

Une méthode de porosimétrie thermique pour les matériaux isolants fragiles très poreux

Vincent FELIX^{1*}, Yves JANNOT¹, Alain DEGIOVANNI¹

¹Laboratoire d'Energétique et Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA)

2, avenue de la Forêt de Haye, BP160 – 54504 Vandoeuvre Cedex, France

* (auteur correspondant : vincent.felix@ensem.inpl-nancy.fr)

Résumé - Les méthodes classiques permettant la détermination de la distribution de taille de pores comme la porosimétrie au mercure, l'adsorption à l'azote, la microscopie ou la tomographie X ne sont pas adaptées aux matériaux très poreux, très légers et donc très fragiles. Pour ce type de matériaux, nous proposons une méthode basée sur la caractérisation de la conductivité thermique d'un échantillon en fonction de la pression. En effet, comme la conductivité thermique d'un isolant poreux dépend fortement de celle du gaz interstitiel, et que celle-ci dépend à la fois de la pression et de la taille du pore considéré, il est donc possible de relier les tailles des pores à la conductivité thermique du milieu.

Nomenclature

C	constante liée au gaz, $mbar.m.K^{-1}$	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
d	diamètre des pores, m	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
N	nombre de classes de tailles de pores	σ_x	écart-type sur une valeur x
P	pression, $mbar$	<i>Indices et exposants</i>	
T	température, K	0	pression minimale (vide)
<i>Symboles grecs</i>		air	air
α	fraction de la phase solide	atm	pression atmosphérique
β	fraction de la phase fluide	i	$i^{\text{ème}}$ phase fluide
ε	fraction volumique	S	solide

1. Introduction

Les méthodes classiques visant à établir la distribution des tailles de pores d'un matériau présentent chacune des limites. La porosimétrie au mercure [1] mesure la taille des orifices d'accès et non la taille du pore et les fortes pressions exercées excluent les matériaux fragiles. Les méthodes de microscopie [2] restent qualitatives car elles n'offrent qu'une vision de surface et les matériaux légers sont insensibles aux méthodes tomographiques. Enfin les méthodes de type adsorption-désorption de gaz [3] sont contraignantes d'un point de vue thermique ($-196\text{ }^{\circ}C$) et impliquent une possible compression des matériaux souples.

L'approche proposée s'inscrit en complément de ces méthodes, elle est non destructive et prend en compte le matériau dans toute son épaisseur car elle s'appuie sur la mesure de la conductivité thermique. La conductivité thermique d'un matériau isolant très poreux est sensible à la conductivité thermique de l'air et donc à la taille caractéristique des pores qui contiennent l'air [4,5]. Un modèle de conductivité thermique effective pour un milieu biphasique air-solide peut être mis en place.

La répartition des tailles de pores peut alors être identifiée par minimisation de l'écart quadratique entre les mesures et le modèle de conductivité thermique établi. Les résultats des estimations sont alors les fractions volumiques des différentes gammes de tailles de pores préalablement définies. L'étude est menée sur deux matériaux isolants et très poreux, un aérogel de silice et un matériau à base de fibres de bois. Les résultats montrent que la distribution des tailles de pores peut être estimée par cette méthode.

2. Modélisation

2.1. Conductivité thermique de l'air

La conductivité thermique de l'air s'exprime en fonction de la pression mais également du diamètre des pores dans lesquels l'air est confiné. En effet, lorsque le libre parcours moyen des molécules est très grand devant la distance moyenne entre les parois, les molécules interagissent exclusivement avec ces parois, il s'agit de l'effet Knudsen. En conséquence, le diamètre des pores est un paramètre important dans l'équation qui régit la conductivité thermique du gaz présent dans un milieu poreux. Cette équation est de la forme [4] :

$$\lambda_{air} = \frac{\lambda_{air,atm}}{1 + C \left(\frac{T}{Pd} \right)} \quad (1)$$

$\lambda_{air,atm} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la conductivité thermique de l'air à pression atmosphérique, T est la température moyenne des parois, P est la pression, $C = 2,5.10^{-7} \text{ mbar.m.K}^{-1}$ est une constante dépendant de la nature du gaz [6] et d est l'épaisseur de la lame d'air. La figure (1) montre les valeurs de conductivité thermique de l'air en fonction de la pression et pour différentes valeurs du paramètre de distance d et pour une température de 300K.

