

Caractérisation thermique de matériaux isolants légers. Application à des aérogels de faible poids moléculaire

Vincent Félix

▶ **To cite this version:**

Vincent Félix. Caractérisation thermique de matériaux isolants légers. Application à des aérogels de faible poids moléculaire. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL095N . tel-01749491

HAL Id: tel-01749491
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749491

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE DOCTORALE : ÉNERGIE, MÉCANIQUE, MATÉRIAUX
Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 24 Novembre 2011

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'INPL

Spécialité : Mécanique-Énergétique

par

Vincent FÉLIX

Caractérisation Thermique de Matériaux Isolants Légers Application à des Aérogels de Faible Poids Moléculaire

Composition du jury :

Président du jury :	Arnaud RIGACCI	Maître Assistant (MINES ParisTech, Sophia antipolis)
Rapporteurs :	Jean-Luc BATTAGLIA Didier DELAUNAY	Professeur (Université de Bordeaux I, Talence) Directeur de Recherches (université de Nantes)
Examinateurs :	Arnaud RIGACCI Daniel QUENARD	Maître Assistant (MINES ParisTech, Sophia Antipolis) Ingénieur (CSTB, St Martin d'Hères)
Directeur de thèse : *Co-directeur de thèse :*	Alain DEGIOVANNI Yves JANNOT	Professeur (INPL, Vandœuvre-lès-Nancy) Ingénieur de Recherches (INPL, Vandœuvre-lès-Nancy)

« La connaissance scientifique possède en quelque sorte des propriétés fractales : nous aurons beau accroître notre savoir, le reste – si infime soit-il – sera toujours aussi infiniment complexe que l'ensemble de départ. »

Isaac Asimov, 1986

Avant-propos

La présente étude a été menée dans l'équipe « énergie et transferts thermiques » du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), unité mixte de recherches (UMR 7563) de Nancy-Université et du CNRS. Ce laboratoire est rattaché à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et Mécanique (ENSEM), une école de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL).

Ces travaux de recherches s'inscrivent dans le cadre du projet ANR « Mulowa » Blan08-1_325450 regroupant les collaborations du Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (LCPM-ENSIC-INPL, UMR 7568 CNRS), du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-ENSIC-INPL, UPR 3349 CNRS), du laboratoire de méthodologie RMN de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2-UHP, UMR 7036 CNRS), de l'institut Charles SADRON (ICS-UdS, UPR 22 CNRS) et du LEMTA.

LEMTA
2, Avenue de la Forêt de Haye
BP 160
54504 Vandœuvre-lès-Nancy
Tél : 03 83 59 55 52
Fax : 03 83 59 55 51
umr7563@ensem.inpl-nancy.fr

Remerciements

Mes premiers remerciements vont tout naturellement vers mes directeurs de thèse : Alain DEGIOVANNI pour m'avoir proposé ce sujet, pour avoir été disponible malgré un emploi du temps chargé, pour m'avoir accordé tout sa confiance et Yves JANNOT pour sa disponibilité, sa présence rassurante tout au long de ce travail et sa pédagogie.

Je remercie chaleureusement ceux qui m'ont fait l'honneur de porter un jugement sur mon travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse, Jean-Luc BATTAGLIA ainsi que Didier DELAUNAY en qualité de rapporteur, Daniel QUENARD en tant qu'examinateur et enfin Arnaud RIGACCI en tant qu'examinateur et président du jury.

Je remercie Florent ALLIX pour tout le travail effectué en amont sur les aérogels et pour son intérêt porté à toute la partie thermique. Je remercie également Brigitte JAMART-GREGOIRE, Danielle BARTH , Pasquale CURCIO ainsi que tous les membres du LCPM et du LRGP qui ont rendu possible le travail sur les aérogels.

Je tiens à remercier Franck DEMEURIE pour son soutien indispensable sur toute la partie mécanique et technique ainsi que Michel MARCHAND pour toute la conception électronique.

J'adresse également mes remerciements à ceux qui ont permis la réalisation de diverses mesures : Zoubir ACEM, Bernard MONOD, Jean-Marie RICARD, Pierre BECKING, Aurélien RICHIE, Jean-Marie HIVER.

J'ai une pensée amicale pour Hoang Quan NGUYEN et Talel MAALEJ mes deux compagnons de bureau pendant ces trois ans.

Je remercie tous les membres du LEMTA avec qui j'ai pu partager des bons moments aussi bien au laboratoire (je pense à l'équipe de 10h qui se reconnaitra) qu'à l'extérieur notamment en congrès. Et merci à ceux qui ont porté un intérêt particulier à mon travail, Denis MAILLET, Christian MOYNE, Benjamin REMY et Christophe RODIET.

J'aimerais enfin remercier celle sans qui rien n'aurait vraiment été possible, celle qui m'a suivi, celle qui m'a toujours soutenu, celle sans qui je ne serais pas moi, celle à qui j'ai promis que nous irions vivre sous des cieux plus cléments. Merci à Mélodie, mon épouse.

Table des matières

Avant-propos 7
Remerciements 9
Table des matières 11
Nomenclature 15
Introduction générale 17
Chapitre I Les aérogels 21
I.1 Introduction 23
I.2 Généralités sur les gels et les aérogels 23
I.2.1 Définitions 23
I.2.2 Classification des aérogels 23
I.2.3 Du gel à l'aérogel 24
I.2.4 Propriétés des aérogels 25
I.2.5 Domaines d'application 26
I.3 Elaboration d'aérogels 26
I.3.1 Le gélateur 26
I.3.2 Séchage par fluide supercritique 27
I.3.3 Contraintes de fabrication des échantillons d'aérogel 31
I.4 Caractéristiques des aérogels synthétisés 32
I.4.1 Hydrophobicité 32
I.4.2 Diamètre des fibres 33
I.4.3 Masse volumique, porosité et surface spécifique 33
I.5 Conclusion 34
Chapitre II Caractérisation thermique de matériaux isolants 35
II.1 Introduction 37
II.2 Propriétés thermiques 37
II.2.1 La conductivité thermique 37
II.2.2 La capacité calorifique 38
II.2.3 La diffusivité thermique 38
II.2.4 L'effusivité thermique 38
II.2.5 Propriétés thermiques de quelques matériaux 38
II.3 Méthodologie de la métrologie thermique 39
II.3.1 Approche générale en métrologie thermique moderne 39

II.3.2 Les sources d'erreur 42
II.3.3 Classification des méthodes de caractérisation thermique 43
II.4 Les méthodes en régime permanent 44
II.4.1 La plaque chaude gardée 44
II.4.2 La mini-plaque chaude 46
II.5 Les méthodes en régime transitoire 47
II.5.1 Le fil chaud 47
II.5.2 Le plan chaud 49
II.5.3 Le ruban chaud 53
II.5.4 Le hot disc 54
II.5.5 La méthode flash 55
II.6 Autres méthodes 58
II.6.1 Les méthodes en régime périodique 58
II.6.2 Les méthodes calorimétriques 59
II.7 Conclusion 61
Chapitre III La méthode du tri-couche 63
III.1 Introduction 65
III.2 Principe de la méthode du tri-couche 65
III.3 Modélisation du système tri-couche 66
III.3.1 Hypothèses 66
III.3.2 Modélisation en transfert unidirectionnel 67
III.3.3 Modélisation en transfert bidirectionnel 71
III.3.4 Fonction de transfert du système tri-couche 78
III.4 Validation numérique des modèles directs 80
III.4.1 Cas d'étude 80
III.4.2 Hypothèse des disques isothermes 81
III.4.3 Nombre de solutions de l'équation transcendante 82
III.4.4 Comparaison des modèles avec des simulations par éléments finis 83
III.5 Etude de sensibilité des modèles bidirectionnels 86
III.5.1 Définition de la sensibilité réduite 86
III.5.2 Sensibilité aux coefficients d'échange 86
III.5.3 Sensibilité aux paramètres inconnus 88
III.6 Modélisation inverse du tri-couche 91
III.6.1 Méthode d'inversion 91

III.6.2 Ecarts-types d'estimation 92
III.7 Estimations sur des courbes simulées et bruitées 92
III.7.1 Erreur relative d'estimation 92
III.7.2 Influence de l'hypothèse d'égalité des coefficients d'échange 96
III.7.3 Nombre de points de mesures 98
III.7.4 Optimisation de l'épaisseur des disques 100
III.8 Extensions du modèle 102
III.8.1 Prise en compte d'une résistance en parallèle 102
III.8.2 Prise en compte d'une résistance en série 104
III.9 Conclusion 104
Chapitre IV Validation expérimentale de la méthode du tri-couche 107
IV.1 Introduction 109
IV.2 Matériaux d'étude 109
IV.2.1 Quelques matériaux isolants 109
IV.2.2 Les aérogels élaborés au LCPM 110
IV.3 Mise en œuvre de la méthode du tri-couche 110
IV.3.1 Dispositif expérimental 110
IV.3.2 Etalonnage de la chaîne d'acquisition 112
IV.4 Résultats 113
IV.4.1 Mousse PE 113
IV.4.2 Mousse XPS 115
IV.4.3 Aérogel de silice avec fibres 116
IV.4.4 PVC 119
IV.4.5 Aérogels de faible poids moléculaire 120
IV.5 Approche de la conductivité thermique radiative des aérogels 134
IV.5.1 Mesure du taux de transmission radiative 134
IV.5.2 Evaluation de la conductivité thermique radiative 135
IV.6 Validation par comparaison avec des méthodes alternatives 137
IV.6.1 Une méthode de plan chaud 137
IV.6.2 Mesures de capacité calorifique par DSC 149
IV.7 Synthèse des résultats 151
IV.8 Conclusion 152
Chapitre V Une méthode de porosimétrie thermique 155
V.1 Introduction 157
V.2 Les méthodes de porosimétrie 157

V.2.1 La porosimétrie au mercure 157
V.2.2 Les méthodes adsorption/désorption de gaz 157
V.2.3 Les méthodes d'imagerie 158
V.2.4 La porosimétrie thermique 158
V.3 Conductivité thermique de l'air 159
V.4 Conductivité thermique d'un milieu hétérogène 160
V.4.1 Critères de choix d'une loi d'homogénéisation 160
V.4.2 Le modèle parallèle 161
V.4.3 Un modèle mixte série-parallèle 162
V.5 Etude de sensibilité du modèle de conductivité thermique 163
V.5.1 Choix du nombre de tailles de pore 163
V.5.2 Propriétés de la phase solide 165
V.6 Méthode d'estimation 165
V.6.1 Modèle inverse 165
V.6.2 Ecarts-types d'estimation 166
V.7 Inversion des mesures sous vide 167
V.7.1 Matériaux étudiés 167
V.7.2 Estimation de la distribution de la taille des pores 168
V.7.3 Estimation des autres paramètres 171
V.8 Conclusion 172
Conclusion générale 173
Références bibliographiques 177

Nomenclature

Sont ici répertoriés les variables et paramètres intervenants dans les différentes modélisations. Les variables intermédiaires n'ayant pour but que de faciliter la lecture des équations n'y sont pas mentionnées.

Symboles latins

a	Diffusivité thermique $(m^2.s^{-1})$
b	Demi-largeur du plan chaud (m)
Bi	Nombre de Biot
Cp	Capacité calorifique $(J.kg^{-1}.K^{-1})$
C_g	Constante dépendant de la nature du gaz $(mabr.m.K^{-1})$
d	Demi-longueur du plan chaud (m)
d_i	Diamètre des pores associé à la phase i (m)
e	Epaisseur (m)
E	Effusivité thermique $(J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1/2})$
h	Coefficient d'échange $(W.m^{-2}.K^{-1})$
H	Fonction de transfert
L	Longueur (m)
m	Masse (kg)
N	Nombre de classes de tailles de pores
N_{sol}	Nombre de termes de la série (tri-couche)
p	Variable de Laplace
P	Pression $(mbar)$
r	Variable d'espace radiale (m)
R	Rayon (m)
Rp	Résistance en parallèle $(K.W^{-1})$
R_Ω	Résistance électrique Ω)
S	Surface, section (m)
t	Variable temporelle (s)
T	Température (K)
T_∞	Température ambiante (K)
x	Variable d'espace (m)
Xp	Sensibilité réduite au paramètre p
y	Variable d'espace (m)
z	Variable d'espace (m)

Symboles grecs

α	Paramètre structurel
β	Paramètre structurel
ϵ	Porosité
ε	Emissivité
ϵ_i	Fraction volumique de la phase i
θ	Température en Laplace (K)
λ	Conductivité thermique $(W.m^{-1}.K^{-1})$
ρ	Masse volumique $(kg.m^{-3})$
ρc	Capacité calorifique vol. $(J.m^{-3}.K^{-1})$
σ	Constante de Stefan-Boltzman
σp	Ecart-type du paramètre p
ϕ	Flux thermique en Laplace (W)
Φ	Flux thermique (W)

Indices

air	Air
al	Aluminium
atm	Pression atmosphérique
exp	Expérimental
h	Elément chauffant
i	Matériau isolant (échantillon)
l	Laiton
opt	Optimal
s	Phase solide

Introduction générale

Introduction générale

Devant les problèmes écologiques et environnementaux qui se posent aujourd'hui, la question de la maîtrise de l'énergie est plus que jamais d'actualité. Lorsque l'on sait qu'en France près de 45% de l'énergie est consommée par les secteurs résidentiels et tertiaires, dont une grande partie sert à chauffer les bâtiments, l'un des principaux défis à relever dans ce domaine s'impose comme une évidence : celui de l'isolation thermique. À ce propos, la recherche se concentre d'une part sur la découverte et la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés thermiques intéressantes et, d'autre part, sur l'élaboration de méthodes de caractérisation adaptées à des matériaux de plus en plus complexes.

