

# Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

Dans ce chapitre, nous étudierons en détails les propriétés des enveloppes barrières que nous pouvons déduire de résultats expérimentaux, avec un mode d'identification des perméances légèrement différent de la méthode utilisée dans les publications originales. L'étude se focalise sur les membranes multicouches contenant des films polymères métallisés, puisqu'il a été montré que ces membranes engendrent un pont thermique raisonnable par rapport aux membranes contenant des feuilles d'aluminium laminées. Nous montrerons en quoi le modèle actuel n'est pas satisfaisant, et proposerons un nouveau type de modèle pour les transferts gazeux à travers l'enveloppe.

## 5.1 Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)

### 5.1.1 Vieillessement de PIV en atmosphère contrôlée comme méthode de mesure des perméances

Très peu de moyens expérimentaux sont à disposition pour mesurer les perméances des enveloppes barrières des PIV. Il s'agit de détecter les très faibles taux de perméation à travers ces membranes, particulièrement faibles pour l'air sec. Les ordres de grandeur des débits à mesurer, dont on peut avoir un aperçu en regardant les tableaux 4.5 et 4.6, sont pour la vapeur d'eau 0,0005 à 0,1 g/(m<sup>2</sup>·jour) en unités « techniques », c'est-à-dire  $5 \times 10^{-12}$  à  $10^{-9}$  kg/(m<sup>2</sup>·s) en unités SI, et pour l'air sec 0,003 à 0,1 cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>·jour), c'est-à-dire  $5 \times 10^{-14}$  à  $1,5 \times 10^{-12}$  kg/(m<sup>2</sup>·s). La conversion en unités SI permet de bien mesurer l'écart des ordres de grandeur entre les débits d'air sec et de vapeur d'eau à travers ces enveloppes.

La technique la plus probante pour mesurer des débits si faibles est celle du vieillissement de PIV entiers en atmosphère contrôlée, c'est-à-dire en enceinte climatique. Par une mesure régulière des gains de masse du panneau et des gains de pression, il est possible de calculer les débits d'air sec et de vapeur d'eau à travers l'enveloppe entière. L'utilisation de PIV de tailles différentes fabriqués avec les mêmes matériaux permet de faire la distinction entre le débit des parties courantes (faces des PIV) et le débit des tranches, où sont généralement localisées les soudures de l'enveloppe. L'intérêt est également de pouvoir mesurer

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

directement sur un PIV les débits dus aux tranches (et donc à la soudure), qui ne peuvent pas être mesuré facilement sur un appareil conçu pour mesurer la perméabilité d'échantillons plats et minces

Un des jeux de données expérimentales les plus complets provient du ZAE-Bayern, laboratoire allemand où un ensemble de PIV a subi un vieillissement en atmosphère contrôlée pendant 300 jours [16]. Ces données ont déjà été citées dans les chapitres précédents, mais on s'attachera ici à une exploitation plus approfondie des résultats.

### 5.1.2 Plan expérimental

L'objectif de cette campagne expérimentale était de mesurer les influences du choix de l'enveloppe, de la température, et de l'humidité, sur les vitesses de remontée en pression et en masse des PIV. Trois enveloppes différentes ont été utilisées. La première est une feuille d'aluminium laminée (AF), les deux autres sont des complexes multicouches de films polymères métallisés, de qualité différente (MF1 et MF2). La membrane MF2 est censée avoir des propriétés plus homogènes que la membrane MF1. Deux tailles de panneaux ( $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$  et  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ ) ont été utilisées afin de séparer les débits à travers les faces (partie courante) et les débits à travers les tranches. Six enceintes climatiques avec des conditions différentes ont été utilisées, combinaisons de deux humidités ( $p_{vap} = 14 \text{ mbar}$ , et  $\phi = 75 \% \text{ HR}$ ) et trois températures ( $T = 25, 45, \text{ et } 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les conditions climatiques utilisées sont rappelées dans le tableau 5.1.

| Chambre climatique | Température $T$ [ $^\circ\text{C}$ ] | Pression partielle de vapeur d'eau $p_{vap}$ [Pa] | Humidité relative $\phi$ [% HR] |
|--------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|
| 1                  | 25                                   | 1400  | 44                              |
| 2                  | 45                                   | 1400  | 15                              |
| 3                  | 65                                   | 1400  | 6                               |
| 4                  | 25                                   | 2380  | 75                              |
| 5                  | 45                                   | 7200  | 75                              |
| 6                  | 65                                   | 18780   | 75                              |

TABLE 5.1 – Conditions climatiques pour les mesures de perméance par Schwab *et al.* [16]

Seules les données de cinq conditions ont pu être utilisées, car les panneaux de l'enceinte 6 (condition  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 75 \% \text{ HR}$ ) ont subi une dégradation prématurée par délamination de l'enveloppe. Le vieillissement a duré 300 jours, pendant lesquels les gains de masse et de pression de chaque panneau ont été mesurés à intervalle régulier. Le gain de masse a été mesuré par simple pesée des panneaux. Le gain de pression a été mesuré par la méthode du décollement de membrane. Le PIV en mesure est placé dans une enceinte à vide dont la température est contrôlée, et la pression est descendue jusqu'à l'observation du décollement de la membrane (mesure de position de la membrane par capteur de position laser). La pression pour laquelle la membrane se décolle correspond à la pression interne.

### 5.1.3 Méthode d'identification des débits d'air sec, de vapeur d'eau, et des perméances linéiques et surfaciques correspondant

#### 5.1.3.1 Méthode de la publication originale

Pour obtenir les débits massiques totaux d'air sec et de vapeur d'eau à partir des mesures de masse et de pression, les hypothèses suivantes sont utilisées dans la publication originale [16] :

- La variation de masse totale  $dm/dt$  est attribuée uniquement à l'eau (le débit massique d'air sec à travers l'enveloppe est négligeable devant le débit massique de vapeur d'eau).
- Le débit massique de vapeur d'eau est égal à  $dm_{ads}/dt$ , la variation de masse totale mesurée, qui correspond à la quantité d'eau adsorbée sur la silice  $dm_{ads}$  par unité de temps  $dt$ .
- La courbe de sorption du matériau de cœur est linéarisée : son contenu en eau  $u = m_{ads}/m_{sil}$  (où  $m_{ads}$  est la masse d'eau adsorbée et  $m_{sil}$  la masse de la matrice de silice sèche) est une fonction linéaire de l'humidité relative, soit  $u = k\phi$ . La pression partielle de vapeur d'eau est calculée directement à partir de la masse d'eau adsorbée :

$$p_{vap} = \frac{p_{sat}m_{ads}}{km_{sil}} \quad (5.1)$$

- La pression partielle d'air sec  $p_{air}$  est calculée par différence entre la pression totale  $p_{tot}$ , mesurée par la méthode du décollement de membrane, et la pression partielle de vapeur d'eau, calculée à partir de la masse d'eau adsorbée et la courbe de sorption linéarisée :  $p_{air} = p_{tot} - p_{vap}$ .

Les hypothèses utilisées par les auteurs de l'article pour identifier les perméances surfaciques et linéiques à partir des débits sont celles listées dans le paragraphe 4.1.2.1. Grâce aux deux tailles de panneaux utilisées, il est possible d'identifier la perméance surfacique  $\Pi_{surf}$  de la partie courante et la perméance linéique  $\Pi_{lin}$  de la tranche pour chaque condition expérimentale (couple température/humidité), en résolvant un système basé sur l'équation suivante appliquée aux différentes tailles de panneau :

$$GTR_{tot} = A \cdot GTR_{surf} + P \cdot GTR_{lin} = A \cdot \Pi_{surf} \cdot \Delta p_g + P \cdot \Pi_{lin} \cdot \Delta p_g \quad (5.2)$$

Il est possible d'identifier également graphiquement  $GTR_{surf}$  et  $GTR_{lin}$ . On peut en effet écrire à partir de l'équation précédente :

$$\frac{GTR_{tot}}{A} = GTR_{surf} + \frac{P}{A} \cdot GTR_{lin} \quad (5.3)$$

En représentant  $GTR_{tot}/A$  en fonction de  $P/A$  (voir figure 5.1), la droite passant par les points de mesure coupe l'axe des ordonnées pour  $GTR_{tot}/A = GTR_{surf}$ , et la pente de cette droite est égale à  $GTR_{lin}$ .

#### 5.1.3.2 Méthode alternative proposée

Une méthode alternative est proposée pour l'identification des débits d'air sec et de vapeur d'eau, permettant de s'affranchir de certaines hypothèses de la méthode précédem-

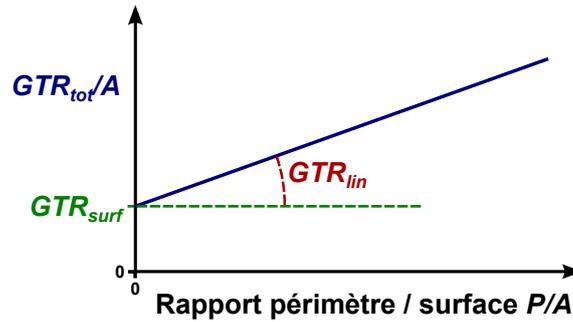


FIGURE 5.1 – Identification des débits surfaciques et linéiques par représentation graphique de  $GTR_{tot}/A$  en fonction du rapport  $P/A$

ment proposée. Cette méthode est basée sur les développements de Duforestel et Kherrouf [128].

L'hypothèse qui n'est plus utilisée est celle qui associe gain de masse et débit de vapeur d'eau. Dans la méthode proposée ici, le gain total de masse  $dm_{tot}$  est la somme du gain d'air sec  $dm_{air}$ , et du gain de vapeur d'eau, qui comprend la masse restant sous forme de vapeur d'eau  $dm_{vap}$  et la masse qui se trouve ensuite sous forme d'eau adsorbée  $dm_{ads}$  :

$$dm_{tot} = dm_{air} + dm_{vap} + dm_{ads} \quad (5.4)$$

Il peut sembler peu intuitif d'inclure la vapeur d'eau et l'air sec qui sont sous forme gazeuse dans la masse mesurée lors de la pesée des PIV. En réalité la masse indiquée sur une balance, qui correspond au poids, n'inclut pas la masse d'air contenue dans le volume fermé que constitue le PIV. Une masse d'air dans l'atmosphère subit en effet la poussée d'Archimède sur son volume (force verticale vers le haut), qui compense exactement son poids (force verticale vers le bas), à condition que la densité du gaz soit homogène dans l'environnement considéré. La balance permet de mesurer le poids d'un solide, et donc sa masse, grâce au fait que la densité d'un solide est suffisamment grande pour que la poussée d'Archimède sur son volume soit négligeable devant son poids. La balance peut en revanche mesurer la *variation* de poids apparent d'un PIV. Puisque le volume des PIV ne change pas, la poussée d'Archimède non plus. En revanche, si la pression interne change, la densité du gaz, et donc sa masse à volume constant, va varier. C'est ce que mesure la balance : la variation de la masse totale, comprenant la masse des constituants solides du PIV, la masse de l'eau adsorbée, et la masse des gaz internes.

La relation entre la masse d'eau adsorbée et la masse de vapeur d'eau dans le panneau s'écrit grâce à l'équation des gaz parfaits et à l'isotherme de sorption linéarisée :

$$m_{ads} = m_{sil} \frac{k}{p_{sat}} \frac{m_{vap}}{M_{vap}} \frac{RT}{\varepsilon V_{vip}} \quad (5.5)$$

On simplifiera à partir d'ici l'écriture en posant  $K_p = \frac{RT}{\varepsilon V_{vip}}$ . Le gain de pression dû à chacun des gaz peut être relié au gain de masse par l'équation des gaz parfaits :

$$dp_g = \frac{dm_g}{M_g} \frac{RT}{\varepsilon V_{vip}} = dm_g \frac{K_p}{M_g} \quad (5.6)$$

## 5.1 Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)

A partir des expressions des gains totaux de masse et de pression, et puisque ces gains sont des fonctions linéaires du temps dans l'expérience considérée, il est possible d'écrire un système d'équation portant sur les débits massiques de vapeur d'eau et d'air sec :

$$\frac{dm_{tot}}{dt} = \frac{dm_{air}}{dt} + \left(1 + \frac{m_{sil}k}{M_{vap}p_{sat}}K_p\right) \frac{dm_{vap}}{dt} \quad (5.7)$$

$$\frac{dp_{tot}}{dt} = \frac{K_p}{M_{air}} \frac{dm_{air}}{dt} + \frac{K_p}{M_{vap}} \frac{dm_{vap}}{dt} \quad (5.8)$$

Ce système de deux équations à deux inconnues ( $\frac{dm_{air}}{dt}$  et  $\frac{dm_{vap}}{dt}$ ) se résout aisément, en posant  $Det = (M_{air} - M_{vap} + \frac{m_{sil}k}{p_{sat}}K_p)$ , les solutions sont :

$$\frac{dm_{air}}{dt} = \frac{M_{air}}{Det} \left[ \frac{dm_{tot}}{dt} - \left( \frac{M_{vap}}{K_p} + \frac{m_{sil}k}{p_{sat}} \frac{dp_{tot}}{dt} \right) \right] \quad (5.9)$$

$$\frac{dm_{vap}}{dt} = \frac{M_{vap}}{Det} \left[ -\frac{dm_{tot}}{dt} + \frac{M_{air}}{K_p} \frac{dp_{tot}}{dt} \right] \quad (5.10)$$

Une fois les débits d'air sec et de vapeur d'eau calculés, l'identification des perméances surfaciques et linéiques se fait à partir de l'équation 5.2 comme pour la publication originale.

### 5.1.4 Analyse des résultats

Les valeurs identifiées par la méthode présentée ci-dessus sont reproduites en Annexe B, dans le tableau B.1. Ces résultats sont analysés dans les paragraphes suivants.

#### 5.1.4.1 Gains de masse et de pression

| Chambre climatique | $T$ [°C] | $\phi$ [% HR] | $p_{vap}$ [Pa] | Membrane | Taille [cm <sup>2</sup> ] | Débit massique d'air sec [kg/s] | Proportion dans le débit total [%] |
|--------------------|----------|---------------|----------------|----------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1                  | 25       | 44            | 1400           | AF       | 10 × 10                   | $1,8 \times 10^{-14}$           | 6,3                                |
| 2                  | 45       | 15            | 1400           | AF       | 10 × 10                   | $4,3 \times 10^{-14}$           | 22                                 |
| 3                  | 65       | 6             | 1400           | AF       | 10 × 10                   | $5,4 \times 10^{-14}$           | 24                                 |
| 2                  | 45       | 15            | 1400           | AF       | 20 × 20                   | $7,5 \times 10^{-14}$           | 9,2                                |
| 3                  | 65       | 6             | 1400           | AF       | 20 × 20                   | $1,1 \times 10^{-13}$           | 9,4                                |
| 5                  | 45       | 75            | 7200           | AF       | 20 × 20                   | $1,1 \times 10^{-13}$           | 5,4                                |
| 2                  | 45       | 15            | 1400           | MF1      | 10 × 10                   | $1,4 \times 10^{-13}$           | 5,5                                |
| 3                  | 65       | 6             | 1400           | MF1      | 10 × 10                   | $2,2 \times 10^{-13}$           | 11                                 |
| 3                  | 65       | 6             | 1400           | MF1      | 20 × 20                   | $4,8 \times 10^{-13}$           | 8,3                                |

TABLE 5.2 – Débit massique d'air sec participant pour plus de 5 % au débit massique total

De manière générale, l'hypothèse d'un débit massique d'air sec négligeable devant celui de vapeur d'eau se vérifie dans une majorité de cas, mais n'est pas systématique. Les cas pour lesquels l'air sec représente plus de 5 % du débit total sont listés dans le tableau 5.2. En réalité, on observe que la proportion de l'air sec dans la prise de masse totale est surtout sensible pour les chambres 2 et 3, c'est-à-dire pour une ambiance chaude et sèche, ce qui

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

semble cohérent. Les membranes MF, et particulièrement celles de meilleure qualité (MF2), sont celles pour lesquelles le débit massique d'air sec est proportionnellement le plus faible.