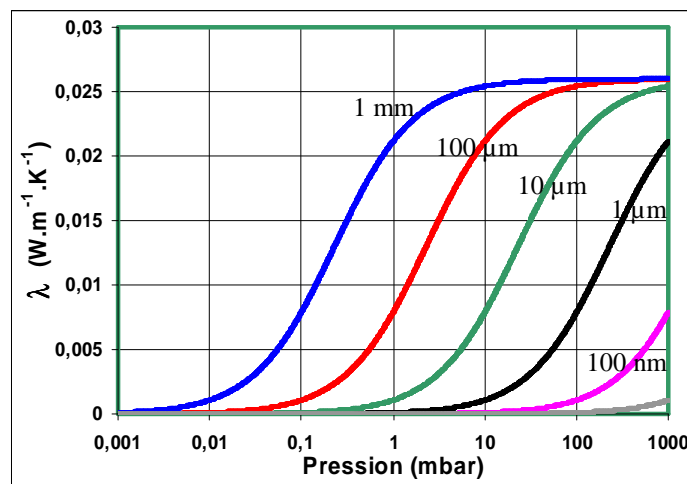


Figure 1 : Conductivité thermique de l'air à $T = 300\text{K}$

2.2. Conductivité thermique de milieux hétérogènes

On considère un milieu hétérogène de porosité $\varepsilon_{air} = 1 - \varepsilon_s$ dont la phase solide a une conductivité λ_s et dont la phase fluide est de l'air de conductivité λ_{air} . Il existe de nombreux modèles permettant d'estimer la conductivité thermique du milieu homogène équivalent $\lambda_{eq} = f(\varepsilon_s, \lambda_s, \varepsilon_{air}, \lambda_{air})$. Les modèles de type série, Maxwell [7], Bruggeman [8] ou Krisher [9] ne sont pas adaptés à l'objectif de cette étude, car ceux-ci ont la particularité de conduire à une conductivité thermique équivalente nulle lorsque la conductivité d'une des phases tend vers zéro, ce qui est le cas de l'air à pression nulle. Les modèles parallèle et de Hashin et Shtrikman [10] ne permettent pas de représenter la conductivité thermique de matériaux dont la différence entre les conductivités thermiques à pression atmosphérique et sous vide est supérieure à $0,026 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Ces considérations nous ont amenés à proposer un nouveau modèle inspiré de celui de Willye [11] représenté sur les figures 2 et 3. Une fraction β de la phase solide et α de la phase fluide sont considérées dans un modèle purement parallèle de conductivité thermique équivalente λ_1 . Physiquement, cette partie du modèle représente le transfert thermique à travers la phase continue de solide (fibres ou grains) et à travers le gaz situé en parallèle. Les fractions restantes de solide $1-\beta$ et de fluide $1-\alpha$ sont également mises en parallèle et le milieu équivalent λ_2 peut être considéré comme représentatif du contact entre les fibres ou les grains. La mise en série de λ_1 et λ_2 conduit à l'expression de la conductivité thermique équivalente du milieu à une phase solide et N phases fluides :

$$\lambda = \frac{1}{\frac{\beta \epsilon_s + \alpha(1 - \epsilon_s)}{\lambda_1} + \frac{(1 - \beta)\epsilon_s(1 - \alpha)(1 - \epsilon_s)}{\lambda_2}} \quad (2)$$

$$\lambda_1 = \frac{\beta \epsilon_s \lambda_s + \alpha \sum_{i=1}^N \epsilon_{i,air} \lambda_{i,air}}{\beta \epsilon_s + \alpha(1 - \epsilon_s)} \quad \text{et} \quad \lambda_2 = \frac{(1 - \beta)\epsilon_s \lambda_s + (1 - \alpha) \sum_{i=1}^N \epsilon_{i,air} \lambda_{i,air}}{(1 - \beta)\epsilon_s + (1 - \alpha)(1 - \epsilon_s)} \quad (3),(4)$$

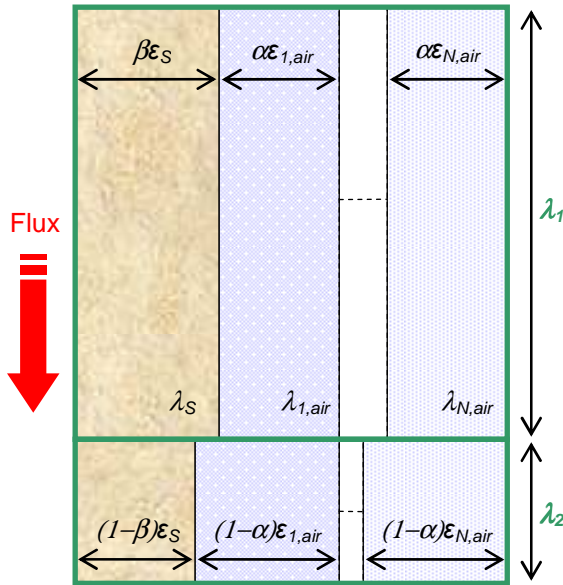


Figure 3 : Représentation du modèle série-parallèle à $N+1$ phases.

