



HAL
open science

Modélisation du comportement thermique à long terme des panneaux isolants sous vide : (PIV)

Antoine Batard

► **To cite this version:**

Antoine Batard. Modélisation du comportement thermique à long terme des panneaux isolants sous vide : (PIV). Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI006 . tel-01692551

HAL Id: tel-01692551

<https://theses.hal.science/tel-01692551v1>

Submitted on 25 Jan 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE la Communauté UNIVERSITÉ
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Antoine BATARD

Thèse dirigée par **Lionel FLANDIN**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie
des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**

et dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Énergé-
tique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP²)**

Modélisation du comportement thermique à long terme des Pan- neaux Isolants sous Vide (PIV)

Thèse soutenue publiquement le **14/02/2017**,
devant le jury composé de :

M. ALLARD Francis

Professeur des Universités - La Rochelle, Président

Mme FORAY-THEVENIN Geneviève

Maître de conférences HDR - INSA de Lyon, Rapporteur

M. KUZNIK Frédéric

Professeur des Universités - INSA de Lyon, Rapporteur

Mme PLANES Emilie

Maître de Conférences - Savoie Mont Blanc, Examinatrice

M. FLANDIN Lionel

Professeur des Universités - Savoie Mont Blanc, Directeur de thèse

M. DUFORESTEL Thierry

Ingénieur Chercheur HDR - EDF R&D - Moret-sur-Loing, Tuteur

M. YRIEIX Bernard

Ingénieur Chercheur - EDF R&D - Moret-sur-Loing, Invité

Mme KHERROUF Samira

Ingénieur Chercheur - ADEME - Valbonne, Invitée



"The debate is over. It's time to discuss solutions to solve this problem."

Ban Ki-moon, Sec Gén. de l'ONU, conférence de Bali Déc 2007

Remerciements

La réalisation d'une thèse s'intègre naturellement dans le cursus universitaire de celles et ceux souhaitant travailler dans la recherche. Cette orientation professionnelle n'était pas au premier abord pour moi, une évidence. Initialement je souhaitais devenir architecte, puis avec les années mon fort goût pour les sciences m'ont amené à suivre des études d'ingénieur. C'est enfin lors de mon projet de fin d'études que j'ai eu l'opportunité de découvrir le monde de la recherche. Ayant toujours eu une grande curiosité dans divers domaines des sciences, ce stage m'a fait prendre conscience de ma volonté à contribuer à l'innovation et au développement des solutions durables de demain, tout en améliorant les connaissances scientifiques d'aujourd'hui. C'est ainsi que mon choix d'entreprendre une thèse a émergé. Évidemment, mon parcours n'aurait pas été celui-ci si je n'avais pas rencontré les personnes qui ont su, de diverses manières, me soutenir dans ce choix. Je tiens donc sincèrement à les remercier ici.

Tout d'abord, merci à l'ensemble des enseignants et professeurs que j'ai pu suivre lors de mes études. De par leur métier, ils m'ont transmis des connaissances auxquelles j'ai toujours apporté une grande considération et que je tâche de ne pas oublier.

Je remercie l'Université Savoie Mont Blanc et l'entreprise EDF pour leur accompagnement tout au long de ma thèse, dont le financement a été en partie subventionné grâce au dispositif national CIFRE.

Merci à mon directeur de thèse, Lionel FLANDIN, qui par sa bienveillance et ses compétences, a pu m'orienter lorsqu'il le fallait dans mes travaux de recherche. Malgré l'éloignement géographique, il a su se rendre disponible lorsque j'en avais besoin et a toujours été attentif à suivre de près ou de loin mon travail.

Un immense merci à mon tuteur en entreprise, Thierry DUFORESTEL, pour tout ce qu'il m'a apporté sur le plan professionnel et humain. Il m'a tout d'abord donné goût à la recherche en m'aidant à raisonner avec rigueur et curiosité. Grâce à sa grande pédagogie, j'ai beaucoup appris à ses côtés. Malgré un emploi du temps chargé, il a toujours su me consacrer des moments pour me guider avec un grand professionnalisme, que ce soit au bureau, dans le train ou lors des repas, en France ou à l'étranger... Ses qualités humaines m'ont été très précieuses. A tout moment, il a été une oreille attentive à mon parcours professionnel et à mon histoire personnelle. Je ne le remercierai jamais assez pour ses conseils et son écoute.

Je remercie également tous les collègues et partenaires des projets auxquels ma thèse a contribué. Durant ces trois années, j'ai pu acquérir à leurs côtés des connaissances scientifiques variées. Mes rencontres avec eux ont toujours été enrichissantes et agréables.

Merci à mes collègues du LMOPS pour leur accueil lors de mes brefs passages au laboratoire. Merci plus largement à mes collègues d'EDF, avec lesquels j'ai pu partager et échanger de très bons moments, notamment culinaires. Travailler parmi eux a été un réel plaisir. J'adresse un remerciement particulier à Benoît, et à toutes celles et ceux avec qui j'ai noué des relations d'amitié.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé durant cette thèse, et plus largement durant mes études. Rennais d'origine, j'ai dû m'éloigner d'eux pour mener à bien mon projet professionnel. Essayant d'être présent pendant les moments importants de la vie, voire même parfois difficiles, j'ai tenté de les aider du mieux que je pouvais lorsqu'ils en avaient besoin. Merci à eux d'avoir été patients et d'avoir accepté mes absences, qui je l'espère deviendront moins longues à l'avenir.

Résumé

On peut distinguer deux familles d'isolants thermiques pour le bâtiment : les isolants dits traditionnels et les super-isolants qui se caractérisent par un pouvoir isolant plus performant qu'une simple lame d'air immobile ($25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Les Panneaux Isolants sous Vide (PIV) font partie de cette seconde catégorie. Un PIV n'est pas un matériau homogène, mais un système constitué d'un matériau de cœur mis sous vide et enfermé dans une enveloppe. La performance thermique du PIV repose sur la structure nano-poreuse du matériau de cœur et du vide primaire maintenu par l'enveloppe qui possède une très faible perméabilité aux gaz. Alors que les isolants traditionnels ont des conductivités thermiques allant de $21 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la mousse polyuréthane à $50 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les laines les moins performantes, celle des PIV est d'environ $4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à l'état neuf. Cependant, comme tout isolant, leur performance se dégrade dans le temps. Cette augmentation de conductivité thermique est davantage préjudiciable pour les PIV à cause de leur très bonne performance initiale et de leur coût encore élevé. Il convient donc d'étudier l'évolution de leur performance thermique sur l'ensemble de leur durée de vie dans le bâtiment, c'est-à-dire 50 ans. Pour cela, la modélisation a été choisie comme outil, car l'expérimentation ne peut satisfaire ces durées d'étude. L'étude du comportement thermique des PIV passe par différents axes de recherches intervenant à différentes échelles.

Le premier concerne les mécanismes de transferts des gaz à travers les enveloppes des PIV, aussi appelés complexes barrières. L'enjeu est d'améliorer notre compréhension sur les relations qui existent entre les propriétés morphologiques des complexes barrières et les phénomènes de diffusion de la vapeur d'eau et de l'air sec à travers les différentes couches de matériaux qui constituent ces complexes barrières. Les résultats obtenus ne permettent pas encore de proposer un modèle de diffusion juste à cette échelle, mais mettent en avant certaines tendances et mécanismes physiques qui ouvrent de nouvelles pistes d'exploration.

Le deuxième axe de recherche s'intéresse au comportement hygrothermique à l'échelle des panneaux. Un modèle numérique de PIV a été développé afin de prendre en compte ses propriétés géométriques, thermiques et hygriques dans le calcul de la performance thermique globale du panneau. Le modèle intègre le vieillissement du matériau de cœur par la modification de son isotherme de sorption à la vapeur d'eau. Des PIV fabriqués avec différents types de matériaux de cœur sont étudiés dans différentes conditions constantes en température et humidité. Les résultats des simulations permettent de mieux comprendre l'évolution de la conductivité thermique des PIV, d'analyser leur comportement global et de déterminer les principales caractéristiques qui sont déterminantes pour améliorer leur performance.

Enfin, la troisième partie des travaux de recherche est consacrée au développement d'une méthode d'analyse de la performance des PIV en conditions réelles d'installation dans un bâtiment, dans différents climats français et plusieurs applications d'isolation. L'objectif est tout d'abord de déterminer les sollicitations réelles auxquelles sont soumis les PIV mis en œuvre, et ensuite de simuler leur comportement thermique à long terme afin de prédire leur performance moyenne. Les résultats donnent des températures et humidités qui sont très variables selon les climats, les systèmes d'isolation et les saisons de l'année, mais celles-ci restent finalement relativement modérées. La performance thermique moyenne des PIV sur 50 ans dépend très peu des applications, mais plus des climats et encore plus du type de silice qui constitue leur matériau de cœur. Contrairement à ce que laissent supposer les essais à court terme, les silices hydrophobes sont les plus favorables. Selon les applications et les climats, la conductivité thermique moyenne des PIV peut varier entre 4,7 et $7,3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Abstract

Two types of thermal insulation materials exist for building application : the conventional insulation and the super-insulation materials which is characterized by an insulating performance higher than that of a simple layer of still air ($25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Vacuum Insulation Panels (VIP) belong to the second category. VIP is not a homogeneous material, but a product consisting of a core material maintained under vacuum by an envelope. The thermal performance of VIP is based on the nanoporous property of the core material and on the vacuum maintained by the envelope which has a very high gas barrier properties. While conventional insulation material has a thermal conductivity values from $21 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ for polyurethane foams to $50 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ for the worst wools, that of new VIPs is around $4 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Nevertheless, like every insulation materials, their performance degrades over time. This increase of thermal conductivity is even more detrimental for VIPs because of their very high initial performance and of their high cost. It is therefore important to study their thermal performance evolution over all their service-life in building, over 50 years. In order to manage this, modelling has been chosen, because experiments cannot be realised over such long periods. Studying the thermal performance of VIPs is going through different research topics which take place at different scales.

The first one concerns the gas transfer mechanisms through the VIPs' envelope, also called barrier complexes. The challenge is to improve our understanding of the relationship between the barrier complexes morphological properties and the water vapour and dry air diffusion phenomena through the different layers of materials which compose these barrier complexes. The results do not allow to provide a correct model at this scale, but put forward some trends and physical mechanisms that open up new avenues of exploration.

The second research topic is focused on the hygro-thermal behaviour at panels' scale. A numerical model of VIP has been developed in order to take into account its geometric, thermal and hygric properties in the global thermal performance calculation of the panel. The model integrates the ageing process of the core material by moving its water vapour sorption isotherm. VIPs made with different types of core material has been studied in different constant conditions of temperature and humidity. Simulation results allow to better understand the thermal conductivity evolution of VIPs, to analyse their global behaviour and to determine the main characteristics which are relevant to improve their performance.

Then, the third part of the research studies is dedicated to the development of a method which allows to analyse the VIPs' performance in real conditions of installation in building, in different French climate conditions and several insulation applications. The aim is first to determine the real solicitations imposed on VIP, and then to simulate their long-term thermal performance in order to predict their mean performance. Results show a large dispersion of solicitations submitted to VIPs according to the climate conditions and insulation systems. Temperatures and humidities are highly variable according to the seasons, but finally remain relatively moderate. It is turns out that the mean thermal performance of VIPs over 50 years differs little from applications, but more from climate conditions and even more from the type of silica used for the core material. Contrary to what the short term tests would suggest, hydrophobic silicas are most favourable. The mean thermal conductivity of VIPs can varies between 4.7 and $7.3 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ depending on the applications and the climates.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	viii
Table des figures	x
Liste des tableaux	xi
I INTRODUCTION	1
I.1 Contexte	1
I.1.1 Système énergétique mondial	1
I.1.2 Réchauffement climatique	3
I.1.3 Transition énergétique	4
I.1.4 Isolation thermique des bâtiments	5
I.2 Super-isolation : les Panneaux Isolant sous Vide (PIV)	7
I.2.1 Principe des PIV	9
I.2.2 Problématique	11
I.3 Objectifs et enjeux	12
I.4 Contexte des travaux de recherche	12
I.5 Démarche et structure du manuscrit	13
II BIBLIOGRAPHIE : Modélisation du comportement hygrothermique des PIV et méthodes de mesure des perméances des complexes barrières	17
II.1 Modèles de transferts de chaleur dans les PIV	17
II.1.1 Propriétés thermiques globales d'un panneau	17
II.1.2 Propriétés thermiques de l'enveloppe	17
II.1.3 Propriétés thermiques du matériau de cœur	19
II.1.3.1 Contribution radiative	19
II.1.3.2 Contribution solide	20
II.1.3.3 Contribution gazeuse	21
II.1.4 Formule générale de la conductivité thermique d'un PIV	23
II.2 Modèles de transferts de gaz à travers les complexes barrières des PIV	24
II.2.1 Modèle de Dissolution/Diffusion	24
II.2.1.1 Dissolution d'un gaz dans un polymère	25
II.2.1.2 Diffusion d'un gaz dans un polymère	25
II.2.1.3 Réécriture des équations de diffusion d'un gaz dans un multicouche de polymères	26
II.2.2 Perméation aux gaz des complexes barrières	27
II.2.2.1 Perméance apparente d'un complexe barrière	27
II.2.2.2 Loi de superposition idéale (Ideal Laminate Theory - ILT)	27
II.2.2.3 Influence du dépôt de métallisation	28
II.3 Méthodes de mesure des perméances des complexes barrières	30
II.3.1 Méthodes de mesure directe des perméances	30
II.3.2 Méthodes de mesure indirecte des perméances sur PIV	32
II.3.3 Mesure des perméances en mélanges de gaz	32
II.4 Modélisation du comportement à long terme des PIV	34

III MODÉLISATION FINE DES COMPLEXES BARRIÈRES	39
Article - Water vapour permeation through high barrier materials : numerical simulation and comparison to experiments	39
IV MODÉLISATION THERMO-HYDRIQUE DES PIV	55
Article - Modelling of long-term hygro-thermal behaviour of Vacuum Insulation Panels : taking into account the panels' characteristics, the ageing process and the solicitations	55
V MODÉLISATION À L'ÉCHELLE DES PAROIS	81
Article - Prediction method of the long-term thermal performance of Vacuum Insulation Panels installed in building thermal insulation applications	81
VI CONCLUSION ET PERSPECTIVES	97
VI.1 Mécanismes de diffusion à travers les complexes barrières des PIV	97
VI.2 Comportement hygrothermique et vieillissement des PIV	98
VI.3 Performance thermique moyenne à long terme des PIV	99
Références	107

Table des figures

I.1	Évolution de la production mondiale d'énergie primaire par ressource entre 1971 et 2014 (en Mtep) [31]	1
I.2	Évolution de la consommation d'énergie finale dans le monde par région entre 1971 et 2014 (en Mtep) [31]	2
I.3	Évolution de la population mondiale entre 1960 et 2015 [52]	2
I.4	Estimation de la moyenne annuelle et mondiale du bilan énergétique de la Terre [27, 76]	3
I.5	Écart relatif des températures moyennes annuelles à la surface des continents par rapport à la période de 1961 à 1990 selon quatre bases de données (Berkeley, CRUTEM, GHCN and GISS) [27]	4
I.6	Consommation en énergie finale par secteur en France en 2014 [67]	4
I.7	Consommations unitaires moyennes en énergie finale par usage dans les résidences principales à climat normal selon l'année de construction du bâtiment [2]	5
I.8	Répartition moyenne de la consommation d'énergie par usage dans les résidences principales en France en 2012 [2]	5
I.9	Répartition moyenne des déperditions de chaleur dans une maison individuelle	6
I.10	Parts de la consommation de chauffage à climat normal dans les résidences principales par période de construction [2]	6
I.11	Consommations unitaires dans le tertiaire en $kWh.m^{-2}$ et à climat normal [2]	7
I.12	Types de travaux réalisés dans le résidentiel par les ménages en 2012 [2]	8
I.13	Panneau Isolant sous Vide (PIV)	9
I.14	Conductivité thermique des matériaux poreux en fonction de la taille moyenne de leurs pores et de la pression d'air sec	10
I.15	Composition type d'un complexe barrière de PIV	11
I.16	Conductivité thermique totale des PIV avec différents matériaux de cœur, en fonction de la pression totale interne [14]	11
II.1	Composantes des flux thermiques à travers l'enveloppe du PIV	18
II.2	Calcul 2D du pont thermique à travers l'enveloppe du PIV à partir du modèle 2D développé par Tempierik et Cauberg	18
II.3	Modèle d'isotherme de sorption à la vapeur d'eau de différentes silices pyrogénées [14]	21
II.4	Dissolution et diffusion d'un gaz à travers un polymère	25
II.5	Dissolution et diffusion d'un gaz à travers un bicouche de polymères	26
II.6	Perméance à la vapeur d'eau d'un monocouche de PET en fonction de l'épaisseur de sa couche de métallisation, à 25 °C et 90 % HR [22]	28
II.7	Schéma d'une coupelle [1]	30
II.8	Schéma de fonctionnement d'un appareil de mesure de la perméance à la vapeur d'eau par la méthode manométrique [49]	31
II.9	Schéma de principe de la mesure de la pression interne d'un PIV en enceinte climatique sous vide	32
II.10	Perméances globales à la vapeur d'eau des enveloppes des PIV testés par Schwab et al. [63]	33
II.11	Débits totaux d'air sec passant à travers les enveloppes des PIV testés par Schwab et al. [63]	34
II.12	Évolution de la conductivité thermique des PIV simulés à 23 °C et 75 % d'humidité relative, par Schwab et al. [63]	35
II.13	Durée de vie des PIV en fonction de la température de sollicitation et du rapport périmètre/surface du PIV, pour un matériau de cœur à base silice pyrogénée et un film multicouche métallisé, Tempierik et Cauberg [72]	35

II.14	Évolution de la conductivité thermique d'un PIV de taille $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ installé en toiture terrasse, Simmler et Brunner [14]	36
II.15	Observation au microscope optique des films de PET M1F 20 nm suivant leur vieillissement, Garnier [23]	37
II.16	Observation de la microstructure d'une silice pyrogénée (HDK T30 [®] from Wacker), avant (A) et après (B) vieillissement durant 205 jours à 60 °C et 80 % HR, Morel [46]	37
III.1	Modelling of PETM1F 40 nm with real population of defects : image processing, meshing and simulation	39
IV.1	Modelling of PETM1F 40 nm with real population of defects : image processing, meshing and simulation	55
V.1	Thermal conductivity evolution over 50 years of three different VIPs installed in flat roof in Nice	81

Liste des tableaux

I.1	Réserves prouvées en charbon, pétrole, gaz naturel et uranium à la fin 2015 [8] et estimation de leur durée	2
I.2	Comparatif des principaux isolants thermiques et des super-isolants pour le bâtiment, avec leur performance, pour $R = 5 \text{ m}^2.K.W^{-1}$ [11, 51, 60]	9
II.1	Valeurs des coefficients de l'isotherme de sorption à la valeur d'eau d'une silice pyrogénée [14]	22
II.2	Conditions climatiques des mesures de perméances effectuées par Schwab et al. [63]	33
II.3	Durée de vie des PIV simulés par Schwab et al. [63]	35

Nomenclature

Greek letters

β	Coefficient adimensionnel	—
δ	Taille caractéristique du milieu	m
γ	Constante de temps	s
λ_c	Conductivité thermique du matériau de cœur	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_f	Conductivité thermique du complexe barrière, dans la direction transversale	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_g, λ'_g	Conductivité thermique gazeuse	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_r	Conductivité thermique radiative	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_s	Conductivité thermique solide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{app}	Conductivité thermique apparente du PIV	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{cs0}	Conductivité thermique solide initiale	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{g0}	Conductivité thermique gazeuse du gaz non confiné	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{init}	Conductivité thermique initiale du PIV neuf	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{memb}	Conductivité thermique apparente du pont thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{sil}	Conductivité thermique solide de la silice non poreuse	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{VIP}	Conductivité thermique globale du PIV	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ω	Coefficient d'accommodation	—
ϕ	Humidité relative	%
Φ_i	Débit massique du gaz i	$kg.s^{-1}$
Φ_{memb}	Flux thermique du pont thermique linéaire	W
Φ_{tot}	Flux thermique total	$W.m.s^{-1}$
Π_i	Perméance apparente au gaz i	$kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
Ψ_{memb}	Coefficient linéique de pont thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ_{app}	Masse volumique apparente de la silice poreuse	$kg.m^{-3}$
ρ_{cs0}	Masse volumique de la silice poreuse sèche	$kg.m^{-3}$
ρ_{sil}	Masse volumique de la silice non poreuse sèche	$kg.m^{-3}$
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$5.67 \times 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$
τ_w	Teneur massique en eau	%
ε	Porosité	—
φ_i	Flux massique surfacique du gaz i	$kg.m^{-2}.s^{-1}$

Other symbols

\emptyset	Taille moyennne des pores	m
-------------	---------------------------	-----

Physical constants

k_B	Constante de Boltzmann	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
K_g	Coefficient spécifique au gaz	—
Roman letters		
\vec{N}	Vecteur normal à la surface d'un matériau	—
A	Aire du PIV	m^2
B	Coefficient d'influence de l'eau adsorbée sur la conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\%^{-1}$
C	Constante dépendante du gaz	$\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$
c_i	Concentration massique du gaz i	kg.m^{-3}
d	Epaisseur du PIV	m
D_0	Coefficient de diffusion de référence du gaz i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_g	Diamètre efficace de la molécule	m
D_i	Coefficient de diffusion du gaz i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
E	Coefficient d'extinction	m^{-1}
e	Coefficient d'extinction spécifique	$\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$
G	Coefficient d'influence de la pression sur la conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
h_1, h_2	Coefficient de transfert thermique convectif	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
k_i	Paramètres de régression du modèle d'isotherme de sorption	—
Kn	Nombre de Knudsen	—
L	Libre parcours moyen de la molécule	m
l	Epaisseur du complexe barrière	m
M_i	Masse molaire du gaz i	kg.mol^{-1}
n	Indice de réfraction	—
n_l	Nombre de couches sur la tranche du PIV	—
P	Périmètre du PIV	m
p_a	Pression partielle de l'air sec	Pa
p_i	Pression partielle du gaz i	Pa
p_t	Pression totale interne	Pa
p_v	Pression partielle de la vapeur d'eau	Pa
$p_{1/2}$	Pression totale interne du PIV pour laquelle la conductivité thermique gazeuse correspond à la moitié de celle du gaz non confiné	Pa
Pe	Perméabilité	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
Q_D	Energie d'activation de diffusion	J.mol^{-1}
Q_S	Energie d'activation de sorption	J.mol^{-1}
Q_{Π}	Energie d'activation de perméance	J.mol^{-1}
R	Ideal gas constant	$8.314459848 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
r, r'	Coefficients de réduction pour la conduction solide	—
S_0	Coefficient de solubilité de référence du gaz i	$\text{kg.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
S_i	Coefficient de solubilité du gaz i	$\text{kg.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$
T	Température	K
V	Volume	m^3

Chapitre I

INTRODUCTION

I.1 Contexte

I.1.1 Système énergétique mondial

Depuis le début du XIXe siècle, l'homme n'a cessé de puiser dans les ressources fossiles de la Terre afin de satisfaire ses besoins en énergie. Ce mouvement a d'abord été assez lent, mais n'a jamais cessé de s'accélérer. La production d'énergie primaire mondiale a plus que doublé entre 1971 et 2014 (cf. Figure I.1). Aujourd'hui, le pétrole et le charbon représentent à eux seuls plus de 60 % du mix énergétique. Le gaz naturel compte pour environ 20 %. 5 % correspondent à la production d'énergie nucléaire obtenue à partir de l'uranium, ce qui fait de cette énergie une ressource fossile mais décarbonée. Enfin, les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, biomasse, géothermie, éolien, marines) ne constituent que 15 % de la production mondiale.

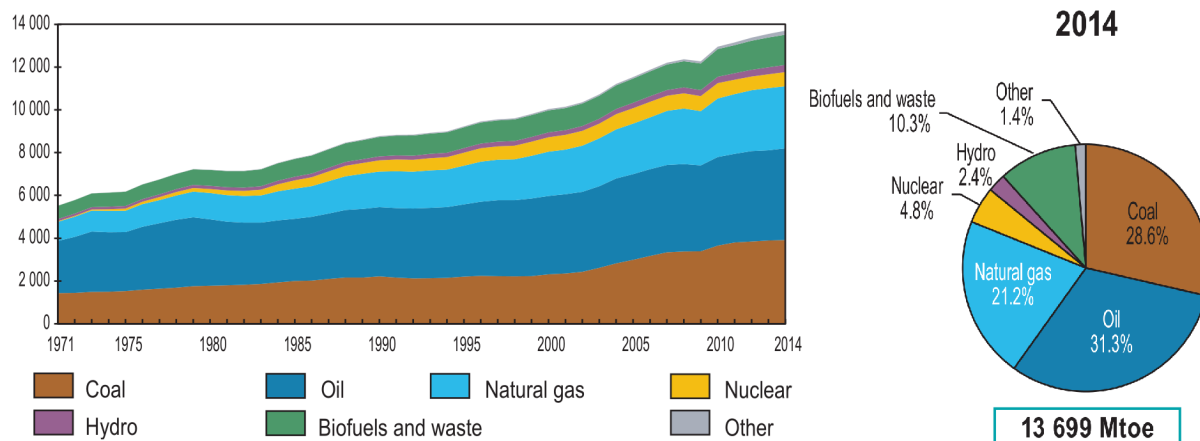


FIGURE I.1 – Évolution de la production mondiale d'énergie primaire par ressource entre 1971 et 2014 (en Mtep) [31]

Lorsqu'on observe l'évolution de la consommation mondiale d'énergie finale par région (cf. Figure I.2), on constate une augmentation de plus de 120 % entre 1971 et 2014. On peut noter une forte accélération à partir des années 2000. Celle-ci est notamment due au développement des pays asiatiques. L'Asie (Chine comprise) et l'Afrique consomment environ 40 % de l'énergie finale, alors que ces régions représentent plus de 75 % de la population mondiale (cf. Figure I.3). Les pays de l'OCDE ne représentant que 15 % de la population mondiale consomment la même quantité d'énergie que l'Asie et l'Afrique réunies. Cela

montre la grande disparité de la consommation moyenne d'énergie par habitant. Les pays en voie de développement veulent aujourd'hui s'industrialiser, avoir accès à l'énergie moderne et améliorer le train de vie de leurs habitants. Leur développement suit comme modèle celui arboré jusqu'à ce jour par les pays développés.

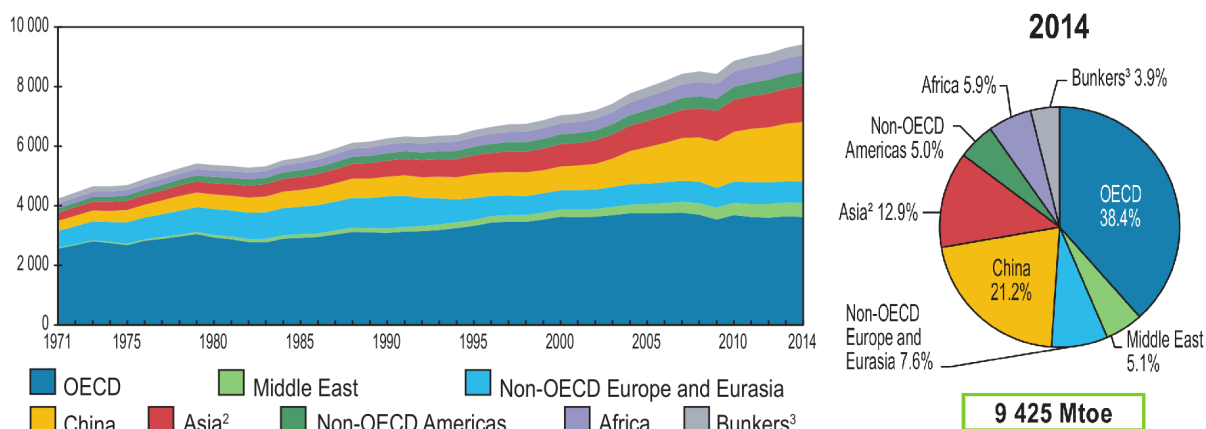


FIGURE I.2 – Évolution de la consommation d'énergie finale dans le monde par région entre 1971 et 2014 (en Mtep) [31]

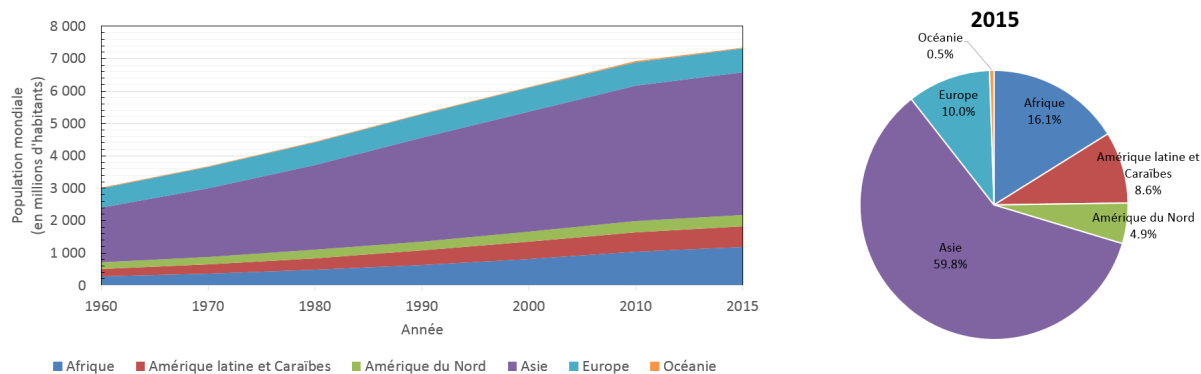


FIGURE I.3 – Évolution de la population mondiale entre 1960 et 2015 [52]

Nous sommes aujourd'hui plus de 7,3 milliards d'habitants sur Terre. La population mondiale ne cesse d'augmenter, alors que les réserves d'énergies fossiles diminuent. Le Tableau I.1 récapitule en Gtep les réserves prouvées en charbon, pétrole, gaz naturel et uranium à la fin 2015, à partir des données du rapport de BP (BP - Statistical Review of World Energy 2016 [8]). Sur la base du rythme de production actuel, une estimation de la durée des réserves est calculée. Le système énergétique mondial actuel n'est donc pas durable.

	Réserves prouvées (Gtep)	Estimation de la durée des réserves (années)
Charbon	623	110
Pétrole	239	52
Gaz naturel	160	54
Uranium	583	100

TABLE I.1 – Réserves prouvées en charbon, pétrole, gaz naturel et uranium à la fin 2015 [8] et estimation de leur durée

I.1.2 Réchauffement climatique

En voulant toujours produire plus et consommer plus, les pays aujourd’hui développés l’ont fait sans se préoccuper des conséquences que cela pouvait engendrer sur l’environnement. La Figure I.4 montre les différentes composantes du bilan énergétique de la Terre.

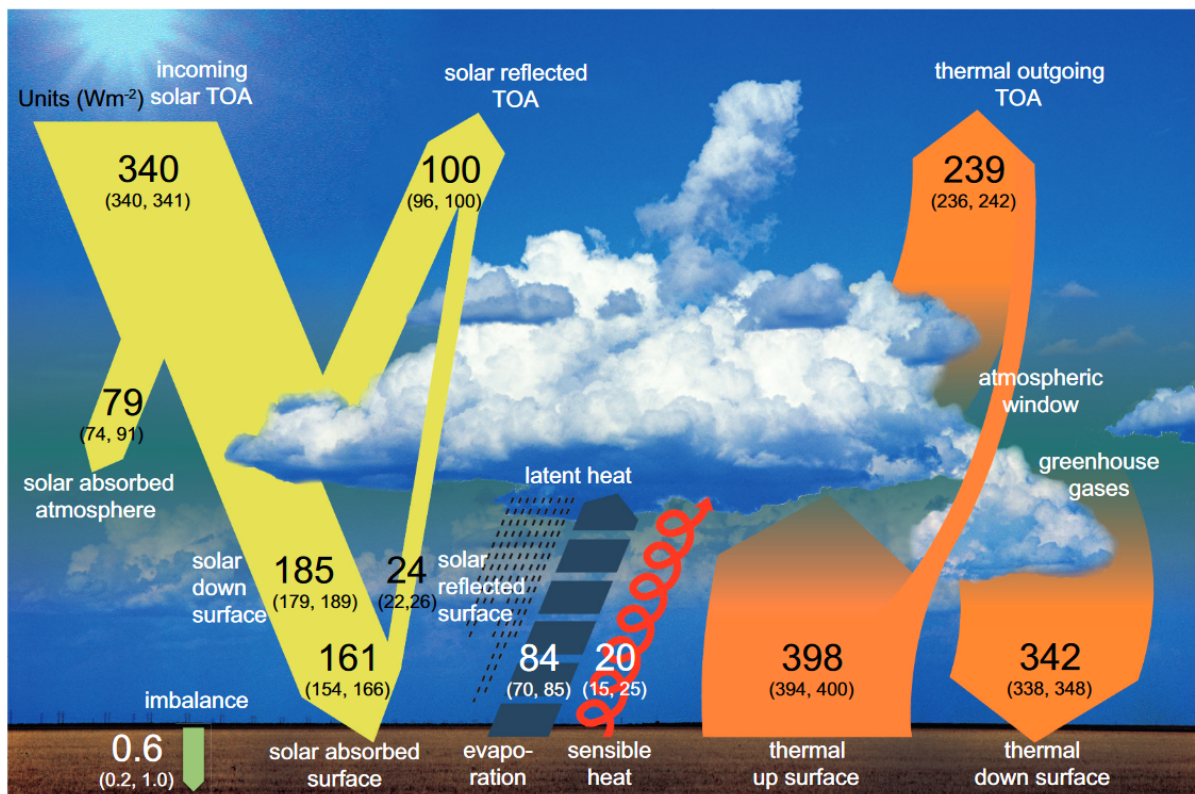


FIGURE I.4 – Estimation de la moyenne annuelle et mondiale du bilan énergétique de la Terre [27, 76]

Le rayonnement solaire que reçoit la Terre est absorbé par celle-ci et par l’atmosphère. Environ la moitié du rayonnement solaire entrant est absorbé par la surface de la Terre et l’autre est renvoyée vers l’espace. La Terre émet à son tour de l’énergie vers l’atmosphère grâce au réchauffement de sa surface, à l’évaporation de l’eau dans l’atmosphère, et aux rayonnements de surface. Ces rayonnements sont en partie absorbés par les nuages et les gaz à effet de serre. Enfin, l’atmosphère renvoie une partie de l’énergie vers la Terre et l’autre vers l’espace. Ainsi, à long terme, le rayonnement solaire entrant s’équilibre grâce à la Terre et à l’atmosphère en ré-émettant environ une quantité de rayonnement sortant équivalente. L’augmentation des émissions de gaz à effet de serre causées par la combustion des énergies fossiles cause un réchauffement global de la planète. La température moyenne globale sur Terre a augmenté de $0,85^{\circ}\text{C}$ entre 1880 et 2012 [27]. La Figure I.5 montre l’évolution de l’écart relatif des températures moyennes annuelles à la surface des continents par rapport à la période de 1961 à 1990.

Le GIEC¹ a annoncé en 2013 que l’influence humaine sur le changement du climat est maintenant une certitude à plus de 95 %. Le dérèglement climatique est la conséquence de notre façon de produire, gérer et consommer l’énergie. Comme expliqué dans son 5^{ème} rapport, il est déjà possible d’observer les lourdes conséquences environnementales et sociétales de ce dérèglement : la fonte des glaciers, l’augmentation des précipitations et du niveau de la mer, l’accélération de la fréquence des catastrophes « naturelles », les extinctions d’espèces animales et végétales, le dérèglement des éco-systèmes et la disparition d’habitats...

1. Groupe Intergouvernemental sur l’Évolution du Climat

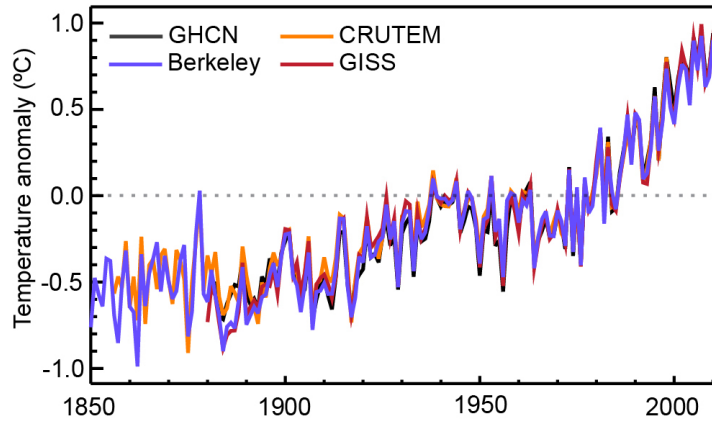


FIGURE I.5 – Écart relatif des températures moyennes annuelles à la surface des continents par rapport à la période de 1961 à 1990 selon quatre bases de données (Berkeley, CRUTEM, GHCN and GISS) [27]

I.1.3 Transition énergétique

Ainsi, la raréfaction des ressources d'énergies fossiles, la croissance démographique, l'émergence des pays en voie de développement et le problème du réchauffement climatique font aujourd'hui de l'énergie, l'une des principales préoccupations des autorités politiques et scientifiques mondiales. L'urgence est donc, premièrement, de modifier notre façon de produire l'énergie dans le but de diminuer nos émissions de gaz à effet de serre, de répondre au problème de la raréfaction des ressources fossiles et de se diriger vers un système énergétique plus équitable. Cela passe par la diminution de la part des énergies fossiles et la multiplication des centres de production d'énergies renouvelables afin de tendre vers un modèle de mix énergétique durable. Deuxièmement, nous devons accompagner ce nouveau modèle de production d'énergie par un changement de nos habitudes de consommation énergétique. Ce deuxième levier repose principalement sur une sobriété énergétique pour atteindre une réduction des consommations.

En observant plus particulièrement le cas de la France en 2014 (cf. Figure I.6), on s'aperçoit qu'environ 33 % de la consommation en énergie finale est consacré au secteur des transports, 31 % au résidentiel, 19 % à l'industrie et la sidérurgie, 14 % au tertiaire, et enfin 3 % à l'agriculture. Le secteur du bâtiment (résidentiel et tertiaire) pèse au total pour 45 % de la consommation d'énergie. Premier poste de consommation, le bâtiment est aussi le poste où le potentiel d'économie énergétique est le plus important.

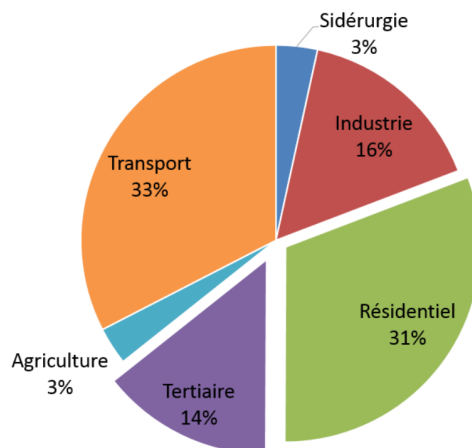


FIGURE I.6 – Consommation en énergie finale par secteur en France en 2014 [67]

I.1.4 Isolation thermique des bâtiments

Dans le secteur du bâtiment résidentiel, selon l'année de construction du bâtiment, le type de logement et le climat, la répartition moyenne de la consommation d'énergie par usage dans les résidences principales varie. La Figure I.7 montre l'évolution des consommations par usage dans les résidences principales (maison individuelle (MI) ou immeuble collectif (IC)) en France depuis les années antérieures à 1975 à aujourd'hui.

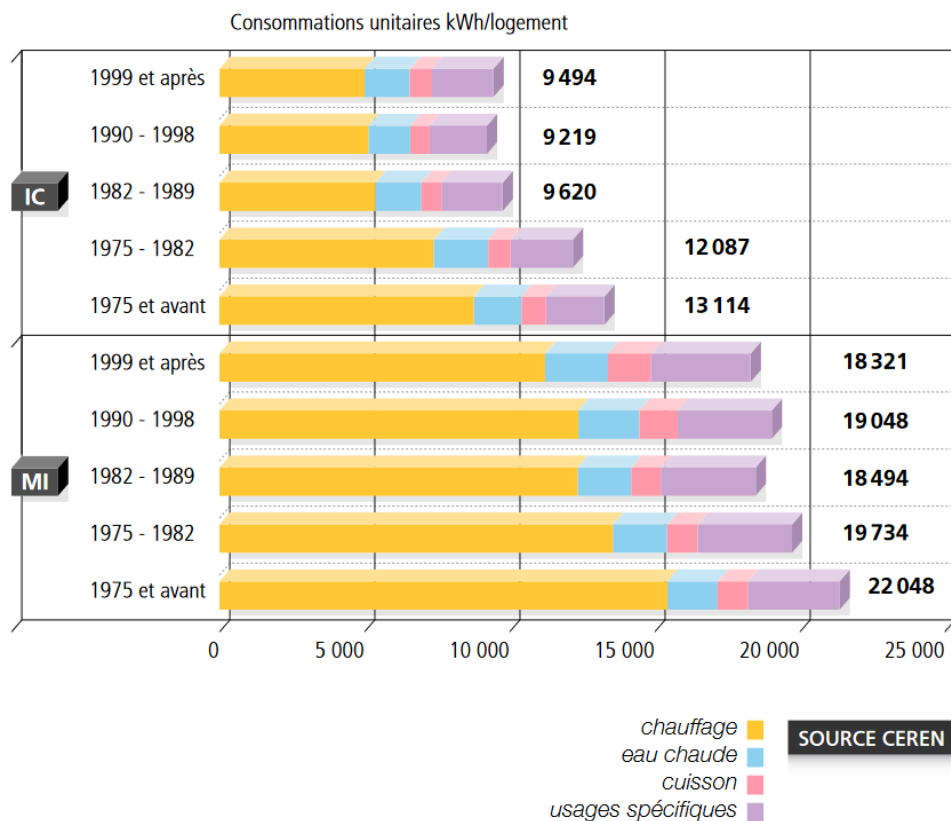


FIGURE I.7 – Consommations unitaires moyennes en énergie finale par usage dans les résidences principales à climat normal selon l'année de construction du bâtiment [2]

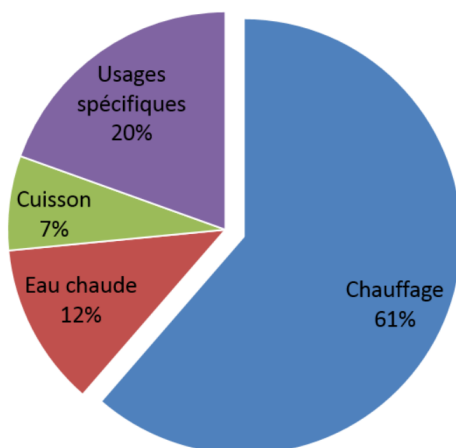


FIGURE I.8 – Répartition moyenne de la consommation d'énergie par usage dans les résidences principales en France en 2012 [2]

Il s'avère que la part consacrée au chauffage diminue au fil des années et au fur et à mesure des réglementations thermiques (RT) : 1974, 1982, 1988, 2000, 2005 et 2012. La consommation totale en énergie diminue principalement grâce à la baisse de la demande en chauffage qui demeure néanmoins toujours importante. En 2012, la répartition moyenne de la consommation d'énergie par usage dans les résidences principales est de : 61,3 % pour le chauffage, 12,1 % pour l'eau chaude, 7 % pour la cuisson et 19,5 % pour les usages spécifiques (cf. Figure I.8).

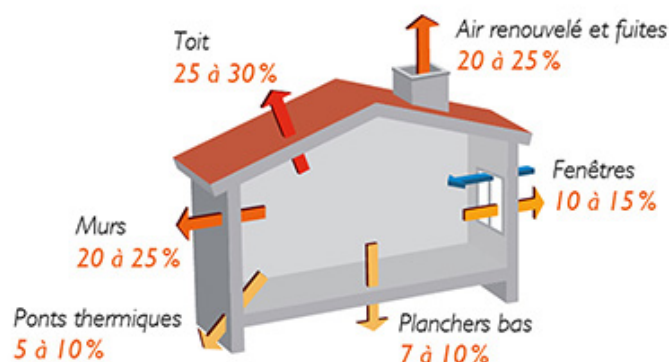


FIGURE I.9 – Répartition moyenne des déperditions de chaleur dans une maison individuelle

La Figure I.9 montre la répartition moyenne des déperditions de chaleur dans une maison individuelle non isolée. On peut constater que 75 à 80 % des consommations de chauffage sont dues aux déperditions à travers l'enveloppe du bâtiment (planchers bas, ponts thermiques, murs, toit et fenêtres). Les pertes à travers les parois opaques (planchers bas, ponts thermiques, murs et toit) représentent entre 60 et 70 % des déperditions. La réduction des consommations d'énergie dans le secteur du bâtiment résidentiel, mais aussi dans le tertiaire [2], passe donc par l'isolation thermique des parois opaques.

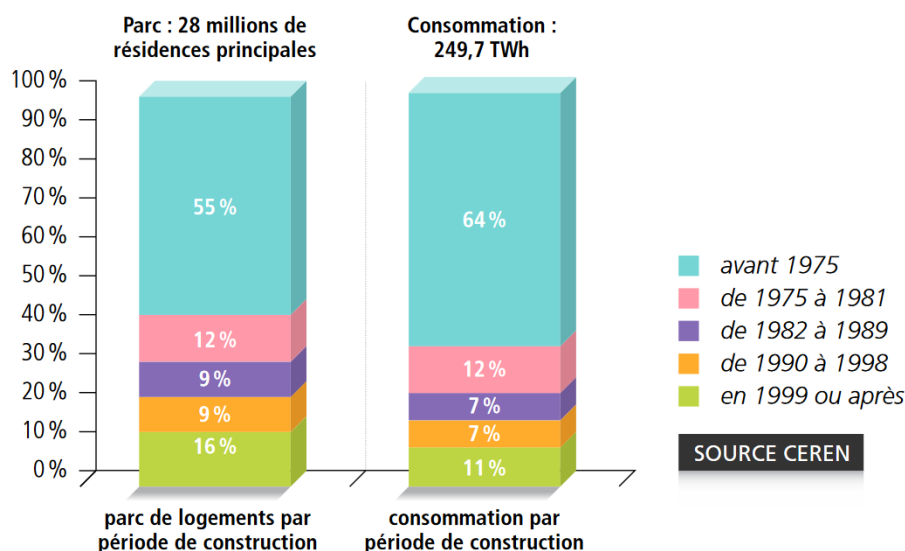


FIGURE I.10 – Parts de la consommation de chauffage à climat normal dans les résidences principales par période de construction [2]

On peut également noter que parmi le parc de résidences principales, il existe une grande disparité entre les bâtiments (cf. Figure I.10). En 2012, sur les 28 millions de résidences principales, 55 % des bâtiments ont été construits avant 1975 et sont responsables de 64 % de la consommation totale du

secteur. Les 16 % des bâtiments qui ont été construits en 1999 ou après ne représentent que 11 % de la consommation totale. Cette disparité s'explique par le fait que les bâtiments les plus anciens sont aussi ceux qui sont les moins bien isolés. Les exigences des différentes RT ont progressivement modifié la conception des bâtiments neufs en améliorant d'une part leur isolation et d'autre part, l'efficacité énergétique des équipements de chauffage.

Aujourd'hui, l'isolation thermique des bâtiments est contrainte par la RT 2012 mais ne concerne que les bâtiments neufs. Or, il s'avère que la majorité des bâtiments datent d'avant 1975 et sont mal voire pas du tout isolés. Ce n'est donc pas sur les bâtiments neufs que l'on peut agir pour réduire fortement la consommation en énergie du parc immobilier actuel, mais sur les bâtiments déjà construits. 15,4 millions de résidences principales construites avant 1975 sont responsables de 64 % de la consommation totale en énergie des résidences principales (cf. Figure I.10), et plus de 60 % de cette consommation est destinée au chauffage (cf. figures ?? et I.8). Sachant que le résidentiel représente 31 % de la consommation totale en énergie de la France (cf. Figure I.6), rien que la mauvaise isolation des anciens bâtiments utilisés en tant que résidences principales est responsable de 12 % de la consommation totale. Ces 12 % sont dus aux pertes de chaleur et peuvent être considérablement réduits. Par conséquent, la rénovation thermique des bâtiments anciens est l'un des principaux leviers de la baisse des consommations en énergie de la France. Le même effort peut être engagé dans le tertiaire puisque le chauffage et l'eau chaude représentent, pour la plupart des bâtiments, plus de la moitié des consommations en énergie (cf. Figure I.11).

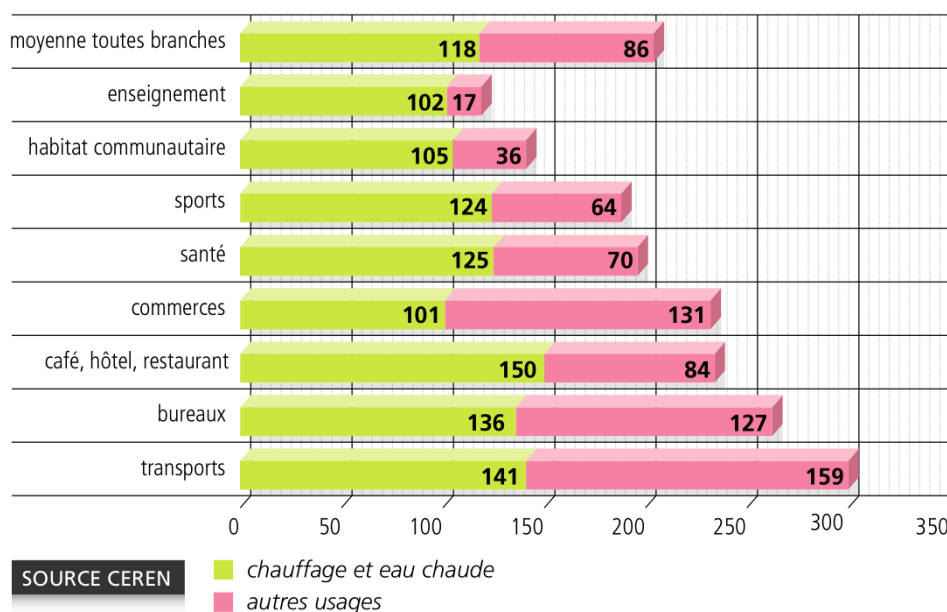


FIGURE I.11 – Consommations unitaires dans le tertiaire en $kWh.m^{-2}$ et à climat normal [2]

I.2 Super-isolation : les Panneaux Isolant sous Vide (PIV)

Dans le résidentiel, 70 % des travaux entrepris par les ménages pour une meilleure maîtrise de l'énergie concerne la rénovation du bâti, le reste concerne le système de chauffage. La Figure I.12 montre les différents types de travaux réalisés en 2012. On constate que l'isolation des sols, toits et murs ne représentent que seulement 36 % des travaux effectués, malgré le fait que 60 à 70 % des déperditions se font à travers les parois opaques. Tandis que les modifications concernant les fenêtres représentent 33 % des travaux, alors que seulement 10 à 15 % des déperditions se font à travers les parois vitrées. Ce résultat peut notamment s'expliquer par une mauvaise connaissance des ménages sur la physique du bâtiment et un

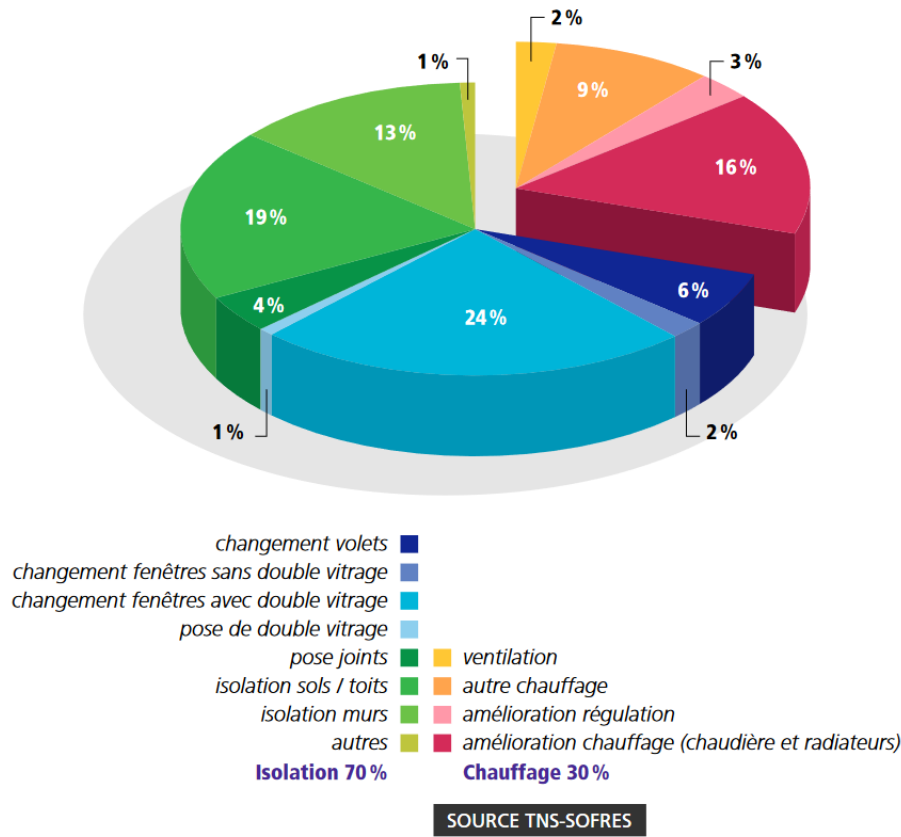


FIGURE I.12 – Types de travaux réalisés dans le résidentiel par les ménages en 2012 [2]

mauvais accompagnement lors du conseil sur les travaux à effectuer. De plus, le coût pour entreprendre des travaux d'isolation des parois opaques reste généralement moindre que celui du remplacement des parois vitrées. Les travaux d'isolation des parois opaques peuvent par contre sembler plus difficiles à mettre en place et plus contraignants, et par conséquent, dissuader les ménages.