La proportion de la vapeur d'eau dans le gain de pression total est très faible pour les PIV ayant l'enveloppe AF (inférieure à 5 % à  $T = 20\text{ °C}$ ), mais elle est loin d'être négligeable pour les PIV ayant les enveloppes MF1 et MF2, malgré la forte hydrophilie de la silice. Les cas pour lesquels la proportion est supérieure à 5 % sont listés dans le tableau 5.3. Il s'agit ici majoritairement des conditions à forte humidité : ce sont les conditions des chambres 4 et 5 (humidité relative  $\phi = 75\text{ % HR}$ ) qui donnent les proportions de pression partielle de vapeur d'eau les plus élevées, ce qui est ici un résultat auquel on s'attend.

| Chambre climatique | $T$<br>[°C] | $\phi$<br>[% HR] | $p_{vap}$<br>[Pa] | Membrane | Taille<br>[cm <sup>2</sup> ] | Prise de pression<br>de vapeur d'eau<br>à $T = 20\text{ °C}$ [kg/s] | Proportion dans la<br>prise de pression<br>totale à $T = 20\text{ °C}$ [%] |
|--------------------|-------------|------------------|-------------------|----------|------------------------------|---|--|
| 1                  | 25          | 44               | 1400              | MF1      | 10 × 10                      | $4,1 \times 10^{-6}$  | 8,1  |
| 4                  | 25          | 75               | 2380              | MF1      | 10 × 10                      | $1,5 \times 10^{-5}$  | 20   |
| 5                  | 45          | 75               | 7200              | MF1      | 10 × 10                      | $3,3 \times 10^{-5}$  | 16   |
| 1                  | 25          | 44               | 1400              | MF1      | 20 × 20                      | $2,6 \times 10^{-6}$  | 12   |
| 4                  | 25          | 75               | 2380              | MF1      | 20 × 20                      | $1,1 \times 10^{-5}$  | 29   |
| 5                  | 45          | 75               | 7200              | MF1      | 20 × 20                      | $3,3 \times 10^{-5}$  | 26   |
| 1                  | 25          | 44               | 1400              | MF2      | 10 × 10                      | $6,3 \times 10^{-7}$  | 8,1  |
| 2                  | 45          | 15               | 1400              | MF2      | 10 × 10                      | $1,1 \times 10^{-6}$  | 9,6  |
| 3                  | 65          | 6                | 1400              | MF2      | 10 × 10                      | $1,3 \times 10^{-6}$  | 5,2  |
| 4                  | 25          | 75               | 2380              | MF2      | 10 × 10                      | $7,7 \times 10^{-6}$  | 48   |
| 5                  | 45          | 75               | 7200              | MF2      | 10 × 10                      | $1,8 \times 10^{-5}$  | 40   |
| 1                  | 25          | 44               | 1400              | MF2      | 20 × 20                      | $4,3 \times 10^{-7}$  | 14   |
| 2                  | 45          | 15               | 1400              | MF2      | 20 × 20                      | $5,0 \times 10^{-7}$  | 8,9  |
| 4                  | 25          | 75               | 2380              | MF2      | 20 × 20                      | $4,3 \times 10^{-6}$  | 52   |
| 5                  | 45          | 75               | 7200              | MF2      | 20 × 20                      | $1,1 \times 10^{-5}$  | 43   |

TABLE 5.3 – Prise de pression partielle de vapeur d'eau participant pour plus de 5 % à la prise de pression totale à  $T = 20\text{ °C}$

La participation de la pression partielle de vapeur d'eau dans le calcul du gain de pression d'air sec dans les PIV est généralement prise en compte dans la littérature, ce qui se justifie entre autres par ces exemples. En revanche, l'hypothèse d'une prise de masse assimilée au débit de vapeur d'eau, qui est généralisée dans les travaux sur le vieillissement des PIV, n'est pas valable pour des conditions climatiques à faible humidité, en particulier pour les membranes de type AF, ainsi que celles de type MF les moins performantes. Nos résultats mettent donc en évidence que les calculs doivent inclure ce comportement pour plus de précision.

### 5.1.4.2 Perméance linéique et surfacique

La distinction entre perméance surfacique et perméance linéique se fait pour une condition climatique donnée par résolution du système d'équation basé sur l'équation 5.2. La résolution donne les équations suivantes (les indices 10 et 20 correspondent respectivement aux panneaux de taille  $10 \times 10 \times 1\text{ cm}^3$  et  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ ) :

$$\Pi_{surf} = \frac{1}{\Delta p_i} \frac{(A_{20} GTR_{tot,10} - A_{10} GTR_{tot,20})}{(A_{20} P_{10} - A_{10} P_{20})} \quad (5.11)$$

$$\Pi_{lin} = \frac{1}{\Delta p_i} \frac{(P_{20} GTR_{tot,10} - P_{10} GTR_{tot,20})}{(P_{20} A_{10} - P_{10} A_{20})} \quad (5.12)$$

À partir de ces perméances identifiées, les débits massiques dus respectivement aux faces et à la tranche sont calculés.

Pour l'air sec, dans tous les cas à l'exception de la condition 2 ( $T = 45\text{ °C}$  et  $\phi = 15\%$  HR) pour la membrane MF1, la proportion du débit massique due à la tranche est négligeable devant celui des faces. Les perméances surfaciques à l'air sec sont donc identifiées en faisant l'hypothèse  $\Pi_{lin,air} = 0$ , c'est-à-dire en utilisant la formule  $\Pi_{surf,air} = ATR_{tot}/A$ , ce qui permet de calculer deux valeurs différentes par condition, une pour chaque taille de PIV.

Pour les débits de vapeur d'eau, trois cas se présentent selon l'enveloppe et la condition climatique. Soit l'un des deux débits est négligeable, l'autre est alors identifiée de manière analogue au cas ci-dessus pour l'air sec. Soit les deux participations sont à prendre en compte, et les valeurs identifiées par les équations 5.11 et 5.12 sont conservées.

Les perméances surfaciques et linéiques obtenues à la fin de ce processus d'identification sont listées dans le tableau B.2, en Annexe. Ces valeurs sont reprises sous forme de différents graphiques dans les sections à venir. Peu d'informations sont disponibles sur l'incertitude des mesures utilisées ici, la publication originale ne donnant un intervalle de confiance que pour les mesures sur les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$  avec les enveloppes AF et MF2. L'incertitude sur les perméances identifiées n'est donc représentée que lorsque les informations étaient présentes dans la publication originale.

### 5.1.4.3 Influence de l'humidité

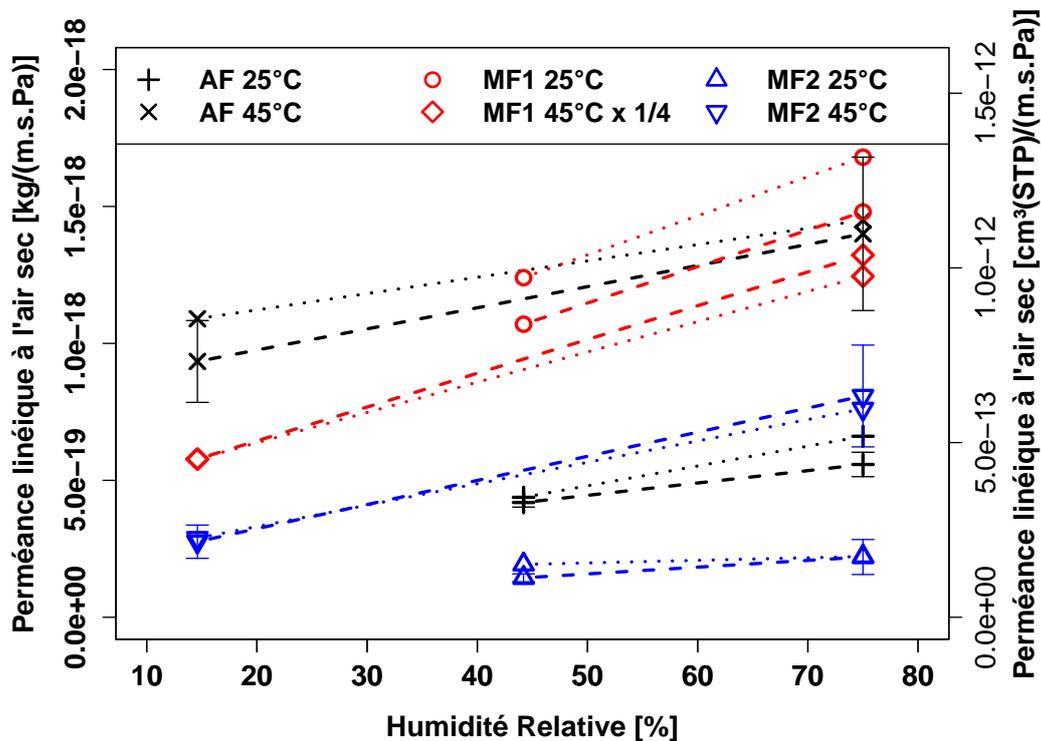


FIGURE 5.2 – Influence de l'humidité relative sur la perméance linéique à l'air sec, d'après les mesures de [16] (pointillés : panneaux  $10 \times 10 \times 1\text{ cm}^3$ , tirets : panneaux  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ , valeurs pour le cas MF1 et  $T = 45\text{ °C}$  divisées par quatre pour une meilleure lisibilité)

La perméance linéique à l'air sec des enveloppes en fonction de l'humidité est reportée sur la figure 5.2. On peut observer une forte dépendance à l'humidité relative : la croissance

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

de la perméance des trois enveloppes se situe entre 30 et 150 % lorsque l'humidité passe de l'ambiante  $p_{vap} = 14$  mbar (soit  $\phi = 44$  % HR pour  $T = 25$  °C, et  $\phi = 15$  % HR pour  $T = 45$  °C) à  $\phi = 75$  % HR (soit  $p_{vap} = 24$  mbar pour  $T = 25$  °C, et  $p_{vap} = 72$  mbar pour  $T = 45$  °C), à température fixée, excepté pour le cas MF2 à  $T = 25$  °C, pour lequel la variation est inférieure à 25 %.

Les perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau sont reportées sur la figure 5.3. Ici aussi, on observe que les perméances sont systématiquement des fonctions croissantes de l'humidité relative. Pour les enveloppes MF1 et MF2, la hausse est entre 70 et 275 % pour la perméance surfacique, et entre 40 et 1000 % pour la perméance linéique, lorsque l'humidité passe de l'ambiante  $p_{vap} = 14$  mbar (soit  $\phi = 44$  % HR pour  $T = 25$  °C, et  $\phi = 15$  % HR pour  $T = 45$  °C) à  $\phi = 75$  % HR (soit  $p_{vap} = 24$  mbar pour  $T = 25$  °C, et  $p_{vap} = 72$  mbar pour  $T = 45$  °C), à température fixée. Pour l'enveloppe AF, aucun couple de perméances à température fixée n'a pu être identifié.

Cette forte influence de l'humidité relative, bien que signalée dans la littérature, n'est pas implémentée dans le modèle classique de sorption-diffusion linéaire qui est utilisé pour le vieillissement des PIV. Les perméances sont en effet dans ce modèle uniquement dépendantes de la température : les valeurs utilisées sont celles identifiées à haute humidité relative ( $\phi = 75$  ou 80 % HR). C'est donc une lacune majeure du modèle classique, puisque la variation d'humidité relative peut augmenter ou diminuer de plusieurs dizaines voire centaines de % la valeur de la perméance des enveloppes barrières aux gaz. C'est donc une hypothèse très forte de négliger cette influence, qui ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux avec suffisamment de précision.

### 5.1.4.4 Influence de la température

Les mesures des chambres 1, 2 et 3 sont faites à pression partielle de vapeur d'eau fixe (14 mbar) et à température variable. Les perméances identifiées permettent donc de calculer une énergie d'activation, et d'en mesurer la pertinence grâce au coefficient de corrélation  $R^2$  (la corrélation étant parfaite pour  $R^2 = 1$ ). Les résultats des identifications sont reportés dans le tableau 5.4.

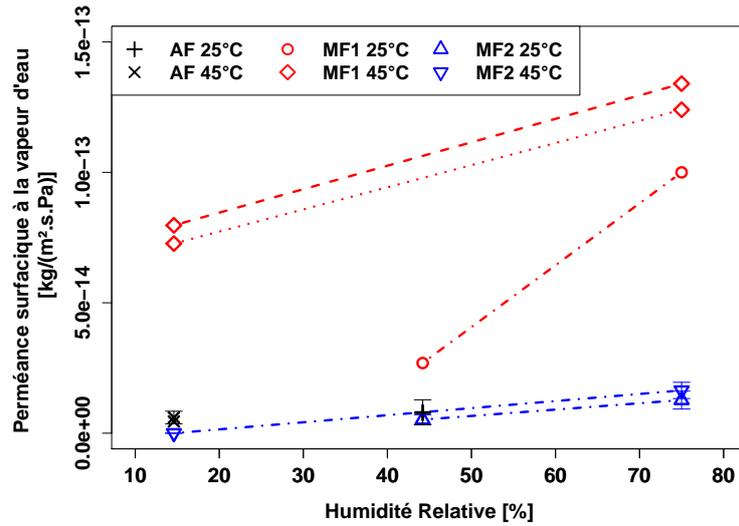
| Gaz<br>( $p_{vap} = 14$ mbar)                    | PIV | Type de perméance       | $10 \times 10 \text{ cm}^2$ |       | $20 \times 20 \text{ cm}^2$ |       | $E_a$ dans publication originale [kJ/mol] |
|--|-----|-------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|---|
|  |     |                         | $E_a$ [kJ/mol]              | $R^2$ | $E_a$ [kJ/mol]              | $R^2$ |   |
| Air sec  | AF  | linéique                | 23,9                        | 0,91  | 34,3                        | 0,96  | $26 \pm 2$                                |
|  | MF1 | linéique                | 32,2                        | 0,97  | 37,1                        | 0,89  | $40 \pm 7$                                |
|  | MF2 | linéique                | 25,5                        | 0,94  | 27,4                        | 1     | $28 \pm 3$                                |
| Vapeur d'eau                                     | AF  | surfacique              | -9,4                        | 0,61  | 0,4                         | 0     |   |
|  | MF1 | surfacique <sup>a</sup> | 2,9                         | 0,61  |                             |       |   |
|  | MF2 | linéique <sup>a</sup>   | 21,9                        | 0,73  |                             |       |   |
| Vapeur d'eau<br>(terme moteur :<br>$\Delta HR$ ) | AF  | surfacique              | 34,1                        | 0,95  | 43,9                        | 0,97  |   |
|  | MF1 | surfacique <sup>a</sup> | 46,4                        | 0,79  |                             |       |   |
|  | MF2 | linéique <sup>a</sup>   | 65,4                        | 0,96  |                             |       |   |

a. Valeurs identifiées à partir des deux tailles de panneaux

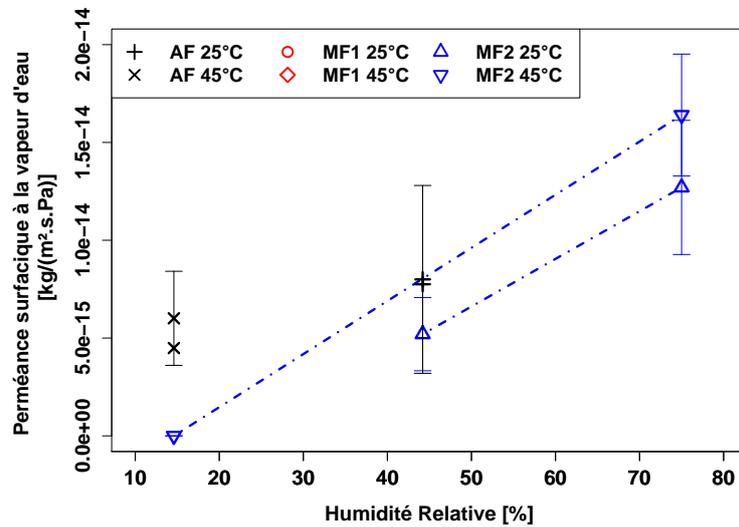
TABLE 5.4 – Energies d'activation  $E_a$  identifiées pour les perméances calculées à partir des résultats expérimentaux de Schwab *et al.* [16], et coefficients de corrélation  $R^2$  correspondant

Pour l'air sec, la régression donne de bons résultats, en terme d'ordre de grandeur, de valeurs cohérentes entre les deux tailles de panneau, et de coefficients de corrélation, qui sont

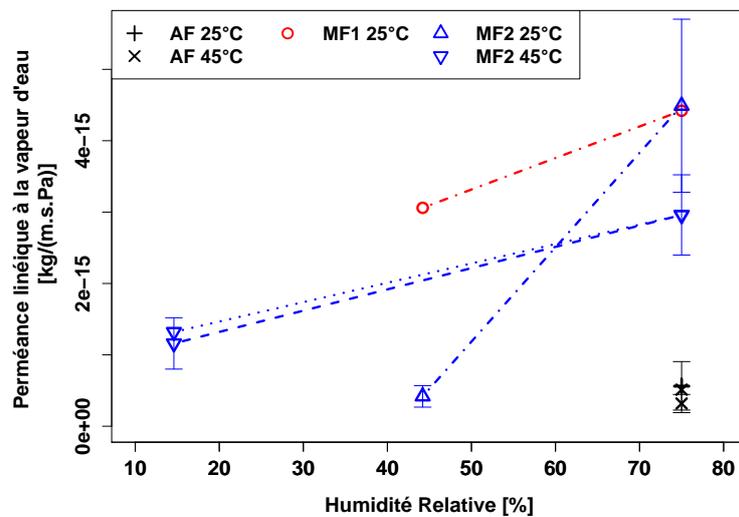
## 5.1 Résultats expérimentaux de Schwab et al. (ZAE-Bayern)



(a) Perméance surfacique à la vapeur d'eau



(b) Perméance surfacique à la vapeur d'eau (zoom)



(c) Perméance linéique à la vapeur d'eau

FIGURE 5.3 – Influence de l'humidité relative sur la perméance surfacique et linéique à la vapeur d'eau, d'après les mesures de Schwab *et al.* [16] (pointillés : panneaux  $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$ , tirets : panneaux  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ , tirets-pointillés : valeurs identifiées à partir des deux tailles de panneaux)

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

tous supérieurs à 0,89. Ces valeurs identifiées sont également cohérentes avec les valeurs fournies dans la publication originale (dernière colonne du tableau), et sont dans l'intervalle attendu pour la perméabilité des plastiques à l'air, c'est-à-dire [25 - 45 kJ/mol].

