

# Modélisation des transferts thermiques dans les PIV – Synthèse bibliographique

## 2.1 Transferts thermiques dans les PIV

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

L'approche utilisée pour cette caractérisation est la recherche d'une conductivité thermique totale apparente  $\lambda_{app}$ , dans la direction perpendiculaire au plan du panneau. Cette grandeur dépend des matériaux utilisés et de la fabrication du panneau, que l'on peut regrouper sous le terme de "type" du panneau, mais aussi de sa géométrie externe : surface  $A$  et épaisseur  $d$ . Soit un PIV donné soumis à un gradient thermique  $\Delta T$ , et transmettant un flux thermique total  $\Phi_{tot}$ . Cette conductivité thermique totale apparente est telle qu'un panneau fait d'un matériau homogène fictif de conductivité  $\lambda_{app}$  et de même géométrie, soumis à un même gradient de température, transmettrait le même flux thermique. Soit d'après la loi de Fourier :

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

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

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

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

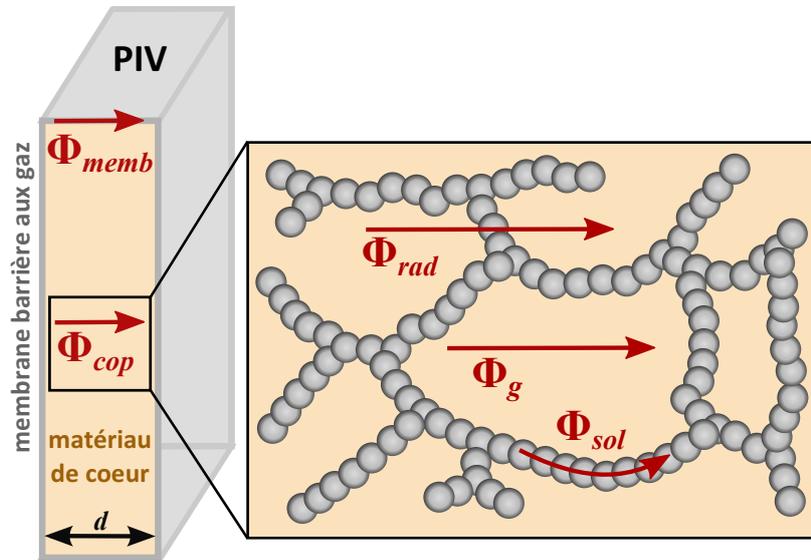


FIGURE 2.1 – Modèle à flux parallèles : les différentes contributions

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

### 2.2.1 Description du matériau de cœur

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

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

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

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

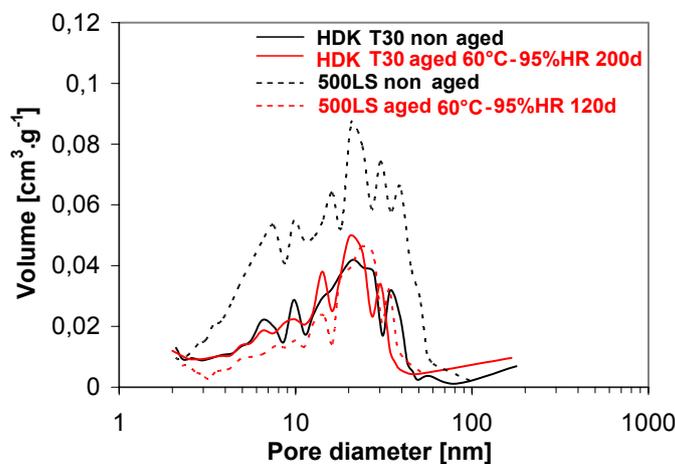


FIGURE 2.2 – Distribution des tailles de pore d’une poudre de silice pyrogénée (Wacker HDK T30) et d’une poudre de silice précipitée (Sipernat 500LS) [20]