Lorsque le choix est fait d'entreprendre des travaux visant à améliorer l'isolation des parois opaques, différents types de matériaux isolants sont disponibles. Il y a les matériaux isolants dits "traditionnels" qui peuvent être de différentes natures : synthétiques, minérales ou naturelles, et les matériaux dits "super-isolants". Les super-isolants se caractérisent par leur très faible conductivité thermique. La limite qui distingue ces deux familles d'isolants correspond à la conductivité thermique d'une lame d'air immobile qui est de $25 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le Tableau I.2 répertorie les principaux isolants traditionnels et les super-isolants. Les épaisseurs indiquées sont celles correspondant à une résistance thermique de $R = 5 \text{ m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$.

Au vu de leur très faible conductivité thermique (4 à $13 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), les super-isolants possèdent l'avantage de ne nécessiter qu'une très faible épaisseur (2 à $6,5 \text{ cm}$) pour une résistance thermique de $5 \text{ m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$, bien inférieure à celle des isolants traditionnels (12 à 40 cm). Les travaux d'isolation par l'intérieur entraînent souvent un surcroît de l'épaisseur des parois et donc une diminution de la surface habitable du logement. Malgré leur coût plus élevé, l'avantage des SIPA et PIV est loin d'être négligeable dans des zones où le coût de la surface habitable est très élevé. Les Super-Isolants à Pression Atmosphérique (SIPA) sont constitués de matériaux nanostructurés mésoporeux (diamètre des pores de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Leur forte porosité permet de confiner l'air, ce qui leur donne des propriétés isolantes meilleures que celle de l'air immobile à pression atmosphérique (cf. Figure I.14). Parmi les SIPA, on peut notamment citer les aérogels de silice. Nous nous intéressons dans cette thèse

Type	Isolant	λ ($mW.m^{-1}.K^{-1}$)	e (cm)	Tarif TTC
Synthétique	Polystyrène expansé (PSE)	32 à 38	16 à 19	5,6 $€.m^{-2}$
Synthétique	Polyuréthane (PUR)	24 à 30	12 à 15	5 $€.m^{-2}$
Synthétique	Polystyrène extrudé (PSX)	29 à 35	15 à 18	10,4 $€.m^{-2}$
Minéral	Laine de verre	32 à 42	16 à 21	3,0 $€.m^{-2}$
Minéral	Laine de roche	34 à 44	17 à 22	6,0 $€.m^{-2}$
Minéral	Verre cellulaire	37 à 60	18 à 30	10 à 50 $€.L^{-1}$
Minéral	Perlite expansée	45 à 60	23 à 30	0.15 $€.L^{-1}$
Minéral	Vermiculite expansée	46 à 80	23 à 40	0.25 $€.L^{-1}$
Minéral	Mousse minéral	45	23	29 $€.m^{-2}$
Naturel	Bois	38 à 45	19 à 23	11 à 37 $€.m^{-2}$
Naturel	Liège expansé	34 à 42	17 à 21	25 $€.m^{-2}$
Naturel	Chanvre	38 à 48	19 à 21	11 à 14 $€.m^{-2}$
Naturel	Laine de lin	37 à 47	18 à 23	13 $€.m^{-2}$
Naturel	Paille	45 à 50	20 à 25	2 € la botte
Naturel	Ouate de cellulose	37 à 44	18 à 22	11 à 20 $€.m^{-2}$
Super-isolant	à Pression Atmosphérique (SIPA)	11 à 13	5,5 à 6,5	11 à 37 $€.m^{-2}$
Super-isolant	Panneau Isolant sous Vide (PIV)	4 à 5	2 à 2,5	40 à 60 $€.m^{-2}$

TABLE I.2 – Comparatif des principaux isolants thermiques et des super-isolants pour le bâtiment, avec leur performance, pour $R = 5 m^2.K.W^{-1}$ [11, 51, 60]

uniquement à la technologie des PIV qui présente un gros potentiel sur le marché de la rénovation thermique des bâtiments. Le PIV n'est pas un produit nouveau. Il est utilisé depuis des années dans d'autres secteurs d'activités pour différentes applications : les réfrigérateurs, le transport médico-pharmaceutique, l'aérospatial...

I.2.1 Principe des PIV

Contrairement aux isolants traditionnels et aux SIPA, les PIV sont un assemblage de plusieurs composants et non pas un matériau homogène unique. Ils sont constitués d'un matériau de cœur maintenu sous vide dans une enveloppe aussi appelée film ou complexe barrière (cf. Figure I.13).

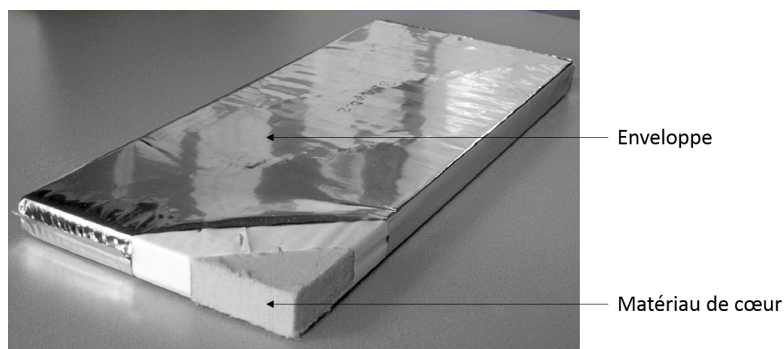


FIGURE I.13 – Panneau Isolant sous Vide (PIV)

Il existe différents types de PIV qui se différencient par leur matériau de cœur et leur complexe barrière. Le matériau de cœur peut notamment être fabriqué à base de fibres de verre ou de silice nanoporeuse. Le complexe barrière peut quant à lui être constitué de feuilles d'aluminium laminées, ou bien d'une superposition de couches de polymères métallisées. Les travaux de modélisation présentés dans ce manuscrit se concentrent sur les PIV fabriqués avec des complexes barrières de films métallisés et des silices nanoporeuses compactées et séchées auxquelles on intègre un opacifiant et des fibres. Mais les modèles présentés peuvent bien entendu s'appliquer à toutes les configurations possibles de PIV. La haute performance thermique des PIV repose sur la combinaison de deux propriétés.

Matériau de cœur La première correspond à celle sur laquelle repose le principe des SIPA. La structure nanoporeuse du matériau de cœur assure un confinement des molécules gazeuses et donc réduit considérablement le transfert de chaleur à travers ses pores. Le nombre de chocs entre les molécules et parois des pores devient plus élevé que celui des chocs entre les molécules elles-mêmes. La Figure I.14 montre la conductivité thermique gazeuse des matériaux poreux en fonction de la taille moyenne de leurs pores et de la pression d'air sec. On observe qu'à une pression d'air sec fixée à la pression atmosphérique, plus la taille des pores diminue plus la conductivité thermique gazeuse diminue.

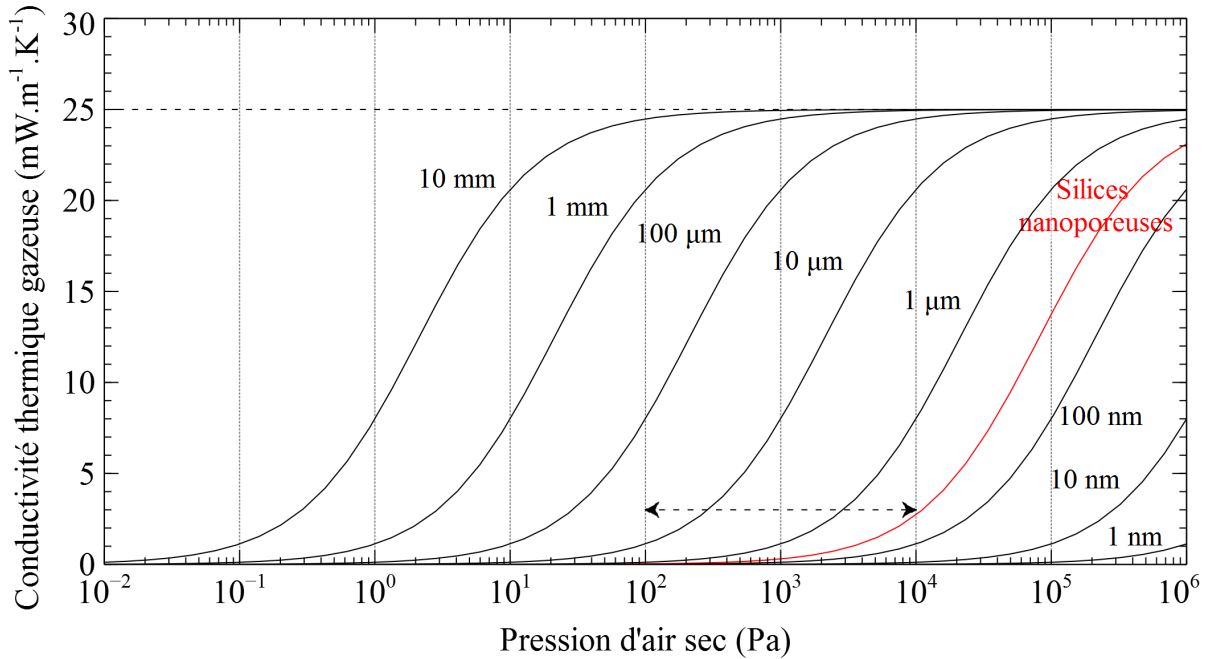


FIGURE I.14 – Conductivité thermique des matériaux poreux en fonction de la taille moyenne de leurs pores et de la pression d'air sec

On peut constater sur la Figure I.14 que pour une taille moyenne de pores donnée, plus la pression d'air sec diminue plus la conductivité thermique gazeuse diminue. Cette diminution de la pression correspond à une diminution du nombre de molécules gazeuses contenues dans le matériau de cœur, cela réduit donc également le nombre de chocs entre molécules et par conséquent, la conductivité thermique gazeuse. On constate que dans le cas des silices nanoporeuses, dont la taille moyenne des pores est généralement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, lorsque la pression d'air sec se situe entre 100 et 10000 Pa la conductivité thermique gazeuse est très très faible et reste inférieure à $3 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

D'autre part, la conductivité thermique solide d'une silice sèche est plus faible que celle d'une silice humide. Les hautes propriétés barrières de l'enveloppe à la vapeur d'eau permet donc de maintenir la silice déshydratée et donc une faible conductivité thermique solide.

Complexe barrière La seconde propriété importante des PIV est l'étanchéité du complexe barrière qui permet d'assurer le maintien du vide primaire initialement effectué. Ce rôle est dédié à l'enveloppe qui possède une excellente imperméabilité aux gaz atmosphériques et à la vapeur d'eau grâce à ses couches de métallisation. La composition type des complexes barrières de films métallisés est schématisée sur la Figure I.15.

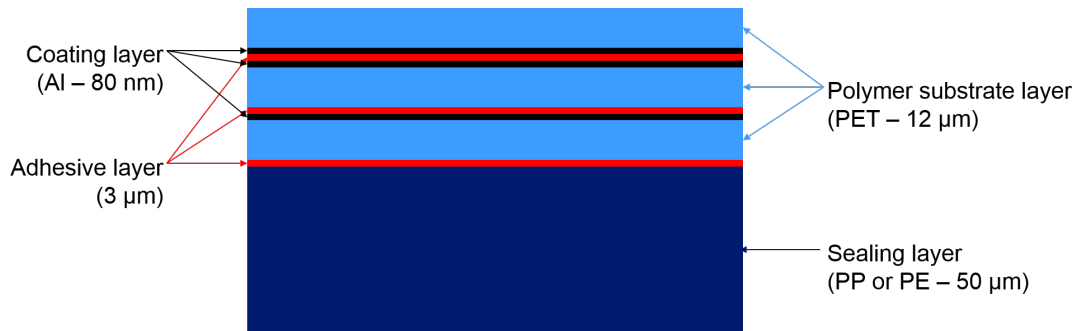


FIGURE I.15 – Composition type d'un complexe barrière de PIV

I.2.2 Problématique

Bien qu'à l'état neuf la conductivité thermique des PIV est aux alentours de $4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, celle-ci ne reste pas constante tout au long de sa durée de vie. En effet, le complexe barrière d'un PIV n'est pas parfaitement imperméable au gaz et laisse alors entrer progressivement la vapeur d'eau et l'air sec. Cela a deux conséquences : la remontée progressive de la pression totale interne et l'augmentation du taux d'humidité du matériau de cœur. Comme vu précédemment, l'augmentation de la pression totale interne engendre une augmentation de la conductivité thermique gazeuse. L'augmentation du taux d'humidité entraîne quant à elle une modification de la conductivité thermique solide de la silice puisque celle-ci devient de plus en plus humide. La problématique qui se pose est donc celle du vieillissement des PIV (cf. Figure I.16).

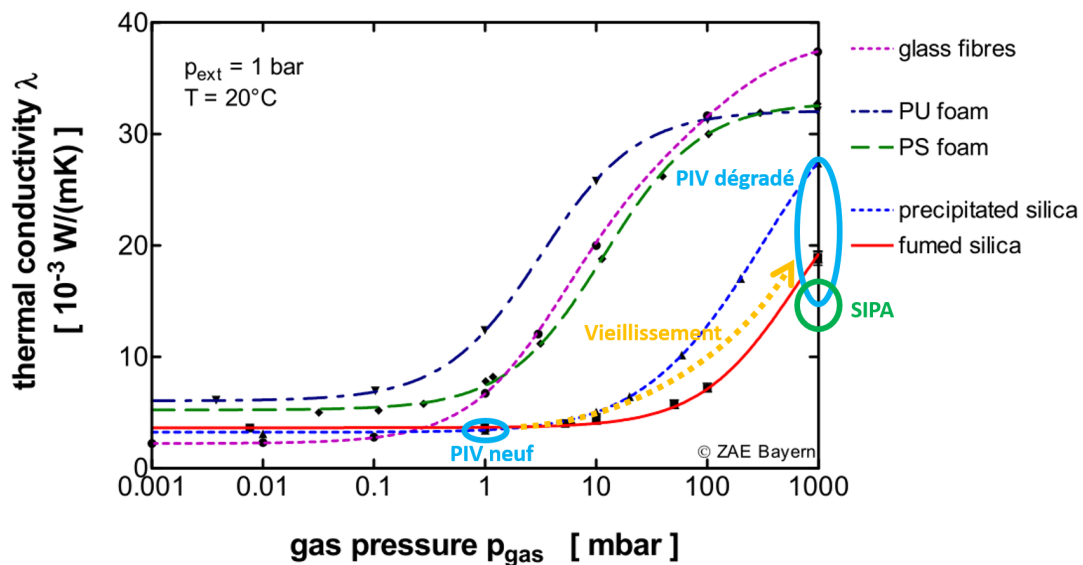


FIGURE I.16 – Conductivité thermique totale des PIV avec différents matériaux de cœur, en fonction de la pression totale interne [14]

Les PIV destinés à une application dans l'isolation des bâtiments doivent satisfaire une durée de vie de plusieurs décennies (50 ans), contrairement aux applications pour lesquelles ils sont déjà utilisés qui ne requièrent que quelques années. Il est donc nécessaire d'étudier l'évolution du comportement thermique globale du PIV. Cela passe premièrement, par l'étude du vieillissement du panneau. Ce vieillissement peut se faire sans vieillissement de ses composants c'est à dire seulement par l'entrée des gaz à l'intérieur de celui-ci, ou bien avec vieillissement de ses différents composants qui sont le matériau de cœur et le

complexe barrière. Et deuxièmement, par l'étude du comportement thermo-hygrique global du panneau.

I.3 Objectifs et enjeux

Les principaux enjeux qui s'inscrivent dans cette thèse sont la diminution du coût des PIV et le développement de leurs applications dans l'isolation des bâtiments. A l'heure actuelle, la place des PIV sur le marché des isolants du bâtiment est presque inexistante. Cela s'explique notamment par leur coût élevé, mais également par les précautions techniques adoptées lors de leur mise sur le marché. Ces précautions s'avèrent très fortes car elles sont liées à une mauvaise connaissance du comportement à long terme des panneaux. Les critères thermiques ont tendance à surdimensionner les PIV et donc à aller dans le sens inverse d'une diminution des coûts. Le critère thermique le plus couramment utilisé est la conductivité thermique mesurée au milieu du PIV à l'état neuf. La valeur de cette conductivité thermique ne prédit en rien son évolution et ne permet donc pas de préjuger de la performance à long terme du PIV. Les PIV sont alors souvent surdimensionnés avec des matériaux de cœur très hydrophiles et des complexes barrières ultra performants. Une meilleure compréhension du comportement thermique des panneaux permettrait donc d'abaisser ces critères de précautions et par conséquent, leur coût de fabrication. Une bonne connaissance des mécanismes et phénomènes physiques mis en jeu dans les PIV permettrait également d'envisager leur mise en œuvre dans des conditions de sollicitations plus variées, et ainsi d'étendre leur champ d'application. Cela irait dans le sens d'une augmentation de la production des PIV, ce qui serait également favorable à la baisse des coûts.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement hygrothermique des PIV et de déterminer des modèles réalistes de vieillissement des panneaux mis en œuvre dans différentes applications d'isolation du bâtiment. Les résultats permettront d'évaluer la performance thermique à long terme des PIV et leur durée de vie, et de mieux cerner les conditions d'évaluation des panneaux neufs au regard de leur usage réel dans le bâtiment.

I.4 Contexte des travaux de recherche

Les travaux de recherche développés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du dispositif CIFRE² du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche. L'ANRT³ est chargé de le mettre en œuvre. Ce dispositif permet de subventionner toute entreprise française qui embauche un doctorant pour le former à la recherche, en partenariat avec un laboratoire public. Dans le cas de cette thèse, les intervenants impliqués sont les suivants :

- le laboratoire public : LMOPS⁴ faisant parti du LEPMI⁵
- l'entreprise d'accueil : EDF R&D
- et le doctorant : Antoine BATARD

Le financement de cette thèse est assuré en partie par EDF R&D et l'autre partie par la subvention du ministère, pour une durée de trois ans allant du 2 décembre 2013 au 1^{er} décembre 2016.

Au sein de l'entreprise EDF R&D, les travaux de thèse s'intègrent dans le projet « EMMA-PIV⁶ » subventionné par l'ANR⁷. Ce projet fait intervenir plusieurs partenaires publics et industriels :

- le département Énergie dans les Bâtiments et les Territoires (EnerBaT) d'EDF R&D

2. Conventions Industrielles pour la Formation par la REcherche ([Projet ANR-12-VBDU-0004](#))

3. Association Nationale de la Recherche et de la Technologie ([www.anrt.asso.fr](#))

4. Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques ([www.lmops.univ-savoie.fr](#))

5. Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces ([www.lepmi.grenoble-inp.fr](#))

6. Expérimentations et Modélisations pour la Multiplications d'Applications des PIV

7. Agence Nationale de la Recherche ([www.agence-nationale-recherche.fr](#))

- le département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) d'EDF R&D
- le laboratoire LMOPS, spécialisé dans les polymères
- et l'entreprise REXOR, fabricant de fils et films métalloplastiques

L'enjeu de ce projet est de développer la technologie des PIV sur le marché des isolants du bâtiment, en proposant d'étudier la variabilité et la durabilité de leur performance thermique lorsqu'ils sont en œuvre. Pour cela des études sont menées pour améliorer les complexes barrières qui les composent et mieux comprendre leur comportement et vieillissement vis-à-vis des sollicitations.

Cette thèse a également contribué aux travaux de l'annexe 65 de l'AIE⁸. Ce projet a pour but d'avancer sur la connaissance du comportement à long terme des PIV et des matériaux super-isolants à base d'aérogels de silice dans l'optique d'une normalisation.

I.5 Démarche et structure du manuscrit

La compréhension du comportement à long terme des PIV, tant sur le point thermique qu'hygrique, repose sur l'étude du vieillissement des deux composants les constituant : l'enveloppe et le matériau de cœur. Les essais réalisés à court terme pour étudier le comportement des PIV impliquent généralement un vieillissement accéléré des matériaux. Ces essais imposent des sollicitations plus sévères que celles réellement subies par les PIV, ce qui entraîne des mécanismes de dégradation plus importants que dans les conditions réelles d'application. Il est difficile voire impossible de réaliser des essais sur toute la durée de vie d'un PIV installé dans un bâtiment. Afin d'étudier les mécanismes de vieillissement et les phénomènes physiques mis en jeu, il a donc été choisi d'utiliser la modélisation. Les travaux de recherche ont été découpés en trois grandes parties correspondant aux trois échelles de modélisation : le complexe barrière, le panneau seul et le panneau intégré au système d'isolation.

La modélisation à l'échelle des complexes barrières vise à étudier finement les phénomènes de diffusion des gaz à travers les différentes couches de polymère et de métallisation qui les constituent. Les couches de métallisations possèdent de nombreux défauts. Jusqu'à maintenant il y avait peu d'informations sur la relation qu'il y a entre ces défauts de métallisation et les perméances aux gaz des complexes barrières. L'objectif est donc dans cette partie de proposer un modèle de diffusion permettant de mieux comprendre les mécanismes physiques mis en jeu et la relation entre la structure des défauts et les propriétés des films.

La modélisation à l'échelle du panneau consiste à développer un modèle numérique permettant de simuler avec précision le comportement hygrothermique d'un PIV seul. L'influence des sollicitations en température et humidité doit être prise en compte au niveau des perméances du complexe barrière, mais aussi vis-à-vis du comportement thermique et hygrique du matériau de cœur. Les mécanismes de vieillissement doivent également être intégrés et étudiés. Différents types de silices seront étudiés afin d'analyser les avantages et inconvénients de chacun d'entre eux au regard de la performance thermique globale du PIV.

La modélisation à l'échelle du système isolant intégrant les PIV a pour objectif d'étudier le comportement hygrothermique réel des panneaux lorsqu'ils sont installés dans différentes applications d'isolation du bâtiment et dans différents climats. L'étude repose sur le calcul des réelles sollicitations en température et humidité à la surface des panneaux afin de simuler le modèle de PIV développé en lui imposant ces sollicitations. Ainsi, cette dernière échelle de modélisation permettra d'évaluer la réelle performance thermique moyenne des PIV sur 50 ans.

La structure du manuscrit repose globalement sur ces trois grands axes de recherches.

- Le chapitre I correspond à l'introduction et à la présentation du contexte et des enjeux de la thèse.

8. Agence Internationale de l'Énergie (www.iea.org)

- Le chapitre [II](#) est une succincte bibliographie sur la modélisation du comportement hygrothermique des PIV, et des méthodes expérimentales permettant d'étudier le vieillissement des complexes barrières et des panneaux.
- Les chapitres [III](#), [IV](#) et [V](#) sont dédiés aux trois axes de recherches, présentés sous forme de publications d'articles.
- Enfin, le dernier chapitre [VI](#) est consacré à la conclusion et aux perspectives des travaux.

Chapitre II

BIBLIOGRAPHIE : Modélisation du comportement hygrothermique des PIV et méthodes de mesure des perméances des complexes barrières

II.1 Modèles de transferts de chaleur dans les PIV

II.1.1 Propriétés thermiques globales d'un panneau

Lorsqu'on modélise thermiquement un PIV, on a communément l'habitude de l'assimiler à un matériau homogène équivalent. Cela permet de lui attribuer une conductivité thermique totale apparente λ_{app} .

$$\lambda_{PIV} = \lambda_{app} \quad (\text{II.1})$$

Cette grandeur dépend de ses caractéristiques géométriques et des matériaux le constituant. Quand le PIV est soumis à un gradient de température, un flux thermique total Φ_{tot} s'établit à travers le panneau. La loi de Fourier [19] permet de calculer la conductivité thermique totale apparente du PIV à partir de ce flux.

$$\Phi_{tot} = \frac{\lambda_{app}}{d} \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_{app} = \Phi_{tot} \frac{d}{\Delta T} \quad (\text{II.2})$$

Cette conductivité thermique totale apparente peut être considérée comme la somme d'une conductivité thermique du matériau de cœur et du pont thermique de la membrane.

$$\lambda_{app} = \lambda_c + \lambda_{memb} \quad (\text{II.3})$$

II.1.2 Propriétés thermiques de l'enveloppe

On peut définir deux types de flux thermiques à travers l'enveloppe : les flux transverses et les flux longitudinaux (cf. Figure II.1). La résistance thermique de l'enveloppe dans la direction transversale est dans la plupart du temps négligée par rapport à celle du matériau de cœur. Par contre, la résistance thermique de l'enveloppe dans la direction longitudinale ne l'est pas. Au niveau de la tranche du PIV, les flux longitudinaux de l'enveloppe sont parallèles aux flux thermiques traversant le matériau de cœur.

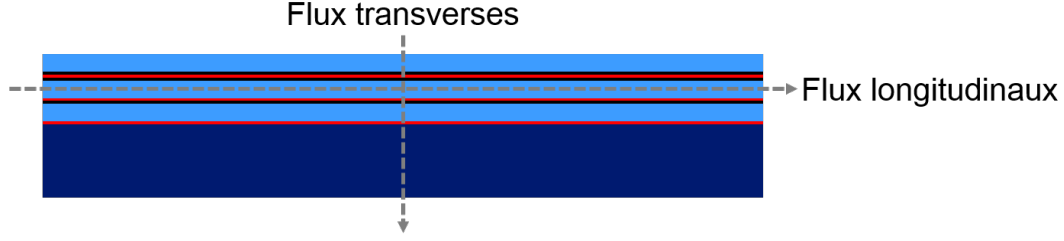


FIGURE II.1 – Composantes des flux thermiques à travers l'enveloppe du PIV

Le pont thermique engendré par les flux longitudinaux du complexe barrière est donc pris en compte. Comme tout pont thermique linéaire, le flux thermique correspondant peut s'exprimer en fonction d'un coefficient linéique de pont thermique.

$$\Phi_{memb} = \Psi_{memb} P \Delta T \quad (\text{II.4})$$

On peut également exprimer ce flux en fonction de la conductivité thermique apparente du complexe barrière à l'aide de la loi de Fourier.

$$\Phi_{memb} = \frac{\lambda_{memb}}{d} A \Delta T \quad (\text{II.5})$$

Dans cette expression, la conductivité due au pont thermique s'exprime en fonction du coefficient linéique de pont thermique. On remarque que la conductivité du pont thermique dépend de la géométrie du panneau et plus précisément du rapport entre son périmètre et son aire, ainsi que de son épaisseur.

$$\lambda_{memb} = \frac{Pd}{A} \Psi_{memb} \quad (\text{II.6})$$

Différents modèles analytiques ont été proposés pour calculer le coefficient linéaire de pont thermique Ψ_{memb} . Un simple modèle 1D permet d'estimer le coefficient en fonction de : l'épaisseur d du PIV, l'épaisseur l du complexe barrière, du nombre de couches n_l sur la tranche du PIV en cas de soudure repliée sur la tranche, et de la conductivité thermique apparente λ_f du film dans la direction longitudinale.

$$\Psi_{memb} = \frac{n_l l}{d} \lambda_f \quad (\text{II.7})$$

On peut également citer le modèle 2D développé par Tenpierik et Cauberg [71] qui permet de prendre en compte l'effet du drainage thermique.

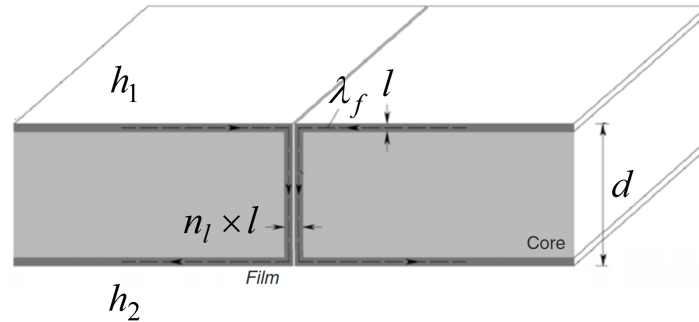


FIGURE II.2 – Calcul 2D du pont thermique à travers l'enveloppe du PIV à partir du modèle 2D développé par Tenpierik et Cauberg

Dans ce cas, le coefficient dépend en plus des coefficients d'échanges convectifs h_1 et h_2 de part et d'autre

du PIV.

$$\Psi_{memb} = \frac{1}{\frac{d}{n_i l \lambda_f} + \frac{1}{\sqrt{h_1 l \lambda_f}} + \frac{1}{\sqrt{h_2 l \lambda_f}}} \quad (\text{II.8})$$

II.1.3 Propriétés thermiques du matériau de cœur

La famille des silices nanoporeuses comprend les poudres de silices précipitées et pyrogénées, les aérogels de silice et les xérogels de silice. Ces silices possèdent toutes une porosité très élevée qui se situe entre 85 et 98 %. Leurs tailles de pores est de l'ordre du nanomètre ce qui leur confère une très faible conductivité thermique par effet de Knudsen (cf. Figure I.14) Leurs propriétés physiques diffèrent selon leur microstructure. Lorsqu'elles sont mises sous vide, les silices pyrogénées et précipitées sont celles qui présentent une conductivité thermique moins sensible à la remontée en pression. C'est pour cela qu'elles sont privilégiées pour la fabrication des PIV.

La conductivité thermique du matériau de cœur d'un PIV est communément modélisée grâce au modèle à flux parallèles. Ce modèle permet de décomposer la conductivité thermique du matériau de cœur comme étant la somme de plusieurs contributions qui sont dues aux transferts radiatifs, à la conduction solide et à la conduction gazeuse.

$$\lambda_c = \lambda_r + \lambda_s + \lambda_g \quad (\text{II.9})$$

Plusieurs modèles existent dans la littérature pour décrire les différentes contributions. On peut en trouver une liste exhaustive dans la thèse de Bouquerel [5]. Nous nous contenterons ici de décrire ceux que nous utiliserons par la suite et de citer l'existence des autres.

II.1.3.1 Contribution radiative

Les silices pyrogénées et précipitées sont des matériaux semi-transparents qui émettent, absorbent et diffusent le rayonnement infrarouge. Afin de réduire ces transferts radiatifs, on les combine généralement avec un opacifiant qui peut être du noir de carbone ou des carbures de silicium. Le modèle couramment utilisé pour représenter ce transfert repose sur l'approximation de Rosseland [10, 13, 14, 20, 21, 37, 55, 57].

$$\lambda_r(T) = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 E(T)} \quad (\text{II.10})$$

L'indice de réfraction n des silices opacifiées est environ égal à 1. La température moyenne de radiation peut se calculer comme ci-dessous, à partir des températures T_a et T_b aux deux faces du PIV.

$$T = \sqrt[3]{\frac{(T_a^2 + T_b^2)(T_a + T_b)}{4}} \quad (\text{II.11})$$

Le coefficient d'extinction est obtenu expérimentalement via les mesures du coefficient d'extinction spécifique de Rosseland $e(T)$ et de la masse volumique apparente.

$$E(T) = e(T) \rho_{app} \quad (\text{II.12})$$

Bouquerel [6] a répertorié plusieurs mesures réalisées sur différentes silices permettant de calculer leur conductivité radiative. On peut noter que les conductivités radiatives des silices pyrogénées et précipitées, auxquelles a été ajouté un opacifiant, prennent des valeurs comprises entre 0,3 et 1,2 $mW.m^{-1}.K^{-1}$.

D'autres modèles existent pour représenter le transfert radiatif : l'approximation de Rayleigh pour la diffusion [56], la solution de Mie des équations de Maxwell [13, 39–41] et le modèle de Dombrovsky [12].

II.1.3.2 Contribution solide

On peut décomposer la conductivité de la matrice solide en un terme correspondant à la silice poreuse parfaitement déshydratée, et un autre correspondant à l'impact de l'adsorption d'humidité sur la matrice poreuse.

$$\lambda_s(T, \phi) = \lambda_{cs0}(T) + B\tau_w(\phi) \quad (\text{II.13})$$

Conductivité solide de la silice déshydratée La conductivité solide des silices poreuses déshydratées peut être représentée par le modèle de diffusion des phonons [20], des modèles empiriques [10, 20, 33, 34, 57] ou bien numériques [59, 68, 69, 78]. Les modèles empiriques reposent sur la dépendance de la conductivité solide des silices à la température. La conductivité solide de la silice poreuse est reliée à celle de la silice non poreuse par un coefficient r .

$$\lambda_{cs0}(T) = r\lambda_{sil}(T) \quad (\text{II.14})$$

La conductivité solide des silices poreuses et non poreuses est généralement mesurée indirectement en déduisant la conductivité radiative de la conductivité totale mesurée sous vide. Différentes formulations de la conductivité solide de la silice non poreuse en fonction de la température sont alors proposées. On peut noter celle de Kamiuto [34] qui s'avère être relativement précise pour les silices précipitées et pyrogénées.

$$\lambda_{sil}(T) = -4,22 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,3633 \cdot 10^{-3} T + 0,442 \quad (\text{II.15})$$

Le coefficient r est alors estimé expérimentalement, ses valeurs se situant entre 0,0025 et 0,009. En introduisant la porosité ε et un nouveau coefficient r' dans le modèle, on peut en déduire les relations suivantes :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{cs0}}{\rho_{sil}} \quad (\text{II.16})$$

$$r = \frac{\rho_{cs0}}{\rho_{sil}} r' = (1 - \varepsilon) r' \quad (\text{II.17})$$

La conductivité solide de la silice poreuse s'exprime alors par :

$$\lambda_{cs0}(T) = (1 - \varepsilon) r' \lambda_{sil}(T) \quad (\text{II.18})$$

Le modèle de Kamiuto [34] propose une expression de r' qui conduit à :

$$r' = e^{-(9,298 - 6,91\varepsilon)\varepsilon} \quad (\text{II.19})$$

$$\lambda_{cs0}(T) = (1 - \varepsilon) e^{-(9,298 - 6,91\varepsilon)\varepsilon} \lambda_{sil}(T) \quad (\text{II.20})$$

Influence de l'humidité sur la conductivité solide Les silices nanoporeuses sont hygroscopiques et ont donc plus ou moins tendance à adsorber la vapeur d'eau contenue dans leur environnement. Lorsque la vapeur d'eau se fixe sur la matrice de silice, celle-ci modifie la conductivité thermique solide de la silice. De plus, l'eau adsorbée peut entraîner une transformation de sa structure poreuse. L'influence de la vapeur d'eau adsorbée par la silice sur sa conductivité solide peut être directement reliée à la teneur en eau massique de la silice, d'où le terme :

$$B\tau_w(\phi) = \frac{\partial \lambda_s}{\partial \tau_w} \tau_w(\phi) \quad (\text{II.21})$$

B est un coefficient expérimental représentant l'influence de la vapeur d'eau adsorbée par la silice sur sa conductivité solide. On trouve dans la littérature deux approches concernant le coefficient B . La première approche, surnommée "différentiée", consiste à ne considérer dans le coefficient B que l'impact de la vapeur

d'eau adsorbée sur la conductivité thermique solide . L'impact de la vapeur d'eau en phase gazeuse est alors pris en compte par l'évolution de la conductivité gazeuse du matériau de cœur conjointement avec celui de la pression d'air sec. La deuxième approche, surnommée "globale", consiste à considérer dans le coefficient B l'impact de la vapeur d'eau adsorbée et celui de la vapeur d'eau en phase gazeuse sur la conductivité thermique solide. Dans ce cas, la conductivité gazeuse du matériau de cœur ne prend en compte que la pression d'air sec et non plus la pression totale. Les valeurs trouvées dans la littérature peuvent donc être très variables selon l'approche choisie (entre 0,5 à 1,7 $mW.m^{-1}.K^{-1}.\%^{-1}$ [28, 55, 62]). Dans ce qui suivra, on privilégiera l'approche différenciée car l'on souhaite calculer précisément et distinctement les effets de la vapeur d'eau adsorbée et celle en phase gazeuse.

La teneur en eau τ_w de la silice est à tout instant déterminée par l'équilibre de sorption. A une température donnée, cet équilibre relie la teneur en eau de la silice à l'humidité relative à l'intérieur du PIV. De nombreuses isothermes de sorption de silices ont été mesurées par différents auteurs [14, 28, 47, 55, 62, 77] et montrent une faible dépendance à la température. Cependant, les allures obtenues peuvent très fortement varier selon le type de silice (notamment selon leur degré d'hydrophilie) et leur état de vieillissement. A partir des courbes expérimentales, plusieurs modèles d'isotherme de sorption ont été proposés. Le plus connu d'entre eux est le modèle de GAB [4, 43, 45]. Les travaux de l'Annexe 39 de l'IAE ont amené leurs auteurs à proposer un nouveau modèle obtenu à partir d'une régression des courbes expérimentales sur des silices pyrogénées [14, 28, 47, 55, 62].

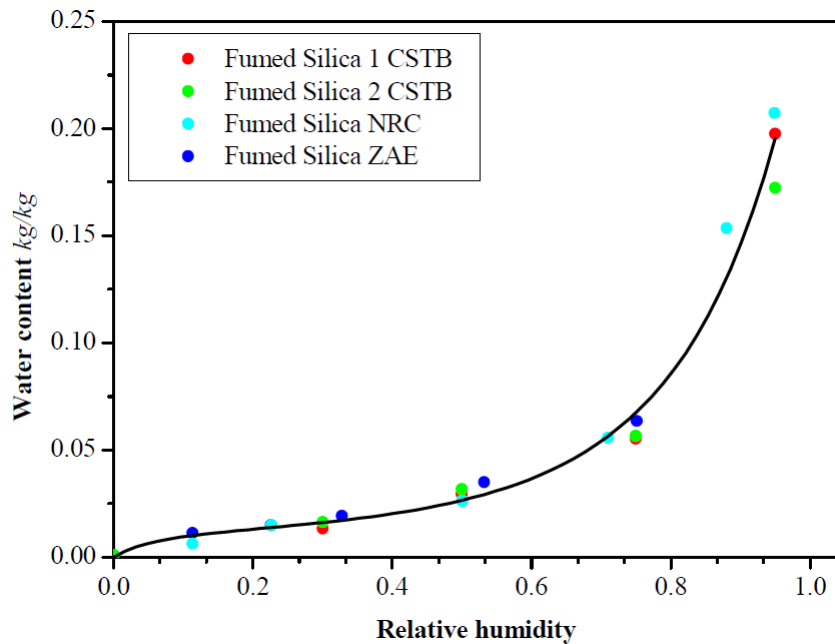


FIGURE II.3 – Modèle d'isotherme de sorption à la vapeur d'eau de différentes silices pyrogénées [14]

$$\tau_w(\phi) = \frac{k_1 \cdot \phi}{k_2 + \phi} e^{k_3 \cdot \phi^{k_4}} \quad (\text{II.22})$$

Les valeurs des coefficients du modèle correspondant à l'isotherme de sorption de la Figure II.3 sont indiquées dans le Tableau II.1.

II.1.3.3 Contribution gazeuse

Les silices étudiées étant très poreuses ($\varepsilon > 90 \%$), la phase gazeuse du matériau de cœur est le siège principal des transferts de chaleur. Comme expliqué dans l'introduction, la conductivité gazeuse sera

Coefficient	k_1	k_2	k_3	k_4
Valeurs	0,01721	0,08356	2,82429	2,26663

TABLE II.1 – Valeurs des coefficients de l’isotherme de sorption à la valeur d’eau d’une silice pyrogénée [14]

d’autant plus élevée que la pression totale à l’intérieur du PIV est grande. Bien que les différents gaz constituant l’air atmosphérique n’aient pas exactement les mêmes conductivités thermiques, la plupart des modèles néglige leurs variations dans la plage des températures ambiantes (250 à 350 K). Les variations de composition de l’air ne sont donc pas prises en compte.

Le principal modèle utilisé dans la littérature pour modéliser les transferts thermique dans la phase gazeuse est celui qui découle du nombre de Knudsen. Ce nombre adimensionnel est défini comme étant le rapport entre le libre parcours moyen des molécules gazeuse et la taille caractéristique du milieu (ici le diamètre des pores).

$$Kn = \frac{L}{\delta} \quad (\text{II.23})$$

Le libre parcours moyen s’exprime de la façon suivante :

$$L = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} d_g^2 p_t} \quad (\text{II.24})$$

d_g correspond au diamètre moyen des molécules de gaz. Le libre parcours moyen des molécules, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP : $T = 273,15$ K et $p_t = 101325$ Pa), vaut environ 70 nm. En milieu non confiné avec des tailles de pores supérieures au millimètre, le nombre de Knudsen est très petit ($L \ll \delta$) et le gaz respecte les lois de la physique des milieux continus, comme par exemple la loi de Fourier. Par contre, dans le cas de l’air confiné dans un milieu poreux, la taille caractéristique du milieu correspond au diamètre des pores \emptyset . En prenant un diamètre moyen des pores égal à 100 nm, le nombre de Knudsen devient alors proche de 1. Il n’est donc plus possible d’appliquer les équations classiques de la diffusion de chaleur. De plus, la conductivité gazeuse de l’air confiné n’est pas égale à la conductivité gazeuse de l’air occupant tout le volume apparent du matériau poreux puisque celui-ci n’occupe que le volume total des pores. Les conductivités peuvent être reliées entre elles par la porosité du milieu.

$$\lambda_g(T) = \varepsilon \lambda'_g(T) \quad (\text{II.25})$$

Différentes formules sont alors proposées pour calculer la conductivité gazeuse du gaz confiné. La relation la plus couramment utilisée est celle dite de Knudsen, proposée par Kaganer [33]. La conductivité d’un gaz confiné s’exprime en fonction de la conductivité du gaz non confiné, d’un coefficient β et du nombre de Knudsen.

$$\lambda'_g(T) = \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + 2\beta Kn} \quad (\text{II.26})$$

$$\beta = \frac{2K_g(2 - \omega)}{\omega(K_g + 1)} \quad (\text{II.27})$$

β est un coefficient adimensionnel valant entre 1,5 et 3 selon les auteurs [21, 29, 56]. ω est un coefficient d’accommodation et K_g un coefficient spécifique au gaz. En introduisant l’expression du nombre de Knudsen dans celle de la conductivité du gaz confiné, on obtient :

$$\lambda'_g(T, p_t) = \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \sqrt{2}\beta \frac{k_B T}{\pi \delta d_g^2 p_t}} \quad (\text{II.28})$$

En remplaçant la taille caractéristique du milieu par la taille moyenne des pores de la silice et en simplifiant

la formule, on a :

$$\lambda'_g(T, p_t) = \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{CT}{\phi p_t}} \quad (\text{II.29})$$

$$\text{où } C = \sqrt{2}\beta \frac{k_B}{\pi d_g^2} \quad (\text{II.30})$$

Cette formule permet d'obtenir les courbes de la Figure I.14 du paragraphe I.2.1. On observe bien ici le principe même de la performance thermique des PIV. Celle-ci repose d'une part sur le confinement des molécules gazeuses, et d'autre part, sur la faible pression qui tend à augmenter le libre parcours moyen des molécules et donc à diminuer la conductivité gazeuse. Ainsi, la conductivité gazeuse du matériau de coeur des PIV peut être représentée par l'expression suivante :

$$\lambda_g(T, p_t) = \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{CT}{\phi p_t}} \quad (\text{II.31})$$

D'autres modèles physiques plus ou moins semblables à celui de Knudsen ont été développés par Bourret [7] et Zeng [79]). Caps et Fricke [10] ont quant à eux proposé un modèle empirique intégrant un paramètre expérimental $p_{1/2}$, qui correspond à la pression pour laquelle la conductivité gazeuse du gaz confiné est égale à la moitié de la conductivité gazeuse du gaz non confiné. L'inconvénient de ce modèle est qu'il fait disparaître le paramètre de taille moyenne des pores, caractéristique de la structure de la silice.

II.1.4 Formule générale de la conductivité thermique d'un PIV

A partir des différents modèles permettant de représenter chacune des contributions à la conductivité thermique totale du matériau de coeur, il est possible grâce au modèle à flux parallèles d'obtenir l'expression générale suivante :

$$\lambda_{PIV}(T, \phi, p_t) = \lambda_r(T) + \lambda_s(T, \phi) + \lambda_g(T, p_t) + \lambda_{memb} \quad (\text{II.32})$$

$$\lambda_{PIV}(T, \phi, p_t) = \frac{16}{3} \frac{\sigma n^2 T^3}{E(T)} + \lambda_{cs0}(T) + B\tau_w(\phi) + \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{CT}{\phi p_t}} + \frac{Pd}{A} \Psi_{memb} \quad (\text{II.33})$$

Ce modèle néglige les interactions entre les différents modes de transfert et les considère donc indépendants les uns des autres. Plusieurs observations et conclusions ont pu être tirées des travaux de recherche effectués par les différents auteurs sur chacun des modes de transfert.

- Tout d'abord, lorsque les silices nanoporeuses sont additionnées à un opacifiant, la conductivité radiative est faible et reste comprise entre 0,3 et 1,2 $mW.m^{-1}.K^{-1}$. Elle est seulement dépendante de la température.
- La conductivité solide de la silice dépend elle aussi de la température mais également de sa teneur en eau. La conductivité de la silice poreuse est directement reliée à celle de la silice non poreuse par sa porosité. L'adsorption de la vapeur d'eau par la silice engendre une augmentation de sa conductivité solide qui est considérée comme étant proportionnelle à sa teneur en eau massique. Les silices pyrogénées et précipitées, dont la densité apparente se situe entre 150 et 250 $kg.m^{-3}$, ont une conductivité solide comprise entre 1,5 et 4 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ lorsqu'elles sont déshydratées.
- La conductivité gazeuse des silices dépend de la température et de la pression. Elle diminue lorsque la pression totale du gaz diminue. Grâce à l'effet de confinement ("effet de Knudsen"), cette diminution est d'autant plus rapide que la taille des pores est petite. La conductivité gazeuse de la silice est proportionnelle à la conductivité du gaz non confiné et à la porosité.

— Enfin, le pont thermique du complexe barrière dépend principalement de la géométrie du PIV et de la conductivité longitudinale du film. Celui-ci est plus faible dans le cas des films de polymère métallisés que dans le cas des films avec aluminium laminé.

On observe que la conductivité thermique apparente du PIV dépend de paramètres variables dans le temps : la température, l'humidité relative (ou la teneur en eau) et la pression totale interne. Sans entrée de gaz dans le PIV, la conductivité thermique varie de façon saisonnière en fonction de la température. A cet effet s'ajoute une augmentation continue due à l'entrée de la vapeur d'eau et de l'air sec dans le panneau. A température constante, l'augmentation de la vapeur d'eau dans le panneau engendre une augmentation de l'humidité relative et donc une augmentation de la conductivité solide par adsorption de la vapeur d'eau par la silice. La pression partielle de la vapeur d'eau qui reste en phase gazeuse, s'ajoute à celle de l'air sec pour contribuer à augmenter la conductivité gazeuse. Les flux de gaz (vapeur d'eau et air sec) dépendent des propriétés barrières de l'enveloppe du PIV, des gradients de pressions de part et d'autre de l'enveloppe, et de la température. Le paragraphe II.2 est consacré à la description des modèles de transfert de masse à travers les complexes barrières des PIV.

Cependant, même si la conductivité thermique augmente dans le temps à cause du comportement hygrothermique "normal" du PIV, cela peut s'accompagner d'un vieillissement du panneau. Les mécanismes de vieillissement des composants du PIV et de la modification de leurs propriétés ont alors un impact sur le comportement hygrothermique "normal" du PIV. Le paragraphe II.3 est dédié aux méthodes de mesures des perméances et le paragraphe II.4 à la modélisation du comportement thermique à long terme des PIV.

II.2 Modèles de transferts de gaz à travers les complexes barrières des PIV

On s'intéresse dans cette partie aux transferts de gaz à travers les complexes barrières des PIV composés de films de polymère métallisés. Ces complexes barrières sont généralement constitués d'une superposition de trois couches de polymères métallisés auxquelles est ajoutée une couche de polymère de scellage. La Figure I.15 illustre la composition et la géométrie de ce type de complexe barrière.

II.2.1 Modèle de Dissolution/Diffusion

La capacité d'un matériau homogène à plus ou moins laisser passer un gaz à travers lui peut être définie par la notion de perméabilité. Pour modéliser les transferts de gaz à travers le complexe barrière du PIV, les phénomènes physiques sont couramment représentés par le modèle de Dissolution/Diffusion (aussi appelé Sorption/Diffusion). Ce modèle est majoritairement utilisé dans le domaine des polymères [17, 75] et décrit le processus de transfert des gaz à travers un polymère en trois étapes : adsorption (ou dissolution) du gaz d'un côté du polymère, diffusion au sein du polymère, puis désorption (ou évaporation) de l'autre côté du polymère.

Lorsqu'un polymère est soumis à un gradient de pression, un flux de gaz s'établit à travers celui-ci dans le sens opposé au gradient. Le phénomène d'adsorption se produit du côté amont et celui de désorption du côté aval. Ces deux phénomènes répondent à un équilibre de solubilité entre la phase gazeuse et le polymère. Quant à la diffusion, elle se déroule au sein du volume du polymère et répond à un équilibre de concentration volumique du gaz dans le polymère. Le profil des concentrations est linéaire et continu.

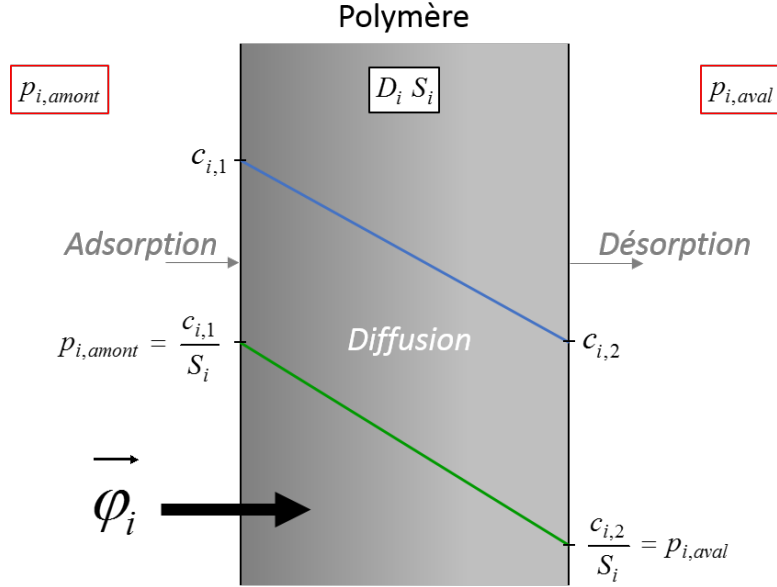


FIGURE II.4 – Dissolution et diffusion d'un gaz à travers un polymère

II.2.1.1 Dissolution d'un gaz dans un polymère

L'adsorption et la désorption sont deux mécanismes faisant partie du phénomène de dissolution (ou sorption) d'un gaz dans un polymère. La dissolution inclut également l'absorption et le piégeage dans les microvides du matériau [17]. L'équilibre entre la pression partielle p_i du gaz i dissout et sa concentration volumique c_i à la surface du polymère est souvent représentée par la loi linéaire de Henry.

$$c_i = S_i p_i \quad (\text{II.34})$$

Cette loi définit le coefficient de solubilité S_i comme étant rapport entre la concentration du gaz i dissout à la surface du polymère et sa pression partielle en phase gazeuse. A température fixe, ce coefficient peut être considéré constant pour les gaz parfaits à faible pression ($< 10 \text{ MPa}$) et dans le cas des élastomères [17, 36]. Cependant, les processus d'adsorption et de désorption sont thermo-activés. Il est alors possible de représenter cette dépendance à la température par une loi d'Arrhenius.

$$S_i = S_0 e^{\frac{Q_S}{RT}} \quad (\text{II.35})$$

De nombreux autres modèles de sorption ont été développés pour les polymères amorphes ou semi-cristallins prenant en compte différents mode de sorption : Flory-Huggins [18], BET [36], etc. Parmi eux, on peut retenir le modèle à double mode [32, 35, 74] qui prend en compte le mode de sorption de Henry et celui de Langmuir [36].