Pour la vapeur d'eau en revanche, sur ces trois critères les résultats ne sont pas satisfaisants. Pour les auteurs de la publication, le fait de ne pouvoir calculer une énergie d'activation satisfaisante vient de la faible dépendance en température de la perméance à la vapeur d'eau des ces membranes, qui s'explique par la faible énergie d'activation du PET pour cette perméation ( $\approx 3$  kJ/mol).

Un modèle alternatif est testé, qui considère non pas  $\Delta p_{vap}$  comme terme moteur mais  $\Delta HR$ , ainsi le débit de vapeur d'eau s'écrit  $WVTR = \Pi_{vap,HR} \Delta HR$ , et dans le tableau 5.4, les valeurs identifiées avec ce nouveau modèle sont reportées. On constate une très nette amélioration des résultats, notamment le coefficient de corrélation dont les valeurs se rapprochent de 1. Cela peut amener à penser que la pression partielle de vapeur d'eau n'est peut-être pas le meilleur potentiel à utiliser pour la modélisation de la perméation de la vapeur d'eau.

## 5.2 Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé

### 5.2.1 Méthodes de mesure de la perméance

Les mesures des perméances par vieillissement sur PIV entiers sont d'un grand intérêt pour la précision de la mesure, la différenciation entre les perméances à l'air sec et à la vapeur d'eau, et la prise en compte des débits à travers la tranche (lieu de perméation accrue à cause de la soudure de l'enveloppe). Ce sont en revanche des essais particulièrement longs et laborieux, nécessitant plusieurs mois, voire années, de mesures. Nous avons donc cherché dans le cadre de cette thèse à utiliser pour la mesure des perméances une autre méthode complémentaire, fiable, et nécessitant une durée de mesure plus courte, de l'ordre de quelques jours. De nouveaux résultats expérimentaux complémentaires devraient aussi nous permettre de mieux comprendre les phénomènes physiques. Les méthodes suivantes sont disponibles pour ce type d'essai, la plupart spécifiques à la vapeur d'eau [10, 75] :

**Méthode de la coupelle** Dans cette méthode, un échantillon de film est scellé en tant que couvercle sur une coupelle, dans laquelle une certaine humidité relative est fixée, soit par solution saline (coupelle humide), soit par un dessicant (coupelle sèche). La coupelle est placée dans une enceinte climatique, avec une humidité relative également fixée mais à une valeur différente. Le gradient de pression partielle d'air sec produit un certain flux de vapeur d'eau à travers l'échantillon, qui est mesuré par pesée de la coupelle. La valeur limite de la mesure se situe autour de 0,1 g/(m<sup>2</sup>·jour), soit environ 10<sup>-12</sup> kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa) pour  $T = 20$  °C et  $\phi = 50$  % HR, ou encore 3 × 10<sup>-13</sup> kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa) pour  $T = 40$  °C et  $\phi = 50$  % HR. Cette technique ne permet donc pas de mesurer des perméances de l'ordre de 10<sup>-14</sup> kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa) que l'on rencontre pour les membranes multicouches de films métallisés les plus performants.

**Mesures de perméation à l'eau tritiée** Dans cette méthode, on utilise un traceur radioactif, le tritium, pour compter le nombre de molécules qui traversent un échantillon de membrane

## 5.2 Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé

placé entre deux chambres ayant des concentrations d'eau tritiée différentes. La sensibilité est plus élevée, de l'ordre de  $0,0004 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$ , soit environ  $4 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour  $T = 20 \text{ °C}$  et  $\phi = 50 \text{ \% HR}$ , ou encore  $10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour  $T = 40 \text{ °C}$  et  $\phi = 50 \text{ \% HR}$ . C'est en revanche une technique qui demande des installations expérimentales lourdes à mettre en place.

**Méthode électrolytique** Là encore, un échantillon de film sépare deux ambiances ayant des humidités différentes, une chambre à haute humidité servant de réservoir à vapeur d'eau, et une chambre à basse humidité balayée par un gaz neutre préalablement séché. Les molécules de vapeur d'eau qui traversent la membrane et arrivent dans la chambre à basse humidité sont transportées par ce gaz neutre jusqu'à la cellule de mesure. Dans cette cellule, deux électrodes fournissent un courant qui provoque l'électrolyse de la vapeur d'eau. Par analyse du courant traversant cette cellule, la quantité d'eau peut être mesurée, pour ensuite en déduire le débit et la perméance. Cette méthode permet aussi de mesurer des valeurs très basses, de l'ordre de  $0,001 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$ , soit environ  $10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour  $T = 20 \text{ °C}$  et  $\phi = 50 \text{ \% HR}$ , ou encore  $3 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour  $T = 40 \text{ °C}$  et  $\phi = 50 \text{ \% HR}$ .

**Méthode manométrique** Cette méthode, qui sera exploitée dans la suite, fonctionne selon un principe applicable à n'importe quel gaz. Comme dans les méthodes précédentes, un échantillon de film est placé entre deux chambres, une chambre amont à haute pression et une chambre aval à basse pression. Cette méthode implique une mesure en gaz pur : la pression totale est égale à la pression partielle du gaz étudié dans chacune des deux chambres. La consigne de pression dans la chambre amont est établie par adjonction du gaz pur, après avoir fait le vide, la régulation se faisant par manomètre. Dans la chambre aval, après avoir également fait le vide, un manomètre de précision mesure la remontée en pression due à la perméation de gaz à travers le film. La sensibilité sur l'appareil ayant servi pour les mesures qui seront présentées (le « Deltaperm ») est de l'ordre de  $0,0001 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$  pour  $T < 40 \text{ °C}$ , soit environ  $10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour  $T = 20 \text{ °C}$  et  $\phi = 50 \text{ \% HR}$ , ou encore  $3 \times 10^{-16} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour  $T = 40 \text{ °C}$  et  $\phi = 50 \text{ \% HR}$ .

La mesure de la perméance à la vapeur d'eau a été effectuée sur une membrane barrière multicouche – contenant trois films PET métallisés et une couche de scellage en PE – selon différentes méthodes, afin d'en tester la pertinence et la précision [75]. La comparaison des résultats a montré que contrairement à la méthode de la coupelle ou aux mesures à l'eau tritiée, la méthode manométrique est capable de donner une valeur de perméance analogue à celle obtenue par vieillissement de PIV entiers, à condition de respecter un temps de mesure minimal. Cette technique semble donc une alternative pertinente aux essais de vieillissement de PIV, bien plus contraignants notamment en terme de longueur d'essai : 5 à 15 jours sont suffisants avec la méthode manométrique.

Cette méthode manométrique, satisfaisante pour la vapeur d'eau avec le Deltaperm qui sera présenté dans les paragraphes suivants, est en revanche beaucoup plus délicate pour l'air sec. La gamme des perméances et des débits est décalée de plusieurs ordres de grandeur vers les valeurs basses, et sort de la précision possible avec ce type d'appareil.

## 5.2.2 Méthode manométrique : le Deltaperm

### 5.2.2.1 Fonctionnement du Deltaperm

Les essais présentés dans cette section ont été réalisés sur un appareil « Deltaperm » de la société anglaise Technolox [129, 130]. Cet appareil, muni de deux cellules de test fonctionnant en parallèle, permet de mesurer la perméance à un gaz donné de deux échantillons distincts soumis aux mêmes conditions expérimentales. Sur la figure 5.4, photographie de l'intérieur du Deltaperm, on peut distinguer le porte-échantillon gauche ouvert, avec la chambre amont, le joint et l'échantillon en place, ainsi que le générateur de vapeur utilisé pour les essais de perméation à la vapeur d'eau, sur la gauche de la photographie.

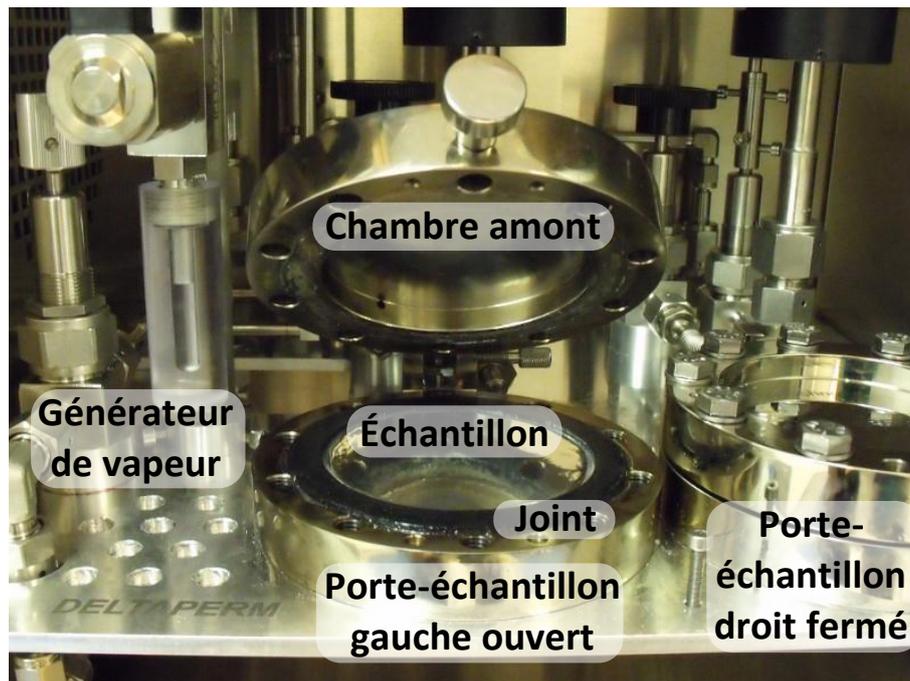


FIGURE 5.4 – Intérieur d'un perméamètre Deltaperm : porte-échantillon gauche ouvert avec joint et échantillon en place, porte-échantillon droit fermé, et générateur de vapeur à gauche

La principe de fonctionnement est illustré sur la figure 5.5, pour une configuration en vapeur d'eau. La mesure se fait en suivant les étapes suivantes :

- Avant de commencer l'essai proprement dit, l'échantillon est séché, et les chambres amont et aval sont évacuées jusqu'à un niveau de vide correspondant à l'essai à effectuer. La durée de séchage, sous vide et en température, dépend du type d'échantillon
- Les vannes sont fermées, et la chambre amont est alimentée en vapeur d'eau jusqu'à l'obtention de l'humidité fixée comme consigne. L'alimentation se fait par ouverture intermittente de la vanne séparant le générateur de vapeur d'eau (un réservoir d'eau à la pression de saturation) de la chambre amont.
- Le capteur de pression de la chambre aval y enregistre l'évolution de la pression totale, égale à la pression partielle du gaz utilisé pour l'essai de perméation. Le débit de gaz est calculé par dérivation de la pression, l'essai est stoppé une fois que la valeur du débit est bien stabilisée (régime permanent). La pleine échelle du manomètre aval étant de 1 Torr, si la pression atteint cette valeur avant l'obtention du régime permanent, un pompage est effectué pour rétablir un vide suffisant (uniquement dans la chambre

## 5.2 Mesures directes de la perméance à la vapeur d'eau sur échantillons de film polymère métallisé

aval) afin que le capteur puisse continuer à mesurer les variations de pression. Cela permet aussi de garder l'équilibre entre les interfaces amont et aval de l'échantillon, avec une pression en aval assimilée à une pression nulle.

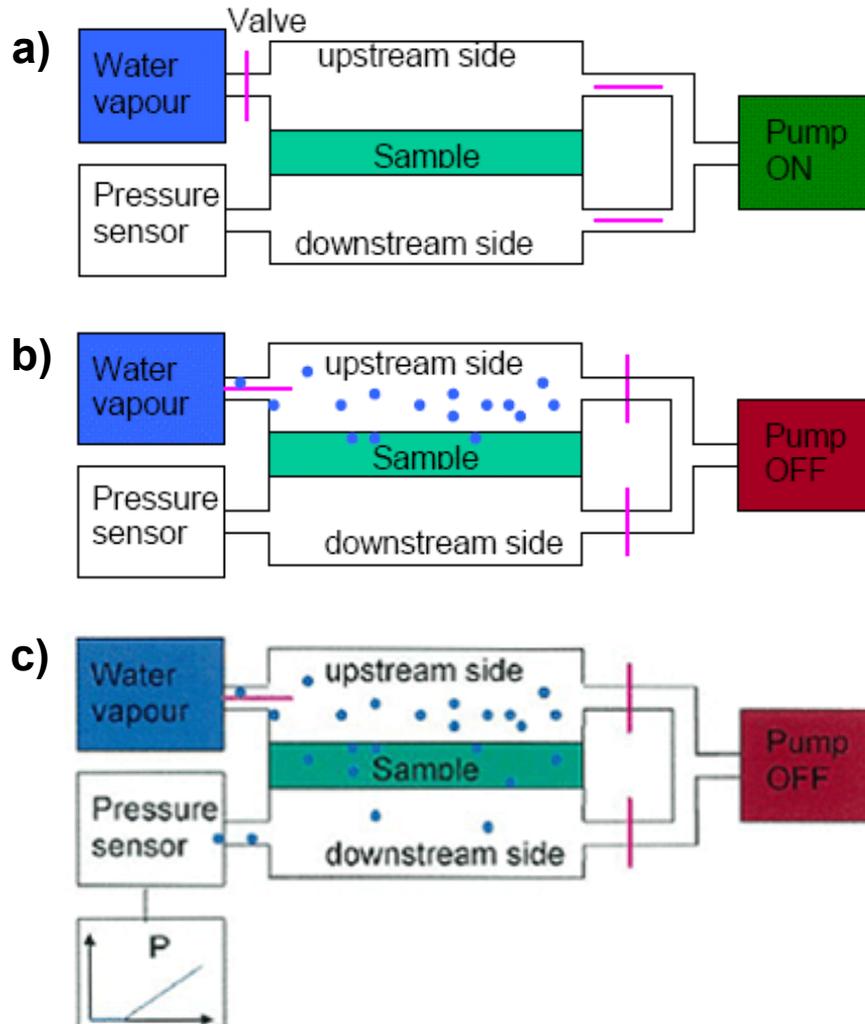


FIGURE 5.5 – Fonctionnement du Deltaperm pour la mesure de perméance à la vapeur d'eau

### 5.2.2.2 Calcul de la perméance

Le débit de vapeur d'eau se calcule à partir de la variation de pression, une fois cette valeur stabilisée, grâce à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$WVTR = \frac{M_{vap} V}{RTA} \frac{dp}{dt} \quad (5.13)$$

où  $V$  est le volume de la chambre aval,  $A$  la surface de l'échantillon, et  $\frac{dp}{dt}$  la variation de pression mesurée par le manomètre. Une fois ce  $WVTR$  calculé, on lui retire un bruit de fond, correspondant au débit généré par les éventuelles micro-fuites, et par le dégazage des parois de la chambre aval. A titre indicatif, ce bruit de fond est inférieur à  $0,0001 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{jour})$  pour des températures inférieures à  $T = 40^\circ\text{C}$ . Une fois ce bruit de fond déduit, la perméance est calculée à partir de l'équation 3.11.

### 5.2.3 Influence de l'humidité sur la perméance d'un film métallisé

Une série de mesures sur un film élémentaire de PET métallisé a été réalisée durant la thèse, afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau mesurée en gaz pur. Ces mesures se sont déroulées au laboratoire de Caractérisation Thermique et Hydrique des Matériaux (CTHM), au sein du département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) de EDF R&D. La membrane étudiée, désignée par M1F80, est un film de PET de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, métallisé par un dépôt d'aluminium sur une épaisseur annoncée de 80 nm. Ce film n'est pas destiné à être utilisé seul comme enveloppe, c'est un constituant élémentaire des membranes multicouches. La théorie de la stratification idéale permet de calculer la perméance d'une membrane multicouche à partir de celles de ses différentes couches (voir paragraphe 3.4.2). Il peut donc être intéressant d'étudier les films métallisés élémentaires, notamment car ils ont une perméance plus élevée qui permet de réaliser les essais plus rapidement.

