallisés. Un modèle couplé est alors proposé comme alternative, dénommé modèle à « double pression » (ou modèle DP), il tient compte à la fois du gradient de pression partielle et du gradient de pression totale. Ce modèle suppose donc un couplage entre les différents flux massiques, contrairement au modèle linéaire de sorption-diffusion, qui suppose des flux indépendants et non influencés par la présence d'autres gaz, et qui ne tient compte que des pressions partielles. Dans ce modèle à double pression, la variation de la perméance apparente en fonction de l'humidité relative est implémentée par le rapport entre pression partielle de vapeur d'eau et pression totale. L'identification des coefficients du modèle est réalisée sur un certain nombre de données expérimentales disponibles dans la littérature, il se montre capable de reproduire l'influence de l'humidité relative sur la perméance apparente avec une assez bonne approximation. Suite à cette identification, plusieurs résultats de simulations numériques de vieillissement sont présentés, afin de comparer le modèle classique de sorption-diffusion linéaire et le modèle alternatif à double pression sur le cas particulier de la perméation de la vapeur d'eau. La comparaison montre l'erreur commise par le modèle classique lorsque l'humidité réelle de sollicitation est différente de l'humidité utilisée pour l'identification des perméances, tandis que pour le modèle à double pression, il intègre directement la variation de la perméance apparente avec l'humidité relative, et ne subit donc pas ces mêmes déviations. On constate également une assez faible sensibilité à la température du modèle à double pression pour les hautes humidités, en revanche à basse humidité la température utilisée pour l'identification des coefficients a une plus forte influence sur les résultats calculés.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à la mise en place d'une démarche expérimentale exploratoire visant à évaluer la pertinence du modèle à double pression au moyen d'essais inédits. L'objectif de cette campagne expérimentale est de mesurer l'influence de la pression totale sur la perméance apparente d'une espèce lorsque la température et la pression partielle du gaz considéré sont gardées constantes. Pour des raisons pratiques liées aux dispositifs expérimentaux disponibles, et parce qu'elle joue un rôle majeur dans le vieillissement, c'est la vapeur d'eau qui est en particulier étudiée ici. La perméance à la vapeur d'eau d'une enveloppe bicouche de films polymère métallisés est donc mesurée en suivant le plan expérimental suivant : température fixée, humidité relative et donc pression partielle de vapeur d'eau fixée, et pression totale variant de la pression partielle de vapeur d'eau jusqu'à la pression atmosphérique. Deux méthodes sont mises en œuvre afin de consolider les résultats, d'une part des essais de vieillissement de PIV en enceinte climatique, sur lesquels les gains de masse sont relevés à intervalle régulier, et d'autre part des essais sur un perméamètre de marque Deltaperm, qui mesure la perméance à la vapeur d'eau d'échantillons de membrane par la méthode manométrique. Sur les données recueillies et analysées, la pression totale ne semble pas modifier la perméance apparente à la vapeur d'eau, quelle que soit la méthode employée. Le modèle à double pression prévoit en revanche une diminution de la perméance apparente à la vapeur d'eau lorsque la pression totale augmente, à pression de vapeur d'eau constante. Ce phénomène n'est pas observé ici, mais peut s'expliquer par les conditions climatiques utilisées, puisque les sollicitations en température et humidité sont élevées afin de réduire la durée des essais. Ces conditions ne recouvrent pas celles des données initialement utilisées pour bâtir le modèle, en particulier le titre molaire de vapeur

d'eau qui est plus élevé sur nos essais. En se basant sur les données expérimentales initialement utilisées pour concevoir le modèle, la variation calculée sur notre plan expérimental est faible, proche de l'incertitude des mesures. Il est donc possible que le modèle soit valide, mais que les conditions des essais, choisies entre autres sous contraintes matérielles et temporelles, ne permettent pas de mettre en lumière un effet marqué de ce modèle. Les essais réalisés posent par ailleurs de nouvelles questions sur les méthodes expérimentales, en particulier du fait de l'écart majeur entre les résultats obtenus selon les deux méthodes de mesure.

7.2 Perspectives pour la suite des recherches

Le travail réalisé dans ce doctorat a mis en lumière les efforts de recherches encore nécessaires concernant en priorité la modélisation de la perméation gazeuse à travers les enveloppes barrières et la caractérisation de leur performance. Un programme expérimental ambitieux est nécessaire pour répondre à plusieurs questions soulevées durant cette étude, l'influence de l'humidité relative sur les transferts gazeux étant au centre de la problématique. Les questions soulevées peuvent être synthétisées de la manière suivante :

1. Est-ce que le rapport pression partielle / pression totale, autrement dit le titre molaire, est bien la variable qui influence la perméance apparente ?

La réponse passe par la réalisation d'une série d'essais analogues à ceux présentés dans le dernier chapitre, mais pour une gamme de titre molaire de vapeur d'eau proche des valeurs réellement subies par un PIV en fonction, c'est-à-dire entre 1 et 10 %. Les essais seront nécessairement plus longs et nécessiteront un dispositif expérimental plus précis que celui utilisé ici, compte-tenu des débits bien plus faibles à mesurer.

2. La tranche et la soudure montrent-elles un comportement différent de celui des parties courantes en ce qui concerne les influences respectives de la pression partielle et de la pression totale ?

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude semblent montrer une plus grande sensibilité de la perméance linéique totale (air sec + vapeur d'eau) à la pression totale, que l'on peut a priori imputer à l'air sec, puisque généralement le flux d'air sec est majoritairement dû à la tranche. De nouveaux essais sont néanmoins nécessaires pour clarifier ce point, la quantification de l'effet de bord nécessitant des mesures plus précises et sur de plus longues périodes, en particulier pour les panneaux les plus petits.

3. Quelle est l'origine de l'écart majeur entre les perméances à la vapeur d'eau mesurées au Deltaperm et les valeurs obtenues par vieillissement de PIV en enceinte climatiques ?

