

# Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Ce chapitre présente plusieurs résultats expérimentaux, issus d'une démarche exploratoire visant à tester la pertinence du modèle à double pression présenté dans le chapitre précédent. Pour ce faire, des expériences inédites ont été menées, dans l'idée de mesurer l'influence de la pression totale sur la perméance apparente à la vapeur d'eau, à température et pression partielle de vapeur d'eau constantes. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées pour mesurer les débits de gaz avec deux méthodes différentes, le vieillissement de PIV entiers en enceinte climatique et la mesure de perméance apparente par méthode manométrique, afin d'augmenter la robustesse des résultats. Ces résultats permettront d'étudier le rôle du titre massique de vapeur d'eau, c'est-à-dire du rapport entre pression partielle de vapeur d'eau et pression totale, dans la perméation surfacique de la vapeur d'eau. L'influence des méthodes de mesure et des effets de bords sera également considérée.

## 6.1 Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale

### 6.1.1 Définition de la démarche expérimentale

#### 6.1.1.1 Objectifs de la démarche exploratoire

Dans le chapitre précédent, un modèle alternatif a été proposé pour les transferts de masse à travers les enveloppes barrières multicouches des PIV, à base de films polymères métallisés. Les données expérimentales de la littérature ont permis d'avoir un très rapide aperçu de la pertinence de ce modèle. Néanmoins la nécessité de nouvelles expériences apparaît clairement comme une étape indispensable à l'évaluation de ce modèle à double pression. Ce modèle a été conçu dans l'idée de considérer les flux de gaz comme des transferts couplés, et donc de tenir compte à la fois de la quantité du gaz auquel on s'intéresse (par la pression partielle du gaz), et de la quantité totale de gaz (par la pression totale), pour quantifier le flux de chaque gaz. Il semble donc pertinent, pour tester ce modèle, de s'intéresser à l'influence de la pression totale sur le flux de chaque gaz, tous paramètres égaux par ailleurs.

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Cela conduit donc à réfléchir à des expériences, à l'échelle du panneau et à l'échelle de la membrane, qui permettraient de quantifier le flux d'un gaz particulier à travers une membrane barrière dans différentes configurations caractérisées par une même température et un même gradient de pression partielle du gaz considéré, mais avec différents gradients de pression totale.

### 6.1.1.2 Membrane étudiée

La membrane barrière étudiée, un complexe multicouche de films polymères aluminisés, est choisie par compromis entre la représentativité des échantillons testés – par rapport aux enveloppes barrières commerciales utilisées dans la fabrication de PIV – et la difficulté pratique lors de la mesure de la perméance à la vapeur d'eau. L'utilisation d'une membrane faiblement barrière, possédant peu de couches barrières (une ou deux couches) métallisées sur un faible épaisseur (moins de 50 nm), permet a priori de faciliter la mesure. En effet, la perméance sera plus élevée, donc le débit de gaz plus important et ainsi plus facile à détecter et mesurer. Les enveloppes les plus perméables sont également celles pour lesquelles la stabilisation est la plus rapide, puisque la solubilité et la diffusion sont accélérées. Les enveloppes barrières commerciales sont en revanche réalisées afin de maximiser les propriétés barrières, pour garantir une durée de vie maximale aux PIV. Les enveloppes multicouches actuellement les plus performantes contiennent trois films polymères métallisés sur une épaisseur de 100 nm environ (voir paragraphe 4.2, notamment les tableaux 4.5 et 4.6).

Le choix s'est donc porté sur une configuration intermédiaire, contenant deux films barrières pour reproduire l'effet de sandwich des enveloppes multicouches sans avoir des propriétés barrières extrêmes. L'épaisseur de métallisation des films polymères aluminisés a été fixée à 80 nm, suffisamment élevée pour être représentative de la morphologie des couches métalliques des enveloppes barrières commerciales, notamment en terme de nombre et de taille des micro-défauts, qui jouent un rôle majeur dans la perméation gazeuse comme il en a été discuté dans la section 3.4.3. La membrane est donc formée de deux couches de PET de 12  $\mu\text{m}$  aluminisées sur 80 nm, assemblées par collage face métallisée contre face métallisée, à l'aide d'un film de colle à base de polyuréthane. Ce biplec est recouvert d'une couche de PE de 50  $\mu\text{m}$ , servant de couche de scellage, assemblée au biplec par collage (même type de colle à base de polyuréthane). La figure 6.1 représente la membrane en question, que l'on nommera MF8 par la suite.

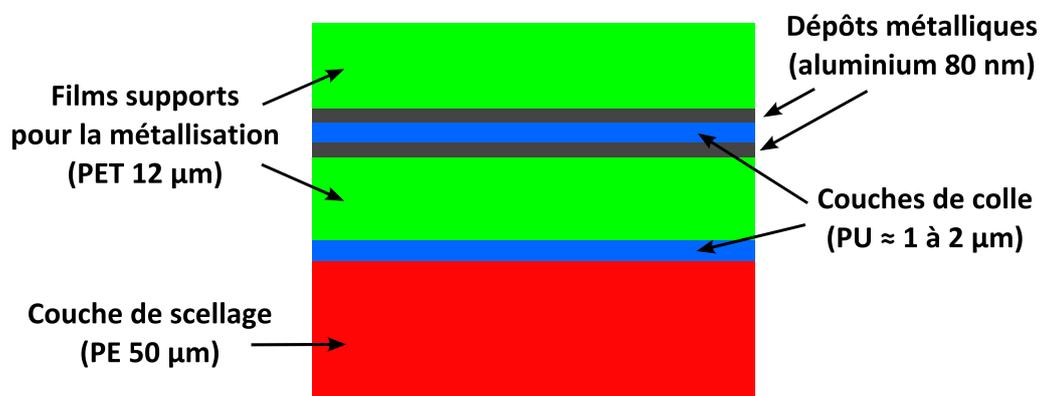


FIGURE 6.1 – Constitution de la membrane MF8 étudiée dans ce chapitre (les épaisseurs ne sont pas à l'échelle pour une meilleure lisibilité)

## 6.1 Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale

Le film de PET métallisé utilisé pour la fabrication de cette membrane multicouche a une structure analogue à celle du film M1F80 présenté dans la section 5.2.3. La perméance surfacique à la vapeur d'eau de ce film avait été mesurée en fonction de l'humidité relative, à  $T = 40$  °C, entre  $\phi = 40$  et 90 % HR. Les valeurs obtenues étaient de l'ordre de  $3 \times 10^{-13}$  kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa). D'après la loi de la stratification idéale (voir section 3.4.2), un multicouche contenant  $n$  films élémentaires identiques de perméance  $\Pi_{elem}$  a une perméance apparente  $\Pi_{app} = \Pi_{elem}/n$ . La membrane multicouche étudiée contenant deux films métallisés, on s'attend à mesurer une perméance de l'ordre de  $1,5 \times 10^{-13}$  kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa) pour une température proche de  $T = 40$  °C.

### 6.1.1.3 Plan expérimental

L'objectif initial de cette démarche exploratoire était de comparer les perméances apparentes à l'air sec et à la vapeur d'eau de différentes configurations, caractérisées par une température et une pression partielle constantes, mais à pression totale variable. La vapeur d'eau est beaucoup plus facile à étudier que l'air sec compte tenu des débits bien plus importants, et elle joue un rôle majeur dans les phénomènes de vieillissement. C'est donc en premier lieu sur ce gaz que l'étude est focalisée. On cherche donc à définir un plan expérimental contenant plusieurs conditions ayant température et humidité relative fixées (et donc à pression partielle de vapeur d'eau fixée), mais avec une pression totale variable, dans la gamme la plus étendue possible.

Là encore un compromis a dû être trouvé pour la température et l'humidité des conditions expérimentales, entre des sollicitations modérées et des sollicitations importantes. Les conditions modérées sont plus représentatives des conditions réelles de fonctionnement, mais elles génèrent des débits faibles et donc difficiles à mesurer. La précision des appareils doit être élevée et les temps de mesures sont allongés pour ce type de conditions expérimentales. A contrario, des fortes sollicitations en température et en humidité sont plus éloignées des conditions réelles, et sont également susceptibles d'endommager les matériaux. Mais elles permettent de raccourcir les durées de mesure, et de limiter les exigences sur les appareils de mesures. Une température inférieure à  $T = 60$  °C permet de se prémunir d'un endommagement des polymères constituant la membrane multicouche. Une humidité inférieure à  $\phi = 90$  % HR est également requise, afin de se prémunir de condensations éventuelles, et de garantir qu'on ne subit pas d'effets liés à la saturation en vapeur d'eau, notamment la corrosion des dépôts métalliques.

Le choix du couple température / humidité se porte donc sur les valeurs  $T = 48$  °C et  $\phi = 65$  % HR. La pression partielle de vapeur d'eau correspondant est  $p_{vap} = 72,7$  mbar (pour une pression de saturation  $p_{sat} = 111,8$  mbar). Le plan expérimental prévoit différentes pressions totales, correspondant à des pressions partielles d'air sec allant de 0 (vapeur d'eau comme gaz pur) à une valeur correspondant à une pression totale égale à la pression atmosphérique. Les valeurs des configurations prévues sont reportées dans le tableau 6.1.

La perméance apparente s'écrit d'après le modèle à double pression :  $\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$ . Les résultats expérimentaux présentés précédemment ont montré que la perméance apparente à la vapeur d'eau augmente lorsque l'humidité relative augmente, à température constante et à pression atmosphérique, c'est-à-dire lorsque  $\Delta p_{vap}$  augmente à  $\Delta p_{tot}$  constant. Pour que le modèle soit cohérent avec les observations, il faut que  $\Pi_{vap,app}$  augmente lorsque  $\frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$  diminue. Puisque ces deux grandeurs sont positives, le terme  $K_{2,vap}$

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Condition	$T$ [°C]	$\phi$ [% HR]	$p_{sat}$ [mbar]	$p_{vap}$ [mbar]	$p_{air}$ [mbar]	$p_{tot}$ [mbar]	Titre molaire de vapeur d'eau $X_{vap}$ [%]
1	48	65	111,8	72,7	0	72,7	100
2	48	65	111,8	72,7	167,3	240	30,3
3	48	65	111,8	72,7	940,3	1013	7,2

TABLE 6.1 – Plan expérimental

doit être négatif, et le terme  $K_{1,vap}$  positif et supérieur à  $K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$ . On a donc  $K_{1,vap} > 0$  et  $K_{2,vap} < 0$ . Si le modèle à double pression est juste, le plan expérimental devrait montrer que la perméance apparente est une fonction linéairement décroissante de la pression totale, lorsque la température  $T$  et la différence de pression partielle de vapeur d'eau  $\Delta p_{vap}$  sont fixées.

### 6.1.2 Méthodes

#### 6.1.2.1 DeltaPerm en configuration air humide

Le Deltaperm présenté au paragraphe 5.2.2 a été adapté pour réaliser les mesures prévues par ce plan expérimental. Deux modifications sont nécessaires pour ce type de mesure à partir de la configuration originale en pure vapeur d'eau. La première concerne la chambre amont, dans laquelle le mélange vapeur d'eau + air sec doit être établi avec les pressions partielles requises. La deuxième concerne la chambre aval, dans laquelle on cherche à mesurer les variations de pression partielle de vapeur d'eau et d'air sec, afin de calculer les perméances à ces deux gaz. Une cellule du Deltaperm après modification pour la mesure en air humide est représentée sur la figure 6.2.

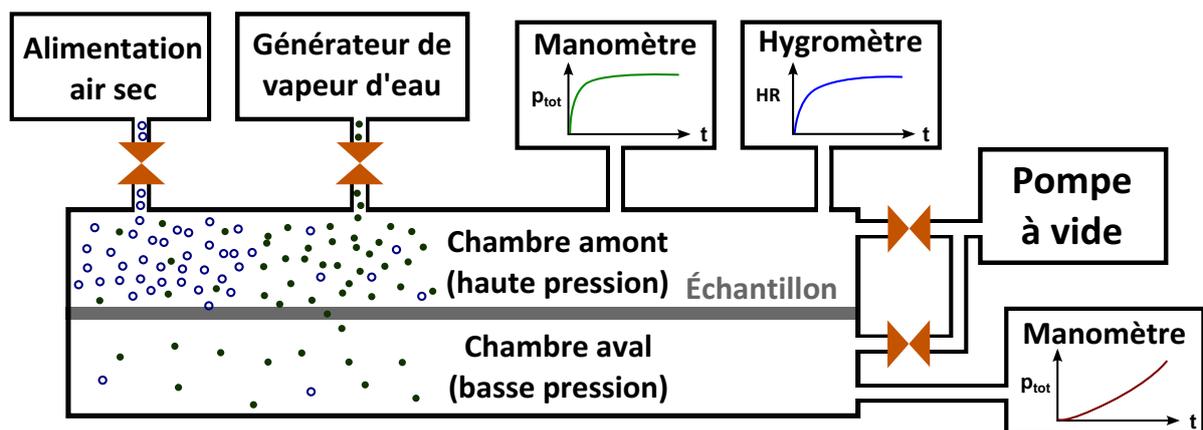


FIGURE 6.2 – Cellule du Deltaperm modifiée pour des mesures de perméation en air humide

Concernant la chambre amont, l'appareil est conçu à la base pour permettre l'adjonction d'un gaz supplémentaire. En plus du générateur de vapeur d'eau connecté à la chambre amont, une autre entrée avec une vanne asservie est prévue pour raccorder une bonbonne de gaz sous pression. Une bonbonne d'air sec est donc ajoutée, et le logiciel de contrôle du DeltaPerm a été modifié pour pouvoir fixer une consigne qui soit un mélange d'air sec et de vapeur d'eau en chambre amont. La pression de vapeur d'eau, qui était régulée par le manomètre dans la configuration initiale (puisque la pression partielle de vapeur d'eau et

## 6.1 Démarche expérimentale exploratoire pour évaluer l'influence de la pression totale

la pression totale étaient égales), est réglée dans la version modifiée par deux hygromètres de type capacitifs dans la chambre amont. Le manomètre est conservé, il sert à mesurer la pression totale  $p_{tot}$ , à partir de laquelle la pression partielle d'air sec  $p_{air}$  est calculée par différence avec la pression partielle de vapeur d'eau  $p_{vap}$ . On a ainsi accès à la mesure des deux pressions partielles, et une fois la chambre amont évacuée, elle peut être remplie de chacun des deux gaz jusqu'aux pressions désirées.