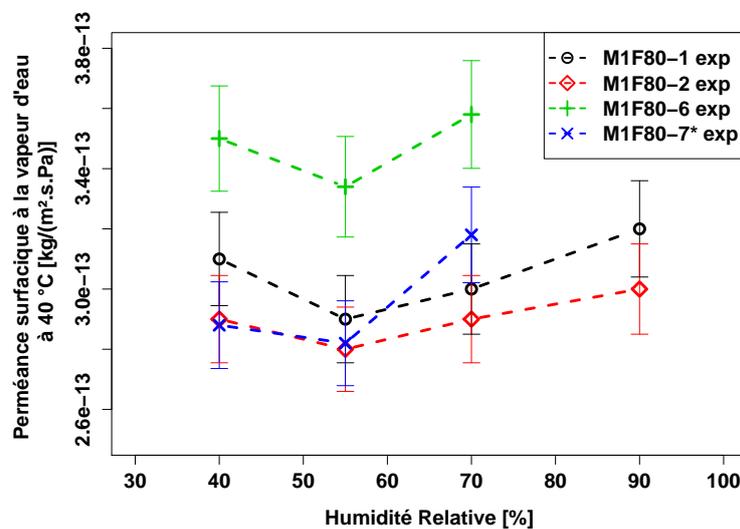


FIGURE 5.6 – Perméance à la vapeur d'eau d'un film PET métallisé sur 80 nm (M1F80) en fonction de l'humidité relative

Les mesures de perméance de ce film métallisé ont été réalisées à une température fixe  $T = 40\text{ °C}$  pour tous les essais, et à différentes humidités, entre  $\phi = 40\text{ % HR}$  et  $\phi = 90\text{ % HR}$ . Une première série de mesures a été faite sur les échantillons M1F80-1 et M1F80-2 à  $\phi = 40, 55, 70$  et  $90\text{ % HR}$ . Les échantillons ont été disposés avec leur face métallisée côté amont dans ces essais. La stabilité de ces premières mesures ne pouvant garantir une précision satisfaisante, une seconde série de mesures, sur les échantillons M1F80-6 et M1F80-7\*, a été réalisée pour les humidités  $\phi = 40, 55$  et  $70\text{ % HR}$  sur de plus longues durées (M1F80-7\* a été positionné avec sa face métallisée côté aval). Les résultats de toutes ces mesures sont visibles sur la figure 5.6. L'incertitude pour ces mesures est égale à  $\pm 5\%$  de la valeur lue. On constate une assez faible influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau. L'écart entre la valeur la plus basse et la plus haute pour chaque échantillon est inférieure à 13 %. L'effet de l'humidité est donc ici bien moins marqué que sur les mesures de perméance surfacique à la vapeur d'eau obtenues par les essais de vieillissement de panneaux entiers cités précédemment. On constate également une évolution non monotone de la perméance, qui décroît entre  $\phi = 40\text{ % HR}$  et  $\phi = 55\text{ % HR}$ , pour ensuite croître entre  $\phi = 55\text{ % HR}$  et  $\phi = 90\text{ % HR}$ . Les variations restant faibles, il n'est pas impossible que ces évolutions soient en parti influencées par une évolution de la membrane elle-même, puisque le dépôt d'aluminium n'est pas

protégé par une couche de polymère comme il le serait pour une membrane barrière complète, il est donc exposé à l'environnement extérieur.

Pour expliquer l'écart entre le faible impact de l'humidité relative constaté ici, et le fort impact constaté sur les essais de vieillissement de PIV entiers, on peut faire appel à trois hypothèses.

- La première concerne le matériau lui-même : ici nous avons à faire à un film élémentaire de polymère métallisé. Une enveloppe de PIV est une structure multicouche, qui renferme plusieurs films métallisés et non un seul. D'une part, la couche métallique est directement en contact avec l'ambiance gazeuse externe, et non avec une autre couche de polymère, le comportement en perméation peut donc différer. D'autre part, la multiplication des couches métalliques peut modifier les trajectoires et comportement des molécules qui diffusent à travers l'enveloppe. Il n'est donc pas garanti que la dépendance en humidité soit la même pour un film élémentaire métallisé ou pour une membrane multicouche.
- La deuxième hypothèse concerne la méthode elle-même. Dans un essai de vieillissement de PIV, l'enveloppe est entourée de mélanges gazeux, dans lesquels la vapeur d'eau est en concentration molaire relativement faible. Au contraire, dans la méthode manométrique, on est en gaz pur, l'échantillon de membrane ne voit que de la vapeur d'eau sur ses deux faces. Si le comportement est lié à la présence ou non d'autres gaz, alors la perméance à la vapeur d'eau mesurée n'est pas la même selon le type de mesure.
- Enfin, la troisième différence entre les deux types d'essais réside dans le temps de mesure : quelques jours pour le Deltaperm, contre plusieurs mois ou années pour les essais de vieillissement de PIV entiers. Il est possible que sur ces longues périodes, des phénomènes de dégradation de l'enveloppe apparaissent pour des conditions à forte humidité, alors que sur les essais au Deltaperm les durées soient trop courtes pour que ces dégradations aient lieu.

## 5.3 Proposition de modèle couplé

### 5.3.1 Transferts d'air sec et de vapeur d'eau à travers les membranes barrières : phénomène couplé ?

Les perméances surfaciques et linéiques, propriétés de l'enveloppe et de sa soudure, montrent une forte dépendance à l'humidité relative de l'ambiance externe, tant pour la perméance à la vapeur d'eau que pour la perméance à l'air sec, lorsque la mesure se fait par vieillissement contrôlé de PIV entiers. Deux hypothèses peuvent être établies : soit la perméance des membranes barrières est une fonction de l'humidité relative, soit le transfert massique est un phénomène couplé, où les flux d'air sec et de vapeur d'eau sont interdépendants. Il est également possible que les deux phénomènes coexistent. La littérature privilégie la première hypothèse, mais ne donne pas d'expression analytique pour cette dépendance fonctionnelle [10]. C'est une lacune de taille dans la modélisation des transferts massiques dans les PIV, et donc dans la modélisation du vieillissement. Les résultats avancés ainsi que notre analyse permettent d'avancer des arguments en faveur de la seconde hypothèse.

- Des interactions entre les différents gaz atmosphériques sont tout à fait possibles, sous forme de compétition ou de coopération, tant au niveau de la sorption que de la diffu-

sion. Par exemple le nombre de sites de sorption limité par la microstructure de la membrane peut être un facteur engendrant la compétition entre les différentes espèces présentes.

- Les mesures de perméance réalisées sur un perméamètre DeltaPerm pour un film polymère métallisé ont montré une dépendance en humidité beaucoup plus faible que pour les mesures sur PIV entiers. Contrairement aux essais de vieillissement sur PIV entiers, les mesures sur Deltaperm se font en vapeur d'eau pure, et non en mélange gazeux.
- La plupart des mesures de perméance dans la littérature, notamment par la méthode de la coupelle, sont faites à pression atmosphérique : la concentration de vapeur d'eau reste très faible des deux côtés de la membrane, et le gradient de pression totale dépend des propriétés de perméation de l'échantillon testé et des conditions expérimentales. Dans le cas des PIV, la pression interne initiale étant de quelques mbar, et la perméabilité à la vapeur d'eau étant beaucoup plus élevée que celle à l'air sec, concentration molaire de vapeur d'eau et pression totale à l'intérieur du PIV prennent des valeurs très différentes de celles rencontrées dans les essais à pression atmosphérique. Dans un PIV, la concentration molaire de vapeur d'eau, non négligeable, et le gradient de pression totale, non nul, peuvent jouer un rôle dans le taux de perméation des gaz.

Il paraît donc légitime de s'intéresser à la possibilité que la perméation de l'air sec et de la vapeur d'eau à travers les enveloppes barrières des PIV soit un transfert couplé. L'air sec est lui-même un mélange gazeux, mais compte tenu des données expérimentales présentes dans la littérature et des moyens à disposition, il n'y a pas pour l'instant de moyen simple permettant de s'intéresser à la question de la différenciation des différents gaz de l'air sec.

### 5.3.2 Modèle couplé de type milieu poreux comme alternative au modèle de sorption-diffusion ?

On peut en premier lieu s'intéresser à un modèle de type milieu poreux, et étudier sa légitimité comme modèle alternatif au modèle de sorption-diffusion linéaire. Dans ce type de modèle, on suppose que les gaz constituent dans la membrane une phase dissoute considérée comme un mélange idéal, de concentration molaire totale  $C_{tot}$  (exprimée en  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ ), et de fraction molaire  $X_{vap}$  pour la vapeur d'eau et  $X_{air}$  pour l'air sec. Deux phénomènes génèrent un transport de matière : la diffusion molaire et le transport advectif.

#### 5.3.2.1 Diffusion molaire

Sous l'effet du gradient de titre molaire, chaque espèce migre depuis les zones à fort titre molaire vers les zones à faible titre molaire, générant un flux massique de diffusion molaire  $\vec{g}_i$  :

$$\vec{g}_{i,diff} = M_i K_i \vec{\nabla} X_i \quad (5.14)$$

où  $M_i$  est la masse molaire de l'espèce,  $\vec{\nabla} X_i$  est le gradient de titre molaire, et  $K_i$  un coefficient propre à chaque espèce pour la diffusion. Si l'on considère uniquement vapeur d'eau et air sec, alors  $X_{air} = 1 - X_{vap}$ , on peut donc écrire :

$$\vec{g}_{vap,diff} = M_{vap}K_{vap}\vec{\nabla}X_{vap} \quad (5.15)$$

$$\vec{g}_{air,diff} = -M_{air}K_{air}\vec{\nabla}X_{vap} \quad (5.16)$$

### 5.3.2.2 Transport advectif

Sous l'effet du gradient de concentration totale, le mélange est transporté depuis les zones à forte concentration vers les zones à basse concentration. Le flux massique total généré est alors :

$$\vec{g}_{tot} = M_{tot}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.17)$$

$M_{tot}$  est la masse molaire moyenne du mélange dissous, et  $K_{tot}$  le coefficient correspondant au transport global. Chaque espèce est entraînée par le déplacement global de la phase dissoute, on peut donc écrire un flux massique de transport advectif :

$$\vec{g}_{vap,adv} = M_{vap}X_{vap}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.18)$$

$$\vec{g}_{air,adv} = M_{air}(1 - X_{vap})K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.19)$$

### 5.3.2.3 Flux total

Le flux total de vapeur d'eau est donc égal à :

$$\vec{g}_{vap} = M_{vap}K_{vap}\vec{\nabla}X_{vap} + M_{vap}X_{vap}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.20)$$

$$= M_{vap}(K_{vap}\vec{\nabla}X_{vap} + X_{vap}K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot}) \quad (5.21)$$

et le flux total d'air sec :

$$\vec{g}_{air} = -M_{air}K_{air}\vec{\nabla}X_{vap} + M_{air}(1 - X_{vap})K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot} \quad (5.22)$$

$$= M_{air}(K_{air}\vec{\nabla}X_{vap} + (1 - X_{vap})K_{tot}\vec{\nabla}C_{tot}) \quad (5.23)$$

### 5.3.2.4 Conditions limites

Pour avoir un modèle de flux en fonction des propriétés des phases gazeuses, on a besoin des conditions limites suivantes :

1. la concentration totale de gaz dissous à l'interface  $C_{tot} = C_{vap} + C_{air} = f_1(p_{tot}, \phi, T)$
2. le titre vapeur à l'interface  $X_{vap} = C_{vap}/C_{tot} = f_2(p_{tot}, \phi, T)$

Il est possible de calculer  $C_{tot}$  et  $X_{vap}$  à partir des concentrations dissoutes  $C_{tot}$  et  $C_{vap}$ , que l'on peut obtenir à partir des pressions partielles selon différents modèles de sorption (loi de Henry, sorption de type Langmuir, Dual Mode...)

### 5.3.2.5 Discussion

Ce modèle de milieu poreux est une alternative à envisager pour la modélisation de la perméation gazeuse à travers les enveloppes barrières, qui permettrait de rendre compte d'un couplage entre air sec et vapeur d'eau par l'intermédiaire du titre molaire. Sa légitimité physique peut néanmoins être questionnée, puisque les membranes multicouches de films métallisées ne présentent aucune micro-porosité. On peut donc s'interroger sur la pertinence du terme advectif, qui implique un transport global de la phase dissoute à travers un ensemble de *canaux*, a priori absent pour un matériau non poreux. Si l'on suppose que le flux advectif est nul compte tenu de cette absence de porosité, alors les flux sont tout simplement égaux en valeur absolue et opposés en sens, ce qui n'est pas du tout le constat expérimental. L'intérêt de ce modèle est donc sérieusement entamé par ce raisonnement. Enfin, d'un point de vue pratique, l'identification des paramètres est largement compliquée par les non-linéarités présentes dans les équations du modèle, qui nécessite une discrétisation de la membrane pour résoudre les équations.

### 5.3.3 Proposition de modèle couplé purement empirique

#### 5.3.3.1 Formalisme du modèle à double pression

On s'intéresse ici à une autre idée, qui serait de proposer un modèle purement empirique et formel, dont on ne chercherait pas à justifier les équations de manière physique, mais essentiellement à tester sa capacité à représenter les données expérimentales disponibles. Le modèle ferait l'hypothèse d'un débit massique fonction d'un ou de plusieurs gradients de potentiels.

Les potentiels possibles pour les transferts massiques sont :

1. La pression totale  $p_{tot}$
2. Les pressions partielles  $p_{vap}$  et  $p_{air}$
3. Les titres molaires dans les phases gazeuses :  $X_{vap} = p_{vap}/p_{tot}$  et  $X_{air} = p_{air}/p_{tot}$
4. L'humidité relative  $\phi = p_{vap}/p_{sat}(T)$

Deux variables se dégagent pour prendre en compte les phénomènes explicités dans les paragraphes précédents : pression totale et pression partielle de gaz. On établit donc un modèle formel supposant que le débit massique d'un gaz est une fonction des gradients de pression partielle et de pression totale, soit pour la vapeur d'eau et l'air sec :

$$WVTR = K_{1,vap}\Delta p_{vap} + K_{2,vap}\Delta p_{tot} \quad (5.24)$$

$$ATR = K_{1,air}\Delta p_{air} + K_{2,air}\Delta p_{tot} \quad (5.25)$$

Ce modèle sera ici désigné sous le terme « modèle à double pression » (ou modèle DP). Il peut s'appliquer à la fois aux débits surfaciques  $WVTR_{surf}$  et  $ATR_{surf}$ , et aux débits linéiques  $WVTR_{lin}$  et  $ATR_{lin}$ . La perméance apparente  $\Pi_{i,app}$  de chaque gaz pour le transfert surfacique ou linéique peut s'exprimer en fonction des coefficients  $K_{1,i}$  et  $K_{2,i}$  :

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}} \quad (5.26)$$

$$\Pi_{air,app} = K_{1,air} + K_{2,air} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{air}} \quad (5.27)$$

On peut remarquer que dans le cas de PIV dont la pression interne reste négligeable devant la pression externe pendant toute la durée considérée,  $\Delta p_{tot}$  peut être assimilé à la pression atmosphérique. Ainsi  $K_{3,i} = K_{2,i} \Delta p_{tot} = K_{2,i} p_{atm}$  est une constante ne dépendant pas des différentes pressions, et le modèle peut s'écrire dans ce cas précis où le gradient de pression totale est fixé :

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + \frac{K_{3,vap}}{\Delta p_{vap}} \quad (5.28)$$

$$\Pi_{vap,air} = K_{1,air} + \frac{K_{3,air}}{\Delta p_{air}} \quad (5.29)$$

### 5.3.3.2 Identification des paramètres du modèle à partir de données expérimentales existantes

L'identification des coefficients  $K_{1,i}$  et  $K_{2,i}$  pour l'air sec (perméation linéique uniquement) et pour la vapeur d'eau (perméation surfacique et linéique) a été faite sur les données expérimentales de Schwab *et al.* [16] (données du ZAE-Bayern), à partir des couples de mesures à température constante et à humidités différentes, *BH* (basse humidité) et *HH* (haute humidité). Le système d'équation s'écrit :

$$GTR_{BH} = K_{1,i} \Delta p_{i,BH} + K_{2,i} \Delta p_{atm} \quad (5.30)$$

$$GTR_{HH} = K_{1,i} \Delta p_{i,HH} + K_{2,i} \Delta p_{atm} \quad (5.31)$$

$$(5.32)$$

Ce système se résout aisément pour trouver les coefficients du modèle :

$$K_{1,i} = \frac{GTR_{BH} - GTR_{HH}}{\Delta p_{i,BH} - \Delta p_{i,HH}} \quad (5.33)$$

$$K_{2,i} = \frac{GTR_{BH} \Delta p_{i,HH} - GTR_{HH} \Delta p_{i,BH}}{p_{atm} (\Delta p_{i,HH} - \Delta p_{i,bH})} \quad (5.34)$$

Les coefficients identifiés sont listés en Annexe, dans le tableau C.1 pour l'air sec et dans les tableaux C.2 et C.3 pour la vapeur d'eau.

On remarque que pour la vapeur d'eau, le terme  $K_{2,vap}$  identifié est systématiquement négatif et environ deux ordres de grandeurs plus petit que  $K_{1,vap}$  (de signe positif). En conséquence, si le rapport entre pression de vapeur d'eau et pression totale  $p_{vap}/p_{tot}$  est suffisamment faible, le débit total est inversé, puisque le terme  $K_{2,vap} p_{tot}$  devient supérieur en

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

valeur absolu au terme  $K_{1,vap}p_{vap}$ , le signe de la somme est donc changé. Cela signifierait que le débit massique change de direction, et que la vapeur d'eau se déplace du côté à faible pression partielle de vapeur d'eau vers le côté à forte pression de vapeur d'eau. Ce comportement n'est pas physique, le modèle ne doit donc pas être utilisé pour ce genre de configuration, mais le peu de données expérimentales ne permet pas de raffiner le modèle pour les faibles humidités et de prévoir comment raccorder le modèle pour qu'il ait un sens jusqu'à  $p_{vap} \approx 0$ .

Le signe négatif de  $K_{2,vap}$  n'est pas une propriété intrinsèque de ce modèle : cela apparaît ici pour deux raisons, d'une part parce que les données disponibles proviennent d'essais réalisés à pression totale constante, d'autre part parce que l'on suppose que les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  sont constants. Il est tout à fait envisageable d'avoir des signes différents pour des données expérimentales réalisées en conditions différentes.