La réponse passe en premier lieu par la réalisation d'essais au Deltaperm réalisés en parallèle sur des échantillons neufs et sur des échantillons provenant du même lot mais prélevé sur un PIV après fabrication, afin de vérifier l'influence de la mise en forme du PIV. La quantification précise de l'influence de la surface totale de perméation sur les valeurs mesurées est également nécessaire, afin de s'assurer qu'un échantillon de petite taille testé au Deltaperm est représentatif d'une enveloppe complète de PIV.

Au-delà de ces questions précises qui se posent suite à l'analyse des résultats analytiques et expérimentaux de ce travail de thèse, l'influence couplée de la température et de l'humidité sur la perméation gazeuse est un vaste champ de recherche qui mérite un ambitieux

programme expérimental. La définition de modèles précis et proches du comportement réel nécessite en effet l'exploration d'un nombre important de points expérimentaux, représentatifs de l'ensemble des conditions climatiques que peuvent subir les PIV durant leur utilisation. C'est grâce à ce genre de programme que la question de la durée de vie des PIV en isolation thermique dans les bâtiments, quel que soit le type d'utilisation prévu, pourra être clarifiée.

Bibliographie

- [1] OECD et IEA : *World Energy Outlook 2011*. OECD, Paris, 2011.
- [2] *Mémento sur l'énergie*. CEA, 2011.
- [3] Estelle IACONA, Jean TAINE et Bernard TAMAIN : *Les enjeux de l'énergie - 2e édition - Après Fukushima*. Dunod, 2012.
- [4] OECD et IEA : *World Energy Outlook 2010*. OECD, Paris, 2010.
- [5] *Chiffres clés de l'énergie*. Service de l'observation et des statistiques, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer (France), 2010.
- [6] *Chiffres clé de l'énergie*. Service de l'observation et des statistiques, Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement (France), 2011.
- [7] *Les Chiffres Clés du Bâtiment*. ADEME, 2011.
- [8] Lou CHESNÉ, Thierry DUFORESTEL, Jean-Jacques ROUX et Gilles RUSAOUEN : Energy saving and environmental resources potentials : Toward new methods of building design. *Building and Environment*, 58:199–207, décembre 2012.
- [9] Lou CHESNÉ : *Vers une nouvelle méthodologie de conception des bâtiments basée sur leurs performances bioclimatiques*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2012.
- [10] Hans SIMMLER, Samuel BRUNNER, Ulrich HEINEMANN, Hubert SCHWAB, Kumar KUMARAN, Phalguni MUKHOPADHYAYA, Daniel QUÉNARD, Hébert SALLÉE, Klaus NOLLER, Erska KÜKÜKPINAR-NIARCHOS, Cornelia STRAMM, Martin TENPIERIK, Hans CAUBERG et Markus ERB : Vacuum Insulation Panels. Study on VIP-components and panels for service life prediction of VIP in building applications (Subtask A). Rapport technique, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI-project (High Performance Thermal Insulation for Buildings and Building Systems), septembre 2005.
- [11] Règlementation thermique, 2005.
- [12] Armin BINZ, André MOOSMANN, Gregor STEINKE, Uwe SCHONHARDT, Franco FREGNAN, Hans SIMMLER, Samuel BRUNNER, Karim GHAZI WAKILI, Reto BUNDI, Ulrich HEINEMANN, Hubert SCHWAB, Hans CAUBERG, Martin J TENPIERIK, Gudni JOHANNESSON, Thomas I THORSELL, Markus ERB et Beat NUSSBAUMER : Vacuum insulation in the building sector. Systems and applications (Subtask B). Rapport technique, IEA/ECBCS Annex 39 HiPTI-project (High Performance Thermal Insulation for Buildings and Building Systems), septembre 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] Martin J. TENPIERIK : *Vacuum insulation panels applied in building constructions*. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, 2009.
- [14] Hans SIMMLER et Samuel BRUNNER : Vacuum insulation panels for building applications basic properties, aging mechanisms and service life. *Energy and Buildings*, 37 (11):1122–1131, novembre 2005.
- [15] Phalguni MUKHOPADHYAYA, Kumar KUMARAN, J LACKEY, N NORMANDIN et David van REENEN : Methods for evaluating long-term changes in thermal resistance of vacuum insulation panels. In *Proceedings of the 10th Canadian Conference on Building Science and Technology*, Ottawa, Canada, 12-13 mai 2005.
- [16] Hubert SCHWAB, Ulrich HEINEMANN, Andreas BECK, Hans-Peter EBERT et Jochen FRICKE : Permeation of different gases through foils used as envelopes for vacuum insulation panels. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 28(4):293–317, avril 2005.
- [17] Erlend WEGGER, Bjørn Petter JELLE, Erland SVEIPE, Steinar GRYNNING, Arild GUSTAVSEN, Ruben BAETENS et Jan Vincent THUE : Aging effects on thermal properties and service life of vacuum insulation panels. *Journal of Building Physics*, 35(2):128–167, octobre 2011.
- [18] J ROUQUEREL, D AVNIR, C W FAIRBRIDGE, D H EVERETT, J H HAYNES, N PERNICORE, J D F RAMSAY, K S W SING et K K UNGER : Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, 66(8):1739–1758, 1994.
- [19] S Q ZENG, A HUNT, W CAO et R GREIF : Pore size distribution and apparent gas thermal conductivity of silica aerogel. *Journal of Heat Transfer*, 116:756–759, 1994.
- [20] Benoît MOREL : *Vieillessement thermohydrrique de silices nanométriques*. Thèse de doctorat, Université François-Rabelais de Tours, 2008.
- [21] Sylvain LALLICH, Franck ENGUEHARD et Dominique BAILLIS : Experimental determination and modeling of the radiative properties of silica nanoporous matrices. *Journal of Heat Transfer*, 131:082701, 2009.
- [22] Daniel QUÉNARD et Hébert SALLÉE : Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation. In *Proceedings of the 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction*, Bilbao, Spain, 13-16 novembre 2005.
- [23] Sylvain LALLICH : *Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [24] Jochen FRICKE, E HÜMMER, Hans-Jochen MORPER et Peter SCHEUERPFUG : Thermal properties of silica aerogels. *Revue de Physique Appliquée*, 24(4):C487–C497, avril 1989.
- [25] Peter SCHEUERPFUG, Hans-Jochen MORPER, Gerhard NEUBERT et Jochen FRICKE : Low-temperature thermal transport in silica aerogels. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 24(8):1395–1403, août 1991.
- [26] Peter SCHEUERPFUG, M HAUCK et Jochen FRICKE : Thermal properties of silica aerogels between 1.4 and 330 K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:196–201, 1992.