II.2.1.2 Diffusion d'un gaz dans un polymère

A l'échelle microscopique, la diffusion d'un gaz dans un polymère peut être décrite par les lois de Fick [16]. En régime permanent, la première loi de Fick relie le flux surfacique massique d'un gaz i au gradient de concentration de ce gaz dans le polymère. La diffusion est donc un phénomène qui tend vers un équilibre volumique.

$$\vec{\varphi}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i \quad (\text{II.36})$$

En régime transitoire, la seconde loi de Fick définit la variation temporelle de la concentration en une position donnée du polymère.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i \quad (\text{II.37})$$

Les deux lois de Fick sont assimilables à la loi de Fourier [19] et à l'équation de la chaleur pour la conduction. Le coefficient de diffusion D_i s'exprime en $m^2.s^{-1}$ et est souvent considéré comme étant identique quelle que soit la direction du flux. Le polymère est alors considéré comme isotrope au vu de la diffusion du gaz i . Tout comme les processus d'adsorption et de désorption, la diffusion est un phénomène qui peut être thermo-activé et représenté par une loi d'Arrhenius.

$$D_i = D_0 e^{\frac{Q_D}{RT}} \quad (\text{II.38})$$

II.2.1.3 Réécriture des équations de diffusion d'un gaz dans un multicouche de polymères

Les phénomènes de dissolution et de diffusion ont été précédemment décrits pour le cas d'un gaz traversant un matériau homogène de polymère. La Figure II.5 montre le cas d'une diffusion d'un gaz i au travers d'un bicouche de PET/PE. On observe que lorsque le milieu est constitué de plusieurs couches de polymères, le profil de concentration du gaz dissout n'est plus continu. A l'interface entre les deux polymères la différence des solubilités produit une discontinuité de la concentration volumique. Cependant, le profil du rapport c_i/S_i (qui a la dimension d'une pression) est lui continu. Les complexes

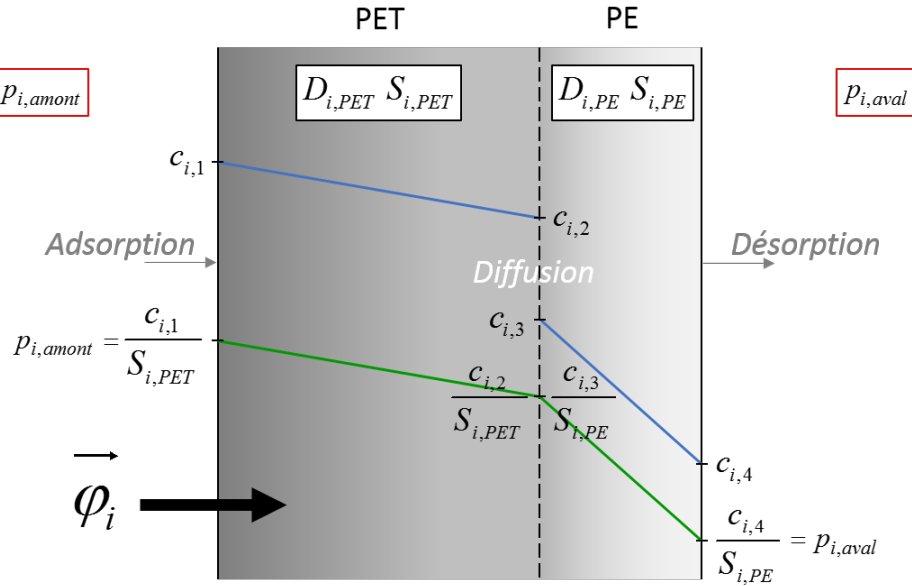


FIGURE II.5 – Dissolution et diffusion d'un gaz à travers un bicouche de polymères

barrières des PIV étant constitués d'une superposition de plusieurs couches de polymère, il nous paraît plus judicieux de modéliser le phénomène de diffusion avec le potentiel c_i/S_i . La loi de Fick peut être réécrite à partir de ce potentiel pour un gaz i diffusant à travers des polymères j .

$$\vec{\varphi}_i = -D_{i,j} S_{i,j} \vec{\nabla} \frac{c_i}{S_{i,j}} \quad (\text{II.39})$$

II.2.2 Perméation aux gaz des complexes barrières

II.2.2.1 Perméance apparente d'un complexe barrière

Le débit massique d'un gaz diffusant au travers un film de polymère métallisé peut être calculé à partir du flux massique surfacique.

$$\Phi_i = \int_A \vec{\varphi}_i \cdot \vec{N} dA \quad (\text{II.40})$$

Avec \vec{N} la normale à la surface du matériau. A l'échelle macroscopique, en régime permanent, on peut exprimer le débit massique total de la façon suivante :

$$\Phi_i = A \cdot D_{i,j} S_{i,j} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{c_i}{S_{i,j}} \right)}{l} = A \cdot D_{i,j} S_{i,j} \cdot \frac{\Delta p_i}{l} \quad (\text{II.41})$$

Le produit $D_{i,j} S_{i,j}$ est défini comme étant la perméabilité surfacique au gaz i du film de polymère métallisé j .

$$Pe_{i,j} = D_{i,j} S_{i,j} \quad (\text{II.42})$$

Donc :

$$\Phi_i = A \cdot \frac{Pe_{i,j}}{l} \cdot \Delta p_i \quad (\text{II.43})$$

On définit habituellement la perméance surfacique d'un film de polymère métallisé comme étant sa perméabilité surfacique divisée par son épaisseur l .

$$\Pi_{i,j} = \frac{Pe_{i,j}}{l} = \frac{D_{i,j} S_{i,j}}{l} \quad (\text{II.44})$$

Les notions de perméabilité et de perméance correspondent habituellement aux propriétés intrinsèques d'un polymère, et n'ont de sens que pour un matériau homogène. Dans le cas des complexes barrières des PIV, qui sont constitués d'un empilement de plusieurs couches de polymères et de dépôts métalliques, on parlera donc de perméabilité et de perméance apparentes. Le terme "apparent" est très souvent sous-entendu par la plupart des auteurs.

$$\Pi_{i,app} = \frac{Pe_{i,app}}{l} = \frac{D_{i,app} S_{i,app}}{l} \quad (\text{II.45})$$

La perméance apparente d'un complexe barrière peut être thermo-activée et représentée par une loi d'Arrhenius.

$$\Pi_{i,app} = \frac{D_{0,app} e^{\frac{Q_D}{RT}} S_{0,app} e^{\frac{Q_S}{RT}}}{l} = \frac{\Pi_{0,app} e^{\frac{Q_D+Q_S}{RT}}}{l} = \frac{\Pi_{0,app} e^{\frac{Q_{\Pi}}{RT}}}{l} \quad (\text{II.46})$$

L'énergie d'activation de la perméance Q_{Π} est alors égale à la somme des énergies d'activation de solubilité Q_S et de diffusion Q_D [17, 44, 53]. L'expression du débit d'un gaz i diffusant à travers un complexe barrière d'un PIV, dépend donc de sa surface, de sa perméance apparente et de la différence de pression partielle du gaz de part et d'autre du complexe.

$$\Phi_i = A \Pi_{i,app} \Delta p_i \quad (\text{II.47})$$

II.2.2.2 Loi de superposition idéale (Ideal Laminate Theory - ILT)

Afin de calculer la perméance d'un multicouche de polymères métallisés, il est possible d'utiliser la loi de superposition idéale [42, 61]. Cette loi est similaire à celle utilisée pour calculer la résistance équivalente de plusieurs résistances en série. Connaissant la perméance apparente au gaz i de chaque monocouche de

polymère métallisé j , il est possible d'en déduire la perméance apparente du multicouche [22].

$$\frac{1}{\Pi_{i,app}} = \sum \frac{1}{\Pi_{i,j,app}} \quad (\text{II.48})$$

II.2.2.3 Influence du dépôt de métallisation

Les multicouches des complexes barrières des PIV ne sont pas composés de simples couches de polymères vierges, mais de couches de polymères métallisées. Le dépôt de métallisation constitue une fine couche d'aluminium de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur à la surface du substrat de polymère. Malgré sa faible épaisseur comparée à celle du polymère (qui est de l'ordre de la dizaine de microns), la métallisation est responsable de la haute performance barrière des complexes. La perméance à la vapeur d'eau d'un monocouche de PET métallisé sur une face avec 80 nm (couramment appelée PET M1F 80 nm) est environ 100 fois plus faible que celle du monocouche de PET vierge [3, 22, 24] (cf. Figure II.6).

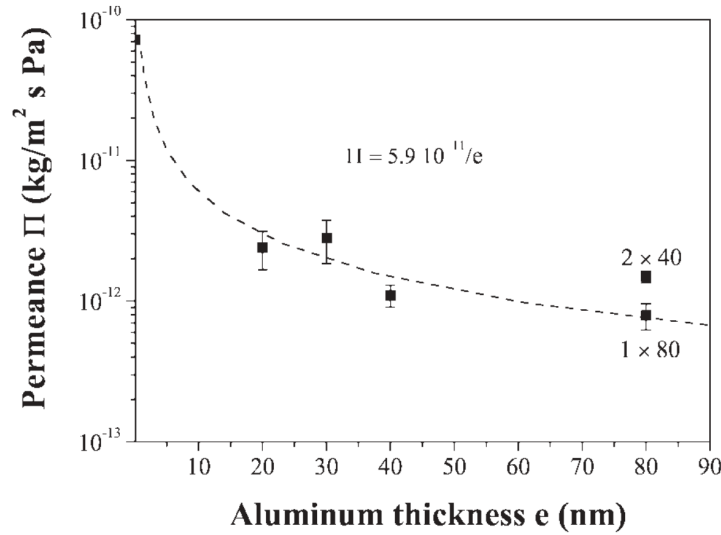


FIGURE II.6 – Perméance à la vapeur d'eau d'un monocouche de PET en fonction de l'épaisseur de sa couche de métallisation, à 25 °C et 90 % HR [22]

La surface de métallisation n'est pas parfaite et présente plus ou moins de défauts en fonction de la qualité du dépôt et de l'épaisseur d'aluminium. La modélisation de la diffusion des gaz à travers un monocouche de polymère métallisé diffère donc de celle des gaz à travers un monocouche de polymère vierge.

Plusieurs modèles ont été proposés pour représenter ces mécanismes de diffusion. Certains considèrent à la fois un flux diffusif passant à travers la partie courante de la métallisation sans défaut (par les joints de grains d'aluminium), et à la fois un flux à travers les défauts de métallisation (comme par exemple le modèle analytique de Roberts [58] et le modèle de Garnier [22]).

Le modèle de Roberts propose pour la perméabilité apparente d'un film de polymère métallisé, l'expression suivante :

$$Pe_{app} = Pe_{def} + \left(1 - \frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}}\right) Pe_{ILT} \quad (\text{II.49})$$

Pe_{def} correspond à la perméabilité des défauts de métallisation, Pe_{poly} à la perméabilité de la couche substrat de polymère, et Pe_{ILT} à la perméabilité apparente de la couche de polymère recouvert d'un

dépôt parfait. La loi de superposition idéale donne :

$$Pe_{ILLT} = \frac{l}{\left(\frac{e_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{e_{met}}{Pe_{met}}\right)} \quad (\text{II.50})$$

Avec l l'épaisseur totale du film, e_{poly} l'épaisseur de la couche de polymère, et e_{met} celle du dépôt de métallisation. D'où :

$$Pe_{app} = Pe_{def} + \left(1 - \frac{Pe_{def}}{Pe_{poly}}\right) \frac{l}{\left(\frac{e_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{e_{met}}{Pe_{met}}\right)} \quad (\text{II.51})$$

Le modèle de Garnier propose une analogie avec un système électrique avec des résistances en parallèle et en série. La couche de polymère et la couche de dépôt sont considérées comme étant des résistances en série. La couche de dépôt est elle-même considérée comme équivalente à deux résistances en parallèle correspondant aux zones avec et sans défauts de métallisation. Pour un film de polymère métallisé dont la fraction surfacique de défauts est très faible, l'auteur propose l'expression suivante :

$$Pe_{app} = \frac{l}{\left(\frac{e_{poly}}{Pe_{poly}} + \frac{e_{met}}{n_0 \pi r^2 Pe_{def} + Pe_{met}}\right)} \quad (\text{II.52})$$

Où n_0 et r sont respectivement la densité de défauts et leur rayon moyen.

D'autres modèles considèrent seulement un flux de diffusif à travers les défauts de métallisation et supposent l'aluminium comme étant imperméable aux gaz (comme par exemple le modèle analytique de Prins et Hermans [54] et le modèle de Musgrave [48] qui utilise la méthode des éléments finis).

Le modèle de Prins et Hermans propose des solutions approximatives. Dans le cas où la taille des défauts est inférieure à l'épaisseur de la couche de polymère ($r < e_{poly}$) et que la fraction surfacique de défauts est très faible ($n_0 \pi r^2 \ll 1$), les auteurs suggèrent l'expression suivante :

$$Pe_{app} = n_0 \pi r^2 \left(1 + 1.18 \frac{e_{poly}}{r}\right) Pe_{poly} \quad (\text{II.53})$$

Des mesures de perméance à l'oxygène et à la vapeur d'eau ont été effectuées par différents auteurs [15, 30] sur plusieurs types de films : PET vierge, PET avec un dépôt d'oxyde d'aluminium (AlO_x) ou PET avec un dépôt d'oxyde d'indium-étain (ITO). Les mesures montrent que l'énergie d'activation de la perméance à l'oxygène est constante quelque soit le type de film, mais l'énergie d'activation de la perméance à la vapeur d'eau diffère. Ce résultat démontre que l'oxygène ne diffuse qu'à travers les défauts de la couche de métallisation et le polymère, et que la métallisation est parfaitement imperméable à l'oxygène. Pour la vapeur d'eau, plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer la différence de valeur des énergies d'activation, comme par exemple : la diffusion de la vapeur d'eau à travers la couche de métallisation, une modification du polymère au niveau des défauts de métallisation, ou bien des interactions entre les molécules d'eau et la métallisation...

A l'heure actuelle, de nombreux modèles existent ([22, 25, 26, 48, 54, 58, 73]) mais aucun d'entre eux n'emporte l'adhésion unanime de la communauté étudiant le sujet. Cela peut s'expliquer d'une part, par la complexité des mécanismes de transfert à ces échelles, et d'autre part, par la difficulté à pouvoir valider ces modèles par une expérimentation convaincante et indiscutable. En effet, de nombreuses méthodes de mesure existent, mais leur corrélation à un état de défaut bien précis des dépôts métalliques pose toujours problème. Les perméances restent difficilement mesurables car elles sont généralement inférieures à la sensibilité des appareils de mesures. Les mesures des perméances apparentes des complexes barrières des PIV peuvent être effectuées de manière directe (sur coupons isolés) ou indirecte (sur les panneaux). Certaines de ces méthodes sont décrites dans le paragraphe suivant (II.3).

II.3 Méthodes de mesure des perméances des complexes barrières

II.3.1 Méthodes de mesure directe des perméances

De nombreuses méthodes permettent de mesurer directement les perméances à la vapeur d'eau et à l'air sec sur des échantillons de films. On peut citer la méthode de la coupelle, la méthode à l'eau tritiée, la méthode électrolytique et la méthode manométrique.

La méthode de la coupelle consiste à sceller un échantillon de film sur le haut d'une coupelle, dans laquelle on fixe une humidité relative maintenue par une solution saline ou un dessiccant. L'humidité relative à l'extérieur de la coupelle est fixée à une valeur différente. Les gradients des titres molaires de vapeur d'eau et d'air sec entraînent des flux à travers l'échantillon et des variations de la masse de la coupelle. Le flux de vapeur d'eau peut alors être mesuré en pesant la coupelle. Cette méthode permet de mesurer des valeurs de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

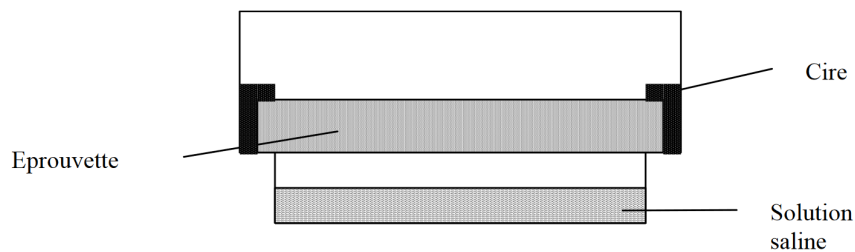


FIGURE II.7 – Schéma d'une coupelle [1]

La méthode à l'eau tritiée utilise le tritium comme traqueur radioactif afin de compter le nombre de molécules de vapeur d'eau traversant un échantillon. Celui-ci est placé entre deux chambres séparant des milieux de concentrations d'eau tritiées différentes. Les perméances à la molécule d'eau mesurées avec cette méthode sont de l'ordre de $10^{-15} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

La méthode électrolytique repose sur le même principe que la coupelle (de séparer deux milieux d'humidités relatives différentes par un échantillon de film). La chambre amont maintient une forte humidité relative. La chambre aval possède une faible humidité relative et est traversée par un gaz neutre préalablement séché qui emmène avec lui des molécules de vapeur d'eau. Celui-ci se retrouve ensuite dans une cellule de mesure contenant deux électrodes. L'analyse de la mesure du courant dans la cellule permet de remonter au débit de vapeur d'eau traversant l'échantillon. La perméance est ensuite déduite avec des valeurs de l'ordre de 10^{-14} à $10^{-15} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

La méthode manométrique consiste également à séparer deux chambres par un échantillon de film. Les chambres amont et aval sont respectivement maintenues à haute et basse pression. Cette méthode est généralement utilisée en gaz pur. Après avoir fait le vide dans la chambre aval, un manomètre mesure la remontée en pression due à la perméation de l'échantillon (cf. Figure II.8). Le débit massique du gaz passant à travers l'échantillon est calculé à l'aide de la loi des gaz parfaits.

$$\Phi_i = \frac{M_i V}{RT} \frac{dp_i}{dt} \quad (\text{II.54})$$

V correspond ici au volume de la chambre aval. Après avoir déduit le bruit de fond dû aux potentielles micro-fuites, la perméance peut être déduite d'après l'équation II.47. Les valeurs des perméances obtenues à partir de cette méthode sont de l'ordre de 10^{-15} à $10^{-16} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

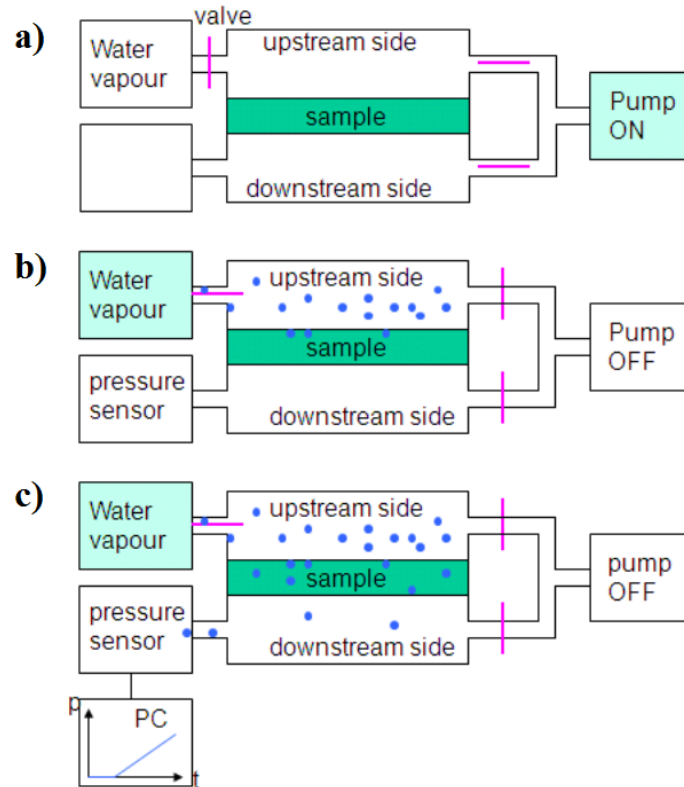


FIGURE II.8 – Schéma de fonctionnement d'un appareil de mesure de la perméance à la vapeur d'eau par la méthode manométrique [49]

Dans le cas des complexes barrières des PIV, la méthode manométrique est souvent privilégiée car elle possède une meilleure précision. Toutefois, son utilisation pour mesurer les perméances à l'air sec des complexes barrières s'avère très délicate puisque les valeurs des paramètres sont de l'ordre de 10^{-18} à $10^{-19} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Cependant, ces mesures sont praticables sur des monocouches de polymère métallisés (qui présentent des perméances plus élevées, de l'ordre de 10^{-14} à $10^{-15} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) et la loi de superposition idéale permet alors de remonter aux perméances à l'air sec des complexes barrières. En outre, la mesure des perméances des monocouches de polymère métallisés plutôt que celles du complexe barrière entier, est significativement plus rapide. Toutes ces méthodes permettent de mesurer les perméances sur des échantillons de complexes barrières des PIV. Ces échantillons peuvent être neufs ou vieillis, prélevés sur des panneaux ou sur des rouleaux. Cela nous donne accès à différents états des complexes barrières et donc à l'évolution de leur performance intrinsèque avec les traitements qu'ils ont eu à subir.

Les perméances peuvent également être déterminées indirectement soit à partir des mesures des coefficients de solubilité et de diffusion, dans ce cas les coefficients de solubilité et diffusion à la vapeur d'eau peuvent alors être mesurés par des méthodes gravimétriques dynamiques (DVS) ; soit à partir des mesures de la masse et de la pression totale interne qui sont directement effectuées sur des PIV.

II.3.2 Méthodes de mesure indirecte des perméances sur PIV

La mesure indirecte de la perméance à la vapeur d'eau des complexes barrières sur PIV consiste à mesurer l'augmentation de la masse totale du panneau et de sa pression totale interne lors de tests de longues durées en enceintes climatiques. L'augmentation de la masse du panneau est assimilée à une augmentation de la teneur en eau massique de son matériau de cœur. Cette mesure est effectuée par une pesée régulière du panneau. L'augmentation de la pression totale interne est quant à elle mesurée par la méthode du décollement de l'enveloppe du PIV. Le panneau est placé dans une cellule dans laquelle on effectue progressivement le vide. Lorsque la pression à l'extérieur du panneau entre en équilibre avec celle à l'intérieur du panneau, un décollement de l'enveloppe est alors détecté par un laser (cf. Figure II.9).

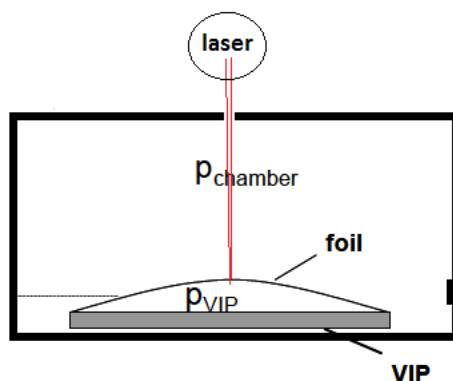


FIGURE II.9 – Schéma de principe de la mesure de la pression interne d'un PIV en enceinte climatique sous vide

On note alors la valeur de la pression l'extérieure du panneau qui correspond à celle de la pression totale interne du panneau. Connaissant l'isotherme de sorption du matériau de coeur, il est possible de calculer la pression partielle de vapeur d'eau à partir de la teneur en eau massique.

$$p_{vap} = \phi(\tau_w)p_{sat} \quad (\text{II.55})$$

La pression partielle d'air sec est ensuite déduite en soustrayant celle de la vapeur d'eau à la pression totale.

$$p_a = p_t - p_{vap} \quad (\text{II.56})$$

Sur cette base, les débits massiques d'entrée des gaz et les perméances de la vapeur d'eau et de l'air sec peuvent être calculés (cf. équations II.54 et II.47).

II.3.3 Mesure des perméances en mélanges de gaz

Les mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sont généralement réalisées en gaz pur [3,14,50]. Cependant plusieurs auteurs ont constaté, outre l'influence de la température, une influence des pressions d'air sec et de vapeur d'eau sur les perméances à l'air sec et à la vapeur d'eau des complexes barrières, lors des mesures indirectes sur PIV [9,14,63,66].

Schwab et al. [63] ont mesuré sur des PIV, les perméances à la vapeur d'eau et à l'air sec de plusieurs types de complexes barrières : feuilles d'aluminium laminée d'épaisseur $8 \mu m$ (AF), un monocouche de PET métallisé (MF1) et un bicouche de PET métallisé (MF2). Deux tailles de panneaux ont été fabriqués et installés dans 6 conditions climatiques constantes différentes (cf. Tableau II.2).

Le gain de masse est assimilé à l'augmentation de la teneur en eau massique. La pression partielle de

Condition	Température (° C)	Humidité relative (%)	Pression partielle de vapeur d'eau (Pa)
1	25	44	1400
2	45	15	1400
3	65	6	1400
4	25	75	2380
5	45	75	7200
6	65	75	18780

TABLE II.2 – Conditions climatiques des mesures de perméances effectuées par Schwab et al. [63]

vapeur d'eau est ensuite déduite connaissant l'isotherme de sorption du matériau de cœur L'augmentation de la pression d'air sec est obtenue grâce à la méthode du décollement de l'enveloppe du PIV et par soustraction de la pression de vapeur d'eau. Les résultats montrent une nette dépendance des perméances (à la vapeur d'eau et à l'air sec) aux conditions climatiques (cf. Figure II.10 et II.11). Plus la température ou l'humidité relative augmente, plus les perméances sont élevées.

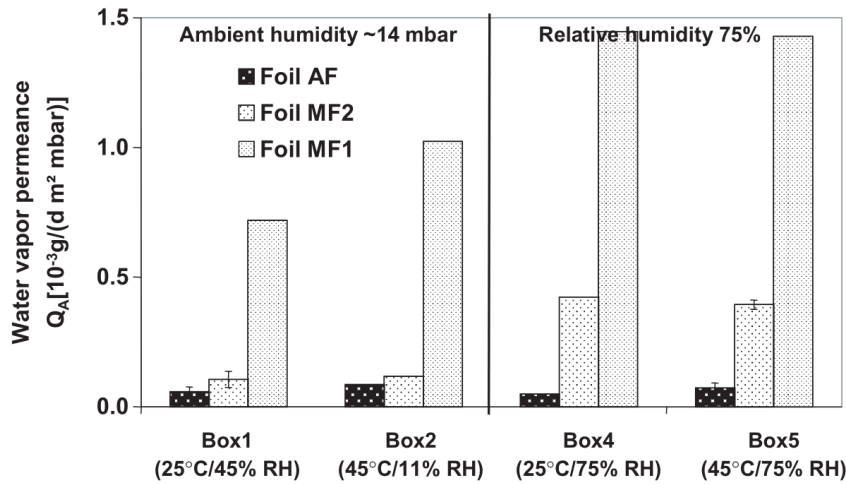


FIGURE II.10 – Perméances globales à la vapeur d'eau des enveloppes des PIV testés par Schwab et al. [63]

Les perméances globales mesurées correspondent à la fois aux débits passant à travers les faces des complexes et la zone de soudure des PIV. On constate que pour les films MF1 et MF2, la température a une plus faible influence sur la perméance à la vapeur d'eau que l'humidité relative. La perméance globale à la vapeur d'eau peut être multipliée par 1,3 voire par 2 lorsque l'humidité relative passe des valeurs faibles à 75 %.

En observant les débits totaux d'air sec passant à travers les enveloppes des PIV divisés par le périmètre, on constate que pour les films AF et MF2 les valeurs sont très proches (cf. Figure II.11). Cela signifie que la partie courante de l'enveloppe du PIV influe peu sur le débit total d'air sec. L'air sec passe donc principalement à travers la zone de soudure des PIV. L'augmentation de la température (de 25 °C à 45 ou 65 °C) ou de l'humidité relative (des basses valeurs à 75 %) induit un débit d'air sec 2 à 3 fois supérieur.

Ces résultats ont aussi été observés par Simmler et Brunner [9, 14, 65, 66]. Ces auteurs ont également constaté que la perméance à la vapeur dépendait tout autant des zones de soudures des PIV que de leurs faces. Toutes les mesures de perméances, de prise de masse des PIV, et des pressions internes montrent que leur interprétation n'est pas simple. Cela justifie le recours aux modèles numériques pour bien comprendre le comportement des PIV.

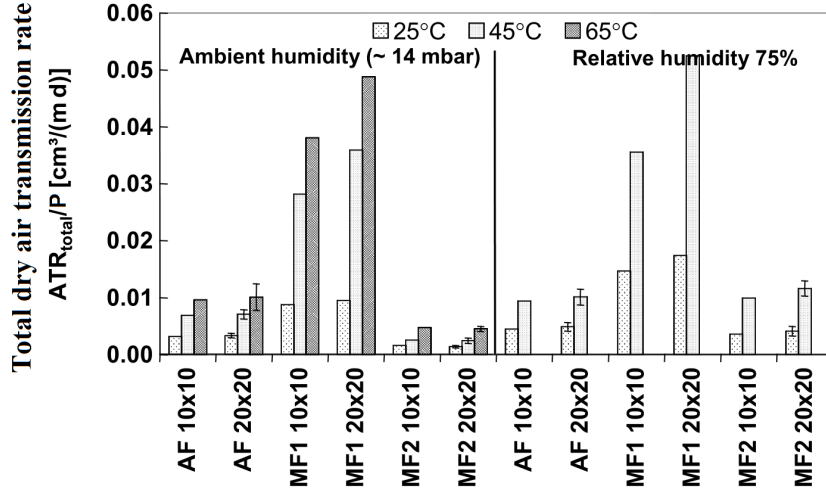


FIGURE II.11 – Débits totaux d’air sec passant à travers les enveloppes des PIV testés par Schwab et al. [63]

II.4 Modélisation du comportement à long terme des PIV

Plusieurs auteurs ont réalisé des simulations du comportement à long terme des PIV soumis à des conditions constantes ou dynamiques [14, 37, 38, 64–66, 70, 72]. La plupart des résultats repose sur un modèle linéaire de l’évolution de la conductivité thermique du PIV. La variation de la conductivité thermique du PIV est calculée à partir de l’augmentation de la pression totale interne et de celle de la teneur en eau massique.

$$\Delta\lambda_{VIP}(t) = \frac{\partial\lambda_{VIP}(p_t)}{\partial p_t} \Delta p_t(t) + \frac{\partial\lambda_{VIP}(\tau_w)}{\partial \tau_w} \Delta\tau_w(t) \quad (\text{II.57})$$

$$\Delta\lambda_{VIP}(t) = G \cdot \Delta p_t(t) + B \cdot \Delta\tau_w(t) \quad (\text{II.58})$$

Le coefficient B correspond à l’influence de l’eau adsorbée sur la conductivité solide du matériau de cœur, et le coefficient G à l’influence de l’augmentation de la pression sur la conductivité gazeuse.

Schwab et al. [64] ont réalisé des simulations à long terme des PIV dans des conditions constantes, à partir des mesures des perméances à la vapeur d’eau et à l’air sec présentées dans le paragraphe précédent (II.3.3). Les simulations sont réalisées sur 6 panneaux avec différentes enveloppes (AF, MF1 ou MF2) et différentes tailles ($50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ ou $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$). Le matériau de cœur est une silice pyrogénée et son isotherme de sorption à la vapeur d’eau est considérée comme linéaire. Les augmentations de la pression interne et de la teneur en eau ont permis de calculer l’évolution de la conductivité thermique des PIV sur 25 ans à 23 °C et 75 % d’humidité relative, d’après l’équation suivante :

$$\lambda_{PIV}(t) = \lambda_{init} + \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{p_{1/2}}{p_t(t)}} + B\tau_w(\phi) \quad (\text{II.59})$$

Avec $\lambda_{init} = 4 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $p_{1/2} = 600 \text{ mbar}$ et $B = 0.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\%^{-1}$. La Figure II.12 montre un exemple d’évolution de la conductivité thermique des PIV avec l’enveloppe MF2. On peut observer une augmentation linéaire de la contribution gazeuse alors que la contribution de l’humidité sur la conduction solide semble être amortie. A partir des résultats des 6 panneaux, la durée de vie des PIV a pu être déterminée. Le critère de fin de vie choisi dans cette étude est une conductivité thermique maximale de $6 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les durées de vie calculées sont reportées dans le Tableau II.3.

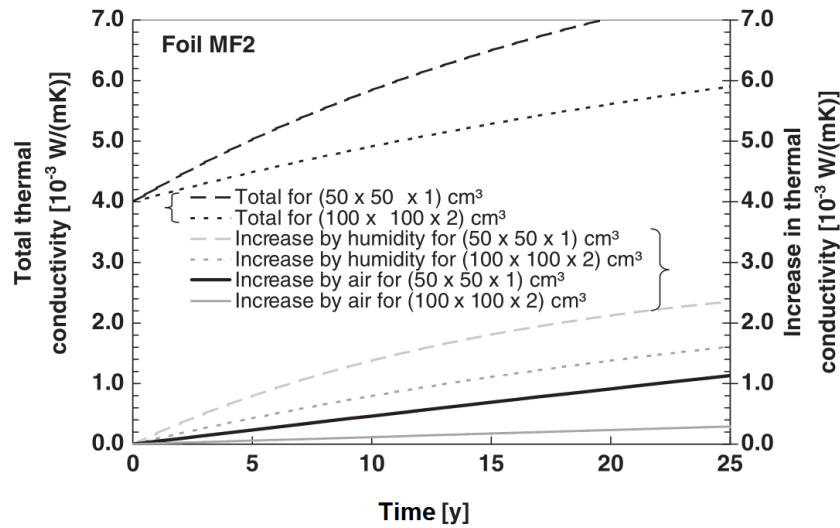


FIGURE II.12 – Évolution de la conductivité thermique des PIV simulés à 23 °C et 75 % d'humidité relative, par Schwab et al. [63]

PIV	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 II.3 – Durée de vie des PIV simulés par Schwab et al. [63]

Tempierik et Cauberg [72] ont également réalisé des simulations reposant sur le même modèle dans des conditions constantes. Des PIV de différentes tailles avec une épaisseur de 2 cm, une silice pyrogénée et différentes enveloppes, ont été simulés dans différentes conditions en température mais à humidité relative constante (50 %). Avec le critère de fin de vie fixée à une conductivité thermique maximale $8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les résultats ont montré une très forte dépendance de la durée de vie des panneaux à la température de sollicitation et du rapport périmètre/surface du PIV. La Figure II.13 montre les résultats pour l'exemple des PIV avec un film multicouche métallisé.

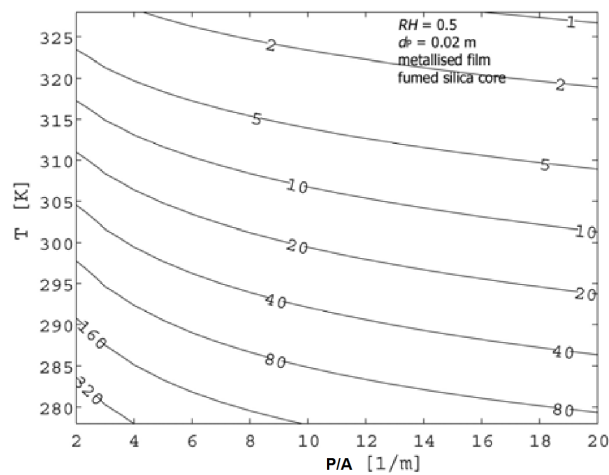


FIGURE II.13 – Durée de vie des PIV en fonction de la température de sollicitation et du rapport périmètre/surface du PIV, pour un matériau de cœur à base silice pyrogénée et un film multicouche métallisé, Tempierik et Cauberg [72]

Simmler et Brunner [14, 65, 66] ont quant à eux, essayé de prendre en compte dans leurs calculs les conditions dynamiques en température. A partir des calculs réalisés avec le logiciel de simulation de bâtiment HELIOS[®], ils ont déterminé les températures à la surface des PIV pour une application d'isolation en toiture terrasse. La température efficace a ensuite été calculée en pondérant la température à chaque pas de temps et en prenant en compte la loi d'Arrhenius. Les perméances sont alors calculées avec cette température efficace pour en déduire les augmentations de la pression interne et de la teneur en eau. L'augmentation de la conductivité thermique est ensuite calculée avec le modèle linéaire intégrant une dépendance au temps.

$$\Delta\lambda_{VIP}(t) = G \cdot \Delta p_t(t) + B \cdot \tau_{w,ext}(1 - e^{-t/\gamma}) \quad (\text{II.60})$$

γ est une constante de temps et $\tau_{w,ext}$ la teneur en eau du matériau de cœur qui correspondrait à l'humidité relative extérieure au PIV. Dans des conditions à 80 % d'humidité relative, avec $\gamma = 35,6 \text{ ans}$, $G = 0.04 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mbar}^{-1}$ et $B = 0.5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\%^{-1}$, les résultats donnent une durée de vie estimée à 31,6 ans avec le critère de fin de vie d'une augmentation maximale de $4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

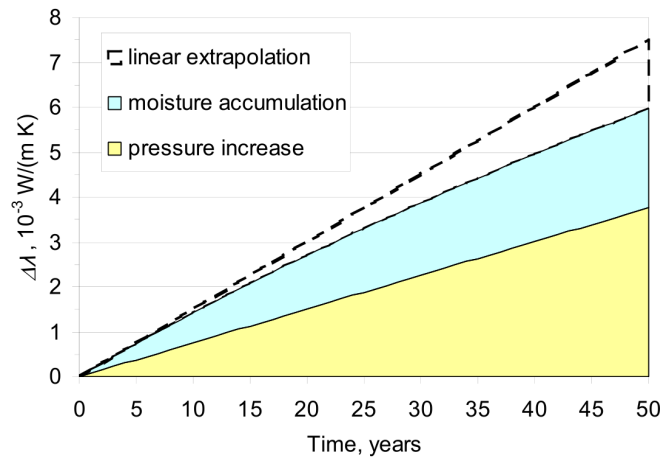


FIGURE II.14 – Évolution de la conductivité thermique d'un PIV de taille $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ installé en toiture terrasse, Simmler et Brunner [14]

Les travaux de modélisation du vieillissement des PIV en conditions constantes montrent, avec un modèle plus ou moins linéaire, que l'application des PIV dans le bâtiment est possible. Cependant, plusieurs critères doivent être respectés pour satisfaire les durées de vies demandées. Le premier est la nécessité d'avoir une enveloppe qui possède d'excellentes propriétés barrières au gaz. Le deuxième est la minimisation du rapport périmètre/surface des PIV. Et le troisième concerne la sévérité des sollicitations en température et humidité qui doit être modérée. Lorsque ces conditions sont respectées la durée de vie des PIV est estimée entre 38 et 60 ans selon les auteurs.

Cependant, le modèle linéaire sur lequel reposent ces résultats ne prend pas en compte certaines propriétés des PIV comme : la dépendance à la température des conductivités radiative et solide du matériau de cœur, l'influence d'une isotherme de sorption à la vapeur d'eau non linéaire sur la conductivité solide, l'influence d'une distribution des tailles de pores sur la conductivité gazeuse, la thermo-activation des perméances de l'enveloppe... De plus, les mesures et observations expérimentales montrent une évolution des complexes barrières [23] (cf. Figure II.15) et une modification de la structure du matériau de cœur [46] (cf. Figure II.16) au fil du temps.

Tous ces points justifient l'objet de cette thèse dont le travail se concentre sur trois échelles : enveloppe, PIV seul et PIV intégré dans son système d'isolation. Cela nous a amené à étudier de plus près les mécanismes de diffusion à travers les complexes barrières des PIV et à développer un nouveau modèle

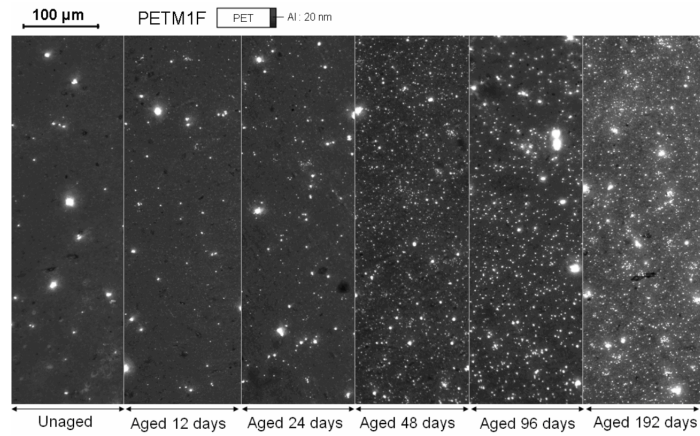


FIGURE II.15 – Observation au microscope optique des films de PET M1F 20 nm suivant leur vieillissement, Garnier [23]

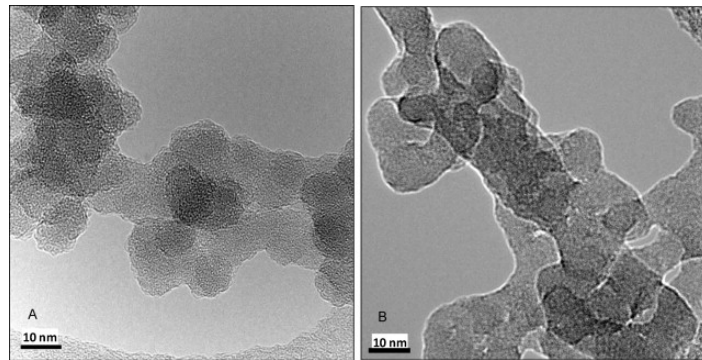


FIGURE II.16 – Observation de la microstructure d'une silice pyrogénée (HDK T30[®] from Wacker), avant (A) et après (B) vieillissement durant 205 jours à 60 °C et 80 % HR, Morel [46]

dynamique permettant de prendre en compte l'évolution des propriétés des PIV dans le temps et les conditions de réelles sollicitations.

Chapitre III

MODÉLISATION FINE DES COMPLEXES BARRIÈRES

Article - Water vapour permeation through high barrier materials : numerical simulation and comparison to experiments

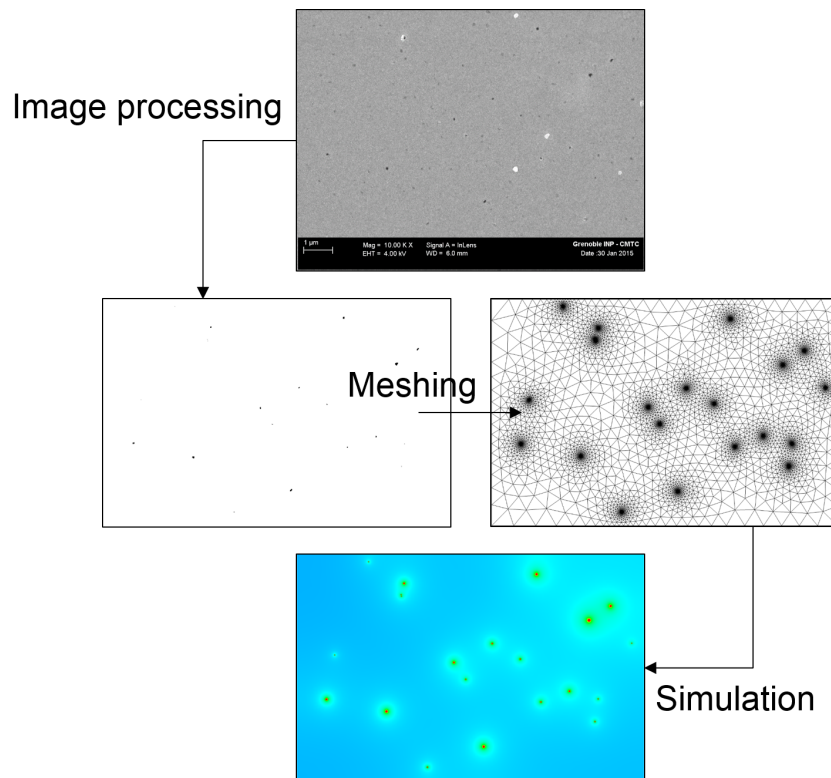


FIGURE III.1 – Modelling of PETM1F 40 nm with real population of defects : image processing, meshing and simulation

Nomenclature

Greek letters

λ	Thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ϕ_i	Mass flux density of gas i	$kg.s^{-1}$
Π_i	Permeance to the gas i	$kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
ρ	Density	$kg.m^{-3}$

Other symbols

\emptyset	Defect diameter	m
-------------	-----------------	-----

Physical constants

k_B	Boltzmann's constant	$1.381 \times 10^{-23} J.K^{-1}$
-------	----------------------	----------------------------------

Roman letters

c_i	Concentration of a gas i	$kg.m^{-3}$
c_p	Specific heat capacity	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D_K	Knudsen coefficient	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,j}$	Diffusion coefficient of gas i in material j	$m^2.s^{-1}$
e_{poly}	Polymer thickness	m
FSD	Surface fraction of defects	%
k	Scale factor	–
L	Distance between defects	m
l	Barrier complex's thickness	m
m_i	Molecular mass of gas i	kg
p_i	Partial pressure of gas i	Pa
r_i	Specific gas constant of gas i	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$S_{i,j}$	Solubility coefficient of gas i in material j	$kg.m^{-3}.Pa^{-1}$
T	Temperature	K

Water vapour permeation through high barrier materials: numerical simulation and comparison to experiments

A. BATARD^{a,b,1}, E. PLANES^b, T. DUFORESTEL^{a,2}, L. FLANDIN^{b,3,*}, B. YRIEIX^c

^aEDF R&D - ENERBAT - EDF Lab Les Renardières - 77818 Moret-sur-Loing, France

^bLEPMI - LMOPS - Université de Savoie - Campus Savoie Technolac - Hélios - 73376 Le Bourget-du-Lac, France

^cEDF R&D - MMC - EDF Lab Les Renardières - 77818 Moret-sur-Loing, France

Abstract

The long-term thermal performance of Vacuum Insulation Panels (VIP) is brought by the capacity of their barrier envelope to maintain the core material under vacuum. This study is focused on the detailed modelling of gas transfer through the defects of aluminium coated polymer films used for VIPs' envelopes. The 3D simulations were performed with monolayer and multilayer metal-coated polymer films. They have been carried out in dynamic conditions with the SYRTHES[®] software developed by EDF R&D. The results show that the water vapour and air permeations through a monolayer film slightly depend on the polymer substrate thickness, diffusivity and solubility, but primarily, on the defects geometry and arrangement. Regarding multilayer films, the permeation can be deduced from the Ideal Laminate Theory. We are now able to provide and operate a numerical model, which can calculate the permeance of monolayer or multilayer metallized polymer films as a function of the coating quality and the geometry of the layers. Even if calculated permeances are ten time higher than measurements, this study improves our understanding of gas transports through VIPs' barrier envelope and allows to manage more efficiently the relations between the films microstructures and their overall permeability. This paper is split into 6 parts: physical phenomena, methodology and modelling tools, simulations results, experiments and model validation and then, discussion and conclusion.

Keywords: Vacuum Insulation Panel, barrier envelope, mass transfer modelling, gas permeation

Table of contents		Acknowledgements	12
Introduction	1	Références	13
1 Gas dissolution and diffusion phenomena in metallized polymers membranes	2	Introduction	
2 Modelling methodology and modelling tools	3		
3 Simulation results: homogeneous configurations with identical and equidistant defects	4		
4 SEM observations in the perspective of the monolayer model validation	7		
5 Discussion about results	10		
6 Conclusion and outlooks	12		

*Principal corresponding author

Email addresses: antoine.batard@edf.fr (A. BATARD), emilie.planes@univ-savoie.fr (E. PLANES), thierry.duforestel@edf.fr (T. DUFORESTEL), lionel.flandin@univ-savoie.fr (L. FLANDIN), bernard.yrieix@edf.fr (B. YRIEIX)

¹PhD Student

²Company Tutor

³Advisor Thesis

When they are used for building thermal insulation, VIPs require long service life. Requirements for other applications like cold shipping boxes, refrigerators or freezers are in comparison very limited. Temperature controlled transportation, as well as pharmaceutical, aerospace and automotive industries expect a service life of ranging from month to years. For typical building insulation it should be significantly larger, and reach up to 50 years [1–3]. This performance rely both on the nanoporous property of the core material, and on the barrier envelope that prevents the increase of moisture and internal pressure. The use of VIPs for building thermal insulation requires films with extreme barrier properties [1, 4, 5].

The current study especially concerns the 3D modelling of the gas diffusion through VIPs' envelope. Two types of envelopes can be used: laminated aluminium foils, or high barrier metalized polymer membranes. Only the second type is considered here. In practice, the appropriate level of barrier performance can only be reached by stacking two

to three coated polymer films [6]. A sealing layer of PE or PP is generally added to this complex (cf. Figure 1).

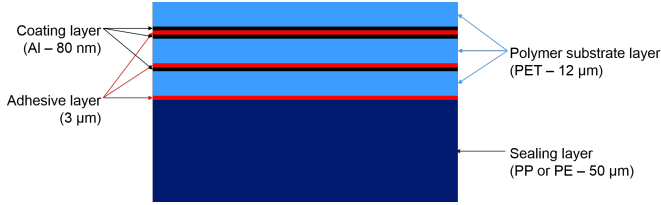


Figure 1: Typical composition of a barrier complex for VIP's envelope

The barrier performance of VIPs' envelopes basically relies on the thickness of the coating layers [7]. Nevertheless the high thermal conductivity of the metal layer makes aluminium foil or thick aluminium layer non acceptable for the application. A good compromise has actually to be found between barrier performance and thermal bridges. Coated polymeric films is a good solution because very thin metallic layer can be deposited with great care. The Physical Vapor Deposition (PVD) process generally induces very homogeneous and well controlled layers. However a close analysis with a high resolution microscope always reveals the presence of pinholes [7]. Although very small (in the submicron scale) and representing a very small fraction of the film surface (far below 1 %), these defects are held responsible for the flux of molecules through within the VIP. The aim of this paper is to explain the relationship between the coating layer defect characteristics and its permeation performance.

Monolayer film configurations are studied first. It is composed of three materials: the polymer substrate, the aluminium coating and the material which might fill the defects. The polymer substrate layer is meshed. The aluminium is considered as perfectly impermeable to gases. All defects on the coating layer are filled either with dry air, pure water vapour or glue. So, the mesh of the films can be simplified. The aluminium does not need to be meshed and the defects are represented by filled cylinders.

An example of a meshed barrier envelope close to a defect is represented on Figures 2 and 3. Its geometric parameters can be varied: the defect diameter (\emptyset), the section side length (L) and the polymer thickness (e_{poly}). We can also vary the number of defects and their position.

In a second step, multilayer film configurations are studied to evaluate the impact of stacking. The current study is focused on the water vapour permeation, but the same evaluations could be carried out for any other gas permeation. For water vapour diffusion, a pressure difference of 2000 Pa is imposed. This value is usually used for experimental permeance measurements at ambient temperature.