### 5.3.4 Premiers résultats après comparaison avec données expérimentales existantes

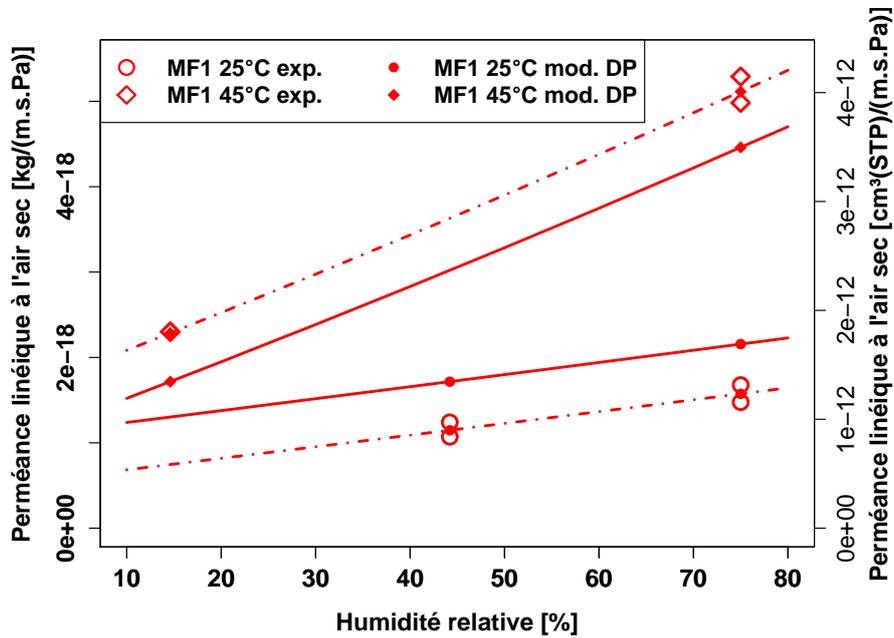
#### 5.3.4.1 Perméance à l'air sec

Pour l'air sec, les coefficients identifiés séparément pour chaque couple (film, température) donnent des valeurs de perméance apparente en concordance parfaite avec les points expérimentaux sur la figure 5.7 (lignes en tirets-pointillés). Ce n'est qu'un artefact mathématique, puisque deux paramètres à identifier pour deux données donnent toujours un résultat exact (les valeurs pour les panneaux de taille  $10 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$  et  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  étant très proches). Lorsque les coefficients  $K_{1,air}$  et  $K_{2,air}$  des deux températures sont moyennés (lignes continues), la concordance est nettement détériorée. Néanmoins, si les valeurs absolues des perméances diffèrent de manière significative, l'allure des courbes est représentative de l'évolution qualitative de la perméance avec l'humidité relative : la croissance est bien reproduite. Cette croissance est quasi linéaire avec ce modèle, ce que les points expérimentaux ne permettent pas de valider ou d'invalider : il n'y a que deux points à humidités relatives différentes par température donnée.

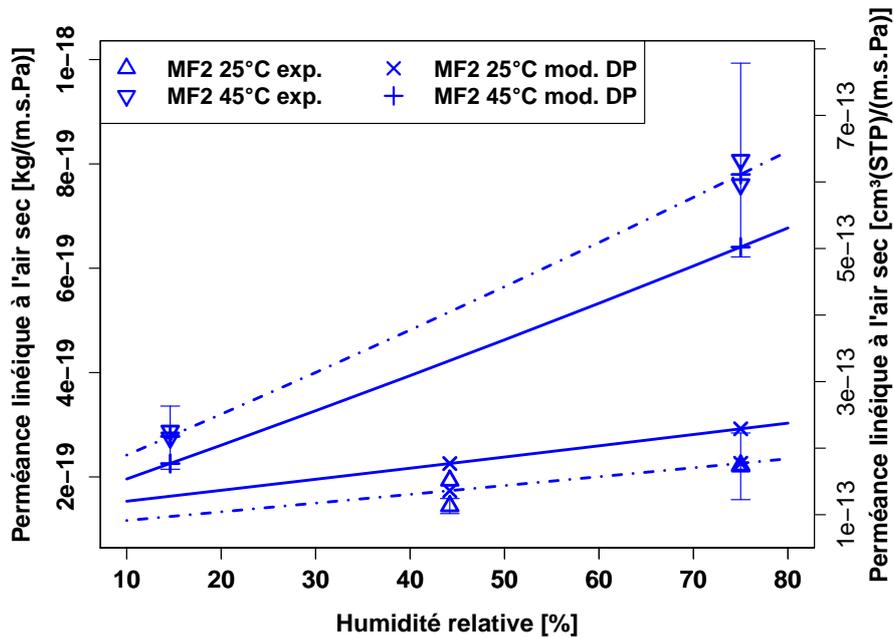
#### 5.3.4.2 Perméance à la vapeur d'eau

Concernant les perméances linéiques à la vapeur d'eau, reproduites sur la figure 5.8a, pour le film MF1, les données expérimentales trop parcellaires ne permettent pas de tirer de conclusion. Pour le film MF2, un comportement atypique de courbes qui se croisent est observé, c'est le seul cas pour lequel la perméance pour  $T = 45 \text{ °C}$  est inférieure à celle pour  $T = 25 \text{ °C}$  pour la même humidité. Si les mesures sont correctes, le modèle n'est pas capable de représenter ce croisement une fois que les coefficients  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  sont moyennés sur les températures. Mais un point expérimental erroné n'est pas exclu pour expliquer le croisement des courbes inattendu.

Pour les perméances surfaciques à la vapeur d'eau, sur les figures 5.8b et 5.8c, la concordance entre valeurs expérimentales et valeurs recalculées par le modèle à double pression avec les paramètres identifiés est, comme précédemment expliqué, parfaite lorsque les coefficients  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  sont identifiés indépendamment pour chaque température. Lorsqu'ils sont moyennés sur les deux températures, la concordance reste bonne, et ce pour les

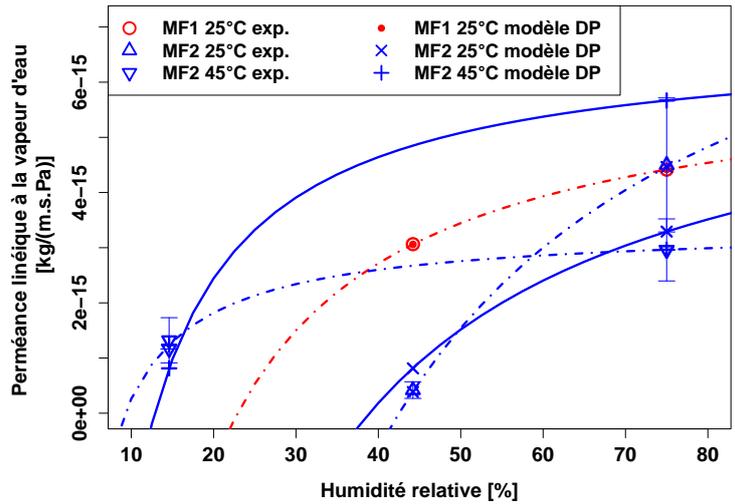


(a) Membrane MF1

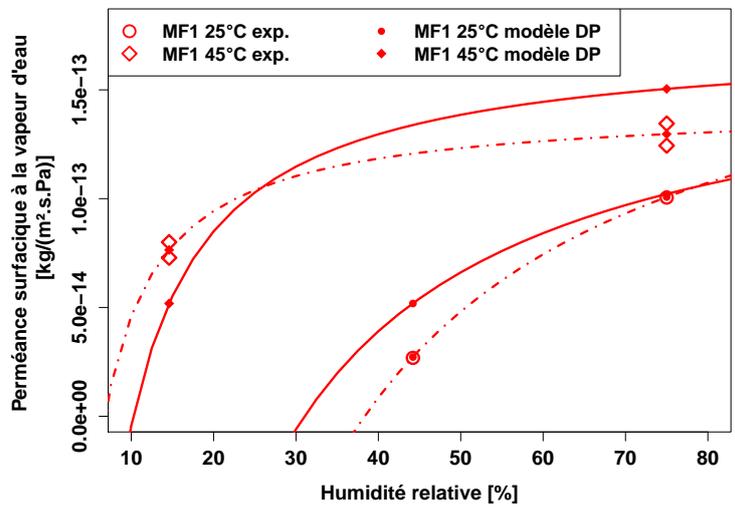


(b) Membrane MF2

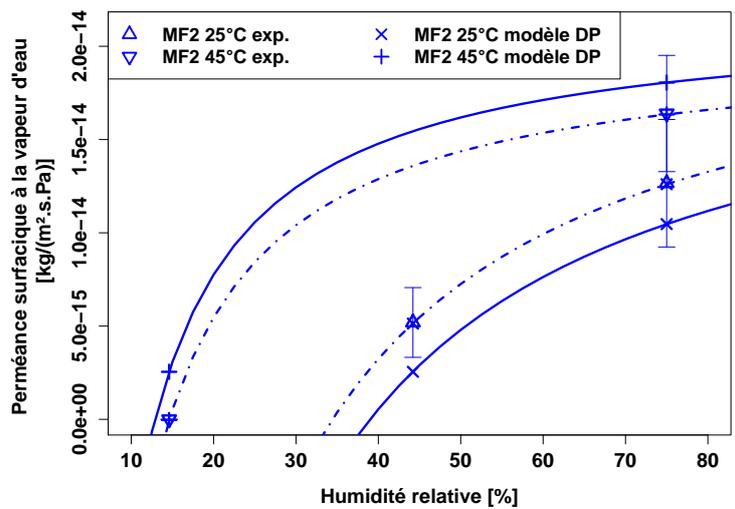
FIGURE 5.7 – Perméance linéique à l’air sec d’après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : coefficients identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures)



(a) Perméance linéique à la vapeur d'eau



(b) Perméance surfacique à la vapeur d'eau (membrane MF1)



(c) Perméance surfacique à la vapeur d'eau (membrane MF2)

FIGURE 5.8 – Perméance linéique (a) et surfacique (b,c) à la vapeur d'eau d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : coefficients identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues : coefficients moyennés sur les deux températures)

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

deux films MF1 et MF2. L'allure des courbes, franchement non linéaire, est néanmoins toujours impossible à valider ou invalider.

### 5.3.4.3 Discussion

Les données utilisées, par le trop faible nombre de points expérimentaux, ne permettent pas de trancher sur la pertinence de ce modèle. On peut néanmoins avancer les faits suivants, qui plaident en sa faveur :

- Reproduction de l'allure de la perméance linéique à l'air sec avec les paramètres moyennés : le modèle prévoit bien une perméance qui est une fonction croissante de l'humidité relative.
- Reproduction de l'allure de la perméance surfacique à la vapeur d'eau et valeurs souvent très proches des points expérimentaux, y compris avec les coefficients moyennés sur la température.

En revanche, les points suivants jouent en sa défaveur :

- Prédications du modèle éloignées des points expérimentaux pour la perméabilité à l'air sec lorsque les coefficients sont moyennés, ce qui traduit soit un modèle erroné, soit une forte thermo-activation (les coefficients du modèle DP seraient alors fortement dépendants de la température). À titre indicatif, la thermo-activation prévue par le modèle de sorption-diffusion est importante pour la perméance à l'air sec, avec des énergies d'activation de l'ordre de 25 à 35 kJ/mol.
- Allures peu vraisemblables pour les perméabilités surfaciques à la vapeur d'eau aux faibles humidités relatives, la pente est très raide et les valeurs deviennent négatives aux faibles humidités (en dessous de  $\phi = 10$  % HR pour  $T = 45$  °C, et en dessous de  $\phi = 30$  ou 40 % HR pour  $T = 25$  °C)

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

### 5.4.1 Type de panneau étudié, hypothèses communes de modélisation

Dans cette section, différents calculs sont menés pour évaluer l'influence de différentes hypothèses de modélisation sur le vieillissement de PIV, sur des simulations menées en conditions homogènes et constantes (température et humidité relative). La comparaison est faite en particulier à partir des données issues des essais de vieillissement de PIV menés par Schwab *et al.* [16], pour lesquels dans les chapitres précédents, les paramètres du modèle linéaire de sorption diffusion et du modèle alternatif à double pression ont été identifiés.

Le chapitre 4 a permis de faire un panorama de plusieurs simulations menées dans le but d'estimer la durée de vie des PIV. Simmler et Brunner [14] ont mené les calculs de vieillissement pour des PIV de taille  $50 \times 50 \times 2$  cm<sup>3</sup> ayant une enveloppe de type MF contenant trois couches polymère métallisées. Pour la perméation gazeuse, le modèle linéaire de sorption-diffusion a été utilisé, avec une température effective inférieure à  $T = 22$  °C et des perméances identifiées en conditions d'humidité relative élevée. Le gain de pression annuel,

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

---

constant, est estimé à 2,1 mbar/an. L'augmentation de la conductivité due à ce gain de pression, 3,8 mW/(m·K) sur 50 ans (1,9 sur 25 ans), représente environ les deux tiers du vieillissement global sur cette durée. L'augmentation du contenu en eau du matériau de coeur, qui n'est pas constante mais décroissante du fait de la saturation du matériau de coeur, est de l'ordre de 0,09 % de la masse totale par année en valeur moyennée sur 50 ans, ce qui correspond au tiers restant : 2,2 mW/(m·K) (la valeur moyenne sur les 25 premières années est légèrement supérieure, environ 0,11 %/an, soit 1,4 mW/(m·K) sur 25 ans). Le vieillissement global engendre une augmentation totale de conductivité thermique de 6 mW/(m·K) sur 50 ans (3,3 mW/(m·K) sur 25 ans).

Les calculs de Schwab *et al.* [122] montrent une tendance différente. Les PIV étudiés sont de taille  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$  ou  $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$ , ils ont pour enveloppe la membrane MF2 (multicouche avec deux films polymère métallisés). Les calculs sont faits en condition homogène et constante, la perméation gazeuse est modélisée grâce au modèle de sorption-diffusion linéaire, avec les perméances identifiées à  $T = 23 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ . Le gain de pression est plus faible que dans l'étude précédente pour les petits panneaux de taille  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ , il est égal à 0,88 mbar/an. Mais ces panneaux ont une épaisseur deux fois plus faible, ramené à épaisseur égale (c'est-à-dire 2 cm) cela correspond à une valeur encore plus faible, 0,44 mbar/an, soit cinq fois moins que la prévision établie par Simmler et Brunner [14]. Pour les PIV de plus grande taille, c'est-à-dire  $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$ , le gain de pression descend à 0,22 mbar/an. Ce résultat s'explique en partie par un hypothèse de flux d'air sec nul sur les parties courantes : seule la tranche possède une perméance à l'air sec non nuls dans ces calculs, donc l'augmentation du rapport surface / périmètre est très favorable pour diminuer le gain de pression annuel. L'augmentation de la conductivité thermique liée à ce gain de pression sur 25 ans est estimée à 1,1 mW/(m·K) pour le PIV  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$  (soit 0,6 mW/(m·K) en ramenant à une épaisseur de 2 cm), et 0,3 mW/(m·K) pour les PIV de taille  $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$ .

Avec ce même type d'enveloppe, l'augmentation du contenu en eau du matériau de coeur est par ailleurs estimée à 0,19 %/an pour les petits PIV (0,09 %/an en ramenant à une épaisseur de 2 cm, soit une valeur cette fois très proche de celle de l'étude ci-dessus), et 0,13 %/an pour les grands panneaux (valeurs moyennées sur 25 ans). La perméation de la vapeur d'eau engendre les deux tiers du vieillissement total pour les petits panneaux, c'est-à-dire 2,2 mW/(m·K), contre 1,1 mW/(m·K) pour la perméation de l'air sec. Pour les grand panneaux, l'écart augmente pour atteindre un rapport 5 : la contribution de la vapeur d'eau dans le vieillissement total se fait à hauteur de 1,6 mW/(m·K), contre environ 0,3 mW/(m·K) pour l'air sec. Le rapport entre les contributions est donc inversé : c'est la perméation de la vapeur d'eau qui engendre ici la contribution majoritaire au vieillissement global.

On s'intéressera dans cette étude uniquement au vieillissement généré par la perméation de la vapeur d'eau. Ce choix se justifie par plusieurs arguments. Le premier argument est issu des comparaisons entre mesures et simulations sur des vieillissements de PIV en conditions climatiques dynamiques réelles (voir section 4.3). Ces études ont montré que les débits d'air sec à travers les enveloppes barrières des PIV étaient plutôt bien modélisés, valeurs expérimentales et numériques étaient en bon accord. En revanche les débits de vapeur d'eau obtenus par les simulations étaient dans ces études moins fidèles aux résultats expérimentaux. L'effort se concentre donc sur l'amélioration des modèles de perméation de la vapeur d'eau, c'est pourquoi on étudie ce cas précis ici.

Les résultats rappelés ci-dessus montrent qu'une enveloppe suffisamment étanche à l'air sec sur sa partie courante, telle que l'enveloppe MF2 utilisée lors des mesures de perméances par [16], génère une prise de pression d'air sec faible pour de grands panneaux. Des PIV de

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

taille  $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$  permettent de réduire le gain de pression à des valeurs très faibles, de même pour la conductivité additionnelle qui en résulte. Le vieillissement est dans cette configuration principalement lié aux débits de vapeur d'eau à travers l'enveloppe, ce qui constitue le deuxième argument pour le choix de perméation de vapeur d'eau uniquement.