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

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

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

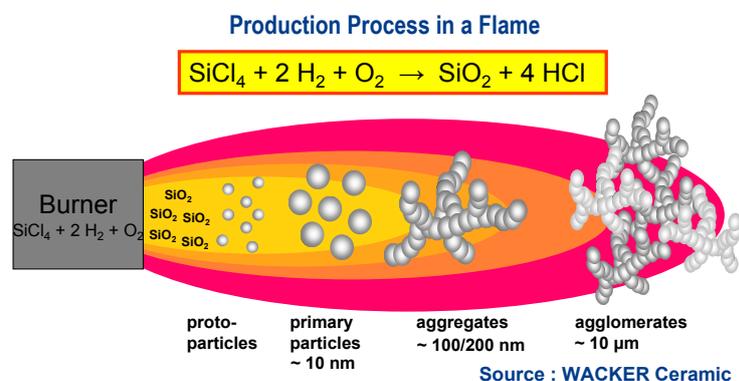
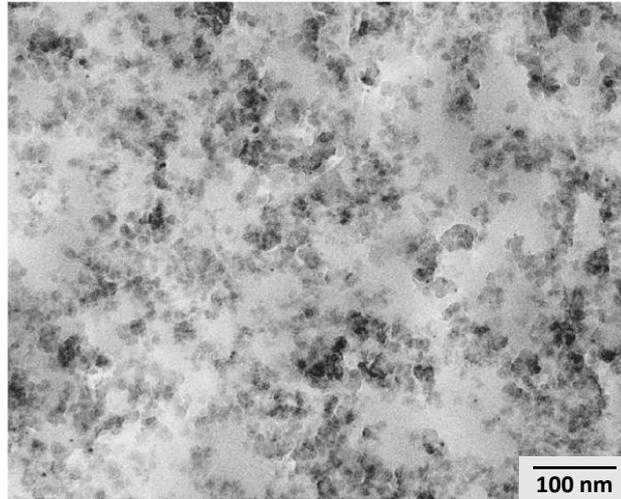


FIGURE 2.3 – Process de production d'une poudre de silice pyrogénée [22]

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

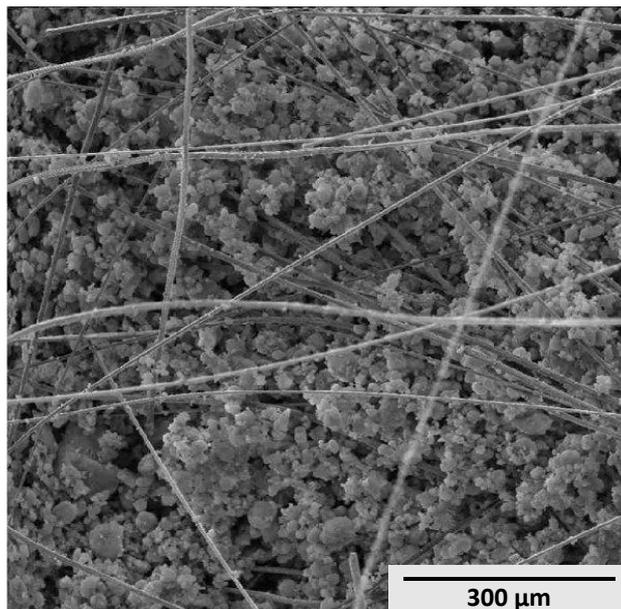
1. Des particules micrométriques, utilisées comme opacifiants, afin de diminuer le transfert radiatif de la matrice de silice (voir Figure 2.4b)
2. Des fibres micrométriques, qui assurent un renfort mécanique au PIV (voir Figure 2.4c)



(a) Photographie TEM : silice pyrogénée (microstructure)



(b) Photographie TEM : silice pyrogénée avec opacifiants



(c) Photographie SEM : silice pyrogénée avec fibres

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

## 2.2.2 Modèle à flux parallèles

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

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

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

## 2.2.3 Transfert radiatif

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

### 2.2.3.1 Approximation de Rosseland

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

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

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

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

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

## 2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

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

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

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

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

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

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

### 2.2.3.2 Approximation de Rayleigh pour la diffusion

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

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

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

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

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

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

### 2.2.3.3 Solution de Mie des équations de Maxwell

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

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

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

où  $a_k$  et  $b_k$  sont les coefficients de Mie, qui s'écrivent à partir des fonctions complexes de Ricatti-Bessel  $\Psi_k$  et  $\zeta_k$  :

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

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

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

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

où les astérisques correspondent à des grandeurs complexes conjuguées.

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

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

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

où  $\beta_\lambda$  et  $\omega_\lambda$  sont le coefficient d'extinction et l'albedo réels, et  $g_\lambda$  est le facteur d'asymétrie pour la diffusion.