Simulations were performed to understand the relationships between defect characteristics and gas permeation

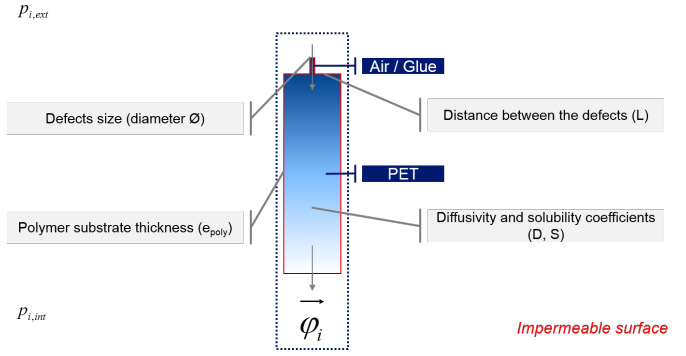


Figure 2: Schematic of the meshed pattern of PETMIF (section view), with identical and homogeneously distributed defects

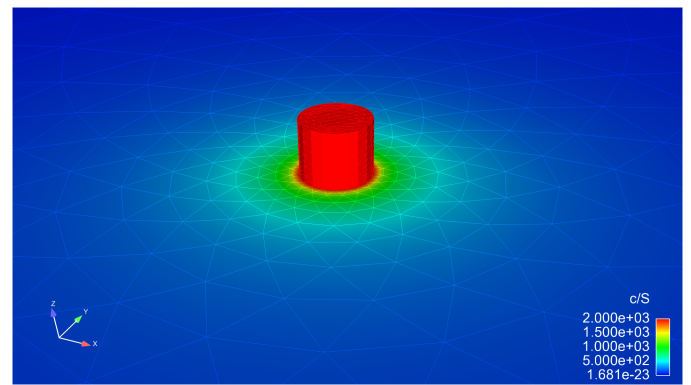


Figure 3: Mesh of the pattern of PET layer metallized on one face, with identical and homogeneously distributed defects

through the all coated layer. The significant characteristics of the defects should first be determined experimentally. The polymer permeance also needs to be considered.

The paper is split into 6 parts. In the first two parts physical phenomena, modelling methodology and modelling tools are described. The third part is devoted to the presentation of simulations results. In the fourth part the experiment results are introduced and the models relevancy is discussed. And then, the two final parts are devoted to the discussion and the conclusion about the results and the modelling approach.

1. Gas dissolution and diffusion phenomena in metallized polymers membranes

1.1. Gas dissolution and diffusion into the polymers

The gaseous flux results from a gas pressure difference imposed between the sides of the polymer. This flow is the result of three phenomena: gas dissolution on one side of the membrane, gas diffusion through the polymer layer and desorption on the other side. The sorption phenomenon (adsorption and desorption) is described by Henry's law. At the equilibrium, the concentration c_i of a gas i in a

polymer j is linked to the gas partial pressure p_i on its surface by the solubility coefficient $S_{i,j}$.

$$c_i = S_{i,j}p_i \quad (1)$$

In polymers, the gas flow can be represented with the Fick's law [8–10]. The gas flow depends on the concentration gradient and the diffusion coefficient $D_{i,j}$.

$$\vec{\varphi}_i = -D_{i,j}\vec{\nabla}c_i \quad (2)$$

In the case of a two layers polymer assembly, it is possible to observe that the concentration gradient of the gas is not continuous when the nature of the polymer changes, because their solubility coefficients are different. For example, Figure 4 represents the static equilibrium in a PET/PE bilayer.

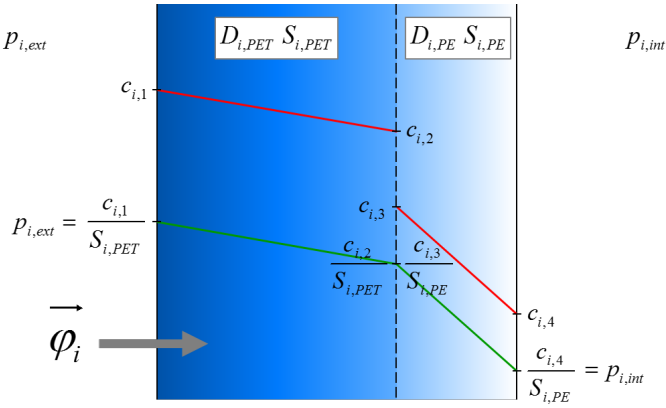


Figure 4: Gas sorption and diffusion across a PET/PE bilayer

It is possible to obtain a continuous potential by combining both Henry's and Fick's laws. The potential $c_i/S_{i,j}$ can be studied preferably.

$$p_i = \frac{c_i}{S_{i,j}} \quad (3)$$

This potential is defined as the ratio between the gas concentration c_i at a point of the polymer and the solubility coefficient $S_{i,j}$ of this gas into the polymer j . It is continuous throughout the sample and dimensionally homogeneous with a pressure. Fick's law can be written as below:

$$\vec{\varphi}_i = -D_{i,j}S_{i,j}\vec{\nabla}\frac{c_i}{S_{i,j}} \quad (4)$$

1.2. Gas dissolution and diffusion into the defects

Defects in coating layer can be considered as pinholes which are filled either with dry air, pure water vapour or glue. When they are filled with glue, the gas transfer phenomena are exactly the same as those presented

above. When they are filled with gas (dry air or pure water vapour), the sorption and diffusion phenomena are quite different.

First, the relationship between the gas concentration and the gas partial pressure is no more given by Henry's law but by the perfect gas law. The solubility coefficient has to be replaced by the inverse of the product of the specific gas constant r_i and the temperature T .

$$p_i = c_i r_i T = \frac{c_i}{\frac{1}{r_i T}} \quad (5)$$

Second, in small size defects, collisions between gas molecules and defects edges can be more frequent than collision between gas molecules. This happens when the defects diameter (\emptyset) is smaller than the mean free path of gas molecules. In such conditions the diffusion takes place according to the Knudsen process [11]. This phenomena strongly reduces the diffusion phenomena and also explains the low thermal properties in VIPs. The diffusion coefficient in gas is replaced by the Knudsen coefficient which can be written as a function of the temperature (T), the Boltzmann constant (k_B), the molecular mass (m_i) and the defect diameter (\emptyset).

$$D_K = \frac{\emptyset}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}} \quad (6)$$

1.3. Apparent gas permeance of a membrane

Experimental data rarely use diffusion and solubility coefficients but represent gas permeation through a macroscopic quantity which is the apparent permeance $\Pi_{i,app}$.

$$\Pi_{i,app} = \frac{\Phi_i}{A\Delta p_i} \quad (7)$$

The apparent permeance can be calculated from the apparent diffusion and solubility coefficients. The product of the diffusion and the solubility coefficient is defined as permeability.

$$\Pi_{i,app} = \frac{D_{i,app}S_{i,app}}{l} \quad (8)$$

Thermo-activation of the permeance is neglected and simulations are made at constant temperature.

2. Modelling methodology and modelling tools

The study concerns a gas diffusion problem, through a 3D material and at the nanoscale.

2.1. Analogy between heat conduction transfer and gas permeation through polymer membranes

Thermal conduction is a diffusion process very similar to the permeation problem. It is in fact possible to solve permeation problems with the thermal transfer simulation tools. The analogy between heat conduction and gas permeation equations is described in Table 1.

Heat conduction	Mass diffusion
Temperature T	Concentration/Solubility $\frac{c_{i,j}}{S_{i,j}}$
$\vec{\varphi} = -\lambda \vec{\nabla}(T)$	$\vec{\varphi}_i = -D_{i,j} S_{i,j} \vec{\nabla}(\frac{c_{i,j}}{S_{i,j}})$
$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T$	$\frac{\partial}{\partial t}(\frac{c_{i,j}}{S_{i,j}}) = D_{i,j} \nabla^2 \frac{c_{i,j}}{S_{i,j}}$
$\lambda \longleftrightarrow D_{i,j} S_{i,j}$ and $\rho c_p \longleftrightarrow S_{i,j}$	

Table 1: Analogy between heat conduction transfer and gas permeation through polymer membranes

Temperature is replaced by the potential $c_i/S_{i,j}$ while thermal conductivity is replaced by the gas permeability, and the product of the heat capacity and the density has to be substituted by the solubility coefficient. We have decided to use SYRTHES® [12] which is a finite element software developed by EDF R&D, initially created for solving 3D thermal conduction problems.

2.2. Scaling

The typical size of the studied defects is 10 nm. The meshing software do not allow the treatment of so small elements. The space variables have to be expanded and the model physical parameters have to be adapted accordingly. For a uniform expansion by a scale factor k , the permeability (product of the diffusion and solubility coefficients) has to be multiplied by k and the solubility coefficient has to be divided by k .

3. Simulation results: homogeneous configurations with identical and equidistant defects

For the first simulations we assume that all the films defects can be represented with identical circular defects which are homogeneously distributed on the coating layer. The geometric parameters which can be varied are: the defect diameter (\emptyset), the distance between them (L) and the polymer thickness (e_{poly}). Surface fraction of defects (FSD) which is often an experimental characteristic, can be calculated from the defect diameter and the distance between them (eq. 9). In this study we will only use \emptyset and L parameters.

$$FSD = \frac{\emptyset}{L^2} \quad (9)$$

The physical parameters which can be varied are: the diffusion (D) and solubility (S) coefficients of the polymer substrate layer and those of the material into defects (dry air, pure water vapour or glue).

3.1. Simulation for monolayer films

Simulations carried out here concern monolayer of polyethylene terephthalate metallized on one face. It is usually called PETM1F.

3.1.1. Impact of the polymer permeance

Aluminium has much better gas barrier properties than polymers. So it could be supposed that the permeance of a PETM1F film is only driven by the metallization quality. In order to evaluate this hypothesis, simulations are carried out with the same defect configuration but with different polymer permeance. We vary only the polymer diffusion coefficient. The distance between defects is fixed at 200 nm. First, we make simulations by fixing the defects diameter at 2.257 μm .

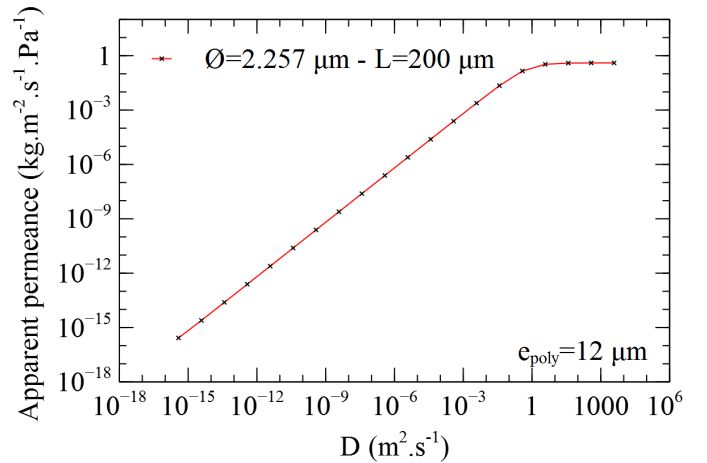


Figure 5: Theoretical apparent permeance as a function of polymer diffusion coefficient on PETM1F ($e_{poly} = 12 \mu m - \emptyset = 2.257 \mu m - L = 200 nm$)

The Figure 5 shows that in the value range of diffusion coefficient of PET ($10^{-13} m^2.s^{-1}$ [13–17]), the permeance is proportional to the coefficient. Beyond a certain threshold of diffusion coefficient, the permeance tends to approach a limiting value.

Second, we make the same simulations by fixing the defects diameter at 50 nm. The Figure 6 shows that when the defects size decreases, the threshold is lowered and the limit too. However, even modelling a PETM1F film with very few defects and as small as possible, while ensuring

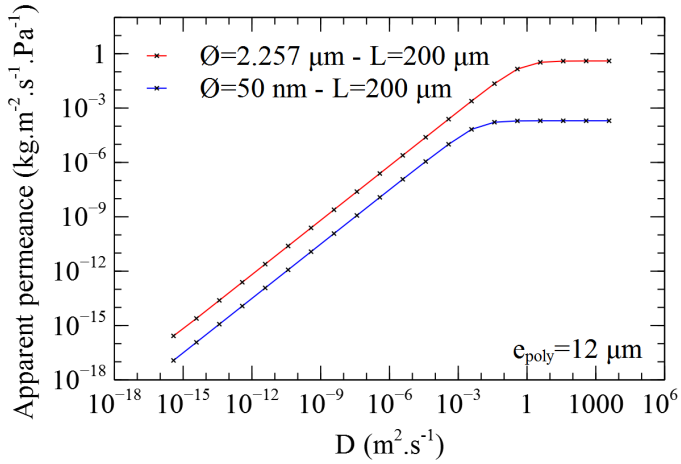


Figure 6: Theoretical apparent permeance as a function of polymer diffusion coefficient on PETM1F ($e_{poly} = 12 \mu m - \varnothing = 2.257 m$ and $\varnothing = 50 nm - L = 200 nm$)

that their diameter is higher than the one of water vapour molecule, the threshold stays several orders of magnitude higher than the diffusion coefficient of PET. The results are the same when we vary the solubility coefficient. For all the next simulations, the diffusion and solubility coefficients will be respectively fixed to $3.80 \times 10^{-13} m^2.s^{-1}$ and $2.50 \times 10^{-3} kg.m^{-3}.Pa^{-1}$ [13–15].

Hanika [18] suggested that the permeance of a polymer decreases with the thickness of the film. This result was obtained by modelling, and it was decided to perform a numerical simulation to confirm it. We varied the polymer thickness for a given number and size of flaws (cf. Figure 7). Our simulation shows that the apparent permeance is not altered much by the polymer thickness. Only for the largest pinhole tested was the change substantial.

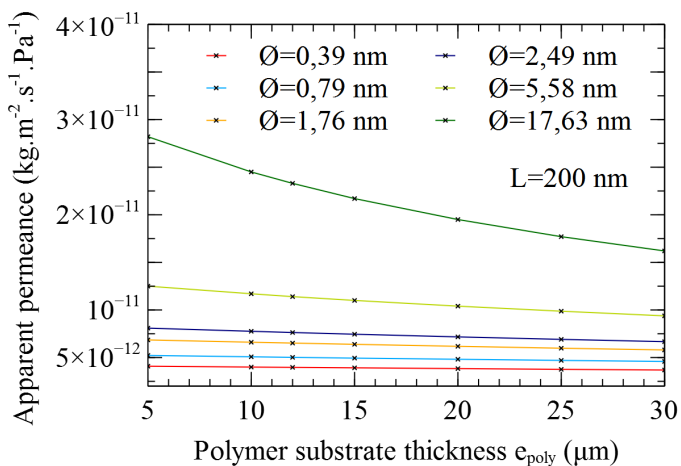


Figure 7: Theoretical apparent permeance as a function of polymer thickness for 6 defects diameters on PETM1F

For all other simulations presented in this paper, the

polymer thickness will be fixed to $12 \mu m$, because it corresponds to our experimental thickness.

3.1.2. Impact of the coating layer

The following section relates the effect, on the permeation, of the nature of the material within the pinhole.

No glue in defects. Several series of simulation have been carried out on PETM1F films with various densities of defects, for different defect diameters and distances between defects. First, there is no glue into defects. The ranges of values chosen include the experimental data values from the bibliography [7, 18]. In the Figure 8, each continuous colour curve is an isovalue of distance between defects.

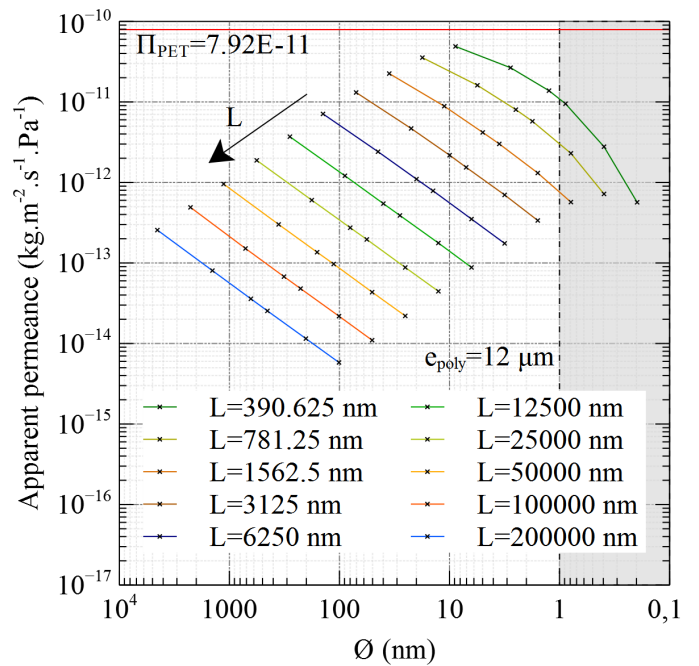


Figure 8: Calculated apparent permeance on PETM1F as a function of the defects size for 10 distances between defects

The results show that a decrease by 2 of the defect diameter and the distance between them, causes a higher increase of the permeance than an increase by 2 of the defect diameter for a constant distance between them. In both cases total surface of defects is the same, but defects are not similarly distributed. In addition, when the defects become very small and close, the permeance of the PETM1F film tends to that of an uncoated PET film (represented by the red line at $7.92 \times 10^{-11} kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$). In other words, in a constant surface of defects, the smaller and the more numerous the defects are, the higher the permeance is. Below a certain defect diameter (around $1 nm$), the mass flow is slowed so much by the Knudsen effect in the defects that the permeance does not increase anymore, but decrease.

Glue in defects. Adhesive polyurethane are used to make multilayer film. The diffusion coefficient of water vapour in polyurethane adhesive is much lower than the self-diffusion of water vapour. If PETM1F films are modelled with adhesive in defects, the first impression is that the permeance would be lower. The simulations realised produce the results expected. The Figure 9 shows that for defects diameters greater than 20 nm, the permeance values in case of adhesive in defects are very close to those without adhesive. However for defects diameters well below 20 nm, the permeance values seem to tend toward a limit below the permeance of an uncoated PET film.

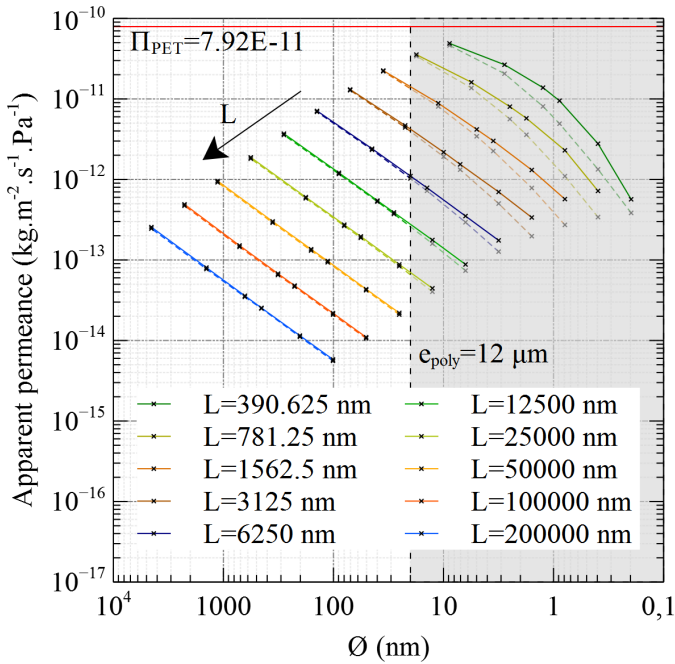


Figure 9: Calculated apparent permeance on PETM1F as a function of the defects size for 10 distances between defects, no glue in defects (continuous curves) and glue in defects (dotted curves)

3.2. Simulations for multilayer films

The aim of this part is to check the validity of the Ideal Laminate Theory (ILT). This theory has been used by several authors [19, 20] to calculate the apparent permeance Π_{app} of a multilayer film from the individual apparent permeance $\Pi_{j,app}$ of its monolayer components (eq. 10). It is classically based on the fact that the mass transfer resistances in series can be added.

$$\frac{1}{\Pi_{app}} = \sum \frac{1}{\Pi_{j,app}} \quad (10)$$

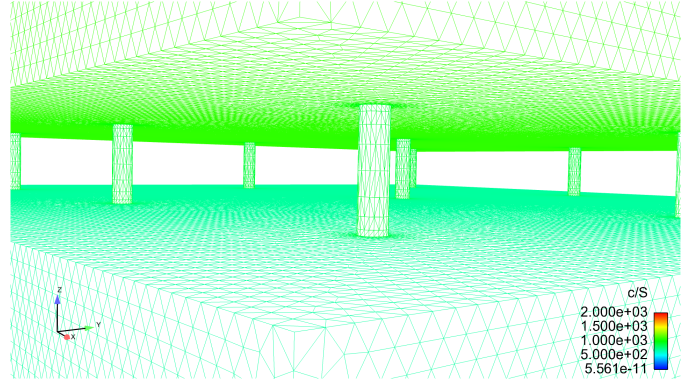


Figure 10: View of a mesh of a multilayer film, at the interface between two layers

Simulations are carried out by stacking several PETM1F which can be identical or not. Consequently, the defects can be aligned from one layer to another, or not. The Figure 10 shows an example of a multilayer film mesh. At the interface between two monolayers, the defects into the aluminium coating layer have to be modelled in order to connect the two polymer substrate layers.

The simulations results for 2 PETM1F or 3 PETM1F films show that the calculated permeances respect the ILT, whatever the flow direction and the defects of the coating layers.

3.3. Interaction between defects

The independence of defects could be assumed when their size is much smaller than the distance between them. In order to confirm this intuition, the change of calculated permeance when several defects converge has been studied. As it can be imagined through the calculations carried out in paragraph 3, the flux through small defects that draw nearer and nearer should diminish to tend to that which passes through an isolated big defect that would have the accumulated size of the small defects. This part of the study is based on a new mesh for which defects can be narrowed or taken away while the defects size and surface fraction are maintained faithfully identical (cf. Figure 11).

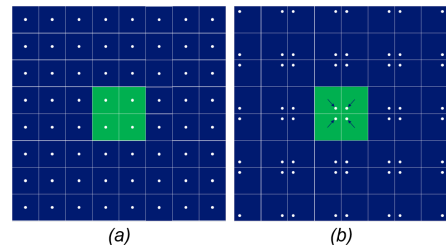


Figure 11: Schematic representation of the pattern meshed of PETM1F, with identical defects (a), and when several defects converge (b)

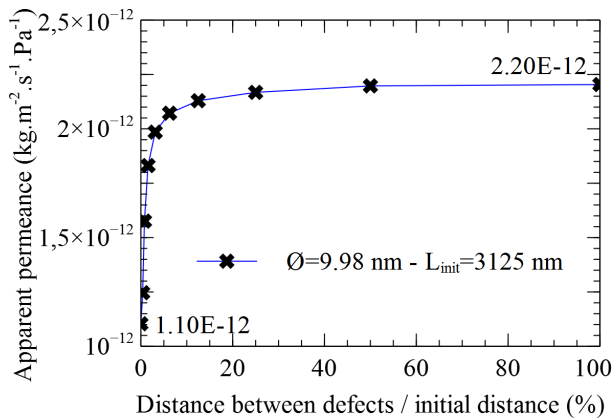


Figure 12: Theoretical apparent permeance on PETM1F as a function of the defects position

Results are given on Figure 12 which represents the apparent permeance decrease when the defects are drawing near. The simulations confirm that when the defects are very close without touching each other, the permeance is close to that obtained with an isolated big defect which has the same total area ($1.10 \times 10^{-12} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). When the distance between the defects is divided by four, the permeance falls under 1.7 %.

4. SEM observations in the perspective of the monolayer model validation

Scanning Electron Microscope (SEM) was used to take pictures of the coating layer surface of the films.

4.1. SEM observations

The films studied are PETM1F 12 μm Mylar with several coating layer thickness. The SEM used to observe the defects were a ZEISS Ultra 55 SEM and a ZEISS GeminiSEM 500 (CMTC, 38, France). The purpose is to determine which PETM1F film we can use to validate the models.

4.1.1. Impact of the coating layer thickness

Seven different levels of coating layer thickness have been chosen: 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 100 nm. For each thickness, a decade of images were made at four magnifications: x 2K, x 5K, x 10K and x 20K. These observations were obtained with the ZEISS Ultra 55 SEM. In order to prevent the charging of the sample, sputter coating of gold/palladium (Au/Pd) for SEM is realised. Only the SEM images of PETM1F at magnification x 20K are presented on the Figure 13.

For the PETM1F 40 and 50 nm (Figure 13 (a) and (b)), the pinholes on the aluminium coating layer are clearly

visible and numerous (black spots). We can distinguish several sizes of defects. The bigger ones ($> 50 \text{ nm}$) seem to be further away from each other than the smaller ones ($< 50 \text{ nm}$). Unlike some of the authors [7, 21–23] who have observed macro defects ($> 1 \mu\text{m}$), all the defects observed are of submicron size. This can be explained by the enhancement of films and the improvements in the production process.

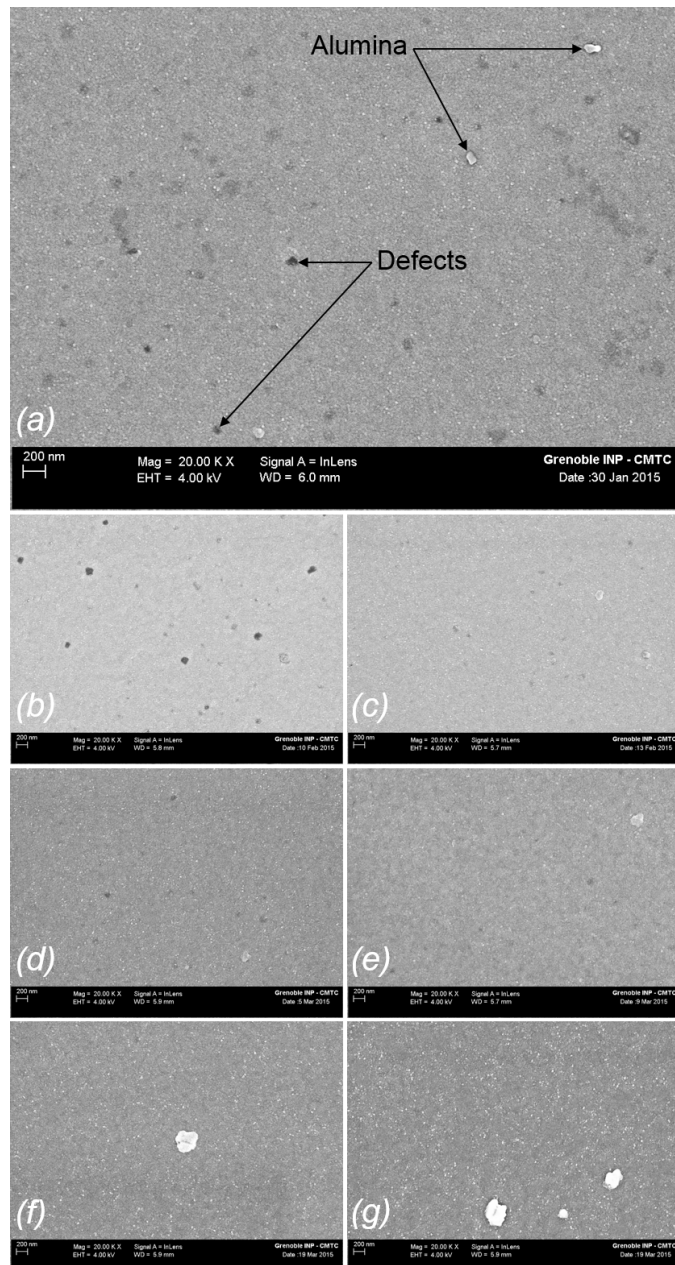


Figure 13: SEM secondary electron images of PETM1F, with Al thickness: 40 (a), 50 (b), 60 (c), 70 (d), 80 (e), 90 (f), and 100 nm (g), at magnification x 20K

For the PETM1F 60 and 70 nm (Figure 13 (c) and (d)), it is very difficult to observe the smaller defects, and the bigger ones are fewer. From 80 nm of aluminium thickness

(Figure 13 (e), (f) and (g)), it is no longer possible to observe any defects at this magnification. We can see white spots which can be considered as alumina particles.

In view of the SEM observations, the PETM1F 40 nm is chosen to be the support of the model validation. The image processing is explained in paragraph 4.1.3.

Because the PETM1F film with 80, 90 and 100 nm of aluminium coating are not perfectly impermeable to the water vapour, we can suppose that there are still small defects. These defects are not visible either because the magnification is not high enough, or because the sputter coating prevent to observe them. The purpose of the second series of simulations is to try to observe defects on films with high metallization thickness and with higher magnification and resolution.

4.1.2. Impact of the sputter coating thickness

During the sputter coating process, we apply an ultra-thin coating of gold/palladium which permits to increase the amount of secondary electrons that can be detected in the SEM and the signal to noise ratio. But this Au/Pd coating could fill the very small defects of the Al coating and therefore prevent their observation, more specifically with larger metallization thicknesses.

The SEM images of the Figure 14, obtained with the ZEISS GeminiSEM 500, show the PETM1F 80 nm surface with 1 nm (a) and 0.7 nm (b) of Au/Pd, and without Au/Pd (c), at magnification x 100K. Other observations with an ESEM were made but the resolution is not of sufficiently high quality.

We can clearly see the aluminium grains. The lower the Au/Pd thickness is, the better the recognition is. The average size of grains is about 30 – 50 nm. On the Figure 14 (a) and (b), the sputter coating corresponds to the very small grains which are much smaller than the aluminium grains. On the Figure 14 (c), it is possible to distinguish some very small black pinholes between the aluminium grains, but it is difficult to state with certainty that these are really defects. Furthermore, the white spots could be an artefact due to the surface geometry of the aluminium.

4.1.3. Image processing

An image processing tool has been used to analyse the defects and the distance between them in order to construct a statistic distribution of defects. The image processing of SEM images of PETM1F 40 nm films with magnification x 5K and x 10K has been carried with the ImageJ® software.

It is possible to split the image processing into different steps. The initial step consists of preparing the images: cut them, calculate the scale, harmonize the brightness and the contrast, reduce the image noise, and then realise

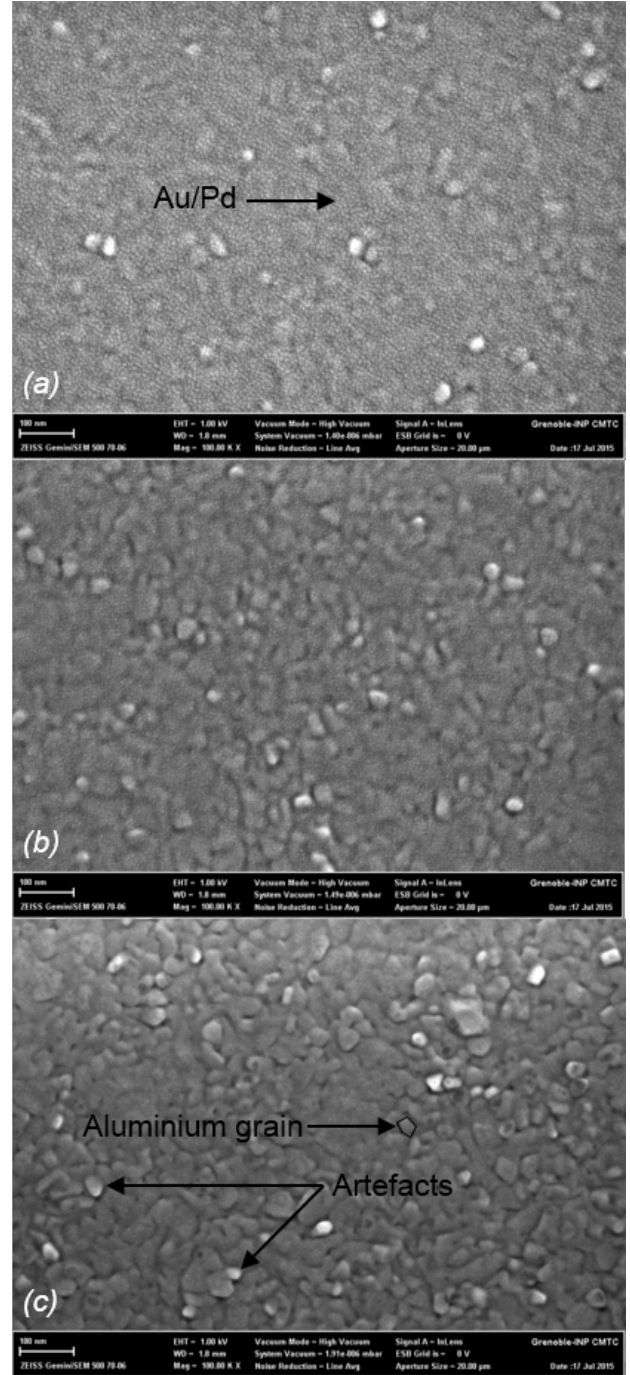


Figure 14: SEM secondary electron images of PETM1F 80 nm, with Au/Pd thickness: 1 nm (a), 0.7 nm (b); without Au/Pd (c), at magnification x 100K

the binarization. With these binarized images we apply algorithms to determine: the surface of each defect, its position and the distance which separates it from the others. Figure 15 shows the calculated distances between one defect and its neighbours from one binarized image.

From this image processing, the surface distribution and the distance distribution have been estimated for 9

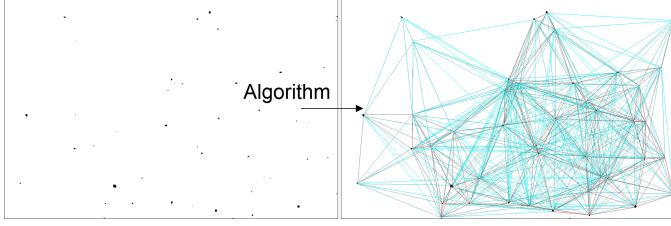


Figure 15: Binarized image of PETM1F 40 nm (Magnification x 10K, $11.77 \times 7.70 \mu\text{m}^2$) and application of the algorithm which calculates the distances between the defects

SEM images at magnification x 5K and x 10K. Only the results with magnification x 10K are presented (cf. Figures 16 and 17). The mean defect size is around 47 nm and the mean distance which separates them is around $1.40 \mu\text{m}$.

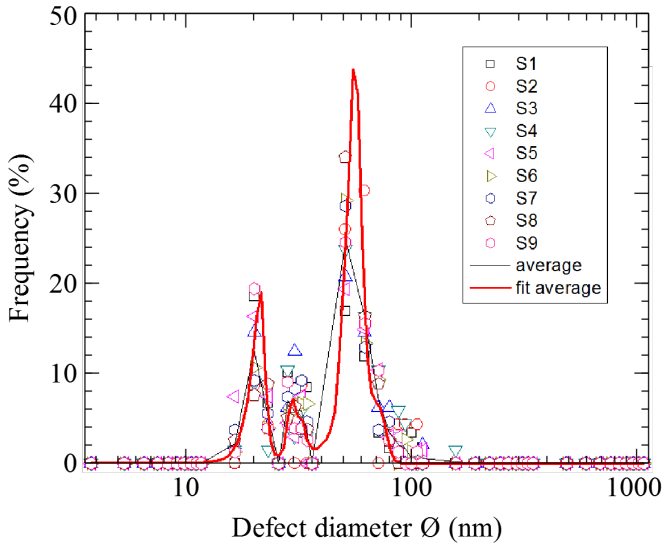


Figure 16: Defects surface distribution, on PETM1F 40 nm with magnification x 10K

Nevertheless, 3 populations of defect sizes about 20, 30 and 56 nm of diameter can be determined. The proportions of these populations are respectively 4.3, 4.1 and 91.6 %. Regarding the distances between the defects, we can only select 2 mean values: $0.41 \mu\text{m}$ for the smaller populations 1 and 2, and $1.75 \mu\text{m}$ for the bigger population 3. The total surface fraction of defects is equal to $0.12 \pm 0.03\%$. The image resolution induces a large uncertainty on the size of the pinholes. The results are recapped on the Table 3 in the next paragraph.

The algorithms also permit to determine the size of each defect and its exact position on the coating layer.

4.2. Model validation

The experimental permeances are compared to the calculated permeances from the model with identical and

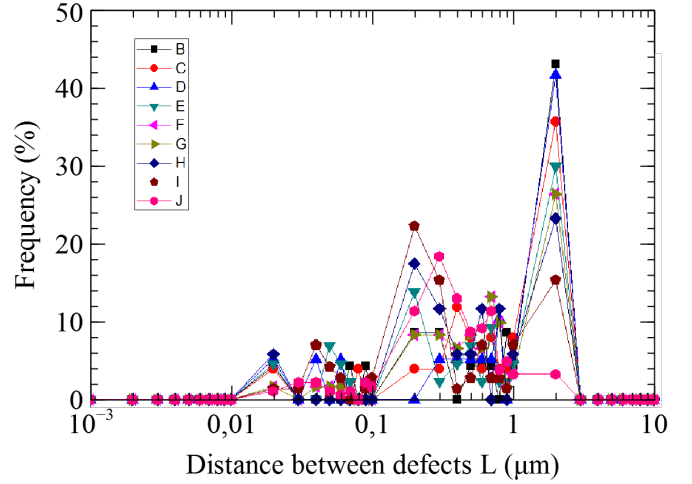


Figure 17: Distance between defects distribution, on PETM1F 40 nm with magnification x 10K

equidistant defects. The defect characteristics are those that have been determined in the previous paragraph from the SEM images with magnification x 10K. The mean defect diameter is 47 nm and the mean distance which separates them is $1.40 \mu\text{m}$. The comparison between experimental and calculated values of permeances is presented in Table 2.

Model validation on PETM1F 40 nm Mag. x 10K	Experimental permeance ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	Calculated permeance ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
Model 1 <i>Identical and equidistant defects</i> ($\varnothing=47 \text{ nm}$, $L=1.40 \mu\text{m}$)	9.00×10^{-13} $< \Pi <$ 1.36×10^{-12} [7,18]	6.11×10^{-11}

Table 2: Calculated permeance of PETM1F 40 nm, from the model with identical and equidistant defects

It can be seen that the calculated values are about 60 times higher than the experimental values. It can be suspected that the coating defects cannot be represented by a homogeneous distribution of pinholes, and that a more realistic distribution should be adopted in order to take into account more accurately the interactions between defects.

Model with several classes of defects. In a second attempt, it is proposed to calculate the permeance by meshing 3 classes of defects defined by their size and the distance which separates them as a function of the statistic distributions given on Figures 16 and 17.

Model with real population of defects. In the third attempt, the coating defects have been meshed as they ap-

Analysis Mag. x 10K	Diameter \varnothing (nm)	Distance L (μm)	Proportion (%)
Pop. 1	20 \pm 19.5	0.41 \pm 19.5	4.3
Pop. 2	30 \pm 19.5	0.41 \pm 19.5	4.1
Pop. 3	56 \pm 19.5	1.75 \pm 19.5	91.6

Table 3: Analysis results of the image processing on PETM1F 40 nm film, with magnification x 10K

peared on the SEM images (cf. Figures 18 and 19).

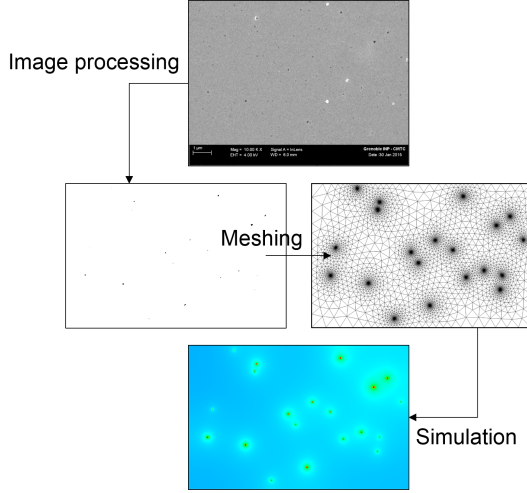


Figure 18: Modelling of PETM1F 40 nm with real population of defects: image processing, meshing and simulation

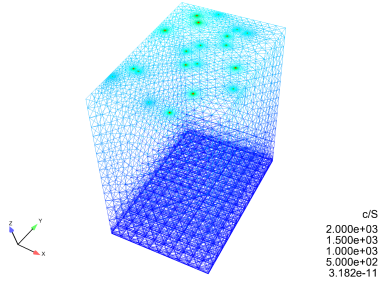


Figure 19: Mesh of PETM1F, with not identical and not homogeneously distributed defects

The comparison between the new calculated permeances and the experimental ones is presented in the Table 4.

The calculated permeance with the more realistic configurations is closer to the experimental result, but remained significantly higher. This means that interaction between defects have a significant impact, but that modelling hypothesis adopted here fail to accurately estimate the actual PETM1F permeance.

Model validation on PETM1F 40 nm Mag. x 10K	Experimental permeance ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)	Calculated permeance ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
Model with 3 populations of defects ($\varnothing_1=20 \text{ nm}$, $L_1=0.41 \mu\text{m}$, $\varnothing_2=30 \text{ nm}$, $L_2=0.41 \mu\text{m}$, $\varnothing_3=56 \text{ nm}$, $L_3=1.75 \mu\text{m}$)	9.00×10^{-13} < Π < 1.36×10^{-12}	55.9×10^{-12}
Model with real population of defects	[7,18]	16.1×10^{-12}

Table 4: Calculated permeance of PETM1F 40 nm, from the model with several classes of defects and the model with real population of defects

5. Discussion about results

SEM observations. The SEM observations enabled us to see the real defects of a PETM1F coated layer. Obviously, the increase of the aluminium thickness leads to smaller and less numerous defects. The coating of gold/palladium can be observed but does not disturb the observation of the defects. It is possible to distinguish the aluminium grains, but the observation is more complicated and has to be done with high magnification and without sputter coating process.

In practice, beyond 70 nm of aluminium, no defect can be observed by SEM observation. But the permeance of these films being not equal to zero, the defects cannot totally explain the mass flows which pass through the films. So, a diffusion phenomenon between the grain boundaries could be possible.

For small coating thicknesses (below 50 nm), image processing allows the determination of defect characteristics (diameter and mean distance between them). Nevertheless, the calculation of the mean size of defect is less precise due to the resolution limitation. The margin of error can be up around $\pm 97 \%$.

Simulations. The simulations have demonstrated that the permeance of a PETM1F depends both on the defects in the coating layer and on the gas transfer properties of the polymer substrate. As mentioned in the literature [18, 24], simulations confirm that the permeance is proportional to the diffusion and solubility coefficients and is inversely proportional to the polymer thickness.

The simulations carried out with homogeneous defects distributions on PETM1F, confirmed that the permeance

depends more on the number of defects than on the cumulated surface of defects. This can be explained by the fact that with narrow pinholes, the mean distance that gas molecules have to go through the polymer is close to the polymer thickness. At the limit, the permeance tends to that of the uncoated film. However, if defects are smaller than 1 nm, the permeance is limited by the Knudsen effect in the defects. When defects are filled with glue, for defects diameters well below 20 nm, the permeance values seem to tend toward a limit below the permeance of an uncoated PET film.

Nevertheless, due to the high viscosity of glue, it is unlikely that it can enter into defects of a few tens of nanometre size. So, the permeance values from simulations without adhesive in defects are potentially closer to real values.

Validation attempts show that calculated permeances are significantly over estimated. Even for the more favourable configurations the calculated permeances are more than 10 times too high. Several hypothesis could explain that difference. They are listed and discussed below.

- The first hypothesis is that the measured permeances are systematically underestimated. Gas leaks in the upstream chamber of the permeameter would cause an increase of the total pressure, and a not perfect degassing of the sample, before the measurement, would let dry air molecules in it. The sample would be not only in water vapour but also in dry air. Therefore, it has been shown that the permeance of each gas decreases with increasing of the other gas due to a coupling between gases. So if the measurements are not realised in perfect conditions and in pure gas, the measurement is underestimated. On the other hand, the measurements were carried out very carefully. Leaks would be detected by a pressure increasing and the degassing is realised at least long enough. So, it is very unlikely that this hypothesis would be the explication.
- Another hypothesis is that the polymer transfer characteristics change because of coating. Indeed, the diffusion and solubility coefficients put in the models are those measured on the polymer substrate uncoated, but not directly on the metallized film. The values of these coefficients could be different. However, some measurements of the crystallinity and the solubility coefficient realised on PETM1F films do not show any difference. We can conclude that it is unlikely that the diffusion coefficient would be different while the crystallinity remains the same.
- About the diffusion coefficient, we have considered in the models, the polymer as isotropic. But some authors [25–27] have observed an anisotropy in Bi-oriented PET or PET. We have made simulations by varying the diffusion coefficients in both directions.

The results show that the diffusion coefficient in the plane has to be around 100 time lower than that of transverse, to decrease the permeance by a factor 10. These results lead us to disprove this hypothesis.

- It has also been suggested the hypothesis that all the black spots observed with SEM wouldn't be real defects through the coated layer. The binarization and the image processing are manually realised, and this induces uncertainties on the number of defects and their size. Furthermore, it was difficult to observe with accuracy the defects due to the compromise between resolution and observed area. Some black spots are darker than others, and it is not possible to identify with certainty that the brightest ones are real defect through the coated layer. But we can remark the good correlation between the observation and the permeances measured. The lower we observe defects on PETM1F with different coated layer thickness, the lower the permeance is.
- The last hypothesis, but not least probable, suggests a potential interaction between the water vapour and the aluminium. The water vapour flow passing through the defects or the grain boundaries of aluminium would be slowed down by a physical or chemical interaction. We can suppose that this interaction could be altered by changing the metal.

Several of these hypothesis combined would explain the difference between the permeances calculated by the developed models, and measured.

Coupling between water vapour and dry air permeance. The aim of this part is to study the hypothesis of coupling between water vapour and dry air permeance. Water vapour permeance measurements were realised by varying dry air pressure and then, dry air permeance measurements were realised by varying water vapour partial pressure. Coated and uncoated PET films have been studied.

First, water vapour permeance measurements were realised on PET Mylar M841 12 μm films uncoated and metallized on one face with 100 nm of aluminium, at 50 °C and 40 % RH (water pressure $P_v = 4933 \text{ Pa}$), and at different dry air upstream pressures. A Deltaperm from Technolox [28] was used. The measured permeances values are presented on Figures 20 and 21.

We can observed that for both films, the water vapour permeance decreases and is inversely proportional to the dry air pressure increases.

For the uncoated PET film, the water vapour permeance decrease is important and varies from $3.05\text{E-}12$ to $8.50 \times 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ when the dry air pressure increase from 14665 to 97325 Pa. The measured values are from 10 and 100 times lower than the permeances usually measured for pure water vapour. For the coated film, the

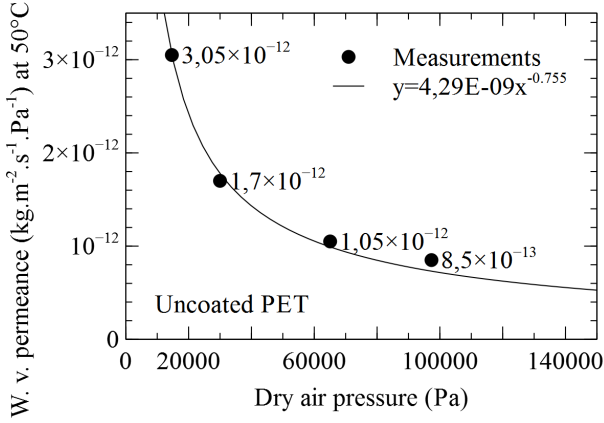


Figure 20: Water vapour permeance (at 50 °C) regarding the dry air pressure, for the uncoated PET 12 μm film

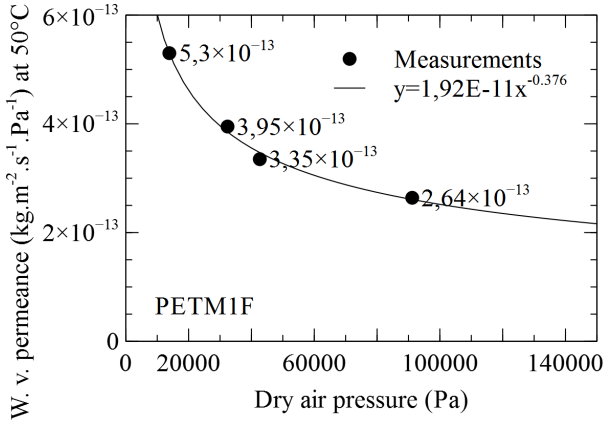


Figure 21: Water vapour permeance (at 50 °C) regarding the dry air pressure for the PET 12 μm M1F 100 nm film

decrease is less obvious and the measured values are in the same order of magnitude as that of measured for pure water vapour. The water vapour permeance decreases from 5.30×10^{-13} to $2.67 \times 10^{-13} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ when the dry air pressure increase from 13865 to 91192 Pa.

Measurements have been realised in order to study the impact of the water vapour pressure on the dry air permeance. As air permeances are much smaller than water vapour permeances, the tests were only carried out with uncoated PET film, with several upstream water vapour partial pressures and at different temperatures varying from 30 °C to 60 °C. The Figure 22 shows the dry air permeance values rectified at 50 °C.

We note that the dry air permeance also depends on the water vapour partial pressure. The dry air permeance decreases from 3.76×10^{-14} to $1.83 \times 10^{-14} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ when the water vapour partial pressure increases from 20 to 440 Pa. It is also possible to fit the curve with a power law. Obviously, water vapour and dry air transfer characteristics can't be considered as independent.

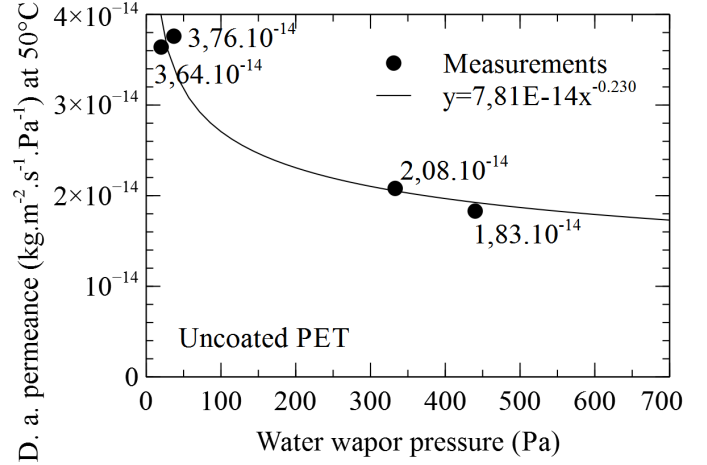


Figure 22: Dry air permeance (corrected at 50 °C) regarding to the water vapour partial pressure, for the uncoated PET 12 μm film

6. Conclusion and outlooks

All simulations and experimental work presented in this paper aim at improving our understanding of the mass transfer phenomena through the VIPs barriers. The numerical model could not be quantitatively validated. But the qualitative results highlight the impact of the defects distributions and characteristics on the films' permeance. We were able to better understand the different mechanisms and diffusion regimes involved.

The SEM observations enabled us first of all to detect defects on the coated layer and aluminium grains. The increase of the aluminium thickness leads to smaller and less numerous defects. Beyond 70 nm it was not possible to detect defects with the SEM on the films studied. This could be in favour of the hypothesis of a diffusion phenomenon between the grain boundaries. In any cases, the diffusion does not take place without interaction with the aluminium coating.

The results lead us to become quite involved in the interaction between the gases and the coated layer on the one hand, and the coupling between these gases on the other hand.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the collaborators of the project EMMA-PIV (n° ANR 12-VBDU-0004-01) that includes this research, and also the National Research Agency (ANR) for his financial support. Thanks also to the "Consortium des Moyens Technologiques Communs" (CMTC, 38, France) for his contribution to the SEM observations.