Un autre argument réside dans le comportement des modèles de perméation que l'on cherche à tester, qui se montrent faiblement dépendant à la température pour la perméation de la vapeur d'eau, contrairement au cas de l'air sec pour lequel la dépendance en température est beaucoup plus marquée. En choisissant d'étudier la perméation à la vapeur d'eau, on peut donc plus facilement s'affranchir de l'influence de la température dans les coefficients utilisés pour les différents modèles.

| Propriété   | Valeur  |
|---|---|
| Taille de côté                                    | 100 cm  |
| Épaisseur   | 2 cm  |
| Périmètre de perméation $P$                       | 4 m   |
| Surface de perméation $A$                         | $2 \text{ m}^2$                                 |
| Volume total $V$                                  | $0,02 \text{ m}^3$                              |
| Masse volumique du matériau de coeur              | $200 \text{ kg/m}^3$                            |
| Masse du PIV                                      | 4 kg  |
| Porosité du matériau de coeur                     | 90 %  |
| Volume poreux                                     | $0,018 \text{ m}^3$                             |
| Pente de l'isotherme de sorption linéarisée $k$   | 0,08  |
| Coefficient du modèle linéarisée $\lambda_u = Bu$ | $0,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$ |

TABLE 5.5 – Propriétés du PIV carré sur lequel les simulations de vieillissement sont conduites

On conduira donc dans cette partie différentes simulations pour un PIV de taille fixée  $100 \times 100 \times 2 \text{ cm}^3$ , dont les propriétés sont listées dans le tableau 5.5. L'enveloppe est de type multicouche avec films polymères métallisés, les propriétés seront celles de l'enveloppe MF2 des mesures de Schwab *et al.* [16] identifiées selon les différents modèles. Les hypothèses communes aux différentes simulations sont les suivantes :

1. Les conditions climatiques extérieures sont homogènes et constantes, caractérisées par une température externe  $T$ , une pression partielle de vapeur d'eau externe  $p_{vap,out}$ , et une humidité relative externe qui se calcule à partir de ces deux grandeurs :  $\phi_{out} = p_{vap,out} / p_{sat}(T)$ .
2. Les conditions climatiques intérieures sont également homogènes mais varient dans le temps. Elles sont caractérisées par une température interne égale à la valeur externe  $T$ , une pression partielle de vapeur d'eau interne  $p_{vap,ins}(t)$  qui est fonction du temps, et une humidité relative interne qui se calcule à partir de ces deux grandeurs :  $\phi_{ins}(t) = p_{vap,ins}(t) / p_{sat}(T)$ .
3. La perméation totale de vapeur d'eau est la somme d'une contribution des parties courantes (débit surfacique  $WVTR_{surf}$ ) et d'une contribution de la tranche (débit linéique  $WVTR_{lin}$ ) :  $WVTR_{tot} = A \cdot WVTR_{surf} + P \cdot WVTR_{lin}$ .
4. On assimile le débit massique total de vapeur d'eau  $WVTR_{tot}$  à la variation du contenu en eau  $u$  de la silice :  $\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{sil}}$ .

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

5. La courbe de sorption du matériau de coeur est linéarisée, suivant l'équation  $u = k\phi$ , où  $k = 0,08$  si  $u = m_{wat}/m_{sil}$  et  $\phi$  sont exprimés en % ( $m_{sil}$  est la masse de silice constituant le matériau de coeur, à l'état sec).
6. L'influence du contenu en eau sur la conductivité effective du PIV est également linéarisée, la conductivité thermique additionnelle due à l'eau est égale à  $\lambda_u = Bu$ , où  $B = 0,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$ . L'impact total de l'eau sur la conductivité thermique, qu'elle soit sous forme adsorbée ou sous forme de vapeur, est entièrement contenu dans ce terme.

### 5.4.2 Modèles de perméation de la vapeur d'eau

#### 5.4.2.1 Modèle classique de sorption-diffusion

Dans le modèle classique utilisé dans toutes les études citées précédemment, le débit massique de vapeur d'eau est le produit de la perméance par la différence de pression partielle. La perméance est une valeur identifiée par couple température / humidité :

$$WVTR_{surf} = \Pi_{vap, surf}(T, \phi) \Delta p_{vap} \quad (5.35)$$

$$WVTR_{lin} = \Pi_{vap, lin}(T, \phi) \Delta p_{vap} \quad (5.36)$$

On peut définir une perméance totale  $\Pi_{vap, tot}$ , incluant les perméations gazeuses dues à la partie courante et à la tranche, de sorte que le débit total de vapeur d'eau  $WVTR_{tot}$  s'écrit simplement :

$$\Pi_{vap, tot} = A \cdot \Pi_{vap, surf}(T, \phi) + P \cdot \Pi_{vap, lin}(T, \phi) \quad (5.37)$$

$$WVTR_{tot} = \Pi_{vap, tot} \Delta p_{vap} \quad (5.38)$$

La variation du contenu massique en eau  $u$  s'écrit alors :

$$\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{sil}} = \frac{\Pi_{vap, tot} \Delta p_{vap}}{m_{sil}} = \frac{\Pi_{vap, tot} p_{vap, sat}(T) \Delta \phi}{m_{sil}} \quad (5.39)$$

Ce qui s'écrit sous forme d'équation différentielle grâce à la courbe de sorption linéarisée du matériau de coeur :

$$\frac{du}{dt} = \frac{\Pi_{vap, tot} p_{vap, sat}(T) (\phi_{out} - \frac{u(t)}{k})}{m_{sil}} \quad (5.40)$$

La solution de cette équation différentielle, pour une valeur initiale nulle  $u(t=0) = 0$ , s'écrit de la manière suivante :

$$u(t) = k\phi_{out} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\Pi_{vap, tot} p_{vap, sat}(T)}{km_{sil}} t\right) \right] \quad (5.41)$$

### 5.4.2.2 Modèle à double pression pour la perméation de la vapeur d'eau

Le modèle à double pression, proposé dans le chapitre précédent, est basé sur les équation suivantes pour la perméation de la vapeur d'eau :

$$WVTR_{surf} = K_{1,vap}^{surf} \Delta p_{vap} + K_{2,vap}^{surf} \Delta p_{tot} \quad (5.42)$$

$$WVTR_{lin} = K_{1,vap}^{lin} \Delta p_{vap} + K_{2,vap}^{lin} \Delta p_{tot} \quad (5.43)$$

On peut noter que le modèle de sorption diffusion constitue un cas particulier de ce modèle à double pression, pour lequel  $K_{2,vap}$  est nul et  $K_{1,vap}$  est égal à la perméance.

La pression interne restant négligeable devant la pression atmosphérique pour les vieillissements non critiques, il est possible de faire l'approximation  $\Delta p_{tot} = p_{atm}$ , et de poser  $K_{3,vap} = K_{2,vap} \Delta p_{tot} = K_{2,vap} p_{atm}$ . Le débit total de vapeur d'eau s'écrit alors :

$$WVTR_{tot} = (A \cdot K_{1,vap}^{surf} + P \cdot K_{1,vap}^{lin}) \Delta p_{vap} + (A \cdot K_{3,vap}^{surf} + P \cdot K_{3,vap}^{lin}) \quad (5.44)$$

Afin de simplifier l'écriture, on pose à partir d'ici le formalisme suivant :

$$K_{1,vap}^{tot} = A \cdot K_{1,vap}^{surf} + P \cdot K_{1,vap}^{lin} \quad (5.45)$$

$$K_{3,vap}^{tot} = A \cdot K_{3,vap}^{surf} + P \cdot K_{3,vap}^{lin} \quad (5.46)$$

$$WVTR_{tot} = K_{1,vap}^{tot} \Delta p_{vap} + K_{3,vap}^{tot} \quad (5.47)$$

On suppose dans ce modèle aussi que la variation de la masse d'eau adsorbée est égale au débit massique, autrement dit la masse d'eau restant sous forme de vapeur est négligeable. L'équation d'évolution du contenu en eau de la silice s'écrit alors :

$$\frac{du}{dt} = \frac{WVTR_{tot}}{m_{sil}} = \frac{K_{1,vap}^{tot} \Delta p_{vap} + K_{3,vap}^{tot}}{m_{sil}} = \frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T) \Delta \phi + K_{3,vap}^{tot}}{m_{sil}} \quad (5.48)$$

Ce qui s'écrit sous forme d'équation différentielle grâce à la courbe de sorption linéarisée du matériau de coeur :

$$\frac{du}{dt} = \frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T) (\phi_{out} - \frac{u(t)}{k}) + K_{3,vap}^{tot}}{m_{sil}} \quad (5.49)$$

La solution de cette équation différentielle, pour une valeur initiale nulle  $u(t=0) = 0$ , s'écrit de la manière suivante :

$$u(t) = k \left( \frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,out} + K_{3,vap}^{tot}}{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)} \right) \left[ 1 - \exp \left( \frac{-K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)}{k m_{sil}} t \right) \right] \quad (5.50)$$

**5.4.2.3 Estimation de la performance globale sur la durée de vie**

La conductivité additionnelle générée par la perméation de la vapeur d'eau  $\lambda_u(t)$  s'exprime à chaque instant grâce au modèle empirique qui postule une proportionnalité directe avec le contenu massique en eau  $u(t)$  :

$$\lambda_u(t) = Bu(t) \quad (5.51)$$

L'intégration dans le temps de  $u(t)$ , permettant d'obtenir la valeur moyenne  $\bar{u}(\Delta t)$  du contenu massique en eau sur la durée d'utilisation  $\Delta t$ , permet donc de calculer directement la valeur moyenne  $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$  de cette conductivité additionnelle sur la durée  $\Delta t$ . La performance du PIV, qui se traduit par cette valeur  $\bar{\lambda}_u(\Delta t)$ , dépend bien de la durée de vie  $\Delta t$  considérée.

Pour le modèle de sorption-diffusion-linéaire, la performance moyenne sur la durée  $\Delta t$  s'obtient de la manière suivante :

$$\bar{u}(\Delta t) = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} u(t) dt \quad (5.52)$$

$$\bar{u}(\Delta t) = \frac{k\phi_{out}}{\Delta t} \left[ t + \frac{\exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} t\right)}{\frac{\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}}} \right]_0^{\Delta t} \quad (5.53)$$

$$\bar{u}(\Delta t) = k\phi_{out} \left[ 1 + \frac{\exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t\right) - 1}{\frac{\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t} \right] \quad (5.54)$$

$$\bar{\lambda}_u(\Delta t) = Bk\phi_{out} \left[ 1 + \frac{\exp\left(\frac{-\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t\right) - 1}{\frac{\Pi_{vap,tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t} \right] \quad (5.55)$$

Un calcul formel analogue donne le résultat suivant pour le modèle à double pression :

$$\bar{\lambda}_u(\Delta t) = Bk \left( \frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,out} + K_{3,vap}^{tot}}{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)} \right) \left[ 1 + \frac{\exp\left(\frac{-K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t\right) - 1}{\frac{K_{1,vap}^{tot} p_{vap,sat}(T)}{km_{sil}} \Delta t} \right] \quad (5.56)$$

On utilisera dans les calculs présentés ici la valeur suivante :  $B = 0,5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\%)$ .

**5.4.3 Comparaison des comportements du modèle de sorption-diffusion linéaire et du modèle à double pression**

Quatre conditions climatiques seront étudiées dans cette section, elles correspondent à quatre cas d'identification des perméances de l'enveloppe MF2 sur les essais de vieillissement de PIV entiers réalisés par Schwab *et al.* [16] :  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 44 \text{ \% HR}$ ,  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , et enfin  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 15 \text{ \% HR}$ . Pour chacun

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

de ces cas, les perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau, utilisées dans le modèle de sorption-diffusion linéaire, ont été identifiées (voir tableau B.2). Les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  du modèle à double pression ont été identifiés indépendamment pour chaque température, puisque leur identification nécessite au minimum des points correspondant à deux humidités différentes, pour une même température. On dispose donc d'un premier jeu de coefficients identifié à  $T = 25\text{ °C}$ , et d'un second jeu identifié à  $T = 45\text{ °C}$ . Un troisième jeu de coefficient, correspondant aux valeurs moyennées des coefficients identifiés à  $T = 25$  et  $45\text{ °C}$ , sera utilisé dans les comparaisons.

On suppose donc ici que les perméances apparentes sont des fonctions à la fois de la température et de l'humidité. En pratique, si la dépendance à l'humidité relative est bien constatée expérimentalement, les modèles utilisés dans la littérature prennent les valeurs identifiées à haute humidité relative (ici  $\phi = 75\%$  HR) comme valeurs de référence pour les simulations. Les coefficients du modèle à double pression ne dépendent par contre que de la température dans les identifications qui ont été menées ici. Une éventuelle dépendance à l'humidité relative pour les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  nécessiterait des données plus fournies pour être décelée. La comparaison des résultats obtenus pour les mêmes conditions climatiques avec trois jeux de coefficients  $K_1$  et  $K_2$  (identifiés à  $T = 25\text{ °C}$ , à  $T = 45\text{ °C}$ , ou valeurs moyennées) permet d'observer l'influence de la température dans ce modèle DP. Plus les résultats sont proches quel que soit le jeu de coefficients utilisé, plus la dépendance en température est faible.

Dans les graphiques présentés ci-après, la valeur moyenne de la conductivité additionnelle due à l'augmentation du contenu en eau est représentée en fonction du temps. Il ne s'agit pas de la valeur instantanée, mais de la moyenne intégrée sur le temps, obtenue respectivement par l'équation 5.55 ou 5.56 selon le modèle considéré. Cette valeur est approximativement la moitié de la valeur instantanée pour une évolution proche d'un comportement linéaire (gain de conductivité constant au cours du temps), mais s'en écarte lorsque l'évolution s'écarte également du comportement linéaire. C'est bien le cas ici puisque l'approche d'un état d'équilibre entre humidité intérieure et humidité extérieure génère un amortissement du gain d'humidité et donc de conductivité additionnelle. Il ne faut donc pas lire ces graphiques comme une évolution instantanée de la conductivité thermique au cours du temps, mais comme une valeur moyenne sur la durée de vie considérée, cette conception reprenant l'idée présentée dans le chapitre 4 que la performance globale est une fonction de la durée de vie considérée.

### 5.4.3.1 1<sup>er</sup> cas considéré : $T = 25\text{ °C}$ et $\phi = 75\%$ HR

La figure 5.9 compare les résultats obtenus avec le modèle SD utilisant la perméance identifiée pour la condition climatique considérée avec les résultats obtenus avec le modèle DP, pour les trois jeux de coefficients  $K_1$  et  $K_2$  disponibles. Pour le jeu de coefficients identifiés à  $T = 25\text{ °C}$ , l'écart est faible par rapport aux résultats du modèle SD, approximativement 12 % pour une durée de vie de 25 ans, et 19 % pour 50 ans. L'écart est beaucoup plus marqué lorsque les coefficients utilisés sont ceux identifiés à  $T = 45\text{ °C}$  : environ 45 %. Avec les coefficients moyennés, comme on peut s'y attendre la situation est intermédiaire, les écarts relatifs sont respectivement 27 et 31 %.