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

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

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

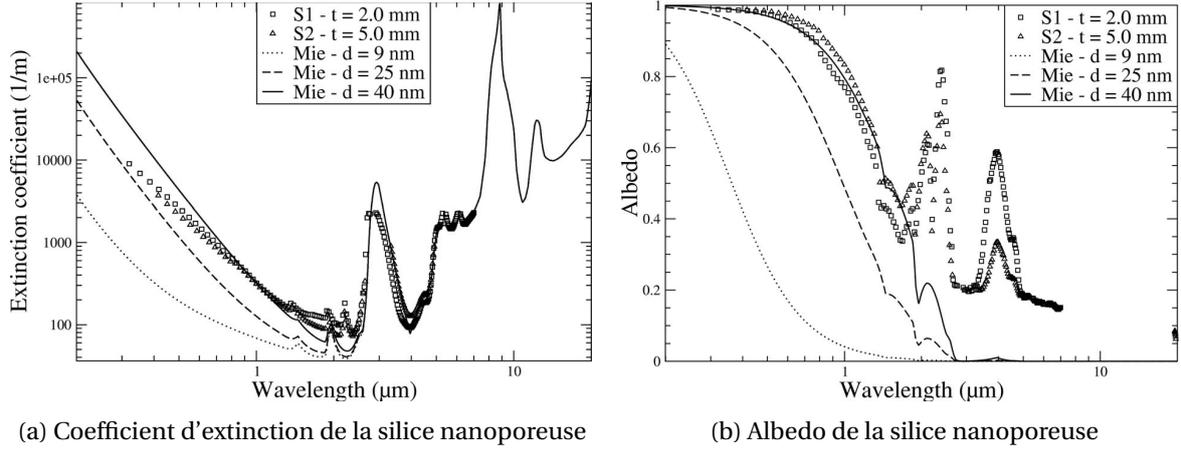


FIGURE 2.5 – Comparaison des spectres mesurés des propriétés radiatives (symboles) avec les spectres obtenus par la solution de Mie (lignes continues et pointillées) pour la silice pyrogénée Wacker HDK-T30 [21, 23, 41]

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

### 2.2.3.4 Modèle simplifié de microsphères creuses dans le domaine visible

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

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

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

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

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

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

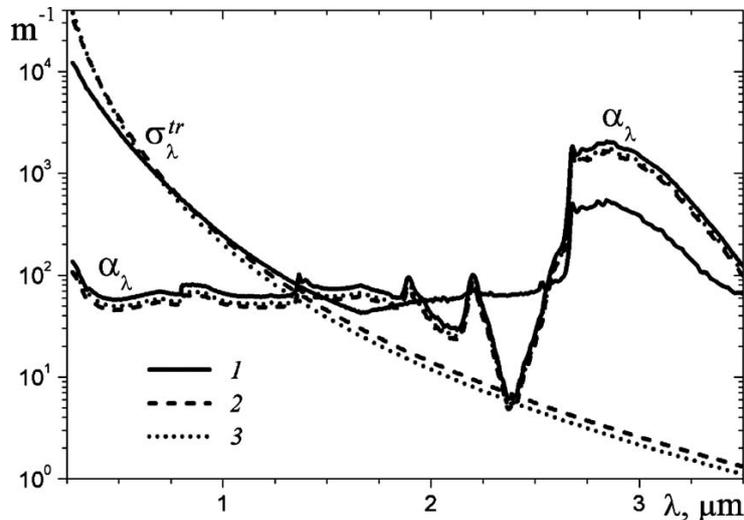


FIGURE 2.6 – Spectres du coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  et du coefficient de diffusion pour le transport  $\sigma_\lambda^{tr}$  d'une poudre de silice pyrogénée, à partir (1) de données expérimentales, (2) d'un modèle détaillé des agrégats de nanoparticules basé sur l'approximation DDA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

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

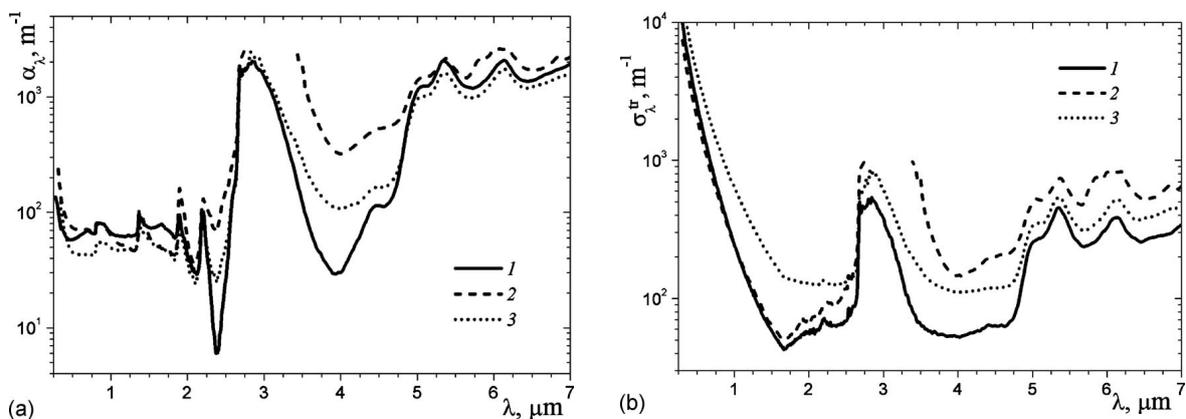


FIGURE 2.7 – Spectres expérimentaux (a) du coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  et (b) du coefficient de diffusion pour le transport  $\sigma_\lambda^{tr}$  de trois échantillons de poudre de silice pyrogénée : (1) Wacker HDK-T30, (2) Aerosil COK84, (3) Cab-O-Sil EH5 [42]

