

Perméation gazeuse au travers de matériaux superisolants thermiques nanoporeux

Franck ENGUEHARD*, Daniel PLESSIS, Cyril GAZZOLI

CEA / Le Ripault, BP 16, F-37260 Monts

*(auteur correspondant : franck.enguehard@cea.fr)

Résumé - Dans cet article, nous présentons les résultats de différentes études à caractère expérimental visant à caractériser les propriétés de perméation gazeuse stationnaire et instationnaire de matériaux superisolants thermiques nanoporeux à base de nanoparticules de silice compactées. Ces études ont essentiellement pour objectif de maîtriser au mieux la cinétique de mise sous vide de ces matériaux, condition *sine qua non* de l'obtention de très faibles niveaux de conductivité thermique effective.

Nomenclature

e	épaisseur de l'échantillon, m	t	temps, s
k	perméabilité du milieu poreux, m^2	T	température, K
n	densité surfacique de canaux, m^{-2}	x	abscisse, m
P	pression gazeuse, Pa	<i>Symboles grecs</i>	
Q_m	débit massique de gaz, $kg.s^{-1}$	ε	porosité ouverte du milieu poreux
r	rayon d'un canal, m	μ	viscosité dynamique du fluide, $Pa.s$
R_m	constante massique des gaz parfaits, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	τ	temps caractéristique de perméation gazeuse instationnaire ou de pompage, s

1. Introduction

Les matériaux superisolants thermiques nanoporeux à base de nanoparticules de silice compactées sont connus pour présenter des niveaux de conductivité thermique effective extraordinairement bas : 20 à 30 mW/m/K à température et pression ambiantes, et seulement quelques mW/m/K dès que la pression d'air passe en deçà d'environ 10 mbar. Ce dernier niveau de conductivité devient très intéressant lorsque l'on est confronté à des situations où l'isolation thermique doit impérativement être performante ; mais pour cela il faut être capable de faire chuter la pression gazeuse à des valeurs de l'ordre du mbar en tous les points de la porosité ouverte de la couche d'isolant. Nos matériaux d'étude étant certes très poreux (leur porosité avoisine les 90%) mais constitués de très petits pores (puisque d'échelle spatiale de l'ordre de la centaine de nm), se posent dès lors les questions (i) de l'ordre de grandeur de leur perméabilité intrinsèque, et (ii) de l'ordre de grandeur du temps de mise sous vide nécessaire à l'obtention d'une pression suffisamment basse même aux points les plus enfouis de la couche d'isolant.

Pour répondre à ces deux questions, nous avons d'une part procédé à des mesures de perméabilité intrinsèque en régime stationnaire, et d'autre part mis au point un montage expérimental permettant d'observer le phénomène de perméation gazeuse instationnaire au travers d'une épaisseur e d'un échantillon perméable. Dans cette contribution, outre les équipements, nous présenterons les résultats expérimentaux que nous avons acquis sur un matériau superisolant thermique nanoporeux particulier constitué d'une matrice nanoporeuse de nanoparticules de silice, de microparticules de SiC et de fibres de cellulose.

L'article sera articulé en trois grandes parties. En premier lieu, nous procéderons à une évaluation expérimentale de la perméabilité intrinsèque k du matériau d'étude. Au second chapitre, la valeur de k ainsi obtenue viendra alimenter un modèle unidimensionnel simplifié de perméation gazeuse instationnaire ; de ce modèle nous déduirons des expressions analytiques et des valeurs numériques de temps caractéristiques de mise sous vide associés à une épaisseur e de matériau. Finalement, nous terminerons cette communication par la présentation de notre montage expérimental de perméation gazeuse instationnaire ainsi que des premiers résultats que nous en avons tirés.