La précision des hygromètres utilisés est légèrement moins bonne que celle des manomètres, elle est de l'ordre de  $\pm 2$  % HR entre  $\phi = 10$  et 90 % HR. L'incertitude des manomètres est plus basse, de l'ordre de 0,5 % de la valeur mesurée. L'incertitude sur la mesure de pression de vapeur d'eau et l'incertitude sur la mesure de pression totale sont néanmoins satisfaisantes pour assurer une mesure correcte de la pression partielle d'air sec compte tenu des valeurs du tableau 6.1. Seule la condition 1 poserait problème si l'on cherchait à avoir une pression vapeur d'eau très proche de la pression totale, avec une très faible pression d'air sec (c'est-à-dire un titre molaire de vapeur d'eau proche de 100 %). On ne pourrait dans ce cas pas garantir une précision importante, puisque l'ordre de grandeur de la valeur mesurée (pression partielle d'air sec) serait de l'ordre de l'incertitude de la mesure sur la pression de vapeur d'eau, c'est-à-dire quelques mbar. C'est pourquoi on se fixe la condition  $p_{vap} = p_{sat}$ , ainsi seul le manomètre est utilisé pour cette condition.

La question de la mesure des pressions dans la chambre aval est beaucoup plus problématique. En effet, les enveloppes barrières sont caractérisées par des valeurs de débits massiques d'air sec ( $ATR$ ) deux à quatre ordres de grandeur inférieurs aux débits de vapeur d'eau dans les conditions expérimentales courantes ( $WVTR$ ) d'après les résultats présentés au paragraphe 4.2 (voir notamment les tableaux 4.5 et 4.6). Ainsi la pression partielle d'air sec en chambre aval représenterait pour les conditions prévues moins de 1 % de la pression totale. Son calcul par différence entre une mesure de pression totale et une mesure de pression partielle de vapeur d'eau ne serait pas satisfaisant, compte tenu des incertitudes de l'ordre de la valeur à mesurer. Ce point souligne l'intérêt des essais de vieillissements de PIV entiers avec mesure des gains de masse et des gains de pression, car dans les PIV la pression partielle de vapeur d'eau est loin de représenter plus de 99 % de la pression totale. Il est donc possible de différencier les quantités d'eau et d'air sec avec une incertitude satisfaisante, a fortiori par deux méthodes de mesure indépendantes (mesure des gains de masse par pesée et des gains de pression par la méthode du décollement de membrane).

La solution adoptée, compte tenu des contraintes liées à l'adaptation d'un appareil existant, a été de se focaliser sur l'étude de la perméance à la vapeur d'eau. Le flux massique d'air sec représente une proportion très faible du flux total dans les conditions usuelles de mesure, a fortiori ici pour une humidité et une température relativement élevées. Il est donc raisonnable de poser l'hypothèse suivante : le flux total de gaz à travers l'échantillon est uniquement constitué de vapeur d'eau. La variation de pression totale et la variation de pression de vapeur d'eau sont ainsi égales. La chambre aval ne subit donc aucune modification, la mesure de la pression totale donne directement la pression partielle de vapeur d'eau, et à partir de la variation on peut calculer le débit massique à travers l'échantillon ( $WVTR$ ). Cela revient à poser l'hypothèse que le débit d'air sec est négligeable devant le débit de vapeur d'eau.

### 6.1.2.2 Vieillessement de PIV en enceintes climatiques à vide

L'objectif de ces essais est de consolider les tendances observées sur les mesures directes de perméances sur les échantillons. Ces essais ont été conçus de manière analogue aux essais de vieillissement présentés dans la section 4.2 du chapitre 4. Le principe est donc de placer des PIV de différentes tailles dans des conditions climatiques contrôlées, et de mesurer régulièrement les gains de masse et de pression sur ces PIV pour ensuite calculer les perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec. Trois tailles différentes de PIV sont choisies, afin de séparer les effets surfaciques des effets linéiques :  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ ,  $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$  et  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ . Trois spécimens correspondant à ces trois tailles de panneaux sont visibles que la figure 6.3.



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

La condition 3 correspondant à des conditions atmosphériques, ces essais ont pu être réalisés dans une enceinte climatique classique, permettant de fixer température et humidité à pression atmosphérique, disponible au sein d'un laboratoire de EDF R&D. Une telle enceinte climatique, contenant plusieurs PIV en cours de vieillissement, est visible sur la figure 6.4. Pour les conditions 1 et 2 en revanche, l'enceinte nécessaire doit pouvoir réguler à la fois température, humidité et pression totale : il s'agit d'une enceinte climatique à vide. Une telle enceinte a pu être mobilisée au sein du Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) pour réaliser la série de mesures.

Une fois les enceintes de vieillissement mobilisées, reste la question de la mesure. Malheureusement nous ne disposons pas d'une enceinte à vide ayant des caractéristiques compatibles avec la mesure de pression interne des PIV par méthode du décollement de membrane. Là encore, compte tenu des moyens, les essais se sont focalisés sur la mesure de la perméance massique totale, par mesure des gains de masse des PIV, qui sera assimilée à la perméance à la vapeur d'eau. Dans le chapitre précédent nous avons montré que considérer la prise de masse comme étant uniquement due à la vapeur d'eau peut conduire à une erreur non négligeable sur l'estimation de la perméance, l'erreur étant sensible pour des conditions sèches, mais négligeable pour des conditions humides. Compte tenu de l'humidité importante ici à  $\phi = 65 \text{ \% HR}$ , cette approximation est jugée valable pour ce cas précis.



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

La pesée régulière des PIV est donc utilisée pour mesurer à intervalles réguliers les gains de masse, et en déduire le débit total de vapeur d’eau en identifiant la vitesse moyenne de prise de masse. Le débit total divisé par la surface totale donne le débit pseudo-surfacique (qui intègre éventuellement le débit linéique de la tranche), et lorsqu’on représente graphiquement les valeurs en fonction du rapport périmètre / surface, on distingue le débit surfacique réel du débit linéique dû aux tranches.

## 6.2 Résultats expérimentaux

### 6.2.1 Mesures DeltaPerm en air humide

#### 6.2.1.1 Perméance apparente en fonction de la pression totale

Dans cette section, deux échantillons de la membrane multicouche MF8 présentée en début de chapitre sont étudiés, nommés « MF8-A » et « MF8-B ». La perméance apparente à la vapeur d’eau de ces deux échantillons a été mesurée sur le Deltaperm en configuration air humide, selon le plan expérimental présenté précédemment. Les mesures ont été réalisées sur des durées de 7 à 8 jours par condition expérimentale, après séchage complet des échantillons. Pour la condition 1, en vapeur d’eau pure, deux mesures successives ont été réalisées. Les perméances obtenues sont représentées sur la figure 6.5.

L’allure générale est bien celle attendue : la perméance de la vapeur d’eau est une fonction décroissante de la pression totale, à température et différence de pression partielle de vapeur d’eau fixées, les signes attendus pour les coefficients sont bien respectés :  $K_{1,vap} > 0$  et  $K_{2,vap} < 0$ . Mais ce résultat a priori satisfaisant doit être modéré par plusieurs remarques importantes.

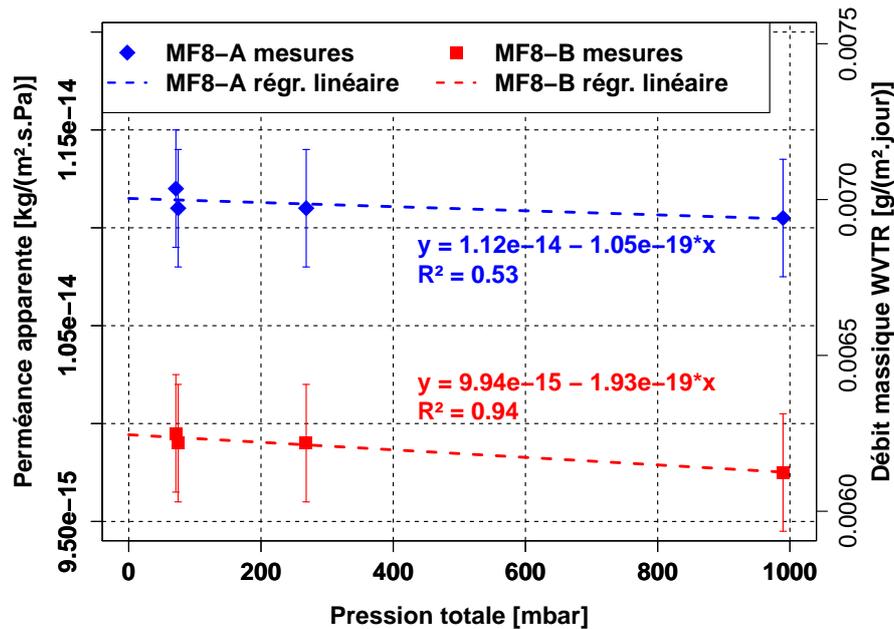


FIGURE 6.5 – Perméance apparente des échantillons MF8-A et MF8-B (membrane multicouche contenant deux films PET M1F80) en fonction de la pression totale, pour  $T = 48\text{ °C}$  et  $\phi = 65\%$  HR, mesures effectuées sur le Deltaperm en configuration air humide

La première observation concerne les valeurs de perméance mesurées : de l'ordre de  $10^{-14}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  pour  $T = 48\text{ °C}$  et  $\phi = 65\%$  HR. C'est environ 15 fois plus faible que la valeur attendue,  $1,5 \times 10^{-13}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ , calculée à partir de la perméance mesurée à  $T = 40\text{ °C}$  sur un film métallisé élémentaire PETM1F80 analogue à celui à partir duquel ce multicouche a été fabriqué. Cet écart montre qu'il s'agit ici d'une membrane barrière de grande qualité, sur laquelle la métallisation des films et le procédé de collage semblent particulièrement réussis. Ce qui serait considéré comme un avantage important d'un point de vue industriel et commercial aura plutôt tendance à nous pénaliser ici, puisqu'avec de bonnes propriétés barrières et une perméance aussi faible, les temps de mesure sont augmentés, et la marge entre valeur mesurée et précision des appareils de mesure diminue. Cette valeur est proche de celle identifiée sur le film MF2 des essais présentés par Schwab *et al.* [16] pour des conditions climatiques similaires : pour  $T = 45\text{ °C}$  et  $\phi = 75\%$  HR, et une pression partielle  $p_{vap} = 72\text{ mbar}$  quasiment identique à notre essai, la perméance surfacique identifiée est égale à  $1,6 \times 10^{-14}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  (voir tableau B.2). On s'attend donc pour l'enveloppe étudiée ici à trouver des propriétés proches de celles identifiées sur cette membrane MF2, qui est comme nos échantillons MF8 une membrane multicouche contenant deux films PET métallisés et une couche de scellage en PE, et qui a une perméance apparente à la vapeur d'eau proche de celle mesurée sur les échantillons de membrane MF8. Il est donc probable que les coefficients du modèle à double pression qui caractérisent la propriété barrière de l'enveloppe soient proches pour ces deux membranes.

La seconde observation est la très faible influence de la pression totale sur la perméance apparente mesurée. Les amplitudes des valeurs mesurées, entre la condition 1 et la condition 3, représentent respectivement  $1,5 \times 10^{-16}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  et  $2 \times 10^{-16}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  pour les échantillons MF8-A et MF8-B, soit entre 1,3 et 2 % des valeurs mesurées. L'incertitude due à l'exploitation des données pour identifier les perméances est du même ordre de grandeur, de l'ordre de  $3 \times 10^{-16}\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  (elle correspond aux barres d'erreur sur la figure 6.5). Le bruit de fond, qui provient des éventuelles fuites au niveau des joints de l'appareil, et de

la somme des dégazages, est également dans cette gamme de valeur : la valeur utilisée est  $1,6 \times 10^{-16} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ . Enfin, le capteur de pression situé dans la chambre aval, un manomètre de type capacitif, donne une mesure avec une incertitude de 0,5 %. Il faut donc traiter ces données avec beaucoup de prudence, puisqu'il n'est pas du tout évident de dire si l'influence constatée de la pression totale relève d'un phénomène physique ou simplement d'un biais lié à la mesure.

### 6.2.1.2 Coefficients du modèle à double pression

Malgré les avertissements précédents, il est possible d'identifier les coefficients du modèle à double pression pour chacun des échantillons testés. Une régression linéaire est conduite indépendamment pour l'échantillon MF8-A et pour l'échantillon MF8-B, elle conduit aux coefficients listés dans le tableau 6.2.

Échantillon	$K_{1,vap}$ [kg/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)]	$K_{2,vap}$ [kg/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)]
MF8-A	$1,12 \times 10^{-14}$	$-7,65 \times 10^{-18}$
MF8-B	$9,94 \times 10^{-15}$	$-1,40 \times 10^{-17}$

TABLE 6.2 – Coefficients du modèle à double pression pour la perméation surfacique à la vapeur d'eau des échantillons MF8-A et MF8-B

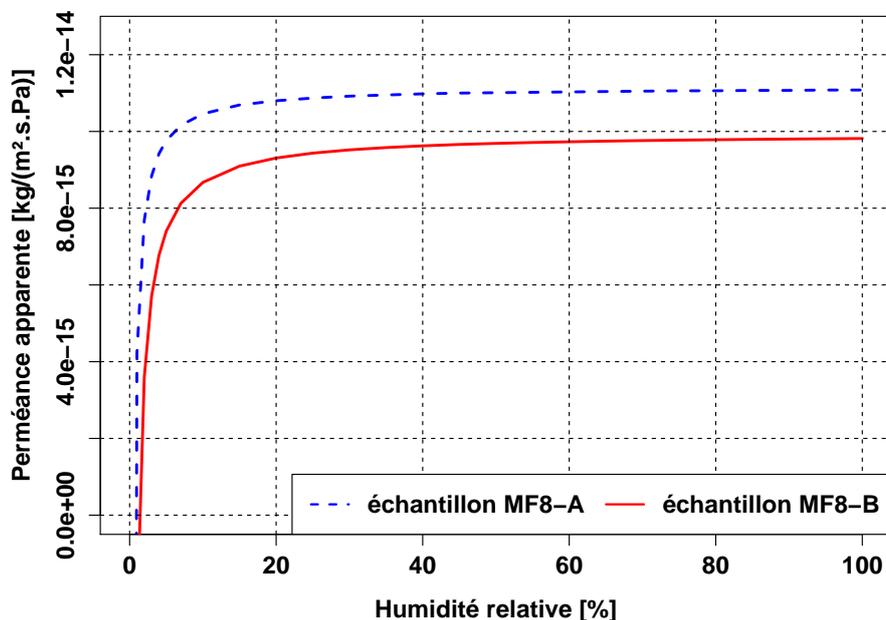


FIGURE 6.6 – Perméance apparente des échantillons MF8-A et MF8-B extrapolée par le modèle DP, à pression atmosphérique et pour  $T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$ , en fonction de l'humidité relative

À partir de ces coefficients, le modèle à double pression permet d'extrapoler la perméance apparente à la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative, à pression atmosphérique et pour  $T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figure 6.6 donne les valeurs prévues par le modèle DP utilisant les coefficients identifiés sur les échantillon sMF8-A et MF8-B. Compte-tenu de la faible pente sur la figure 6.5, le rapport  $K_{2,vap}/K_{1,vap}$  est très faible, et l'influence de l'humidité est faible dès

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

que  $\phi > 20$  % HR. Il y a trois ordres de grandeur entre les coefficients  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  identifiés à partir de ces données expérimentales, alors que pour les données étudiées dans le chapitre précédent, seuls deux ordres de grandeur séparent  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  (voir tableaux C.2 et C.3). C'est ce qui explique les différences d'allures entre les courbes présentées ici, quasiment plates pour  $\phi > 20$  % HR, et les courbes du chapitre précédent, pour lesquelles le changement de courbure est plus progressif lorsque l'humidité relative augmente.