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

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

### 2.2.3.6 Transfert radiatif – Synthèse

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

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

## 2.2.4 Transfert conductif dans la matrice solide sèche

### 2.2.4.1 Modèle de diffusion de phonons dans un aérogel monolithique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les fourchettes des valeurs usuelles pour les propriétés de la silice compacte sont résumées dans le Tableau 2.3. La densité de la silice nanoporeuse dépend de la fabrication, et plus particulièrement de la pression appliquée lors du compactage pour les silices granulaires. Gross et Fricke [43] ont mesuré la relation entre vitesse du son et densité de l'aérogel. Pour une masse volumique entre 50 et 300 kg/m<sup>3</sup>, les vitesses sont entre 140 et 340 m/s, ce qui donne une conductivité solide entre 0,8 et 12 mW/(m·K).

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

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

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

### 2.2.4.2 Aérogel granulaire

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

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

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

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

b. n.c. = noir de carbone

c. contributions conjointes du transfert radiatif et du transfert conductif

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

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

### 2.2.4.3 Modélisation empirique

Scheuerpflug *et al.* [25, 26] ont mesuré la conductivité solide  $\lambda_{sol}(T)$  de quatre échantillons d'aérogel de silice monolithique ayant une masse volumique entre 71 et 262 kg/m<sup>3</sup>, à des températures allant de 100 à 330 K. Un système de plaques gardées cryogéniques sous vide a été utilisé pour les mesures. La conductivité solide a été obtenue en déduisant la contribution radiative de la conductivité totale mesurée sous vide. Pour le calcul du transfert radiatif, l'approximation de Rosseland a été utilisée avec un coefficient d'extinction pour le transport  $E(T)$  déduit de la mesure du spectre de  $\beta_{\lambda}^{TR}$ . Les auteurs ont constaté que la dépendance en température des aérogels est la même que celle de la silice vitreuse pour ces quatre échantillons. Cette dépendance en température de  $\lambda_{sol}$  est ainsi exprimée :

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

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

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

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

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

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

On peut introduire le coefficient  $r'$  :

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

Ce qui aboutit à l'équation :

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.4.4 Modèle de Kamiuto

Kamiuto [45] propose la formulation suivante :

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

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

### 2.2.4.5 Description géométrique et résolution du problème de conduction thermique

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

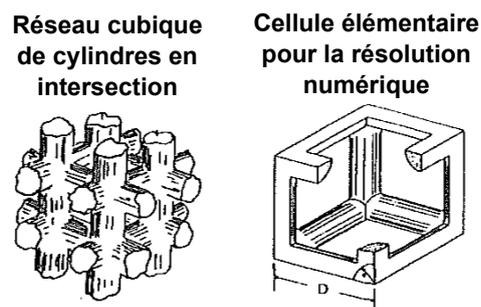


FIGURE 2.8 – Géométrie 3D : réseau cubique de cylindres en intersection, utilisé pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Zeng *et al.* [46]

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

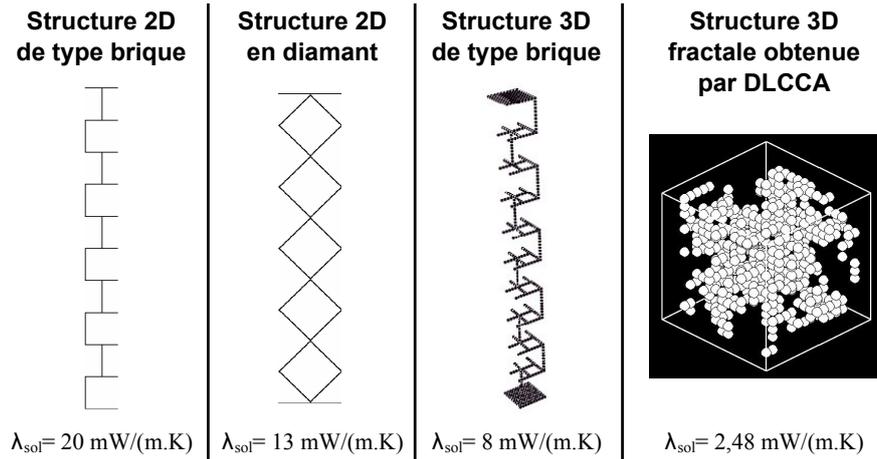


FIGURE 2.9 – Géométries utilisées pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Rochais *et al.* [47]