References

- [1] M. Erb, H. Simmler, S. Brunner, U. Heinemann, H. Schwab, K. Kumaran, P. Mukhopadhyaya, D. Quénard, H. Sallée, K. Noller, E. Küçükpinar-Niarchos, C. Stramm, M. T. H. Cauberg, Vacuum insulation panels - study on vip-components and panels for service life - prediction of vip in building applications (subtask a), Tech. Rep. September 2005, HiPTI - High Performance Thermal Insulation - IEA/ECBCS Annex 39 (2005).
- [2] CSTB, Quelle durabilité des produits de construction ? (2005).
- [3] ISO, Nf iso 15686 - bâtiments et biens immobiliers construits, 1-11 (2014).
- [4] G. Garnier, S. Marouani, B. Yrieix, C. Pompeo, M. Chauvois, L. Flandin, Y. Brechet, Interest and durability of multilayers: From model films to complex films, *Polymers for Advanced Technologies* 22 (6) (2011) 847–856. doi:10.1002/pat.1587.
- [5] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, J. Fricke, Permeation of different gases through foils used as envelopes for vacuum insulation panels, *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 28 (4) (2005) 293–317. doi:10.1177/1097196305051791.
- [6] G. Garnier, D. Quenard, B. Yrieix, M. Chauvois, L. Flandin, Y. Brechet, Optimization, design, and durability of vacuum insulation panels (1) (2007) 1–8.
- [7] G. Garnier, B. Yrieix, Y. Brechet, L. Flandin, Influence of structural feature of aluminum coatings on mechanical and water barrier properties of metallized pet films, *Journal of Applied Polymer Science* 115 (5) (2010) 3110–3119. doi:10.1002/app.31372.
- [8] V. Stannett, Simple gases, in diffusion in polymers, Crank, J. and Park (1968) 41–73.
- [9] H. B. Hopfenberg, V. Stannett, The Diffusion and Sorption of Gases and Vapours in Glassy Polymers, Springer Netherlands, Dordrecht, 1973.
- [10] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review, *Oil & Gas Science and Technology* 56 (3) (2001) 223–244. doi:10.2516/ogst:2001021.
- [11] W. He, W. Lv, J. H. Dickerson, *Gas Diffusion Mechanisms and Models*, Springer International Publishing, Cham, 2014. doi:10.1007/978-3-319-09737-4_2. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-09737-4_2
- [12] EDF, I. Rupp, C. Peniguel, Syrthès, version 4.3 (2015).
- [13] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, E. Planes, Permeation of water vapor through high performance laminates for vips and physical characterization of sorption and diffusion phenomena, *Energy and Buildings* 85 (2015) 604–616. doi:10.1016/j.enbuild.2014.08.032.
- [14] T. Shigetomi, H. Tsuzumi, K. Toi, T. Ito, Sorption and diffusion of water vapor in poly(ethylene terephthalate) film, *Polymer* 76 (1) (1999) 67–74.
- [15] A. Launay, F. Thominet, J. Verdu, Water sorption in amorphous poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science* 73 (7) (1999) 1131–1137. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990815)73:7<1131::AID-APP4>3.0.CO;2-U.
- [16] D. R. Rueda, A. Varkalis, Water sorption/desorption kinetics in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) and poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 33 (16) (1995) 2263–2268.
- [17] H. Yasuda, V. Stannett, Permeation, solution, and diffusion of water in some high polymers, *Journal of Polymer Science* 57 (165) (1962) 907–923. doi:10.1002/pol.1962.1205716571.
- [18] M. Hanika, Zur permeation durch aluminiumbedampfte polypropylen- und polyethylenterephthalatfolien, Ph.D. thesis (2004).
- [19] H. C. Langowski, Permeation of Gases and Condensable Substances through Monolayer and Multilayer Structures, 2008. doi:10.1002/9783527621422.ch10.
- [20] W. J. Schrenk, T. J. Alfred, Some physical properties of multilayered films, *Polymer Engineering & Science* 9 (6) (1969) 393–399.
- [21] B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J. E. Manson, P. Fayet, Ultra-thin hybrid organic / inorganic gas barrier coatings on polymers, *Technology* 201 (16-17) (2007) 7107 – 7114. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.01.013.
- [22] A. P. Roberts, B. M. Henry, A. P. Sutton, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, Gas permeation in silicon-oxide/polymer (siox/pet) barrier films: Role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects, *Journal of Membrane Science* 208 (1-2) (2002) 75–88. doi:10.1016/S0376-7388(02)00178-3.
- [23] G. Rochat, Y. Leterrier, P. Fayet, J.-A. E. Manson, Influence of substrate additives on the mechanical properties of ultrathin oxide coatings on poly(ethylene terephthalate), *Surface & coatings technology* 200 (7) (2005) 2236–2242.
- [24] M. Hanika, H. C. Langowski, U. Moosheimer, W. Peukert, Inorganic layers on polymeric films—Influence of defects and morphology on barrier properties, *Chemical Engineering & Technology* 26 (5) (2003) 605–614. doi:10.1002/ceat.200390093.
- [25] M. Cakmak, J. E. Spruiell, J. L. White, J. S. L. Ye, Small angle and wide angle x-ray pole figure studies on simultaneously biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) (pet) films, *Polymer Engineering and Science* 27 (12) (1987) 893–905. doi:10.1002/pen.760271205.
- [26] I. Karacan, An in depth study of crystallinity, crystallite size and orientation measurements of a selection of poly(ethylene terephthalate) fibers, *Fibers and Polymers* 6 (3) (2005) 186–199. doi:10.1007/BF02875642.
- [27] J. M. Carr, M. MacKey, L. Flandin, D. Schuele, L. Zhu, E. Baer, Effect of biaxial orientation on dielectric and breakdown properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) multilayer films, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 51 (11) (2013) 882–896. doi:10.1002/polb.23277.
- [28] H. Nörenberg, S. Hoshi, T. Kondo, Measurement of water vapor permeation in the range of e-3 and e-5 g/m²/day for applications in flexible electronics, Tech. Rep. 1 (2008).

Chapitre IV

MODÉLISATION THERMO-HYDRIQUE DES PIV

Article - Modelling of long-term hygro-thermal behaviour of Vacuum Insulation Panels

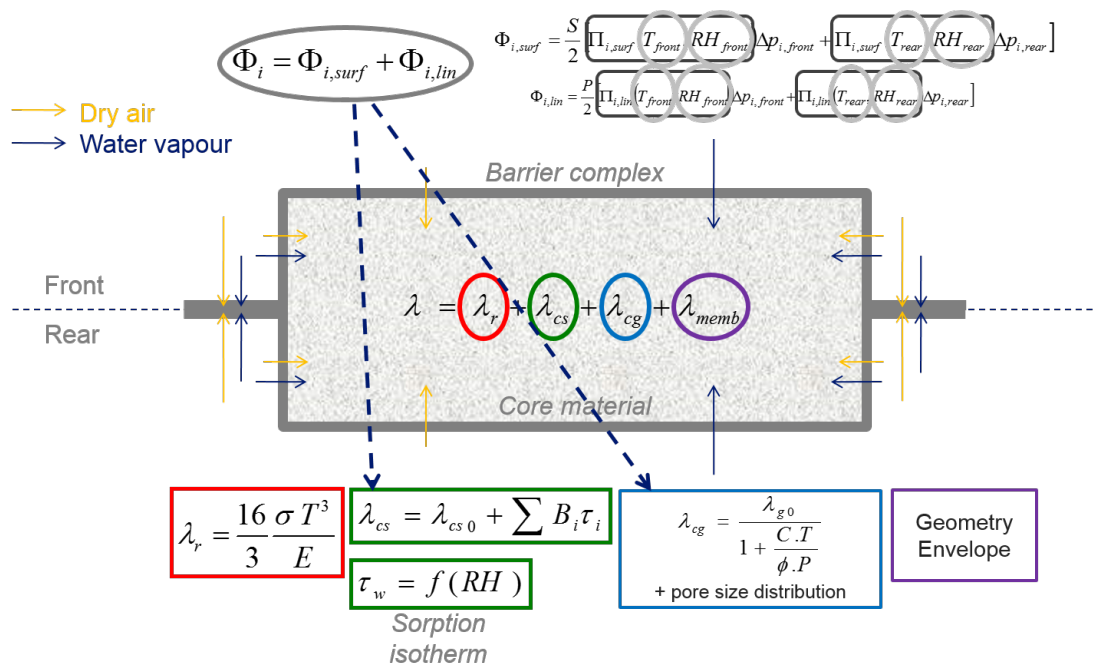


FIGURE IV.1 – Modelling of PETM1F 40 nm with real population of defects : image processing, meshing and simulation

Nomenclature

Greek letters

α	Parameter of the rate of ageing	—
β	Non-dimensional coefficient	—
λ_c	Core material's thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_f	Barrier complex's thermal conductivity, in transversal direction	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_g	Gaseous thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_r	Radiative thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_s	Solid thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{cs0}	Initial solid thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{eq}	Equivalent VIP's thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_{f,i}$	Thermal conductivity of the barrier complex layer i , in transversal direction	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{g0}	Gaseous thermal conductivity of not confined gas	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{memb}	Apparent thermal bridge conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{sil}	Solid thermal conductivity of non-porous silica	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{VIP}	Global VIP's thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ϕ	Relative humidity	%
Φ_i	Mass flow of gas i	$kg.s^{-1}$
Φ_{memb}	Heat flow of the linear thermal bridge	W
Π_i	Apparent permeance to the gas i	$kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
Ψ_{memb}	Linear thermal bridge coefficient	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	Density or mass concentration	$kg.m^{-3}$
τ_w	Mass content of water	%
ε	Porosity	—
φ_i	Mass flow density of gas i	$kg.s^{-1}$

Other symbols

\emptyset	Pore mean size	m
-------------	----------------	-----

Physical constants

σ	Stefan-Boltzmann's constant	$5.67 \times 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$
k_B	Boltzmann's constant	$1.381 \times 10^{-23} J.K^{-1}$

Roman letters

A	Panel's area	m^2
B	Influence of water content increase on the thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}.\%^{-1}$
C	Constant depending on gas	$J.K^{-1}.m^{-2}$

d	Panel's thickness	m
d_c	Core material's thickness	m
d_g	Effective diameter of gas molecule	m
D_i	Diffusion coefficient of gas i	$m^2.s^{-1}$
E	Extinction coefficient	m^{-1}
G	Influence of pressure increase on the thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}.Pa^{-1}$
h_i	Convection heat transfer coefficients	$W.m^{-2}.K^{-1}$
I_i	Sensitivity index of input i	%
k_i	Fitting parameters for sorption isotherm model	–
l	Barrier complex's thickness	m
l_i	Thickness of the barrier complex layer i	m
m_w	Mass of water	kg
m_{ads}	Mass of adsorbed water	kg
M_{H_2O}	Molar mass of water	$kg.mol^{-1}$
m_{sil}	Mass of dry core material	kg
m_{wv}	Mass of water vapour	kg
n	Refractive index	–
n_l	Number of layer of the edge	–
P	Panel's perimeter	m
p_a	Partial pressure of dry air	Pa
p_t	Internal total pressure	Pa
p_v	Partial pressure of water vapour	Pa
Q_D	Activation energy of diffusion	$J.mol^{-1}$
Q_S	Activation energy of sorption	$J.mol^{-1}$
Q_{Π}	Activation energy of permeance	$J.mol^{-1}$
R	Ideal gas constant	$8.314459848 J.K^{-1}.mol^{-1}$
R_c	Core material's thermal resistance	$K.m.W^{-1}$
R_{eq}	Equivalent VIP's thermal resistance	$K.m.W^{-1}$
R_f	Barrier complex's thermal resistance	$K.m.W^{-1}$
r_i	Specific gas constant of gas i	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
R_{memb}	Apparent thermal bridge resistance	$K.m.W^{-1}$
S	Solubility coefficient	$kg.m^{-3}.Pa^{-1}$
S_{BET}	BET Specific surface area	$m^2.kg^{-1}$
T	Temperature	K
t	Time	s
t_{aged}	Time for which the silica is fully aged	s
V	Variance contribution	–
V_{VIP}	VIP's volume	m^3
Var	Variance	–
X_i	Model input variable	–
Y_i	Model output variable	–

Modelling of long-term hygro-thermal behaviour of Vacuum Insulation Panels

A. BATARD^{a,b,1}, T. DUFORESTEL^{a,2,*}, L. FLANDIN^{b,3}, B. YRIEIX^c

^aEDF R&D - ENERBAT - EDF Lab Les Renardières - 77818 Moret-sur-Loing, France

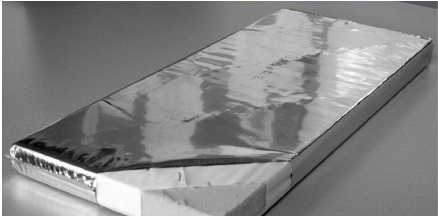
^bLEPMI - LMOPS - Université de Savoie - Campus Savoie Technolac - Hélios - 73376 Le Bourget-du-Lac, France

^cEDF R&D - MMC - EDF Lab Les Renardières - 77818 Moret-sur-Loing, France

Abstract

The low thermal conductivity of Vacuum Insulation Panels (VIPs) degrades with time due to gas permeation through VIPs barriers. This results from the ageing of their envelope and core material. Accelerated experiments are carried out in order to better understand this ageing process but they are not sufficient to predict the long term performance of panels. Models have to be used to connect the short term evaluation and the long term behaviours in order to improve the prediction of the thermal conductivity evolution over 50 years. This paper describes the development of a VIP model in the Dymola[®] software. This model takes into account the envelope and core material hydro-thermal characteristics and behaviours, and integrates the actual solicitations of the panels during accelerated ageing tests. The thermo-activation of the envelope permeance is integrated. Many properties of the core material are modeled: type of core material, sorption isotherm, hygro-thermal ageing, pore size distribution, etc. Simulations in constant conditions in temperature and humidity have been carried out. The results show that the real behaviour of the VIPs conductivity can't be simply evaluated through a linear extension of its short-term evolution. Given the important impact of the core material detailed characteristics, it is absolutely necessary to get an accurate determination of the core material sorption curve and of the ageing of this curve.

Keywords: Vacuum insulation panels, core material behaviour, gas permeation, heat transport, modelling

Table of contents		Acknowledgements	19
Introduction	1	Références	19
1 Methods and modelling tools	2	Introduction	
2 Physical model description	2	Vacuum Insulation Panels (VIP) is a super-insulated product consisting of a core material maintained under vacuum by an envelope. Its thermal performance is based on the nanoporous property of the core material and on the barrier envelope efficiency which prevents the increase of moisture and internal pressure (cf. Figure 1).	
3 Sensibility analysis	4		
4 Simulation results in constant conditions with different porous silica core materials	6		
5 Consideration of the silica ageing	10		
6 Comparison between models taking in consideration or not silica ageing	11		
7 Model validation and discussion about traditional ageing prediction	13		
8 Conclusions and outlook	19		

*Principal corresponding author

Email address: thierry.duforestel@edf.fr

(T. DUFORESTEL)

¹PhD Student

²Company Tutor

³Advisor Thesis

Figure 1: Vacuum Insulation Panel (VIP)

Different types of VIPs exist with different core materials and envelopes. At initial state, the mean thermal con-

ductivity of VIPs made with nanoporous silica is around $4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. In practice, its thermal performance is not stable but increases with time due to gas permeation through VIPs barriers and ageing of their envelope [1, 2] and core material [3–6]. The global thermal conductivity of the panel depends on many physical characteristics of the core materials, and on their interactions with gases (dry air and water vapour) [7–10]. To commercialize VIPs for building insulation application, it is necessary to estimate their long-term mean thermal performance. Several authors have proposed methods to model the changes in thermal conductivity of panels [11–16]. These predictions are commonly realised by making simplifications and for most of them, without taking into account the ageing phenomena.

The aim of this study is to develop a VIP model and to simulate, over a 50-year period and as accurately as possible, its hygro-thermal behaviour in order to analyse its thermal performance when it is subjected to different conditions of temperature and humidity. The paper is split in seven parts. First, methods and modelling tools are presented. Then, the different equations on which the model is based are described. The two next parts are devoted to the sensibility analysis and the presentation of the simulation results in constant climatic conditions. The fifth part describes how the silica ageing has been implemented in the modelling process and its impact on the long-term thermal behaviour of the panels. The sixth part is devoted to the model validation and discussion about traditional ageing prediction. Then, the last part is devoted to the conclusion.

1. Methods and modelling tools

Dymola[®] platform has been used to develop the model in the Modelica modelling language. This software has been developed to simulate the dynamic behaviour and complex interactions between systems in various engineering fields.

The developed model consists in an assembly of six macro-components: two barrier complexes, one core material, one thermal bridge and two convective heat exchangers. All components are interconnected between with ports. The whole system is further submitted to boundary conditions that mimic external exchange. Each port carries three potential variables: temperature, water vapour partial pressure and total gas pressure; and three flux associated to these three potentials: heat flow, water vapour mass flow and total mass flow. Each component behaviour is described by physical equations and necessary parameters.

A schematic illustration of the model is represented on Figure 2. The model takes into account the thermal behaviour and gas transfer through the complex and in the core material.

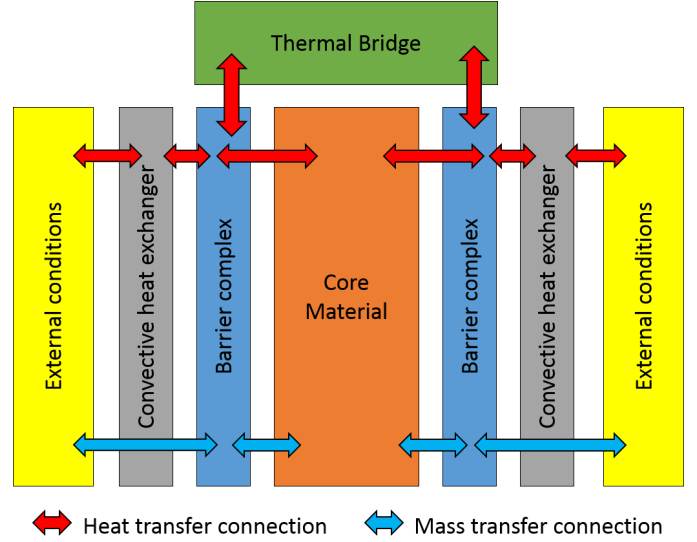


Figure 2: Schematic illustration of the VIP model

2. Physical model description

2.1. Thermal transfer modelling

2.1.1. Panel

The overall thermal behaviour of the VIP can be represented with a set of series-parallel thermal resistances (cf. Figure 3).

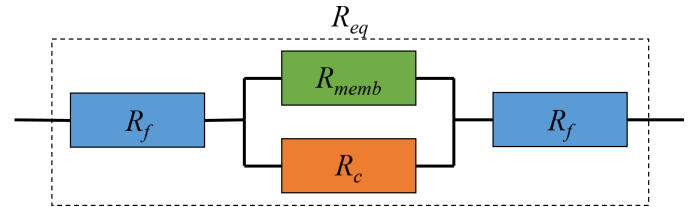


Figure 3: Equivalent thermal resistance of the panel

In practice, the thermal resistance of the complex barriers (R_{film}) can be neglected. The equivalent thermal resistance of the panel can result in two parallel resistances (eq. 1).

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_{memb}} \quad (1)$$

It is common to consider the resistance as equal to the thickness divided by the thermal conductivity (eq. 2).

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{d}{\lambda_{eq}} \quad (2)$$

It is possible to deduce that:

$$\frac{\lambda_{eq}}{d} = \frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_{memb}} \quad (3)$$

$$\lambda_{eq} = \frac{d}{R_c} + \frac{d}{R_{memb}} \quad (4)$$

Because panel's thickness can be assimilated to core material's thickness ($d_c \approx d$), the core material thermal conductivity is equal to:

$$\lambda_c = \frac{d_c}{R_c} \approx \frac{d}{R_c} \quad (5)$$

By assuming that:

$$\lambda_{memb} = \frac{d}{R_{memb}} \quad (6)$$

Panel thermal conductivity can be written as a function of the core material thermal conductivity and the thermal bridge of the complex barrier (eq. 7).

$$\lambda_{eq} = \lambda_c + \lambda_{memb} = \lambda_{VIP} \quad (7)$$

As every linear thermal bridges, the heat flow due to the membrane can be calculated with a linear thermal bridge coefficient (eq. 8).

$$\Phi_{memb} = \Psi_{memb} P \Delta T \quad (8)$$

According to the relation between the heat flow and the thermal conductivity (eq. 9), the thermal bridge can be written as below (eq. 10).

$$\Phi_{memb} = \frac{\lambda_{memb}}{d} A \Delta T \quad (9)$$

$$\lambda_{memb} = \frac{P d}{A} \Psi_{memb} \quad (10)$$

Linear thermal bridge coefficient is calculated by the analytical model developed by Tenpierik and Cauberg [15] which takes into account the thermal drainage effect (eq. 11).

$$\Psi_{memb} = \frac{1}{\frac{d}{n_i l \lambda_f} + \frac{1}{\sqrt{h_1 l \lambda_f}} + \frac{1}{\sqrt{h_2 l \lambda_f}}} \quad (11)$$

As mentioned above, in practice the equivalent thermal conductivity of the barrier complex, in transversal direction, can be neglected. But to calculate the linear thermal bridge coefficient, thermal conductivity of the envelope can be calculated using the combining rules of layers in series (eq. 12).

$$\lambda_f = \frac{l}{\sum_i \frac{l_i}{\lambda_{f,i}}} \quad (12)$$

2.1.2. Core material

Core material is discretised in several layers in order to take into account the temperature gradient through the thickness. Heat transfer in a porous media is commonly represented by the parallel flux model [7–9, 17–21]. The total core material thermal conductivity can be split into

three contributions: radiative, solid and gaseous conduction.

$$\lambda_c = \lambda_r + \lambda_s + \lambda_g \quad (13)$$

Initial radiative and solid contributions can be measured and considered as model inputs [20]. But without measurement, radiative conduction is calculated through the Rosseland approximation (eq. 14). It is supposed to depend only on the temperature:

$$\lambda_r(T) = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 E(T)} \quad (14)$$

Solid conduction is calculated from the dry thermal conductivity and the mass of water adsorbed (eq. 15):

$$\lambda_s(T, \phi) = \lambda_{cs0}(T) + B \tau_w(\phi) \quad (15)$$

The B coefficient is an experimental parameter that represents the thermal conductivity increase due to water adsorption by core material. Dry thermal conductivity depends on material structure and porosity. In the case of a porous silica, the Kamiuto's model [22] is used to calculate the solid thermal conductivity of non-porous silica and then the porous one (eq. 16 and 17). These equations have been deduced from measurements. The radiative contribution have been deduced from the total thermal conductivity measured under vacuum.

$$\lambda_{sil}(T) = -4, 22 \cdot 10^{-6} T^2 + 4, 3633 \cdot 10^{-3} T + 0, 442 \quad (16)$$

$$\lambda_{cs0}(T) = (1 - \varepsilon) e^{-(9,298 - 6,91\varepsilon)\varepsilon} \lambda_{sil}(T) \quad (17)$$

The relation between the water content and the relative humidity in the pores is given by the core material sorption isotherms:

$$\tau_w = f(\phi) \quad (18)$$

In practice, for mineral core material, sorption isotherms are supposed independent from the temperature. Several models of sorption isotherms can be found in the literature. The GAB's model, thoroughly described in [23], is the most appropriate. For silica core materials, the model suggested in IEA Annex 39 [24] has been chosen and its implementation is described in paragraphs 4 and 5. The gaseous conduction is represented using Knudsen's relation developed by KAGANER [25]. It depends on temperature, porosity, pressure and pore mean size. It is possible to integrate a pore size distribution and not only one mean value:

$$\lambda_g(T, p_t) = \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{CT}{\phi p_t}} \quad (19)$$

$$C = \sqrt{2} \beta \frac{k_B}{\pi d_g^2} \quad (20)$$

Then, the global thermal conductivity of the panel can be written with the following general formula:

$$\lambda_{VIP}(T, \phi, p_t) = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 E(T)} + \lambda_{cs0}(T) + B \tau_w(\phi) + \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{CT}{\phi p_t}} + \frac{P d}{A} \Psi_{memb} \quad (21)$$

2.2. Mass transfer modelling

2.2.1. Diffusion through the barrier

The aim of the VIP barrier is to maintain the core material under vacuum thanks to his low permeance to humidity and atmospheric gases. Metalized multilayer films or laminated films can be considered in this model. The membrane is considered as an equivalent homogeneous material. The model used for each gas diffusion through the membrane is the sorption-diffusion model. It is commonly considered for polymers by many authors [26–28]. Dissolution takes place on each side of the membrane using Henry's law. And diffusion through the material is governed by Fick's laws. The total flow Φ_i of a gas i is composed of a surface term (gas flow through the current portion of the barrier) and a linear term (gas flow through the perimetric welding of the barrier) (eq. 22). Surface and linear flow are calculated thanks to macroscopic quantities which are the apparent surface and linear permeances (eq. 23). The total gas flow depends on the membrane surface and perimeter, the permeances and the pressure difference between the two faces.

$$\Phi_i = A\Phi_{i,surf} + P\Phi_{i,lin} \quad (22)$$

$$\Phi_i = (A\Pi_{i,surf} + P\Pi_{i,lin})\Delta p_i \quad (23)$$

The permeance is defined as the product of the diffusion and solubility coefficients divided by the barrier complex thickness (eq. 24).

$$\Pi = \frac{DS}{l} \quad (24)$$

Thermo-activation of these two coefficients can be represented by the Arrhenius's law (eq. 25 and 26).

$$D = D_0 e^{\frac{Q_D}{RT}} \quad (25)$$

$$S = S_0 e^{\frac{Q_S}{RT}} \quad (26)$$

By mixing equations 24, 25 and 26, each apparent permeance can be written as shown in equation 27.

$$\Pi = \frac{D_0 e^{\frac{Q_D}{RT}} S_0 e^{\frac{Q_S}{RT}}}{l} \quad (27)$$

It is possible to obtain the relations below:

$$\Pi_0 = \frac{D_0 S_0}{l} \quad (28)$$

$$e^{\frac{Q_\Pi}{RT}} = e^{\frac{Q_D}{RT}} e^{\frac{Q_S}{RT}} \quad (29)$$

Diffusion and solubility reference coefficients and their activation energies (eq. (27)) can directly be a model inputs, or apparent permeances can be calculated from apparent reference permeances and activation energies (eq. 30).

$$\Pi = \Pi_0 e^{\frac{Q_\Pi}{RT}} \quad (30)$$

2.2.2. Core material

Given the very slow pace governing the gas transfer through the barrier, the gas equilibrium in the core material can be considered as very fast. But, it is necessary to integrate water vapour diffusion because there are variations of water vapour saturation pressure and a gradient of water content because of temperature gradient. Gas diffusion is taken into account through the different layers of the core material thanks to the Fick's law.

$$\vec{\varphi}_v = -D_v \vec{\nabla} \rho_v \quad (31)$$

In the ports of our models, the mass potential is not density but partial pressure. So, the equation is rewritten according to the pressure and respecting the ideal gas law (eq. 32 and 33):

$$p_v = \rho_v r_v T \Leftrightarrow \rho_v = \frac{p_v}{r_v T} \quad (32)$$

$$\vec{\varphi}_v = -\frac{D_v}{r_v T} \vec{\nabla} p_v \quad (33)$$

The same equations are implemented in the models for dry air diffusion (eq. 34), but it can be considered as instantaneous.

$$\vec{\varphi}_a = -\frac{D_a}{r_a T} \vec{\nabla} p_a \quad (34)$$

3. Sensibility analysis

A sensitivity analysis is carried out in order to globally evaluate the relationships between input and output variables of the model. Through this study it is possible to identify input variables for which measurement accuracy is most important.

Five input variables are studied. First, water vapour and dry air permeances of the barrier complex are selected because the panel performance is based on the capacity of barrier complex to maintain vacuum. The low thermal conductivity of panel is also due to the Knudsen effect and this is why porosity and mean pore size of the core material are chosen. And then, it is important to study the B coefficient because this input determine the impact of water content on the thermal conductivity. The other input variables are not studied because they don't have a direct link on the hygro-thermal behaviour of the panel when it is ageing. Each input can take three or four values included between the lower-range and the upper-range values that have been found in the published scientific literature. The Table 1 summarizes all the studied input values.

Inputs	ε	\varnothing	B	Π_{wv}	Π_{air}
Units	%	nm	$mW.m^{-1}.K^{-1}.\%^{-1}$	$kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$	
Value 1	90	50	0.14	$0.1 \times \Pi_{ref}$	
Value 2	95	200	0.3	$0.5 \times \Pi_{ref}$	
Value 3	98	350	0.5	$1 \times \Pi_{ref}$	
Value 4	-	-	1	$2 \times \Pi_{ref}$	

Table 1: Input variables values

The reference barrier complex is a V08621B film from Hanita[®]. Its water vapour and dry air permeance reference values measured on panels are fixed for 23 °C to 1.31×10^{-14} and $1.29 \times 10^{-18} kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ respectively [29]. These values are global permeances including surface term (gas flow through the current portion of the barrier) and a linear term (gas flow through the perimetric welding of the barrier). The surface and linear permeances don't have the same units, but according to literature [24–30], water vapour linear permeance can be set at one third of the surface permeance. Dry air linear permeance is set at the triple of the surface permeance. Activation energies for surface and linear permeances are fixed to $26 kJ.mol^{-1}$ for water vapour [31], and $30 kJ.mol^{-1}$ for dry air [28, 30, 32]. Core material characteristics are those with core material C2 which is more detailed on paragraph 4.

The studied output variables are: initial thermal conductivity and mean thermal conductivities at different stages of the ageing process (after 10, 20, 30, 40 and 50 years). The impact of each input on each mean thermal conductivity is analysed. 576 simulations are realised over 50 years in three temperature and relative humidity conditions: 20 °C / 40 %, 40 °C / 70 % and 70 °C / 90 %.

The sensitivity indices I_{X_i} for each input variables X_i and $I_{X_i : X_j}$ for each interaction effects $X_i : X_j$, are calculated from analysis of variance (ANOVA). This method consider that the total variance $Var[Y(X)]$ of an output Y can be decomposed into factors directly caused by inputs V_{X_i} , and others $V_{X_i : X_j}$ caused by their interaction (eq. 35). The sensitivity indices are calculated by dividing each variance contribution by the total variance (eq. 36).

$$Var[Y(X)] = \sum_i V_{X_i} + \sum_{i,j} V_{X_i : X_j} \quad (35)$$

$$I_{X_i} = \frac{V_{X_i}}{Var[Y(X)]} \text{ and } I_{X_i : X_j} = \frac{V_{X_i : X_j}}{Var[Y(X)]} \quad (36)$$

Figure 4 shows indices calculated with R software and regarding the six output variables, for each testing condition. Only indices higher than 1 % are represented.

The initial thermal conductivity only depends on porosity, with an index larger than 99 %. In contrast during the ageing, the sensitivity indices due to porosity decrease, while Π_{air} (for rather dry conditions), B and \varnothing (for wetter conditions) become influential. In addition,

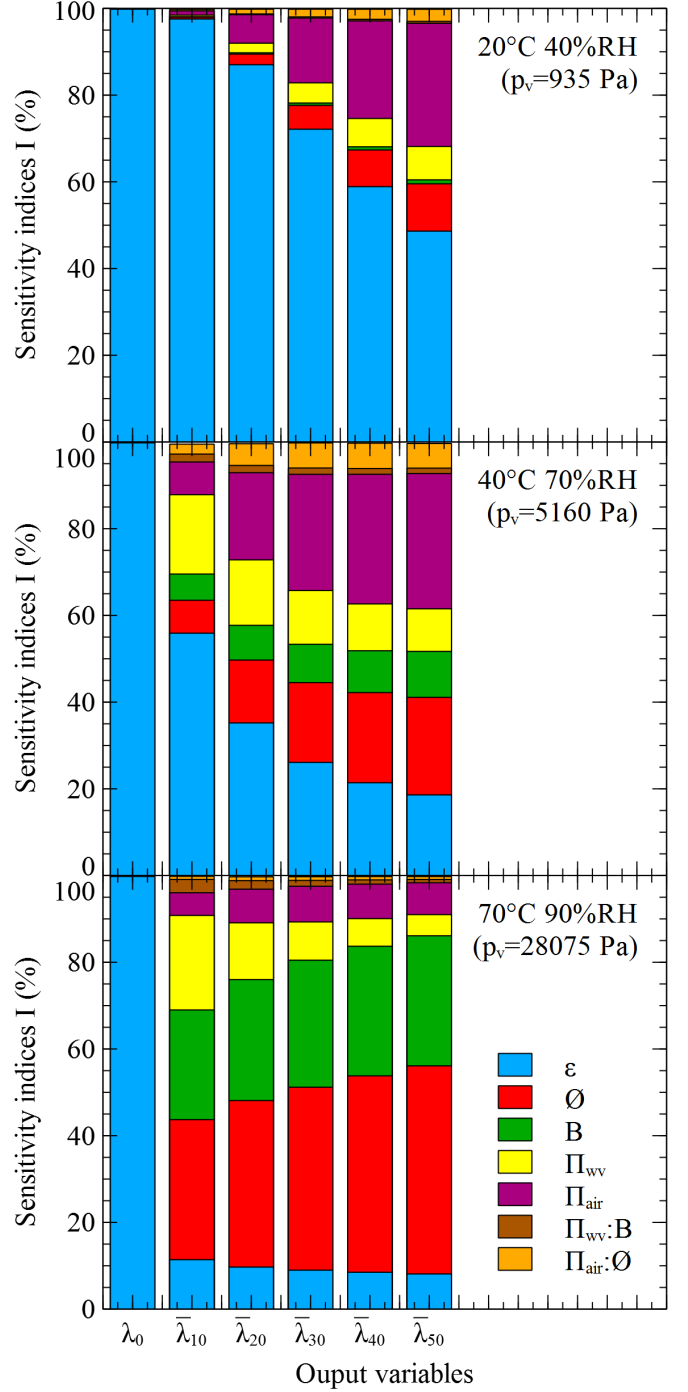


Figure 4: Sensitivity index of the model regarding mean thermal conductivity at different time and in three hygro thermal conditions: 20 °C / 40 %, 40 °C / 70 % and 70 °C / 90 %

the interactions between input variables have no significant impact on the outputs and can be neglected.

In rather dry conditions (20 °C / 40 % RH), porosity always controls at least half of the variability. Nevertheless the mean thermal conductivity becomes gradually altered by dry air permeance, mean pore size and water vapour

permeance. Over 50 years, the mean thermal conductivities are respectively responsible for 28 %, 11 % and 8 % of the model variability. In these rather dry conditions, the variability due to the B coefficient is insignificant.

At 40 °C / 70 % RH, porosity explains less than 56 % of the variability over 10 years. This index decreases to 19 % for the mean thermal conductivity calculated over 50 years. In short term, the mean thermal conductivity depends more on water vapour permeance than in long term. The inverse evolution can be observed for dry air permeance, mean pore size and B coefficient. Over 50 years, the mean thermal conductivity is more sensitive to dry air permeance (31 %), mean pore size (23 %) and B coefficient (11 %) than to water vapour permeance (10 %).

In wet conditions (70 °C / 90 % RH), the impact of porosity is always less than 12 %. The mean pore size and the B coefficient are inputs which have the greatest impact on the mean thermal conductivity variability. Their effects increase when the mean thermal conductivity is calculated over a longer time period. The impact of mean pore size represents between 32 and 49 % of the variability, while the impact of the B coefficient is between 25 and 30 %. The permeance effects are surprisingly low and clearly exceeded by the previous parameters. Nevertheless, it can be observed that in time, the impact of water vapour permeance tends to decrease (from 22 to 4 %), while the impact of the dry air permeance tends to increase (from 4 to 8 %).

4. Simulation results in constant conditions with different porous silica core materials

Simulations in constant conditions are carried out in order to study the influence of several temperature and humidity solicitations on thermal conductivity of VIP' panels with different core materials. Three VIPs with the same envelope but different core material are studied: C1, C2 and C3. The barrier complex is typically a tri-metallize V08621B film from Hanita[®]. Its water vapour and dry air permeance values and the activation energies are the same than those used in paragraph 3 for the sensitivity analysis. Two fumed and one precipitated silica are used. They are named silica S1, S2 and S3 in this study. Their main characteristics, according to the suppliers' information, are given in Table 2.

Silica	Type	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ρ ($kg \cdot m^{-3}$)
S1	Hydrophobic fumed	170±20	365
S2	Hydrophilic fumed	200±25	185
S3	Hydrophilic precipitated	250±30	265

Table 2: Silica characteristics

Silica S1 is a hydrophobic fumed silica obtained from the treatment of the hydrophilic fumed silica S2. silica

S3 is a precipitated silica and is much more hydrophilic. Porosity is fixed to 80 %, 88 % and 92 % for silica S1, S2 and S3 respectively and their mean pore size around 260 nm.

Water vapour sorption isotherms have been measured for all silica at initial state. The fitting curve suggested in the Annex 65 [24] has been used (eq. 37).

$$\tau_w(\phi) = \frac{k_1 \cdot \phi}{k_2 + \phi} e^{k_3 \cdot \phi^{k_4}} \quad (37)$$

For the three testing core material, the fitting parameters are given in Table 3.

Silica	k_1	k_2	k_3	k_4
S1	0.00777	1.83109	0.70576	5.43698
S2	0.11178	5.67065	2.90451	4.94117
S3	0.08714	0.06000	2.26808	4.99399

Table 3: Fitting parameters for the water vapour sorption isotherms of studied silica (at initial state)

The obtained sorption isotherms at 25 °C are presented on Figure 5.

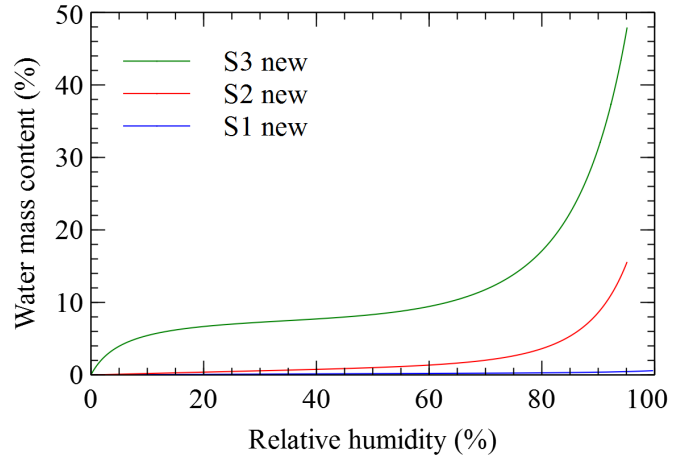


Figure 5: Water vapour sorption isotherms at 25 °C of new core materials C1, C2 and C3

The panels have been simulated for three temperatures (20 °C, 40 °C and 70 °C) and three relative humidities (40 %, 70 % and 90 %) which resulted in nine different climatic conditions (cf. Table 4).

Conditions	40 % RH	70 % RH	90 % RH
20° C	935 Pa	1636 Pa	2103 Pa
40° C	2948 Pa	5160 Pa	6634 Pa
70° C	12478 Pa	21836 Pa	28075 Pa

Table 4: Water vapour partial pressure for each condition

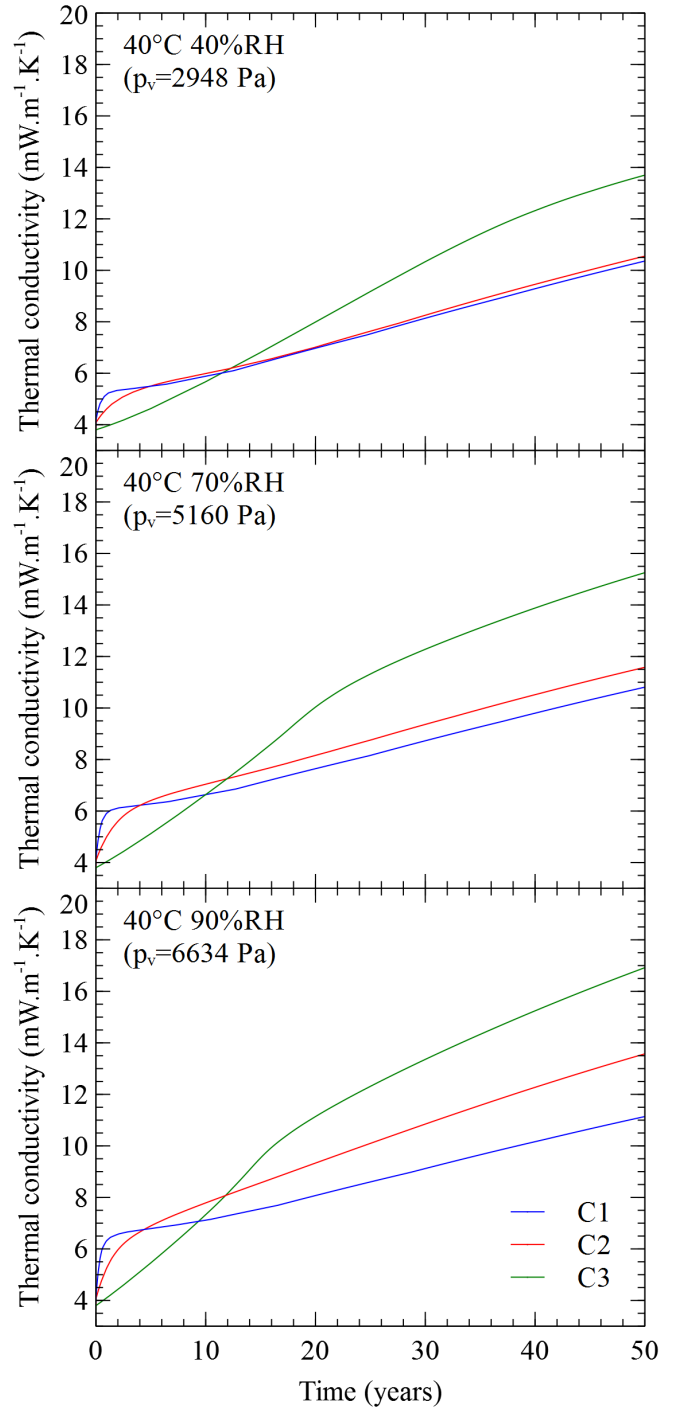
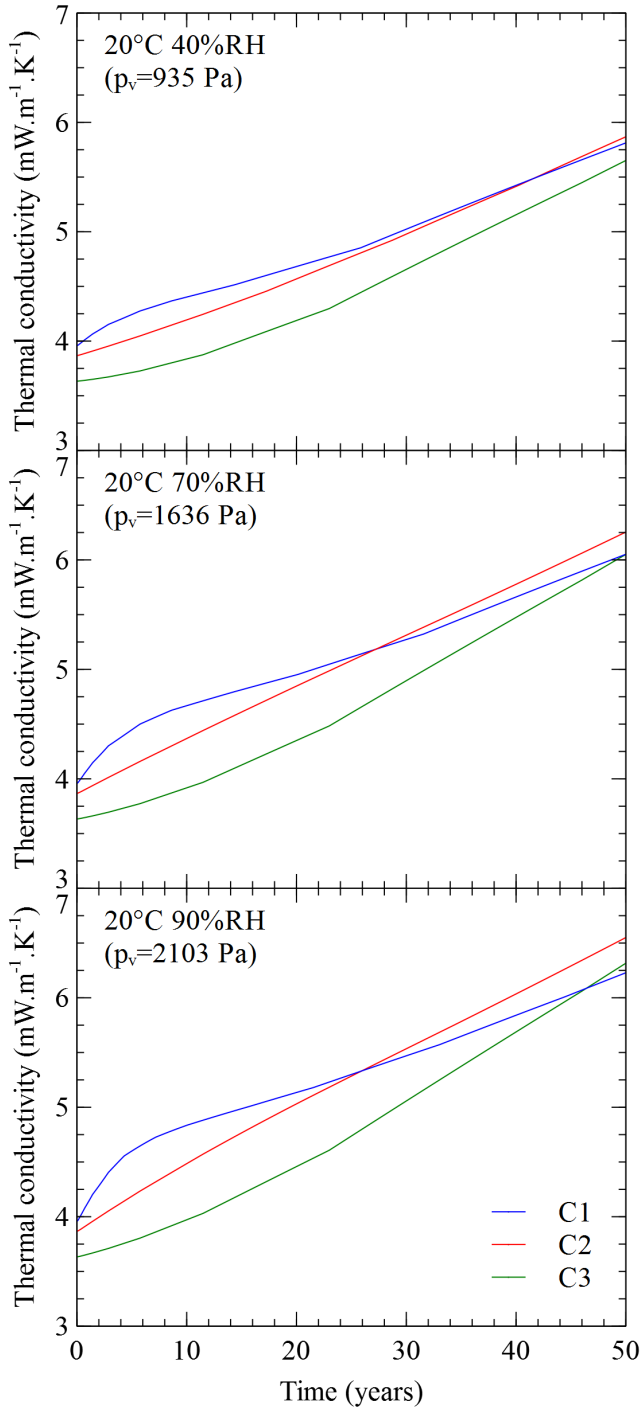


Figure 6: Thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years, at 20 °C and 40, 70 and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

Figure 7: Thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years at 40 °C for 40, 70 and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

The initial conditions have been set to a temperature of 20 °C, a water vapour pressure of zero and total gas pressure of 100 Pa. The evolutions of the thermal conductivity avec 50 years are shown on Figure 6, 7 and 8 for each condition.

At 20 °C (cf. Figure 6), all VIPs show a similar behaviour with a moderated thermal conductivity variation ($\approx 2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ over 50 years) whatever the relative humidity. The three core materials present different densities and therefore different initial thermal conductivities. Because larger densities reduce the radiative transfer while favouring solid conduction, an optimal value should bal-

ance these two phenomena. The density of core material C3 is actually closer to the optimum than the others core materials.

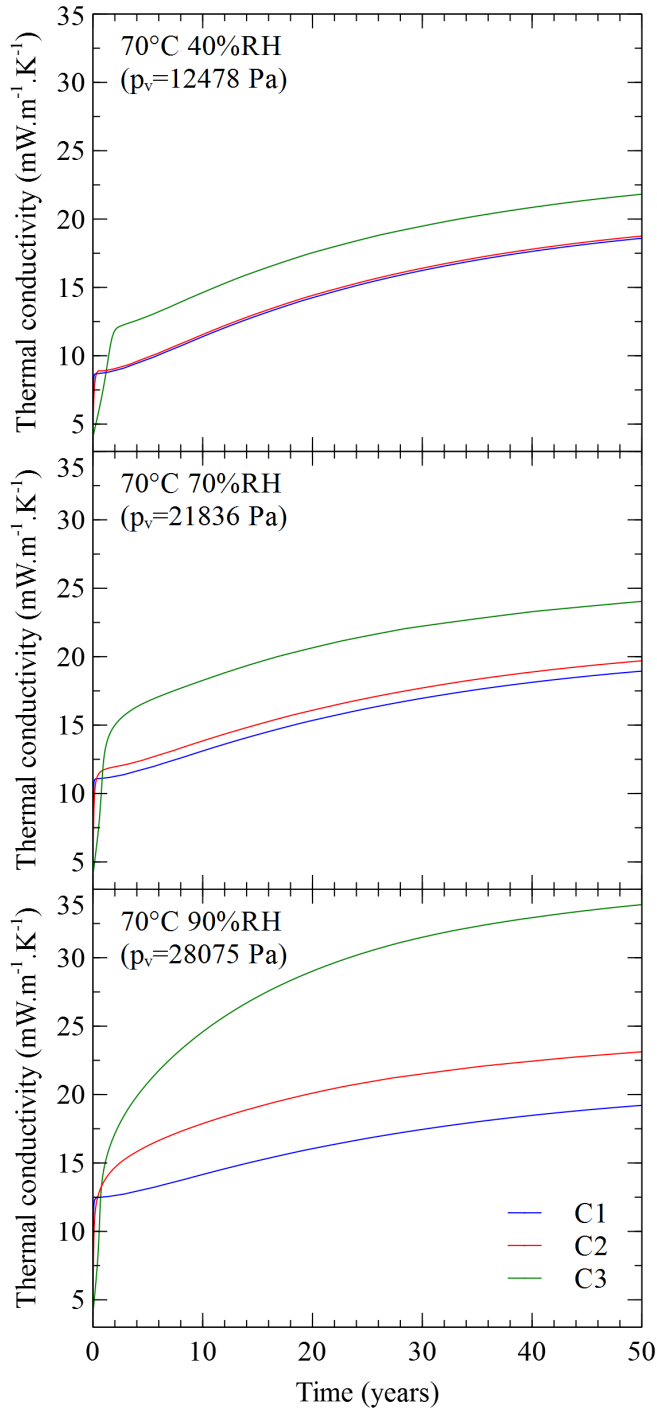


Figure 8: Thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years at 70 °C for 40, 70 and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

Thermal conductivity evolution seems to be linear for panel with core material C2 whatever the humidity. During the first years, an important increase of thermal con-

ductivity can be observed for panel with core material C1 while this increase is much slower for core material C3. Thermal conductivity of panel with core material C3 always remains lower than the others during almost all the ageing. Nevertheless for the wetter configurations at 20 °C and 90 % RH, the C3 conductivity curve can cross the C1 (after 45 years of ageing). The C1 conductivity curve also can cross the C2 curve.

As regards the hygric behaviour, C1 is the more hydrophobic core material and is rapidly saturated with water (cf. Figure 9), while C2 and C3 core materials which are more hydrophilic, continue to adsorb moisture during the period.

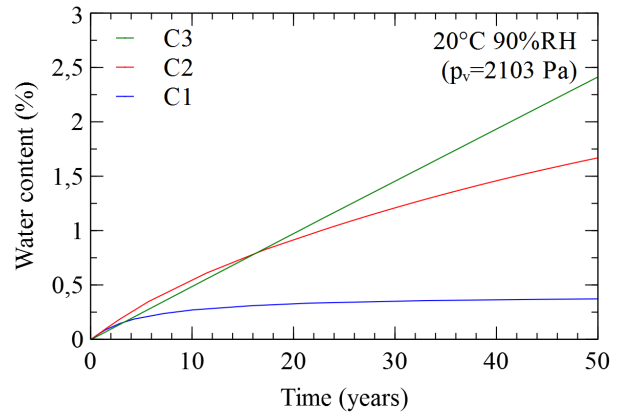


Figure 9: Water content evolution of VIPs aged over 50 years, at 20 °C and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

Consequently, water vapour partial pressure in panel with core material C1 grows very rapidly until an equilibrium with the external water vapour partial pressure is reached (cf. Figure 10).

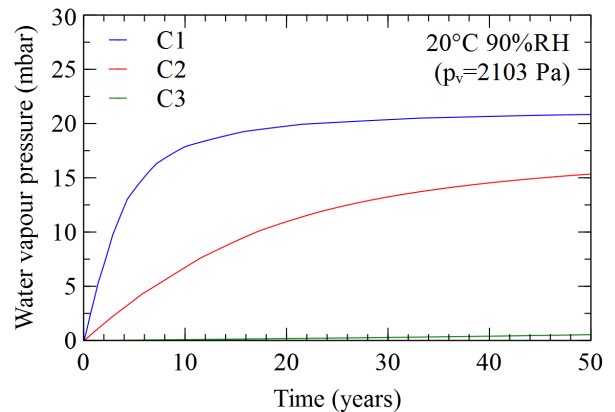


Figure 10: Water vapour pressure evolution of VIPs aged over 50 years, at 20 °C and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

Figures 11 and 12 show the thermal conductivity contributions for core materials C1 and C3.