Les aérogels en font indubitablement partie, certains de ces matériaux possèdent des propriétés qui les placent à la limite de ce qu'un matériau solide peut offrir en terme de densité, de porosité, de structure et par voie de conséquence de pouvoir isolant. Certains aérogels sont en effet annoncés comme étant des super-isolants, matériaux dont la conductivité thermique est inférieure à celle de l'air (soit $0{,}026\, W.m^{-1}K.^{-1}$) et d'autres affichent une masse volumique pouvant descendre à $2\, kg.m^{-3}$, autant dire de l'air figé. Le secret de telles performances réside dans leur mode de fabrication. En effet, pour concevoir un aérogel, il faut partir d'un gel dont le solvant est ensuite extrait pour ne laisser que la structure solide de la molécule gélatrice, présente initialement en quantité infime devant le solvant. Toute la difficulté de concevoir un aérogel très poreux réside dans la technique d'extraction du solvant. Cependant, le développement de ces techniques dans le domaine des procédés ainsi que la recherche active de nouvelles molécules dans le domaine de la chimie mettent sans cesse au jour de nouveaux matériaux. La présente étude s'intéresse aux cas des aérogels de faible poids moléculaire dérivés d'acides aminés synthétisés au LCPM et au LRGP qui présentent des masses volumiques inférieures à $20\, kg.m^{-3}$ et des porosités supérieures à 98%.

Le second axe de recherche est celui de la caractérisation, qu'elle soit mécanique, rhéologique ou thermique, celle-ci se voit proposer un challenge intéressant devant de tels matériaux aux propriétés singulières. Dans de tels cas, en thermique, certaines méthodes classiques de caractérisation montrent leurs limites tandis que d'autres requièrent des conditions expérimentales difficiles à réunir. En particulier, les méthodes nécessitant une mesure de température de surface sont proscrites pour des matériaux très légers, et bon nombre de méthodes ne sont applicables que sur des échantillons de grande taille lorsque le matériau est très isolant. Une bonne méthode se doit de minimiser les effets des phénomènes thermiques difficilement caractérisables et dont l'influence sur la mesure prend d'autant plus d'importance que les propriétés du matériau se rapprochent des cas extrêmes cités précédemment. La méthode du « tri-couche » est une solution envisagée. Cette méthode repose sur deux piliers : d'une part le système physique tri-couche qui est une solution technique à la mesure de la température de surface et d'autre part la modélisation du système sous forme d'une relation entre deux températures moyennes.

Le travail présenté dans ce mémoire est construit en cinq chapitres.

- Le premier a pour but la compréhension des aérogels. A travers la description du processus de conception des échantillons, depuis la synthèse de la molécule jusqu'à une étude préliminaire en passant par la phase de séchage, l'explication de l'origine du caractère singulier de ce matériau est dévoilée.

- Dans une seconde partie, l'approche générale en métrologie thermique est abordée. Les méthodes connues de caractérisation thermique, leurs avantages et leurs limites en vue de leur application à des aérogels de faible poids moléculaire sont passés en revue.
- Le troisième chapitre est consacré au développement analytique et numérique de la méthode du tri-couche. Son principe, sa modélisation, sa validation théorique, son étude de sensibilité ainsi que son optimisation y sont détaillés.
- Un quatrième chapitre fait place à la mise en œuvre expérimentale non seulement de la méthode du tri-couche mais aussi d'une méthode alternative de plan chaud. Des mesures de calorimétrie et de transmission radiative sur les aérogels étudiés y sont également présentées.
- Enfin le cinquième chapitre se propose d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés extrêmes des aérogels en développant une méthode de porosimétrie thermique exploitant des mesures de conductivité thermique en fonction de la pression pour en déduire la répartition des tailles de pore dans le métériau.

Chapitre I
Les aérogels

I.1 Introduction

Depuis quelques années, les aérogels se font de plus en plus connaître, cette famille de matériaux possède des caractéristiques particulières qui intéressent chercheurs et industriels. Peuvent être pris pour exemples leur forte porosité, faible densité, fort pouvoir isolant, leurs propriétés optiques, acoustiques et mécaniques. Ainsi, ces matériaux semblent prometteurs et être voués à de multiples usages dans des domaines variés.

Ce chapitre présente d'une part quelques aspects généraux sur les gels, qui sont à la base de l'existence des aérogels, les aérogels eux-mêmes et leurs propriétés. Il apparaît également important de comprendre les raisons pour lesquelles la caractérisation et la mesure sur de tels matériaux nécessite le développement de méthodes appropriées. Bien que les aérogels existent depuis 1932, la plupart des enjeux d'aujourd'hui s'orientent vers la conception de nouveaux matériaux adaptés à des besoins spécifiques si bien qu'il existe à présent une multitude d'aérogels avec leurs caractéristiques chimiques et physiques propres.

D'autre part, ce présent chapitre se propose de détailler le processus de fabrication des échantillons d'aérogels qui ont servi de support matériel à cette étude. Le procédé, a été mis au point par le LCPM et le LRGP et la synthèse présentée ici est le fruit des travaux de thèse de Allix [1].

I.2 Généralités sur les gels et les aérogels

I.2.1 Définitions

Un gel est le produit issu du processus de gélification (ou sol-gel) qui fait apparaître à partir d'une molécule gélatrice ou « gélateur » une structure solide au sein d'un solvant. Cette structure s'organise sous forme de réseau continu tridimensionnel en emprisonnant le solvant et l'empêchant de s'écouler tel un fluide.

Un aérogel est un gel dont le solvant a été extrait, la phase liquide de celui-ci étant remplacée par de l'air, il ne reste plus que la structure solide du gélateur. Cependant, une extraction du solvant par évaporation entraine généralement un effondrement de la structure solide dus aux effets de tension capillaire sur les parois, il est question d'un « xérogel » dans un tel cas. Le terme « aérogel » caractérise de façon plus précise un gel dont le solvant a été extrait sans altération de la structure formée à l'état de gel, Kistler est le premier à parvenir à un tel résultat en 1932.

I.2.2 Classification des aérogels

Il existe différents types d'aérogels, ceux-ci peuvent être classifiés selon la nature du gélateur, pour lesquels il existe deux grandes familles :

- les gels minéraux (ou inorganiques) parmi lesquels se trouvent les gels de silice, d'alumine ou encore de dioxyde de titane,
- les gels organiques.

Deux sous-catégories de gélateurs se distinguent :

- les hydrogélateurs capables de gélifier des solutions aqueuses,
- les organogélateurs capables de gélifier des solutions organiques.

Les gels organiques peuvent également être classés en deux catégories selon les interactions mises en jeu dans leur structure :

- les gels chimiques dont les mailles du réseau solide sont maintenues par des liaisons covalentes, ces gels sont irréversibles,
- les gels physiques dans lesquels seules les interactions faibles agissent, ceux-ci sont thermoréversibles.

Les gels organiques physiques issus d'organogélateurs sont généralement obtenus à partir de polymères, les gels dont les aérogels sont étudiés dans ce manuscrit ont la particularité d'être de faible poids moléculaire ($< 2000 g.mol^{-1}$) [1].

Enfin les aérogels peuvent se classer en deux catégories selon leur forme :

- les aérogels monolithiques qui qualifient les aérogels dont la structure solide est préservée après séchage,
- les aérogels cotonneux dont la structure fragile présente un aspect fissuré non-monolithique.

I.2.3 Du gel à l'aérogel

L'étape cruciale dans la conception d'un aérogel est l'extraction du solvant prisonnier du réseau solide. Or, un séchage simple par évaporation a pour conséquence de détruire la structure pour former un xérogel dont les caractéristiques sont moins intéressantes que celles de leur équivalent « parfait » . En effet, l'effondrement de la structure implique une variation de volume et de tailles de pores, ce qui en fait un matériau beaucoup moins poreux.

Il existe deux catégories de méthodes permettant l'extraction du solvant sans détruire le réseau solide en limitant les forces capillaires dues aux interfaces liquide-gaz.

- Les méthodes par cryodessiccation (ou lyophilisation) : le gel est refroidi jusqu'à cristalliser le solvant dans les pores, puis une montée en pression fait passer les cristaux de l'état solide à l'état vapeur par sublimation. Les limites de ces méthodes sont les températures basses requises pour cristalliser le solvant qui engendrent malgré tout des efforts thermomécaniques sur la structure solide.
- Les méthodes par séchage supercritique : il s'agit du principe utilisé par Kistler, et consiste à amener le solvant dans le domaine supercritique, c'est-à-dire au-delà de son point critique, par une montée en pression et en température puis à le ramener dans le domaine vapeur. Cette opération de contournement du point critique permet d'éviter au fluide de franchir l'interface liquide-gaz, en effet, à l'état supercritique, la distinction physique entre liquide et vapeur n'existe pas, le passage de l'un à l'autre se fait de façon continue. Dans les cas où les conditions supercritiques du solvant en température et en pression sont difficiles à atteindre, un séchage supercritique indirect est envisageable. Il consiste à utiliser un fluide de substitution moins contraignant dans lequel le

solvant est miscible pour drainer ce dernier hors du gel. A ce propos, le dioxyde de carbone (CO_2) est un fluide de substitution très utilisé car il est peu couteux, possède une faible viscosité, une température et une pression critiques suffisamment basses et de nombreux solvants sont solubles dans ce fluide.

I.2.4 Propriétés des aérogels

I.2.4.1 Masse volumique et porosité

Les procédés de fabrication cités confèrent aux aérogels leurs caractéristiques les plus remarquables, leur faible densité et leur forte porosité. En effet, le fait de pouvoir sécher sans détériorer la structure solide permet à celle-ci d'être présente en très faible quantité dans le gel. Typiquement, un aérogel classique a une masse volumique de l'ordre de 100 $kg.m^{-3}$ pour une porosité avoisinant 95% mais les aérogels les plus légers peuvent ne peser que 2 $kg.m^{-3}$ [2] et atteindre une porosité supérieure à 99,7%. En fonction de la nature de la molécule, la masse volumqiue intrinsèque du squelette solide peut varier entre 1000 $kg.m^{-3}$ et 3000 $kg.m^{-3}$.

I.2.4.2 Caractéristiques morphologiques

La surface spécifique caractérise la surface totale de l'interface air-solide par unité de masse du matériau. Selon les aérogels, cette surface peut varier de quelques $m^2.g^{-1}$ à environs 1000 $m^2.g^{-1}$ pour des aérogels de silice par exemple [3].

Certains aérogels peuvent être qualifiés de mésoporeux, qui signifie que la taille de leurs pores peut être comprise entre 2 nm et 50 nm ce qui représente des pores extrêmement petits malgré le grand volume total poreux.

I.2.4.3 Propriétés mécaniques

Les aérogels sont à classer parmi les matériaux fragiles [4], plus généralement un aérogel très poreux et très léger aura une résistance mécanique très faible qui limite fortement son potentiel. En revanche le caractère isolant acoustique de ces matériaux peut être mis en avant. Certains aérogels se révèlent également être hydrophobes, imperméables à l'eau ce qui en fait alors d'excellentes barrières d'humidité.

I.2.4.4 Propriétés thermiques

D'un point de vue thermique, les conséquences directes de la forte porosité des aérogels sont d'une part la faible capacité calorifique du matériau (due à sa faible masse volumique) et d'autre part une conductivité thermique également très faible [5],[6],[7],[8]. En effet, la plupart des aérogels sont très diffusants ce qui limite le transfert radiatif, d'autre part, leur structure et la taille des pores ont pour effet d'annuler la convection, et enfin l'air, principal constituant de ces matériaux est un excellent isolant thermique. En conséquence, certains aérogels ont une conductivité thermique inférieure à celle de l'air à pression atmosphérique, soit 0,026 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ces matériaux sont qualifiés de « super-isolants ». Lorsque la pression diminue, la conductivité thermique des aérogels peut alors atteindre des valeurs de l'ordre de quelques $mW.m^{-1}.K^{-1}$.

I.2.5 Domaines d'application

L'isolation thermique est le principal usage des aérogels [9]. Compte tenu de leurs faibles performances mécaniques leur utilisation se limite à quelques cas spécifiques. Bien qu'étant onéreux, ils sont parfois utilisés dans le bâtiment mais surtout dans les systèmes aérospatiaux ou ils peuvent aussi servir de collecteurs de poussières cosmiques. Ils sont à ce jour aussi très utilisés comme catalyseurs en chimie [10].