2. Mesure de la perméabilité du matériau d'étude

La technique que nous avons employée pour effectuer cette mesure consiste à forcer un gaz à circuler, en régime stationnaire, au travers de l'épaisseur e d'un échantillon constitué du matériau d'étude ; la résistance de celui-ci au passage du gaz en son sein se traduit par une chute de pression gazeuse entre l'amont (pression P_e) et l'aval (pression P_s) de l'écoulement. Un modèle unidimensionnel stationnaire basé sur (i) l'équation de Darcy [1] dans laquelle le terme gravitationnel est négligé (simplification justifiée lorsque le fluide vecteur est un gaz), (ii) un comportement du gaz supposé de type gaz parfait, et (iii) un écoulement gazeux supposé isotherme au sein de l'échantillon, aboutit à l'expression suivante du débit massique de gaz Q_m au travers de l'échantillon :

$$Q_m = \frac{k S}{2 R_m T \mu e} (P_e^2 - P_s^2) \quad (1)$$

k , S , R_m , T et μ désignant respectivement la perméabilité du matériau, la section de l'échantillon ouverte au passage du gaz, la constante massique des gaz parfaits du gaz, la température et la viscosité dynamique du gaz. Ainsi, la mesure simultanée des trois grandeurs P_e , P_s et Q_m permet l'évaluation de la perméabilité k via la relation (1).

La figure 1 présente la variation expérimentale de Q_m en fonction de $\Delta P^2 = P_e^2 - P_s^2$ pour un échantillon du matériau nanoporeux d'étude de diamètre utile 40 mm et d'épaisseur 10 mm. On constate essentiellement (i) un comportement linéaire de cette courbe aux faibles valeurs de ΔP^2 , conforme à l'expression (1), et (ii) une augmentation de la perméabilité apparente lorsque la sollicitation en pression de l'échantillon devient forte (*i. e.* aux valeurs élevées de ΔP^2), trahissant sans doute un début d'endommagement du matériau. L'exploitation de la partie linéaire de la courbe aboutit à une valeur de $1.8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ de la perméabilité k du matériau (cet ordre de grandeur a été confirmé par une campagne de mesure effectuée sur 13 autres échantillons tirés du même matériau, d'où il est ressorti que la perméabilité k se situait entre 1.7 et $3.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) ; on a donc affaire à un matériau très peu perméable puisque, à titre d'illustration, la brique dense présente cet ordre de grandeur de perméabilité [1].

Ce résultat apparaît au premier abord pour le moins surprenant, étant donné la très grande porosité ouverte du matériau (de l'ordre de 90%). En fait, c'est l'échelle spatiale caractéristique de sa porosité, de l'ordre de la centaine de nm, qui porte la responsabilité de cette très grande étanchéité. Ainsi, représentons notre matériau nanoporeux réel par un milieu fictif équivalent constitué d'une densité surfacique n de canaux cylindriques parallèles de rayon uniforme r ; faisant appel à un modèle hydraulique très simple (écoulements de Poiseuille mis en parallèle), on aboutit rapidement à l'expression suivante de la perméabilité k du milieu poreux fictif : $k = n \pi r^4 / 8$. Par ailleurs, la porosité ouverte ε du milieu poreux fictif valant $\varepsilon = n \pi r^2$, il s'ensuit que la perméabilité k s'exprime simplement en fonction de ε

et de r par $k = \varepsilon r^2 / 8$. Pour notre matériau d'étude, la porosité ouverte ε vaut quasiment 1 ; prenant pour le rayon r des canaux la valeur de 100 nm, on aboutit alors à une perméabilité k valant $1.25 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$: on retrouve ainsi, avec ce modèle très simple, l'ordre de grandeur mesuré plus haut.

3. Détermination analytique de temps caractéristiques décrivant le processus de mise sous vide d'un échantillon poreux

A présent, examinons le problème général de perméation gazeuse instationnaire suivant : une mise au vide brutale étant imposée à un instant donné d'un côté d'un échantillon poreux, au bout de combien de temps la pression gazeuse commence-t-elle à baisser de l'autre côté de l'échantillon ? Pour apporter des éléments de réponse à cette question, nous proposons d'étudier le problème unidirectionnel instationnaire suivant : soit un mur infini et d'épaisseur e (donc d'équation $0 \leq x \leq e$) constitué d'un milieu poreux de porosité ouverte ε , de perméabilité k , et dont les pores ouverts sont occupés par un gaz initialement à pression uniforme P_i ; on suppose (i) que la frontière arrière d'équation $x=e$ du mur poreux est étanche, et (ii) qu'à partir de l'instant $t=0$, sa frontière avant d'équation $x=0$ est maintenue à une pression gazeuse nulle. Dans ces conditions, quelles sont les caractéristiques de la courbe temporelle de pression gazeuse à la frontière arrière $x=e$ du mur poreux ?