- [27] Th RETTELBACH, J SAÜBERLICH, S KORDER et Jochen FRICKE : Thermal conductivity of silica aerogel powders at temperatures from 10 to 275 K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186:278–284, 1995.
- [28] KH BRODT : *Thermal insulations : cfc alternatives and vacuum insulation*. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, 1995.
- [29] Ulrich HEINEMANN, Roland CAPS et Jochen FRICKE : Radiation-conduction interaction : an investigation on silica aerogels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(10):2115–2130, 1996.
- [30] Roland CAPS et Jochen FRICKE : Thermal conductivity of opacified powder filler materials for vacuum insulations. *International Journal of Thermophysics*, 21(2):445–452, mars 2000.
- [31] Roland CAPS, Ulrich HEINEMANN, Michael EHRMANNTRAUT et Jochen FRICKE : Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders : properties and applications. *High Temperatures - High Pressures*, 33(2):151–156, 2001.
- [32] Hubert SCHWAB, Ulrich HEINEMANN, Andreas BECK, Hans-Peter EBERT et Jochen FRICKE : Dependence of thermal conductivity on water content in vacuum insulation panels with fumed silica kernels. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 28(4):319–326, avril 2005.
- [33] Ulrich HEINEMANN : Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated' insulation. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duedendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [34] Ulrich HEINEMANN : Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated' insulations. *International Journal of Thermophysics*, 29(2):735–749, avril 2008.
- [35] Jae-Sung KWON, Choong HYO JANG, Haeyong JUNG et Tae-Ho SONG : Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52:5525–5532, 2009.
- [36] Jochen FRICKE, Hubert SCHWAB et Ulrich HEINEMANN : Vacuum insulation panels - exciting thermal properties and most challenging applications. *International Journal of Thermophysics*, 27(4):1123–1139, juillet 2006.
- [37] Franck ENGUEHARD : Multi-scale modeling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials. *International Journal of Thermophysics*, 28(5):1693–1717, 2007.
- [38] Sandra SPAGNOL, Bérangère LARTIGUE, Alain TROMBE et Despetis FLORENCE : Experimental investigation on the thermal conductivity of silica aerogels by a guarded thin-film-heater method. *Journal of Heat Transfer*, 131(7):074501.1–074501.4, 2009.
- [39] Rémi COQUARD et Daniel QUÉNARD : Modeling of heat transfert in nanoporous silica - influence of moisture. *In Proceedings of the 8th International Vacuum Insulation Symposium*, Würzburg, Germany, 18-19 septembre 2007.
- [40] Leonid A DOMBROVSKY et Dominique BAILLIS : *Thermal Radiation in Disperse Systems : An Engineering Approach*. Begell House, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [41] Sylvain LALLICH, Franck ENGUEHARD et Dominique BAILLIS : Radiative properties of silica nanoporous matrices. *International Journal of Thermophysics*, 29:1395–1407, 2008.
- [42] Leonid DOMBROVSKY, Sylvain LALLICH, Franck ENGUEHARD et Dominique BAILLIS : An effect of “scattering by absorption” observed in near-infrared properties of nanoporous silica. *Journal of Applied Physics*, 107(8):083106, 2010.
- [43] J GROSS et Jochen FRICKE : Ultrasonic velocity measurements in silica, carbon and organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:217–222, 1992.
- [44] Mikhail Grigorevich KAGANER : Thermal insulation in cryogenic engineering. *Israel program for scientific translations, Jerusalem*, 1969.
- [45] K KAMIUTO : Combined conductive and radiative heat transfer through evacuated silica aerogel layers. *International Journal of Solar Energy*, 9(1):23–33, 1990.
- [46] S Q ZENG, A HUNT et R GREIF : Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel. *Journal of Heat Transfer*, 117(4):1055–1058, novembre 1995.
- [47] Denis ROCHAIS, Gilberto DOMINGUES et Franck ENGUEHARD : Numerical simulation of thermal conduction and diffusion through nanoporous superinsulating materials. *In Proceedings of the 17th European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava, Slovak Republic, 5-8 septembre 2005.
- [48] Sandra SPAGNOL, Bérangère LARTIGUE, Alain TROMBE et V GIBIAT : Thermal modeling of two-dimensional periodic fractal patterns, an application to nanoporous media. *EPL (Europhysics Letters)*, 78:46005, 2007.
- [49] Sandra SPAGNOL : *Transferts conductifs dans les aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2007.
- [50] Françoise BOURRET : *Mesure de la diffusivité thermique des mousses de carbone par la méthode flash et modélisation de la conductivité radiative*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1995.
- [51] S Q ZENG, A HUNT et R GREIF : Transport properties of gas in silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186:264–270, 1995.
- [52] Frank M WHITE : *Heat and mass transfer*. Addison-Wesley, 1988.
- [53] M REIM, W KÖRNER, J MANARA, S KORDER, M ARDUINI-SCHUSTER, Hans-Peter EBERT et Jochen FRICKE : Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting. *Solar Energy*, 79:131–139, 2005.
- [54] Douglas M SMITH, Alok MASKARA et Ulrich BOES : Aerogel-based thermal insulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:254–259, 1998.
- [55] Martin J. TENPIERIK et Hans CAUBERG : Simplified analytical models for service life prediction of a vacuum insulation panel. *In Proceedings of the 8th International Vacuum Insulation Symposium*, Würzburg, Germany, 18-19 septembre 2007.