Les aérogels peuvent également trouver leur place dans l'isolation de systèmes industriels, de stockage, dans les transports où la contrainte de poids et d'encombrement est importante ou dans les systèmes frigorifiques embarqués exploitant leur faible conductivité sous vide.

I.3 Elaboration d'aérogels

I.3.1 Le gélateur

L'organogélateur faisant l'objet de cette étude est un dérivé d'acide aminé de faible poids moléculaire : Z-Phe-NH-Napht (Z : Benzyloxycarbonyle, Phe : résidus Phénylalanyne, Napht : Naphtalimide) dont la formule topologique est donnée sur la Figure I.1. Cette molécule a la capacité de gélifier certains solvants organiques dont le toluène [1].

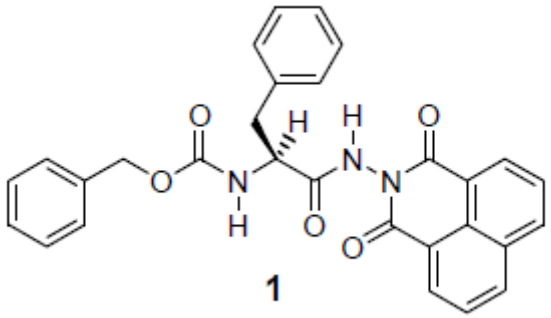


Figure I.1 : Formule topologique du gélateur Z-Phe-NH-Napht.

Le gel issu du processus de gélification est caractérisé notamment par la fraction massique de molécule gélatrice par rapport à la masse du solvant. Ainsi, pour simplifier la dénomination, le gel issu de la molécule Z-Phe-NH-Napht dont la masse représente *X*% de la masse totale du toluène (masse du gélateur négligeable devant celle du solvant) sera simplement dénoté « organogel à *X*% ». La gélification est un processus thermoréversible comme le montre la Figure I.2.

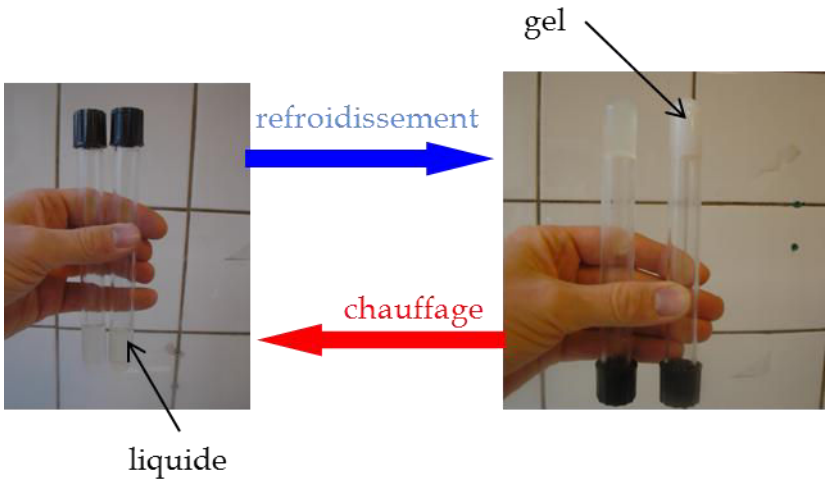


Figure I.2 : Thermoréversibilité du phénomène de gélification.

La fraction massique de gélateur présente dans le toluène est la caractéristique qui conditionne la quantité de matière solide présente dans l'aérogel final et par conséquent ses propriétés comme le taux de porosité, la surface spécifique, la masse volumique. Ainsi, une fraction massique de gélateur faible donnera un aérogel très poreux et très léger, une fraction élevée donnera un aérogel moins poreux et plus lourd. Il est à noter cependant qu'une valeur de fraction massique maximale de gélateur est observée, en effet, au-delà de 5%, la gélation n'est plus complète.

I.3.2 Séchage par fluide supercritique

La méthode de séchage par fluide supercritique [11] est celle qui a été retenue pour ôter le solvant liquide de l'organogel. En effet, le LRGP dispose de la technologie et des compétences nécessaires au procédé de séchage des organogels par CO_2 supercritique.

I.3.2.1 Principe

Le séchage par fluide supercritique tire parti des propriétés particulières de ces derniers. D'une part, la dépendance de leur densité à la température et à la pression permet de contrôler leur pouvoir solvant, d'autre part, leur faible viscosité et fort coefficient de diffusion moléculaire favorisent les transferts de matière. Enfin, à l'état supercritique, le fluide n'a plus d'interface liquide-vapeur, les forces capillaires ne s'exercent plus.

Le séchage par CO_2 supercritique en régime dynamique consiste à remplacer le solvant par du CO_2 et à drainer ce CO_2 hors de la structure solide formée dans le gel. L'usage du CO_2 présente des avantages en termes de coût et de fonctionnement, il permet d'atteindre l'état supercritique à des températures basses (40 °C et 90 bars pour le mélange CO_2-toluène). Le schéma de principe du cycle thermodynamique ouvert subi par le système CO_2-toluène est décrit sur la Figure I.3.

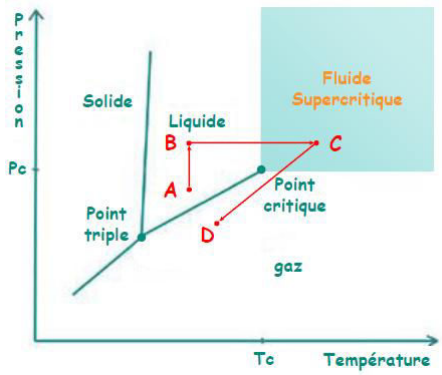


Figure I.3 : Cycle thermodynamique ouvert du fluide supercritique sur un diagramme de phase (P, T).

Le mélange à l'état initial au point A subit une compression isotherme jusqu'à une pression supérieure à sa pression critique (point B). Le mélange est ensuite chauffé de façon isobare jusqu'à une température supérieure à sa température critique (point C). Au point C, le mélange est en condition supercritique sans avoir franchi l'interface liquide-gaz, le séchage se déroule par diffusion du toluène dans le CO_2 hors de la structure solide. Le mélange est enfin dépressurisé à pression atmosphérique et refroidi à température ambiante.

I.3.2.2 Dispositif de séchage

L'ensemble du dispositif de séchage par CO2 supercritique est schématisé sur la Figure I.4 suivante. Le procédé est composé de trois grandes parties : la ligne d'alimentation en CO_2, l'autoclave et la ligne d'évacuation du mélange CO_2-solvant.

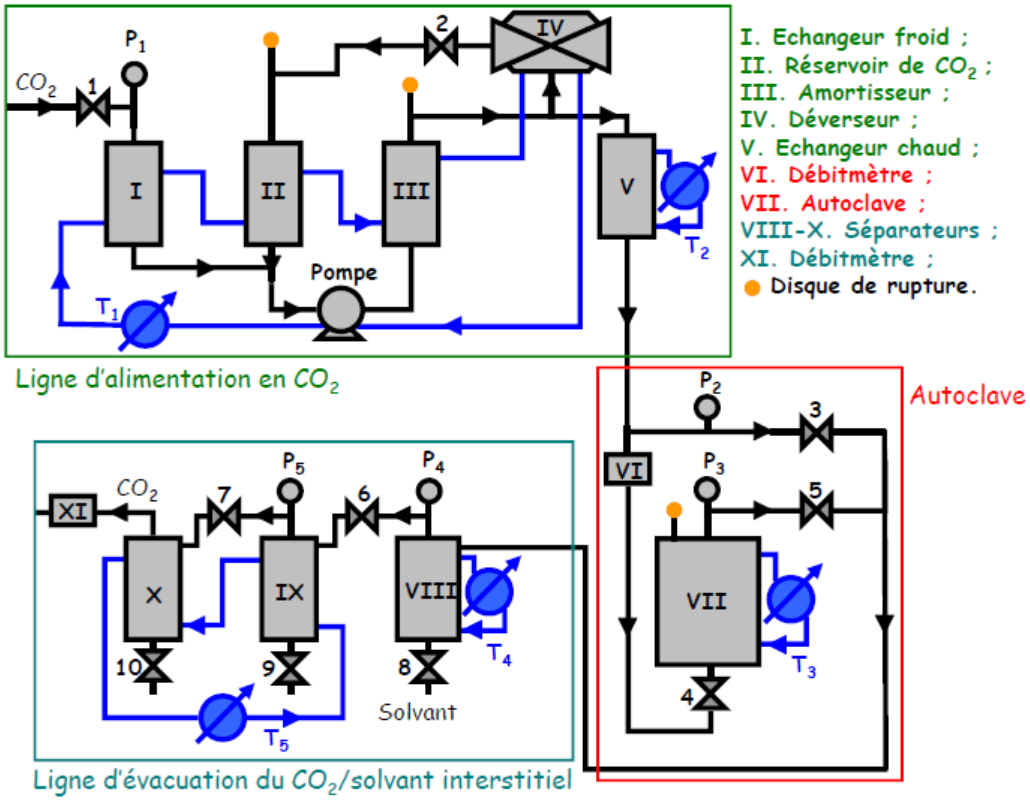


Figure I.4 : Représentation schématique du dispositif de séchage.

I.3.2.3 La ligne d'alimentation en CO_2

La ligne d'alimentation en CO_2 (Figure I.5) se compose d'une arrivée en CO_2 gazeux provenant d'une bouteille conditionnée à 50-60 bars. Le fluide est refroidi par l'échangeur I à une température $T_1 = 4°C$ et devient liquide. Le CO_2 liquide est pompé à 200 bars en entrée de l'amortisseur (III sur la Figure I.4) qui a pour rôle de limiter les fluctuations de débit et de pression dues à la pompe. Le déverseur (IV sur la Figure I.4) divise le flux de CO_2 en deux, le premier est rebouclé sur le réservoir tampon (II sur la Figure I.4) en amont de la pompe et le second alimente l'échangeur chaud (V sur la Figure I.4) en CO_2 à une pression de 90 bars. Ce dernier régule la température du fluide à $T_2 = 40°C$ pour l'amener dans les conditions supercritiques vers l'autoclave.

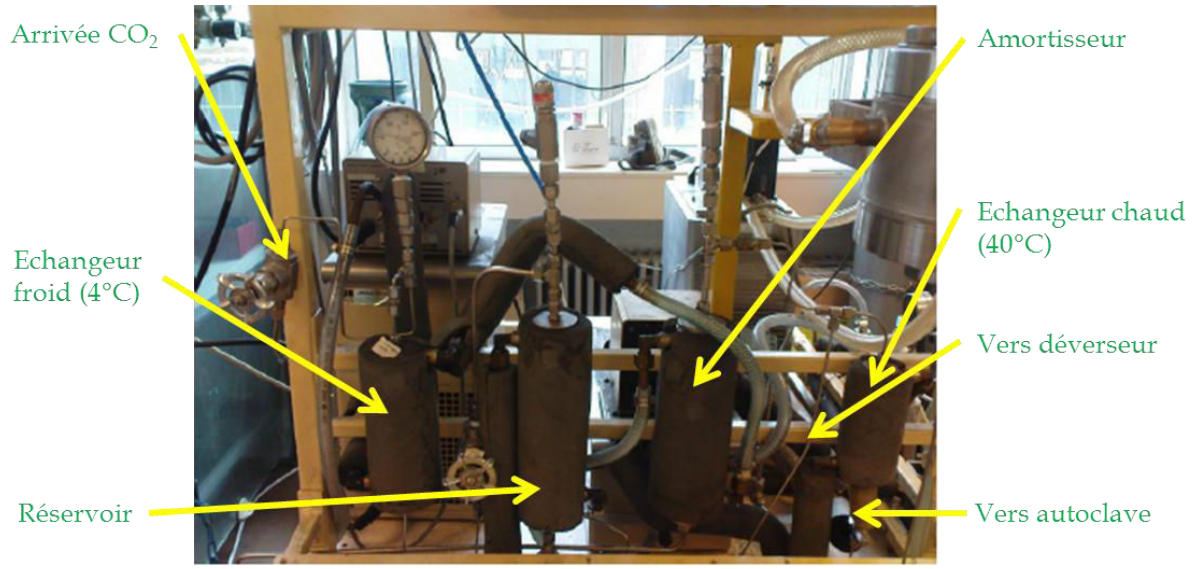


Figure I.5 : Description de la ligne d'alimentation en CO_2.