En perspective de ces mesures, il serait intéressant de réaliser des mesures de perméances dans des conditions climatiques proches, mais à température et pression totale constantes, en ne faisant varier que la pression partielle de vapeur d'eau (c'est-à-dire l'humidité relative). Ces mesures permettraient d'identifier un nouveau jeu de coefficients  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  pour le modèle à double pression, de manière analogue à ce qui a été réalisé dans le paragraphe 5.3.3.2, et ces coefficients identifiés par une méthode différentes pourraient être comparés à ceux identifiés ici afin d'évaluer la pertinence de ce formalisme.

### 6.2.2 Vieillessement de PIV en enceintes climatiques

Compte-tenu des difficultés à utiliser l'enceinte climatique à vide, et du peu de temps disponible pour nos essais (deux mois seulement), seule la condition 2 a pu être réalisée dans cette enceinte. Le plan expérimental pour cette méthode est donc réduit aux conditions 2 et 3, réalisées indépendamment dans deux enceintes différentes et en deux lieux distincts. Les essais pour la condition 2 se sont déroulés au laboratoire national de métrologie et d'essai (LNE) à Trappes, et pour la conditions 3 au sein du département matériaux et mécanique des composants (MMC) de EDF R&D (site des Renardières), et plus précisément au laboratoire de caractérisation thermo-hydrique des matériaux (CTHM). Comme indiqué précédemment, des PIV de tailles différentes ont été testés simultanément, afin de séparer les effets de surfaces des effets de tranches. Plusieurs échantillons de chaque taille de PIV ont été utilisés pour chaque condition climatique, trois ou quatre selon le couple condition / taille, afin d'obtenir une estimation de la dispersion des résultats et de se prémunir contre la dégradation prématurée de certains panneaux. Le tableau D.1 (en Annexe D) liste les panneaux testés, par condition d'essai et par taille.

Il faut noter ici que le périmètre  $P$ , l'aire de perméation  $A$  (correspondant aux deux faces du PIV) et le rapport  $P/A$  des différents panneaux ne correspond pas à la valeur exacte calculée en prenant un PIV idéal de côté exactement égal à 20, 35, ou 50 cm, mais sont issues des mesures sur les panneaux réels. Pour ces panneaux, la superficie de l'enveloppe et le périmètre total à prendre en compte sont supérieurs aux valeurs idéales, puisque la soudure n'est pas réalisée exactement au bord du bloc que constitue le matériau de cœur : une marge de quelques millimètres ou centimètres est prise au moment de la soudure de l'enveloppe. La taille réelle des panneaux est donc légèrement plus grande que leur taille théorique (voir les tailles réelles reportées dans le tableau D.1 en Annexe).

#### 6.2.2.1 Condition 3 : pression atmosphérique

Le vieillissement de plusieurs spécimens de PIV a été réalisé pendant 123 jours dans une enceinte climatique classique régulée selon la condition 3, à pression atmosphérique. Les gains de masse pseudo-surfaciques représentés sur la figure 6.7 sont calculés par différence entre la pesée à l'instant  $t_n$  et la pesée initiale à l'instant  $t_0$ , le tout normé par la surface totale de l'enveloppe (comprenant les deux faces des PIV). Ces gains de masse pseudo-surfaciques

comprennent les éventuels gains de masse dus à la tranche, cet aspect sera analysé plus bas. La précision de la balance utilisée pour les pesées est 0,1 g.

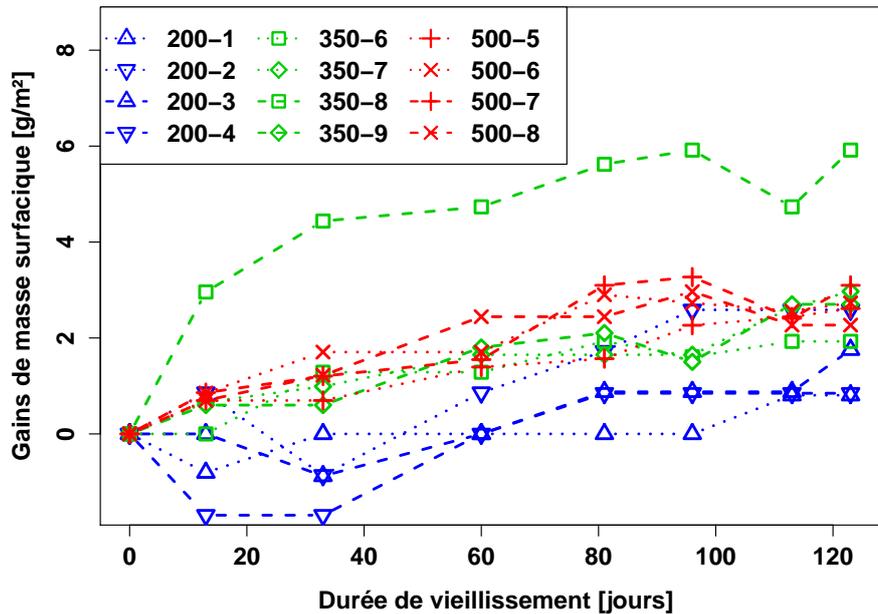


FIGURE 6.7 – Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi = 65\text{ \% HR}$ ,  $p_{tot} = p_{atm}$ )

Trois premières observations peuvent être faites sur ce graphique :

1. La dispersion des évolutions des masses, quelle que soit la taille de panneau, est très forte, une étape de prise de moyenne sera donc probablement nécessaire pour pouvoir interpréter les mesures.
2. On peut repérer un PIV défaillant : pour le panneau de taille  $35 \times 35 \times 1\text{ cm}^3$  et de référence 350-8, le gain de masse pseudo-surfacique est bien plus élevé que pour les autres panneaux dès la deuxième pesée, ce qui laisse supposer que l'enveloppe de ce PIV a été dégradée prématurément (enveloppe percée, délamination...). L'évolution semble par contre se poursuivre à un rythme similaire aux autres panneaux à partir de la troisième pesée.
3. Les panneaux de plus petite taille ( $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ ) montrent une évolution peu physique lors du début du vieillissement, puisque leur masse passe au moins une fois par une valeur inférieure à la pesée initiale pour chaque individu, tandis que pour les autres tailles de panneau ce phénomène n'est pas observé. On s'attend à une croissance monotone de la masse par perméation de la vapeur d'eau à travers l'enveloppe, puisque la pression et l'humidité internes doivent augmenter pour rétablir l'équilibre avec l'ambiance extérieure.

Un zoom sur ces valeurs de gains de masse (hors PIV 350-8 défectueux et valeurs négatives des panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ ) est réalisé sur la figure 6.8.

Pour chaque panneau, on peut attribuer pour chaque mesure à l'instant  $t_n$  une valeur moyenne du gain de masse journalier, en considérant uniquement les  $n + 1$  points de mesures entre  $t_0$  et  $t_n$  et en identifiant la pente de la droite moyenne la plus proche du nuage de points. Plus la durée de mesure considérée est longue, c'est-à-dire plus  $t_n$  est grand, plus

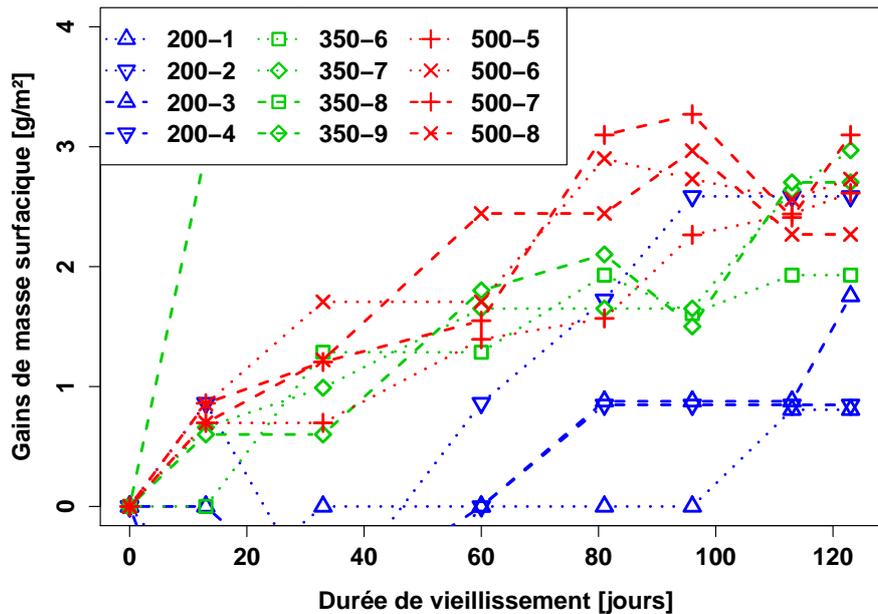


FIGURE 6.8 – Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi = 65\text{ \% HR}$ ,  $p_{tot} = p_{atm}$ ), fenêtre zoomée

le nombre de points utilisés pour l'identification est grand, et la valeur doit tendre asymptotiquement vers une valeur moyenne stable lorsque la durée de mesure est suffisante.

La figure 6.9 représente les débits pseudo-surfaciques  $WVTR_{tot}/A$  calculés à partir des gains de masse journaliers identifiés avec la méthode décrite ci-dessus. La valeur représentée pour l'instant  $t_n$  correspond donc à la valeur identifiée en ne prenant que les points de mesures aux instants  $t \leq t_n$ . Sur l'échelle de droite de cette figure, on peut lire la valeur de la perméance pseudo-surfacique apparente, obtenue simplement en divisant le débit par la différence de pression partielle de vapeur d'eau (identique pour toutes les mesures).

Les valeurs retenues pour la perméance pseudo-surfacique apparente  $\Pi_{vap,app}$  de chacun des PIV sont celles calculées en prenant tous les points sur l'ensemble de la période de vieillissement en enceinte climatique, soit les valeurs correspondant aux derniers points de mesure sur la figure 6.9. Une moyenne a été calculée pour chaque taille de panneau. Pour la taille  $35 \times 35 \times 1\text{ cm}^3$ , le panneau 350-8 a montré une augmentation de masse beaucoup plus rapide que pour l'ensemble des autres panneaux comme relevé précédemment (voir figure 6.7), et la perméance identifiée est clairement supérieure aux autres valeurs. On se trouve à l'évidence devant un panneau percé, que l'on exclut par la suite pour le calcul des valeurs moyennes. Les perméances identifiées pour chaque panneau, et les valeurs moyennées par taille de panneau, sont représentées sur la figure 6.10 en fonction de  $P/A$  (rapport périmètre / surface), et la droite de régression des valeurs moyennées par taille de panneau a également été représentée.

Pour chaque mesure individuelle, les barres d'incertitude représentées sont calculées en tenant compte de la précision de la balance, de la surface totale de perméation, de la durée totale de mesure et de l'écart de pression partielle. L'incertitude est plus faible pour les panneaux les plus grands, puisque le gain de masse mesuré est d'autant plus élevé, ce qui augmente la marge entre valeur mesurée et précision de la mesure. Dans le cas présenté ici, la précision de 0,1 g correspond par exemple à une incertitude de  $1,1 \times 10^{-14}\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ , mais pour les panneaux de taille  $50 \times 50 \times 1\text{ cm}^3$ , elle

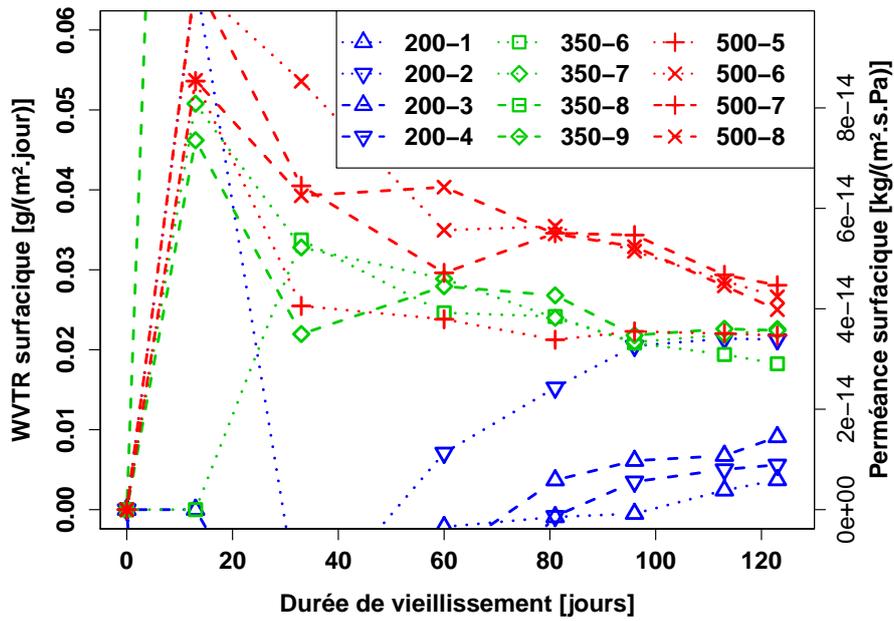


FIGURE 6.9 – Débits pseudo-surfaciques de vapeur d’eau  $WVTR_{tot}/A$  et perméances pseudo-surfaciques de l’enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = p_{atm}$ )

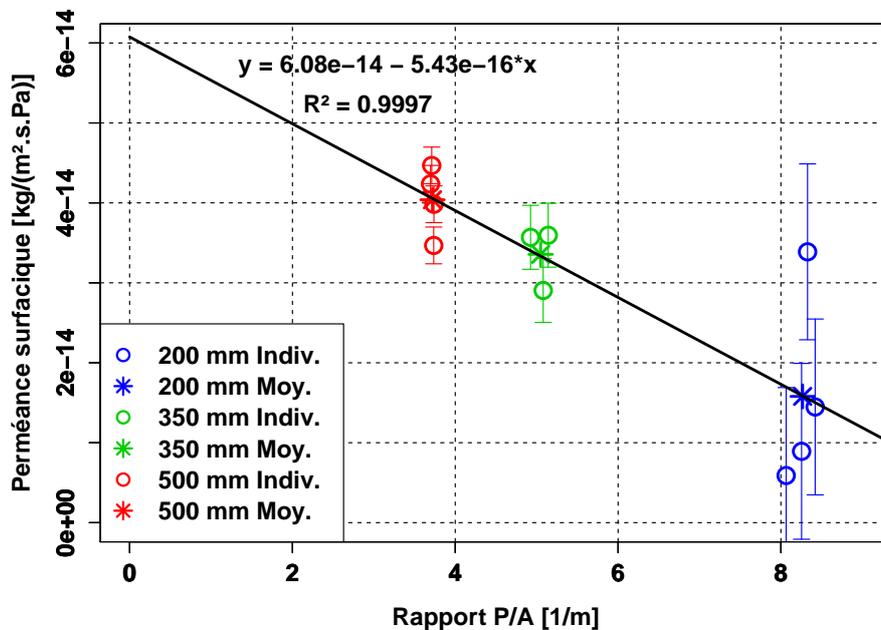


FIGURE 6.10 – Perméances pseudo-surfaciques à la vapeur d’eau de l’enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = p_{atm}$ )

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

est égale à  $2,3 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ . De ce fait, la dispersion des résultats augmente lorsque la taille de panneau diminue, ce que l'on observe très bien sur la figure 6.10.