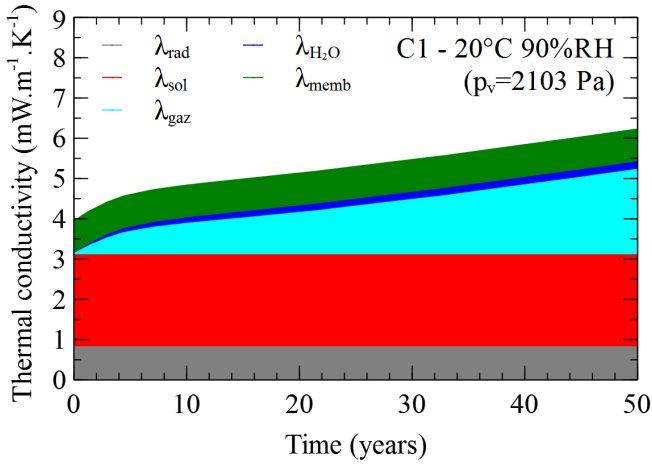


Figure 11: Evolution of each thermal conductivity contribution of VIP aged over 50 years, at 20 °C and 90 % RH, with core material C1

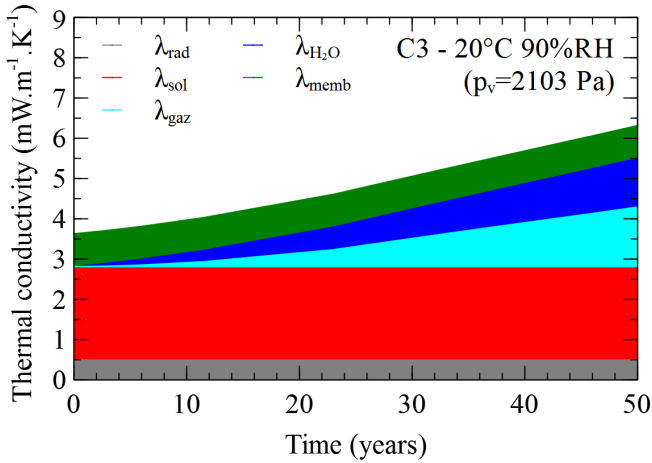


Figure 12: Evolution of each thermal conductivity contribution of VIP aged over 50 years, at 20 °C and 90 % RH, with core material C3

For core material C1 (cf. Figure 11), gaseous conduction increases rapidly because of the important water vapour pressure increase, while the contribution due to adsorbed water remains very low. For a very hydrophobic core material, the influence of adsorbed water vapour on thermal conductivity can be neglected compared to the gaseous conduction. For a very hydrophilic core material (cf. Figure 12 for C3), water adsorption maintains a low gas pressure and consequently a low gaseous conduction. More water vapour is adsorbed into core material but this alters less the thermal conductivity than gaseous water. Core material C2 behaviour is in between the two others. At 20 °C for all humidity conditions the water vapour partial pressure remains low ($< 2100 Pa$). Panels with the more hydrophilic core material can adsorb most of the incoming flow of water vapour which results in a

lower thermal conductivity increase.

At 40 °C (cf. Figure 7) the differences between panels appear much more clearly and the increases of thermal conductivities are much more significant (increase between 6 and 13 $mW.m^{-1}.K^{-1}$). The thermal conductivity of the panel with more hydrophilic core material (C3) is lower than the others at the beginning of the ageing process, but rapidly, it exceeds all other conductivities (around 10 years) and always finishes with the higher value. After 50 years, thermal conductivity difference between panels with core material C1 and C3 depend on humidity condition. In contrast, difference between panels with core material C2 and C3 remains the same whatever the humidity condition.

As regards the hygric behaviour, core material C1 saturates even faster than core material C2 (cf. Figure 13). After the first 10 years, the thermal conductivity evolutions seem to be identical for panel with core material C1 and C2 (cf. Figure 7). An increasing difference actually arise with vapour partial pressure because core material C2 is not fully saturated.

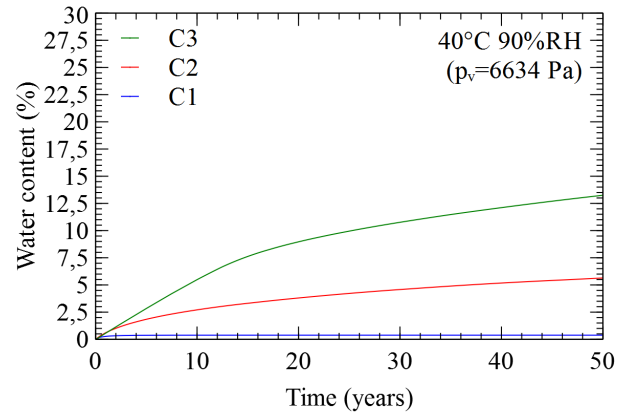


Figure 13: Water content evolution of VIPs aged over 50 years, at 40 °C and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

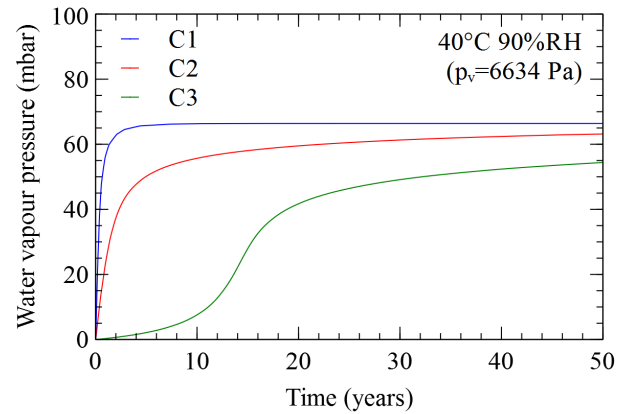


Figure 14: Water vapour pressure evolution of VIPs aged over 50 years, at 40 °C and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3

The behaviour may also be explained by the observation of the water vapour partial pressure evolution (cf. Figure 14). In panels with core material C1 and C2, the water vapour partial pressure increases very rapidly. In panel with core material C3, it remains very low during the first twenty years and then increases rapidly. In panel with core material C1, the water vapour partial pressure is in equilibrium with the external pressure after 4 or 5 years, while other panels never become saturated.

Consequently, at 40 °C and because of their very great difference of hygric behaviour, the VIPs made with hydrophobic core material has higher thermal conductivity in short term (until 20 years), but in long term they have the lowest one.

At 70 °C (cf. Figure 8), the behaviours previously described are still amplified, but the core material C1 and C2 saturates promptly and water vapour partial pressure becomes in equilibrium with the external pressure. The thermal conductivity is mainly driven by the dry air pressure increase and the conductivity curves show parallel evolutions. The difference between VIPs thermal conductivities is controlled by water partial pressure. The VIPs made with hydrophobic core material always has lower thermal conductivity whatever the time after a few months.

To conclude, all simulations realised in constant conditions show the influence of the core material characteristics and of the external conditions severity on the long term thermal conductivity evolution. For low external water vapour partial pressure ($< 2200 Pa$), hydrophilic core material is always favourable. This is particularly true when the more hydrophilic core material has a lower initial thermal conductivity. For intermediate humidities (p_v between 2200 and 10000 Pa), hydrophilic core materials can be preferred in short term (first 10 years) but they become unfavourable at long term. For high humidity condition ($p_v > 10000 Pa$), hydrophobic core materials are obviously more favourable.

5. Consideration of the silica ageing

5.1. Silica ageing

Until now, all simulations have been carried out on panels with fixed adsorption properties. For each core material one sorption isotherm was considered. It is now commonly admitted, thanks to many converging experimental statements [3–5], that the pore structure of all silica-based core materials change during the ageing process which results in an evolution of each material sorption isotherm.

Morel and al. [3] have shown that during an ageing period, the specific surface area changes and is associated to a dissolution and re-precipitation mechanism of the silica primary particles (cf. Figure 15). Even if the mechanisms responsible for these degradations remains not fully understood, an experimental evolution can be introduced in

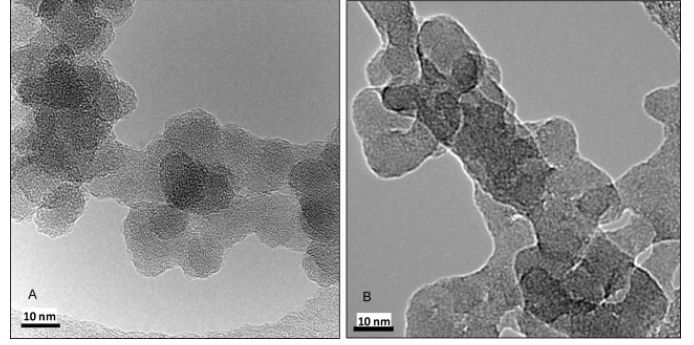


Figure 15: Fumed silica (HDK T30[®] from Wacker) microstructure observed with TEM before (A), and after 205 days ageing at 60 °C and 80 % RH (B) [3]

our model. The silica water vapour sorption isotherm evolution is considered.

For the three silica studied in this paper, water vapour sorption isotherms have been measured after 24h ageing at 70 °C and 90 % RH then dried during 2h at 140 °C. The Figure 16 shows the difference between sorption isotherms measured on silica at initial state (new) and after ageing (aged). It can be observed that silica S1 and S2 become more hydrophilic, whereas silica S3 becomes more hydrophobic.

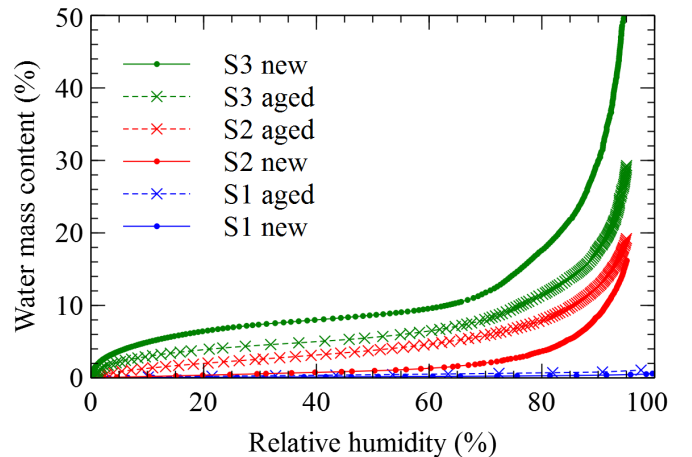


Figure 16: Experimental water vapour sorption isotherms at 25 °C of new silica S1, S2 and S3, and aged after 24h at 70 °C and 90 % RH then dried during 2h at 140 °C

5.2. Silica ageing implementation

Sorption isotherms are implemented in the numerical model with the expression proposed in the Annex 39 (eq. (37)). Sorption isotherms for new silica and silica at various stages of ageing have been fitted. Figure 17 represents the sorption isotherms at 25 °C for silica S1, S2 and S3, at initial state (continuous curves) and fully aged after 24h at

70 °C and 90 % RH then dried during 2h at 140 °C (dotted curves). Fitting parameters are recapped in Table 5.

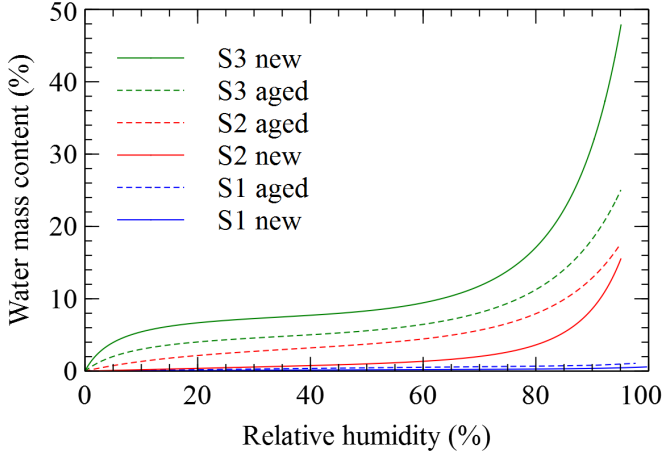


Figure 17: Fitting water vapour sorption isotherms at 25 °C of new silica S1, S2 and S3, and aged after 24h ageing at 70 °C and 90 % RH then dried during 2h at 140 °C

Silica	k_1	k_2	k_3	k_4
S1 new	0.00777	1.83109	0.70576	5.43698
S1 aged	0.00711	0.43895	0.76642	2.43047
S2 new	0.11178	5.67065	2.90451	4.94117
S2 aged	0.05504	0.31095	1.79662	4.25848
S3 new	0.08714	0.06000	2.26808	4.99399
S3 aged	0.05957	0.09716	1.88530	4.11603

Table 5: Fitting parameters for the water vapour sorption isotherms of studied silica in new condition and aged after 24h at 70 °C and 90 % RH then dried during 2h at 140 °C

To take into account the silica ageing, sorption isotherm moves from the new to the aged situation by changing the fitting parameter values. At time t , each parameter k_i is calculated as shown below:

$$k_i(t) = k_{i_{new}} - \left(\frac{\min(t, t_{aged})}{t_{aged}} \right)^\alpha (k_{i_{new}} - k_{i_{aged}}) \quad (38)$$

t is the time, t_{aged} is the time for which the silica is considered as fully aged, and α is a parameter which allows to adapt the rate of ageing. α is a positive real coefficient. When α is equal to zero, sorption isotherm is considered as aged over all the simulation time. If α is different to zero, sorption isotherm moves from the new to the aged one. The higher α is, the later ageing is. A α value around 0.5 corresponds to a regular evolution of the sorption isotherm over all the ageing period. When α is very high, sorption isotherm is considered as always new but become rapidly aged just before t_{aged} . In both cases, silica is considered as fully aged when $t > t_{aged}$ and sorption isotherm no longer moves.

At all times, equilibrium is established between water vapour adsorbed by silica and water vapour in gaseous phase. At a given moment, if sorption isotherm changes, sorption equilibrium is disturbed. When sorption isotherm was fixed all over the time, adsorbed water was only a function of the relative humidity which depends on time (eq. 37 and 39).

$$\tau_w(\phi) = f(\phi(t)) \quad (39)$$

But now, because sorption isotherm moves over the time, adsorbed water is a function of the relative humidity and of the fitting parameters which all depend on time (eq. 40).

$$\tau_w(t) = f(\phi(t), k_1(t), k_2(t), k_3(t), k_4(t)) \quad (40)$$

At each time step, the mass conservation of water into the panel has to be respected (eq. 41 and 42).

$$dm_w = dm_{wv} + dm_{ads} \quad (41)$$

$$dm_w = \frac{M_{H_2O} \cdot \varepsilon V_{VIP}}{RT} dp_v + m_{sil} d\tau_w \quad (42)$$

Water mass content variation has to be calculated depending on relative humidity and fitting parameters variations. This requires to implement the total differential of sorption isotherm expression (eq. 43) which depends on its partial differentials with respect to the relative humidity and all of the fitting parameters.

$$d\tau_w = \frac{k_1 e^{k_3 \phi^{k_4}} (k_2 + k_2 k_3 k_4 \phi^{k_4} + k_3 k_4 \phi^{k_4+1})}{(k_2 + \phi)^2} d\phi + \frac{\phi}{k_2 + \phi} e^{k_3 \phi^{k_4}} dk_1 - \frac{k_1 \phi}{(k_2 + \phi)^2} e^{k_3 \phi^{k_4}} dk_2 + \frac{k_1 \phi^{k_4+1}}{k_2 + \phi} e^{k_3 \phi^{k_4}} dk_3 + \frac{k_1 k_3 \phi^{k_4+1} \ln(\phi)}{k_2 + \phi} e^{k_3 \phi^{k_4}} dk_4 \quad (43)$$

6. Comparison between models taking in consideration or not silica ageing

The same simulations as in the previous paragraph are carried out, but with panels taking in consideration the silica ageing and panels with silica always considered as fully aged. For panels taking in consideration the silica ageing, silica are considered as fully aged at 25 years and it is supposed that the α parameter can be fixed to 0.07 for all conditions. This value has been determined according to experimental sorption isotherms evolution which are described in the paragraph 6.

The thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years are presented on Figures 18, 19 and 20. For each condition, three curves are represented by core material (core materials C1, C2 and C3). The continuous curves correspond to panels always with the sorption isotherm of new silica (results always presented in paragraph 4). The dashed curves correspond to panels with the sorption

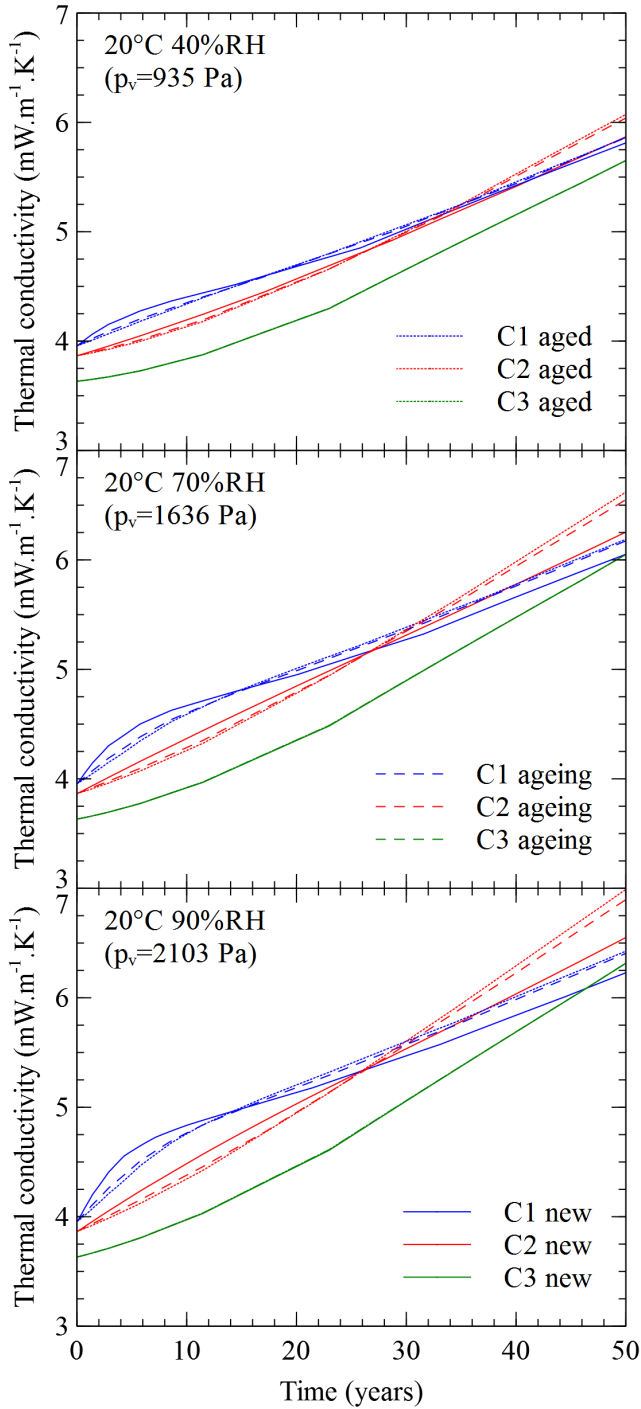


Figure 18: Thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years at 20 °C for 40, 70 and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3 always new (continuous curves), ageing over the time (dashed curves) and always aged (dotted curves)

isotherm of silica which are ageing over the time. The dotted curves correspond to panels always with the sorption isotherm of fully aged silica.

In rather dry conditions (at 20 °C and whatever the relative humidity), it can be observed that panels with core

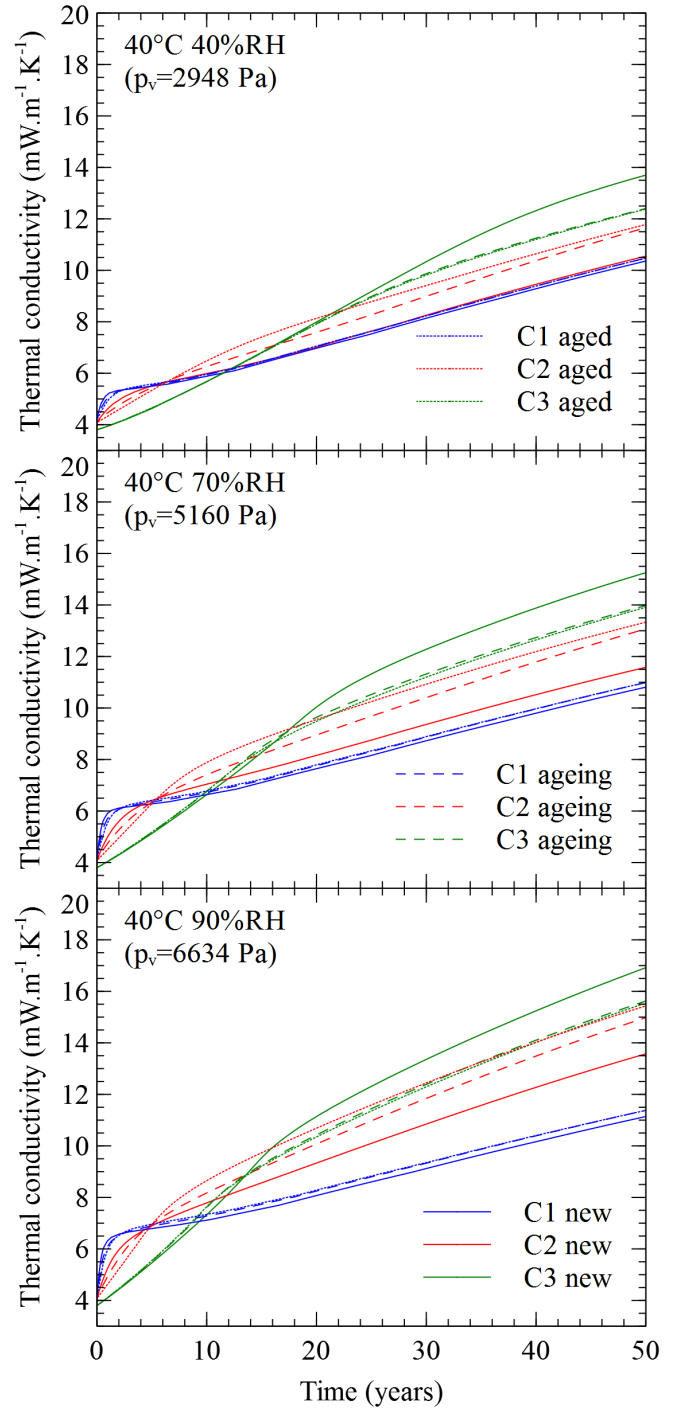


Figure 19: Thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years at 40 °C for 40, 70 and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3 always new (continuous curves), ageing over the time (dashed curves) and always aged (dotted curves)

material C3 have the same thermal behaviour, whatever or not the silica ageing is taken into account. core material C3 is very hydrophilic but becomes more and more hydrophobic during the ageing process. When silica is ageing, an amount of adsorbed water becomes into the gaseous

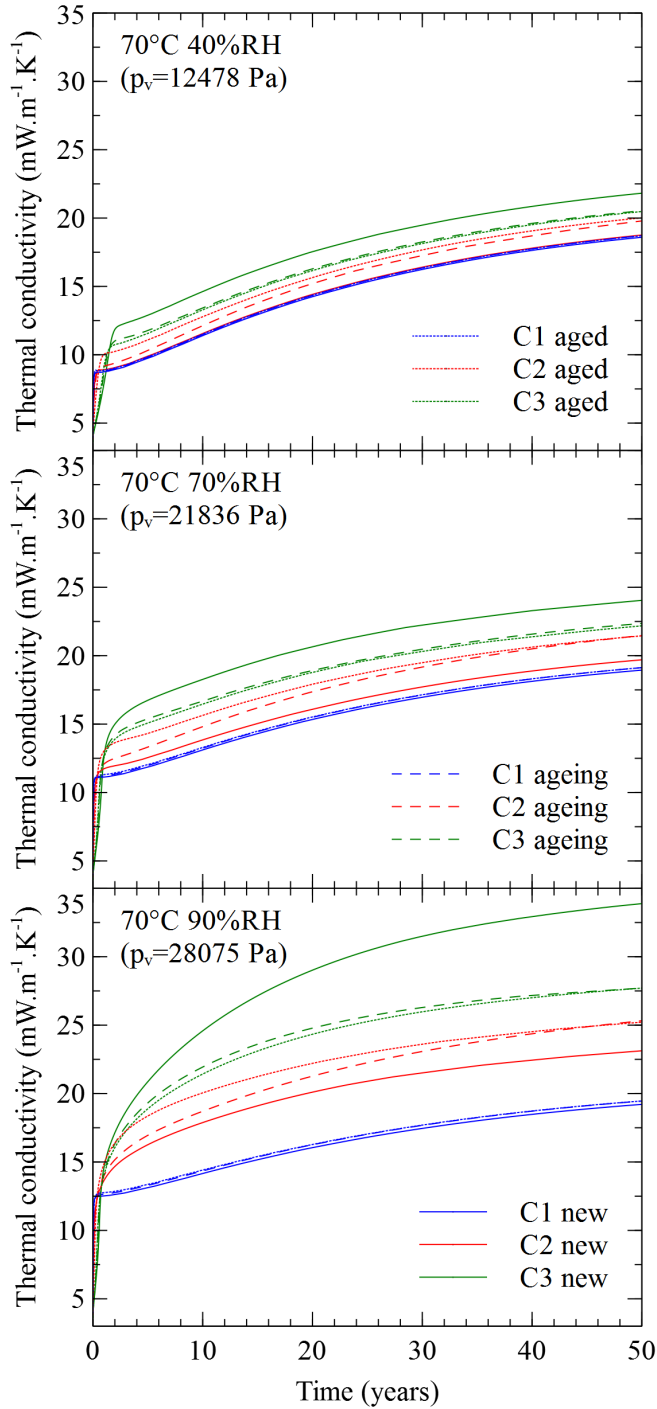


Figure 20: Thermal conductivities evolution of VIPs aged over 50 years at 70 °C for 40, 70 and 90 % RH, with core materials C1, C2 and C3 always new (continuous curves), ageing over the time (dashed curves) and always aged (dotted curves)

phase. Water in gaseous phase creates a lower thermal conductivity increase than when it is in adsorbed phase. The decrease of the thermal conductivity due to the adsorbed water balances with the increase of the gaseous thermal conductivity. In addition, the increase of water vapour

partial pressure into the panel is significant compared to the external water vapour partial pressure. The water vapour partial pressure difference decreases and tends to diminish the water vapour flow which enter into the panel. For panels with core material C2 and C1, the thermal conductivity difference is very low whatever or not the silica ageing is taken into account. The models taking into account the silica ageing over the time are very similar to the models always with fully aged silica.

In rather wet conditions (at 40 °C or 70 °C and whatever the relative humidity), it can be observed that the higher the external water vapour partial pressure is, the higher the difference is. The thermal conductivity difference is not significant for panels with core material C1. This was expected because core material C1 sorption isotherm doesn't changes very much when it is aged. For panels with core material C2 and C3, the difference is much more significant. When the silica ageing is taken into account, panel with core material C3 becomes favourable and panel with core material C2 becomes unfavourable. Again, models taking into account the silica ageing over the time are very similar to the models always with fully aged silica. In addition, it can be observed that when silica ageing is not taken into account the thermal conductivity difference between panels with core material C2 and C3 increases. In contrast, the difference decreases when the silica ageing is taken into account. In all cases, panels with core material C1 become more favourable in long term because core material C1 is the more hydrophobic one. Consequently, the water vapour partial pressure is rapidly in balance with the external one and only allows dry air to pass through the envelope which has the lower dry air permeance than water vapour.

7. Model validation and discussion about traditional ageing prediction

7.1. Case study presentation

The results presented in this part are based on a very helpful case study managed by EMPA in Switzerland. For VIPs evaluation, tests are generally carried out during short term period (some weeks, or some months) in very severe conditions for accelerating the ageing phenomena. The case study of EMPA is very different as the tests have been carried out over 10 years in relatively mild conditions.

N°	Size (cm ³)	Conditions	Start	End
12	50x50x2	23° C	19/05/2003	31/03/2014
13		33 % RH		
6	50x50x2	23° C	25/07/2003	31/03/2014
7		80 % RH		

Table 6: Characteristics of VIPs stored at EMPA and solicitations

Four panels had been tested in two different conditions: a fixed temperature of 23 °C and two relative humidities: 33 % and 80 %. These tests are summarized in Table 6.

Panels have been manufactured by va-Q-tec®. The barrier complex is a three-metallized film from Hanita® and core material is made with fumed silica S2. The silica density is 195 kg.m⁻³, its porosity is fixed at 93.5 % and the mean pore size is around 260 nm. The determination of some panels characteristics at initial conditions and after ageing (thermal conductivity, internal total pressure and water content) have been carried out at EMPA [8, 33]. The results are presented in Table 7.

EMPA	23° C 33 % RH	23° C 80 % RH
$\lambda_{VIP, init} (mW.m^{-1}.K^{-1})$	3.9	3.9
$\lambda_{VIP, after 10 y} (mW.m^{-1}.K^{-1})$	4.5	6.1
$p_{t, init} (mbar)$	1	1
$p_{t, after 10 y} (mbar)$	6	18.5
$\tau_{v, init} (\%)$	0.1	0.1
$\tau_{v, after 10 y} (\%)$	0.6	3.1

Table 7: Thermal conductivity, internal total pressure and water content measurements realised by EMPA on VIPs stored at EMPA at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH

After ageing, the panels have been analysed by EDF's laboratories [34]. Water vapour sorption isotherms have been measured on core materials and apparent permeances have been calculated from pressure increases.

EDF	23° C 33 % RH	23° C 80 % RH
$\Pi_{wv} (kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1})$	3.2x10 ⁻¹⁴	7.4x10 ⁻¹⁴
$\Pi_a (kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1})$	1.5x10 ⁻¹⁸	5.2x10 ⁻¹⁸

Table 8: Apparent permeances measurements realised by EDF after 10 years of storage at EMPA at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH

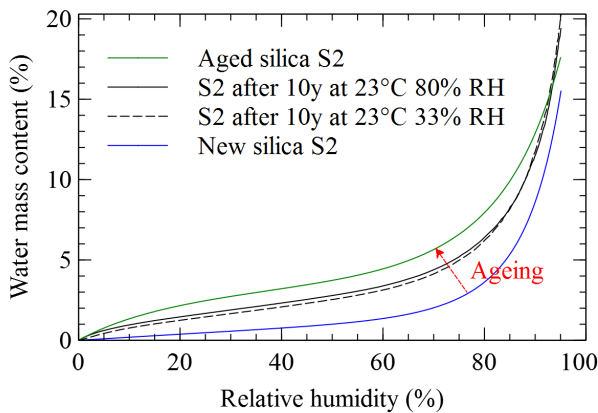


Figure 21: Water vapour sorption isotherms at 25 °C of new silica S2, aged silica S2 and silica S2 after 10 years of storage at EMPA at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH

Figure 21 shows water vapour sorption isotherms for new silica S2 (blue curve), fully aged silica S2 (green curve), and silica S2 after 10 years of storage at EMPA at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH (black curves). It has been concluded that the core materials were not fully aged after 10 years of ageing.

7.2. Model validation

The measurements made it possible to configure the numerical model and make simulations of panels over 25 years in actual testing conditions. Two hypothesis have been adopted: permeances values are those calculated at the end of tests, and silica are considered as fully aged at 25 years.

For both experimental conditions, three sets of simulations have been carried out with three hypothesis concerning the core material ageing. These hypothesis are the same than those used in the previous paragraph: one panel has always a new silica (blue curves), one panel has a silica which is ageing over the time (red curves) and one panel has always a fully aged silica (green curves). So, all simulated panels are the same but only differ in the adopted hypothesis concerning the sorption isotherm of their core material.

For panel with sorption isotherm which change over the time, the parameter α which represents the rate of ageing is calculated such that the calculated sorption isotherm after 10 years of ageing corresponds to the experimental one. α is estimated at 0.10 and 0.07 for panels stored at 33 and 80 % RH respectively. These values are lower than 0.5 and mean that silica sorption isotherm changes mostly at the beginning than at the end of the ageing process. The parameter α for panels stored at 80 % RH is lower than for panels stored at 33 % RH. This means that the ageing process is accelerated by humidity.

Simulation results are presented from Figures 22 to 24 for panels stored at 33 % RH, and from Figures 25 to 27 for panels stored at 80 % RH. Measurements realised at EMPA are represented on graphs by a cross. In both conditions, results show a good agreement between measured characteristics (thermal conductivity, internal total pressure and water mass content) at 10 years and the simulated results when silica ageing process is considered (red curves).

There is a very little difference between panels with ageing silica (red curves) and with aged silica (green curves), but the model taking into account the ageing process is always closer to the model with fully aged silica than the model with new silica.

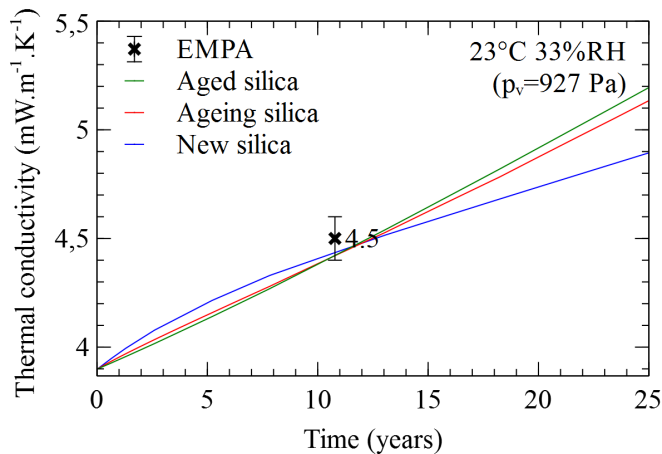


Figure 22: Thermal conductivity evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 33 % RH

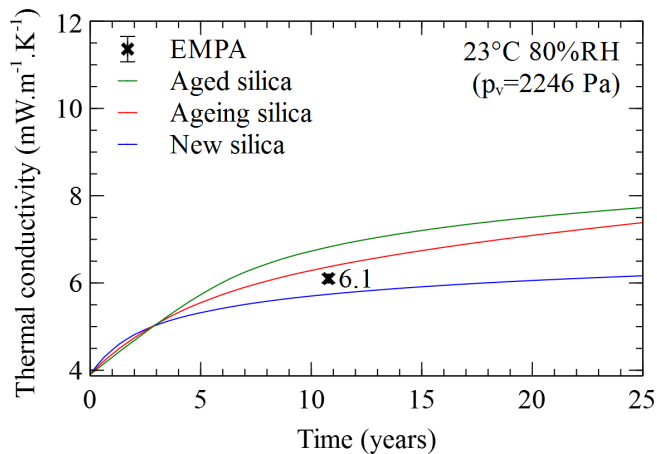


Figure 25: Thermal conductivity evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH

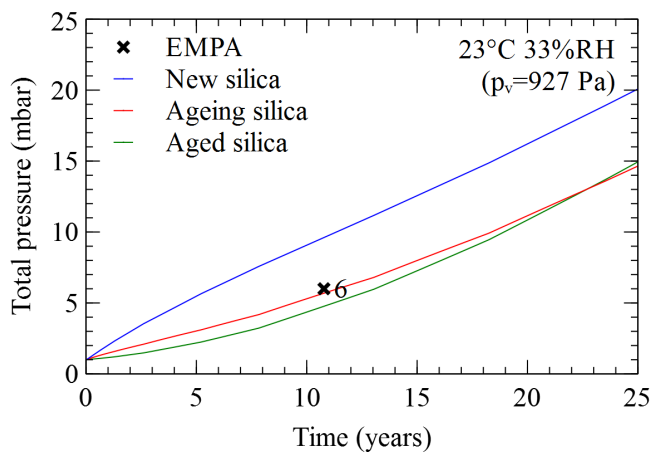


Figure 23: Total pressure evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 33 % RH

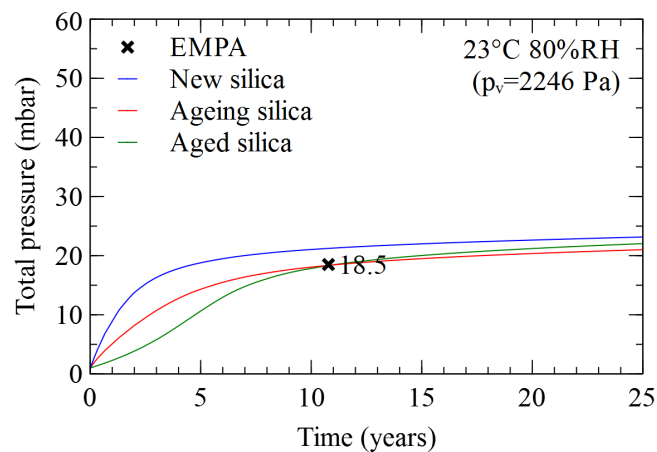


Figure 26: Total pressure evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH

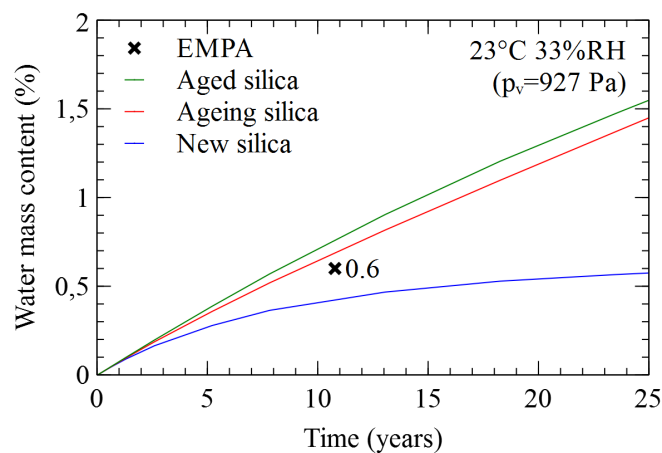


Figure 24: Water content evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 33 % RH

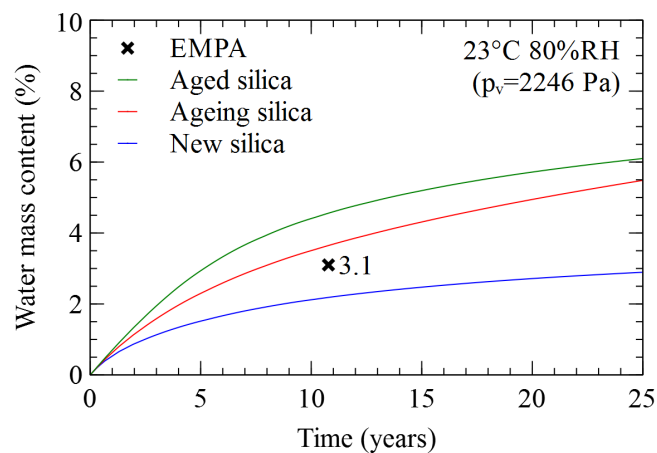


Figure 27: Water content evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH

At 23 °C and 33 % RH (Figures 22, 23 and 24), after 10 years it can be observed that the thermal conductivities difference increases, but values stay very close after 25 years ($\Delta\lambda_{VIP} < 0.3 \text{ mW.m}^{-1}.K^{-1}$). The panels with new and aged silica are in agreement with the measured thermal conductivity, but not with the total pressure and the water content measurements.

At 23 °C and 80 % RH (Figures 25, 26 and 27), panels with new and aged silica can't not represent the real panels' behaviour with regard to the thermal conductivity, the total pressure and the mass content.

All results show that the dynamic model developed allow to fairly mimic the measurements despite the uncertainty in some inputs parameters (permeances, porosity, mean pore size, rate of ageing of silica, etc.) The silica ageing process is mandatory to correctly simulate the panel's behaviour.

7.3. Comparison with traditional ageing prediction

7.3.1. Linear model description

To predict the long term thermal behaviour of VIPs, a linear model (eq. 45) is commonly used by many authors [8,10,11,31,32]. Thermal conductivity is calculated from the pressure and the water content increase which are measured by short term testing. The influence of pressure increase on the thermal conductivity is represented by the experimental G parameter, and that of the water content increase by the B parameter.

$$\Delta\lambda_{VIP} = \frac{\partial\lambda_{VIP}(p_t)}{\partial p_t} \Delta p_t + \frac{\partial\lambda_{VIP}(\tau_w)}{\partial \tau_w} \Delta \tau_w \quad (44)$$

$$= G \cdot \Delta p_t + B \cdot \Delta \tau_w \quad (45)$$

It seems interesting to compare the dynamic model prediction presented in this paper to the linear ageing prediction method. The case study of the 10 years storage of VIPs at EMPA previously presented is used.

Regarding the 10 years ageing tests carried out at EMPA, the annual gas pressure and water content increases can be evaluated for both testing conditions (cf. Table 9).

Conditions	23° C / 33 % RH	23° C / 80 % RH
Δp_t (mbar.y ⁻¹)	0.56	1.8
$\Delta \tau_w$ (%.y ⁻¹)	0.05	0.3

Table 9: Pressure and water content yearly rates measured by EMPA on VIPs stored over 10 years at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH

Parameters G and B have been determined with short term tests, and estimated as well [35, 36]:

$$G = 0.04 \text{ mW.m}^{-1}.K^{-1}.\text{mbar}^{-1}$$

$$B = 0.5 \text{ mW.m}^{-1}.K^{-1}.\%^{-1}$$

Linear model estimates the thermal conductivity increase at 0.045 and 0.222 $\text{mW.m}^{-1}.K^{-1}$ per year for panels stored at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH respectively [34].

7.3.2. Comparison over 25 years

The linear approximation of the thermal conductivity value can then be expanded over 25 years and compared to our simulation results (cf. Figure 28 to 33). As shown in paragraph 6.3, the panel's behaviour can be correctly simulated only with the model taking into account the silica ageing. Only simulation results of this model are represented on graphs.

At 23 °C and 33 % RH (cf. Figures 28, 29 and 30), dynamic model taking into account ageing of silica and linear model are very close. We can see that linear model underestimate the pressure increase and overestimate the water content increase. The two effects balance each other and the predicted thermal conductivity can be correct (after 25 years, $\Delta\lambda_{VIP} \approx 0.2 \text{ mW.m}^{-1}.K^{-1}$).

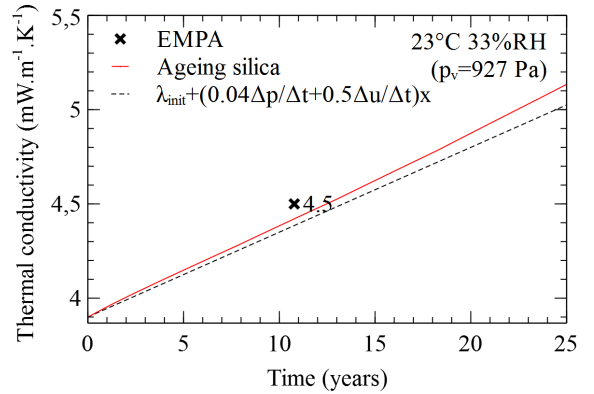


Figure 28: Thermal conductivity evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 33 % RH, comparison with linear ageing prediction

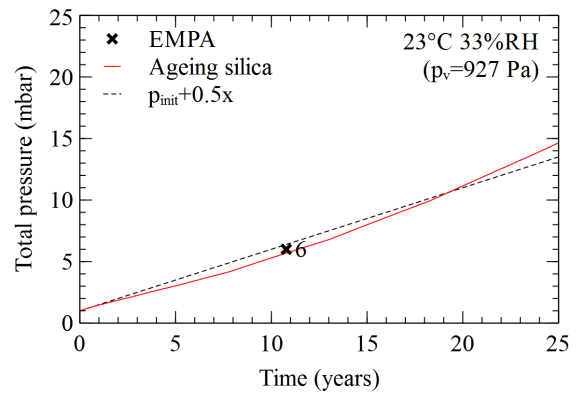


Figure 29: Total pressure evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 33 % RH, comparison with linear ageing prediction

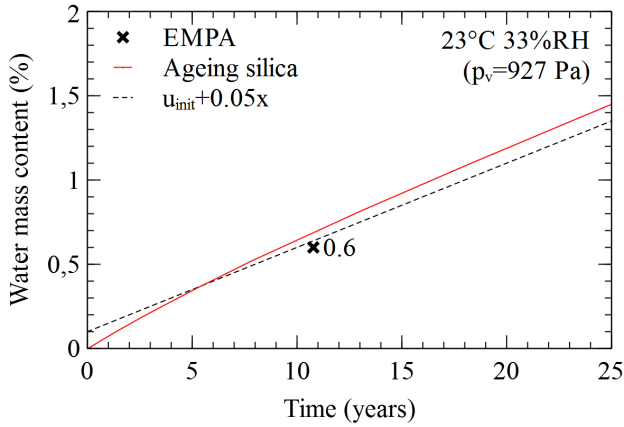


Figure 30: Water content evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 33 % RH, comparison with linear ageing prediction

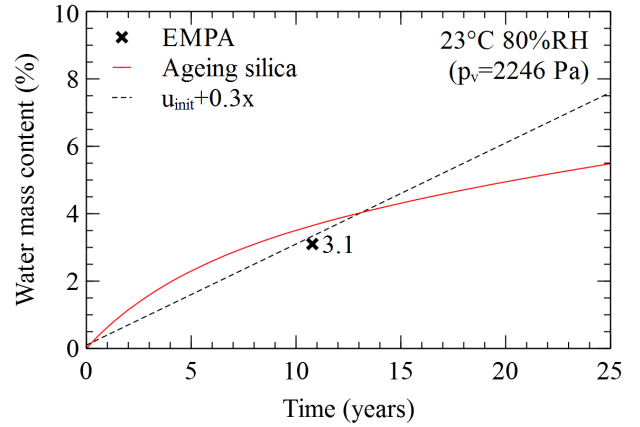


Figure 33: Water content evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH, comparison with linear ageing prediction

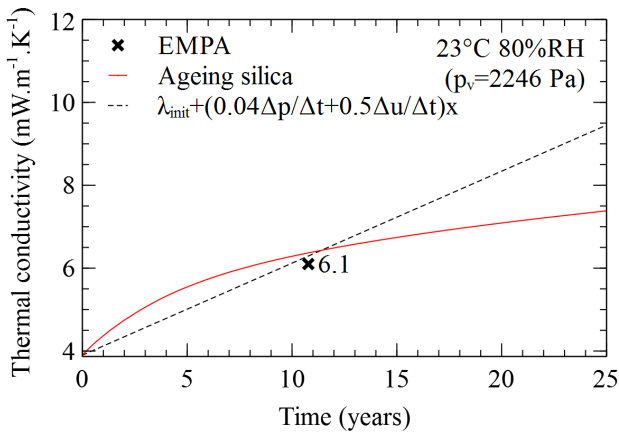


Figure 31: Thermal conductivity evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH, comparison with linear ageing prediction

At 23 °C and 80 % RH (cf. Figures 31, 32 and 33), linear model tends to overestimate the pressure and the water content increase. Linear model cannot predict correctly the thermal conductivity evolution and predicts too high values (after 25 years, $\Delta\lambda_{VIP} \approx 2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

7.3.3. Comparison over 50 years

Same simulations are realised over 50 years in order to compare the models in long term (cf. Figures 34 and 35).

Similar trend are observed over 50 years with more pronounced differences. In dry conditions, linear model always underestimates the thermal conductivity (after 50 years, $\Delta\lambda_{VIP} \approx 0.4 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). In wet conditions, linear model underestimates the thermal conductivity in short term, but much more overestimate it in long term (after 50 years, $\Delta\lambda_{VIP} \approx 7 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

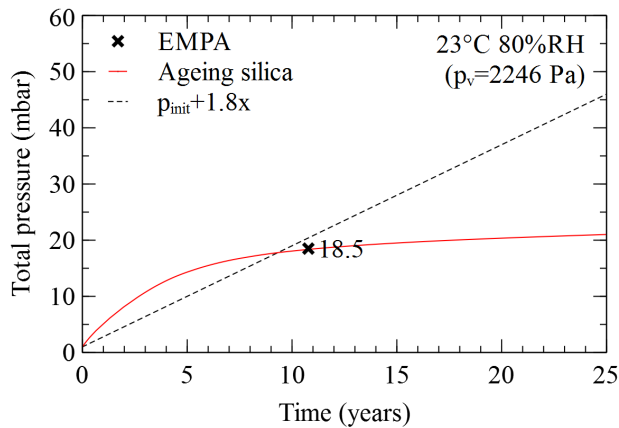


Figure 32: Total pressure evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH, comparison with linear ageing prediction

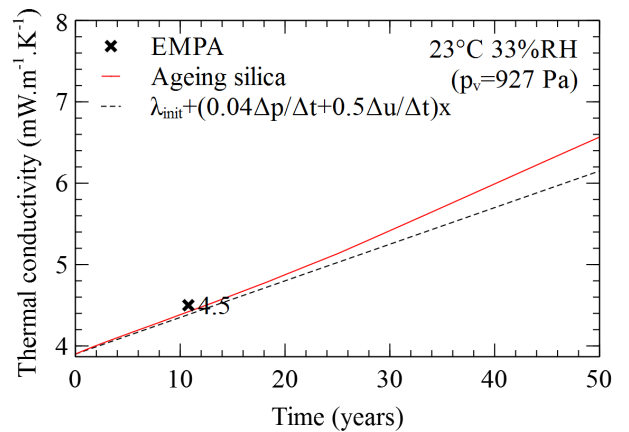


Figure 34: Thermal conductivity evolution of VIPs stored at EMPA over 50 years at 23 °C and 33 % RH, comparison with linear ageing prediction

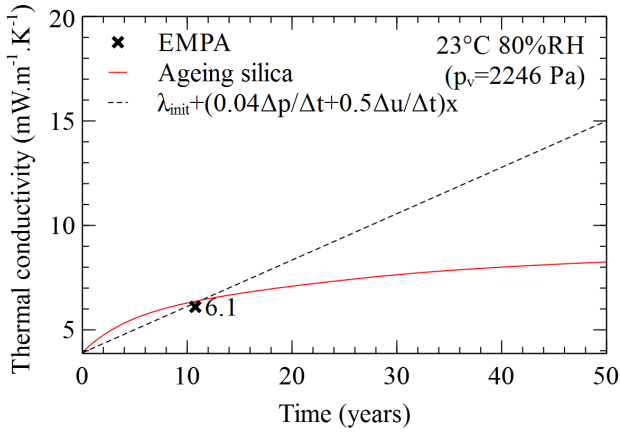


Figure 35: Water content evolution of VIPs stored at EMPA over 25 years at 23 °C and 80 % RH, comparison with linear ageing prediction

The mean thermal conductivity of panels are calculated for each condition and at different times of ageing process: 0, 10, 20, 30, 40 and 50 years (cf. Figure 36). Linear model and the dynamic model with the three hypothesis about its core material ageing are represented.

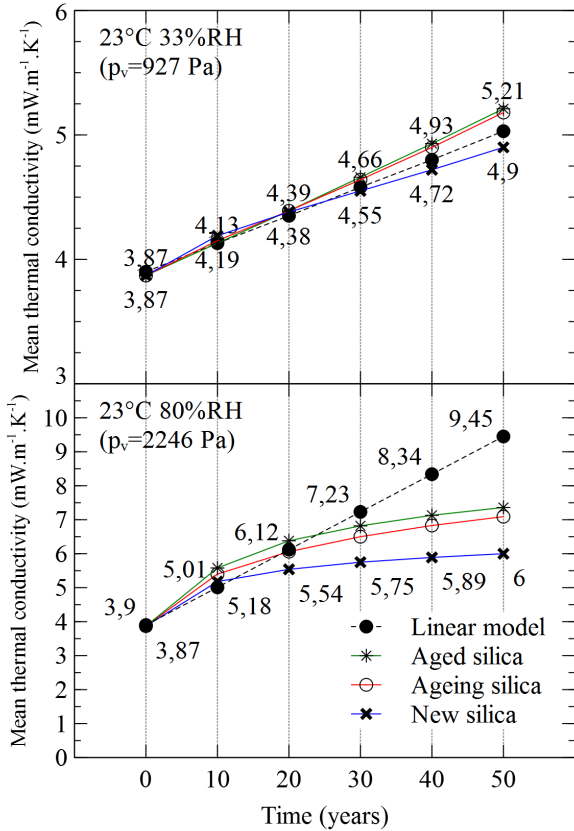


Figure 36: Mean thermal conductivity of VIPs stored at EMPA over 50 years, at 23 °C / 33 % RH and 23 °C / 80 % RH, calculated at 0, 10, 20, 30, 40 and 50 years, comparison with linear ageing prediction

It can be observed that in dry conditions (at 23 °C and 33 % RH), linear model gives mean thermal conductivity values close to those of dynamic model even if it cannot predict the real panel behaviour. The difference between all models is less than $0.3 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ and is not significant.

In wet conditions (at 23 °C and 80 % RH), linear model gives mean thermal conductivities close to those of dynamic model only over the first 20 years. After 20 years, linear model overestimated the mean thermal conductivity and is unfavourable. The difference between models is not negligible. Over 50 years, linear model predicts a mean thermal conductivity at least $2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ higher than the most pessimistic dynamic model.

7.4. Comparison with linear model in very wet conditions

As shown in paragraph 4, the influence of the external water vapour partial pressure on the long term thermal conductivity evolution is very important. Simulations of VIPs stored at EMPA are not exposed to very wet conditions. Simulations over 50 years at 40 °C and 80 % RH with the same panels have been carried out in wetter conditions ($p_v = 5897 \text{ Pa}$).

From simulation results with the dynamic model taking into account the silica ageing, pressure and water content increases are calculated (after 10 years) and used as inputs for linear model. Mean thermal conductivities are presented on Figure 37.