Comme au chapitre précédent, nous faisons appel (i) à l'équation de Darcy sans terme gravitationnel, (ii) à une hypothèse de gaz parfait, et (iii) à une hypothèse d'isothermie. Une équation instationnaire de bilan de masse de gaz au sein du mur poreux mène alors à l'équation de volume vérifiée par le champ de pression gazeuse $P(x, t)$ dans le mur :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 (P^2)}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{k}{2\mu\varepsilon} \quad (2)$$

μ désignant à nouveau la viscosité dynamique du gaz. Cette équation de volume ressemble beaucoup à une équation parabolique de type diffusion, à ceci près que l'opérateur Laplacien (ici $\partial^2 / \partial x^2$) opère non pas sur le champ P mais sur son carré. Cette différence rend l'équation (2) non linéaire, et confère au champ $P(x, t)$ ses propriétés spécifiques.

Les trois conditions associées à (2) sont : (i) condition initiale : $P(x, t=0) = P_i$; (ii) condition limite 1 : $P(x=0, t) = 0$; (iii) condition limite 2 : $\frac{\partial P}{\partial x}(x=e, t) = 0$ (condition d'étanchéité). Une analyse dimensionnelle du problème mathématique ainsi posé mène à la conclusion que la pression adimensionnée $P^* = P/P_i$ à la frontière arrière $x=e$ est fonction d'un seul paramètre, à savoir un temps adimensionné t^* défini par $t^* = \alpha P_i t / e^2$. La variation de P^* avec t^* à la frontière arrière est tracée sur le graphe de la figure 2 ; cette courbe présente essentiellement deux comportements asymptotiques d'équations $P^* = 1$ aux faibles valeurs de t^* et $P^* = 0.45/t^*$ aux t^* grands. L'intersection de ces deux asymptotes définit ainsi un premier temps caractéristique τ_i ayant pour expression $\tau_i = 0.9 \mu \varepsilon e^2 / k P_i$ et dont l'interprétation physique est immédiate : τ_i fournit un ordre de grandeur du délai au bout duquel la pression gazeuse commence à chuter à la frontière arrière du mur poreux. Si maintenant on s'intéresse au délai τ_f au bout duquel la pression gazeuse à cette frontière arrière atteint une valeur $P_f \ll P_i$, l'expression analytique de ce délai τ_f s'obtient très

simplement à partir de l'équation de l'asymptote oblique $P^* = 0.45/t^*$: on aboutit ainsi à $\tau_f = 0.9 \mu \varepsilon e^2 / k P_f$.

Passons à présent à une application numérique. La pression gazeuse à la face arrière d'un échantillon de notre matériau nanoporeux d'étude (de perméabilité k égale à $1.8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) de 10 mm d'épaisseur et initialement à la pression atmosphérique commence à chuter au bout de $\tau_i \approx 8$ secondes, et atteint la valeur de 1 mbar au bout de $\tau_f > 2$ heures. Il est donc difficile de mettre rapidement sous vide le type de matériau auquel nous avons affaire.

4. Expériences de perméation gazeuse instationnaire

Dans le but de tester expérimentalement les conclusions issues du modèle décrit au chapitre précédent, nous avons mis au point un dispositif permettant de soumettre une face d'un échantillon perméable à une chute brutale de pression et de suivre simultanément les évolutions temporelles de pression de part et d'autre de l'échantillon. Le schéma de principe de l'installation est porté à la figure 3. L'échantillon, de 10 cm de diamètre et d'environ 10 mm d'épaisseur, est l'objet d'une préparation préalable qui consiste à faire polymériser une couronne de résine imperméable à sa périphérie. Grâce à cette couronne de résine, l'échantillon peut être fixé de manière étanche à un porte-échantillon, lui-même placé dans une enceinte étanche reliée à un groupe de pompage. Deux capteurs de pression couvrant la plage [10^{-2} mbar ; 1 bar] équipent l'enceinte : le premier, placé au dessus de l'échantillon, mesure la pression supérieure P_s régnant dans l'enceinte, tandis que le deuxième, localisé sous l'échantillon, mesure la pression inférieure P_i (éventuellement différente de la pression P_s car on rappelle que l'échantillon est fixé de manière étanche au porte-échantillon). A un instant donné, le groupe de pompage impose une chute de pression brutale dans l'enceinte, et une étude comparée des deux courbes temporelles de pression $P_s(t)$ (dans l'enceinte) et $P_i(t)$ (sous l'échantillon) collectées expérimentalement permet de remonter aux propriétés de perméation gazeuse instationnaire de l'échantillon.