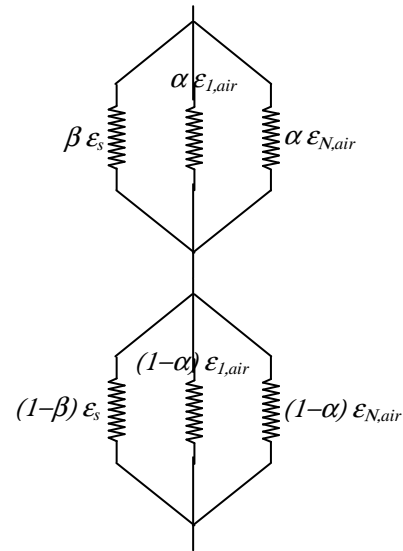


Figure 4 : Schéma électrique équivalent du modèle série-parallèle.

3. Matériels et méthodes

3.1. Matériaux étudiés

La présente étude a été menée sur deux matériaux isolants pour lesquels la masse volumique a été mesurée ainsi que le taux de porosité global au moyen d'un pycnomètre à hélium : un aérogel de silice super-isolant renforcé par des fibres d'une masse volumique $\rho = 145 \text{ kg.m}^{-3}$ et de porosité $\epsilon_{air} = 0,935$ et un matériau à base de fibres de bois d'une masse volumique $\rho = 217 \text{ kg.m}^{-3}$ et de porosité $\epsilon_{air} = 0,87$.

La mesure de conductivité thermique est réalisée par la méthode du plan chaud centré [12] sur des échantillons de $100 \times 100 \times 6 \text{ mm}^3$ pour l'aérogel et de $100 \times 100 \times 8 \text{ mm}^3$ pour le

matériau en fibres de bois. Sur une série de trois mesures à pression atmosphérique, il est constaté que cette méthode offre une reproductibilité de l'ordre de 2% pour ces deux matériaux. Les dispositifs sont placés sous une cloche dans laquelle on peut faire varier la pression entre 10^{-3} et 10^3 *mbar*, dans cette gamme de pressions, 18 points de mesures ont été relevés pour l'aérogel et 48 pour le matériau en fibres de bois. La figure 1 montre que la conductivité de l'air ne varie plus en-dessous de 10^{-3} *mbar* si la taille des pores est inférieure à 1 *mm*. Des mesures de conductivité à des pressions inférieures à 10^{-3} *mbar* n'apporteraient donc aucune information utile.

3.2. Méthode d'estimation

Le procédé d'inversion des mesures est basé sur le principe de minimisation de la somme des écarts quadratiques entre les valeurs de conductivité calculées par les équations (2) à (4) et les valeurs mesurées en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Une étude de sensibilité a montré que le nombre optimal de classes de pores est de 5, qui sont associées à des diamètres de pores variant de 100 *nm* à 1 *mm*. Les paramètres à estimer sont alors au nombre de 8 : λ_s , $\varepsilon_{i,air}$, α et β avec comme contraintes :

$$\begin{cases} 0 \leq \varepsilon_{i,air}, \alpha, \beta \leq 1 \\ \sum_{i=1}^N \varepsilon_{i,air} = 1 \end{cases} \quad (5)$$

Les écarts-types d'estimation de chaque paramètre estimé sont calculés de façon statistique en tenant compte des incertitudes sur la mesure du taux de porosité global quantifiée à 2%, sur la mesure de la pression évaluée à 5% et sur la mesure de conductivité évaluée à 3%. Ce calcul tient également compte de l'incertitude statistique sur la conductivité thermique due au bruit de mesure estimée à 2%.

4. Résultats et discussion

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus par l'inversion des mesures sur l'aérogel et le matériau en fibres de bois (figure 5 à 8). Les mesures ont été inversées en supposant connu le taux de porosité global du matériau. Enfin, l'estimation des paramètres α , β et λ_s a été interprétée.