- [56] Hubert SCHWAB : *Vakuumisolationspaneele- gas- und feuchteintrag sowie feuchte- und wärmetransport*. Thèse de doctorat, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, Germany, 2004.
- [57] Lawrence W HRUBESH et Richard W PEKALA : Thermal properties of organic and inorganic aerogels. *Journal of Material Research*, 9(3):731–738, 1994.
- [58] Samuel BRUNNER, Philippe GASSER, Hans SIMMLER et Karim GHAZI WAKILI : Investigation of multilayered aluminium-coated polymer laminates by focused ion beam (FIB) etching. *Surface & Coatings Technology*, 200:5908–5914, 2006.
- [59] Samuel BRUNNER, P J THARIAN, Hans SIMMLER et Karim GHAZI WAKILI : Focused ion beam (FIB) etching to investigate aluminium-coated polymer laminates subjected to heat and moisture loads. *Surface & Coatings Technology*, 202:6054–6063, 2008.
- [60] Géraldine GARNIER : *Conception et optimisation des enveloppes pour super-isolants thermiques sous vide*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [61] Martin J. TENPIERIK et Hans CAUBERG : Analytical models for calculating thermal bridge effects caused by thin high barrier envelopes around vacuum insulation panels. *Journal of Building Physics*, 30(3):185–215, 2007.
- [62] Reto BUNDI, Karim GHAZI WAKILI et Th FRANK : Vacuum insulation panels in building applications. *In Proceedings of the CISBAT 2003 Conference*, Lausanne, Switzerland, octobre 2003. EPFL.
- [63] Karim GHAZI WAKILI, Reto BUNDI et B BINDER : Effective thermal conductivity of vacuum insulation panels. *Building Research & Information*, 32(4):293–299, juillet 2004.
- [64] Daniel QUÉNARD et Hébert SALLÉE : From VIP's to building facades three levels of thermal bridges. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duebendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [65] Hubert SCHWAB, Cornelia STARK, Johannes WACHTEL, Hans-Peter EBERT et Jochen FRICKE : Thermal bridges in vacuum-insulated building façades. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 28(4):345–355, avril 2005.
- [66] Thierry DUFORESTEL, Bernard YRIEIX, Claude POMPEO et Nicolas DELAFOSSE : Étude expérimentale et par modélisation de l'impact des barrières d'étanchéité sur la performance thermique des isolants sous vide. *In Actes du VIIIème Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes*, Montréal, Canada, 28-30 mai 2007.
- [67] Karim GHAZI WAKILI, T STAHL et Samuel BRUNNER : Effective thermal conductivity of a staggered double layer of vacuum insulation panels. *Energy and Buildings*, 43 (43):1241–1246, juin 2011.
- [68] M H KLOPFER et B FLACONNÈCHE : Transport properties of gases in polymers : bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP*, 56:223–244, 2001.
- [69] J G WIJMANS et R W BAKER : The solution-diffusion model : a review. *Journal of Membrane Science*, 107:1–21, 1995.

BIBLIOGRAPHIE

- [70] A D McNAUGHT et A WILKINSON : *IUPAC Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book (2nd ed.)*. Blackwell Science, Oxford, 1997.
- [71] http://en.wikipedia.org/wiki/standard_conditions_for_temperature_and_pressure, 2012.
- [72] Horst-Christian LANGOWSKI : *Plastic Packaging : Interactions with Food and Pharmaceuticals, Second Edition*, chapitre Permeation of Gases and Condensable Substances through Monolayer and Multilayer Structures, pages 297–347. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [73] Adolf FICK : Über diffusion. *Poggendorff's Annalen*, 94:59–86, 1855.
- [74] Joseph FOURIER : *Théorie analytique de la chaleur*. Firmin Didot, père et fils, 1822.
- [75] Carole ALAUX : Perméance des ultra barrières pour panneaux isolants sous vide. Mémoire de D.E.A., INSA-Lyon, 2010.
- [76] W R VIETH, J M HOWELL et J H HSIEH : Dual sorption theory. *Journal of Membrane Science*, 1:177–220, 1976.
- [77] R M BARRER, J A BARRIE et J SLATER : Sorption and diffusion in ethyl cellulose. part iii. comparison between ethyl cellulose and rubber. *Journal of Polymer Science*, 27:177–220, 1958.
- [78] Shinji KANEHASHI et Kazukiyo NAGAI : Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *Journal of Membrane Science*, 253:117–138, 2005.
- [79] J H PETROPOULOS : Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part A-2*, 8:1797–1801, 1970.
- [80] D R PAUL et W J KOROS : Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 14:675–685, 1976.
- [81] W J KOROS et D R PAUL : Transient and steady-state permeation in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 16:2171–2187, 1978.
- [82] M A ISLAM et H BUSCHATZ : Gas permeation through a glassy polymer membrane : chemical potential gradient or dual mobility mode? *Chemical Engineering Science*, 57:2089–2099, 2002.
- [83] P J FLORY : *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [84] R KIRCHHEIM : Sorption and partial molar volume of small molecules in glassy polymers. *Macromolecules*, 25:6952–6960, 1992.
- [85] P PEKARSKI et R KIRCHHEIM : On the sorption of gas mixtures by polymer glasses. *Journal of Membrane Science*, 152:251–262, 1999.
- [86] B FLACONNÈCHE, J MARIN et M H KLOPFER : Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride). *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP*, 3:261–278, 2001.