Avant d'entreprendre des essais sur notre matériau nanoporeux d'étude, nous avons conduit quelques tests préliminaires sur un échantillon de manipulation moins délicate, en l'occurrence un filtre commercial en silice d'épaisseur $e = 7$ mm, de porosité ouverte $\varepsilon = 0.3$ et de rayon caractéristique des pores r valant $5 \mu\text{m}$ (données fabricant). Le graphe de la figure 4 montre les courbes expérimentales $P_s(t)$ et $P_i(t)$ collectées de part et d'autre du filtre. Au moment de la mise en route du pompage, la pression P_s dans l'enceinte passe de la pression atmosphérique à 1 mbar en 45 secondes et à 0.1 mbar en 150 secondes environ. Quant à la pression P_i sous l'échantillon, on s'aperçoit qu'elle reste égale à la pression P_s pendant quasiment toute la durée de l'expérience ; il faut attendre la fin de l'enregistrement (entre les instants $t = 200$ et 250 s) pour voir la courbe inférieure $P_i(t)$ s'écarter très légèrement de la sollicitation $P_s(t)$. Ce résultat décevant était prévisible : l'ordre de grandeur de la perméabilité k du filtre peut être estimé *via* la formule $k = \varepsilon r^2 / 8$, ce qui donne $k \sim 10^{-12} \text{ m}^2$; les délais caractéristiques d'accession par la face arrière de l'échantillon aux niveaux de pression de 1 et 0.1 mbar valent donc respectivement $\tau_f(P_f = 1 \text{ mbar}) = 0.9 \mu \varepsilon e^2 / k P_f \sim 3$ secondes et $\tau_f(P_f = 0.1 \text{ mbar}) \sim 30$ secondes, *i. e.* des temps courts en regard de ceux caractérisant la cinétique de chute de pression gazeuse dans l'enceinte.

Le filtre en silice dont nous disposions étant donc de toute évidence trop perméable, nous l'avons remplacé dans l'enceinte par un échantillon de 10 mm d'épaisseur de notre matériau nanoporeux d'étude, et avons procédé à une expérience de mise sous vide brutale en tout point similaire à celle décrite plus haut. Le matériau étant cette fois très imperméable, la chute de pression imposée dans l'enceinte n'a pas du tout été transmise sous l'échantillon aux tout premiers instants ; l'échantillon s'est donc trouvé quasi-instantanément soumis à une différence de pression de 1 bar entre ses deux faces, sollicitation à laquelle il n'a pas résisté.

Face à cette nouvelle difficulté, un protocole expérimental en deux étapes a été mis au point : d'abord une décroissance lente et maîtrisée pendant une durée τ_m de la pression dans l'enceinte jusqu'à un niveau P_m , et ensuite une mise sous vide brutale dans l'enceinte à partir de cette valeur P_m . Les deux paramètres τ_m et P_m devaient satisfaire aux deux conditions suivantes : (i) τ_m devait être suffisamment grand pour que la pression gazeuse sous l'échantillon suive celle régnant dans l'enceinte à chaque instant de la décroissance lente ; (ii) l'échantillon devait pouvoir résister mécaniquement à une différence de pression de P_m entre ses deux faces. Retenant pour P_m la valeur de 10 mbar, la condition $\tau_m \geq \tau_f(P_f = P_m)$ nous a amenés à choisir $\tau_m = 20$ minutes. Les graphes des figures 5 et 6 montrent les courbes expérimentales $P_s(t)$ et $P_i(t)$ collectées de part et d'autre de l'échantillon, l'échelle des pressions étant linéaire sur la figure 5 et logarithmique sur la figure 6. Tandis que la figure 5 fait clairement apparaître la décroissance linéaire de pression imposée dans l'enceinte pendant les 20 premières minutes de l'expérience, la figure 6 montre un très net écart entre la courbe $P_i(t)$ et son homologue $P_s(t)$ dès les tout premiers instants de la mise sous vide brutale de l'enceinte. Nous avons tenté d'exploiter l'allure de la réponse expérimentale $P_i(t)$ au moyen d'un modèle de perméation gazeuse instationnaire basé sur l'équation de volume (2) d'une part et sur la sollicitation expérimentale $P_s(t)$ d'autre part ; ce travail nous a menés à une valeur de $4.5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ de la perméabilité k du matériau nanoporeux, estimation assez cohérente avec celle annoncée au chapitre 2 (entre 1.7 et $3.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$). Le graphe de la figure 6 présente, superposée aux courbes expérimentales, celle issue de la simulation.