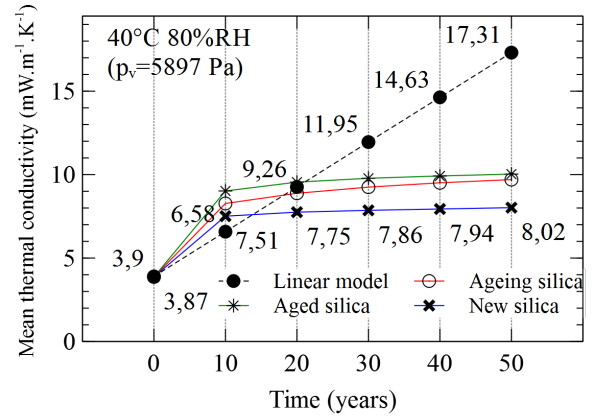


Figure 37: Mean thermal conductivity of VIPs over 50 years, at 40 °C / 80 % RH, calculated at 0, 10, 20, 30, 40 and 50 years, comparison with linear ageing prediction

It can be observed that the linear model underestimates the mean thermal conductivity over the first 20 years, and overestimates it after 20 years. Differences between linear and dynamic models are higher than in previous conditions (after 50 years, $\Delta\lambda_{VIP} \approx 7 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

8. Conclusions and outlook

The dynamic model presented in this paper gives simulation results which seem in accordance with experimental results and offers a good accuracy. Thanks to this model, the panels dynamic behaviour and ageing can be anticipated for various panels configurations and ageing conditions. Simulations have shown that the silica ageing has a significant impact on the thermal conductivity evolution. If silica is supposed to keep its initial characteristics, simulation results are obviously very optimistic regarding the long term conductivity. In contrast, considering a fully aged silica during all the ageing process gives reasonably correct results. Results will be a slightly unfavourable, but not very different from measured conductivities. The ageing mechanism is more complex than that of considered in this model. For the silica S2, its sorption isotherm becomes more hydrophobic at the end of its ageing. More research work is required to better understand and take into account this mechanism. In rather dry conditions, the linear model can be a reasonable estimation of the mean thermal conductivity. But the pressure and water content evolutions are significantly far from their measured values. In wetter conditions, the linear model underestimates the short term mean thermal conductivity and overestimates the long term one. Consequently, short term measurements don't allow to predict and understand the long term behaviour with the linear model, but they allow to check dynamic models.

All results show that the crucial factor is water vapour partial pressure and not relative humidity. Low temperature and wet conditions are less unfavourable than high temperature and dry conditions. The silica ageing being faster for panels in wet conditions than those in dry conditions, this is in accordance with the hypothesis that the silica ageing is driven by the water vapour which enters into the VIP. The silica ageing mechanisms could be directly related to the water mass inside the panel.

Thanks to the dynamic model, the most crucial VIPs' characteristics for the long term thermal conductivity have been determined regarding the solicitations. With a view to a normalisation for building insulation applications, it would be much more judicious to set performance levels on these characteristics regarding the applications, rather than setting performance levels on initial or mean thermal conductivities. Indeed these thermal conductivities values are always measured in short term and are not representative of the long term behaviour.

Simulations carried out in constant conditions show the importance of external temperature and humidity conditions. That is why it is necessary to study the VIPs behaviour with real solicitations in service life. This is the aim of another paper which proposes a new method in order to determine temperatures and humidities at the panels' surface when they are installed in systems for various building insulation applications.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the collaborators of the project EMMA-PIV (n° ANR 12-VBDU-0004-01) that includes this research, and also the National Research Agency (ANR) for his financial support.

References

- [1] G. Garnier, Conception et optimisation des enveloppes pour super-isolants thermiques sous vide.
- [2] M. Bouquerel, T. Duforestel, D. Baillis, F. Kuznik, Mass transfer in the envelope of vacuum insulation panels, a modeling challenge for aging prediction, in: Proceedings of the 10th International Vacuum Insulation Symposium, Ottawa, Canada, 2011.
- [3] B. Morel, Vieillessement thermohydrrique de silices nanométriques, Ph.D. thesis, Université François-Rabelais de Tours (2008).
- [4] B. Morel, L. Autissier, D. Autissier, D. Lemordant, B. Yrieix, D. Quenard, Pyrogenic silica ageing under humid atmosphere, Powder Technology 190 (1-2) (2009) 225–229. doi:10.1016/j.powtec.2008.04.049.
- [5] B. Yrieix, B. Morel, E. Pons, Vip service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing, Energy and Buildings 85 (2014) 1–26. doi:10.1016/j.enbuild.2014.07.035.
- [6] B. Morel, Modifications of a pyrogenic silica exposed to moist air (2007) 1–18.
- [7] M. Bouquerel, T. Duforestel, D. Baillis, G. Rusaouen, Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas - a review, Energy and Buildings 54 (2012) 320–336. doi:10.1016/j.enbuild.2012.07.034.
- [8] R. Caps, I. Wallaschek, I. Abu-Shawriyeh, H. Beyrichen, S. Brunner, Evaluation of thermal conductivity increase of vips, in: Annex 65 Meeting, Nanjing (China), 2015.
- [9] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, , J. 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) (2005) 319–326. doi:10.1177/1097196305051792.
- [10] U. Heinemann, Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated' insulations, International Journal of Thermophysics 29 (2) (2008) 735–749. doi:10.1007/s10765-007-0361-1.
- [11] H. Schwab, U. Heinemann, J. Wachtel, H.-P. Ebert, J. Fricke, Predictions for 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) (2005) 327–344. doi:10.1177/1097196305051793.
- [12] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, , J. 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) (2005) 357–374. doi:10.1177/1097196305051894.
- [13] M. J. Tenpierik, H. Cauberg, Simplified analytical models for service life prediction of a vacuum insulation panel, in: Proceedings of the 8th International Vacuum Insulation Symposium, Würzburg, Germany, 2007.
- [14] S. Brunner, H. Simmler, Service life prediction for vacuum insulation panels (vip), in: Proceedings of the CISBAT 2003 Conference, EPFL, Lausanne, Switzerland, 2003.
- [15] M. J. Tenpierik, Analytical model for computing thermal bridge effects in high performance building panels (1991).
- [16] E. Wegger, B. Jelle, E. Sveipe, S. Grynning, R. Baetens, J. V. Thue, Effect of ageing on service life of vacuum insulation panels, Building Enclosure Science & Technology (BEST 2 – 2010) (2010) 6–7.

- [17] D. Quénard, H. Sallée, Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation micro-nano porous materials for high performance, 2nd International Symposium on NANOTECHNOLOGY in CONSTRUCTION (2005) 0–10.
- [18] J. Fricke, E. Hémmer, H.-J. Morper, P. Scheuerpflug, Thermal properties of silica aerogels, *Revue de Physique Appliquée* 24 (4) (1989) C487–C497. doi:10.1051/jphyscol:1989414.
- [19] T. Rettelbach, J. Säuberlich, S. Korder, J. Fricke, Thermal conductivity of silica aerogel powders at temperatures from 10 to 275 k, *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995) 278–284. doi:10.1016/0022-3093(95)00051-8.
- [20] U. Heinemann, R. Caps, J. Fricke, Radiation-conduction interaction : An investigation on silica aerogels, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 39 (10) (1996) 2115–2130. doi:10.1016/0017-9310(95)00313-4.
- [21] R. Caps, J. Fricke, Thermal conductivity of opacified powder filler materials for vacuum insulations, *International Journal of Thermophysics* 21 (2) (2000) 445–452. doi:10.1023/A:1006691731253.
- [22] K. Kamiuto, Combined conductive and radiative heat transfer through evacuated silica aerogel layers, *International Journal of Solar Energy* 9 (1) (1990) 23–33. doi:10.1080/01425919008941471.
- [23] J. Blahovec, S. Yanniotis, Gab generalized equation for sorption phenomena, *Food and Bioprocess Technology* 1 (1) (2008) 82–90. doi:10.1007/s11947-007-0012-3.
- [24] M. Erb, U. Heinemann, H. Schwab, H. Simmler, S. Brunner, K. Ghazi, R. Bundi, K. Kumaran, P. Mukhopadhyaya, D. Quénard, H. Sallée, K. Noller, E. K.-N. and Cornelia Stramm, M. Tenpierik, H. Cauberg, A. Binz, G. Steinke, A. Moosmann, Vacuum insulation - panel properties and building applications - summary, Tech. Rep. December 2005, HiPTI - High Performance Thermal Insulation - IEA/ECBCS Annex 39 (2005).
- [25] M. G. Kaganer, Thermal insulation in cryogenic engineering, Israel program for scientific translations, Jerusalem.
- [26] V. Stannett, Simple gases, in diffusion in polymers, Crank, J. and Park (1968) 41–73.
- [27] H. B. Hopfenberg, V. Stannett, *The Diffusion and Sorption of Gases and Vapours in Glassy Polymers*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1973.
- [28] B. Flaconeche, J. Martin, M. H. Klopffer, Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly (vinylidene fluoride), *Oil & Gas Science and Technology* 56 (3) (2001) 261–278. doi:10.2516/ogst:2001023.
- [29] E. Shufer, Mvtr as a function of temperature and relative humidity, Tech. rep., Hanita Coating (2015).
- [30] M. Bouquerel, T. Duforestel, D. Baillis, G. Rusaouen, Mass transfer modeling in gas barrier envelopes for vacuum insulation panels: A review, *Energy and Buildings* 55 (2012) 903–920. doi:10.1016/j.enbuild.2012.09.004.
- [31] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, E. Planes, Permeation of water vapor through high performance laminates for vips and physical characterization of sorption and diffusion phenomena, *Energy and Buildings* 85 (2015) 604–616. doi:10.1016/j.enbuild.2014.08.032.
- [32] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, , J. Fricke, Permeation of different gases through foils used as envelopes for vacuum insulation panels, *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 28 (4) (2005) 293–317. doi:10.1177/1097196305051791.
- [33] R. Caps, I. Wallaschek, I. Abu-Shawriyeh, S. Brunner, Methods for evaluation of thermal conductivity increase of vips, in: *IVIS 2015*, 2015.
- [34] S. Brunner, B. Yrieix, E. Pons, Evaluation of vips after mild artificial aging during 10 years: focus on the core behavior, in: *IVIS 2015*, Nanjing (China), 2015.
- [35] H. Schwab, *Vakuumisolationspaneele- gas- und feuchteintrag sowie feuchte- und wärmetransport*, Ph.D. thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, Germany (2004).
- [36] H. Simmler, S. Brunner, Vacuum insulation panels for building application: Basic properties, aging mechanisms and service life, *Energy and Buildings* 37 (11 SPEC. ISS.) (2005) 1122–1131. doi:10.1016/j.enbuild.2005.06.015.

Chapitre V

MODÉLISATION À L'ÉCHELLE DES PAROIS

Article - Prediction method of the long-term thermal performance of Vacuum Insulation Panels installed in building thermal insulation applications

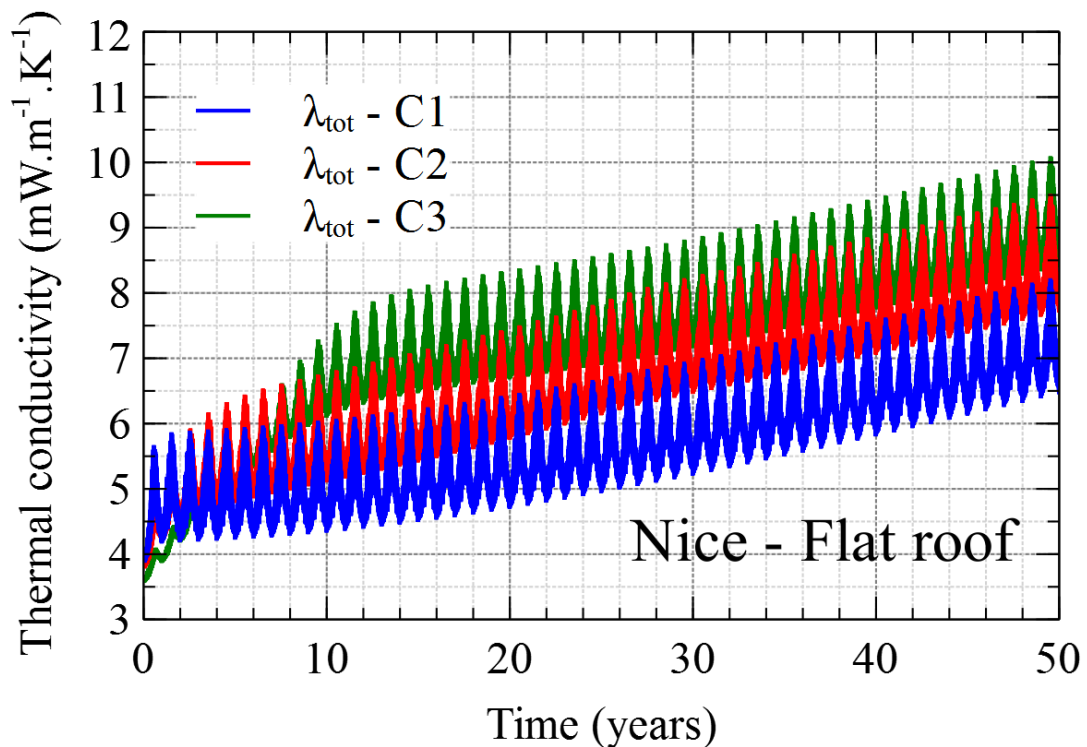


FIGURE V.1 – Thermal conductivity evolution over 50 years of three different VIPs installed in flat roof in Nice

Nomenclature

– Greek letters

λ_{cs0}	Initial solid thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{g0}	Gaseous thermal conductivity at atmospheric pressure	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{VIP}	Global VIP's thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\bar{\lambda}$	Mean thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ϕ	Relative humidity	%
Φ_i	Mass flow of gas i	$kg.s^{-1}$
Π_i	Apparent permeance to the gas i	$kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
Ψ_{memb}	Linear thermal bridge coefficient	$W.m^{-1}.K^{-1}$
ρ	Density or mass concentration	$kg.m^{-3}$
τ_w	Mass content of water	%
ε	Porosity	–

– Other symbols

\emptyset	Pore mean size	m
-------------	----------------	-----

– Physical constants

σ	Stefan-Boltzmann's constant	$5.67 \times 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$
----------	-----------------------------	---------------------------------------

– Roman letters

A	Panel's area	m^2
B	Influence of water content increase on the thermal conductivity	$W.m^{-1}.K^{-1}.\%^{-1}$
C	Constant depending on gas for gaseous thermal conduction	$J.K^{-1}.m^{-2}$
d	Panel's thickness	m
n	Refractive index	–
P	Panel's perimeter	m
p_t	Internal total pressure	Pa
p_v	Partial pressure of water vapour	Pa
Q_{Π}	Activation energy of permeance	$J.mol^{-1}$
R	Ideal gas constant	$8.314459848 J.K^{-1}.mol^{-1}$
SI	Severity index	–
T	Temperature	K
t	Time	s

Prediction method of the long-term thermal performance of Vacuum Insulation Panels installed in building thermal insulation applications

A. BATARD^{a,b,1,*}, T. DUFORESTEL^{a,2}, L. FLANDIN^{b,3}, B. YRIEIX^c

^aEDF R&D - ENERBAT - EDF Lab Les Renardières - 77818 Moret-sur-Loing, France

^bLEPMI - LMOPS - Université de Savoie - Campus Savoie Technolac - Hélios - 73376 Le Bourget-du-Lac, France

^cEDF R&D - MMC - EDF Lab Les Renardières - 77818 Moret-sur-Loing, France

Abstract

Vacuum Insulation Panels (VIPs) are super-insulating products that can be used for different applications. When they are used for building thermal insulation, they have to maintain a very high thermal performance in long-term. The initial thermal conductivity of VIPs is around $4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. This very low value will increase in time, depending on the nanoporous property of the core material and on the barrier envelope efficiency which prevents the increase of moisture and internal pressure. To estimate the long-term thermal performance of VIPs, modelling is required. Simulations have shown the very great importance of the core material characteristics, and the external temperature and humidity conditions. That is why it is necessary to study the VIPs behaviour with real solicitations in service life for each VIP configuration. This paper proposes a methodology for determining the long-term thermal performance of VIPs when they are installed in envelope components for various building thermal insulation applications. All the methodology including the climate conditions, the building modelling and the insulation systems, is described. Severity criteria and performance indicators are proposed in order to estimate the thermal efficiency of VIPs in various applications and climates.

Keywords: Vacuum insulation panels, core material behaviour, building insulation, modelling, real solicitations

Table of contents

Introduction	1
1 Methodology and modelling tools	2
2 Description of cases study	3
3 Simulations results	4
4 Severity index and performance indicators	8
5 Conclusion and outlooks	11
Acknowledgements	12
Références	12

Introduction

Vacuum Insulation Panels (VIPs) have been used for thermal building insulation applications for around 15

years [1], but have still not become widespread in the marketplace. Different types of VIPs exist. They can have different envelopes and core materials. One type of VIPs doesn't have the same thermal behaviour when it is subjected to different solicitations. Different types of VIPs don't have the same thermal behaviour when they are subjected to the same solicitations [2].

For commercial and technical reasons, it is necessary to estimate the long-term performance of VIPs. Short-term tests are commonly carried out and used to evaluate the VIPs conductivity evolution. But some authors have shown that a simple evaluation through a linear extension of VIP short-term evolution doesn't represent correctly its real long-term behaviour [2]. It appears that more detailed modelling approaches are required to study the long-term thermal behaviour of VIPs and their ageing over 50 years. Simulations in constant conditions have been carried out for understanding the influence of the core material characteristics on the panels' thermal conductivity evolution [2]. These simulations have shown the very great importance of external temperature and humidity conditions. That is why it appears necessary to study the VIPs behaviour with the real solicitations that are met during their service life.

The first part of this paper describes the overall methodology and the modelling tools that have been used

*Principal corresponding author

Email address: antoine.batard@edf.fr (A. BATARD)

¹PhD Student

²Company Tutor

³Advisor Thesis

for the determination of temperatures and humidities at the panels' surface when they are installed in systems for various building thermal insulation applications. From different climate conditions and a typical individual house configuration, simulations have been carried out to calculate the solicitations at the walls' surface and then at the panels' surface. The studied dynamic model of VIP is presented. The model has to take into account the hygro-thermal behaviour of the panel and the ageing process over 50 years depending on the external solicitations. In a second part, the climate conditions, building, applications and insulation systems that have been chosen for the evaluations presented in this paper, are described. The third part is devoted to the presentation of some simulation results. From these results, an evaluation process of the VIPs performance is proposed in the fourth part, depending on a severity criterion and adapted performance indicators.

1. Methodology and modelling tools

1.1. Methodology description

The final purpose is to simulate VIPs taking into account their real solicitations for different insulation applications and different climates, in order to predict their thermal performance over 50 years. This needs the determining of the real solicitations at the panels' surfaces. External conditions in many climates are well known. Temperature sun radiation, sky temperature, wind speed and humidities are measured each hour over the entire year, and aggregated data for specific design purposes are commonly available. Ambient temperatures and humidities inside buildings are generally less well known but can be calculated with more or less detailed with hygro-thermal software. These models generally take into account the external climate, the building characteristics, the walls' materials, the occupancy scenario, the air ventilation, etc. For determining temperatures and humidities at the panels' surface, a three steps methodology is proposed. In a first step, the hygro-thermal solicitations at the walls' surface are determined over 1 year. The temperatures are calculated from simulations of buildings with a classical thermal software [2, 3]. The simulated building has several walls integrating VIPs in different insulation applications. Each application can integrate VIPs with different systems. A system is composed of several material layers all considered as homogeneous. Thermal conductivity variations of VIPs are neglected. VIP is modelled as an equivalent homogeneous material with an equivalent thermal conductivity of $6 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Simulation results give the temperature evolutions at the surfaces of each walls. The surface humidities are calculated from the external humidity to which is added the interior production (eq. 1) as preconized by CSTB [4, 5].

$$p_{v,int}(T_{int}) = p_{v,ext}(T_{ext}) + \Delta p_{v,int}(T_{int}) \quad (1)$$

In a second step, each insulation system, associated to its local temperature and humidity solicitations, is simulated with a detailed heat and mass transfer software. The coupling heat and mass transfers is taken into account. All material layers are still considered as homogeneous. Thermal, water vapour and dry air diffusion properties are set at constant values for each material. Very low water vapour and dry air diffusion coefficients are imposed for VIP. Previously calculated temperatures and humidities are imposed at the systems' surfaces. Simulation results give to the temperatures and humidities at the VIP's surface over 1 year. In the last step, these solicitations are imposed at the surfaces of the dynamic model of VIP. These solicitations are looped fifty times in order to make 50 years simulations.

1.2. Modelling tools

The first step has been realised thanks to the Dymola[®] platform. This software has been developed to simulate the dynamic behaviour of systems in various engineering fields, including thermal and hygro-thermal domains. BuildSysPro, which is the EDF's Modelica library for buildings, has been used. The wall models are developed in 1D with the Modelica modelling language. They often consist in an assembly of several sub-components. All components are connected between them by ports and relied to external conditions. For the first step, heat ports are used and carries one potential variable: the temperature; and one flux associated: the heat flow. For the second step, SYRTHES[®] [6] software has been used. This is an open-source finite element software developed by EDF R&D which can solve coupled heat and mass transfers' problems in porous media. For the third step, Dymola[®] platform has been used again, but with hygro-thermal ports. A dynamic model developed by EDF has been used. It is thoroughly described by its authors [2]. These ports are similar to heat ports, but they have two additional potential variables: water vapour partial pressure and total gas pressure; and two additional flux associated: water vapour mass flow and total mass flow. The envelope ageing process isn't considered, but the permeances thermo-activation is. The model takes into account the panel dynamic behaviour and the silica ageing process by moving its water vapour sorption isotherm. The panel thermal conductivity can be split into several contributions: radiation, solid and gaseous conductions, and the thermal bridge of the envelope, as mentioned in equation 2.

$$\lambda_{PIV}(T, \phi, p_t) = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 E(T)} + \lambda_{cs0}(T) + B\tau_w(\phi) + \varepsilon \frac{\lambda_g^0(T)}{1 + \frac{CT}{\phi p_t}} + \frac{Pd}{A} \Psi_{memb} \quad (2)$$

Simulations have been carried out with typical VIPs panel of $0.5 \times 0.5 \times 0.02 \text{ m}^3$. The VIP's barrier complex is typically a tri-metallize V08621B film from Hanita[®]. Water

vapour and dry air permeances are fixed to constant values measured at 23 °C, on aged panels stored during 10 years at 23 °C and 80 % RH at EMPA [7]. The global permeances including surface term (gas flow through the current portion of the barrier) and a linear term (gas flow through the perimetric welding of the barrier) are equal to 7.5×10^{-18} and $5.2 \times 10^{-18} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ for water vapour and dry air respectively. Their activation energies are fixed to 26 kJ.mol^{-1} for water vapour [8], and 30 kJ.mol^{-1} for dry air [9–11]. Three core materials have been studied: C1, C2 and C3. They are respectively maded with silica S1, S2 and S3. Their characteristics and implementation in the numerical model are described by Batard et al. [2].

2. Description of cases study

2.1. Climate conditions

It has been chosen to study only French climates. France is decomposed into three main climatic zones: H1, H2 and H3, themselves split into several zones (cf. Figure 1).

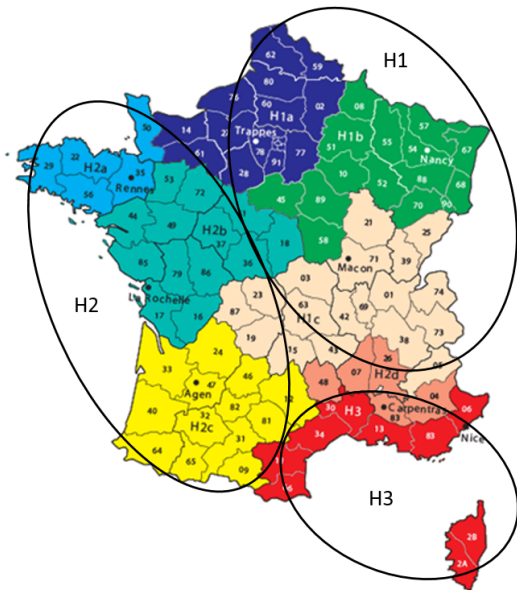


Figure 1: Climatic zones in France

The coldest zone is H1 and lies in the North East. Zone H2 is located in the West part of the France where rather moderated winter temperatures are met thanks to the Atlantic Ocean influence. The hottest zone is H3 and enjoys a Mediterranean climate. In this paper, these three zones has been studied. The corresponding cities are Nancy, Rennes and Nice respectively. For each city, air temperature, sky temperature, relative humidity, total pressure, sun radiation, wind speed and direction are known for each hour over the entire year.

2.2. Building

A one storey standard individual house has been chosen for this study. It is briefly presented on Figure 2.

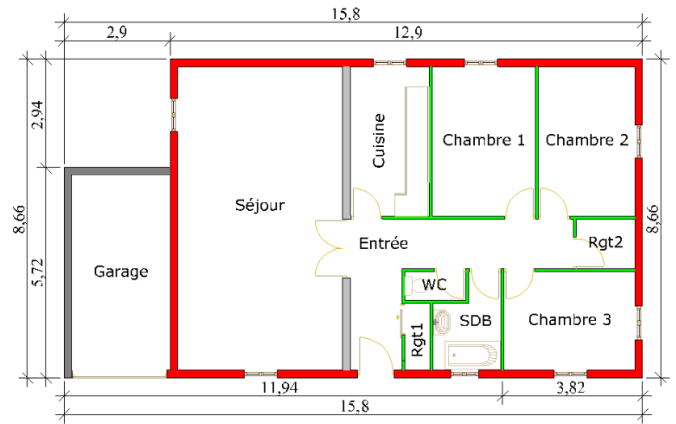


Figure 2: Standard individual house plan (in m)

It has three external walls and one wall with a side facing an unheated garage. The house is covered with a flat roof. For each climate condition, the building can be oriented in order to make its main façade facing the four cardinal directions: North, West, South and East. The solar absorption coefficient of exterior walls has to be taken into account. The Th-BCE 2012 method developed by CSTB [4] is used to simulate the building. The occupancy scenario, the setpoint temperatures for summer and winter, the internal heat gains depending on the occupancy and equipment have been defined according to the Th-BCE 2012 method.

2.3. Insulation applications and systems

Three relevant insulation applications have been studied: wall insulation, floor insulation and flat roof insulation. For each application only one system has been applied, except for wall insulation where Internal Wall Insulation (IWI) and External Wall Insulation (EWI) solutions have been studied. Flat roof is externally insulated and should lead to more severe hygro-thermal solicitations of VIP [12–14]. The sectional drawings of all studied systems are represented on Figure 3.

2.4. Simulated cases

Thermal simulations have been carried out for the 3 climates conditions with two different Mozart houses: one with IWI and the other with EWI. All the cases are summarized in Table 1. The results presented in this part are focused on two cases: IWI for the main façade oriented facing the North in Nancy, and flat roof in Nice.

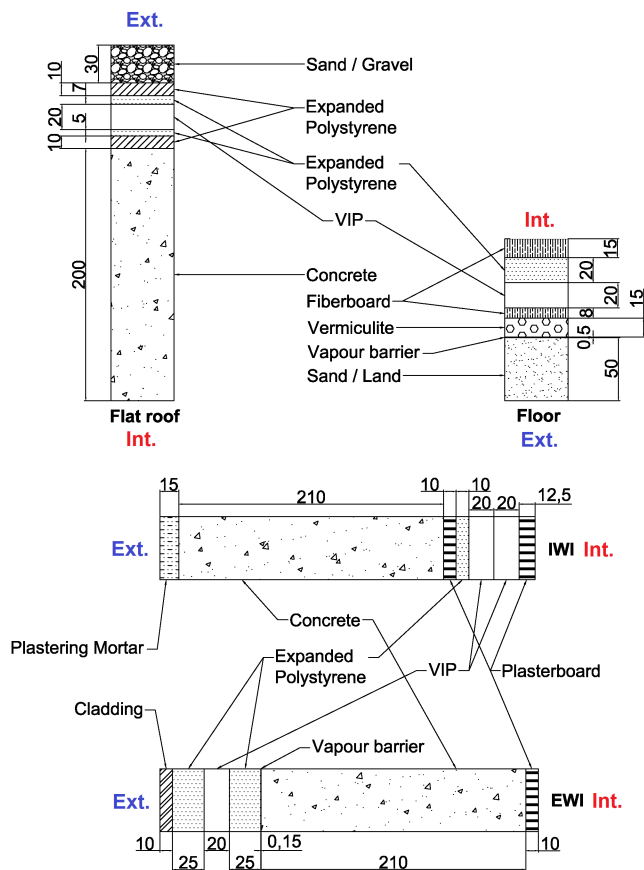


Figure 3: Sectional drawings of the four studied insulation systems (in mm)

Cases	North	East	South	West
Nancy	IWI	IWI	IWI	IWI
	EWI	EWI	EWI	EWI
	Flat roof Floor			
Rennes	IWI	IWI	IWI	IWI
	EWI	EWI	EWI	EWI
	Flat roof Floor			
Nice	IWI	IWI	IWI	IWI
	EWI	EWI	EWI	EWI
	Flat roof Floor			

Table 1: Simulations of the 4 insulation systems in each climate condition to calculate the solicitations at the walls' surface

3. Simulations results

3.1. Temperature and humidity conditions at the walls' surfaces

The Figure 4 shows the internal and external air temperatures evolution, and the temperatures evolution at the

walls' internal and external surface, for the North-oriented IWI in Nancy.

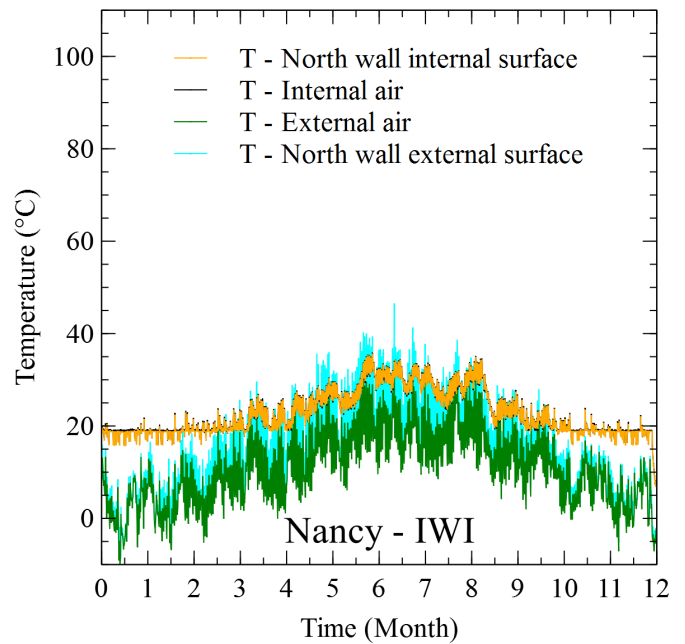


Figure 4: Recording of the temperature changes over 1 year for air (inside and outside) and wall surface (inside and outside), case of a North-oriented IWI in Nancy

The Figure 5 shows the same temperature evolutions but for the flat roof in Nice.

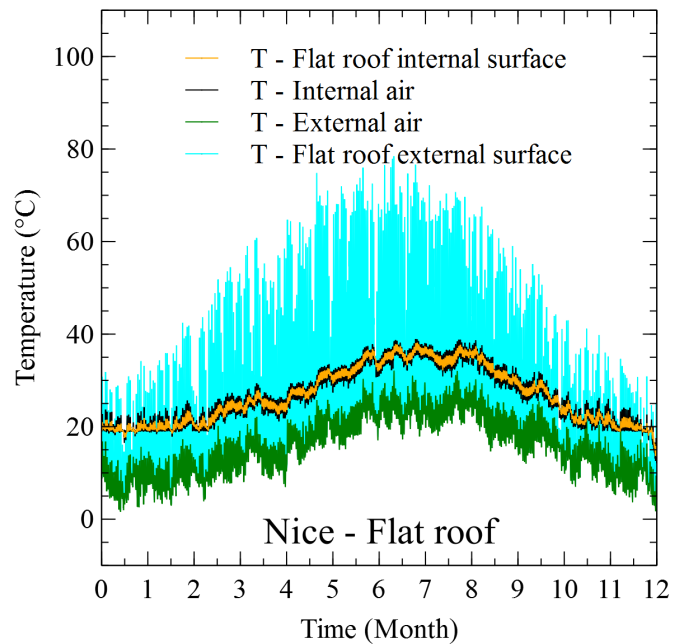


Figure 5: Recording of the temperature changes over 1 year for air (inside and outside) and wall surface (inside and outside), case of a flat roof in Nice

It can be observed that the temperature at the internal walls' surface (orange) is very similar to the internal air temperature (black). In contrast, the temperature at the walls' external surface (light blue) strongly differs to the external air temperature (green). For North-oriented IWI, this difference is significant only in spring and summer while it is very significant for all the year for the flat roof in Nice. For this configuration, the temperature at the walls' external surface exceeds 60 °C during spring and summer days. The temperature peaks can reach very high values up to 80 °C in summer whereas the external air temperature doesn't exceed 35 °C. The impact of radiation exchanges strongly depends on the absorption coefficients, on the climate, on the orientation, on the insulation application and on the systems. In contrast, the temperatures at the internal walls' surface can be reasonably approximated by the internal air temperature.

3.2. Temperature and humidity conditions at the VIPs' surfaces

Figures 6 and 7 show the temperature evolutions at the wall's and the VIPs' surfaces. It can be observed that the temperatures at the internal walls' surface (orange) are close to the temperatures at the internal VIPs' surface (red). For IWI, the values can even be considered as equal. For flat roof, in summer and the temperature at the internal VIPs' surface is about 5 °C higher than the temperature at the internal walls' surface. The temperature at the VIPs' external surface (blue) can be rather high, but is always smaller than the temperature at the walls' external surface (light blue).

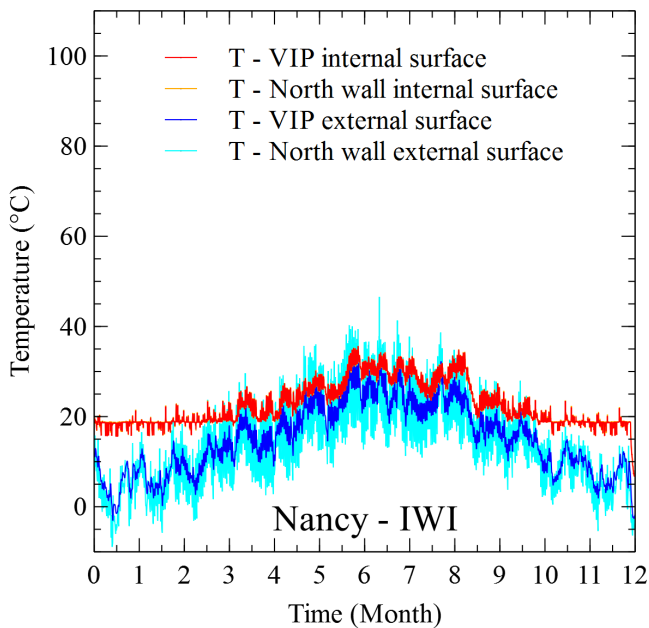


Figure 6: Temperatures evolution over 1 year, at the walls' internal and external surfaces and at the VIPs' internal and external surfaces, for IWI in the North in Nancy

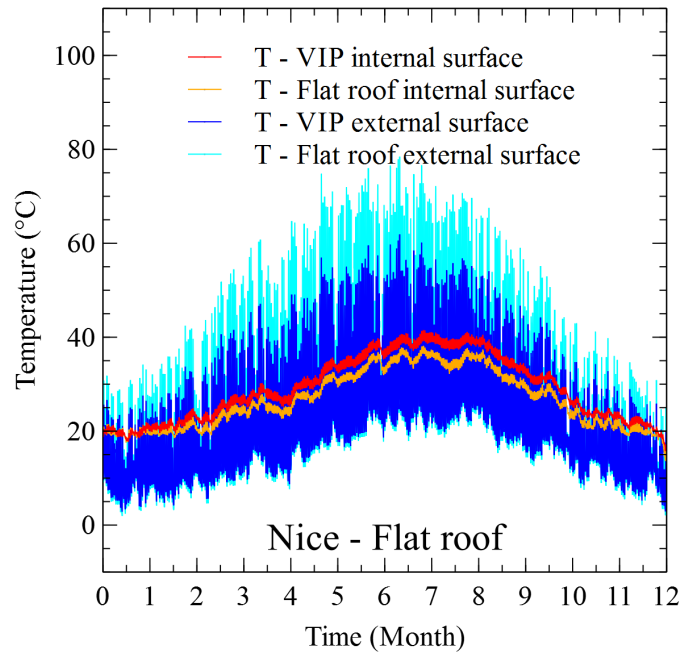


Figure 7: Temperatures evolution over 1 year, at the walls' internal and external surfaces and at the VIPs' internal and external surfaces, for flat roof in Nice

Figures 8 and 9 show the relative humidity at the panel's surfaces. The variations of relative humidity at the VIPs' external surface are always higher than those at the VIPs' internal surface. Relative humidity isn't the most pertinent variable to be studied because it depends on the temperature.

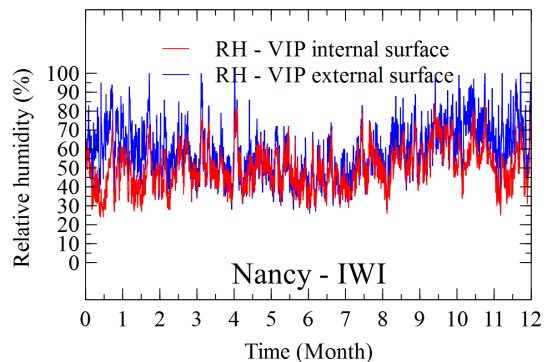


Figure 8: Relative humidities evolution over 1 year, at the VIPs' internal and external surfaces, for IWI in the North in Nancy

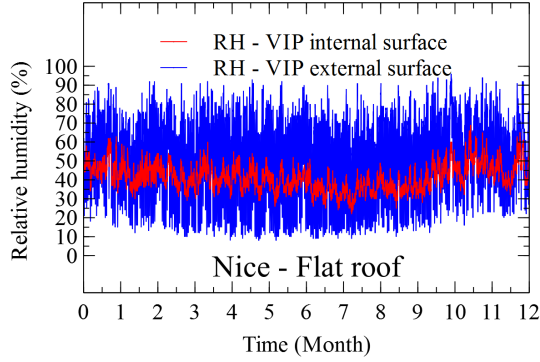


Figure 9: Relative humidities evolution over 1 year, at the VIPs' internal and external surfaces, for flat roof in Nice

Figures 10 and 11 show the water vapour partial pressure at the VIPs' surfaces. Water vapour partial pressures at the VIPs' internal surface are always higher than those at the VIPs' external surface. Pressures fluctuate between 500 Pa and 3500 Pa and are always higher in summer than in winter.

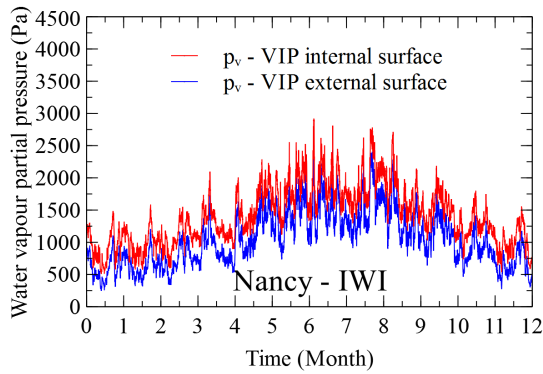


Figure 10: Water vapour partial pressure evolution over 1 year, at the VIPs' internal and external surfaces, for IWI in the North in Nancy

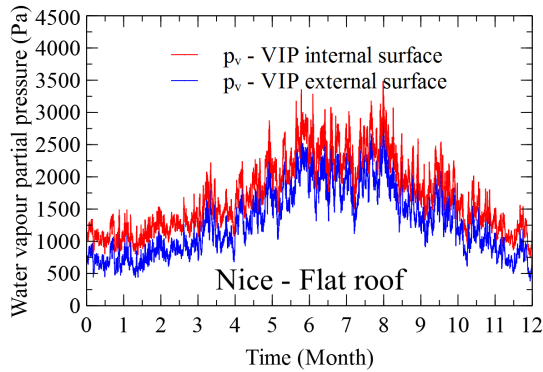


Figure 11: Water vapour partial pressure evolution over 1 year, at the VIPs' internal and external surfaces, for flat roof in Nice

3.3. Thermal conductivity evolution of VIPs with real solicitations in service life

Then, solicitations calculated at the VIPs' surface have been imposed to the dynamic VIP model for all VIP configurations described in paragraph 1.2. The simulations can estimate the thermal conductivity evolution of VIPs for each system, climate condition and orientation. The simulation results are presented on Figures 12, 13, 14 and 15 for VIPs with core material C2 installed in North-oriented IWI and flat roof, in Nancy and Nice.

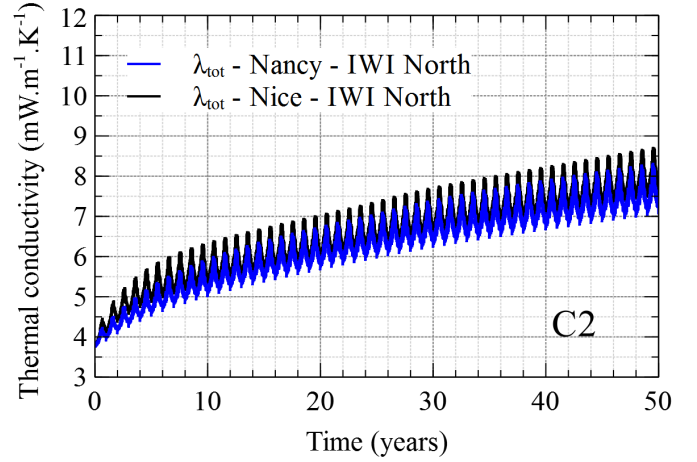


Figure 12: Thermal conductivity evolution over 50 years of VIPs installed in North-oriented IWI in Nancy and Nice, with core material C2

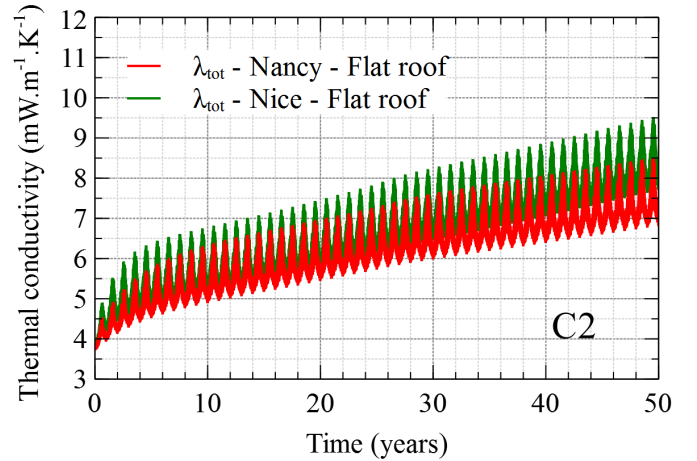


Figure 13: Thermal conductivity evolution over 50 years of VIPs installed in flat roof in Nancy and Nice, with core material C2

The thermal conductivity evolutions for the VIPs installed in IWI and those installed in flat roof are not so different. The average thermal conductivity increases rapidly during the first years. Then, the increase seems to become linear in time and slower than during the beginning of the process.

In all cases, annual variations of the thermal conductivity can be observed. These variations are more important for flat roof than for IWI, and more important at the end of the process than at the beginning. The variations initially range from 0.3 to 0.5 $mW.m^{-1}.K^{-1}$. But after 50 years, the seasonal variation of the thermal conductivity reaches 2 $mW.m^{-1}.K^{-1}$. In order to evaluate the thermal performance of VIPs, it seems to be more judicious to study only the values in autumn and winter. Indeed, it is during these two seasons that building needs to be insulated against the heat losses. For the same insulation application (cf. Figures 14 and 15), the VIPs installed in Nice always have higher thermal conductivities.

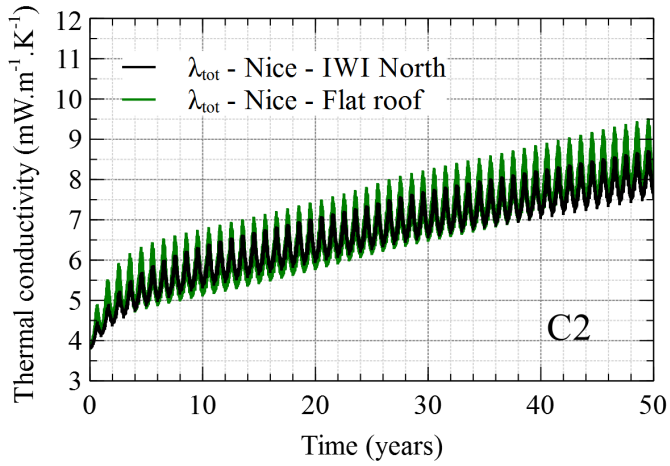


Figure 14: Thermal conductivity evolution over 50 years of VIPs installed in North-oriented IWI and flat roof in Nice, with core material C2

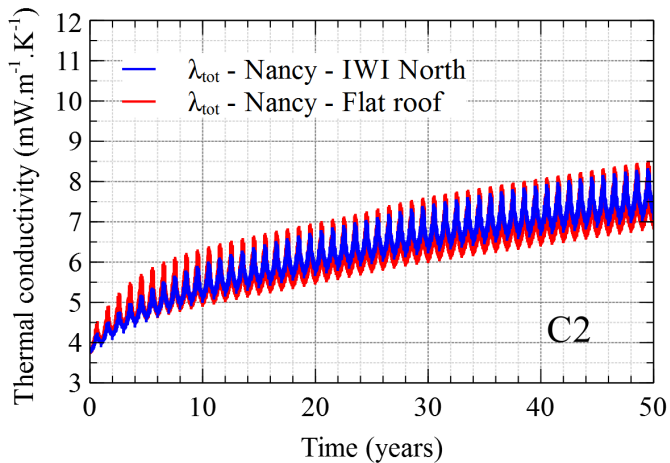


Figure 15: Thermal conductivity evolution over 50 years of VIPs installed in North-oriented IWI and flat roof in Nancy, with core material C2

In Nice (cf. Figure 14), it can be observed the thermal conductivity of VIP installed in the flat roof is higher than the thermal conductivity of VIP installed in IWI. The

larger difference can be seen in summer. In Nancy (cf. Figure 15), summer conductivities for both applications tend to similar values, but in winter conductivity for the flat roof application becomes more and more significantly lower than the winter conductivity for IWI. This can be explained by the Rosseland's effect which induces an increase or a decrease of the radiative contribution. Indeed, temperature in summer at the external surface of VIPs installed in IWI in Nice are strongly lower than those of VIPs installed in flat roof in Nice (cf. Figure 16). Similarly, the temperature in winter at the external surface of VIPs installed in flat roof in Nancy are lower than those of VIPs installed in IWI in Nancy (cf. Figure 17).

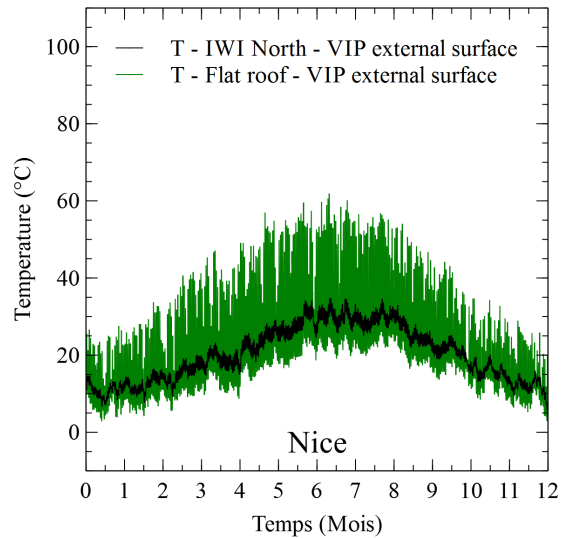


Figure 16: Temperatures evolution over 1 year, at the VIPs' external surface, for North-oriented IWI and flat roof in Nice

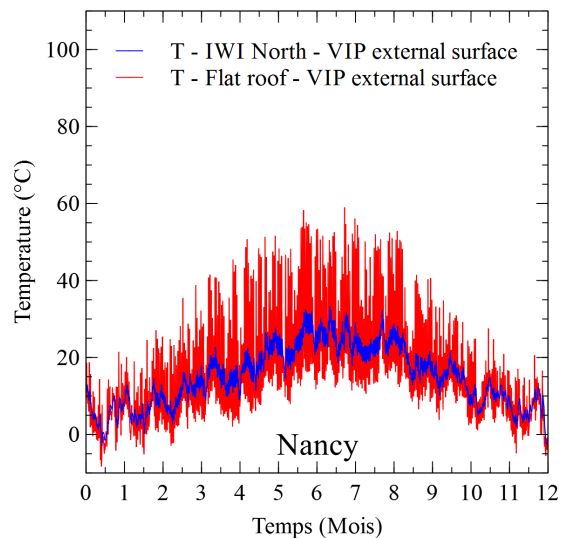


Figure 17: Temperatures evolution over 1 year, at the VIPs' external surface, for North-oriented IWI and flat roof in Nancy

Other simulations have been carried out with the same VIP model and the same configurations, but with different core materials. Two other silica are evaluated: silica S1 and S3. Silica S1 is a hydrophobic fumed silica obtained from the treatment of the hydrophilic fumed silica S2. Silica S3 is a precipitated silica and is much more hydrophilic. The simulation results are presented on Figures 18 and 19 only for VIPs installed in North-oriented IWI in Nancy and in flat roof in Nice.

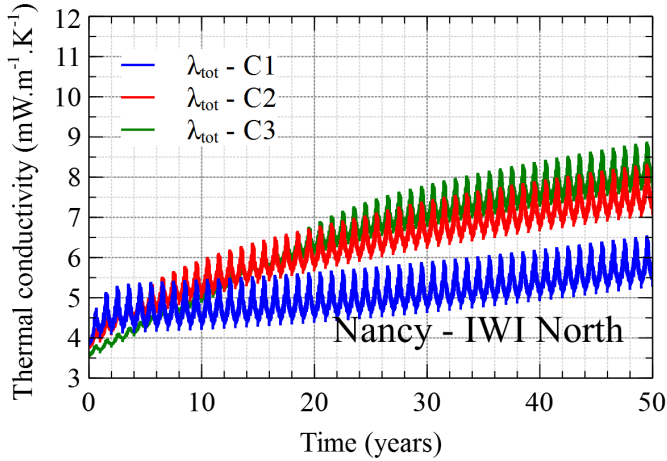


Figure 18: Thermal conductivity evolution over 50 years of VIPs installed in North-oriented IWI in Nancy

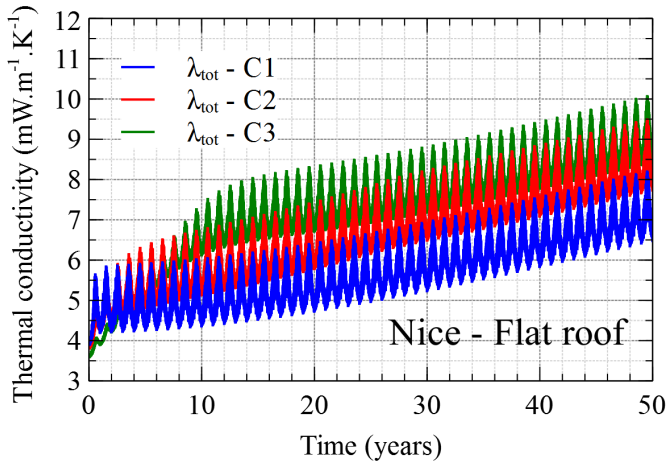


Figure 19: Thermal conductivity evolution over 50 years of VIPs installed in flat roof in Nice

The thermal conductivity evolutions are different compared to those calculated for VIPs with core material C2. For panels with core material C1, the mean thermal conductivity increases very rapidly only during the first two years, then it increases slowly. For panels with core material C3, the mean thermal conductivity increases slowly but during the first 10 or 20 years depending on the application, and becomes higher than for the other silica.