Le débit pseudo-surfacique de vapeur d'eau, calculé par  $WVTR_{tot}/A$ , décroît lorsque la taille des panneaux diminue, mais elle est censée évoluer dans le sens inverse si le débit linéique  $WVTR_{lin}$  à travers la tranche est positif. Si ces mesures sont fiables, l'évolution de  $WVTR_{tot}/A$  en fonction de  $P/A$  ne peut s'expliquer que de deux manières :

1. Le débit linéique de vapeur d'eau à travers la tranche  $WVTR_{lin}$  est très faible ou nul, et le débit surfacique réel à travers les faces  $WVTR_{surf}$  est plus faible sur les panneaux les plus petits.
2. Le débit surfacique réel à travers les faces  $WVTR_{surf}$  ne varie pas avec la taille de panneau, et le débit linéique à travers la tranche  $WVTR_{lin}$  est négatif, ce qui signifie que la vapeur d'eau se déplace de l'intérieur vers l'extérieur du panneau à travers la tranche.

Aucune de ces deux explications ne semble en réalité satisfaisante. Dans le premier cas, la réduction de  $WVTR_{surf}$  avec des panneaux plus petits pourrait s'expliquer par un échantillonnage différent de la distribution des micro-défauts dans les couches de dépôt métallique de l'enveloppe. Mais l'observation attendue serait plus une augmentation de la dispersion des  $WVTR_{surf}$  mesurés, puisque l'on s'écarte d'une distribution uniforme de micro-défauts, et donc de la valeur asymptotique de  $WVTR_{surf}$  obtenue pour une surface d'enveloppe suffisamment grande. Un échantillonnage différent des défauts pourrait se traduire par une densité plus forte ou plus faible de défauts, non représentatif de la distribution moyenne. Mais dans ce cas, il n'y a pas de raison que la déviation se fasse uniquement dans un sens (débit plus faible lorsque la taille de panneau diminue, comme constaté ici), elle devrait se produire aléatoirement dans un sens ou l'autre.

Dans le second cas, une inversion de débit semble extrêmement peu probable, puisque la pression partielle de vapeur d'eau et la pression totale sont plus élevées dans le milieu extérieur que dans le milieu intérieur. Le système est en déséquilibre de pression, et les débits de gaz se font dans une direction qui tend à rapprocher le système de l'équilibre. Le flux de gaz est donc sensé transporter le gaz depuis les hautes pressions vers les basses pressions, comme on le mesure systématiquement pour la perméation à travers les enveloppes barrières des PIV.

Une explication plus probable serait de considérer un biais réalisé sur les premières pesées pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ , en raison notamment de la forte incertitude de mesure (la valeur maximale du gain de masse en valeur absolue est 0,3 g, ce qui correspond à seulement trois fois la sensibilité de la balance). Si l'on exclut ces panneaux, alors l'écart entre les valeurs pour les panneaux de taille  $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$  ou  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$  est considérablement réduit, et peut être attribué uniquement à la dispersion des défauts et donc des perméances sur les différents panneaux. Le débit à travers la tranche  $WVTR_{lin}$  est alors nul, et la perméance surfacique apparente se calcule directement à partir du débit total :  $\Pi_{vap,app} = WVTR_{tot}/(A \times \Delta p_{vap})$ . Dans ce cas, la valeur retenue pour la condition 3 peut être la moyenne des panneaux de taille  $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$  ou  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ , soit  $\Pi_{vap,app} = 3,7 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ .

## 6.2.2.2 Correction des données correspondant aux petits panneaux pour la condition 3

On peut néanmoins chercher à réintégrer les mesures sur les petits panneaux, en observant que les valeurs aberrantes des gains de masse (diminution de la masse totale) s'observent majoritairement avant la troisième pesée ( $t = 33$  jours), tandis qu'au delà l'évolution est plausible (les gains de masse redeviennent positifs). Il y aurait donc un problème sur les deux ou trois premières pesées, qui semble disparaître ensuite. L'analyse menée pour l'ensemble des données est donc refaite en ne prenant les données qu'à partir de  $t = 33$  jours (cette pesée correspondant à  $t_0$ , les mesures sont décalées dans le temps sur les graphiques qui suivent par rapport aux graphiques précédents). La masse initiale prise en compte est la valeur la plus basse mesurée, qui correspond à la troisième pesée (à  $t = 33$  jours) pour tous les PIV, sauf pour le panneau 200-1 pour lequel on prend la deuxième pesée (à  $t = 13$  jours).

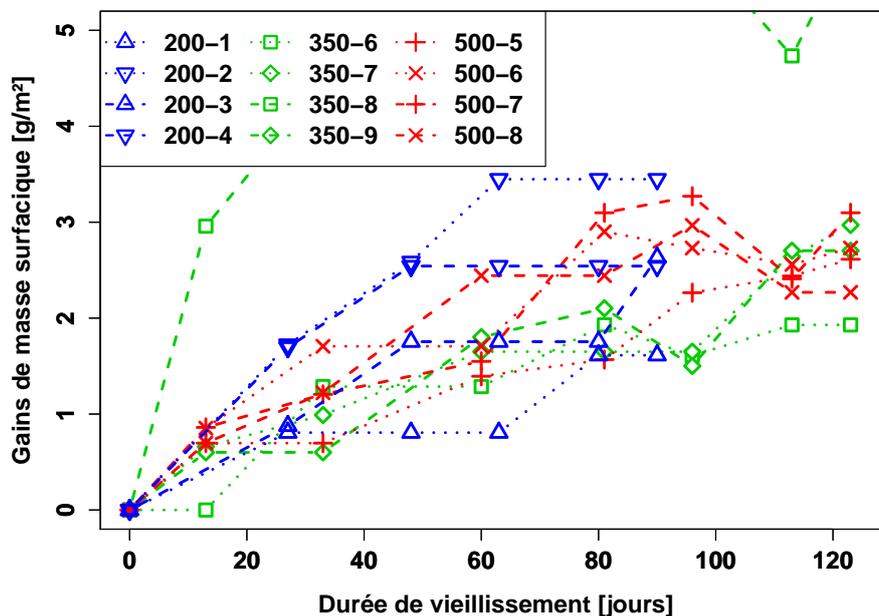


FIGURE 6.11 – Gains de masse pseudo-surfaciques des PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi = 65\text{ \% HR}$ ,  $p_{tot} = p_{atm}$ ), avec données corrigées pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$  (décalage de l'origine)

Les données corrigées pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$  sont représentées sur la figure 6.11, où ont également été reportées les données originales des autres panneaux afin de comparer l'évolution. On constate que les taux de gain de masse surfacique sont maintenant beaucoup plus cohérents avec ceux des autres panneaux.

Les débits pseudo-surfaciques  $WVTR_{tot}/A$  sont recalculés pour les petits panneaux à partir des données modifiées avec la méthode utilisée précédemment. Ces nouveaux résultats sont représentés sur la figure 6.12, où ont également été reportées les données originales des autres panneaux de plus grande taille. On constate également que la cohérence est meilleure pour les petits panneaux après correction des données. Leur perméance pseudo-surfacique moyenne semble converger vers une valeur légèrement supérieure à celle des panneaux de plus grande taille.

Cette tendance se confirme sur la figure 6.13, qui représente les valeurs finales des débits et perméances pseudo-surfaciques de l'ensemble des panneaux, ainsi que les moyennes par taille, en fonction de  $P/A$  (rapport périmètre / surface). Les barres d'incertitude ont été cal-

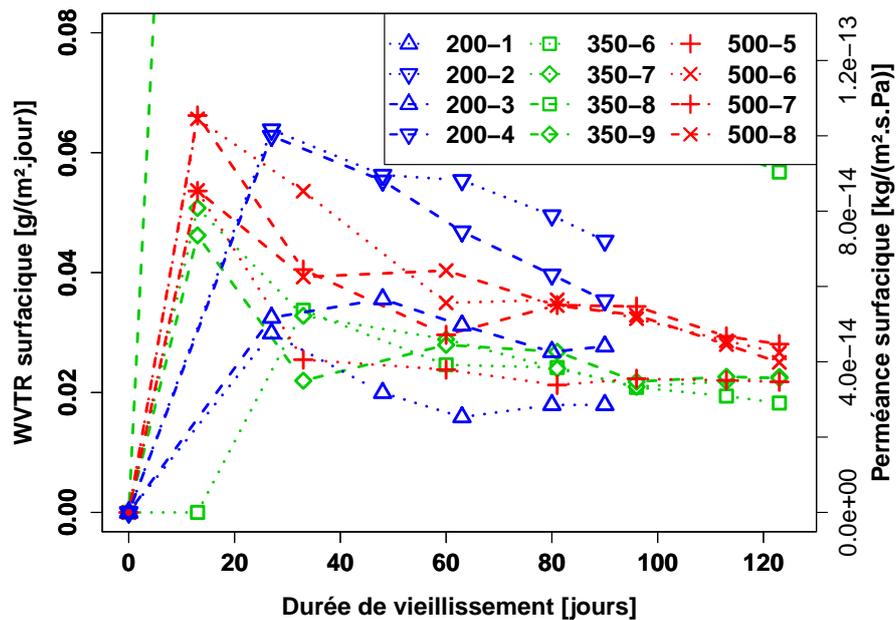


FIGURE 6.12 – Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau  $WVTR_{tot}/A$  et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = p_{atm}$ ), avec données corrigées pour les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

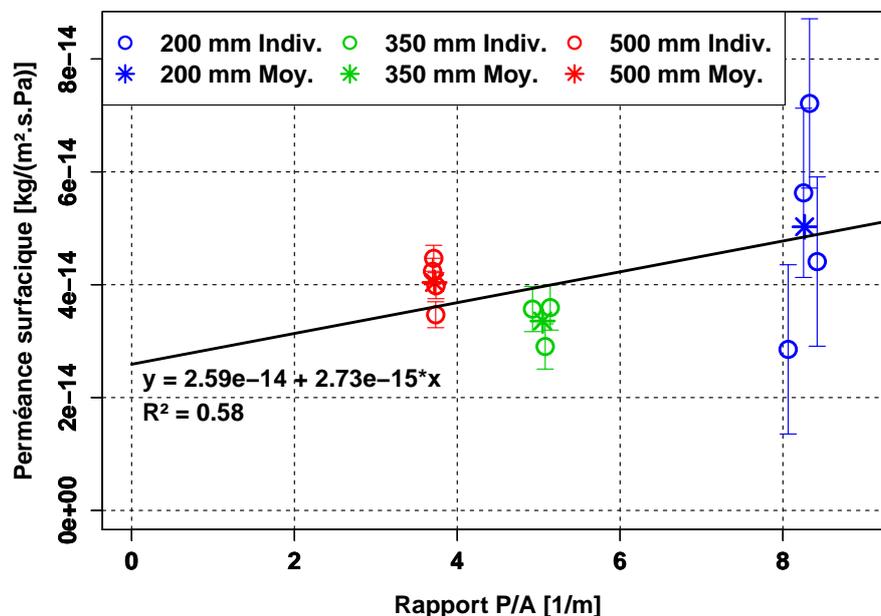


FIGURE 6.13 – Perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 3 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = p_{atm}$ ), avec données corrigées pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$  (décalage de l'origine)

culées de la même manière que précédemment, avec une durée de mesure plus courte pour les données corrigées (90 jours au lieu de 120 pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ ). L'évolution de ces valeurs en fonction de la taille de panneau est ici plausible, puisque les panneaux les plus petits subissent un effet de bord proportionnellement plus important que les panneaux les plus grands. On s'attend donc au fait que le débit total (incluant le flux dû à la tranche) divisé par la surface de perméation soit plus grand pour les plus petits panneaux. On retrouve ici une évolution physiquement plausible, contrairement à ce qui était présenté sur la figure 6.10 à partir des données non corrigées.

L'analyse des effets de bord est réalisée de manière plus précise grâce la droite de régression des valeurs moyennées par taille de panneau, représentée sur la figure 6.13, qui permet de déterminer la perméance surfacique moyenne de la membrane (ordonnée à l'origine) et sa perméance linéique moyenne (pente de la droite). La forte incertitude sur les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  est très pénalisante, surtout pour l'identification de la perméance linéique, car la pente peut varier de manière très sensible si la perméance moyenne des panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  varie dans l'intervalle de confiance. On peut considérer que les valeurs pour les plus grands panneaux ( $35 \times 35 \times 1 \text{ cm}^3$  et  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ ) sont fiables. Par un effet de basculement de la droite autour d'un pivot constitué par les valeurs identifiées pour ces grands panneaux, la variation de la perméance moyenne sur les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  engendre une variation de même amplitude mais de sens opposé sur la perméance surfacique identifiée comme ordonnée à l'origine. L'incertitude sur la pente est, elle, égale à la valeur mesurée, puisque la pente peut être réduite à zéro ou doubler lorsque la perméance moyenne des petits panneaux varie dans son intervalle de confiance. Les valeurs identifiées sont respectivement  $\Pi_{surf} = 2,6 \times 10^{-14} \pm 1,5 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  et  $\Pi_{lin} = 2,7 \times 10^{-15} \pm 2,7 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , et le coefficient de régression est  $R^2 = 0,58$ .