La figure 5.10 compare les résultats obtenus avec le modèle DP utilisant les coefficients identifiés à la bonne température avec deux scénarios basés sur le modèle SD utilisant la perméance identifiée à la bonne température, dans le premier cas à la même humidité, dans

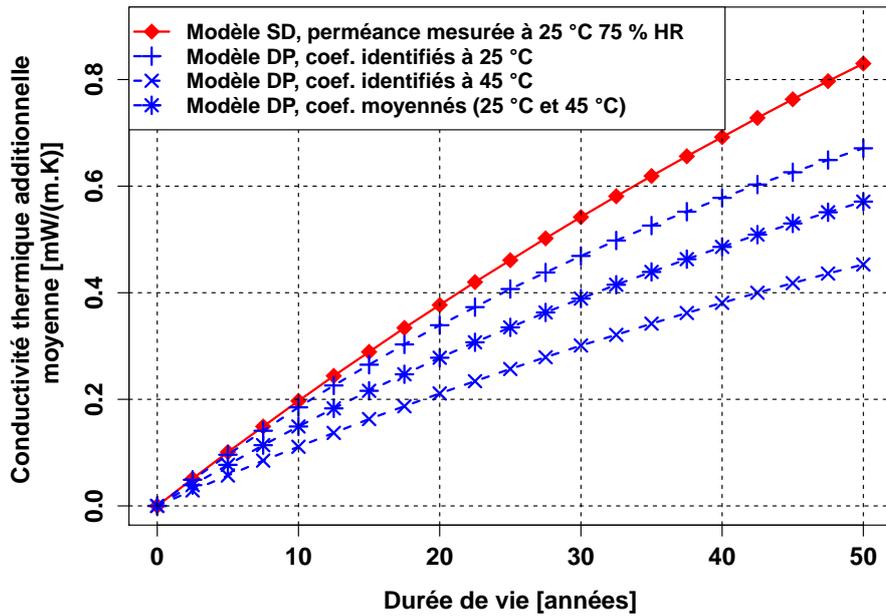


FIGURE 5.9 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

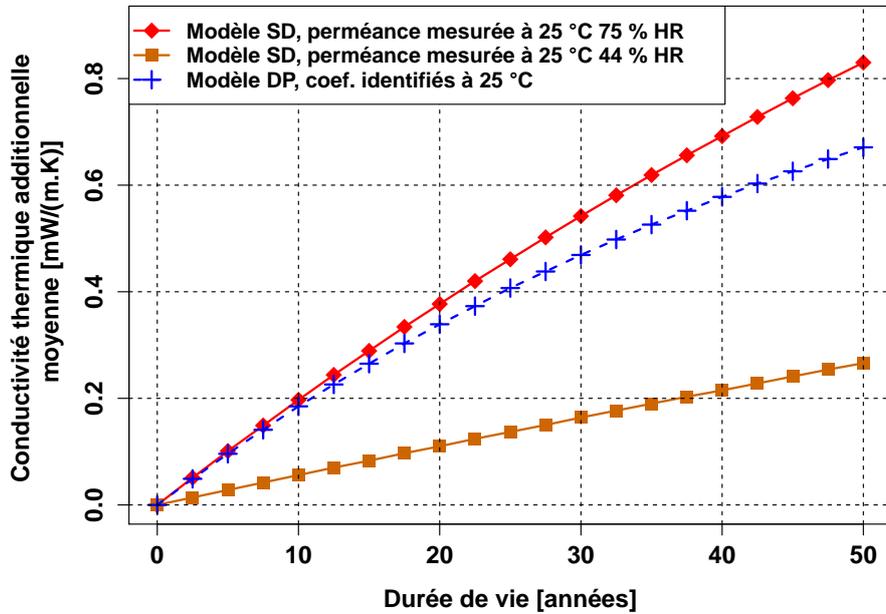


FIGURE 5.10 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à  $T = 25 \text{ °C}$ , et modèle SD selon l'humidité relative

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

le second cas pour une humidité plus basse, 44 au lieu de 75 %. Comme constaté précédemment, les modèles DP et SD ne diffèrent pas de plus de 19 % pour une durée de vie maximale de 50 ans, lorsque les paramètres identifiés correspondent bien à la condition climatique considérée. En revanche, pour le modèle SD, l'utilisation des perméances identifiées à  $\phi = 44$  % HR génère un écart très marqué de 68 à 70 %, la conductivité thermique moyenne additive évaluée avec ces hypothèses ne représente que le tiers de la valeur estimée en prenant la perméance identifiée avec la bonne humidité.

### 5.4.3.2 2<sup>e</sup> cas considéré : $T = 25$ °C et $\phi = 44$ % HR

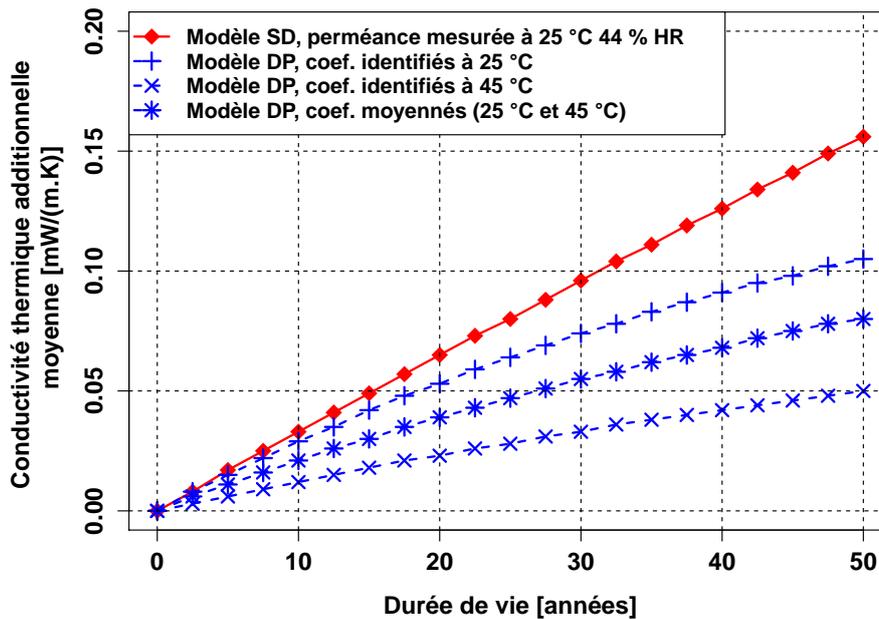


FIGURE 5.11 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 25$  °C et  $\phi = 44$  % HR, modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

Dans le même esprit que pour le cas précédent, on s'intéresse ici à la condition  $T = 25$  °C et  $\phi = 44$  % HR. La figure 5.11 compare le cas du modèle SD de référence, utilisant les perméances identifiées dans ces conditions, avec les résultats du modèle DP utilisant les trois jeux de coefficients disponibles. Les écarts lorsque les coefficients sont identifiés à la bonne température sont légèrement supérieurs à ceux du cas  $\phi = 75$  % HR précédemment étudié : respectivement 21 et 32 % pour 25 ou 50 ans de durée de vie. Lorsque les coefficients sont identifiés à  $T = 45$  °C, l'écart est beaucoup plus important, et cet effet est plus marqué ici que dans le cas  $\phi = 75$  % HR. Les différences sont respectivement 65 et 68 % pour 25 et 50 ans. Enfin, pour les coefficients moyennés, on obtient ici une situation intermédiaire, les écarts respectifs étant 41 et 49 %.

Lorsque l'on utilise pour ce cas  $T = 25$  °C et  $\phi = 44$  % HR le modèle SD avec les perméances identifiées à  $T = 25$  °C et  $\phi = 75$  % HR (voir figure 5.12), la différence par rapport aux autres résultats est très marquée. D'une part, c'est pour l'instant la seule configuration qui donne une conductivité thermique additionnelle moyenne  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$  supérieure au cas SD avec les perméances identifiées dans les mêmes conditions, d'autre part l'écart relatif est parmi les plus grands de tous les cas précédents. Les valeurs sont en effet respectivement 236 % et 212 % au-dessus des valeurs calculées pour 25 et 50 ans de durée de vie.

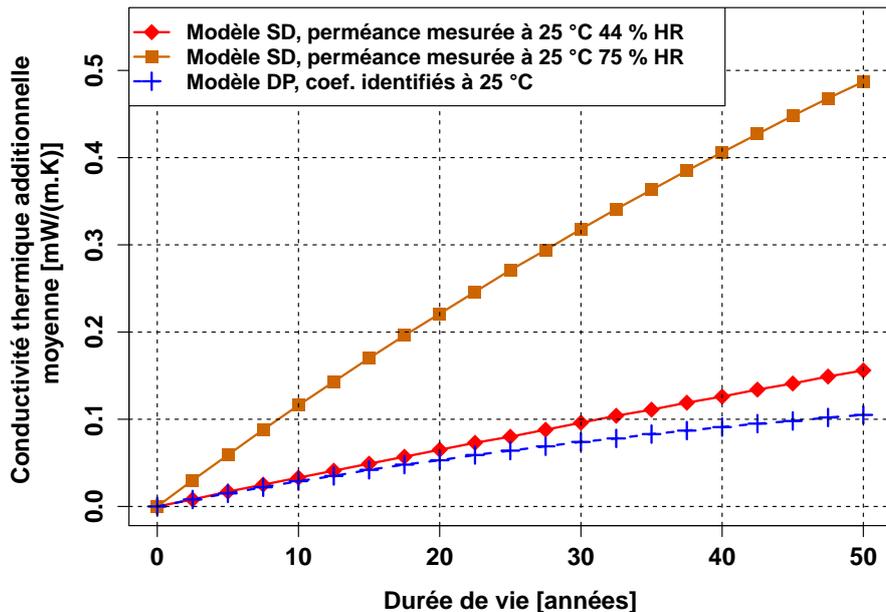


FIGURE 5.12 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda_u}(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 44 \text{ \% HR}$ , modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à  $T = 25 \text{ °C}$ , et modèle SD selon l’humidité relative

C’est une situation en quelque sorte symétrique à celle représentée sur la figure 5.10. En changeant l’humidité relative utilisée pour l’identification de la perméance, on obtient une valeur trois fois plus grande dans ce cas, tandis que dans le cas précédent, sur la figure 5.10, changer d’humidité relative pour l’identification de la perméance donne une valeur trois fois plus petite. On remarquera que cette courbe orange sur le cas  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 44 \text{ \% HR}$  de la figure 5.12, donnant une évolution beaucoup plus rapide que celles prédites par les autres modèles, correspond à la pratique courante pour la modélisation du vieillissement, c’est-à-dire la prise en compte des perméances identifiées à haute humidité comme valeurs de référence.

### 5.4.3.3 3<sup>e</sup> cas considéré : $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 75 \text{ \% HR}$

On continue l’exploration des différentes conditions climatiques avec la même méthode d’analyse. La figure 5.13 compare les résultats obtenus avec le modèle SD utilisant la perméance identifiée pour la condition climatique considérée avec les résultats obtenus avec le modèle DP, pour les trois jeux de coefficients  $K_1$  et  $K_2$  disponibles. Pour les trois jeux de coefficients, modèle DP et modèle SD donnent des résultats relativement proches, l’écart relatif reste inférieur à une valeur maximale de 27 % pour une durée de vie supérieure à 25 ans.

Le jeu de coefficients identifié à  $T = 45 \text{ °C}$  s’écarte lentement de la valeur donnée par le modèle SD, l’écart est approximativement de 5 % à 25 ans, et 9 % à 50 ans, et les valeurs sont inférieures. Pour le jeu identifié à  $T = 25 \text{ °C}$ , les valeurs sont au contraire supérieures, de 27 % à 25 ans, et de 10 % à 50 ans. Le jeu de coefficients moyennés donne donc un écart de 13 % à 25 ans, et descend à 2 % pour 50 ans de durée de vie. Cette différence remarquable de 2 % ne signifie pas que les deux modèles convergent lorsque la durée de vie augmente, puisque l’amortissement est plus marqué sur le modèle SD. La courbe DP avec les coefficients moyennés passe en effet sous la courbe SD à partir de 55 ans, et l’écart augmente

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

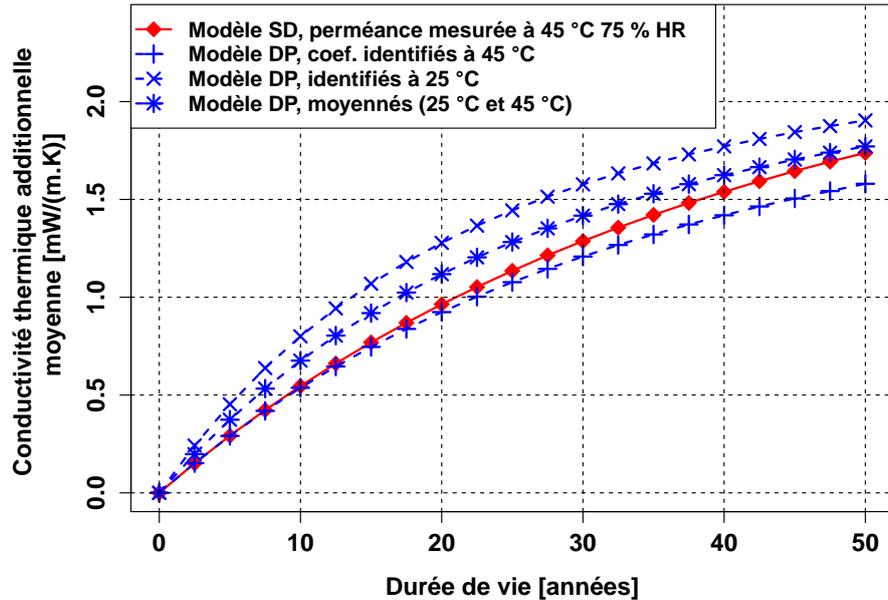


FIGURE 5.13 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

ensuite lentement par l'amortissement plus marqué du modèle DP.

La figure 5.14 compare les résultats obtenus avec le modèle DP utilisant les coefficients identifiés à la bonne température avec deux simulations basées sur le modèle SD. Pour ces deux calculs avec le modèle SD, la valeur de perméance est celle identifiée à la bonne température, et l'humidité relative des conditions de d'identification est soit celle correspondant aux conditions climatiques de la simulation dans le premier cas, soit un valeur beaucoup plus basse dans le second cas, 15 % HR au lieu de 75 % HR. Le modèle SD avec la perméance identifiée pour  $\phi = 15 \text{ \% HR}$  donne une évolution excessivement plus lente de la conductivité. À 25 ans et 50 ans, les valeurs calculées correspondent respectivement à 14 et 18 % des valeurs calculées avec la perméance identifiée pour  $\phi = 75 \text{ \% HR}$  (l'écart entre ces dernières valeurs et celles données par le modèle DP étant inférieur à 9 %).

### 5.4.3.4 4<sup>e</sup> cas considéré : $T = 45 \text{ °C}$ et $\phi = 15 \text{ \% HR}$

On s'intéresse enfin à la condition  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 15 \text{ \% HR}$ . La figure 5.15 compare le cas du modèle SD de référence, utilisant les perméances identifiées dans ces conditions, avec les résultats du modèle DP utilisant les trois jeux de coefficients disponibles. De même que pour la température  $T = 25 \text{ °C}$  étudiée précédemment, c'est en basse humidité que l'écart entre les résultats donnés par différents jeux de coefficients est le plus marqué avec le modèle DP. Pour le jeu identifié à  $T = 45 \text{ °C}$ , l'écart entre modèle SD et modèle DP est raisonnable : 7 % à 25 ans, et 30 % à 50 ans (modèle DP inférieur). En revanche, pour les coefficients identifiés à  $T = 25 \text{ °C}$ , on obtient des valeurs de conductivités beaucoup plus élevées mais qui s'atténuent avec le temps : + 68 % à 25 ans et + 15 % à 50 ans. Les coefficients moyennés donnent aussi une différence marquée : + 35 % à 25 ans, mais - 3 % à 50 ans du fait d'un amortissement plus rapide.

Enfin, l'utilisation de la perméance identifiées à  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$  pour le mo-

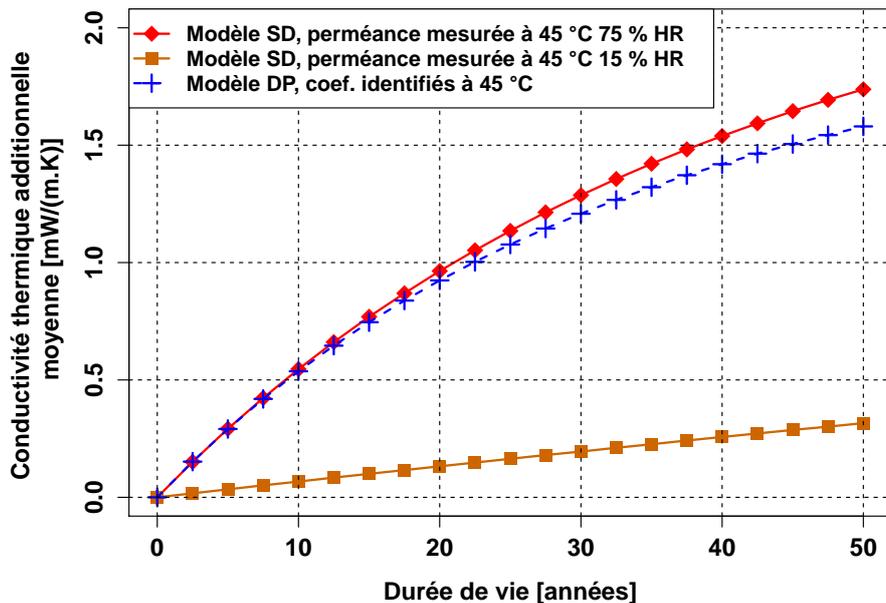


FIGURE 5.14 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à  $T = 45 \text{ °C}$ , et modèle SD selon l’humidité relative

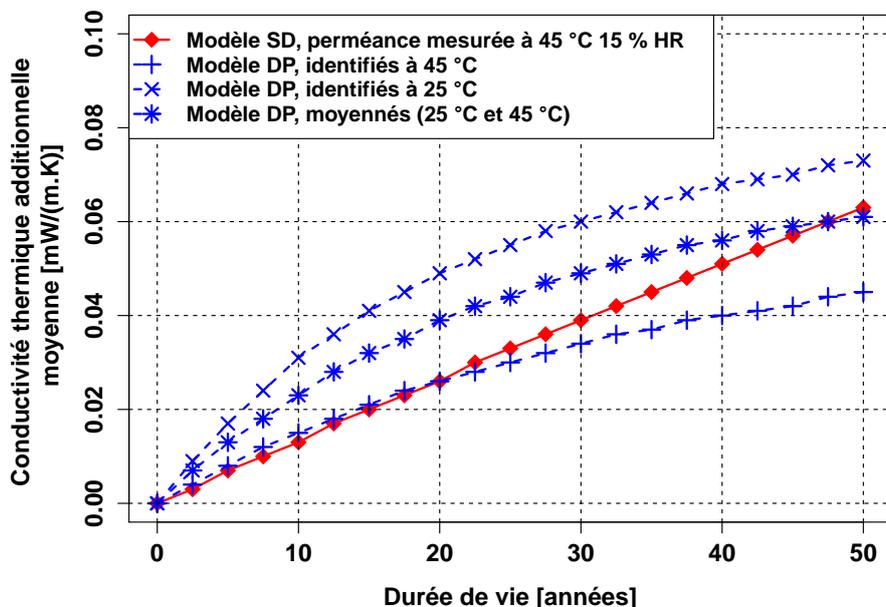


FIGURE 5.15 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 15 \text{ \% HR}$ , modèle SD de référence, et modèle DP selon le jeu de coefficients utilisé