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

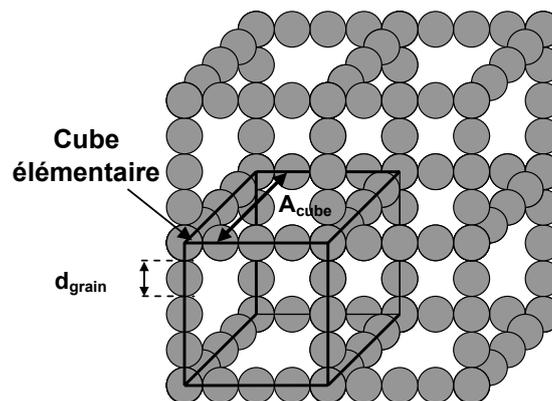


FIGURE 2.10 – Géométrie 3D : réseau cubique de chaînes de sphère, utilisé pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Coquard et Quénard [39]

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

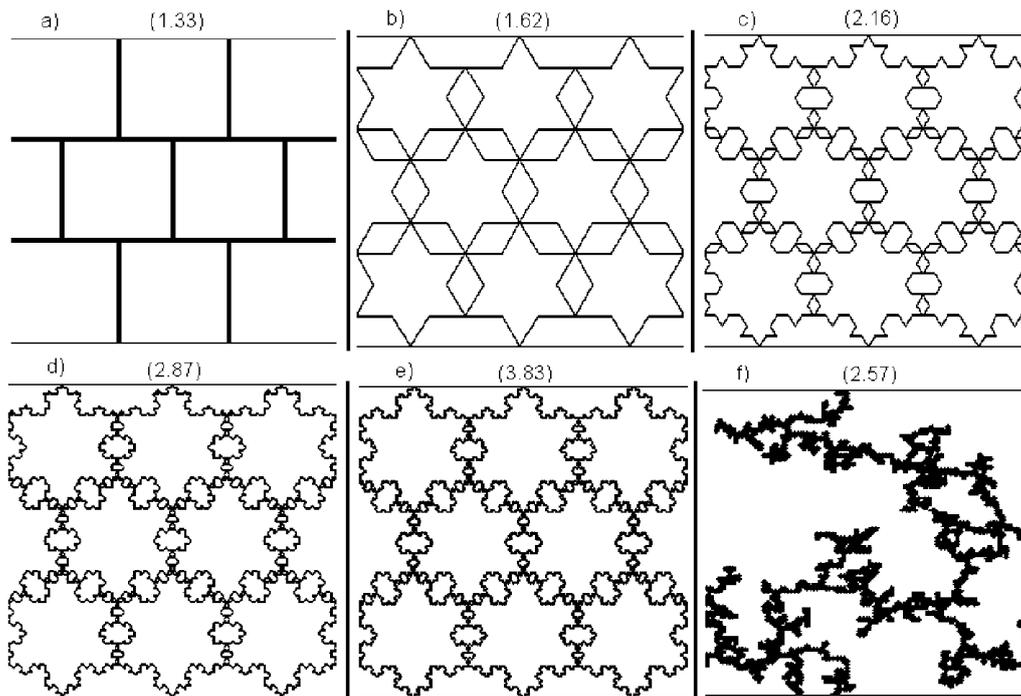


FIGURE 2.11 – Géométries 2D utilisées pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide par Spagnol *et al.* [48] : a) mur de briques, b) structure périodique de flocons de Von Kosh d'ordre 1, c) idem ordre 2, d) idem ordre 3, e) idem ordre 4, f) géométrie aléatoire obtenue par DLCCA (les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

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

#### 2.2.4.6 Transfert de conduction solide – Synthèse

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

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

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

### 2.2.5 Transfert gazeux

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

#### 2.2.5.1 Confinement et porosité

Le nombre de Knudsen est un nombre adimensionnel défini par :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.5.2 Relation de Knudsen