On peut alors recalculer les débits théoriques moyens des faces et des tranches pour évaluer leur impact relatif sur un panneau en fonction de la taille. On trouve pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  que la contribution de la partie courante est égale 50 % du débit total, et celle de la tranche est égale à 50 %. Pour les panneaux de taille  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ , c'est 70 % pour la partie courante et 30 % pour la tranche. En extrapolant ces données pour un panneau de taille  $100 \times 100 \times 1 \text{ cm}^3$ , la répartition correspondante est 83 % pour la partie courante et 30 % pour la tranche.

### 6.2.2.3 Condition 2 : $p_{tot} = 240 \text{ mbar}$

Le vieillissement de plusieurs spécimens de PIV a été réalisé pour la condition 2 dans une enceinte climatique à vide, capable de se mettre en dépression en plus de la régulation en température et en humidité relative. Pour cette condition expérimentale, le temps de disponibilité de l'enceinte étant limité, la durée du vieillissement a été réduite à 49 jours seulement. Compte-tenu de cette faible durée d'expérience, la fréquence des relevés de gain de masse a été initialement fixée à une valeur relativement élevée, tous les 7 jours pendant trois semaines, puis deux périodes de 14 jours en fin d'expérience. La précision de la balance utilisée pour les relevés de masse est plus élevée que pour le cas précédent : elle est égale à 0,01 g.

Les gains de masse pseudo-surfaciques ont été calculés à partir de ces données, avec une méthode identique à celle utilisée pour les mesures réalisées à pression atmosphérique, ils sont représentés sur la figure 6.14. Bien que l'intention initiale était de réaliser l'essai d'une traite, les différentes sessions de vieillissement (entre deux pesées) ne se sont pas systéma-

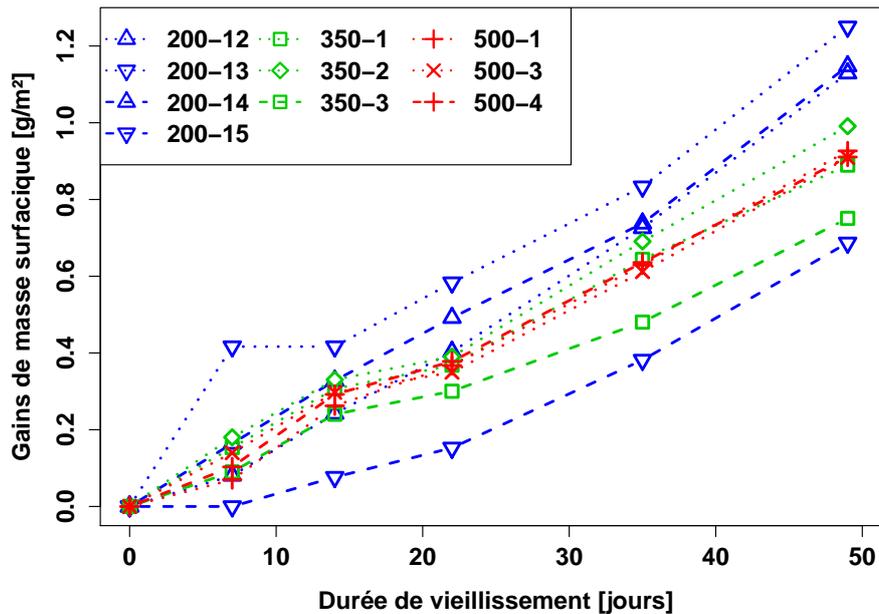


FIGURE 6.14 – Gain de masse des PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = 240\text{ mbar}$ )

tiquement succédées, notamment du fait de courtes périodes pendant lesquelles le système de pompage était défectueux. Les gains ou pertes de masse pendant ces périodes ont été mesurés et déduits du gain de masse totale afin de ne prendre en compte que la variation de masse correspondant aux périodes de présence des PIV dans l'enceinte climatique.

La figure 6.15 représente les débits pseudo-surfaciques  $WVTR_{tot}/A$  (et les perméances pseudo-surfaciques apparentes qui correspondent) calculés à partir des gains de masse journaliers identifiés avec la méthode décrite dans la section précédente. On observe une convergence beaucoup plus rapide ici, à partir de 25 jours les valeurs semblent stabilisées, contre une durée de convergence d'une centaine de jours dans la série de mesure précédente. La meilleure précision de la balance est probablement un des facteurs déterminant pour la vitesse de convergence des résultats présentés dans cette étude.

Les valeurs retenues pour la perméance pseudo-surfacique apparente  $\Pi_{vap,app}$  de chacun des PIV sont, de même que pour les mesures précédentes, celles calculées en prenant tous les points sur l'ensemble de la période de vieillissement. Une moyenne a ici aussi été calculée pour chaque taille de panneau. Dans cette série aussi, un des panneaux a été défaillant et n'est pas pris en compte dans la moyenne, il s'agit du panneau 500-2 de taille  $50 \times 50 \times 1\text{ cm}^3$ , qui a été retiré du protocole de mesure dès la première semaine d'expérience (il n'est pas représenté sur les figures).

Les perméances identifiées pour chaque panneau, et les valeurs moyennées par taille de panneau, sont représentées sur la figure 6.16 en fonction de  $P/A$  (rapport périmètre / surface), avec les barres d'erreur et la droite de régression des valeurs moyennées par taille de panneau. Pour cette série de mesures, l'incertitude est réduite, puisque la précision de la balance est 0,01 g au lieu de 0,1 g. En conséquence, la dispersion des résultats est également plus faible, et les trois tailles de panneau semblent donner des résultats fiables, même pour les plus petits panneaux. D'une part les courbes d'évolution des différentes panneaux de même taille sont très similaires entre elles (ce qui était moins le cas de la série de mesure à pression atmosphérique, particulièrement pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1\text{ cm}^3$ ),

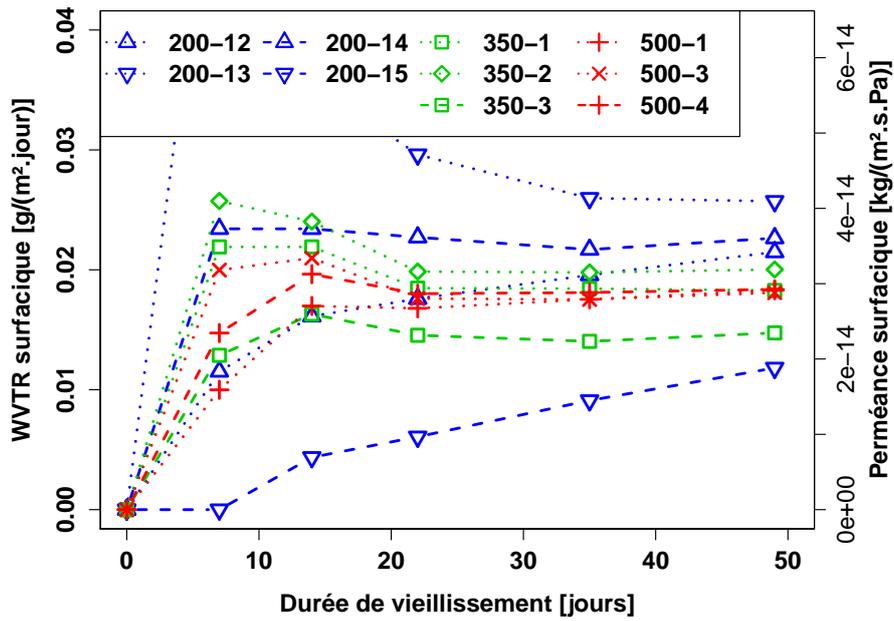


FIGURE 6.15 – Débits pseudo-surfaciques de vapeur d'eau  $WVTR_{tot}/A$  et perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurés par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = 240\text{ mbar}$ )

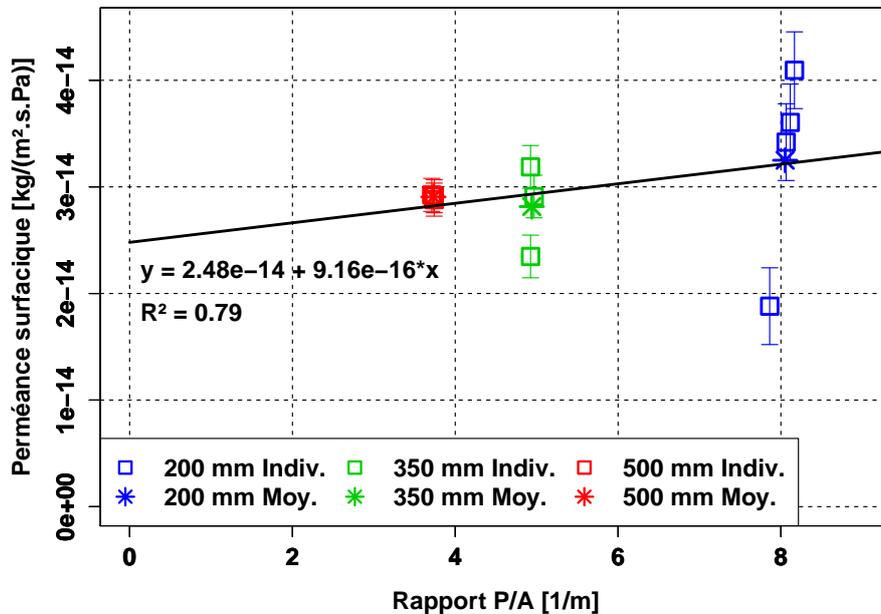


FIGURE 6.16 – Perméances pseudo-surfaciques de l'enveloppe MF8, mesurées par vieillissement de PIV en enceinte climatique pour la condition 2 ( $T = 48\text{ °C}$ ,  $\phi = 65\%$  HR,  $p_{tot} = 240\text{ mbar}$ )

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

et d'autre part les valeurs moyennes calculées pour chaque taille de panneau sont assez proches.

Grâce à la droite de régression, il est possible d'identifier la perméance surfacique et la perméance linéique à la vapeur d'eau. L'incertitude pour chaque point de mesure est plus faible ici, mais la pente de la droite de régression est également plus faible, donc les deux effets se compensent, et l'identification de la perméance linéique ne peut se faire qu'avec une incertitude du même ordre de grandeur que la valeur identifiée. En revanche, pour la perméance surfacique, la précision est bien meilleure ici que dans le cas précédent. Les valeurs retenues sont  $\Pi_{surf} = 2,5 \times 10^{-14} \pm 4 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  et  $\Pi_{lin} = 9,2 \times 10^{-16} \pm 9 \times 10^{-16} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,79$ .

On peut ici recalculer les débits théoriques moyens des faces et des tranches pour évaluer leur impact relatif sur un panneau en fonction de la taille. On trouve pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  que la contribution de la partie courante est égale 73 % du débit total, et celle de la tranche est égale à 27 %. Pour les panneaux de taille  $50 \times 50 \times 1 \text{ cm}^3$ , c'est 87 % pour la partie courante et 13 % pour la tranche. En extrapolant ces données pour un panneau de taille  $100 \times 100 \times 1 \text{ cm}^3$ , la répartition correspondante est 93 % pour la partie courante et 7 % pour la tranche.

### 6.2.2.4 Synthèse des résultats de vieillissement de PIV

Les perméances surfaciques et linéiques identifiées sur les essais de vieillissement de PIV en enceinte climatique sont reportées dans le tableau 6.3. On remarque que le coefficient de corrélation est très bon pour les données de la condition 3 avant correction pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ , mais le signe de la perméance linéique n'est pas physique comme expliqué précédemment. Il s'agit donc probablement d'un hasard liée à la distribution des mesures. Ce coefficient diminue lorsque la correction est appliquée sur les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$  (suppression des points correspondant à des pertes de masse en début d'essai), mais le comportement redevient physiquement cohérent, avec une perméance surfacique et une perméance linéique toutes les deux positives. Les perméances identifiées pour la condition 3 après correction sont très cohérentes avec celles identifiées pour la condition 2, les perméances surfaciques sont très proches (écart relatif : 4 %), les perméances linéiques sont du même ordre de grandeur mais différent d'un facteur 3.

## 6.3 Analyse des résultats et discussion

Les valeurs moyennes des perméances surfaciques apparentes à la vapeur d'eau obtenues pour chaque condition expérimentale sont représentées sur la figure 6.17 en fonction de la pression totale. Les données obtenues au Deltaperm suite aux essais en vapeur d'eau pure (condition 1) et en air humide (conditions 2 et 3), ainsi que les valeurs obtenues suite aux essais de vieillissement en enceinte climatique (conditions 2 et 3), sont représentées sur ce graphique.

Les barres d'erreur ont été représentées sur cette figure à partir des résultats précédemment détaillés. Pour les mesures au Deltaperm, l'incertitude est très faible. En revanche pour les mesures obtenues par vieillissement, l'incertitude est plus importante, en particulier pour le cas la condition 3 ( $p_{tot} = p_{atm}$ ), comme il a été discuté précédemment à cause de la précision de la mesure trop faible pour déterminer avec précision la position de la

Condition	Perméance surfacique $\Pi_{surf}$ [kg/(m <sup>2</sup> ·s·Pa)]	Perméance linéique $\Pi_{lin}$ [kg/(m·s·Pa)]	Coefficient de corrélation $R^2$
Condition 2 ( $T = 48\text{ °C}$ , $\phi = 65\%$ HR $p_{tot} = 240\text{ mbar}$ )	$2,5 \times 10^{-14}$	$9,2 \times 10^{-16}$	0,79
Condition 3 sans correction ( $T = 48\text{ °C}$ , $\phi = 65\%$ HR $p_{tot} = p_{atm}$ )	$6,1 \times 10^{-14}$	$-5,4 \times 10^{-16}$	0,9997
Condition 3 avec correction pour PIV 20 cm ( $T = 48\text{ °C}$ , $\phi = 65\%$ HR $p_{tot} = p_{atm}$ )	$2,6 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-15}$	0,58

TABLE 6.3 – Perméances surfaciques et linéiques à la vapeur d'eau identifiées sur les essais de vieillissement des PIV en enceinte climatique pour les conditions 2 et 3

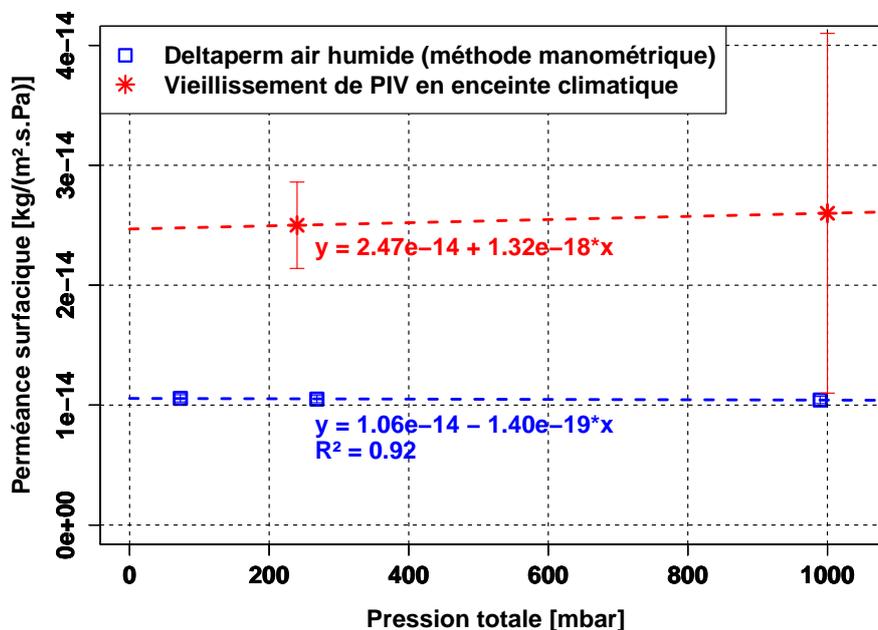


FIGURE 6.17 – Perméances surfaciques à la vapeur d'eau en fonction de la pression totale, pour  $T = 48\text{ °C}$  et  $\phi = 65\%$  HR, résultats obtenus par mesure au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

courbe de régression de la perméance en fonction du rapport  $P/A$ . On peut néanmoins accorder un certain crédit à la valeur identifiée puisqu'elle est très proche de celle identifiée pour la condition 2 avec le même protocole expérimentale, et que pour cette condition 2 la confiance accordée à la mesure est meilleure.