After 50 years, thermal conductivities are between 5.5 and 8.2 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ for VIPs with core material C1, between 7.2 and 9.5 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ for VIPs with core material C2, and between 7.8 and 10 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ for VIPs with core material C3. These increases estimated for realistic solicitations are much lower than those estimated for long-term ageing tests with constant and rather severe conditions [2].

Globally, thermal conductivity increase are relatively moderate whatever the applications, the climate and the core materials. The variation of the thermal conductivity depends on the application, but depends much more on the climate. Overall, thermal conductivity evolution strongly depends on the core material. But, when one configuration of VIP is chosen, the only factor influencing the VIP behaviour is the severity of the climatic solicitations applied to the VIP surfaces.

4. Severity index and performance indicators

All the solicitations of the VIPs surfaces over 1 year can be represented on a diagram “temperature / vapour pressure” (cf. Figure 20). Each point corresponds to one hour where the VIPs surfaces are submitted to the “temperature / vapour pressure” couple.

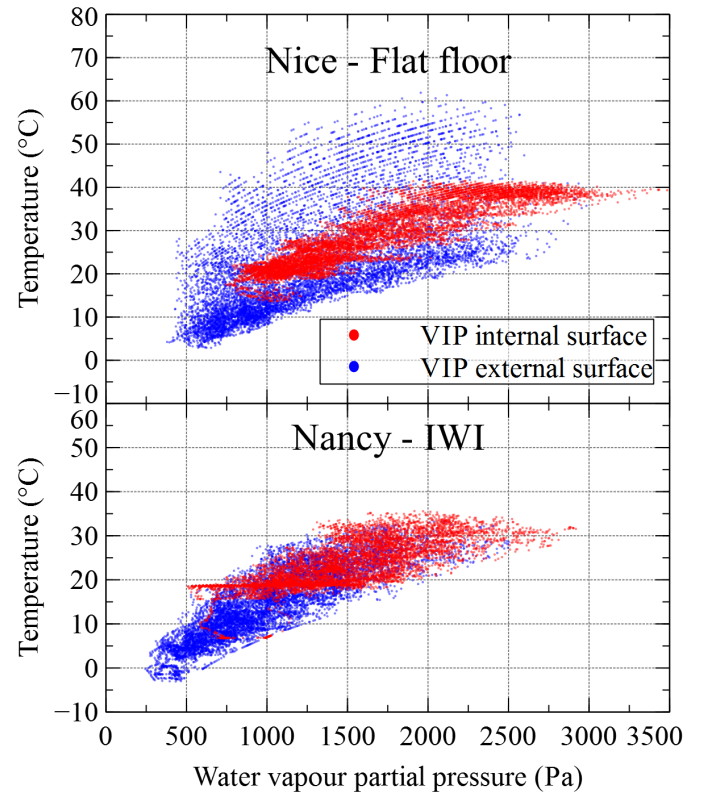


Figure 20: Diagram “temperature / water vapour partial pressure” of all solicitations submitted to VIPs over 1 year, for IWI in the North in Nancy and for flat roof in Nice

It can be observed from the obtained clouds of points that globally when temperature is high, the vapour pressure is high. The highest vapour pressures are obtained at the VIPs' internal surface. For flat roof in Nice, very high temperatures are observed but they don't correspond to extreme humidities. All vapour pressures are lower than 3500 Pa. This is much less than the vapour pressures that are commonly used for short-term accelerated tests. The diagram "temperature / vapour pressure" is interesting because it take into account the coupling effect of the temperature and the humidity, but it doesn't allow to easily quantify the solicitations.

Figures 21 and 22 show the cumulative percentage of hours over 1 year, where VIPs are submitted to temperatures and vapour pressure below a certain value. This representation can be useful to determine the number of hours when VIPs are submitted to high temperatures or humidities, but doesn't take into account the coupling effect of the two solicitations. The continuous curves correspond to the flat roof in Nice and the dotted curves to the IWI in Nancy. The red curves represent the solicitations at the VIPs' internal surface, and the blue curves at the VIPs' external surface.

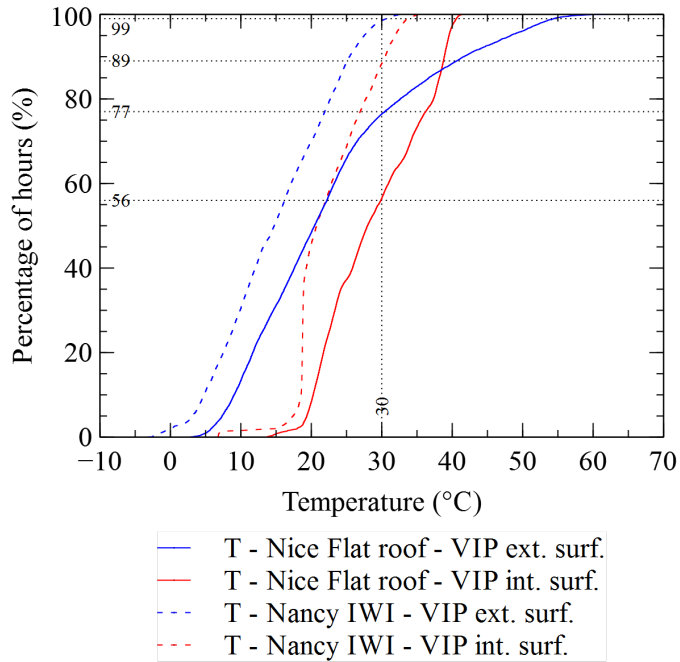


Figure 21: Cumulative percentage of hours where VIPs are submitted to temperatures below a certain value

For flat roof in Nice, VIPs are submitted to temperatures higher than 30 °C and to vapour pressure higher than 1800 Pa during about 40 % of percent of the year. For IWI in Nancy, VIPs are submitted to temperatures higher than 30 °C during less than 10 % of percent of the year, and to water vapour partial pressure higher than 1800 Pa during less than 20 % of percent of the year.

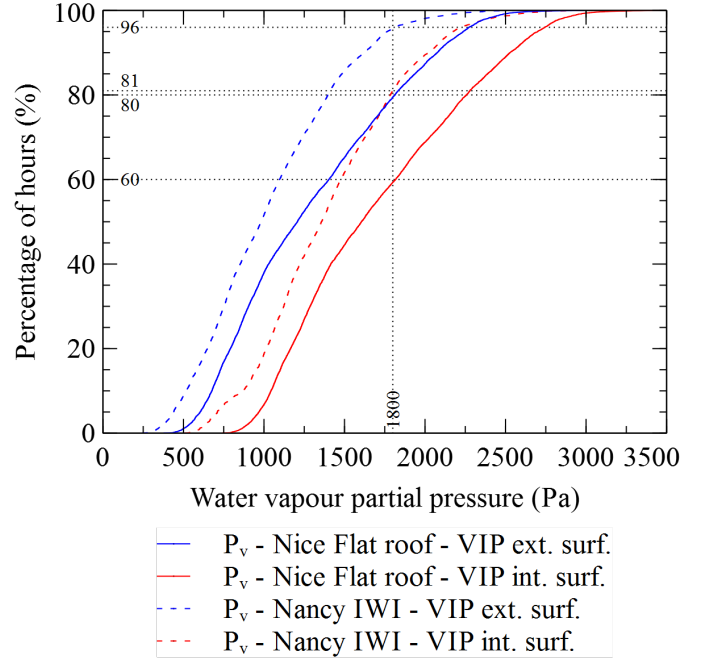


Figure 22: Cumulative percentage of hours where VIPs are submitted to water vapour partial pressures below a certain value

As shown in literature [15–18], the ageing process mostly depends on the water vapour flow which enter into the panel than the dry air flow. High temperatures and external vapour pressures would induce higher water vapour permeances. In addition, Rosseland's effect tends to increases the radiative conductivity. It is needed to have an approach which takes into account the temperature which influences the barrier permeance and at the same time the external vapour pressure. That is why we try to define in the next part of this paper a global methodology for estimating the severity of a given panel configuration.

4.1. Severity index

The aim of the severity index is to determine the severity of solicitations applied to one panel. This index doesn't take into account the impact of the panel constitution. It has been seen in the previous part, that a same climatic solicitation does not involve the same thermal conductivity evolution for various VIP configurations. Especially, the nature of the core material is a major factor to be considered. In this part, we just attempt to define a severity index which would only be dependent on the hygro-thermal solicitation of the VIPs as it has been done by Yrieix and al. [14]. First, a reference solicitation set at 23 °C / 50 % RH ($p_{v,0} = 1404 Pa$) is defined (eq. 3).

$$\Phi_{wv,0} = \Pi_{wv,app,0} \Delta p_{v,0} \quad (3)$$

The calculated index takes into account the temperature which influences the barrier permeance and at the same

time the external vapour pressure. The actual vapour flow entering into the panel can be estimated by the equation 4.

$$\Phi_{wv}(T, p_v) = \Pi_{wv,app}(T) \Delta p_v \quad (4)$$

Thermo-activation of the permeance can be represented by the Arrhenius's law and calculated as a function of the reference permeance at 23 °C (eq. 5).

$$\Pi_{wv}(T) = \Pi_{wv,app,0} e^{-\frac{Q_{II}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \quad (5)$$

The activation energy of water vapour apparent permeance is around 50.5 kJ [8]. The severity index is then calculated as proposed below by the comparison of the actual vapour flow with the flow appearing in reference conditions (eq. 8).

$$SI = \frac{1}{t_b - t_a} \int_{t_a}^{t_b} \frac{\Phi_{wv,app}(T, p_v)}{\Phi_{wv,app,0}} dt \quad (6)$$

$$= \frac{1}{t_b - t_a} \int_{t_a}^{t_b} \frac{\Pi_{wv,app}(T) \Delta p_v}{\Pi_{wv,app,0} \Delta p_{v,0}} dt \quad (7)$$

$$= \frac{1}{t_b - t_a} \int_{t_a}^{t_b} e^{-\frac{Q_{II}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \frac{p_{v,ext} - p_{v,int}}{p_{v,0} - p_{v,int,0}} dt \quad (8)$$

Then all internal vapour pressures are neglected all over the process ($p_{v,int} \approx p_{v,int,0} \approx 0$).

$$SI = \frac{1}{t_b - t_a} \int_{t_a}^{t_b} \frac{p_{v,ext} e^{-\frac{Q_{II}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}}{p_{v,0}} dt \quad (9)$$

When the SI is less than 1, the solicitations are considered as moderated and less severe than standard conditions. Higher SI values indicate more severe solicitations. The severity index values for the floor, IWI and flat roof applications in Nancy and Nice are presented in Table 2.

Climate	Application Orientation	VIPs' internal surface	VIPs' external surface	SI mean value
Nice	Flat roof	1.56	2.27	1.92
	IWI North	1.85	1.00	1.43
	Floor	1.28	1.02	1.15
Nancy	Flat roof	1.29	0.81	1.05
	IWI North	1.12	0.57	0.85
	Floor	0.77	0.59	0.68

Table 2: Severity index values for the floor, IWI and flat roof applications in Nancy and Nice

For all applications, except for the flat roof in Nice, the severity index is higher at the internal surface than at the

external one. This can be explained by the combination of two effects. First, vapour pressure is higher at the internal surface than at the external one (cf. paragraph 3.2). Second, the thermo-activation of the permeance has a lower impact on the flow than the increase of vapour pressure.

In the same climate, the floor insulation is the application which shows the lowest severity indices. In opposite, the flat roof shows the highest indices. For IWI, these indices vary depending on the wall orientation. They are not presented in this paper, but the index for the North-oriented IWI is lower than the index for the East-oriented IWI, which is lower than the index for the South-oriented IWI, which is lower than the index for West-oriented IWI. It can be noted that the flat roof application in Nancy is less severe than the floor or the IWI applications in Nice.

4.2. Performance indicators

In order to evaluate the thermal performance of VIPs, it is necessary to determine indicators with which we can compare different VIPs installed in different applications and climates. Two types of performance indicators are proposed. The first one is the mean thermal conductivity for different periods of time: 10, 20, 30, 40 and 50 years (Table 3). The second type of indicators is the same than the previous one, but calculated only during the heating period which here is supposed to correspond to the autumn and winter seasons (Table 4).

Figure 23 shows the relation between the severity indices and the mean thermal conductivity over 50 years.

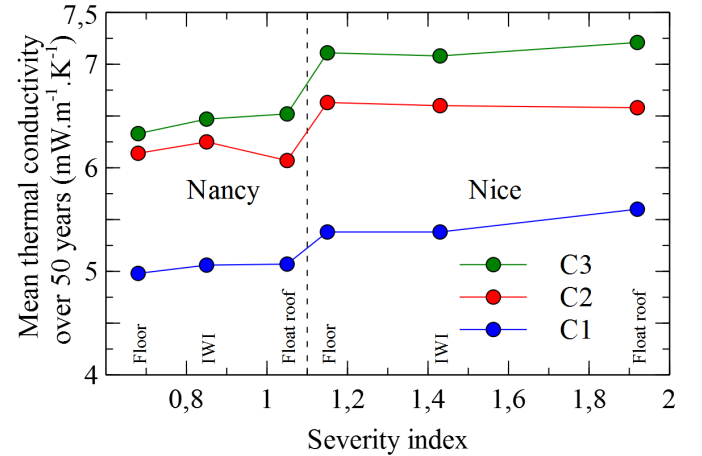


Figure 23: Relation between the severity indices and the mean thermal conductivity over 50 years of VIPs with core material C1, C2 and C3, installed in floor, IWI in North and flat roof applications, in Nancy and Nice

It can be observed that the mean thermal conductivity $\bar{\lambda}$ over 50 years doesn't depend that much on the applications, but depends more on the climate and even more on the silica. From an application to another, average

Climate	Application Orientation	$\bar{\lambda}_{10}$	$\bar{\lambda}_{20}$	$\bar{\lambda}_{30}$	$\bar{\lambda}_{40}$	$\bar{\lambda}_{50}$
C3 Nice	Flat roof	5.20	6.05	6.50	6.87	7.21
	IWI North	4.80	5.74	6.32	6.73	7.08
	Floor	4.79	5.73	6.32	6.75	7.11
C3 Nancy	Flat roof	4.51	5.28	5.82	6.20	6.52
	IWI North	4.34	5.04	5.64	6.10	6.47
	Floor	4.28	4.94	5.51	5.96	6.33
C2 Nice	Flat roof	5.13	5.52	5.89	6.24	6.58
	IWI North	5.11	5.59	5.97	6.30	6.60
	Floor	5.10	5.59	5.98	6.32	6.63
C2 Nancy	Flat roof	4.80	5.20	5.52	5.81	6.07
	IWI North	4.76	5.26	5.65	5.97	6.25
	Floor	4.69	5.18	5.55	5.87	6.14
C1 Nice	Flat roof	4.73	4.88	5.08	5.32	5.60
	IWI North	4.75	4.87	5.01	5.19	5.38
	Floor	4.74	4.86	5.00	5.18	5.38
C1 Nancy	Flat roof	4.52	4.62	4.75	4.90	5.07
	IWI North	4.59	4.69	4.80	4.92	5.06
	Floor	4.54	4.63	4.74	4.85	4.98

Table 3: Performance indicators from the mean thermal conductivity of VIPs calculated at different time: 10, 20, 30, 40 and 50 years

thermal conductivity can change by $0.4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at most; from a climate to another, by $0.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; and from a silica to another, by $1.6 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. In addition, severity index of 1.10 seems to be the threshold beyond which the thermal performance is more degraded for all silica. The mean thermal conductivities $\bar{\lambda}$ calculated only over the heating period lead to the same conclusions. Their values are just a little bit lower (difference lower than $0.3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Whatever the chosen performance indicator, VIPs with core material C1 have the best long-term thermal performance, and VIPs with core material C3 have the worst one. Nevertheless, in short-term (during the first 10 years) and for moderated solicitations, VIPs with core material C3 have a slightly lower mean thermal conductivity. The influence of the solicitations on the thermal conductivity evolution is very dependent on the core material. Then the severity index proposed in this paper can't be used alone to predict the long-term VIPs thermal performance.

5. Conclusion and outlooks

The methodology presented in this paper allows the calculation of the long-term thermal performance of VIPs

Climate	Application Orientation	$\bar{\lambda}'_{10}$	$\bar{\lambda}'_{20}$	$\bar{\lambda}'_{30}$	$\bar{\lambda}'_{40}$	$\bar{\lambda}'_{50}$
C3 Nice	Flat roof	5.10	5.89	6.31	6.66	7.00
	IWI North	4.74	5.63	6.18	6.57	6.91
	Floor	4.74	5.63	6.19	6.60	6.95
C3 Nancy	Flat roof	4.44	5.18	5.69	6.05	6.35
	IWI North	4.29	4.98	5.55	5.98	6.34
	Floor	4.23	4.87	5.43	5.86	6.21
C2 Nice	Flat roof	4.92	5.29	5.66	6.00	6.34
	IWI North	4.95	5.41	5.77	6.09	6.39
	Floor	4.95	5.42	5.80	6.13	6.43
C2 Nancy	Flat roof	4.64	5.02	5.34	5.61	5.87
	IWI North	4.65	5.12	5.49	5.80	6.07
	Floor	4.58	5.04	5.40	5.71	5.97
C1 Nice	Flat roof	4.49	4.63	4.83	5.08	5.35
	IWI North	4.53	4.64	4.79	4.96	5.16
	Floor	4.53	4.65	4.79	4.97	5.17
C1 Nancy	Flat roof	4.31	4.41	4.53	4.68	4.85
	IWI North	4.40	4.50	4.60	4.72	4.86
	Floor	4.36	4.45	4.55	4.66	4.79

Table 4: Performance indicators from the mean thermal conductivity of VIPs calculated only during the heating period, at different time: 10, 20, 30, 40 and 50 years

when they are installed in various insulation applications and climates. The results have shown that temperatures and humidities at the both (internal and external) VIPs' surfaces can differ considerably according to applications and climates. A severity index, which takes into account both temperature and humidity conditions, has been proposed. This index cannot be used alone to predict the long-term thermal performance of VIPs, but can characterize the actual severity of a given application.

Two types of performance indicators are proposed to calculate the mean thermal performance of VIPs over different periods of time. The mean thermal conductivity calculated only over the heating period is slightly lower but not that different to the conductivity calculated over the entire year. After all, the long-term performance mainly depends on the VIP core material. VIPs with a hydrophobic core material have a better long-term thermal performance than those with hydrophilic core material. The mean thermal conductivity over 50 years of VIPs installed in building insulation applications is between 4.8 and $7.2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Finally, the real solicitations at the VIPs' surfaces are rather moderated and less severe than the solicitations commonly used during short-term accelerated ageing tests.

These solicitations lead to mean thermal conductivities which depend on the VIPs configurations, climates and insulation applications, and the worst values are around $7 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Today, this value is generally considered as the mean thermal conductivity whatever the VIPs, whereas VIPs with hydrophobic silica have the best mean thermal conductivities (between 5 and $5.6 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

All the results presented in this paper are based on a dynamic VIP model which take into account the ageing process of the core material, but not that of the envelope. The permeances have been considered only dependent on the temperature but they are not degraded. But as shown by several authors [19], the envelope is ageing depending on the solicitations. In addition, actual hygro-thermal software used to model walls generally don't take into account the water vapour sorption isotherm variations, and this tends to limit the vapour pressure variation. The modelling tools could be modified in order to improve the results.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the collaborators of the project EMMA-PIV (n° ANR 12-VBDU-0004-01) that includes this research, et also the National Research Agency (ANR) for his financial support.

References

- [1] M. Erb, H. Simmler, S. Brunner, U. Heinemann, H. Schwab, K. Kumaran, P. Mukhopadhyaya, D. Quénard, H. Sallée, K. Noller, E. Küçükpinar-Niarchos, C. Stramm, M. T. H. Cauberg, Vacuum insulation panels - study on vip-components and panels for service life - prediction of vip in building applications (subtask a), Tech. Rep. September 2005, HiPTI - High Performance Thermal Insulation - IEA/ECBCS Annex 39 (2005).
- [2] A. Batard, T. Duforestel, L. Flandin, B. Yrieix, Modelling of long-term hygro-thermal behaviour of vacuum insulation panels, Energy and Buildings.
- [3] G. Plessis, A. Kaemmerlen, A. Lindsay, Buildsyspro: a modelica library for modelling buildings and energy systems, in: Modelica Conference, 2014.
- [4] CSTB, Méthode de calcul Th-BCE 2012, Tech. rep. (2012).
- [5] J. Lamoulié, C. Pompeo, G. Garnier, Etude hygrothermique de l'influence de plusieurs paramètres dans des parois à ossatures bois, Tech. rep., CSTB (2012).
- [6] EDF, I. Rupp, C. Peniguel, Syrthès, version 4.3 (2015).
- [7] S. Brunner, B. Yrieix, E. Pons, Evaluation of vips after mild artificial aging during 10 years: focus on the core behavior, in: IVIS 2015, Nanjing (China), 2015.
- [8] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, E. Planes, Permeation of water vapor through high performance laminates for vips and physical characterization of sorption and diffusion phenomena, Energy and Buildings 85 (2015) 604–616. doi:10.1016/j.enbuild.2014.08.032.
- [9] B. Flaconneche, J. Martin, M. H. Klopffer, Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly (vinylidene fluoride), Oil & Gas Science and Technology 56 (3) (2001) 261–278. doi:10.2516/ogst:2001023.
- [10] H. Schwab, U. Heinemann, A. Beck, H.-P. Ebert, , J. Fricke, Permeation of different gases through foils used as envelopes for vacuum insulation panels, Journal of Thermal Envelope and Building Science 28 (4) (2005) 293–317. doi:10.1177/1097196305051791.
- [11] M. Bouquerel, T. Duforestel, D. Baillis, G. Rusaouen, Mass transfer modeling in gas barrier envelopes for vacuum insulation panels: A review, Energy and Buildings 55 (2012) 903–920. doi:10.1016/j.enbuild.2012.09.004.
- [12] S. Brunner, H. Simmler, In situ performance assessment of vacuum insulation panels in a flat roof construction, Vacuum 82 (7) (2008) 700–707. doi:10.1016/j.vacuum.2007.10.016.
- [13] S. Brunner, K. G. Wakili, Hints for an additional aging factor regarding the thermal performance of vacuum insulation panels with pyrogenic silica core, Vacuum 100 (2014) 4–6. doi:10.1016/j.vacuum.2013.07.033.
- [14] B. Yrieix, B. Morel, E. Pons, Vip service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing, Energy and Buildings 85 (2014) 1–26. doi:10.1016/j.enbuild.2014.07.035.
- [15] E. Wegger, B. P. Jelle, E. Sveipe, S. Grynning, A. Gustavsen, J. V. Thue, Accelerated ageing of vacuum insulation panels (vips), in: Proceedings of the Renewable Energy Research Conference 2010, Trondheim, Norway, 2010.
- [16] E. Wegger, B. Jelle, E. Sveipe, S. Grynning, R. Baetens, J. V. Thue, Effect of ageing on service life of vacuum insulation panels, Building Enclosure Science & Technology (BEST 2 – 2010) (2010) 6–7.
- [17] B. Morel, L. Autissier, D. Autissier, D. Lemordant, B. Yrieix, D. Quenard, Pyrogenic silica ageing under humid atmosphere, Powder Technology 190 (1-2) (2009) 225–229. doi:10.1016/j.powtec.2008.04.049.
- [18] A. Batard, E. Planes, T. Duforestel, L. Flandin, B. Yrieix, Water vapour permeation through high barrier materials : numerical simulation and comparison to experiments, Journal of Materials Science.
- [19] G. Garnier, S. Marouani, B. Yrieix, C. Pompeo, M. Chauvois, L. Flandin, Y. Brechet, Interest and durability of multilayers: From model films to complex films, Polymers for Advanced Technologies 22 (6) (2011) 847–856. doi:10.1002/pat.1587.

Chapitre VI

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux engagés dans le cadre de ce doctorat avaient pour principal objectif d'améliorer notre compréhension du comportement thermique à long terme des PIV dans l'optique de promouvoir leur développement sur le marché de la super-isolation des bâtiments. Les principaux freins au développement de cette technologie sont d'une part son coût, et d'autre part, la méconnaissance de son vieillissement lorsqu'elle est destinée à l'isolation des bâtiments. Les trois axes de recherches ont été menés afin de répondre aux interrogations que soulevait la problématique du vieillissement des PIV.

VI.1 Mécanismes de diffusion à travers les complexes barrières des PIV

Tout d'abord, une étude a été réalisée sur les mécanismes de diffusion des gaz à travers les complexes barrières des PIV. En effet, l'entrée des gaz dans un PIV qui entraîne une diminution de sa performance thermique, est directement reliée à la performance barrière de son enveloppe. La modélisation détaillée des complexes barrières a permis d'identifier et de quantifier l'influence de la qualité de leur métallisation sur leur perméance. Les modèles ont permis de valider certains résultats observés expérimentalement. Le phénomène de diffusion de Knudsen à travers les défauts des couches de métallisation a été mis en évidence grâce aux modèles développés et à leur confrontation avec les mesures et observations expérimentales.

Cependant, la validation des modèles n'a pas pu être faite car certains phénomènes physiques n'ont pas encore été totalement identifiés pour pouvoir expliquer entièrement les mécanismes de diffusion. Les modèles surestiment les valeurs de la perméance à la vapeur d'eau des films. Cependant, ils ont contribué à la mise en évidence de plusieurs hypothèses qui pourraient bien expliquer l'écart constaté entre les modèles et les mesures. Les deux pistes les plus probables seraient premièrement, l'existence d'un mécanisme d'interaction physique entre les molécules de vapeur d'eau et la couche de dépôt d'aluminium, et deuxièmement, l'existence d'un phénomène de couplage entre les perméances à la vapeur d'eau et à l'air sec.

La surestimation systématique des perméances modélisées avec la physique classique des transferts, montre qu'un phénomène nous échappe. L'interaction entre les molécules de vapeur d'eau et l'aluminium au niveau des défauts de métallisation serait une piste intéressante qui n'a pas pu être poussée plus en avant dans le cadre de cette thèse. La bibliographie suggère parfois l'hypothèse d'une diffusion de la vapeur d'eau à travers les joints de grains de la couche de métallisation. Nos simulations montrent clairement que s'il y a diffusion entre les joints de grains, celle-ci ne peut se dérouler qu'en régime de Knudsen et avec interaction avec l'aluminium. Là aussi, une diffusion entre les joints de grains sans interaction avec l'aluminium entraînerait des perméances qui sont voisines de celles des films non métallisés.

La seconde piste, qui concerne le couplage entre les perméances à la vapeur d'eau et à l'air sec, repose sur des mesures de perméances réalisées en mélange de gaz. Celles-ci ont montré que la perméance à la vapeur d'eau diminuait lorsque la pression d'air sec augmentait, et réciproquement dans une moindre mesure. Les mesures de perméances étant en général réalisées en gaz pur, cette pratique tendrait à surestimer les valeurs des perméances mesurées pour les films supports de métallisation, et donc pour les complexes barrières.

Bien entendu, il est possible que ces deux effets se combinent. Il reste donc quelques mystères au sujet du comportement des films de polymères métallisés. Ces sujets mériteraient d'être examinés spécifiquement à l'avenir afin de mieux comprendre les relations complexes entre la micro-structure des films et leurs perméances aux gaz.

VI.2 Comportement hygrothermique et vieillissement des PIV

Les travaux à l'échelle du panneau ont permis de modéliser le comportement thermique et hygrique à long terme des PIV. Le comportement thermique est classiquement représenté par le modèle à flux parallèle qui représente chacune des contributions aux transferts de chaleur dans les PIV. Les caractéristiques géométriques, physiques et chimiques des panneaux ont été prises en compte afin de représenter le plus justement possible leurs propriétés.

Une étude de sensibilité du modèle a montré que dans des conditions modérées, la conductivité thermique moyenne des PIV sur 50 ans est principalement déterminée par sa porosité et la perméance à l'air sec de son enveloppe. Dans des conditions plus chaudes et plus humides, celle-ci est davantage déterminée par la taille des pores du matériau de cœur que par les caractéristiques d'adsorption de la vapeur d'eau dans le matériau de cœur.

Les simulations sur 50 ans en conditions constantes en température et humidité montrent que : pour des conditions très peu sévères (20 °C et 40 % HR), la conductivité thermique évolue de 4 à 6 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ quel que soit le matériau de cœur du PIV ; pour des conditions très sévères (70 °C et 90 % HR), la conductivité thermique évolue de 4 à 18 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour les PIV à matériau de cœur hydrophobe, et de 4 à 34 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour les PIV à matériau de cœur très hydrophile. Les résultats ont permis d'identifier les avantages et inconvénients des différents types de matériau de cœur à base de silice. Les silices les plus hydrophiles sont thermiquement plus favorables à très court terme (maximum 10 à 20 ans dans le cas de sollicitations faibles ou modérées), mais à long terme ce sont les silices les plus hydrophobes qui deviennent les plus favorables quelles que soient les conditions de sollicitations. Plus les conditions sont sévères, plus les silices hydrophobes deviennent favorables. L'analyse des différentes contributions thermiques a permis de mieux quantifier la part de chacune d'entre elles. A l'état neuf, le mode de transfert de chaleur par conduction solide représente environ 60 % du transfert total, tandis que les transferts par rayonnement et le pont thermique de l'enveloppe représentent à part égal les 40 % restants. Au fil du temps, la contribution gazeuse et celle due à l'adsorption de la vapeur d'eau par la silice augmentent pour atteindre à elles deux, 40 % de la conductivité thermique totale (au bout de 50 ans, à 20 °C et 90 % HR). La répartition de ces 40 % dans chacune des deux contributions dépend de l'hydrophilie de la silice.

Le modèle numérique de PIV a été développé dans l'optique de prendre en considération le vieillissement du panneau dans son comportement thermique. Pour cela, la modification du matériau de cœur au fil du temps a été prise en compte par le biais de l'évolution de son isotherme de sorption à la vapeur d'eau. Les simulations montrent que les courbes d'évolution de la conductivité thermique des PIV avec prise en compte du vieillissement de la silice, sont significativement différentes des courbes sans prise en compte du vieillissement. Cependant s'il faut choisir, une silice complètement vieillie tout au long de la durée de la simulation donne des résultats plus réalistes qu'une silice toujours considérée comme neuve. L'une des principales améliorations possibles serait d'introduire le mécanisme d'évolution de la silice.

Une autre amélioration du modèle serait de prendre également en compte le vieillissement de l'enveloppe. Les perméances de celle-ci, en plus d'être thermo-activées, semblent évoluer dans le temps en fonction des sollicitations, mais le ou les mécanisme(s) permettant d'expliquer ce phénomène reste(nt) encore à déterminer.

La validation du modèle dynamique de PIV a été réalisée sur un cas de vieillissement de PIV stockés pendant 10 ans dans des conditions modérées de sollicitations. Les valeurs de la conductivité thermique, de la masse et de la pression totale internes des PIV données par le modèle prenant en compte le vieillissement du matériau de cœur, se sont révélées très proches des valeurs mesurées.

Une comparaison du modèle dynamique développé dans cette thèse a été faite avec le modèle traditionnel linéaire, communément utilisé par de nombreux auteurs. Sur la base des simulations réalisées sur 25 et 50 ans, on s'aperçoit que les deux modèles donnent des résultats plus ou moins différents selon les conditions de sollicitations. Dans des conditions plutôt sèches, les deux modèles montrent une évolution relativement linéaire de la conductivité thermique. Cependant, le modèle dynamique est plus juste lorsqu'on observe l'évolution de la masse et de la pression totale interne. Le modèle linéaire surestime la pression totale interne et sous-estime la teneur en eau massique. Ces deux effets se compensent et expliquent pourquoi le modèle linéaire donne tout de même une estimation proche de la conductivité thermique mesurée. Par contre, dans des conditions plutôt humides, alors que le modèle dynamique montre un amortissement de l'augmentation de la conductivité thermique des PIV, le modèle linéaire la surestime très fortement. Une estimation de la performance thermique moyenne à long terme basée sur le modèle linéaire, est donc défavorable au développement des PIV. Plus les sollicitations sont sévères, plus le modèle linéaire est pessimiste. Le modèle dynamique s'avère être plus adapté pour obtenir des prévisions plus précises et réalistes.

L'analyse des résultats obtenus grâce au modèle dynamique permet d'entrevoir une nouvelle approche concernant les critères de normalisation des PIV. En effet, on peut constater qu'un critère basé seulement sur une mesure de la conductivité thermique d'un PIV à l'état neuf, ne peut en aucun cas prédire son évolution ni préjuger de sa performance moyenne à long terme. D'autant plus que des PIV ayant la même conductivité thermique initiale mais pas les mêmes caractéristiques, peuvent évoluer de façons très différentes. Une vision plus orientée vers un ensemble de critères, basés sur la caractérisation des propriétés physiques des matériaux constituant les PIV (enveloppe et matériau de cœur), associée à la modélisation tenant compte de l'usage réel des PIV dans le bâtiment et des sollicitations, serait plus adaptée et pertinente dans le but d'assurer une performance moyenne minimale à long terme.

VI.3 Performance thermique moyenne à long terme des PIV

Les quelques mesures des sollicitations réalisées in situ sur des PIV installés dans différents chantiers, montrent que les températures et humidités subies par les panneaux en œuvre sont loin d'être constantes et différent de celles utilisées lors des essais en conditions constantes. Une méthode a été proposée afin de déterminer par la modélisation, la performance thermique moyenne à long terme des PIV, lorsqu'ils sont soumis aux réelles conditions de sollicitation.

Des simulations ont été réalisées afin de calculer les sollicitations aux surfaces des parois isolées, puis celles aux surfaces des PIV. 4 cas applications d'isolation dans le bâtiment (isolation d'un mur par l'intérieur et par l'extérieur, isolation d'un plancher bas et isolation d'une toiture terrasse) et 3 climats français (zone climatique H1 à Nancy, H2 à Rennes et H3 à Nice) ont été étudiés. Les températures et humidités calculées aux surfaces des PIV ont ensuite été imposées aux conditions limites du modèle dynamique de PIV développé dans le cadre de cette thèse. Les résultats de ces simulations ont permis d'obtenir les courbes d'évolution de la conductivité thermique des PIV et ainsi de déterminer leur performance moyenne sur 50 ans.

Concernant les sollicitations calculées aux surfaces des PIV, on peut retenir qu'elles restent relativement modérées. Les plages de températures varient selon les applications et les climats, mais se situent toujours entre $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les pressions partielles de vapeur d'eau se situent entre 500 Pa et 3500 Pa et les valeurs maximales ne correspondant généralement pas aux plus fortes températures.

Un critère de sévérité a été proposé afin d'essayer de relier la sévérité des sollicitations à la performance à long terme des PIV. Le critère de sévérité proposé étant basé seulement sur l'analyse des sollicitations, il n'est pas adapté à l'étude de l'impact de la sévérité sur une configuration donnée de panneau. On constate en effet que l'impact de la sévérité des sollicitations est très dépendante des caractéristiques des PIV. En effet, par exemple : le flux de vapeur d'eau qui entre dans un PIV dépend du gradient de la pression partielle de vapeur d'eau ; ce gradient dépend certes de l'humidité extérieure, mais également de la pression de vapeur à l'intérieur du panneau qui évolue fortement dans le temps et de façon très différente selon les propriétés du matériau de cœur. Afin de relier correctement un critère de sévérité à la performance d'un PIV, le calcul de sévérité d'une sollicitation ne peut donc se faire sans prendre en compte le comportement du panneau.

Les valeurs de la conductivité thermique moyenne des PIV étudiés sur 50 ans se situent entre 4,7 et $7,3\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Sur la période, les conductivités instantanées varient entre 3,5 et $10\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les PIV ayant les matériaux de cœur les plus hydrophobes possèdent les meilleures performances avec une conductivité qui n'excède pas $5,6\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, tandis que les PIV avec les matériaux de cœur les plus hydrophiles sont les moins performants. La valeur de conductivité moyenne de $7\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est très couramment utilisée dans les études thermiques des bâtiments. On peut constater que cette vision correspond au pire cas évalué dans cette thèse et peut donc être considérée comme pessimiste. La variabilité saisonnière de la conductivité thermique des PIV est également une bonne nouvelle puisque celle-ci diminue lors des saisons froides, là où a priori le besoin d'isolation est le plus fort. La conductivité thermique moyenne des PIV calculée seulement sur les périodes de chauffage (automne et hiver), donne des valeurs plus faibles d'environ $0,2\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

L'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse, démontre que le vieillissement à long terme des PIV peut s'accompagner d'une haute performance isolante du moment que celui-ci ne subit pas de dégradation précipitée et accidentelle. Les résultats permettent de conforter la pertinence de l'utilisation des PIV pour l'isolation thermique des bâtiments. Le choix des différents types de PIV peut se faire selon l'application souhaitée. On pourra notamment privilégier les PIV avec un matériau de cœur hydrophobe dans le cas des applications susceptibles d'induire des sollicitations plus sévères. Mais toutes les solutions étudiées donnent des niveaux de performances très bons, en tout cas meilleurs que ceux qui étaient initialement attendus et, faute de mieux, admis par les filiales de conception. Cela laisse des portes ouvertes vers un usage très large des PIV pour toutes les applications d'isolation dans le bâtiment. Des précautions pourraient toutefois être prises pour certaines applications non étudiées dans cette thèse, comme par exemple celle d'une isolation sous toiture qui mérite une étude. Une perspective de démocratisation des PIV peut être envisagée, avec la possibilité de réaliser des matériaux de cœur et des complexes barrières moins coûteux, tout en conservant un bon niveau de performance. Enfin, cette thèse a permis de créer une base d'outils et de méthodes qui peuvent à l'avenir aider à explorer par la modélisation, une infinité de solutions possibles de PIV. Cette base d'outils et de méthodes pourra contribuer à la mise au point des méthodes d'évaluation pour la normalisation et certification des PIV.

Bibliographie

- [1] ABRAHAM, B., SALAGNAC, J.-L., FONTAN, J., QUENARD, D., GILLIOT, S., AND POMPÉO, C. Transferts d'humidité à travers les parois - Évaluer les risques de condensation. Tech. rep., CSTB, 2009.
- [2] ADEME. Chiffres clés du bâtiment 2013. Tech. rep., Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 2013.
- [3] ALAUX, C. Perméance des ultra barrières pour panneaux isolants sous vide. Tech. rep., EDF, 2010.
- [4] BLAHOVEC, J., AND YANNIOTIS, S. GAB generalized equation for sorption phenomena. *Food and Bioprocess Technology* 1, 1 (2008), 82–90.
- [5] BOUQUEREL, M. *Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2012.
- [6] BOUQUEREL, M., DUFORESTEL, T., BAILLIS, D., AND RUSAOUEN, G. Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas - a review. *Energy and Buildings* 54 (2012), 320–336.
- [7] BOURRET, F., FORT, C., AND DUFFA, C. Conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone : mesures par méthode flash et interprétation. *Revue Générale de Thermique* 36 (1997), 510–519.
- [8] BP. Statistical review of world energy 2016. Tech. rep., BP, 2016.
- [9] BRUNNER, S., AND SIMMLER, H. Service life prediction for vacuum insulation panels (vip). In *Proceedings of the CISBAT 2003 Conference* (Lausanne, Switzerland, 2003), EPFL.
- [10] CAPS, R., AND FRICKE, J. Thermal conductivity of opacified powder filler materials for vacuum insulations. *International Journal of Thermophysics* 21, 2 (2000), 445–452.
- [11] DOARÉ, G. *Revue Habitat Naturel - Hors-série n°10 : Isolation*. 2011.
- [12] DOMBROVSKY, L., LALLICH, S., ENGUEHARD, F., AND BAILLIS, D. An effect of "scattering by absorption" observed in near-infrared properties of nanoporous silica. *Journal of Applied Physics* 107, 8 (2010), 83106.
- [13] ENGUEHARD, F. Multi-scale modeling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials. *International Journal of Thermophysics* 28, 5 (2007), 1693–1717.
- [14] ERB, M., SIMMLER, H., BRUNNER, S., HEINEMANN, U., SCHWAB, H., KUMARAN, K., MUKHOPADHYAYA, P., QUÉNARD, D., SALLÉE, H., NOLLER, K., KÜCÜKPINAR-NIARCHOS, E., STRAMM, C., AND CAUBERG, M. T. H. Vacuum insulation panels - study on vip-components and panels for service life - prediction of vip in building applications (subtask a). Tech. Rep. September 2005, HiPTI - High Performance Thermal Insulation - IEA/ECBCS Annex 39, 2005.
- [15] FAHLTEICH, J., FAHLAND, M., SCHÖNBERGER, W., AND SCHILLER, N. Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films* 517, 10 (2009), 3075–3080.
- [16] FICK, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik* 170, 1 (1855), 59–86.

- [17] FLACONNECHE, B., MARTIN, J., AND KLOPFER, M. H. Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly (vinylidene fluoride). *Oil & Gas Science and Technology* 56, 3 (2001), 261–278.
- [18] FLORY, P. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [19] FOURIER, J. *Théorie analytique de la chaleur*. Chez Firmin Didot, père et fils, 1822.
- [20] FRICKE, J., HÉMMER, E., MORPER, H.-J., AND SCHEUERPFUG, P. Thermal properties of silica aerogels. *Revue de Physique Appliquée* 24, 4 (1989), C487—C497.
- [21] FRICKE, J., SCHWAB, H., AND HEINEMANN, U. Vacuum insulation panels - exciting thermal properties and most challenging applications. *International Journal of Thermophysics* 27, 4 (2006), 1123–1139.
- [22] GARNIER, G., MAROUANI, S., YRIEIX, B., POMPEO, C., CHAUVOIS, M., FLANDIN, L., AND BRECHET, Y. Interest and durability of multilayers : From model films to complex films. *Polymers for Advanced Technologies* 22, 6 (2011), 847–856.
- [23] GARNIER, G., QUENARD, D., YRIEIX, B., CHAUVOIS, M., FLANDIN, L., AND BRÉCHET, Y. Optimization, design, and durability of vacuum insulation panels. 1–8.
- [24] GARNIER, G., YRIEIX, B., BRECHET, Y., AND FLANDIN, L. Influence of structural feature of aluminum coatings on mechanical and water barrier properties of metallized pet films. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 5 (2010), 3110–3119.
- [25] HANIKA, M. *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien*. PhD thesis, 2004.
- [26] HANIKA, M., LANGOWSKI, H. C., MOOSHEIMER, U., AND PEUKERT, W. Inorganic layers on polymeric films—influence of defects and morphology on barrier properties. *Chemical Engineering & Technology* 26, 5 (2003), 605–614.
- [27] HARTMANN, D. L., KLEIN TANK, A. M. G., RUSTICUCCI, M., ALEXANDER, L. V., BRONNIMANN, S., CHARABI, Y., DENTENER, F. J., DLUGOKENCKY, E. J., EASTERLING, D. R., KAPLAN, A., SODEN, B. J., THORNE, P. W., WILD, M., AND ZHAI, P. *Observations : Atmosphere and Surface*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- [28] HEINEMANN, U. Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated' insulations. *International Journal of Thermophysics* 29, 2 (2008), 735–749.
- [29] HEINEMANN, U., CAPS, R., AND FRICKE, J. Radiation-conduction interaction : An investigation on silica aerogels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 39, 10 (1996), 2115–2130.
- [30] HENRY, B. M., ERLAT, A. G., MCGUIGAN, A., GROVENOR, C. R. M., BRIGGS, G. A. D., TSUKAHARA, Y., MIYAMOTO, T., NOGUCHI, N., AND NIJIMA, T. Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates. *Thin Solid Films* 382 (2001), 194–201.
- [31] IEA. Key world energy statistics 2016. Tech. rep., International Energy Agency, 2016.
- [32] ISLAM, M. A., AND BUSCHATZ, H. Gas permeation through a glassy polymer membrane : Chemical potential gradient or dual mobility mode? *Chemical Engineering Science* 57, 11 (2002), 2089–2099.
- [33] KAGANER, M. G. Thermal insulation in cryogenic engineering. *Israel program for scientific translations, Jerusalem* (1969).
- [34] KAMIUTO, K. Combined conductive and radiative heat transfer through evacuated silica aerogel layers. *International Journal of Solar Energy* 9, 1 (1990), 23–33.
- [35] KANEHASHI, S., AND NAGAI, K. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *Journal of Membrane Science* 253, 1-2 (2005), 117–138.

- [36] KLOPFER, M. H., AND FLACONNECHE, B. Transport properdines of gases in polymers : Bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology* 56, 3 (may 2001), 223–244.
- [37] KWON, J. S., JANG, C. H., JUNG, H., AND SONG, T. H. Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 23-24 (2009), 5525–5532.
- [38] KWON, J. S., JANG, C. H., JUNG, H., AND SONG, T. H. Vacuum maintenance in vacuum insulation panels exemplified with a staggered beam vip. *Energy and Buildings* 42, 5 (2010), 590–597.
- [39] LALLICH, S. *Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [40] LALLICH, S., ENGUEHARD, F., AND BAILLIS, D. Radiative properties of silica nanoporous matrices. *International Journal of Thermophysics* 29, 4 (2008), 1395–1407.
- [41] LALLICH, S., ENGUEHARD, F., AND BAILLIS, D. Experimental determination and modeling of the radiative properties of silica nanoporous matrices. *Journal of Heat Transfer* 131, 8 (2009), 082701.
- [42] LANGOWSKI, H. C. *Permeation of Gases and Condensable Substances through Monolayer and Multilayer Structures*. 2008.
- [43] LEWICKI, P. P. The applicability of the gab model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science & Technology* 32, 6 (1997), 553–557.
- [44] LIN, W. H., AND CHUNG, T. S. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6fda-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science* 186, 2 (2001), 183–193.
- [45] MAROULIS, Z., TSAMI, E., MARINOS-KOURIS, D., AND SARAVACOS, G. Application of the gab model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering* 7, 1 (1988), 63 – 78.
- [46] MOREL, B. Modifications of a pyrogenic silica exposed to moist air. 1–18.
- [47] MUKHOPADHYAYA, P., KUMARAN, K., LACKEY, J., NORMANDIN, N., AND VAN REENEN, D. 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, 2005).
- [48] MUSGRAVE, D. S. Finite element analysis used to model vip barrier film performance. In *Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium* (Duebendorf / Zurich, Switzerland, 2005), EMPA.
- [49] NAKAYAMA, H., AND OGAWA, S. Advanced thin-film processes for gas-barrier films. *CMC Publication Co.* (2011).
- [50] NÖRENBERG, H., HOSHI, S., AND KONDO, T. Measurement of water vapor permeation in the range of e-3 and e-5 g/m²/day for applications in flexible electronics. Tech. Rep. 1, 2008.
- [51] OLIVA, J.-P., AND COURGEY, S. *L'Isolation Thermique Ecologique*. 2001.
- [52] ONU. World population prospects : The 2015 revision. Tech. rep., United Nations, New York, 2015.
- [53] PONS, E., YRIEIX, B., HEYMANS, L., DUBELLEY, F., AND PLANES, E. Permeation of water vapor through high performance laminates for vips and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energy and Buildings* 85 (2015), 604–616.
- [54] PRINS, W., AND HERMANS, J. J. Theory of permeation through metal coated polymer films. *The Journal of Physical Chemistry* 63, 5 (1959), 716–720.
- [55] QUÉNARD, D., AND SALLÉE, H. Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation micro-nano porous materials for high performance. *2nd International Symposium on NANO-TECHNOLOGY in CONSTRUCTION* (2005), 0–10.

- [56] R. COQUARD, D. Q. Modeling of heat transfer in nanoporous silica - influence of moisture. *8th International Vacuum Insulation Symposium 2007* (2007), 1–13.
- [57] RETTELBACH, T., SÄUBERLICH, J., KORDER, S., AND FRICKE, J. Thermal conductivity of silica aerogel powders at temperatures from 10 to 275 k. *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995), 278–284.
- [58] ROBERTS, A. P., HENRY, B. M., SUTTON, A. P., GROVENOR, C. R. M., BRIGGS, G. A. D., MIYAMOTO, T., KANO, M., TSUKAHARA, Y., AND YANAKA, M. Gas permeation in silicon-oxide/polymer (siox/pet) barrier films : Role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. *Journal of Membrane Science* 208, 1-2 (2002), 75–88.
- [59] ROCHAIS, D., DOMINGUES, G., AND ENGUEHARD, F. Numerical simulation of thermal conduction and diffusion through nanoporous superinsulating materials. In *Proceedings of the 17th European Conference on Thermophysical Properties* (Bratislava, Slovak Republic, 2005).
- [60] SAINT-JOURS, Y., AND MARTIN, A. *Revue La Maison Ecologique N°49*. 2009.
- [61] SCHRENK, W. J., AND ALFRED, T. J. Some physical properties of multilayered films. *Polymer Engineering & Science* 9, 6 (1969), 393–399.
- [62] SCHWAB, H., HEINEMANN, U., BECK, A., EBERT, H.-P., , AND FRICKE, J. Dependence of thermal conductivity on water content in vacuum insulation panels with fumed silica kernels. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 28, 4 (2005), 319–326.
- [63] SCHWAB, H., HEINEMANN, U., BECK, A., EBERT, H.-P., , AND FRICKE, J. Permeation of different gases through foils used as envelopes for vacuum insulation panels. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 28, 4 (2005), 293–317.
- [64] SCHWAB, H., HEINEMANN, U., BECK, A., EBERT, H.-P., , AND FRICKE, J. Prediction of service life for vacuum insulation panels with fumed silica kernel and foil cover. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* 28, 4 (2005), 357–374.
- [65] SIMMLER, H., AND BRUNNER, S. Aging and service life of vip in buildings. In *Proceedings of the 7th International Vacuum Insulation Symposium* (Duebendorf / Zurich, Switzerland, 2005), EMPA.
- [66] SIMMLER, H., AND BRUNNER, S. Vacuum insulation panels for building application : Basic properties, aging mechanisms and service life. *Energy and Buildings* 37, 11 SPEC. ISS. (2005), 1122–1131.
- [67] SOES. Chiffres clés de l'énergie 2015. Tech. rep., Service de l'Observation et des Statistiques, 2015.
- [68] SPAGNOL, S., LARTIGUE, B., TROMBE, A., AND FLORENCE, D. Experimental investigation on the thermal conductivity of silica aerogels by a guarded thin-film-heater method. *Journal of Heat Transfer* 131, 7 (2009), 074501.1—074501.4.
- [69] SPAGNOL, S., LARTIGUE, B., TROMBE, A., AND GIBIAT, V. Thermal modeling of two-dimensional periodic fractal patterns, an application to nanoporous media. *EPL (Europhysics Letters)* 78 (2007), 46005.
- [70] TENPIERIK, M. J. *Vacuum insulation panels applied in building constructions*. PhD thesis, Delft University of Technology, 2009.
- [71] TENPIERIK, M. J., AND CAUBERG, H. Analytical models for calculating thermal bridge effects caused by thin high barrier envelopes around vacuum insulation panels. *Journal of Building Physics* 30, 3 (2007), 185–215.
- [72] TENPIERIK, M. J., AND CAUBERG, H. Simplified analytical models for service life prediction of a vacuum insulation panel. In *Proceedings of the 8th International Vacuum Insulation Symposium* (Würzburg, Germany, 2007).
- [73] THORSELL, T. I. A hybrid model for diffusion through barrier films with multiple coatings. *Journal of Building Physics* 34, 4 (2011), 351–381.

- [74] VIETH, W. R., AND AMINI, M. A. *Generalized Dual Sorption Theory*. Springer US, Boston, MA, 1974, pp. 49–61.
- [75] WIJMANS, J. G., AND BAKER, R. W. The solution-diffusion model : a review. *Journal of Membrane Science* 107, 1-2 (1995), 1–21.
- [76] WILD, M., FOLINI, D., SCHÄR, C., LOEB, N., DUTTON, E. G., AND KÖNIG-LANGLO, G. The global energy balance from a surface perspective. *Climate Dynamics* 40, 11 (2013), 3107–3134.
- [77] YRIEIX, B., MOREL, B., AND PONS, E. Vip service life assessment : Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energy and Buildings* 85 (2014), 1–26.
- [78] ZENG, S. Q., HUNT, A., AND GREIF, R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel. *Journal of Heat Transfer* 117, 4 (1995), 1055–1058.
- [79] ZENG, S. Q., HUNT, A., AND GREIF, R. Transport properties of gas in silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995), 264–270.