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

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

## 2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

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

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

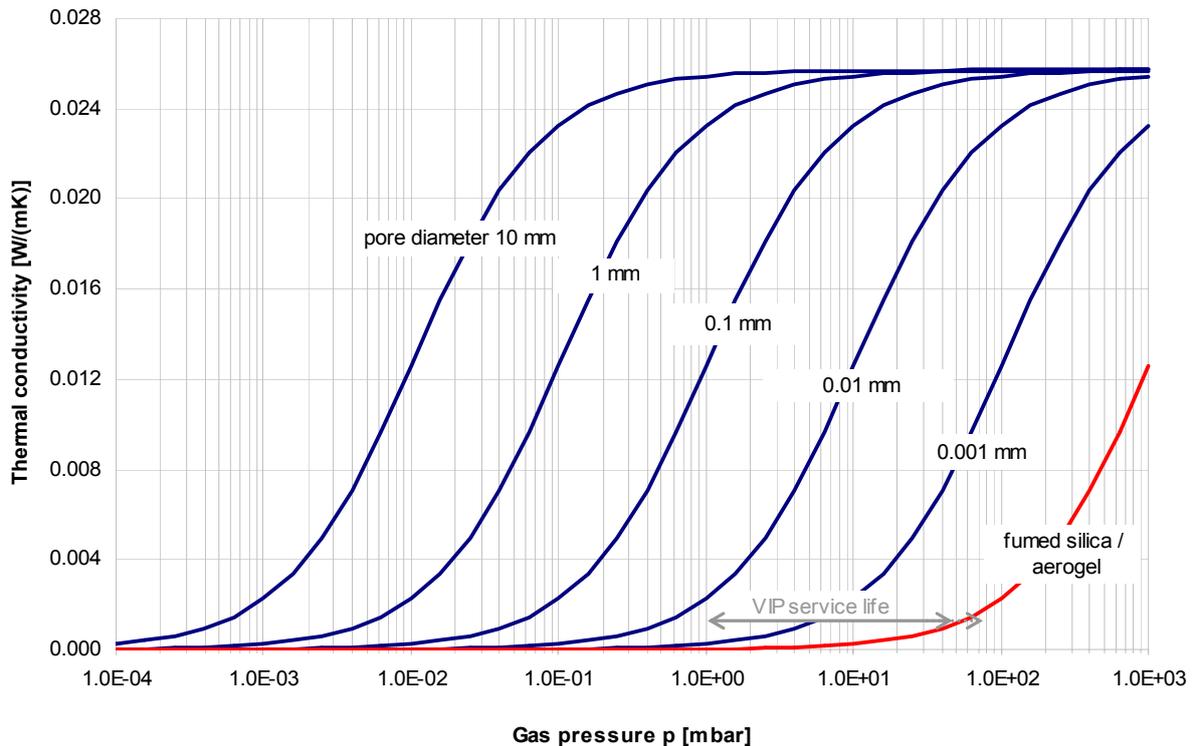


FIGURE 2.12 – Conductivité thermique d'un matériau poreux en fonction de la taille de pore et de la pression gazeuse [10]

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

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

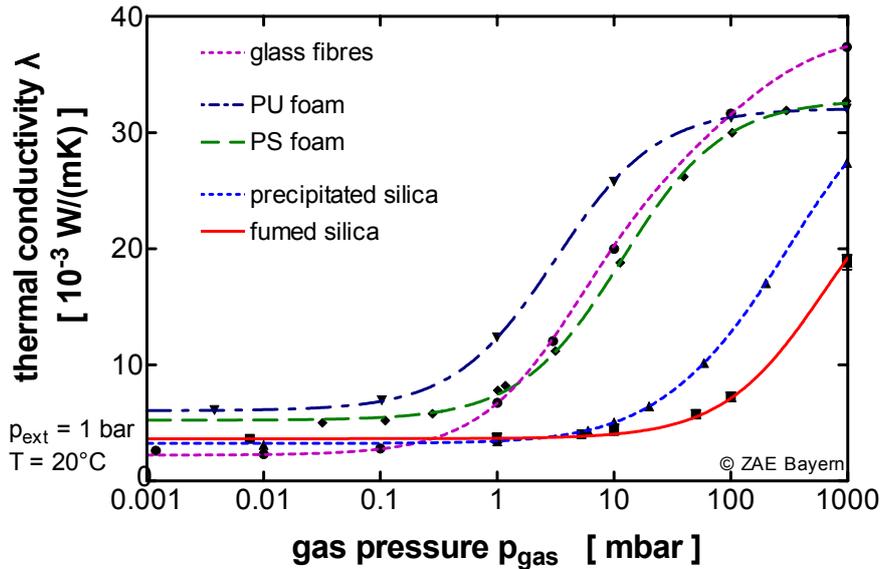


FIGURE 2.13 – Conductivité thermique gazeuse de différents matériaux poreux en fonction de la pression interne [10]

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

### 2.2.5.3 Autres modèles physiques pour la conductivité gazeuse

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

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

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

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

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

$\varepsilon$ ,  $S_s$ , et  $\rho_{app}$  sont respectivement la porosité, la surface spécifique et la masse volumique apparente.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b. n.c. = noir de carbone