Les figures 5 et 6 montrent que le modèle série-parallèle proposé permet une bonne représentation des données expérimentales dans les deux cas. La répartition estimée des tailles de pores de la figure 7 semble indiquer des dimensions inférieures ou égales à 100 *nm*, ce qui est tout à fait cohérent avec la nature du matériau (aérogel) et son caractère super-isolant. Cependant, la courbe expérimentale de la figure 5 suggère que la conductivité de ce matériau continuerait de croître pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique, ce qui laisse supposer des tailles de pores inférieures à 100 *nm* dont la fraction volumique ne pourrait être estimée que par des mesures à pression supérieure à 1 *bar*. La figure 8 montre que la répartition estimée des tailles de pores pour le matériau en fibres de bois est cohérente avec les résultats annoncés dans de nombreux travaux [13] annonçant une taille moyenne de pores autour de 40 μm pour les matériaux à base de bois.

Les écarts types sur les valeurs estimées des fractions volumiques $\varepsilon_{i,air}$ dans les deux cas confirment que cette méthode d'estimation est relativement précise avec ce modèle dans les conditions de nos expérimentations. Par ailleurs, les résultats obtenus sur divers matériaux isolants traités en dehors de ce cadre permettent de conclure de la même façon et confortent cette démarche.

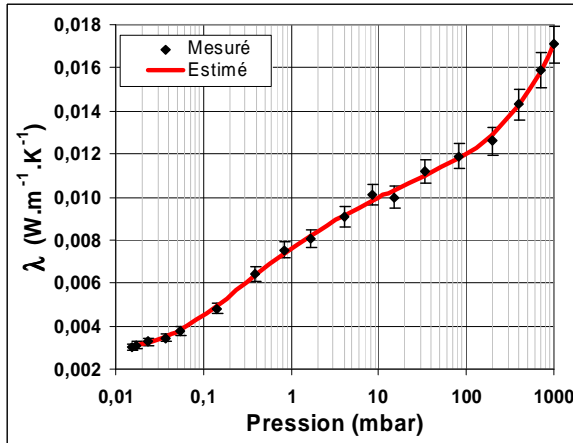


Figure 5 : Conductivité thermique de l'aérogel.

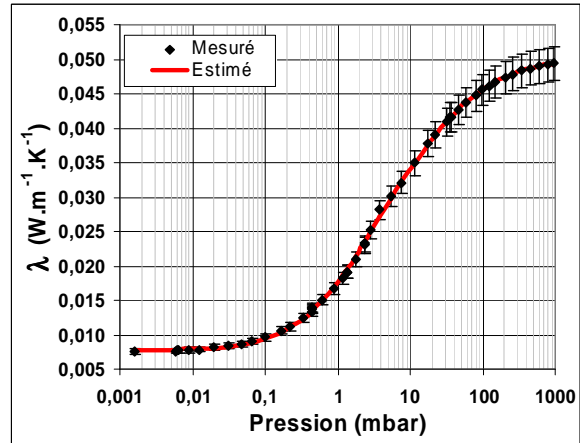


Figure 6 : Conductivité thermique du matériau en fibres de bois.

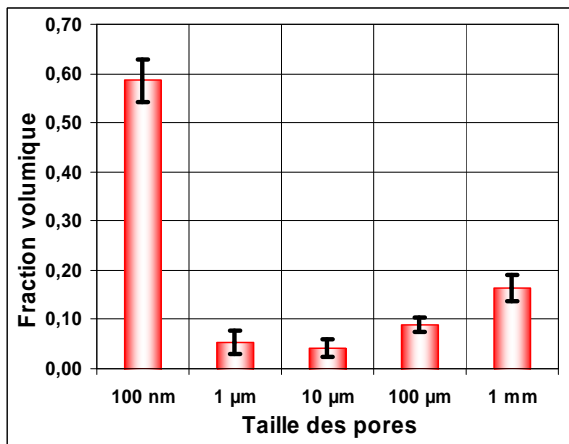


Figure 7 : Répartition des tailles de pores estimée pour l'aérogel.

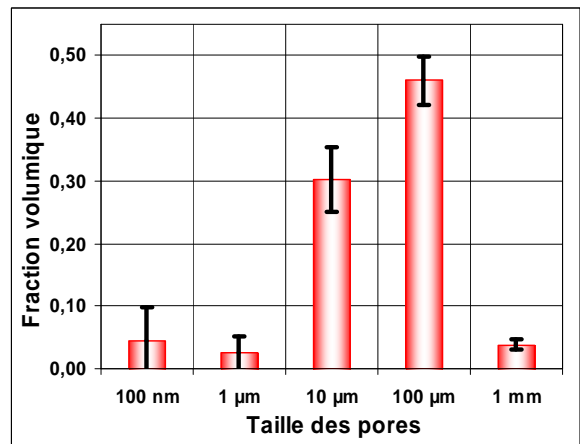


Figure 8 : Répartition des tailles de pores estimée pour le matériau en fibres de bois.