- [87] Wen-Hui LIN, Rohit H VORA et Tai-Shung CHUNG : Gas transport properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) copolyimides. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 38(2):2703–2713, mai 2000.
- [88] Wen-Hui LIN et Tai-Shung CHUNG : Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 186(2):183–193, mai 2001.
- [89] Y. NAITO, D. BOURBON, K. TERADA et Y. KAMIYA : Effect of pressure on gas permeation through semicrystalline polymers above the glass transition temperature. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 29:457–462, 1991.
- [90] Y NAITO, D BOURBON, K TERADA et Y KAMIYA : Permeation of high-pressure gases in poly(ethylene-co-vinyl-acetate). *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 31:693–697, 1993.
- [91] Y NAITO, Y KAMIYA, K TERADA, K MIZOGUCHI et J S WANG : Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 61:945–950, 1996.
- [92] S S KULKARNI et S A STERN : The diffusion of CO₂, CH₄, C₂H₄ and C₃H₈ in polyethylene at elevated pressures. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 21:441–465, 1983.
- [93] J L LUNDBERG : Diffusivities and solubilities of methane in linear polyethylene melts. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2:3925–3331, 1964.
- [94] G E SERAD, B D FREEMAN, M E STEWART et A J HILL : Gas and vapor sorption and diffusion in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 42:6929–6943, 2001.
- [95] Gene STRUPINSKY et Aaron L BRODY : A twenty-year retrospective on plastics : oxygen barrier packaging materials. *In Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings*, San Francisco, CA, USA, 1998.
- [96] Sushil Naresh DHOOT : *Sorption and transport of gases and organic vapors in poly(ethylene terephthalate)*. Thèse de doctorat, University of Texas at Austin, 2004.
- [97] F J NORTON, E H IMMERGUT et E A GRULKE : *Polymer Handbook*. Wiley, New York, 1999.
- [98] Jae-Sung KWON, Choong Hyo JANG, Haeyong JUNG et Song TAE-HO : Vacuum maintenance in vacuum insulation panels exemplified with a staggered beam VIP. *Energy and Buildings*, 42(5):590–597, mai 2010.
- [99] Hans SIMMLER et Samuel BRUNNER : Aging and service life of VIP in buildings. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duebendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [100] Hood CHATHAM : Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surface & Coatings Technology*, 78:1–9, 1996.

BIBLIOGRAPHIE

- [101] B M HENRY, A G ERLAT, A MCGUIGAN, C R M GROVENOR, G A D BRIGGS, Y TSUKAHARA, T MIYAMOTO, N NOGUCHI et T NIIJIMA : Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates. *Thin Solid Films*, 328:194–201, 2001.
- [102] G ROCHAT, Yves LETERRIER, P FAYET et J-A E MÅNSON : Influence of substrate additives on the mechanical properties of ultrathin oxide coatings on poly(ethylene terephthalate). *Surface & Coatings Technology*, 200:2236–2242, 2005.
- [103] John FAHLTEICH, Matthias FAHLAND, Waldemar SCHÖNBERGER et Nicolas SCHILLER : Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films*, 517:3075–3080, 2009.
- [104] Hubert SCHWAB, Ulrich HEINEMANN, Johannes WACHTEL, Hans-Peter EBERT et Jochen FRICKE : Prediction of the increase in pressure and water content of vacuum insulation panels (VIPs) integrated into building constructions using model calculations. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 28(4):327–344, avril 2005.
- [105] W J SCHRENK et T Jr ALFRED : Some physical properties of multilayered films. *Polymer Engineering & Science*, 9(6):393–399, 1969.
- [106] W PRINS et J J HERMANS : Theory of permeation through metal coated polymer films. *Journal of Physical Chemistry*, 63(5):716–720, 1959.
- [107] Y G TROPSHA et N G HARVEY : Activated rate theory treatment of oxygen and water transport through silicon oxide/poly(ethylene terephthalate) composite barrier structures. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(13):2259–2266, 1997.
- [108] A P ROBERTS, B M HENRY, A P SUTTON, C R M GROVENOR, G A D BRIGGS, T MIYAMOTO, M KANO, Y TSUKAHARA et M YANAKA : Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films : role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. *Journal of Membrane Science*, 208:75–88, 2002.
- [109] M HANIKA : Thèse de doctorat, TU München, Munich, Germany, 2004.
- [110] Yoash CARMİ : Ultra high barrier vip laminates - new solutions for tougher requirements. *In Proceedings of the 8th International Vacuum Insulation Symposium*, Würzburg, Germany, 18-19 septembre 2007.
- [111] Thomas I THORSELL : A hybrid model for diffusion through barrier films with multiple coatings. *Journal of Building Physics*, 34(4):351–381, avril 2011.
- [112] Yoash CARMİ : Developing 60-year lifetime metallized VIP laminates - challenges and solutions. *In Proceedings of the 10th International Vacuum Insulation Symposium*, Ottawa, Canada, 15-16 septembre 2011.
- [113] Yves LETTERIER : Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science*, 48:1–55, 2003.
- [114] A S da SILVA SOBRINHO, G CZEREMUSZKIN, M LATRÈCHE, G DENNLER et M R WERTHEIMER : A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers. *Surface & Coatings Technology*, 116-119:1204–1210, 1999.