Deux observations importantes peuvent être faites sur ces données, qui méritent une discussion approfondie.

**Influence de la pression totale** Lorsque l'on observe indépendamment les données obtenues selon la méthode de mesure, l'influence de la pression totale est nulle ou négligeable. Pour les mesures au Deltaperm, la variation est très faible entre les valeurs obtenues pour des pressions totales égales 73, 270 ou 990 mbar, de l'ordre de 2% en valeur relative. De même, pour les mesures en enceinte climatique, la différence de perméance surfacique entre les valeurs identifiées à 240 mbar ou à pression atmosphérique est de 4 %, si l'on accorde un crédit suffisant à la valeur identifiée malgré la forte incertitude. Un des arguments majeurs pour valider cette valeur est le comportement similaire en fonction de la pression totale sur chaque méthode : la variation de pression totale a un impact négligeable.

**Influence de la méthode** L'écart est en revanche important entre les valeurs mesurées sur le Deltaperm,  $\Pi_{vap,app} \approx 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , et les valeurs obtenues par vieillissement de PIV en enceinte climatique,  $\Pi_{vap,app} \approx 2,5 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ . Il y a donc un facteur de l'ordre de 2,5 entre les perméances mesurées selon ces deux méthodes, pour une membrane barrière MF8 identique (les échantillons testés au Deltaperm et les enveloppes des PIV testés sont issus du même lot de fabrication) et des conditions de température, humidité et pression totale identiques.

### 6.3.1 Influence de la pression totale

#### 6.3.1.1 Perméance surfacique à la vapeur d'eau sur la partie courante

Les mesures réalisées selon le plan expérimental prévu semblent montrer que la pression totale a une très faible influence sur la perméance surfacique apparente à la vapeur d'eau : la variation entre les valeurs mesurées à  $p_{tot} = 240 \text{ mbar}$  et  $p_{tot} = p_{atm}$  est égale à  $0,1 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , soit 4 % en variation relative. Si influence il y a, la différence constatée est contraire au résultat attendu, puisque le modèle à double pression prévoyait une diminution de la perméance surfacique apparente à la vapeur d'eau lorsque la pression totale augmente, et ici nous constatons l'opposé. On peut néanmoins considérer que les 4 % sont autant dus à l'incertitude, notamment la droite de régression dont la pente n'est pas déterminée avec une grande précision, qu'à un réel comportement physique. On considère donc que la pression totale n'a pas d'influence ici.

On rappellera qu'une des hypothèses de départ pour l'identification des perméances à la vapeur d'eau est que le débit massique d'air sec est négligeable devant celui de vapeur d'eau. Soit cette hypothèse est bien vérifiée, et la perméance à la vapeur d'eau, égale à la perméance massique totale, est bien constante. La seconde explication serait que les variations des débits en fonction de la pression totale sont de même amplitude mais de sens opposé selon le gaz considéré. Ainsi le débit massique total serait constant mais le mélange gazeux présenterait des concentrations variables. Cela impliquerait que les évolutions se compensent

strictement vu les très faibles variations observées, ce qui paraît très peu probable vu la relativement grande marge des pressions explorées.

On garde donc l'hypothèse d'un débit surfacique d'air sec négligeable sur les parties courantes, et les valeurs identifiées sont bien les perméances surfaciques à la vapeur d'eau. Deux hypothèses peuvent être avancées ici pour expliquer l'absence de variation de cette perméance en fonction de la pression totale :

1. Il n'y a pas de couplage entre pression partielle et pression totale pour la perméation surfacique de la vapeur d'eau, seule la pression partielle compte. Le modèle à double pression ne s'applique donc pas pour la perméation surfacique de la vapeur d'eau
2. La pression totale joue bien un rôle, mais les essais réalisés ici ne permettent pas de le déceler.

Intéressons nous à la deuxième hypothèse. Le modèle à double pression a été proposé suite à l'étude approfondie des données expérimentales de Schwab *et al.* [16] (ZAE-Bayern), à partir desquelles les perméances surfaciques à la vapeur d'eau ont été identifiées et analysées, pour les conditions déjà citées plus haut et reproduites dans le tableau 6.4 pour plus de commodité. Le titre molaire de vapeur d'eau a également été calculé.

Chambre climatique	Température $T$ [°C]	Humidité relative $\phi$ [% HR]	Pression partielle de vapeur d'eau $p_{vap}$ [Pa]	Titre molaire de vapeur d'eau $X_{vap}$ [%]
1	25	44	1400	1,4
2	45	15	1400	1,4
4	25	75	2380	2,4
5	45	75	7200	7,2

TABLE 6.4 – Conditions climatiques pour les mesures de perméance par Schwab *et al.* [16] (ZAE-Bayern)

Pour des raisons de délais et de disponibilité de matériel, la température et l'humidité relative choisis pour notre plan expérimental sont élevées, afin d'accélérer le vieillissement et de faciliter la mesure des débits de vapeur d'eau (voir paragraphe 6.1.1.3). La pression partielle correspondant à la condition choisie,  $T = 48$  °C et  $\phi = 65$  % HR, est égale à  $p_{vap} = 72,7$  mbar. C'est quasiment la même valeur que la condition la plus sévère du plan expérimental de Schwab *et al.* :  $T = 45$  °C et  $\phi = 75$  % HR,  $p_{vap} = 72$  mbar. Le titre molaire de vapeur d'eau est donc, à pression atmosphérique, en limite supérieure des valeurs explorées par la campagne expérimentale de Schwab *et al.*. En abaissant la pression totale et en conservant la pression partielle de vapeur d'eau constante, on augmente le titre molaire de vapeur d'eau : le cas 7,2 % est une limite haute pour les données de Schwab *et al.*, mais c'est une limite basse pour notre plan expérimental (voir paragraphe 6.1.1.3). Les domaines se touchent mais ne se recouvrent pas.

Si l'on continue ce raisonnement, selon le modèle à double pression, la perméance apparente est égale à  $\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta p_{vap}}$ . Lorsque les PIV sont neufs, la pression interne est négligeable devant la pression externe, donc  $\Delta p_{tot} = p_{tot,out}$  et  $\Delta p_{vap} = p_{vap,out}$ . On peut donc écrire :

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + K_{2,vap} \frac{p_{tot,out}}{p_{vap,out}} \quad (6.1)$$

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} + \frac{K_{2,vap}}{X_{vap,out}} \quad (6.2)$$

$$\Pi_{vap,app} = K_{1,vap} \left( 1 + \frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}} \right) \quad (6.3)$$

C'est donc la variation du titre molaire de vapeur d'eau de l'ambiance externe qui modifie la perméance apparente. D'après les coefficients  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  identifiés pour la perméance surfacique à la vapeur d'eau et reportées dans le tableau C.2, deux ordres de grandeur séparent ces coefficients, que ce soit pour le film MF1 ou pour le film MF2 :  $K_{2,vap}/K_{1,vap} \approx -0,01$  (les signes sont opposés). Donc pour un titre molaire  $X_{vap,out}$  variant entre 1 et 7 % sur les essais de Schwab *et al.*, le terme  $\frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}}$  varie approximativement entre -0,15 et -1. Ainsi la variation de  $X_{vap,out}$  dans la gamme considérée permet bien d'expliquer les variations des perméances surfaciques identifiées, qui varient de quelques dizaines à quelques centaines de % quand l'humidité est modifiée.

En revanche, pour un titre molaire variant de 7 à 100 % comme dans notre plan expérimental, le terme  $\frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}}$  prend des valeurs entre -0,01 et -0,15, et donc la variation attendue est bien plus faible, inférieure à 15 % pour la valeur maximale. D'autre part, nous n'avons pas d'information sur ce qui détermine le rapport  $K_{2,vap}/K_{1,vap}$ , si ce n'est les valeurs identifiées sur les données de Schwab *et al.* qui nous donnent un rapport proche de 0,01 pour les deux membranes étudiées (MF1 et MF2). Pour notre membrane MF8, si l'on se base sur l'identification réalisée dans la section 6.2.1, le rapport est un ordre de grandeur plus petit, plutôt de l'ordre de 0,001, puisque  $K_{1,vap} \approx 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  et  $K_{2,vap} \approx -10^{-17} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ . Dans ce cas, le terme  $\frac{K_{2,vap}}{K_{1,vap} X_{vap,out}}$  prend des valeurs encore plus faibles, approximativement entre -0,001 et -0,015. L'influence serait donc au maximum de l'ordre de 1,5 %, on atteint donc les limites de précision des méthodes utilisées, tant avec la méthode manométrique qu'avec la méthode de vieillissement en enceinte climatique.

Des essais similaires à ceux réalisés ici mais avec des titres molaires de vapeur d'eau plus faibles, de l'ordre de ceux rencontrés en conditions climatiques usuelles pour le bâtiment (entre 0,1 et 10 % environ), permettraient de trancher sur la question de l'influence de la pression totale sur la perméation surfacique à la vapeur d'eau. La mise en place de ces essais nécessite d'une part un temps de mesure et une précision des dispositifs accrue, du fait des très faibles taux de perméation auxquels on peut s'attendre, d'autre part un système permettant de différencier les débits de vapeur d'eau des débits d'air sec, puisqu'il a été constaté sur les données de Schwab *et al.* [16] qu'à faible température et humidité relative (et donc à faible titre molaire de vapeur d'eau  $X_{vap,out}$ ), le débit massique d'air sec n'est pas négligeable dans le débit total à travers l'enveloppe barrière.

### 6.3.1.2 Perméance linéique sur la tranche

L'autre intéressante conclusion de ces mesures concerne la perméance linéique à la vapeur d'eau. D'après les identifications réalisées sur les essais de vieillissement de PIV, et à

condition d'accorder un crédit suffisant aux valeurs identifiées malgré la forte incertitude qui les caractérise, cette perméance linéique dépend de la pression totale, contrairement à la perméance surfacique. Entre les conditions 2 et 3, on observe une augmentation d'un facteur 3. Si l'on applique le raisonnement détaillé ci-dessus pour la perméance surfacique concernant l'influence du titre molaire dans le modèle à double pression, on arrive à des conclusions similaires puisque pour les enveloppes étudiées par Schwab *et al.* [16], le rapport  $K_{2,vap}/K_{1,vap}$  est également de l'ordre de 0,01 pour la perméance linéique à la vapeur d'eau. En supposant que le rapport  $K_{2,vap}/K_{1,vap}$  est ici de l'ordre de 0,01, ou même inférieur comme c'est le cas pour la perméation surfacique, on devrait conclure ici aussi que la variation n'est pas observable, or on voit une forte augmentation de la perméance linéique lorsque la pression totale passe de 240 mbar à la pression atmosphérique.

On peut également se poser la question de la contribution du débit d'air sec dans le débit massique total associé à la tranche. En effet, toujours en reprenant les données expérimentales de Schwab *et al.* [16], on a montré que l'identification donne des perméances surfaciques à l'air sec négligeable, mais une perméance linéique à l'air sec pour la membrane MF2 de l'ordre de  $\Pi_{lin,air} \approx 8 \times 10^{-19} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  pour une condition climatique très proche ( $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 75 \text{ \% HR}$ ), la perméance linéique à la vapeur d'eau identifiée pour la même membrane dans les mêmes conditions étant  $\Pi_{lin,vap} = 3 \times 10^{-15} \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ .

On pourrait tenter d'identifier les coefficients du modèle à double pression pour la perméation de la vapeur d'eau et de l'air sec à travers la tranche des PIV. Malheureusement cela fait quatre coefficients à identifier, alors qu'on ne dispose que de deux points expérimentaux : les débits massiques totaux à travers la tranche pour  $p_{tot} = 240 \text{ mbar}$  et pour  $p_{tot} = p_{atm}$ . On ne peut donc identifier au mieux que deux grandeurs. On utilise donc pour séparer air sec et vapeur d'eau le modèle linéaire de sorption-diffusion qui postule que la perméance apparente ne dépend pas de la composition gazeuse. Le système à résoudre s'écrit donc :

$$GTR_{lin}^{cond 2} = \Pi_{lin,air} \Delta p_{air}^{cond 2} + \Pi_{lin,vap} \Delta p_{vap}^{cond 2} \quad (6.4)$$

$$GTR_{lin}^{cond 3} = \Pi_{lin,air} \Delta p_{air}^{cond 3} + \Pi_{lin,vap} \Delta p_{vap}^{cond 3} \quad (6.5)$$

Le terme  $\Pi_{lin,vap} \Delta p_{vap}$  étant constant dans nos essais, on en déduit l'équation suivante pour la perméance à l'air sec :

$$\Pi_{lin,air} = \frac{GTR_{lin}^{cond 3} - GTR_{lin}^{cond 2}}{\Delta p_{air}^{cond 3} - \Delta p_{air}^{cond 2}} \quad (6.6)$$

Et pour la perméance à la vapeur d'eau :

$$\Pi_{lin,vap} = \frac{GTR_{lin}^{cond 3} - \Pi_{lin,air} \Delta p_{air}^{cond 3}}{\Delta p_{vap}^{cond 3}} \quad (6.7)$$

Les résultats de cette identification sont reportés dans le tableau 6.5. Si la perméance linéique à la vapeur d'eau est bien du même ordre de grandeur que celle identifiée sur la membrane MF2 à partir des données de Schwab *et al.* [16], en revanche pour l'air sec la valeur identifiée ici est environ dix fois plus forte que pour MF2. On rappellera cependant ici que les valeurs identifiées pour les perméances linéiques sont plus à considérer comme

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

Perméance linéique à la vapeur d'eau $\Pi_{surf,vap}$ [kg/(m·s·Pa)]	Perméance linéique à l'air sec $\Pi_{lin,vap}$ [kg/(m·s·Pa)]
$5,2 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-16}$

TABLE 6.5 – Perméances linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec identifiées sur les essais de vieillissement des PIV en enceinte climatique pour les conditions 2 et 3

des tendance que comme des valeurs précises, compte tenu de la forte incertitude liée aux dispositifs expérimentaux utilisés.