5. Perspectives de ce travail

L'accord entre les courbes expérimentale et simulée sur le graphe de la figure 6 n'est pas complètement satisfaisant, et notre modèle très simple de perméation gazeuse unidimensionnelle instationnaire devrait être affiné pour mieux rendre compte de la réalité de l'expérience. Ainsi, il conviendrait de ne pas ignorer l'existence d'un volume mort qui constitue un stock de gaz sous l'échantillon dans le porte-échantillon ; par ailleurs, des effets de raréfaction (au sens de Knudsen) sont à l'œuvre dans notre matériau nanoporeux dès la pression atmosphérique, ce qui entraîne que la viscosité dynamique apparente du gaz doit être considérée comme étant fortement dépendante de la pression ; enfin, l'hypothèse d'isothermie du gaz pendant toutes les phases d'une expérience de dépressurisation telle que celles que nous avons décrites mériterait d'être mise en question.

Référence

- [1] A. E. Scheidegger, *The physics of flow through porous media*, 3^e édition, University of Toronto Press (1974).

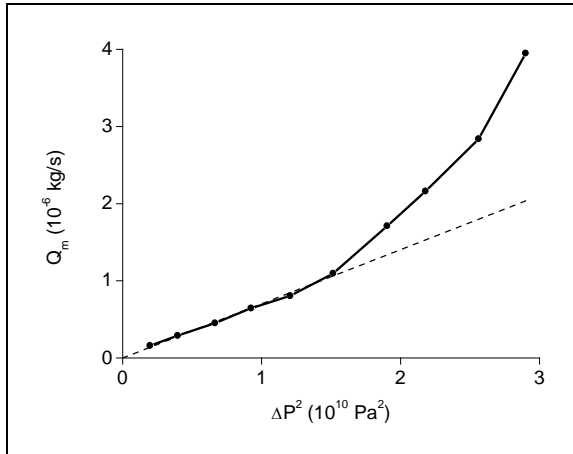


Figure 1 : Mesures expérimentales de perméation gazeuse stationnaire au travers d'un échantillon nanoporeux d'épaisseur 10 mm.

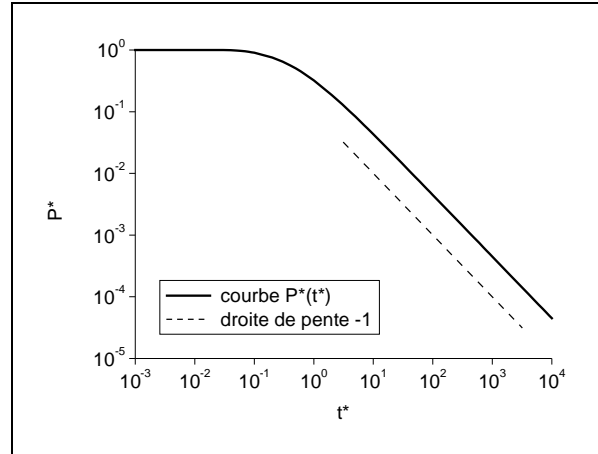


Figure 2 : Courbe $P^*(t^*)$ issue du modèle décrit au chapitre 3 ; une droite de pente -1 figure également sur ce graphe.