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

d. double échelle de porosité de l'aérogel granulaire

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

### 2.2.5.5 Aérogel granulaire

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

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

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

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

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

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

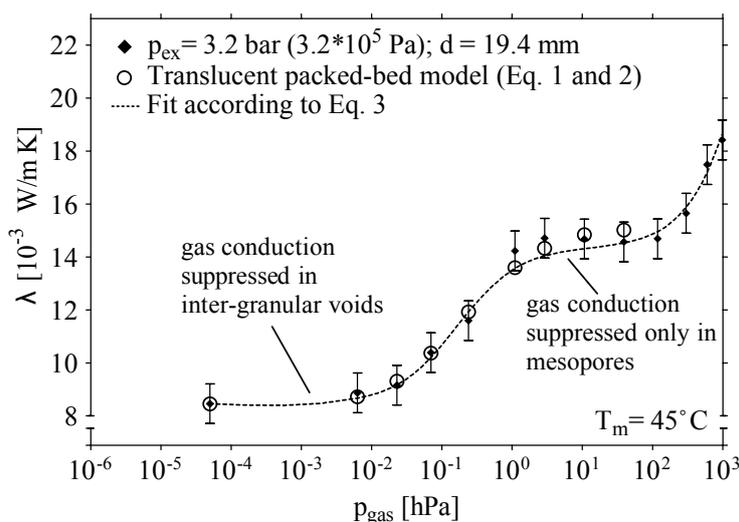


FIGURE 2.14 – Conductivité thermique d'un aérogel granulaire en fonction de la pression gazeuse [53]

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

### 2.2.6 Influence de l'humidité sur la conductivité totale

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

#### 2.2.6.1 Isotherme de sorption

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

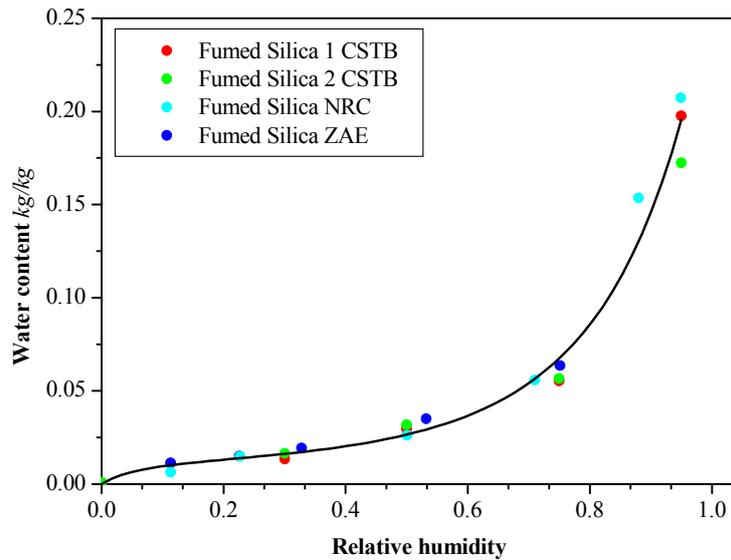


FIGURE 2.15 – Isotherme de sorption de différentes silices pyrogénées [10]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.2 Propriétés thermiques des silices nanostructurées

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

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

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

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

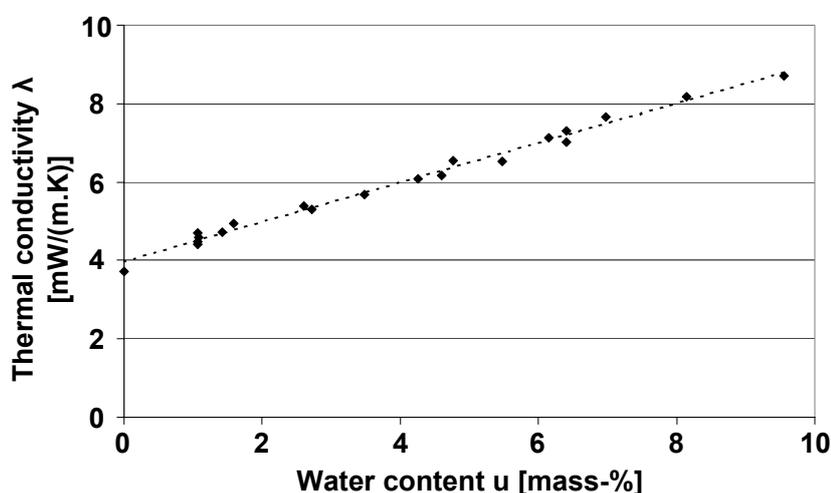


FIGURE 2.16 – Conductivité thermique en fonction du contenu en eau, échantillon d'épaisseur 20 mm,  $T = 10\text{ °C}$  [10, 32]

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

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

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

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

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

*b.* n.c. = noir de carbone

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.6.3 Modélisations avancées

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

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

### 2.2.7 Couplage des modes de transfert

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.8 Expression de la conductivité thermique du matériau de cœur