La détermination plus précises des valeurs des perméances linéiques à la vapeur d'eau et à l'air sec, et de l'éventuelle influence du titre molaire de vapeur d'eau, passe donc par la mise en place d'essais plus longs et donnant une meilleure précision sur les mesures, et idéalement avec un dispositif expérimental capable de différencier les débits d'air sec des débits de vapeur d'eau.

### 6.3.2 Écart entre les résultats des deux méthodes

La différence de valeur de la perméance apparente, environ  $10^{-14}$  kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa) au Deltaperm contre  $2,5 \times 10^{-14}$  kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa) par vieillissement de PIV, est un résultat inattendu au vu des conditions expérimentales identiques et des échantillons d'enveloppe barrière provenant du même lot. Lors d'essais réalisés précédemment au département MMC de EDF R&D à la fois au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques sur des membranes barrières identiques, cet écart a déjà été observé. Les perméances obtenues lors des essais de vieillissement sont systématiquement 2 à 10 fois supérieures aux valeurs données par le Deltaperm. Mais pour ces résultats précédents, les conditions climatiques n'étaient pas les mêmes pour les mesures au Deltaperm et pour le vieillissement des PIV. Les conditions de vieillissement des PIV en enceinte utilisées sont plus sévères sur ces mesures : température et humidité relative plus élevées, généralement au moins 10 °C et 30 à 50 % HR d'écart. La différence constatée fut donc entièrement imputée à ces différences de conditions expérimentales avant ces résultats.

Ici nous constatons une différence importants malgré des conditions climatiques exactement identiques. Cet écart est de plus indépendant de la pression totale, puisque la perméance identifiée ne varie pas avec la pression totale si l'on observe les résultats méthode par méthode. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet écart qui se traduit par un facteur 2,5 entre les valeurs obtenues par les deux méthodes différentes : soit la méthode a une forte influence et entraîne un biais de mesure sur l'une ou l'autre des valeurs identifiées, soit les membranes étudiées n'ont plus les mêmes propriétés du fait d'un historique différent.

#### 6.3.2.1 Des échantillons de membrane barrière réellement identiques ?

Les échantillons MF8-A et MF8-B testés au Deltaperm sont prélevés directement sur un rouleau de membrane qui a subi un nombre très restreint de manipulations après fabrication, et sont sélectionnés pour leur absence de défaut apparent. Au contraire, on peut supposer que la mise en place de l'enveloppe sur un PIV, par les différentes étapes de fabrication

nécessaires, entraîne une certaine dégradation de la membrane barrière. Les différentes manipulations, l'exposition à des atmosphères plus ou moins contrôlées, ou encore le soudage de l'enveloppe sont autant de facteurs pouvant détériorer l'enveloppe, générer des micro-rayures, des micro-défauts additionnels, ce qui dégrade la performance barrière totale.

Afin d'évaluer l'influence de ces étapes de fabrication sur l'évolution des propriétés barrières des enveloppes, il serait souhaitable de mettre en place une série d'essais visant à comparer la perméance d'échantillons issus du même lot, les premiers prélevés sur la bobine juste après fabrication, les seconds prélevés sur des PIV après fabrication. On s'attend, si l'hypothèse de dégradation est juste, à constater un écart important, en défaveur de l'échantillon provenant d'un PIV. Cela ouvre également la voie à une amélioration des process de fabrication des PIV, afin de les rendre les moins agressifs possibles pour l'enveloppe barrière.

### 6.3.2.2 Influence de la méthode de mesure

Les deux méthodes de mesures peuvent être comparées pour déceler les facteurs potentiels de divergence entre les perméances qu'elle permettent d'identifier. En terme de sollicitation en pression et en humidité, le côté haute pression subit exactement la même sollicitation définie dans le plan expérimental (voir section 6.1.1.3). Le côté basse pression ne subit pas exactement les mêmes conditions de pression et d'humidité, mais elles sont proches : pour le DeltaPerm la pression totale est bornée entre 0 et 1,3 mbar (la chambre basse pression est évacuée dès que la pression dépasse 1,3 mbar), et la pression totale est du même ordre de grandeurs dans les PIV qui ne subissent qu'un vieillissement très limité en temps. Une différence notable, en dehors de l'historique des membranes évoqué ci-dessus, réside dans la taille et la sélection de l'échantillon. L'aire totale de l'échantillon testé au Deltaperm est  $A = 50 \text{ cm}^2$ , alors que pour les PIV l'aire totale d'enveloppe qui subit la perméation gazeuse est comprise entre 0,1 et 0,6  $\text{m}^2$ . L'échantillon testé au Deltaperm est donc 20 à 120 fois plus petit que ce qui est mesuré par vieillissement de PIV.

Sur la figure 6.18, les différentes mesures de perméance surfacique à la vapeur d'eau sont représentées en fonction de l'aire totale de perméation. Pour les données issues des vieillissements de PIV, les barres d'erreur correspondant à la précision de la balance sont représentées, et les valeurs sont corrigées des effets de bord par la formule suivante :

$$\Pi_{surf,vap}^{réel} = \frac{WVTR_{tot}}{A\Delta p_{vap}} - \frac{P}{A}\Pi_{lin,vap} \quad (6.8)$$

On observe une augmentation franche de la dispersion quand la taille diminue pour les essais de vieillissement. On peut imputer cette évolution d'une part à l'incertitude relative qui augmente lorsque la taille diminue, et d'autre part à la distribution des micro-défauts dans les couches métalliques de l'enveloppe barrière, qui peut s'écarter de la distribution moyenne lorsque la taille de l'échantillon diminue. Plus on réduit l'aire de perméance, plus on augmente la probabilité que la taille et le nombre de défauts s'écarte de la moyenne, dans un sens ou dans l'autre. Sur cette figure, la valeur obtenue au Deltaperm ne semble pas aberrante : la valeur est comprise dans la gamme des valeurs mesurées sur les plus petits panneaux, pour une taille d'échantillon largement plus petite (20 fois plus petite pour le Deltaperm que pour les panneaux de taille  $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}^3$ ).

Une explication plausible de l'écart serait donc la différence de qualité entre les échantillons prélevés pour les mesures Deltaperm, de petite taille et sélectionnés pour leur absence de défauts nettement visibles (rayures, pliures, défauts visibles à la table lumineuse

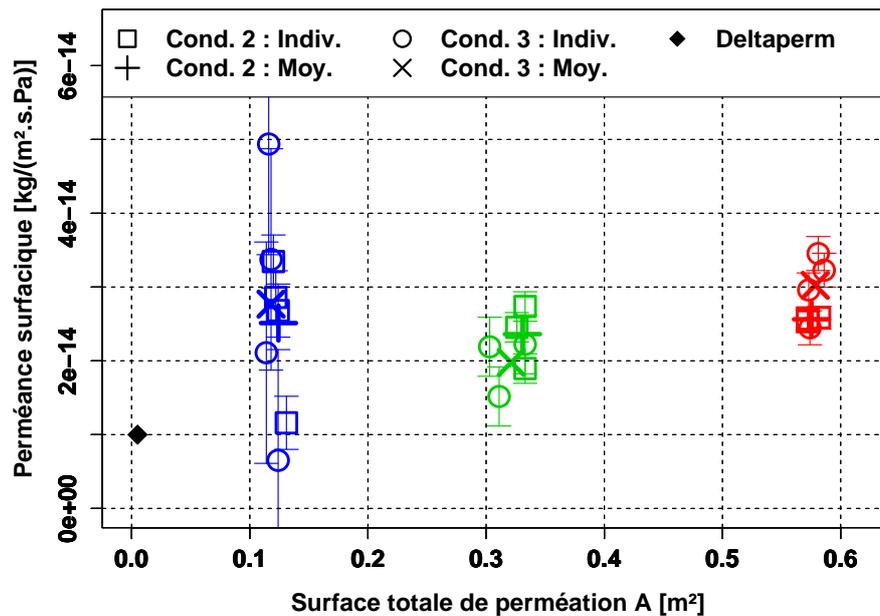


FIGURE 6.18 – Perméances surfaciques à la vapeur d'eau en fonction de l'aire de perméation, données corrigées de l'effet de bord, résultats obtenus par mesure au Deltaperm et par vieillissement de PIV en enceintes climatiques ( $T = 48\text{ °C}$  et  $\phi = 65\text{ \% HR}$ )

sont évités), et les enveloppes des PIV, prises au fil du rouleau, sans sélection particulière, et possédant donc potentiellement des défauts en plus grands nombres et de plus grande taille.

La figure 6.19 reproduit certains résultats expérimentaux obtenus par Garnier *et al.* [131] [60]. Pour la couche de dépôt d'un film élémentaire de PET aluminisé, la densité des micro-défauts et leur taille individuelle est représentée en fonction de la durée de vieillissement (exposition à une atmosphère contrôlée :  $T = 70\text{ °C}$  et  $\phi = 90\text{ \% HR}$ ). Ces données ont été obtenues à partir de 20 échantillons métallisés par 20 nm sur une seule face (PETM1F20), et 20 échantillons métallisés par 40 nm sur les deux faces du film (PETM2F40), tous les échantillons étant de diamètre 10 mm (les données représentées sont les données agrégées des deux types d'échantillons).

La dispersion de la densité de micro-défauts est plutôt grande pour les échantillons non vieillis, de  $0,5$  à  $3\mu\text{m}^{-2}$ . Ce sont les échantillons correspondant le plus à la situation des mesures présentées précédemment, puisque d'une part les conditions climatiques des essais ( $T = 48\text{ °C}$  et  $\phi = 65\text{ \% HR}$ ) sont bien moins sévères en température et en humidité que le vieillissement à  $T = 70\text{ °C}$  et  $\phi = 90\text{ \% HR}$ , d'autre part les faces métallisées ne sont pas en contact direct avec l'ambiance externe, mais protégées par un autre film polymère. Les couches métalliques du complexe étudié subissent donc beaucoup moins l'agression de l'air humide extérieur. La dispersion des tailles de défauts pour les échantillons non vieillis est plus faible, mais ne peut néanmoins être négligée. Cela aboutit à une forte dispersion de la fraction surfacique couverte par les défauts (voir figure 6.20), et donc à une forte dispersion de la perméance des échantillons testés.

Si l'on prend la fourchette  $0,5 - 3\mu\text{m}^{-2}$  pour la densité de défauts, le nombre total de défauts dans les échantillons testés au Deltaperm, d'aire  $50\text{ cm}^2$ , doit être compris entre 2,5 et 15 milliards, et leur taille moyenne est de l'ordre de  $3 \times 10^{-4}\mu\text{m}^2$  d'après la figure 6.19. Cela représente une quantité suffisante pour que cette surface soit représentative, et l'hypothèse d'un échantillon ayant une aire trop petite n'est pas recevable.

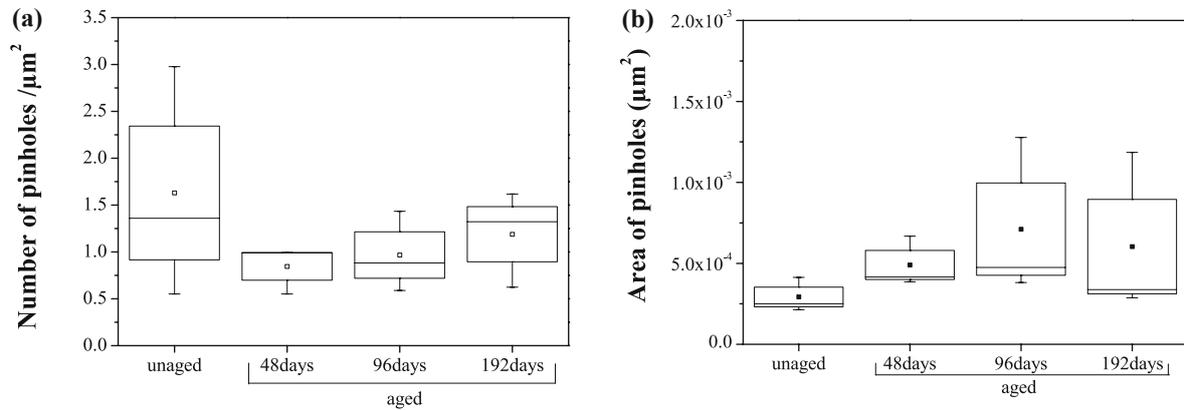


FIGURE 6.19 – (a) Densité des micro-défauts et (b) taille individuelle de ces micro-défauts, mesurées sur des échantillons de film PETM1F20 et PETM2F40 (diamètre 10 mm) par microscopie électronique à balayage (x 20 000), en fonction de la durée de vieillissement (exposition à  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 90\text{ \% HR}$ ), représentation en boîte à moustache (minimum, 1<sup>er</sup> quartile, médiane, moyenne, 3<sup>e</sup> quartile, maximum) [60, 131]

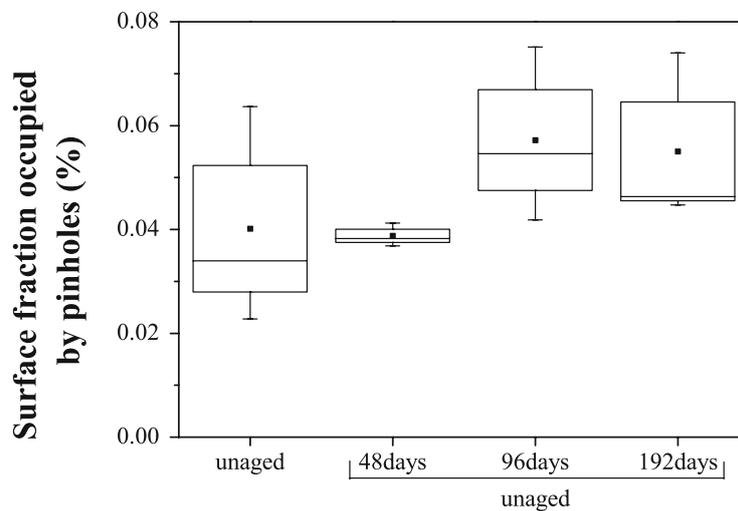


FIGURE 6.20 – Fraction surfacique des micro-défauts, mesurées sur des échantillons de film PETM1F20 et PETM2F40 (diamètre 10 mm) par microscopie électronique à balayage (x 20 000), en fonction de la durée de vieillissement (exposition à  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$  et  $\phi = 90\text{ \% HR}$ ), représentation en boîte à moustache (minimum, 1<sup>er</sup> quartile, médiane, moyenne, 3<sup>e</sup> quartile, maximum) [60, 131]

## Chapitre 6 : Démarche expérimentale : influence de la pression totale sur la perméation de la vapeur d'eau

---

Thorsell [111] a également évalué la densité et la taille moyenne des défauts dans une couche de dépôt métallique d'enveloppe barrière, et les résultats sont très différents de ceux obtenus par Garnier *et al.* [131]. Thorsell [111] a mesuré une densité de défauts comprise entre 80 et 400 mm<sup>-2</sup>, soit 5 000 à 8 000 fois moins que Garnier *et al.*, et une taille moyenne de 1 à 8 μm<sup>2</sup>, soit aire 5 000 à 25 000 fois plus grande que celle mesurée par Garnier *et al.*. Il y aurait donc, en plus des défauts de taille nanométrique et en très grand nombre décelés par Garnier *et al.*, des défauts bien plus gros (micrométriques) mais en plus faible densité. Le nombre total de défauts de ce type dans un échantillon de taille 50 cm<sup>2</sup> serait donc compris entre 400 000 et 2 000 000, ce qui est ici aussi assez grand pour que l'on considère que l'échantillon est représentatif.