I.3.2.4 L'autoclave

L'échantillon d'organogel est introduit dans l'autoclave (Figure I.6, VII sur la Figure I.4) avec un certain volume de solvant pur pour éviter une évaporation prématurée du solvant se trouvant dans le gel pendant la phase transitoire. Une fois l'autoclave fermé, un bain thermostaté régule initialement sa température à $T_2 = T_3 = 15°C$. La vanne n°4 commandant l'entrée de l'autoclave est ouverte et la vanne n°5 à sa sortie est maintenue fermée, ce qui permet de remplir l'enceinte de CO_2 liquide à 15°C et 90 bars. Ce CO_2 entre en contact avec le solvant libre et l'organogel, ce régime statique est maintenu 15 minutes. Puis l'ouverture de la vanne n°5 lance un régime dynamique de circulation du fluide à un débit (VI sur la Figure I.4) de 300 $g.h^{-1}$ pendant 15 minutes. Le réacteur est ensuite isolé par fermeture des vannes n°4 et n°5 puis les températures T_2 et T_3 sont régulées à 45°C pour porter le fluide aux conditions supercritiques en régime statique pendant 10 minutes, la diffusion du solvant interstitiel dans le CO_2 s'engage alors. Les ouvertures des vannes n°4 et n°5 déclenchent alors le début du processus dynamique de circulation du fluide pendant lequel le solvant sera drainé hors du réseau solide du gel et acheminé dans la ligne d'évacuation. Le régime dynamique est maintenu pendant au moins deux heures avant de procéder à la dépressurisation lente de l'autoclave une fois le séchage terminé.



Figure I.6 : L'autoclave.

I.3.2.5 La ligne d'évacuation du mélange CO_2/solvant

La ligne d'évacuation du mélange CO_2-solvant (Figure I.7) est formée de trois séparateurs (VIII, IX et X sur la Figure I.4) de type « cyclone » disposés en série. Ils sont régulés en température $T_4 = T_5 = 25\ °C$ et servent à séparer le CO_2 du toluène. Les vannes n°5, n°6 et n°7 sont réglées de telle sorte que le débit soit assuré (environ 300 $g.h^{-1}$) et que les pressions P_4 et P_5 soient stabilisées respectivement à 60 et 45 bars. L'objectif des trois séparateurs en cascade est de réaliser une détente progressive vers la pression atmosphérique afin d'éviter la formation de carboglace qui pourrait obstruer les tuyaux. Les vannes n°8, n°9 et n°10 permettent de récupérer le solvant liquide tandis que le débitmètre (XI sur la Figure I.4) permet de contrôler qualitativement la circulation de CO2 gazeux sortant du système. En théorie, la quantité de toluène récupérée à la sortie des vannes n°8, n°9 et n°10 devrait correspondre à la quantité de toluène introduite initialement dans l'autoclave. Dans la pratique au moins 50 % du solvant ne se retrouve pas sous forme liquide en sortie du procédé. Ce bilan négatif reste pour l'heure inexpliqué. Des mesures de chromatographie en phase gazeuse réalisées sur les échantillons d'aérogels obtenus ont démontré qu'il n'existe pas de traces du solvant au sein de l'aérogel, celui-ci est donc complètement sec.

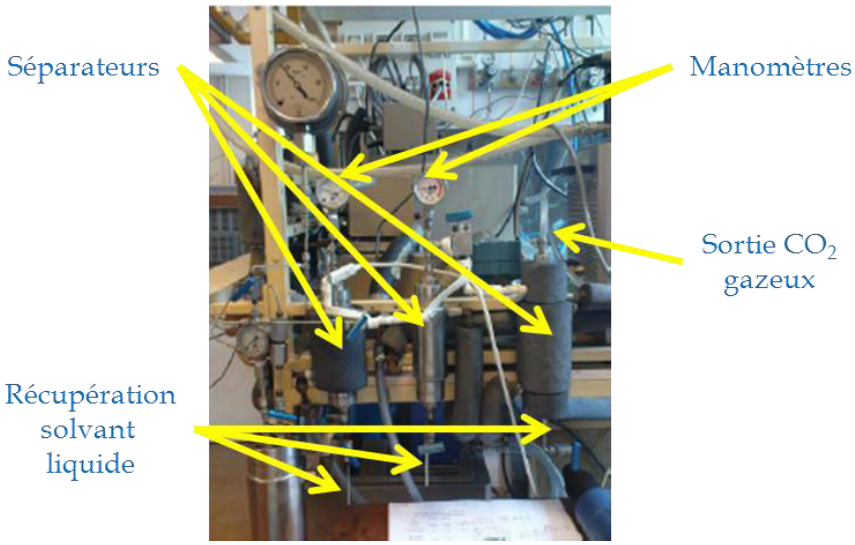


Figure I.7 : Description de la ligne d'évacuation et de séparation du mélange CO_2/solvant.

I.3.3 Contraintes de fabrication des échantillons d'aérogel

Si les premiers essais de séchage permettent d'obtenir un échantillon d'aérogel libre de tout moulage en à peine plus de deux heures, celui-ci prend une forme tout à fait aléatoire de d'un petit volume ressemblant à un « chamallow » (Figure I.8).

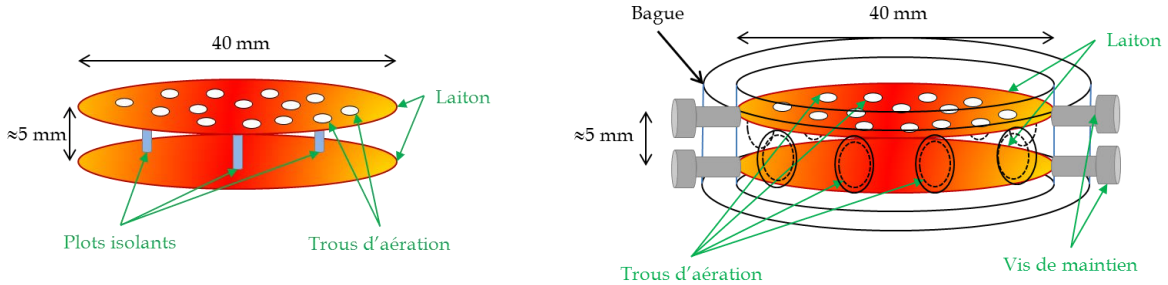


Figure I.8 : Aérogel issu de l'organogel à 1% en masse dans le toluène.

Son aspect souple et sa faible tenue mécanique (module de rigidité élastique de l'ordre de $10^5\ Pa$) rendent ces échantillons difficilement usinables pour une étude thermique exigeant des géométries simples. Par ailleurs, les dimensions de l'autoclave (environs 55 mm de diamètre) ne permettent pas de concevoir des échantillons de grande taille.

Ainsi, si la possibilité de créer des échantillons d'aérogel de forme cylindrique de faible diamètre et de faible épaisseur par ce procédé conditionne le choix du développement de la méthode du tri-couche présentée au chapitre III, ce sont les contraintes fixées dans le cadre de cette méthode qui imposent la méthode de moulage des échantillons. En effet, il est nécessaire que les échantillons soient parfaitement cylindriques que leurs surfaces soient parfaitement planes et parallèles. Ces surfaces sont destinées à recevoir des disques de laiton de même diamètre, le contact entre ceux-ci se doit d'être le plus régulier possible.

L'idée première est alors de couler directement l'organogel dans un moule constitué des deux disques de laiton et d'insérer ce moule dans l'autoclave pour le séchage. Le choix d'un moule souffre d'un inconvénient, le gel ne doit pas être « enfermé », le CO_2 et le solvant doivent pouvoir circuler librement à travers la structure solide et donc inévitablement à travers le moule. Il convient donc de réfléchir à un moule « aéré », pour cela deux solutions sont possibles (Figure I.9).



Moule avec disques reliés par l'intérieur *Moule avec disque maintenus par une bague*

Figure I.9 : Solutions expérimentées de moulage de l'aérogel

Ces solutions de moulage semblent présenter certains inconvénients. En effet dans le premier cas, les disques sont maintenus à distance par des plots isolants collés sur leur

surface, or l'impact de ceux-ci lors d'une mesure thermique pose problème. Comment imaginer que les plots ne jouent pas un rôle de « pont » ou de « court-circuit » thermique sachant que le matériau inséré entre les disques est de l'aérogel potentiellement super-isolant, ce qui n'est pas le cas des plots ? De plus la question du parallélisme des disques est posée. Pour y remédier, dans le second cas, les disques sont maintenus parallèles grâce à une bague usinée spécialement dans laquelle des vis viennent latéralement fixer les disques. Or ce second cas pose un inconvénient majeur, la présence de la bague autour de la surface latérale diminue fortement la capacité de drainage du CO_2 et du solvant, il en résulte un séchage pas toujours reproductible et parfois incomplet, les résultats observés étaient des échantillons en partie séchés et désolidarisés lors du démoulage.

La solution retenue s'est avérée être plus simple, l'organogel est coulé sur un seul disque de laiton placé au fond d'un cristallisoir (Figure I.10). Celui-ci est ensuite placé dans l'autoclave pour le séchage.

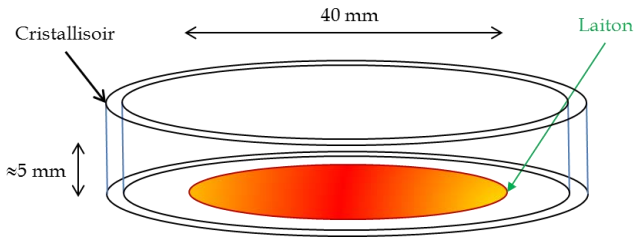


Figure I.10 : Solution retenue de moulage de l'aérogel.

Pour que cette méthode soit optimale, le récipient doit être de diamètre intérieur sensiblement plus grand que les disques. En effet, une fois l'organogel placé dans le cristallisoir, les effets de bords créent un ménisque à la périphérie de la surface. Une fois l'aérogel séché, il est constaté que les deux surfaces sont planes (excepté les bords de la surface supérieure) et parallèles, la surface inférieure ayant reposé sur un disque et la surface supérieure s'étant formée par gravité sur un plan à niveau pendant la phase de repos de l'organogel. Une fois la couronne de l'aérogel dépassant du disque ôtée, le disque supérieur peut y être apposé et l'échantillon est exploitable d'un point de vue thermique.

I.4 Caractéristiques des aérogels synthétisés

I.4.1 Hydrophobicité

Une expérience simple a permis d'évaluer qualitativement la grande hydrophobicité des aérogels obtenus. Lâché à la surface de l'eau contenue dans un bécher, un petit échantillon d'aérogel se déplace vers la paroi du récipient pour minimiser sa surface de contact avec l'eau (Figure I.11). Ce résultat est cohérent avec le caractère insoluble du gélateur dans l'eau. En vue de l'étude thermique, le caractère hydrophobe du matériau permet de s'assurer que ses propriétés thermiques sont indépendantes de l'humidité ambiante. En effet, en regard des propriétés extrêmes de l'aérogel, une présence d'eau même infime dans le matériau peut avoir une influence importante sur ses propriétés thermiques.

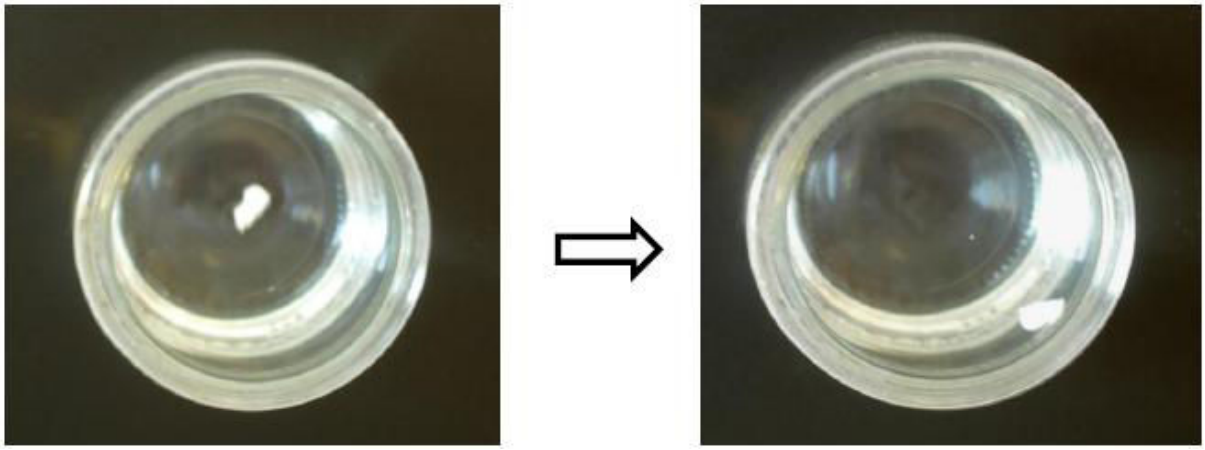
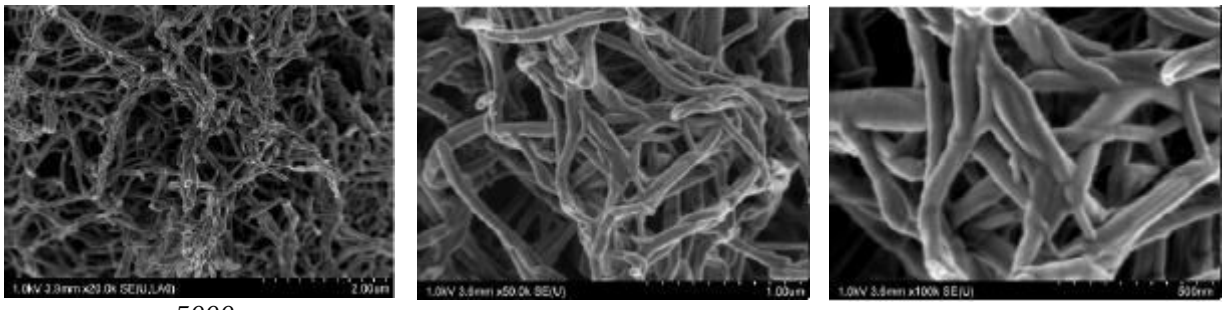


Figure I.11 : Manifestation de l'hydrophobicité de l'aérogel.