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

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

Une illustration de ce modèle appliqué à un autre type d'aérogel, où chaque terme de transfert thermique est calculé séparément, se trouve dans le travail de Hrubesh et Pekala [57]. Sur la Figure 2.17, les valeurs analytiques et expérimentales des conductivités élémentaires et totales sont reportées pour un aérogel de résorcine-formaldéhyde. On constate une assez bonne corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux, et on observe des évolutions intéressantes sur les conductivités élémentaires. La conductivité solide augmente en même temps que la masse volumique, puisque la matrice se densifie et offre donc des chemins supplémentaires pour la conduction solide. En revanche les conductivités liées au transfert gazeux et au transfert radiatif diminuent lorsque la masse volumique augmente, ce que l'on explique pour le premier terme par un confinement de plus en plus poussé du gaz, et pour le deuxième terme par une opacification progressive de la matrice. Les évolutions des différentes composantes du transfert radiatif font apparaître un optimum pour la masse volumique, autour de 150 kg/m<sup>3</sup>. C'est également dans cette région, entre 150 et 200 kg/m<sup>3</sup>, que l'on trouve les silices les plus performantes pour l'isolation thermique (voir tableau A.1).

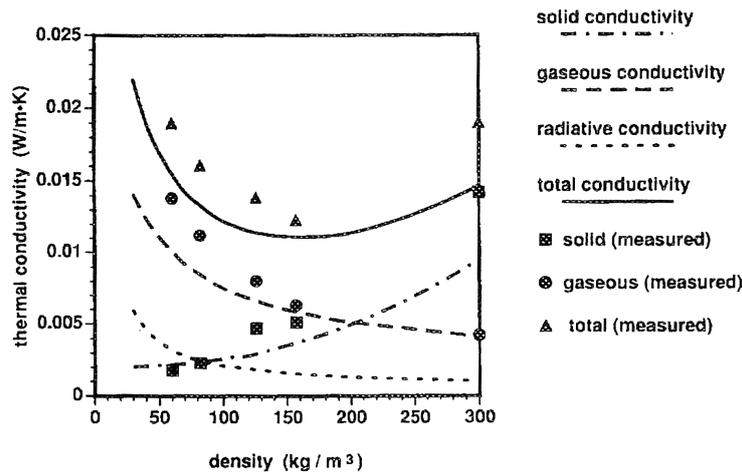


FIGURE 2.17 – Valeurs analytiques et expérimentales des conductivités élémentaires et totales pour un aérogel de résorcine-formaldéhyde [57]

## 2.3 Pont thermique de l'enveloppe

### 2.3.1 Contraintes sur l'enveloppe et types de membrane

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

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

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

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

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

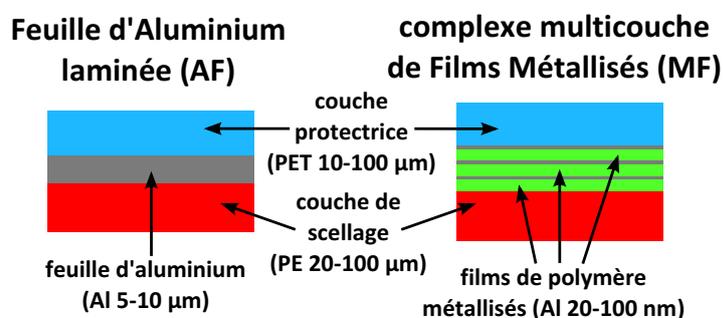


FIGURE 2.18 – Membranes ultra barrières : types AF et MF

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

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

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

## 2.3.2 Modélisation et mesure

### 2.3.2.1 Modélisation analytique

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

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

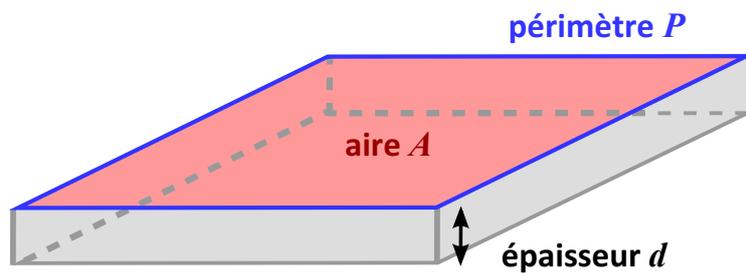


FIGURE 2.19 – Paramètres de dimension d'un PIV utilisés pour la modélisation du pont thermique

Le flux thermique de la membrane peut s'exprimer comme tout pont thermique linéique, en fonction de l'écart de température  $\Delta T$ , du périmètre du panneau  $P$  et de son aire  $A$  (voir figure 2.19), et du coefficient linéique de pont thermique  $\Psi_{memb}$  :

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

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

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

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

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

bord et de drainage thermique, un simple calcul de thermique 1D donne une estimation très approximative du coefficient  $\Psi_{memb}$  et de  $\lambda_{memb}$  :

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

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

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

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

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

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

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

où

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.3.2.2 Modélisation numérique et résultats expérimentaux

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2.4 Conclusion

### 2.4.1 Modélisation de la conductivité thermique totale

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.4.2 Mécanisme de vieillissement

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

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

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