La précision de l'estimation des paramètres α , β et λ_s a été analysée. Les valeurs estimées de ces paramètres ainsi que de leurs écarts types pour les deux matériaux ont été reportés dans le tableau 1. On remarque pour le matériau constitué de fibres de bois de forts écarts-types sur α et λ_s , les sensibilités de λ à ces deux paramètres sont donc très probablement corrélées. L'écart-type sur la valeur de β est par contre faible et la valeur de β est proche de 1 traduisant une faible surface de contact entre les éléments solides. Pour l'aérogel, les écarts types sont élevés sur les trois paramètres. La conclusion est que cette méthode d'estimation ne permet pas d'obtenir d'information fiable sur la conductivité de la phase solide et sur la manière dont le gaz se répartit dans le milieu. Les estimations permettent seulement de valider la représentation d'une phase solide dont la continuité est assurée par des contacts réalisés par une faible fraction de solide $1-\beta$ qui contrôle complètement le transfert quand la pression devient inférieure à 10^{-3} mbar.

Matériau	α	$\sigma\alpha$	β	$\sigma\beta$	$\lambda_s (W.m^{-1}.K^{-1})$	$\sigma\lambda_s (W.m^{-1}.K^{-1})$
Aérogel	0,698	0,100	0,899	0,059	0,056	0,020
Fibres de bois	0,400	0,081	0,981	0,005	0,863	0,204

Tableau 1 : Valeurs estimées et écarts-types pour α , β et λ_s .

5. Conclusion

La conductivité thermique des matériaux isolants poreux dépend fortement de celle de l'air, elle est donc sensible à la pression et la taille des pores. Le modèle de conductivité thermique équivalente de type série-parallèle élaboré permet d'obtenir une modélisation cohérente avec des mesures réalisées sur plusieurs matériaux. Dans tous les cas, la répartition estimée des tailles de pores semble tout à fait réaliste. Par ailleurs, la méthode proposée pour évaluer les écarts-types d'estimation a fait apparaître que l'incertitude inhérente à chaque paramètre n'a pas d'influence néfaste sur les résultats. En conclusion, la méthode d'estimation des tailles de pores semble tout à fait robuste par rapport au modèle et par rapport aux incertitudes sur les paramètres. L'approche proposée est donc particulièrement adaptée aux matériaux très poreux, très légers et très isolants. Par ailleurs, la perspective d'effectuer des mesures à des pressions supérieures à la pression atmosphérique est envisageable et pourrait permettre de mettre en évidence les pores de taille nanométrique comme le suggère le cas de l'aérogel.

Références

- [1] Washburn E.W., Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7 (1921), p.115
- [2] Saleh K., Guigon P., caractérisation et analyse des poudres – Propriétés physiques des solides divisés, *Techniques de l'Ingénieur J2251* (2009)
- [3] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 373–380.
- [4] Litovsky E., Shapiro M., Shavit A., Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Materials : Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), p.1366-1376
- [5] Ok-Joo Lee, Kun-Hong Lee, Tae Jin Yim, Sun Youg Kim, Ki-Pung Yo, Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002), 287-292
- [6] Collishaw P.G., Evans J.R.G, An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. *J. of Mat. Sc.*, 29 (1994), p.2261-2273
- [7] Maxwell D.C., A treatise on electricity and magnetism, 3rd edition, vol 1-2, chap 9, vol 1, article 314, Dover, New York (1954)
- [8] Krischer O., Kroll K., Technique du séchage. , *Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques*, CETIAT (1963)
- [9] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 24, 636 (1935)
- [10] Hashin Z., Shtrikman S., A variational approach of the theory of effective magnetic permeability of multiphase materials, *J.App.Phys*, vol 33 (1962), 3125-3131
- [11] Willye M.R.J., Southwick P.F., An experimental investigation of the S.P. and resistivity phenomena in dirty sands, *Trans. A.I.M.E.*, 201 (1954), p. 43-56
- [12] Jannot Y., Felix V., Degiovanni A., A centered hot plate method for measurement of thermal properties of thin insulating materials. *Measurement Science and Technology* 21. (2010)
- [13] Lux J., Comportement thermique macroscopique de milieux fibreux réels anisotropes : étude basée sur l'analyse d'images tridimensionnelles, *thèse de doctorat, Université Bordeaux I* (2005)