I.4.2 Diamètre des fibres

L'échantillon d'aérogel 1% (obtenu à partir du gélateur à 1% en masse dans le toluène) a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure I.12).



×5000 *×50000* *×100000*

Figure I.12 : Images MEB d'un échantillon d'aérogel 1%.

Ces images mettent en évidence l'aspect fibrillaire de l'aérogel et permettent de déduire que le diamètre des fibres est compris entre 40 et 130 nm.

I.4.3 Masse volumique, porosité et surface spécifique

La masse volumique apparente des aérogels est déduite de la connaissance de la masse de gélateur initialement introduite dans le solvant et de la mesure du volume de l'enveloppe de l'aérogel résultant. Le séchage n'ayant pas modifié son volume, celui-ci est équivalent au volume de l'enveloppe de l'organogel. Des mesures par pycnométrie à l'hélium ont permis d'estimer la masse volumique du squelette de l'aérogel et d'en déduire sa porosité. Enfin une mesure de surface spécifique a été réalisée par sorption N_2 par méthode BET. Le Tableau I.1 présente ces mesures pour les aérogels élaborés à partir de l'organogel à 0,5%, 1%, 2% et 3% [1].

Tableau I.1 : Masse volumique, porosité et surface spécifique des aérogels obtenus

Concentration de l'organogel (% masse)	Masse volumique apparente de l'aérogel ($kg.m^{-3}$)	Masse volumique du squelette ($kg.m^{-3}$)	Porosité (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
0,5	4,3	1346	99,7	N.C.
1	8,7		99,4	N.C.
2	17,7		98,7	90,5
3	26,8		98	N.C.

Les aérogels obtenus sont donc des matériaux extrêmement légers, la masse volumique de 4,3 $kg.m^{-3}$ est à comparer avec celle du polystyrène extrudé qui s'élève à 35 $kg.m^{-3}$. De ce fait, la quasi-totalité du volume de ce matériau est occupée par l'air.

I.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en lumière ces matériaux singuliers que sont les aérogels. Depuis le gélateur, en passant par le gel, le solvant puis l'aérogel, le processus de conception d'un tel matériau justifie les propriétés extrêmes dont il hérite. D'une densité qui peut atteindre à peine 3 fois celle de l'air et d'un taux de matière solide par unité de volume inférieur à 1% découlent des aspects morphologiques qui pourraient en faire a priori un bon isolant thermique.

Des aérogels ont pu être élaborés par séchage supercritique au CO_2 grâce au travail réalisé conjointement par le LEMTA, le LCPM et le LRGP avec des caractéristiques déjà très intéressantes en vue d'une étude thermique, à savoir des masses volumiques allant de 4,3 $kg.m^{-3}$ à 26,8 $kg.m^{-3}$ et des porosités comprises entre 98% et 99,7% pour des matériaux qui, de plus, sont hydrophobes.

Chapitre II
Caractérisation thermique de matériaux isolants

II.1 Introduction

Les matériaux exposés au chapitre précédent sont présentés comme de potentiels excellents isolants thermiques. Dans l'optique de mieux les connaître et de les améliorer, une étape importante est celle de la caractérisation thermique. De nombreuses méthodes de mesure sont disponibles, cependant, il convient de bien identifier le rayon d'application de celles-ci qui, le plus souvent ont été développées en réponse à un besoin, une fonctionnalité précise.

L'objectif visé est une caractérisation d'isolants à température ambiante, ainsi, les méthodes destinées exclusivement à la caractérisation à haute température et à la caractérisation des conducteurs ne sont pas mentionnées. De plus, les matériaux considérés sont voués à une utilisation en couche épaisse, de telle sorte que les méthodes de caractérisation spécifiques aux couches minces ne sont pas non plus exposées ici.

Ce chapitre se propose dans un premier temps d'énoncer quelques généralités sur les propriétés thermiques. Dans un second temps il s'agit de décrire la méthodologie générale de la caractérisation thermique en différenciant la démarche classique basée sur une identification explicite des propriétés thermiques à partir des mesures, de la méthodologie moderne basée sur le principe de minimisation de la différence entre modèles et mesures. Des critères de classification des méthodes existantes seront également présentés dans cette partie. Enfin, le principe, les avantages et les inconvénients des méthodes classiques les plus connues sont passés en revue.

II.2 Propriétés thermiques

D'un point de vue strictement thermique, quatre propriétés intrinsèques caractérisent un matériau : la conductivité thermique, la capacité calorifique, la diffusivité thermique et l'effusivité thermique. Parmi ces dernières, deux seulement sont indépendantes, en conséquence, la connaissance de deux d'entre elles suffit à la déduction des deux autres.

II.2.1 La conductivité thermique

La définition de la conductivité thermique λ retenue pour cette étude en fait la grandeur qui caractérise le comportement thermique d'un matériau en regard du phénomène de conduction pure. Elle traduit la puissance thermique surfacique transmise par unité de longueur du matériau soumis à une différence de température d'un Kelvin et s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-1}$. Pour un matériau homogène et isotrope, si $\overrightarrow{\Phi}$ est la densité de flux thermique et T la température, la loi de Fourrier donne :

$$\overrightarrow{\Phi} = -\lambda \overrightarrow{\mathrm{grad}T} \tag{II.1}$$

Cette propriété dépend de la nature du matériau et de la température.

II.2.2 La capacité calorifique

La capacité calorifique massique à pression constante Cp s'exprime en $J.kg^{-1}.K^{-1}$ et peut être assimilée à la quantité d'énergie à apporter à un kilogramme de matière pour élever sa température d'un Kelvin. Cette propriété reflète donc l'aptitude du matériau à emmagasiner de l'énergie et à restituer la chaleur. En métrologie thermique, la capacité calorifique apparaît souvent sous la forme d'une capacité volumique qui s'exprime donc par le produit ρc en $J.m^{-3}.K^{-1}$ en faisant intervenir la masse volumique ρ du matériau.

II.2.3 La diffusivité thermique

La diffusivité thermique notée a et s'exprimant en $m^2.s^{-1}$ est la grandeur qui régit le comportement thermique d'un matériau en régime transitoire, elle caractérise l'aptitude du matériau à transmettre la chaleur plus ou moins rapidement. Cette grandeur peut être reliée à la conductivité thermique et à la capacité calorifique volumique par la relation :

$$a = \frac{\lambda}{\rho c} \tag{II.2}$$

II.2.4 L'effusivité thermique

L'effusivité thermique E s'exprimant en $J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-(1/2)}$ traduit la capacité d'un matériau à échanger sa chaleur avec son environnement. Plus précisément, cette propriété rend compte de la sensibilité de la température de surface d'un matériau à une variation du flux de chaleur reçu par cette surface. Ainsi, un matériau très conducteur et très capacitif aura une température de surface peu sensible à des variations de flux, ce matériau est donc très effusif. Cette propriété est donc liée à la conductivité thermique et à la capacité calorifique volumique par la relation :

$$E = \sqrt{\lambda \rho c} \tag{II.3}$$

II.2.5 Propriétés thermiques de quelques matériaux

Sur la Figure II.1 quelques matériaux [12] sont approximativement représentés sur un diagramme présentant leur conductivité, capacité volumique, diffusivité et effusivité thermiques.

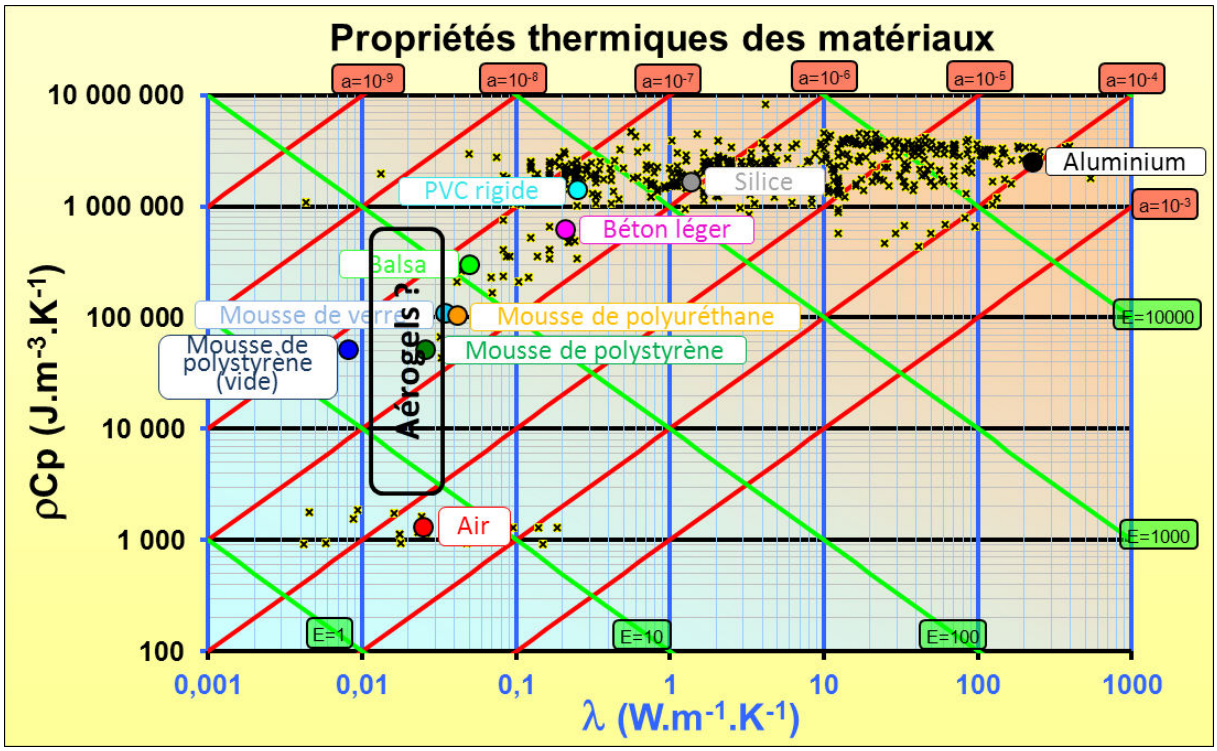


Figure II.1 : Propriétés thermiques de quelques matériaux.

La zone où se concentrent les gaz est bien distinguée dans la partie inférieure gauche du graphique regroupant les composés légers (à quelques exceptions) dont l'air fait partie. A l'opposé, la plupart des matériaux solides se situent dans sa partie supérieure avec un $\rho c > 10^6\, J.m^{-3}.K^{-1}$. Par ailleurs, dans la partie droite représentant les matériaux les plus conducteurs se trouvent les métaux comme l'aluminium. Dans une partie intermédiaire, pour des valeurs de λ comprises entre 1 et 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$ se trouvent les céramiques ou encore les dérivés de la silice par exemple. En dessous de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ se situent les matériaux qui peuvent être qualifiés d'isolants comme les matériaux du bâtiment, béton, bois, ou les plastiques homogènes. Pour des conductivités inférieures à 0,1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ les matériaux commencent à devenir faiblement capacitifs, s'y trouvent essentiellement des mousses de polymères, des mousses de silice et des matériaux à base de fibres de bois.

S'il est tenu compte des propriétés annoncées des aérogels au chapitre précédent, leur positionnement sur ce graphique pourrait vraisemblablement se situer dans une zone de jonction entre les gaz et les matériaux solides, ce qui renforce l'intuition d'avoir affaire à des matériaux exceptionnels.

II.3 Méthodologie de la métrologie thermique

II.3.1 Approche générale en métrologie thermique moderne

Une mesure de caractérisation thermique d'un matériau est basée sur l'observation de sa réponse à une perturbation thermique exercée soit sous la forme d'un flux de chaleur soit sous la forme d'une ou plusieurs températures imposées (Figure II.2). L'exploitation des grandeurs relevées expérimentalement (températures ou flux) permet par identification à un modèle théorique d'estimer la ou les propriétés thermiques dont ces grandeurs dépendent.

Les différentes méthodes existantes peuvent être classifiées selon des critères qui seront décrits plus loin [13],[14].