## 5.4 Comportement des différents modèles de vieillissement de PIV en conditions homogènes et constantes

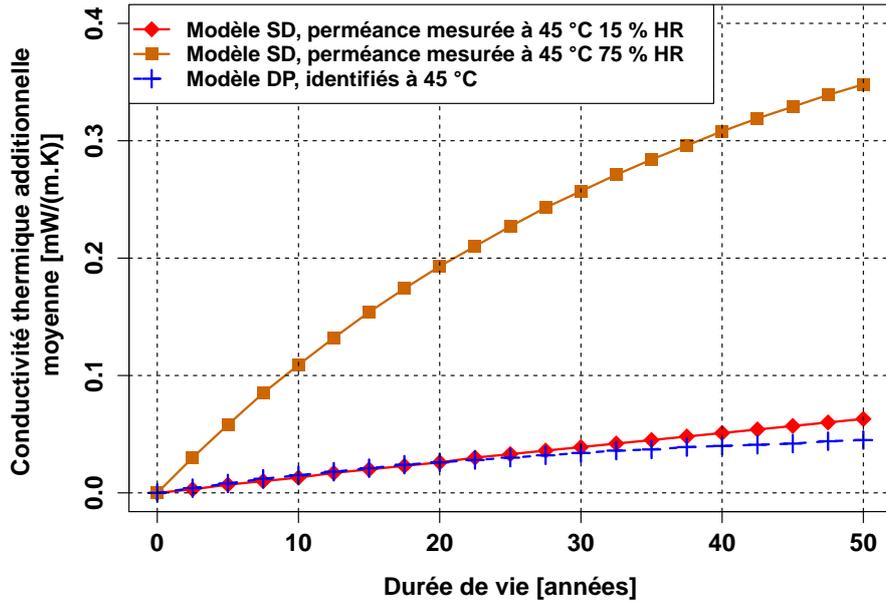


FIGURE 5.16 – Conductivité thermique moyenne due au contenu en eau de la silice  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$ , en fonction de la durée de vie considérée, cas  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 15 \text{ \% HR}$ , modèle DP avec le jeu de coefficients de référence identifié à  $T = 45 \text{ °C}$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

dèle SD dans le cas  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 15 \text{ \% HR}$  donne l'écart le plus marqué de tous les cas considérés (voir figure 5.16). Le modèle utilisé avec cette perméance identifiée à haute humidité donne une conductivité thermique additive moyenne 7 fois plus grande pour 25 ans de durée de vie, et encore 5,5 fois plus grande sur 50 ans. Comme il a été signalé précédemment, cette courbe orange sur la figure 5.16 correspond à la pratique courante, c'est-à-dire une perméance identifiée à haute humidité et utilisée quelle que soit l'humidité.

### 5.4.4 Discussion générale

Les calculs menés ici permettent de dresser plusieurs constats concernant le rôle de l'humidité relative, de la température, et leurs prises en compte dans la modélisation.

1. La première comparaison peut se faire entre les résultats donnés par le modèle SD, en utilisant la perméance identifiée dans les conditions climatiques de la simulation, et les résultats du modèle DP, en utilisant les coefficients identifiés à la température de la simulation. Pour chacun des quatre cas considérés, l'accord est bon entre ces deux simulations. Sur une durée de 25 ans, l'écart entre les valeurs de la conductivité thermique additionnelle moyenne due à l'eau  $\overline{\lambda}_u(\Delta t)$  données par ces modèles est inférieur à 20 %, et pour une durée de 50 ans l'écart maximal est de 30 %.
2. Le modèle à double pression est assez peu sensible à la température utilisée pour identifier les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  lorsque l'humidité relative est élevée. Pour la condition  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , l'écart relatif entre les résultats obtenus par les trois jeux de coefficients est inférieur à 34 % à partir de 25 ans de durée de vie. Lorsque la température baisse, la sensibilité à la température augmente légèrement, pour le cas  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , la dispersion est de l'ordre de 37 %.
3. À basse humidité relative, l'écart est beaucoup plus marqué lorsque le jeu de coeffi-

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

cients est changé dans le modèle DP. En observant les résultats des simulations réalisées pour la condition  $T = 25 \text{ °C}$  et  $\phi = 44 \text{ \% HR}$  ou pour la condition  $T = 45 \text{ °C}$  et  $\phi = 15 \text{ \% HR}$ , on observe un facteur proche de deux entre les simulations utilisant les coefficients identifiés à la bonne température et celles utilisant les coefficients identifiés à une température différente.

4. L'influence de l'humidité utilisée pour identifier les perméances dans le modèle SD est forte à  $T = 25 \text{ °C}$ . Entre les simulations utilisant les perméances identifiées pour  $\phi = 44 \text{ \% HR}$  et celles utilisant les perméances identifiées pour  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ , il y a un facteur trois sur les valeurs de la conductivité additionnelle moyenne  $\overline{\lambda_u}(\Delta t)$ .
5. L'influence est encore plus marquée à  $T = 45 \text{ °C}$  : il y a un facteur proche de sept entre les simulations basés sur les perméances identifiées pour  $\phi = 15 \text{ \% HR}$  et celles identifiées pour  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ . On peut probablement expliquer en partie l'augmentation de la différence par rapport aux simulations à  $T = 25 \text{ °C}$  par l'écart plus grand entre la valeur haute et la valeur basse de l'humidité relative, puisque ici l'humidité basse  $\phi = 15 \text{ \% HR}$  est trois fois plus petite que l'humidité basse à  $T = 25 \text{ °C}$  qui est  $\phi = 45 \text{ \% HR}$ .

Le modèle DP permet donc d'intégrer la dépendance en humidité relative de la perméance à la vapeur d'eau. En effet, à température donnée, sans changer de jeu de coefficients, ce modèle est capable de s'adapter à une humidité variable, tandis que pour le modèle SD, la perméance doit être changée en fonction de l'humidité, sans quoi les erreurs générées sont loin d'être négligeables (facteurs 3 ou 7 sur les cas considérés ici). Les coefficients du modèle DP nécessitent néanmoins d'être adaptés en fonction de la température, et l'effet des variations est d'autant plus marqué que la température et surtout l'humidité relative sont basses. A contrario, l'adaptation des coefficients du modèle DP à haute température a un impact plus réduit sur les résultats de simulation. On peut proposer une explication de cet effet en observant les allures des courbes représentant la perméance apparente en fonction de l'humidité relative, interpolée par le modèle DP (voir la figure 5.17). Aux hautes humidités relatives, les courbes sont relativement plates, et les valeurs des perméances assez élevées. Au contraire, aux basses humidités relatives, les courbes sont très pentues, et les valeurs plus faibles. Le décalage entre les perméances correspondant à une même humidité mais une température différente est donc plus marqué en valeur relative à basse humidité relative : si l'écart absolu est du même ordre de grandeur, l'écart relatif est lui décuplé puisque l'on divise par la valeur de la perméance qui diminue. D'autre part, les courbes plus pentues des basses humidités relatives génèrent un second effet. Au fur et à mesure du vieillissement, l'écart d'humidité relative entre extérieur et intérieur du panneau diminue, on se déplace donc sur cette courbe très pentue aux basses humidités. Une légère erreur d'identification dans cette zone, et la pente élevée génère un décalage élevé sur la perméance interpolée par le modèle DP.

Cet aspect de forte dépendance à la température pour les humidités relatives faibles, mais faible dépendance à la température pour les humidités relatives élevées, est plutôt positif pour le modèle DP. En effet les conditions les plus néfastes pour le vieillissement des PIV sont celles à haute humidité, et particulièrement à haute température, et c'est précisément dans ces conditions que le modèle semble le plus robuste. Une erreur d'identification des coefficients génèrera donc un impact réduit sur les débits calculés durant les périodes de haute humidité, ces débits représentant a priori une majeure partie du débit cumulé et donc des causes de vieillissement. L'erreur sera plus marquée sur les débits générés à basse humidité, mais puisque les débits sont alors faibles en proportion dans le débit total, l'impact

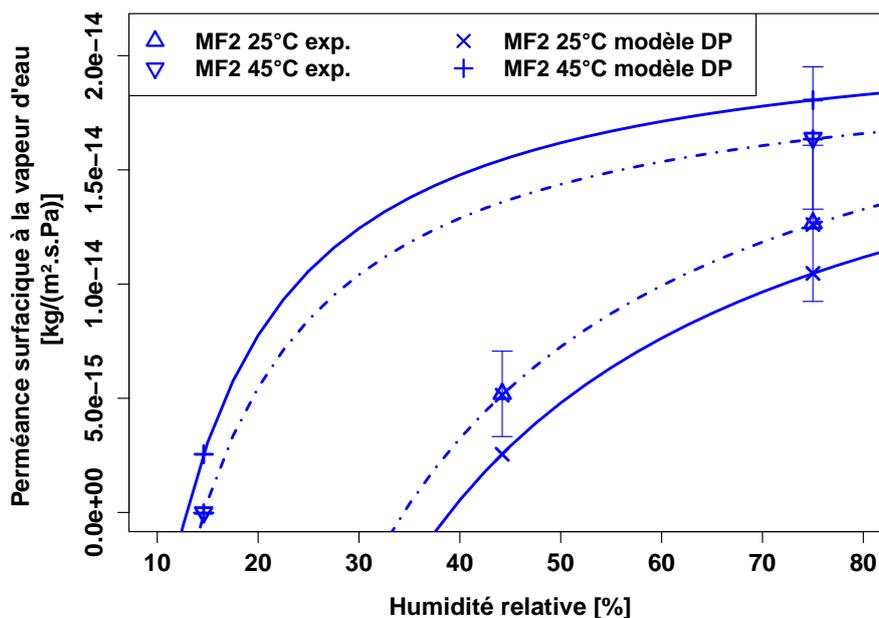


FIGURE 5.17 – Perméance surfacique à la vapeur d'eau de la membrane MF2 d'après les données de Ref [16], points expérimentaux et valeurs obtenues par le modèle à double pression (tirets-pointillés : paramètres identifiés à partir des deux tailles de panneaux pour chaque température, lignes continues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

sera probablement réduit dans la majorité des situations. Il semble donc que ce modèle soit plutôt robuste pour prendre en compte l'effet de l'humidité relative sur les débits cumulés de vapeur d'eau dans un PIV.

## 5.5 Conclusion

Un jeu de données expérimentales provenant d'essais de vieillissement de PIV entiers en enceintes climatiques a été utilisé pour identifier les perméances surfaciques et linéiques de plusieurs enveloppes barrières, perméance à l'air sec et à la vapeur d'eau. La technique d'identification repose sur un système d'équation, et nécessite la connaissance des gains de masse, de pression, et de la courbe de sorption linéarisée du matériau de cœur pour la vapeur d'eau. Les débits massiques totaux de vapeur d'eau et d'air sec sont ainsi identifiés. L'utilisation d'une courbe de sorption plus réaliste, c'est-à-dire non linéarisée, en particulier aux très basses humidités puisque c'est là que commence l'évolution en humidité du matériau de cœur, pourrait être une des pistes à explorer pour améliorer la précision des identifications. Cette démarche n'a pu être mise en œuvre dans le cadre de cette thèse, faute de disposer de données suffisantes. L'identification couplée des débits de vapeur d'eau et d'air sec montre, de façon plutôt attendue, que la participation de l'air sec dans le gain de masse total est principalement sensible pour des vieillissements en humidité basse, et que la participation de la vapeur d'eau dans le gain de pression totale est importante pour des vieillissements en humidité haute.

A partir de ces débits, les perméances des parties courantes (faces des PIV) et des tranches (contenant les soudures) peuvent être isolées à conditions de mener des vieillissements de PIV de différentes tailles en parallèle. On montre que les faces sont pratiquement imper-

## Chapitre 5 : Transferts de gaz à travers les enveloppes barrières : vers un modèle de phénomène couplé ?

---

méables à l'air sec, seule la tranche possède une perméance non nulle. Pour la vapeur d'eau en revanche, les deux zones participent à la perméation globale. L'étude de ces résultats montre également un impact extrêmement fort de l'humidité relative. Les perméances sont des fonctions croissantes de l'humidité relative, les variations observées peuvent être de plusieurs centaines de % à température fixée. La température est aussi un facteur important. Les perméances à l'air sec s'identifient à une loi d'Arrhenius de manière satisfaisante. Pour la perméance à la vapeur d'eau en revanche, l'influence est plus limitée, et la modélisation par une loi d'Arrhenius moins satisfaisante.

La mesure directe de la perméance surfacique des membranes barrières peut se faire en utilisant plusieurs méthodes en fonction des gammes de perméances et des gaz considérés. La perméance à la vapeur d'eau est plus facile à mesurer que celle aux gaz de l'air sec, d'une part grâce aux valeurs de débits qui sont plus importantes, donc plus facile à détecter, d'autre part grâce au grand nombre de techniques qui sont conçues pour la vapeur d'eau, et qui ne peuvent être utilisées pour l'air sec (mesure de perméation à l'eau tritiée, méthode électrolytique...). La perméance à la vapeur d'eau d'un film élémentaire de PET métallisé a été mesurée sur un perméamètre fonctionnant selon la méthode manométrique. Les résultats ont montré une assez faible dépendance en humidité de la perméance, bien plus faible que ce qui a pu être mesuré lors d'essais de vieillissement de PIV. Cet écart peut s'expliquer soit par une différence de comportement de matériau, selon que l'on étudie un film élémentaire de polymère métallisé ou une membrane multicouche de films métallisés, soit par un impact de la méthode de mesure, en mélange gazeux pour les vieillissements de PIV à pression atmosphérique ou en gaz pur pour la méthode manométrique, soit enfin par une dégradation progressive de l'enveloppe lorsqu'elle est soumise à une forte humidité, dégradation plus marquée pour les essais longue durée de vieillissement que pour les mesures au perméamètre qui ne durent que quelques jours.

Suite à tous ces constats expérimentaux, et dans l'optique d'améliorer la modélisation des transferts de masse dans les PIV, un modèle alternatif est proposé pour la perméation des gaz à travers les enveloppes barrières des PIV. Ce modèle purement formel, construit avec l'idée de rendre compte d'un couplage entre les transferts d'air sec et de vapeur d'eau, fait l'hypothèse que le débit massique est la somme d'un terme fonction du gradient de pression partielle, et d'un terme fonction du gradient de pression totale. Les paramètres du modèle ont été identifiés sur les données expérimentales issues du vieillissement de PIV en enceintes climatiques. Ces premiers résultats sont encourageants, montrant notamment un comportement vis-à-vis de l'humidité relative cohérent avec les données expérimentales.

Des simulations sont alors menées afin d'évaluer l'impact du choix de modèle pour la perméation de la vapeur d'eau à travers les enveloppes barrières. L'augmentation du contenu en eau d'un PIV en conditions climatiques constantes est évaluée à l'aide du modèle linéaire de sorption-diffusion et du modèle à double pression, et les valeurs calculées sont comparées. Les perméances utilisées conventionnellement dans les simulations basées sur le modèle linéaire de sorption-diffusion sont les valeurs identifiées à forte humidité ( $\phi = 75$  ou  $80$  % HR). Pour ce type de condition, quelle que soit la température, les deux modèles donnent des résultats proches, avec un écart inférieur à 10 % pour des simulations réalisées sur 25 à 50 ans de vieillissement. En revanche à faible humidité relative,  $\phi = 45$  ou 15 % HR, l'écart est très marqué : un facteur 3 à 7 apparaît, le modèle linéaire de sorption-diffusion surestimant largement le gain d'humidité. Lorsque la perméance utilisée est celle identifiée à la bonne humidité relative, on retombe sur des valeurs proches de celles obtenues avec le modèle à double pression (écart inférieur à 20 % pour une durée de vie de 25 ans). Ces résultats montrent l'intérêt du modèle à double pression : à partir d'un jeu de deux coefficients,

ce modèle est capable d'implémenter l'influence de l'humidité relative sur la perméance à la vapeur d'eau. Les simulations faites selon deux températures différentes, et deux humidités relatives différentes par température, ont permis d'identifier différents jeux de coefficients selon la température. Les simulations ont montré une faible influence de la température d'identification sur les résultats obtenus lorsque l'humidité est élevée (les écarts maximum sont de l'ordre de 30 %). En revanche à faible humidité, l'utilisation de coefficients identifiés à une température différente engendre une erreur plus marquée, qui peut aller jusqu'à un facteur 2 pour les résultats présentés ici.

Ces résultats théoriques ouvrent la voie pour la mise en place d'une démarche expérimentale visant à évaluer la pertinence des hypothèses de modélisation utilisées dans le modèle à double pression, à savoir le couplage entre pression totale et pression partielle dans les phénomènes de perméation gazeuse étudiés. C'est cette démarche qui sera présentée dans le chapitre suivant.