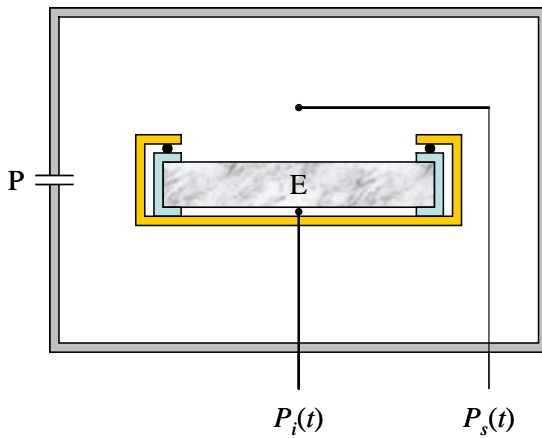


Figure 3 : Schéma de principe de notre dispositif de perméation gazeuse instationnaire ; E = échantillon ; P = groupe de pompage.

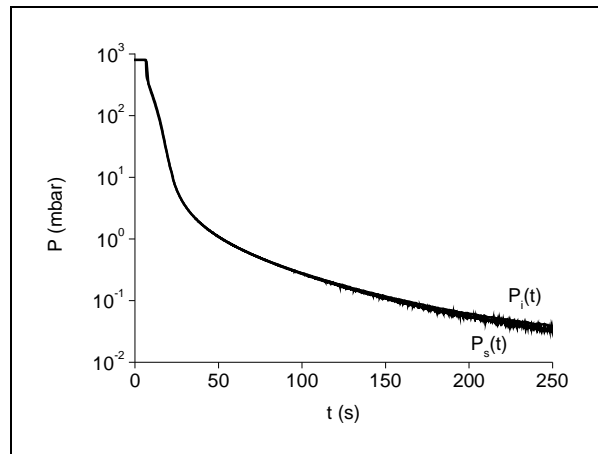


Figure 4 : Courbes expérimentales de pression collectées de part et d'autre d'un filtre commercial en silice d'épaisseur 7 mm.

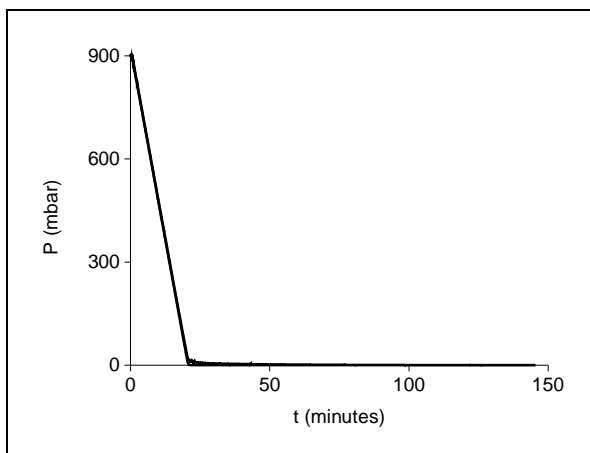


Figure 5 : Courbes expérimentales de pression collectées de part et d'autre d'un échantillon nanoporeux d'épaisseur 10 mm ; échelle des pressions linéaire.

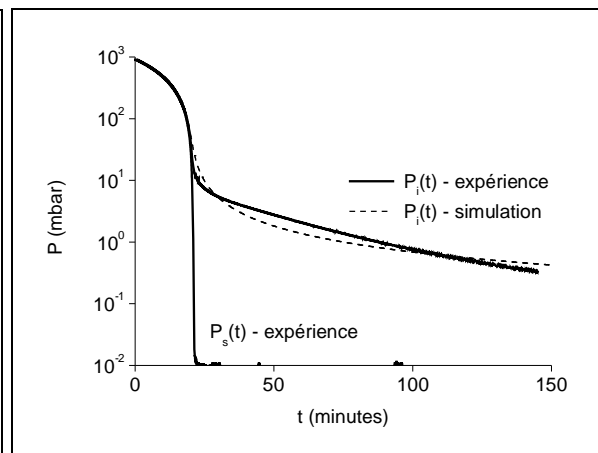


Figure 6 : Idem à figure 5 ; échelle des pressions logarithmique ; la courbe en trait pointillé montre le résultat d'une tentative de simulation de la courbe $P_i(t)$ expérimentale.