- [115] Géraldine GARNIER, Bernard YRIEIX, Yves BRÉCHET et Lionel FLANDIN : Influence of structural feature of aluminium coatings on mechanical and water barrier properties of metallized PET films. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5):3110–3119, 2010.
- [116] Géraldine GARNIER, Sofiène MAROUANI, Bernard YRIEIX, Claude POMPEO, Michel CHAUVOIS, Lionel FLANDIN et Yves BRÉCHET : Interest and durability of multilayers : from model films to complex films. *Polymers for Advanced Technology*, 22(6):847–856, 2011.
- [117] Giuseppe ROSSI et Mark NULMAN : Effect of local flaws in polymeric permeation reducing barriers. *Journal of Applied Physics*, 74:5471–5475, 1993.
- [118] M YANAKA, B M HENRY, A P ROBERTS, C R M GROVENOR, G A D BRIGGS, A P SUTTON, T MIYAMOTO, Y TSUKAHARA, N TAKEDA et R J CHATER : How cracks in SiO_x-coated polyester films affect gas permeation. *Thin Solid Films*, 397:176–185, 2001.
- [119] Dwight S MUSGRAVE : Finite element analysis used to model VIP barrier film performance. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duebendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [120] Thomas I THORSELL : *Vacuum insulation in buildings Means to prolong service life*. Licentiate thesis, KTH, Stockholm, 2006.
- [121] A SUGIYAMA, H TADA et M YOSHIMOTO : Gas permeation through the pinholes of plastic film laminated with aluminium foil. *Vuoto*, XXVIII(1-2):51–54, 1999.
- [122] Hubert SCHWAB, Ulrich HEINEMANN, Andreas BECK, Hans-Peter EBERT et Jochen FRICKE : Prediction of service life for vacuum insulation panels with fumed silica kernel and foil cover. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, 28(4):357–374, avril 2005.
- [123] Erlend WEGGER, Bjørn Petter JELLE, Erland SVEIPE, Steinar GRYNNING, Arild GUSTAVSEN et Jan Vincent THUE : Accelerated ageing of vacuum insulation panels (VIPs). *In Proceedings of the Renewable Energy Research Conference 2010*, Trondheim, Norway, 7-8 juin 2010.
- [124] Samuel BRUNNER et Hans SIMMLER : Service life prediction for vacuum insulation panels (VIP). *In Proceedings of the CISBAT 2003 Conference*, Lausanne, Switzerland, octobre 2003. EPFL.
- [125] Kevin RODERICK, Brian GLOVER et Douglas SMITH : Applications of vacuum insulation panels in extreme environments. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duebendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [126] Samuel BRUNNER et Hans SIMMLER : In situ performance assesment of vacuum insulation panels in a flat roof construction. *Vacuum*, 82:700–707, 2008.
- [127] Samuel BRUNNER et Hans SIMMLER : Monitoring of VIP in building applications. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duebendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [128] Thierry DUFORESTEL et Samira KHERROUF : Définir l'impact des transferts de masse sur les transferts de chaleur. Projet MACHA. Rapport final de la convention ADEME-EDF n° 05 04 C 0312. Rapport technique, ADEME - EDF, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [129] Holger NÖRENBERG : Permeation measurements at 0.001 g/m²/day and below for applications in flexible electronics. *In Proflex 2007 Proceedings*, 2007.
- [130] <http://www.technolox.com/>, 2012.
- [131] Géraldine GARNIER, Yves BRÉCHET et Lionel FLANDIN : Development of an experimental technique to assess the permeability of metal coated polymer films. *Journal of Materials Science*, 44(17):4692–4699, 2009.
- [132] Daniel KRAUS, D BÜTTNER, Ulrich HEINEMANN et Jochen FRICKE : Non-destructive method to determine the water vapour pressure in vacuum insulation panels VIP. *In Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium*, Duebendorf / Zurich, Switzerland, 28-29 septembre 2005. EMPA.
- [133] Roland CAPS, Hermann BEYRICHEN, Daniel KRAUS et Stephan WEISMANN : Quality control of vacuum insulation panels : Methods of measuring gas pressure. *Vacuum*, 82:691–699, 2008.

Annexe A

Propriétés thermiques d'échantillons de silice nanoporeuse

Référence	Échantillon	Silice ^a	Opacifiant ^b	ρ_{app} [kg/m ³]	T_{meas} [K]	e [m ² /kg]	λ_{rad} [$\frac{mW}{m.K}$]	λ_{sol} [$\frac{mW}{m.K}$]	B [$\frac{mW}{m.K.^\circ}$]	$p_{1/2}$ [mbar]	λ_g^c [$\frac{mW}{m.K}$]
[25]	1	a.m.	non	71	300	-	-	3,6	-	-	-
	2	a.m.	non	124	300	-	-	6,4	-	-	-
	3	a.m.	non	235	300	-	-	10,3	-	-	-
	4	a.m.	non	262	300	-	-	12,2	-	-	-
[26]		a.m.	non	171	300	7,9	14,5	5,5	-	-	-
[27]	#1	100 % a.g.	0 %	150	275	31	1,4	2,3	-	-	-
	#2	95 % a.g.	5 % n.c.	140	275	78	0,6	2,1	-	-	-
	#3	90 % a.g.	10 % n.c.	125	275	104	0,5	2,1	-	-	-
	#4	85 % a.g.	15 % n.c.	120-125	275	-	-	1,8	-	-	-
	#5	90 % a.g.	10 % n.c.	118-123	275	95	0,6	1,8	-	-	-
[30]	SIP	100 % pr.	0 %	180	293	20	2,1	2,1	-	220	0,11
	ILSIP28	80 % pr.	20 % FeTiO ₃	213	293	30	1,2	2	-	200	0,12
	RUSIP19	90 % pr.	10 % n.c.	182	293	58	0,7	1,8	-	190	0,13
	FESIP28	80 % pr.	20 % Fe ₃ O ₄	202	293	51	0,7	2,2	-	-	-
	FESIP37	70 % pr.	30 % Fe ₃ O ₄	253	293	104	0,3	2	-	200	0,12
	SICSIP28	80 % pr.	20 % SiC	232	293	61	0,5	1,8	-	-	-
	MICRO AP01	70 % py.	30 % TiO ₂	240	293	61	0,5	3,7	-	590	0,04
		90 % a.g.	10 % n.c.	166	293	49	0,9	2,0	-	4/530 ^d	5,0
[31]		py.	SiC	163	283	61	0,7	2,9	-	630	0,04
[22]	SIL 1	py.	non	192 ± 4	296	27	1,6	2,7	1,7 ^e	686	0,04
	SIL 2	py.	non	162 ± 4	296	47	1,1	3,2	1,4 ^e	665	0,04
[32]		py.	oui	170	283	-	4,2		0,5 ^e	630	0,04
[34]		py.	oui	170	293	-	4,4		0,14 ^f 0,3 ^e	630	0,04
[38]	1	a.m.	non	110	307	27	3	5	-	12	2
	2	a.g. 1 ^g	non	225	307	-	-	-	13 ^h	-	-
	3	a.g. 3 ^g	non	225	307	-	-	-	17 ^h	-	-
	4	a.g. 5 ^g	non	225	307	-	-	-	17 ^h	-	-

a. a.m. = aérogel monolithique ; a.g. = aérogel granulaire ; pr. = silice précipitée ; py. = silice pyrogénée

b. n.c. = noir de carbone

c. conductivités gazeuses calculées pour $p_{int} = 1$ mbar

d. double échelle de porosité de l'aérogel granulaire

e. $\lambda_g = \lambda_{air} + \lambda_{vap}$

f. $\lambda_g = \lambda_{air}$ seulement

g. taille des grains en mm

h. conductivité thermique totale

TABLE A.1 – Propriétés thermiques de différents échantillons de silice nanoporeuse, les compositions sont exprimées en % de masse

Annexe B

Données expérimentales de Schwab et al. (ZAE-Bayern)