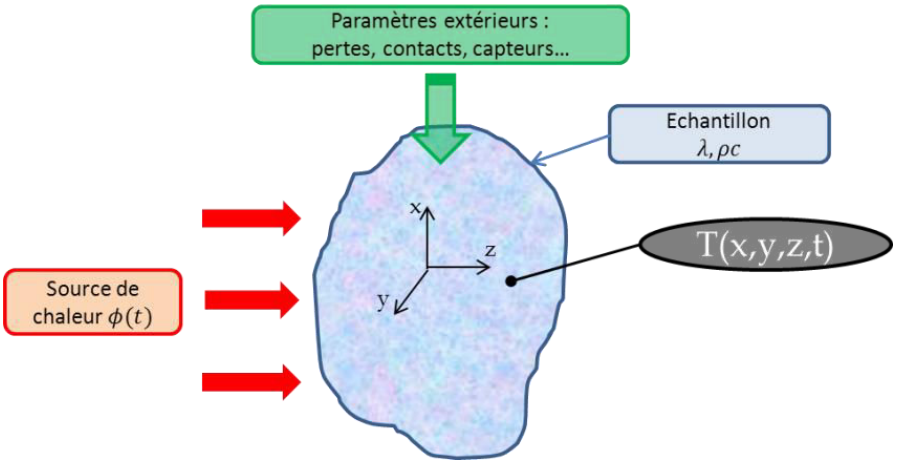


Figure II.2 : Schéma de principe d'une expérience de caractérisation thermique.

Dans la pratique, le comportement thermique du matériau étudié ne dépend pas que de ses propriétés mais également d'un certain nombre de paramètres liés à son environnement, comme les coefficients de pertes convectives ou radiatives, les propriétés des éléments solides servant à tenir l'échantillon et du dispositif d'excitation thermique ou encore les effets des capteurs de flux ou de température. Ces paramètres sont bien souvent difficiles à maîtriser et à connaître de façon précise et peuvent varier d'une expérience à l'autre. Deux approches sont possibles pour contourner ces problèmes :

- La métrologie thermique classique qui consiste à simplifier les modèles en énonçant des hypothèses comme celle du milieu semi-infini, du transfert unidirectionnel ou du système sans pertes. Ces méthodes anciennes se ramènent souvent à l'identification sur un thermogramme d'une seule valeur pertinente comme un maximum, une pente ou un état d'équilibre et les modèles inverses se présentent sous une forme explicite exprimant directement la valeur d'une propriété thermique.
- La métrologie thermique moderne (Figure II.3) qui tire parti de l'essor des techniques inverses et permet à partir d'un grand nombre de valeurs expérimentales d'estimer simultanément plusieurs paramètres inconnus intervenant dans les modèles. Ainsi, des modèles plus complets et précis peuvent être envisagés et les paramètres difficilement accessibles sont également estimés.

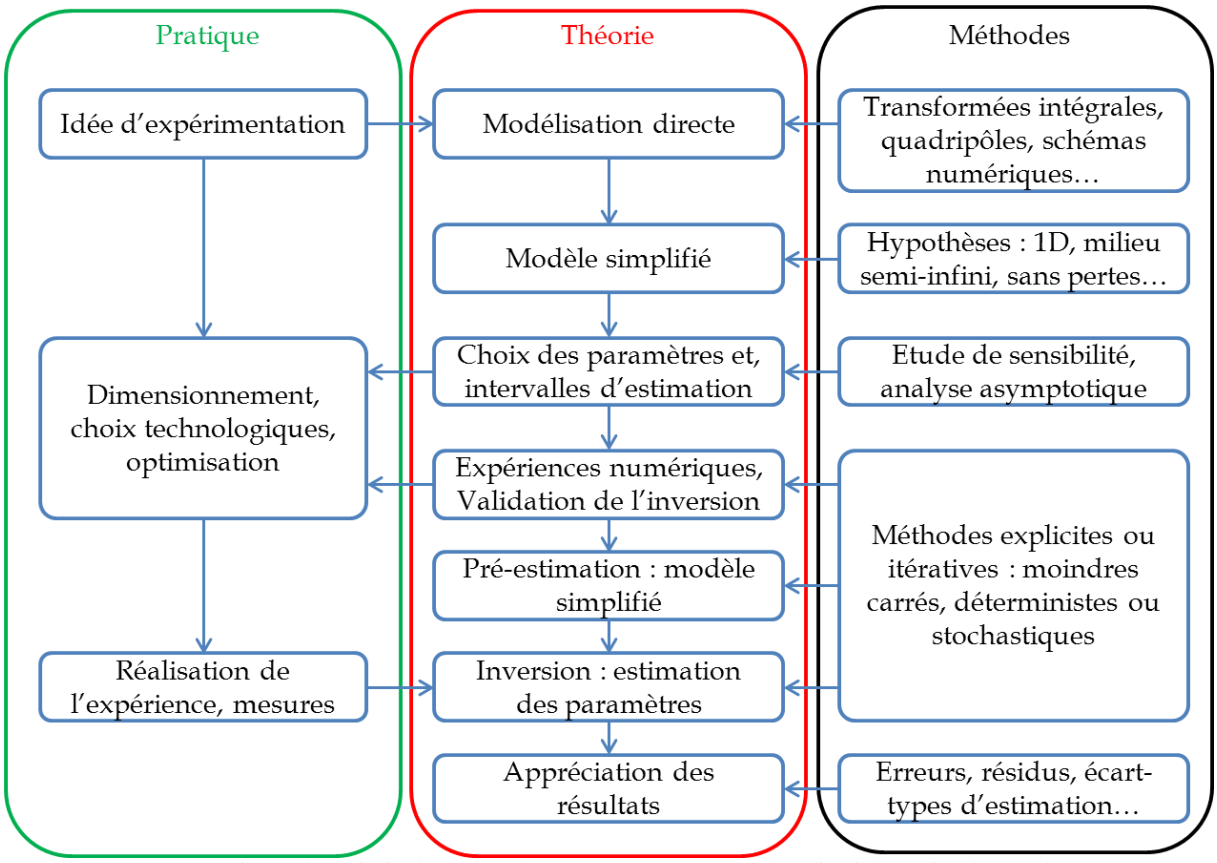


Figure II.3 : Démarche générale des techniques inverses appliquées à la métrologie thermique.

Dans cette dernière approche de la métrologie thermique, la modélisation directe la plus complète possible du phénomène est d'abord recherchée, celle-ci peut être exprimée tant de façon analytique que par des méthodes de discrétisation numérique et être validée par comparaison inter-modèles. Les modèles simplifiés ne sont plus pour autant ignorés puisque ceux-ci peuvent être validés dans certains cas par une étude d'influence des hypothèses ou tout simplement servir de pré-estimateur pour fixer un jeu de paramètres initial proche de la solution avant d'enclencher le processus itératif d'inversion du modèle complet. Les valeurs obtenues par ces modèles simples sont également des garde-fous pour les méthodes plus complexes.

Dans un second temps, une étude de sensibilité indique quels sont les paramètres estimables et dans quelle mesure leurs valeur est fiable. Par ailleurs, cette étude permet de fixer les meilleurs conditions pour l'expérimentation telle que l'intervalle de temps à considérer et conditionne les choix pratiques notamment les dimensions du système.

Le processus d'inversion est basé sur le principe de la minimisation des écarts quadratiques entre les grandeurs mesurées et les grandeurs calculées. Cette étape peut aussi bien s'opérer via des méthodes déterministes basées sur le principe du gradient, celui de Newton ou encore la méthode du simplexe que via des méthodes stochastiques comme les algorithmes génétiques ou les méthodes bayésiennes.

Enfin, un certain nombre d'indicateurs tels que l'allure de la courbe des résidus (différence entre mesures et modélisation optimale), les écart-types d'estimation ou les erreurs de mesures par comparaison avec d'autres méthodes ou matériaux de référence

renseignent sur la fiabilité des valeurs estimées et permettent d'analyser a postériori la pertinence du modèle et des conditions expérimentales considérés.

II.3.2 Les sources d'erreur

Afin de pouvoir apprécier le résultat d'une estimation de paramètres, il convient d'appréhender les différentes sources d'erreur qui jalonnent le processus d'inversion. La Figure II.4 schématise le positionnement de ces différentes erreurs que ce soit dans la chaîne d'acquisition des mesures ou dans la modélisation.

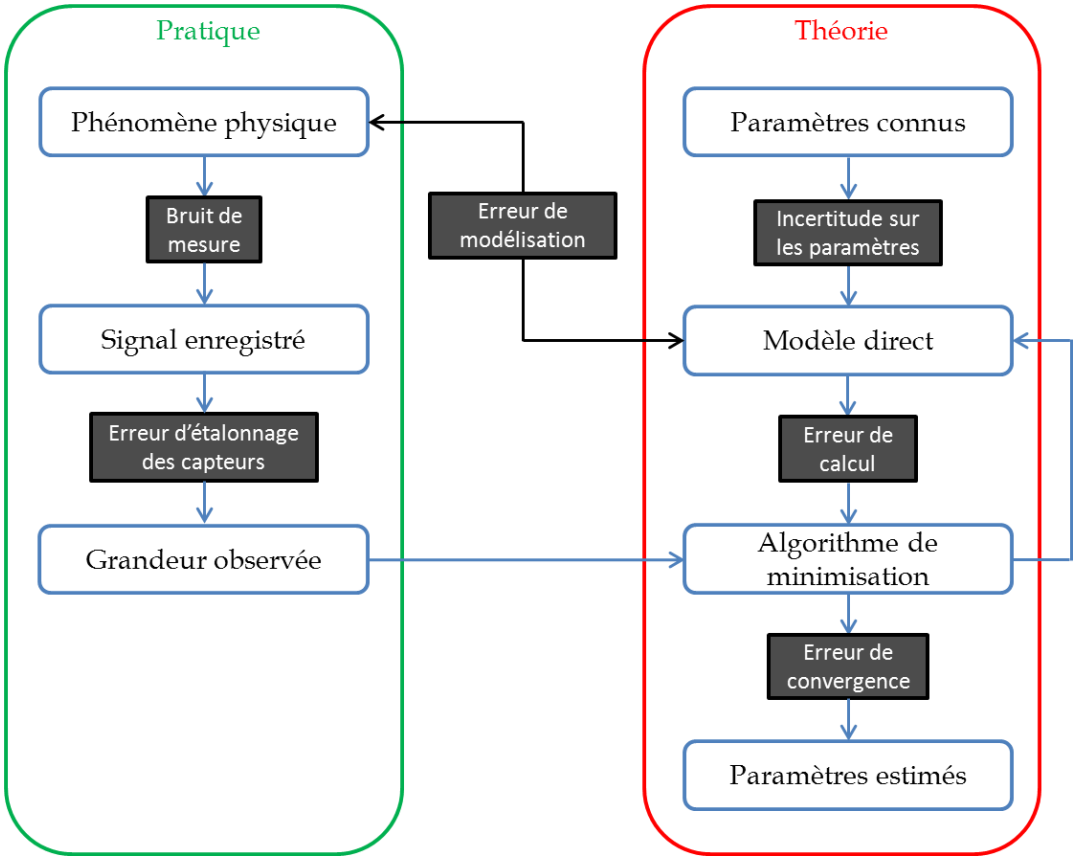


Figure II.4 : Sources d'erreur apparaissant dans le processus d'estimation de paramètres.

Ainsi, six catégories d'erreurs peuvent être identifiées :

- Les erreurs de modélisation ou biais de modèle sont les erreurs inhérentes aux hypothèses formulées en vue de la construction du modèle, en effet, certains phénomènes peuvent ne pas être pris en compte et avoir une influence faible mais non nulle sur le phénomène observé.
- Le bruit de mesure est l'addition de signaux parasites au signal utile mesuré. A l'échelle de la grandeur observée, ces erreurs se présentent sous la forme d'une variable aléatoire dont il est possible d'évaluer les caractéristiques statistiques.
- Les erreurs d'étalonnage ou de calibration des capteurs sont dues au fait que la grandeur pertinente observée n'est jamais égale à la grandeur physique réellement mesurée. La réponse d'un capteur et de sa chaîne d'acquisition complète fait elle aussi l'objet d'une modélisation ou d'un étalonnage expérimental qui est entaché d'erreurs.

- L'incertitude sur les paramètres connus existe dès lors que des valeurs telles que des propriétés thermiques ou des dimensions, qui sont par essence expérimentales et donc approchées, interviennent dans la modélisation du phénomène.
- Les erreurs de calcul sont en général des erreurs d'arrondi ou de troncature et sont inévitables dans la mesure où une valeur numérique est calculée et que les calculateurs ont une résolution finie.
- L'erreur de convergence ou de régularisation découle de la procédure de minimisation qui, de par les erreurs de calcul, le bruit de mesure, le nombre de paramètres ou encore les biais de modèle ne permet pas de converger vers un jeu de solutions optimal absolu.

Ces erreurs sont toutes inévitables, cependant, selon les cas, certaines d'entre elles seront prépondérantes devant d'autres, il conviendra donc d'être capable de discerner en fonction des conditions expérimentales et de la méthode d'inversion celles qui seront significatives en regard des résultats obtenus.

II.3.3 Classification des méthodes de caractérisation thermique

II.3.3.1 Le régime

Il caractérise la phase temporelle pendant laquelle la réponse du système est exploitée, il peut être de différentes formes.