Malgré ces données, on peut tout de même chercher à mesurer de manière empirique l'influence de la taille de l'échantillon, afin d'évaluer expérimentalement la représentativité en fonction de la taille d'échantillon. Sur le Deltaperm, le porte-échantillon ne permet pas d'utiliser des échantillons de différentes tailles. La mise en place d'essais de vieillissement de longue durée, pour lesquels on attendrait une stabilisation irréprochable des valeurs de perméances, permettrait en revanche d'en apprendre plus sur l'influence de la taille de l'échantillon. Comme signalé précédemment, la convergence des valeurs de perméances n'est pas suffisante dans nos essais pour déterminer quelle part de la dispersion est due à l'incertitude de mesure et quelle part est due à une réelle variation des propriétés de l'enveloppe, en particulier pour les plus petits panneaux.

Dernière source potentielle de différence : la durée de mesure. Pour le Deltaperm, les essais durent 6 à 14 jours par condition expérimentale. Les essais de vieillissement en enceinte climatique durent bien plus longtemps : plusieurs mois sont nécessaires pour obtenir une convergence correcte des valeurs mesurées (voir figures 6.9, 6.12 et 6.15). Cette différence peut entraîner un biais dans la comparaison des résultats obtenus.

### 6.4 Perspectives de la démarche expérimentale

Suite aux résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, deux grands axes doivent être considérés pour la poursuite de l'effort expérimental sur le problème de la perméance des enveloppes barrières. Il s'agit d'abord de l'amélioration des dispositifs expérimentaux utilisés, en terme de précision et de performance, afin d'améliorer la fiabilité des données mesurées et d'augmenter le nombre de variables auxquelles on a accès. Il s'agit ensuite du programme expérimental lui-même, qui doit être ambitieux afin de répondre à un nombre conséquent de questions posées par les données disponibles dans la littérature et par les derniers résultats présentés ici.

#### 6.4.1 Amélioration des dispositifs expérimentaux

Les mesures réalisées ici ne permettent pas de séparer les débits de vapeur d'eau et d'air sec. L'hypothèse d'un débit négligeable d'air sec a donc dû être utilisée pour identifier la perméance à la vapeur d'eau. Il serait néanmoins important d'avoir accès à une mesure des débits d'air sec, soit pour vérifier l'hypothèse dans le cas considéré ici, soit pour pouvoir étudier des conditions pour lesquelles cette hypothèse n'est a priori plus vérifiée, ce qui est le cas des conditions climatiques à faible humidité.

Pour différencier air sec et vapeur d'eau dans la chambre basse pression du Deltaperm, une solution pourrait passer par l'utilisation d'un spectromètre, capable d'analyser la composition gazeuse du mélange. Une solution à base de manomètre et d'hygromètre, analogue à ce qui est utilisé pour la chambre haute pression, n'est pas possible pour la chambre aval compte-tenu de la très faible proportion d'air sec : il faut un dispositif d'une très grande sensibilité, ce qui n'est pas le cas de l'association hygromètre / manomètre dont l'incertitude est de l'ordre de 1 à 2 %.

Pour le vieillissement de PIV en enceinte climatique, la mesure des débits d'air sec passe par la mesure de la pression interne. Des systèmes de mesures de la pression interne des PIV existent, ils se basent sur la technique du décollement de membrane [124, 126, 132, 133]. Pour mesurer sa pression interne, un PIV est placé dans une enceinte à vide, dont la pression est progressivement diminuée. Lorsque la membrane se décolle la pression interne et la pression externe sont équilibrées, ce qui détermine la valeur de la pression interne. Cette technique a fait ses preuves, et permettrait d'améliorer largement la compréhension des phénomènes par la différenciation des flux de masse. Sur nos mesures, on constate par exemple une forte influence de la pression totale sur la perméance linéique de la tranche, mais il n'est pas possible de déterminer pour l'instant dans quelle proportion le débit de vapeur d'eau et celui d'air sec sont responsables de cette variation.

Enfin, la précision du matériel de mesure des gains de masse des PIV doit être déterminée avec attention. On voit assez nettement que la convergence est beaucoup plus rapide pour les mesures correspondant à la condition 2 que pour celles correspondant à la condition 3, la précision de la balance à 0,01 g pour le premier cas contre 0,1 g pour le second joue probablement un rôle majeur dans cette différence.

### 6.4.2 Programme expérimental à mettre en place

Afin de prolonger ce travail autour du modèle à double pression, de nombreux essais doivent être réalisés, soit au Deltaperm, soit par vieillissement de PIV, idéalement selon les deux techniques, en faisant varier indépendamment température, humidité et pression totale. Les domaines des valeurs traitées doivent être les plus proches possibles des valeurs rencontrées dans le bâtiment, ce qui implique des températures et humidités légèrement plus basses que les valeurs généralement utilisées pour les vieillissements accélérés.

Du fait du peu de temps disponible pour mettre en place les dispositifs expérimentaux et réaliser les essais présentés ici, les sollicitations choisies sont en réalité relativement fortes, en température comme en humidité, afin de réduire la durée des essais. La compréhension fine des phénomènes de transfert et la modélisation réaliste passent donc par un programme ambitieux de mesures réalisées selon un plan expérimental large, allant des températures et humidités relatives les plus modérées jusqu'aux plus élevées. La mise en place d'essais analogues à ceux réalisés ici mais pour une plage de titre molaires de vapeur d'eau  $X_{vap}$  plus basse, de 1 à 10 %, permettrait par exemple de tester l'hypothèse du couplage entre pression partielle et pression totale qui est à la base du modèle à double pression.

L'écart important entre les mesures de perméances surfaciques réalisées sur le Deltaperm et issues du vieillissement de PIV, en conditions climatiques identiques et sur des enveloppes barrières identiques, nécessite également la mise en place d'essais spécifiques. La mesure au Deltaperm sur des échantillons neufs et prélevées sur des PIV après fabrication permettrait de tester l'hypothèse d'une dégradation de l'enveloppe lors de la mise en place sur le PIV. Une autre piste à explorer concerne l'influence de la taille de l'échantillon,

pour cela un vieillissement d'un grand nombre de PIV de petite taille sur très long terme permettrait d'avoir une idée de la dispersion des performances lorsque la taille de l'échantillon considérée diminue. La très longue durée des essais permettrait de s'affranchir des problèmes d'incertitude pour le vieillissement en enceinte climatique, et permettrait d'avoir des données concernant l'influence des durées de mesure sur les valeurs de perméances mesurées.

### 6.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, une démarche expérimentale exploratoire a été mise en place afin d'évaluer les rôles respectifs de la pression partielle de vapeur d'eau et de la pression totale sur la perméance apparente à la vapeur d'eau. Cette démarche est motivée par l'idée d'un couplage entre les transferts d'air sec et de vapeur d'eau, et vise à mesurer l'impact de ce couplage par un plan expérimental novateur. Des mesures inédites ont été produites, consistant à mesurer le débit de vapeur d'eau à travers une enveloppe barrière, à température et pression partielle de vapeur d'eau fixées, mais pour différentes pressions totales (le mélange gazeux étant constitué d'air sec et de vapeur d'eau). L'enveloppe testée, choisie par compromis entre la représentativité de l'échantillon et la rapidité des mesures, est un complexe barrière multicouche contenant deux films PET aluminisés sur 80 nm, et une couche de scellage en PE.

Deux méthodes ont été utilisées pour ces mesures : la mesure directe de perméance à la vapeur d'eau par méthode manométrique, au moyen d'un perméamètre de marque Deltaperm adapté pour les essais en air humide, et le vieillissement de PIV en enceinte climatique classique ou à vide. Les dispositifs expérimentaux disponibles ne permettant pas de différencier les débits d'air sec et de vapeur d'eau, et compte-tenu des conditions choisies à forte température et humidité ( $T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 65 \text{ \% HR}$ ), l'hypothèse d'un débit massique d'air sec négligeable devant le débit massique de vapeur d'eau est utilisée pour identifier les perméances apparentes à la vapeur d'eau.

Par les deux méthodes de mesure, on constate une influence très faible à négligeable de la pression totale sur la perméance surfacique apparente à la vapeur d'eau : les variations lorsque la pression totale change sont de quelques % seulement. Le sens de l'évolution des mesures au Deltaperm sont cohérentes avec les prédictions du modèle à double pression, et un jeu de coefficients  $K_{1,vap}$  et  $K_{2,vap}$  a pu être identifié. Les résultats des essais de vieillissement en enceinte climatique ont par contre montré une évolution dans le sens opposé. Ces deux constatations sont à nuancer par l'incertitude des mesures, du même ordre de grandeur que les variations constatées. Un influence négligeable de la pression totale est donc une conclusion plus robuste que de supposer une évolution dans un sens ou dans l'autre, puisque les données récoltées ne permettent pas de déterminer une tendance franche avec une précision suffisante. Le modèle à double pression, s'il prévoit une diminution de la perméance apparente avec l'augmentation de la pression totale, n'est pas incompatible avec ces résultats. En effet, ce modèle a été conçu à partir d'observations expérimentales réalisées pour des conditions de température et d'humidité moins sévères, correspondant à un titre molaire de vapeur d'eau  $X_{vap}$  inférieur à 7 %. Au contraire, dans nos mesures, ce titre molaire  $X_{vap}$  est supérieur à 7 %. Avec les coefficients identifiés sur d'autres données, on montre que le modèle à double pression prévoit une très faible influence de la pression totale lorsque  $X_{vap}$  augmente, il est donc possible que le modèle à double pression soit valide, mais que les conditions expérimentales utilisées ici ne permettent pas de mettre en lumière

les effets attendus.

La pression totale semble en revanche avoir une influence notable sur la perméance linéique de la tranche des PIV, qui est plus élevée lorsque la pression totale augmente. Ce constat doit être validé par d'autres essais car la précision des mesures ne permet pas de quantifier ce phénomène avec précision. On peut néanmoins avancer l'hypothèse d'un rôle accru de l'air sec sur la perméance linéique totale. C'est d'ailleurs ce qui a été observé sur des résultats expérimentaux précédents. Ce volet nécessiterait une campagne expérimentale approfondie, avec un nombre de PIV testés et une précision des mesures améliorées, pour quantifier ce phénomène avec fiabilité.

Le résultat le plus surprenant des mesures réalisées réside dans l'écart entre les mesures réalisées sur le Deltaperm et celles obtenues par vieillissement de PIV. Si l'on regarde indépendamment chaque méthode, les résultats sont proches et cohérents. En revanche la valeur moyenne de la perméance surfacique à la vapeur d'eau de la membrane MF8 obtenue par vieillissement de PIV est environ 2,5 fois plus élevée que la valeur obtenue par mesure au Deltaperm. Les deux valeurs obtenues,  $\Pi_{surf,vap} = 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  au Deltaperm contre  $\Pi_{surf,vap} = 2,5 \times 10^{-14} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  par vieillissement de PIV, sont toutes deux plausibles lorsqu'on les compare à des mesures effectuées sur d'autres membranes analogues (voir les mesures sur les échantillons MF1 et MF2 rapportées par [16]). On ne peut donc pas a priori déterminer quelle est la méthode qui introduit le gros biais constaté, mais on peut proposer deux hypothèses expliquant l'origine de l'écart. La première supposerait que l'enveloppe barrière est altérée lors de la fabrication du PIV, de sorte que les propriétés barrières de l'enveloppe après fabrication sont moins bonnes que celles de la membrane neuve non utilisée. On ne teste donc plus exactement le même objet. La seconde hypothèse concerne la taille de l'échantillon testé, car au Deltaperm la taille est plus de 20 fois inférieure aux aires des PIV, ce qui peut modifier la distribution des micro-défauts des couches de dépôt d'aluminium, et donc les propriétés barrières.

Afin de lever les interrogations qui subsistent après l'analyse de ces résultats, quelques recommandations peuvent être posées pour la poursuite d'un programme expérimental. En premier lieu l'amélioration des dispositifs expérimentaux est indispensable, afin de permettre notamment d'avoir accès à la mesure différenciée des débits de vapeur d'eau et d'air sec et d'améliorer la précision des mesures. Afin d'évaluer de manière plus approfondie la pertinence du modèle à double pression, le plan expérimental suggéré inclut la réalisation de mesures analogues à celles présentées dans ce chapitre mais avec des températures et humidités plus basses, pour avoir un titre molaire de vapeur d'eau  $X_{vap}$  plus bas et correspondant aux conditions subies par les PIV utilisées dans les bâtiments. Des tests à pression totale constante et humidité variables permettraient également d'identifier les coefficients du modèle à double pression et de les confronter à ceux obtenus par les essais évoqués ci-dessus.

Pour comprendre l'origine de l'écart entre les valeurs issues du Deltaperm et celles obtenues par vieillissement de PIV entiers, la mesure en parallèle de la perméance d'échantillons neufs et prélevés sur des PIV permettrait de mesurer l'influence de la fabrication du PIV sur les propriétés barrières de l'enveloppe. Le vieillissement contrôlé pendant une longue période d'un lot de PIV dont les dimensions s'échelonnent depuis les tailles usuelles jusqu'aux plus petites possibles, afin de se rapprocher de la taille des échantillons testés au Deltaperm, serait enfin une campagne permettant de comprendre l'influence de la dimension des échantillons sur les valeurs des perméances et leur dispersion.