Chambre climatique	T [°C]	ϕ [%]	p_{vap} [Pa]	Membrane	Taille [cm ²]	Débits massiques [kg/s]		Prise de pression [Pa/s]	
						Air sec	Vapeur d'eau	Air sec	Vapeur d'eau
1	25	44	1400	AF	10 × 10	$1,8 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
2	45	15	1400	AF	10 × 10	$4,3 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-13}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-7}$
3	65	6	1400	AF	10 × 10	$5,4 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-7}$
4	25	75	2380	AF	10 × 10	$2,6 \times 10^{-14}$	$5,3 \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-7}$
5	45	75	7200	AF	10 × 10	$5,5 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-12}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$
1	25	44	1400	AF	20 × 20	$3,3 \times 10^{-14}$	$9,9 \times 10^{-13}$	$7,8 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-7}$
2	45	15	1400	AF	20 × 20	$7,5 \times 10^{-14}$	$7,4 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-7}$
3	65	6	1400	AF	20 × 20	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-7}$
4	25	75	2380	AF	20 × 20	$4,4 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-7}$
5	45	75	7200	AF	20 × 20	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-7}$
1	25	44	1400	MF1	10 × 10	$4,9 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-12}$	$4,6 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-6}$
2	45	15	1400	MF1	10 × 10	$1,4 \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-6}$
3	65	6	1400	MF1	10 × 10	$2,2 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-6}$
4	25	75	2380	MF1	10 × 10	$6,7 \times 10^{-14}$	$9,9 \times 10^{-12}$	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
5	45	75	7200	MF1	10 × 10	$1,9 \times 10^{-13}$	$2,1 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$
1	25	44	1400	MF1	20 × 20	$8,5 \times 10^{-14}$	$6,7 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-6}$
2	45	15	1400	MF1	20 × 20	$3,7 \times 10^{-13}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-6}$
3	65	6	1400	MF1	20 × 20	$4,8 \times 10^{-13}$	$5,3 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-6}$
4	25	75	2380	MF1	20 × 20	$1,2 \times 10^{-13}$	$2,9 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
5	45	75	7200	MF1	20 × 20	$4,0 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-11}$	$9,3 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
1	25	44	1400	MF2	10 × 10	$7,7 \times 10^{-15}$	$4,1 \times 10^{-13}$	$7,2 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-7}$
2	45	15	1400	MF2	10 × 10	$1,2 \times 10^{-14}$	$7,4 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$
3	65	6	1400	MF2	10 × 10	$2,6 \times 10^{-14}$	$8,6 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$
4	25	75	2380	MF2	10 × 10	$8,8 \times 10^{-15}$	$5,0 \times 10^{-12}$	$8,2 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-6}$
5	45	75	7200	MF2	10 × 10	$2,9 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$
1	25	44	1400	MF2	20 × 20	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-7}$
2	45	15	1400	MF2	20 × 20	$2,2 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-12}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-7}$
3	65	6	1400	MF2	20 × 20	$4,2 \times 10^{-13}$	$8,7 \times 10^{-13}$	$9,8 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-7}$
4	25	75	2380	MF2	20 × 20	$1,7 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$4,1 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-6}$
5	45	75	7200	MF2	20 × 20	$6,1 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$

TABLE B.1 – Débits massiques et gain de pression des PIV, d'après les résultats de Schwab *et al.* [16]

Chambre climatique	T [°C]	ϕ [%]	p_{vap} [Pa]	Membrane	Taille [cm ²]	Perméance linéique à l'air sec [kg/(m·s·Pa)]	Perméance à la vapeur d'eau surfaccique [kg/(m ² ·s·Pa)]	Perméance linéique [kg/(m·s·Pa)]
1	25	44	1400	AF	10 × 10	$4,4 \times 10^{-19}$	$7,7 \times 10^{-15}$	-
2	45	15	1400	AF	10 × 10	$1,1 \times 10^{-18}$	$4,5 \times 10^{-15}$	-
3	65	6	1400	AF	10 × 10	$1,4 \times 10^{-18}$	$5,0 \times 10^{-15}$	-
4	25	75	2350	AF	10 × 10	$6,6 \times 10^{-19}$	-	$5,6 \times 10^{-16}$
5	45	75	7100	AF	10 × 10	$1,5 \times 10^{-18}$	-	$5,1 \times 10^{-16}$
1	25	44	1400	AF	20 × 20	$4,2 \times 10^{-19}$	$8,0 \times 10^{-15}$	-
2	45	15	1400	AF	20 × 20	$9,3 \times 10^{-19}$	$6,0 \times 10^{-15}$	-
3	65	6	1400	AF	20 × 20	$1,3 \times 10^{-18}$	$8,2 \times 10^{-15}$	-
4	25	75	2350	AF	20 × 20	$5,6 \times 10^{-19}$	-	$5,7 \times 10^{-16}$
5	45	75	7100	AF	20 × 20	$1,4 \times 10^{-18}$	-	$3,2 \times 10^{-16}$
1	25	44	1400	MF1 ^a	10 × 10	$1,1 \times 10^{-18}$	$2,7 \times 10^{-14}$	$3,1 \times 10^{-15}$
2	45	15	1400	MF1 ^a	10 × 10	$2,3 \times 10^{-18}$	$7,6 \times 10^{-14}$	-
3	65	6	1400	MF1 ^a	10 × 10	$6,1 \times 10^{-18}$	$3,0 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-15}$
4	25	75	2350	MF1 ^a	10 × 10	$1,5 \times 10^{-18}$	$1,0 \times 10^{-13}$	$4,4 \times 10^{-15}$
5	45	75	7100	MF1 ^a	10 × 10	$5,3 \times 10^{-18}$	$1,3 \times 10^{-13}$	-
1	25	44	1400	MF1 ^a	20 × 20	$1,2 \times 10^{-18}$	-	-
2	45	15	1400	MF1 ^a	20 × 20	$2,3 \times 10^{-18}$	-	-
3	65	6	1400	MF1 ^a	20 × 20	$5,6 \times 10^{-18}$	-	-
4	25	75	2350	MF1 ^a	20 × 20	$1,7 \times 10^{-18}$	-	-
5	45	75	7100	MF1 ^a	20 × 20	$5,0 \times 10^{-18}$	-	-
1	25	44	1400	MF2 ^a	10 × 10	$1,9 \times 10^{-19}$	$5,2 \times 10^{-15}$	$4,2 \times 10^{-16}$
2	45	15	1400	MF2 ^a	10 × 10	$2,9 \times 10^{-19}$	-	$1,2 \times 10^{-15}$
3	65	6	1400	MF2 ^a	10 × 10	$6,6 \times 10^{-19}$	-	$1,2 \times 10^{-15}$
4	25	75	2350	MF2 ^a	10 × 10	$2,2 \times 10^{-19}$	$1,3 \times 10^{-14}$	$4,5 \times 10^{-15}$
5	45	75	7100	MF2 ^a	10 × 10	$7,6 \times 10^{-19}$	$1,6 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^{-15}$
1	25	44	1400	MF2 ^a	20 × 20	$1,4 \times 10^{-19}$	-	-
2	45	15	1400	MF2 ^a	20 × 20	$2,8 \times 10^{-19}$	-	-
3	65	6	1400	MF2 ^a	20 × 20	$5,2 \times 10^{-19}$	-	-
4	25	75	2350	MF2 ^a	20 × 20	$2,2 \times 10^{-19}$	-	-
5	45	75	7100	MF2 ^a	20 × 20	$8,1 \times 10^{-19}$	-	-