- Transitoire : les mesures sont généralement relevées aux temps courts ou sur tout l'intervalle de mesure en partant de l'instant initial. Les méthodes de type flash ou celle du tri-couche sont des méthodes transitoires.
- Quasi-établi : les mesures sont réalisées aux temps longs sans tenir compte de la phase transitoire sans pour autant que le système ne soit en régime établi. Les méthodes comme le fil chaud ou le plan chaud s'appliquent en régime quasi-établi.
- Permanent : seules les mesures à l'état final du système sont considérées. La méthode de la plaque chaude gardée ou celle de la mini-plaque chaude s'exercent en régime permanent, la conductivité thermique est la seule propriété accessible par ces méthodes.
- Périodique établi : La réponse du matériau est observée sous forme d'oscillations périodiques. Les méthodes de type 3ω sont des méthodes exploitant le régime périodique établi.

II.3.3.2 La forme de la perturbation

Les méthodes hors régime permanent se différencient notamment par la forme temporelle de la perturbation appliquée au matériau. Quatre catégories de formes sont généralement utilisées.

- L'échelon (plan chaud, fil chaud)
- Le dirac (flash)
- Les perturbations périodiques (3ω)
- Les perturbations de forme quelconques limitées dans le temps (tri-couche)

II.3.3.3 La géométrie

La géométrie est gouvernée par la forme spatiale de la perturbation et conditionne le nombre de dimensions du problème, les trois géométries principalement utilisées sont les suivantes.

- La géométrie plane (mur) : permet de simplifier le problème en le ramenant à un cas de transfert unidirectionnel. L'hypothèse du mur semi-infini est souvent exploitée pour simplifier les conditions aux limites.
- La géométrie cylindrique : suggère un transfert longitudinal et radial, elle permet par exemple de prendre en compte les pertes latérales.
- La géométrie sphérique : les transferts thermiques suivent toutes les directions de l'espace.

Il est à noter qu'une même méthode peut s'inscrire dans le cadre de deux géométries différentes, cela dépend des hypothèses formulées dans le modèle et des dimensions des échantillons considérés et non pas de la forme réelle de l'échantillon.

II.3.3.4 Le type de mesure

Un autre critère possible de classification est le type de mesure, il est question d'une part de savoir quelles sont les grandeurs mesurées :

- une température,
- un flux,
- une température et un flux,
- deux ou plusieurs températures,

et d'autre part comment les températures sont mesurées (mesure moyenne ou localisée) et à quel endroit :

- sur la perturbation,
- hors perturbation,
- sur et hors perturbation.

Enfin, il est à noter que certaines mesures sont absolues alors que d'autres sont relatives et nécessitent un étalonnage.

II.4 Les méthodes en régime permanent

II.4.1 La plaque chaude gardée

II.4.1.1 Principe

La méthode de la plaque chaude gardée [15],[16],[17],[18] est une méthode normalisée (ISO 8302) de mesure de la conductivité thermique seule, basée sur la relation flux-température en régime permanent. La Figure II.5 représente le principe généralement utilisé de la méthode.

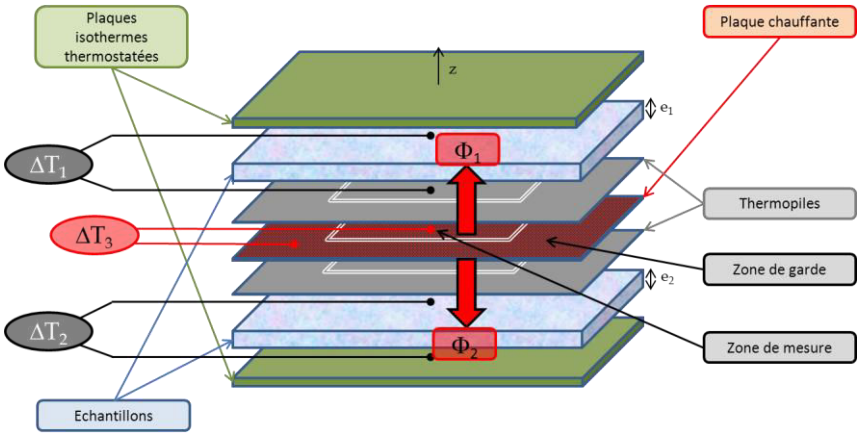


Figure II.5 : Schéma de principe de la méthode de la plaque chaude gardée.

L'objectif de la méthode est de se placer dans le cas d'un transfert unidirectionnel. La géométrie associée est donc celle du mur, les échantillons ont une dimension, dans le plan normal au transfert thermique, très grande devant leur épaisseur. Un élément chauffant impose un flux uniforme sur l'une des faces de l'échantillon, tandis que l'autre face est maintenue à température constante plus froide. Des thermopiles permettent de mesurer les flux entrant dans les deux échantillons. Des thermocouples mesurent les températures des deux surfaces des échantillons.

L'élément chauffant est composé de deux zones isolées, la partie centrale appelée zone de mesure est la partie dans laquelle se trouvent les points de mesure de température et de flux, là où le flux est uniforme. La partie extérieure est appelée zone de garde, le flux qui y est appliqué est ajusté afin que la différence entre sa température et celle de la zone de mesure soit nulle afin d'annuler les pertes latérales.

Un montage symétrique ou asymétrique permet de s'assurer que la somme des flux dissipés de part et d'autre de la plaque chaude dans la zone de mesure soit égale au flux total dissipé par effet joule dans l'élément chauffant.

II.4.1.2 Estimation de la conductivité thermique

En régime permanent et en transfert unidirectionnel, l'expression du flux net Φ traversant la surface S un mur d'épaisseur e s'exprime comme :

$$\Phi = -\lambda S \frac{dT}{dz} \tag{II.4}$$

D'où l'expression de la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{\Phi_1 e_1}{S\Delta T_1} = \frac{\Phi_2 e_2}{S\Delta T_2} \tag{II.5}$$

II.4.1.3 Avantages et inconvénients

Cette méthode est absolue et offre de très bons résultats pour les matériaux isolants dans la mesure où les résistances de contact sont négligeables. Ses seuls inconvénients sont d'une part la longue durée de la mesure inhérente aux méthodes en régime permanent et d'autre part la nécessité d'avoir des échantillons de relativement grande taille. De tels échantillons ne peuvent être obtenus dans le cadre de cette présente étude sur les aérogels de faible poids moléculaire. Par ailleurs, dans le cas de matériaux très peu denses, cette méthode souffrirait d'imprécision sur la mesure de la température à la surface des échantillons.

II.4.2 La mini-plaque chaude

II.4.2.1 Principe

La méthode de la mini-plaque chaude [19] est une méthode en régime permanent permettant d'identifier la résistance thermique d'un système comprise entre deux plans isothermes. Le schéma de principe d'une utilisation possible de cette méthode est présenté sur la Figure II.6.

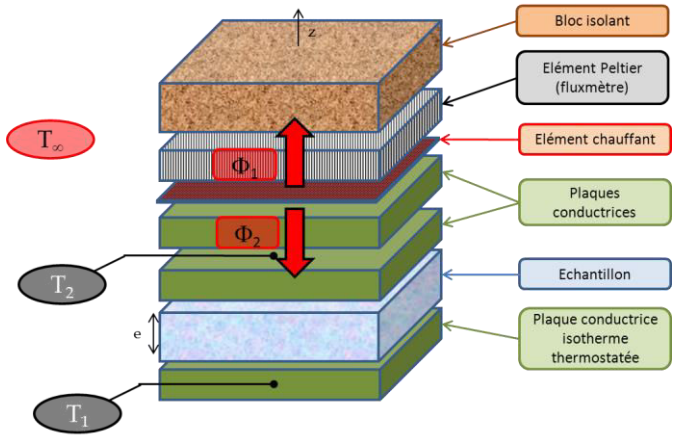


Figure II.6 : Schéma de principe de la méthode de la mini-plaque chaude.

La température T_1 est imposée dans une plaque métallique isotherme à une température inférieure à la température ambiante T_∞ par un élément Peltier ou un bain thermostaté. Une tension U est appliquée à l'élément chauffant de façon à rendre la température T_2 des blocs métalliques supérieurs égale à la température de l'air ambiant T_∞ afin de minimiser l'échange thermique par convection sur leur surface latérale et ainsi conserver un transfert uniforme suivant l'axe $\vec{z}$. L'élément Peltier supérieur sert à vérifier que le flux Φ_1 orienté vers le haut est nul.

II.4.2.2 Estimation de la conductivité thermique

Le but de la méthode est d'évaluer la résistance thermique entre les surfaces isothermes de température T_1 et T_2, la conductivité thermique se déduit alors si les résistances de contact sont négligeables devant celle de l'échantillon par :

$$\lambda = \frac{e\Phi_2}{S(T_2 - T_1)} \tag{II.6}$$

La valeur du flux $\Phi_2$traversant l'échantillon est déduite de la mesure du flux Φ_1 et du flux net dissipé par l'élément chauffant de résistance électrique R_Ω par effet joule :

$$\Phi_2 = \frac{U^2}{R_\Omega} - \Phi_1 \tag{II.7}$$

Dans les cas où les résistances de contact ne sont plus négligeables, celles-ci peuvent être estimées soit par étalonnage sans échantillon ou avec un échantillon de propriétés connues soit par un minimum de deux mesures sur des échantillons d'épaisseurs différentes. Une relation linéaire entre la résistance thermique totale mesurée et l'épaisseur de l'échantillon permet en effet de déduire la résistance de contact en identifiant l'ordonnée à l'origine de cette relation.

Pour des échantillons de petite surface par rapport à leur épaisseur, la prise en compte des pertes latérales sur l'échantillon doit être envisagée. Une modélisation quadripolaire avec approximation de l'ailette et une modélisation bidirectionnelle faisant l'hypothèse d'une symétrie cylindrique sont des solutions qui ont été réalisées [19].

II.4.2.3 Avantages et inconvénients

Cette méthode s'adapte très bien aux isolants et aux faibles conducteurs, et permet également d'évaluer les résistances thermiques de matériaux hétérogènes multicouches. Cependant, dans le cadre d'une caractérisation de matériaux super-isolants qui plus est sur des échantillons de petite taille, la prise en compte des pertes latérales qui est nécessaire mène à une corrélation entre la conductivité thermique et le coefficient de pertes en régime permanent. Pour s'en affranchir des mesures sur de multiples épaisseurs sont requises, les matériaux à l'étude ne sont bien souvent disponibles qu'en une seule épaisseur.

II.5 Les méthodes en régime transitoire

II.5.1 Le fil chaud

II.5.1.1 Principe

La méthode du fil chaud [20],[21],[22],[23],(ISO 8894) est une des méthodes les plus utilisées. Sa mise en œuvre est relativement simple, comme le montre le schéma de la Figure II.7.

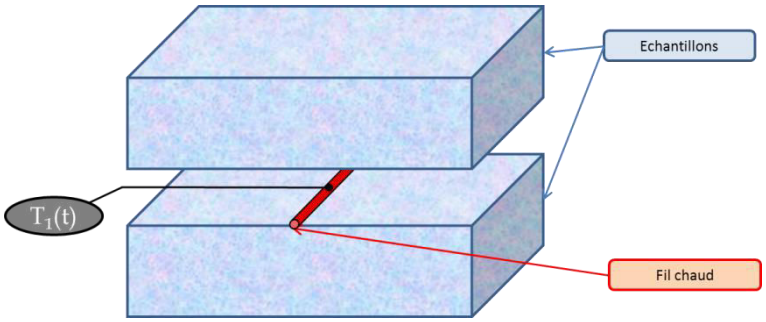


Figure II.7 : Schéma de principe de la méthode du fil chaud.

L'élément chauffant qui se présente sous la forme d'un fil est coincé entre les surfaces de deux échantillons du même matériau. Il délivre un flux de chaleur linéique de puissance Φ assimilé à un échelon. Les dimensions des échantillons en épaisseur et en surface sont choisies de façon à satisfaire l'hypothèse d'un milieu semi-infini pendant un temps suffisamment long t_f de façon à considérer le transfert thermique autour du fil comme étant radial. Ce temps limite peut être approché par modélisation de la température en un point correspondant à la limite géométrique de l'échantillon.

La mesure de la température du fil $T_1(t)$ peut être réalisée ponctuellement en un point au milieu du fil par thermocouple ou par moyenne sur sa longueur en mesurant sa résistance électrique. La mesure par thermocouple possède l'avantage d'être insensible aux effets de bords dus aux extrémités du fil, en revanche elle implique l'introduction d'un élément supplémentaire qui risque d'influencer sur la qualité du contact entre les échantillons. La mesure de température moyenne s'affranchi de ce dernier inconvénient mais est au contraire influencée par les effets de bord. Le choix de la méthode de mesure doit donc être pensé en fonction des cas.