a. Perméances à la vapeur d'eau identifiées à partir des deux tailles de panneaux

TABLE B.2 – Perméances à l'air sec et à la vapeur d'eau de trois enveloppes barrières, d'après les résultats de Schwab *et al.* [16]

Annexe C

Coefficients du modèle à double pression, identifiés sur les données expérimentales de Schwab et al. (ZAE-Bayern)

T [°C]	Membrane	$K_{1,air}$ [kg/(m·s·Pa)]	$K_{2,air}$ [kg/(m·s·Pa)]
25	AF	$-1,79 \times 10^{-17}$	$1,81 \times 10^{-17}$
45	AF	$-5,70 \times 10^{-18}$	$6,61 \times 10^{-18}$
moy ^a	AF	$-1,18 \times 10^{-17}$	$1,24 \times 10^{-17}$
25	MF1	$-4,20 \times 10^{-17}$	$4,26 \times 10^{-17}$
45	MF1	$-4,36 \times 10^{-17}$	$4,53 \times 10^{-17}$
moy ^a	MF1	$-4,28 \times 10^{-17}$	$4,40 \times 10^{-17}$
25	MF2	$-5,15 \times 10^{-18}$	$5,25 \times 10^{-18}$
45	MF2	$-7,87 \times 10^{-18}$	$8,04 \times 10^{-18}$
moy ^a	MF2	$-6,51 \times 10^{-18}$	$6,65 \times 10^{-18}$

a. Coefficients moyennés sur les deux températures

TABLE C.1 – Coefficients du modèle à double pression pour la perméation linéique à l'air sec, d'après les résultats de Schwab *et al.* [16]

T [°C]	Membrane	$K_{1,vap}$ [kg/(m ² ·s·Pa)]	$K_{2,vap}$ [kg/(m ² ·s·Pa)]
25	MF1	$2,06 \times 10^{-13}$	$-2,47 \times 10^{-15}$
45	MF1	$1,42 \times 10^{-13}$	$-9,13 \times 10^{-16}$
moy ^a	MF1	$1,74 \times 10^{-13}$	$-1,69 \times 10^{-15}$
25	MF2	$2,33 \times 10^{-14}$	$-2,51 \times 10^{-16}$
45	MF2	$2,03 \times 10^{-14}$	$-2,81 \times 10^{-16}$
moy ^a	MF2	$2,18 \times 10^{-14}$	$-2,66 \times 10^{-16}$

a. Coefficients moyennés sur les deux températures

TABLE C.2 – Coefficients du modèle à double pression pour la perméation surfacique à la vapeur d'eau, d'après les résultats de Schwab *et al.* [16]

T [°C]	Membrane	$K_{1,vap}$ [kg/(m·s·Pa)]	$K_{2,vap}$ [kg/(m·s·Pa)]
25	MF1	$6,36 \times 10^{-15}$	$-4,56 \times 10^{-17}$
25	MF2	$1,03 \times 10^{-14}$	$-1,37 \times 10^{-16}$
45	MF2	$3,38 \times 10^{-15}$	$-2,95 \times 10^{-17}$
moy ^a	MF2	$6,85 \times 10^{-15}$	$-8,32 \times 10^{-17}$

a. Coefficients moyennés sur les deux températures

TABLE C.3 – Coefficients du modèle à double pression pour la perméation linéique à la vapeur d'eau, d'après les résultats de Schwab *et al.* [16]

Annexe D

Vieillessement de PIV en enceinte climatique classique et à vide

Condition	Pression totale [mbar]	Taille théorique de PIV [mm ³]	Référence	Dimensions réelles de la surface de perméation [mm ²]
2	240	200 × 200 × 10	200-12	275 × 225
			200-13	260 × 230
			200-14	270 × 225
			200-15	290 × 225
2	240	350 × 350 × 10	350-1	435 × 375
			350-2	450 × 370
			350-3	450 × 370
2	240	500 × 500 × 10	500-1	545 × 525
			500-2 ^a	545 × 520
			500-3	550 × 520
			500-4	560 × 520
3	1 000	200 × 200 × 10	200-1	275 × 225
			200-2	255 × 225
			200-3	260 × 220
			200-4	265 × 220
3	1 000	350 × 350 × 10	350-6	420 × 370
			350-7	410 × 370
			350-8 ^a	450 × 375
			350-9	450 × 370
3	1 000	500 × 500 × 10	500-5	550 × 520
			500-6	560 × 525
			500-7	555 × 525
			500-8	520 × 550

a. Panneau défectueux non pris en compte dans l'analyse

TABLE D.1 – Conditions de vieillissement, taille et références des PIV vieillis en enceinte climatique