II.5.1.2 Estimation de la conductivité thermique

En se plaçant dans le cas d'un transfert radial dans un milieu semi-infini, le formalisme des quadripôles dans le domaine de Laplace permet aux temps longs d'approcher la température $T_1(t)$ du fil de longueur L par :

$$T_1(t) \approx \frac{\Phi}{4\pi\lambda L} \ln t + Cte \qquad \text{(II.8)}$$

Ainsi, l'identification de la pente α de la partie linéaire du thermogramme $T_1(\ln(t))$ à l'équation (II.8) conduit à une estimation de la conductivité thermique telle que :

$$\lambda = \frac{\Phi}{4\pi L\alpha} \qquad \text{(II.9)}$$

Dans la pratique, l'estimation ne peut se faire que si la partie linéaire du thermogramme est significative. En effet, celle-ci peut être réduite d'une part par la zone aux temps courts pendant laquelle l'inertie du fil et les résistances de contact jouent un rôle (jusqu'à t_i) et d'autre part par l'hypothèse du milieu semi-infini qui n'est plus valable aux temps très longs (après t_f), comme indiqué sur la Figure II.8.

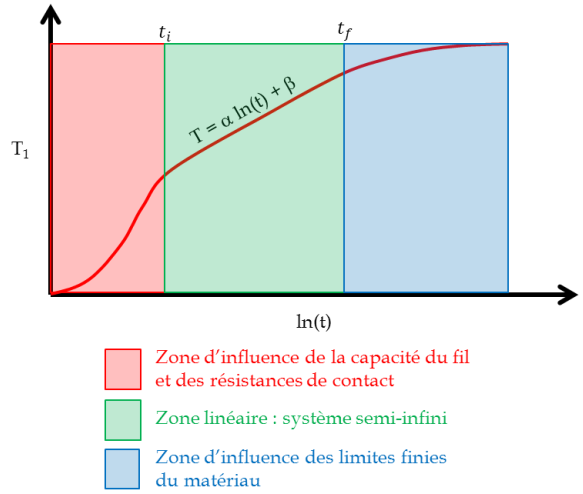


Figure II.8 : Illustration des limites de la zone linéaire de la température du fil chaud.

II.5.1.3 Avantages et inconvénients

La méthode du fil chaud possède de nombreux avantages comme sa simplicité, sa rapidité, le fait d'être applicable non seulement aux solides mais aussi aux liquides et aux matériaux pulvérulents et enfin la possibilité d'extension aux matériaux conducteurs en mesurant et modélisant la température non plus sur le fil mais à une distance donnée de son centre. La méthode du hot-ring est également une extension du fil chaud, celle-ci consiste à modéliser la température au centre d'une source linéique circulaire et permet de s'affranchir de toute incertitude sur les dimensions du fil. Cette dernière méthode offre par ailleurs de bon résultats pour les matériaux isolants légers [24].

La seule limite des méthodes de fil chaud est la contrainte liée à la taille des échantillons disponibles, celle-ci doit être suffisamment conséquente pour que l'hypothèse du milieu semi-infini soit valable pendant la durée de l'exploitation. Dans le cas de l'étude des aérogels présentés ici, les échantillons ont une taille trop réduite pour faire l'objet de mesures par fil chaud. En effet, la conduction dans le sens du fil est très importante devant la conduction dans le matériau et n'est pas prise en compte seulement si le fil est long. De plus, la faible densité du matériau implique que le moment où la capacité de la sonde n'influe plus est plus tardif et réduit donc la zone linéaire [21].

II.5.2 Le plan chaud

II.5.2.1 Principe

La méthode du plan chaud [25],[26],[27],[28] est la transposition du fil chaud à une géométrie plane, la Figure II.9 en illustre le principe.

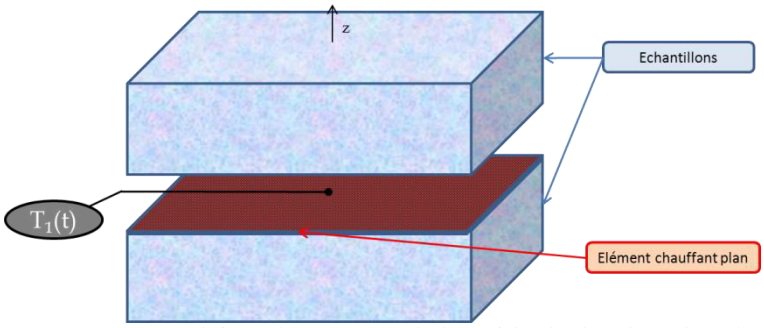


Figure II.9 : Schéma de principe de la méthode du plan chaud.

L'élément chauffant est une résistance électrique plane alimentée en tension sous la forme d'un échelon. La puissance dissipée par effet joule Φ est connue et le flux est considéré uniforme sur toute sa surface S. Comme pour la méthode du fil chaud, les échantillons sont d'épaisseur suffisante pour être considérés comme des milieux semi-infinis pendant un temps t_f qui peut être approché de façon analytique. En général, les deux échantillons sont de même épaisseur mais une asymétrie est tout à fait possible.

La mesure de la température $T_1(t)$ est effectuée au centre du plan chaud, à sa surface ou à l'intérieur si cela est possible. La géométrie plane suggère que le transfert est unidirectionnel dans la zone centrale du plan et donc que les effets des pertes latérales sont négligés pendant un temps t_{1D} qui peut également être évalué par modélisation avec prise en compte des pertes.

De nombreuses déclinaisons de cette méthode sont possibles selon plusieurs configurations citées ci-après.

- Le système peut être monocouche comme présenté ici ou bicouche dans lequel les surfaces non chauffées sont soumises à une condition de conservation du flux avec une couche isolante ou conductrice (en fonction de celle-ci, la capacité calorifique volumique ou la conductivité thermique peut être estimée aux temps longs).
- Le système peut être symétrique ou asymétrique avec dans le cas extrême d'un côté un seul échantillon, dont la face non chauffée est soit isolée (bicouche) soit en condition semi-infinie (monocouche) et de l'autre un matériau isolant dont les propriétés sont connues.
- Une, deux ou plusieurs mesures de températures peuvent être réalisées.

II.5.2.2 Estimation de l'effusivité thermique

La température $T_1(t)$ peut s'écrire en transfert unidirectionnel pour un milieu semi-infini aux temps longs :

$$T_1(t) = \frac{\Phi}{2SE\sqrt{\pi}}\sqrt{t} + Cte \qquad \text{(II.10)}$$

L'identification de la partie linéaire de la température $T_1(\sqrt{t})$ (Figure II.10) à l'équation (II.10) permet la déduction de l'effusivité thermique E de l'échantillon en fonction de la densité de flux pénétrant dans celui-ci ($\Phi/2S$ pour un montage symétrique) et de la pente α :

$$E = \frac{\Phi}{2S\sqrt{\pi\alpha}} \tag{II.11}$$

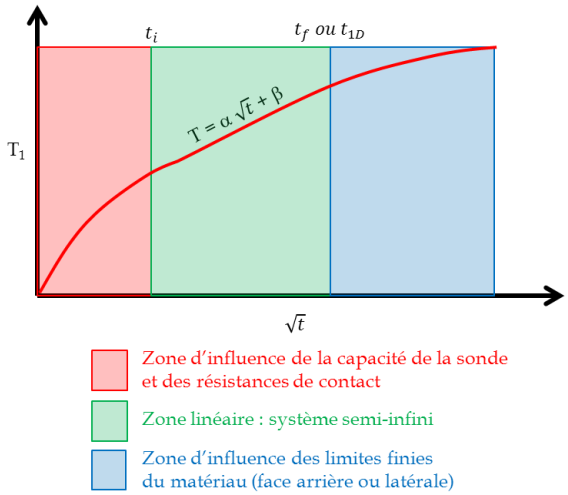


Figure II.10 : Illustration des limites de la zone linéaire de la température du plan chaud semi-infini.

II.5.2.3 Estimation de la capacité calorifique volumique

Dans le cas où la surface non chauffée de l'échantillon est soumise à une condition de conservation du flux avec une couche isolante, la capacité calorifique peut être atteinte de manière asymptotique. En effet, une fois la limite de l'épaisseur de l'échantillon atteinte par la chaleur en face arrière et si les effets des pertes latérales restent négligeables pendant un temps suffisamment long, il est possible de démontrer que l'évolution de la température aux temps longs est linéaire en fonction du temps et que la valeur de la capacité calorifique volumique ρc est égale à la pente de la droite (Figure II.11) [29].

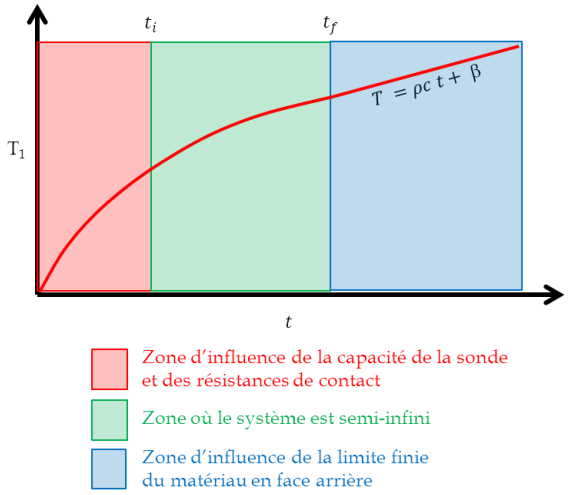


Figure II.11 : Illustration de la zone linéaire de la température du plan chaud isolé.

II.5.2.4 Estimation de la conductivité thermique

Par ailleurs, si la surface non chauffée de l'échantillon est soumise à une condition de type température imposée (par un bloc conducteur isotherme), l'exploitation de la courbe de température du plan chaud en régime permanent peut être exploitée pour estimer la conductivité thermique (Figure II.12). La conductivité thermique s'exprime par un modèle de résistance thermique :

$$\lambda = \frac{\Phi e}{S\Delta T}$$

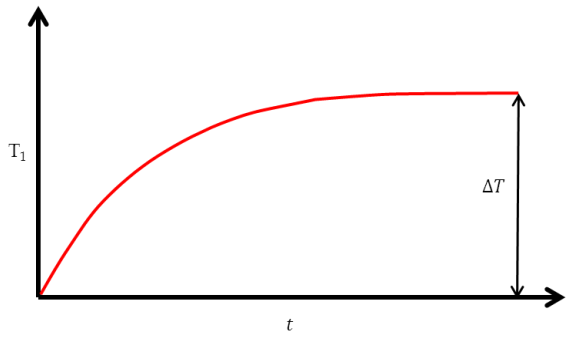


Figure II.12 : Illustration du régime permanent du plan chaud à température imposée.

Des modèles plus complets permettent de tenir compte des résistances de contact, de la capacité de l'élément chauffant, et donc de pouvoir estimer la conductivité thermique et la capacité calorifique volumique. A ce propos, une méthode de plan chaud centré avec la température de la face non chauffée maintenue constante et un modèle transitoire complet permettant d'estimer à la fois la conductivité thermique et la capacité calorifique volumique a été développée dans le cadre de cette étude et sera détaillée dans le chapitre IV de ce mémoire.

II.5.2.5 Avantages et inconvénients

En conclusion, la méthode du plan chaud est également rapide et très simple à mettre en œuvre. Les principales sources d'imprécision sont dues d'une part à l'hétérogénéité de la sonde chauffante plane, généralement constituée d'un circuit métallique dont le chemin s'apparente à un « serpentin » au sein d'un plastique isolant de faible épaisseur, ce qui engendre une incertitude sur la connaissance de la surface efficace de chauffage et requiert un étalonnage par une mesure sur un matériau connu.

D'autre part, la surface latérale de la sonde est soumise aux échanges avec le milieu ambiant ce qui implique des pertes suivant deux directions $(\vec{x})$ et $(\vec{y})$ et impose que les échantillons soient de grande surface afin de limiter l'influence de ces pertes au centre du plan dans le cas de matériaux très isolants. Ces contraintes de taille rendent donc cette méthode difficilement applicable aux aérogels de faible poids moléculaire sus-relatés.

II.5.3 Le ruban chaud

II.5.3.1 Principe

La méthode du ruban chaud [30],[31],[32],[33] est une généralisation de la méthode du plan chaud, en considérant une source de chaleur dont une des dimensions est inférieure à la dimension de l'échantillon à caractériser comme le montre la Figure II.13.

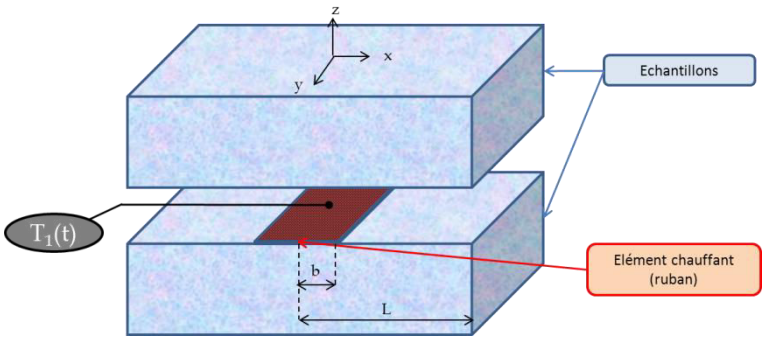


Figure II.13 : Schéma de principe de la méthode du ruban chaud.

Le choix du rapport entre la demi-longueur de l'échantillon L et la demi-largeur du ruban chaud b est déterminant. Il est remarquable que si $b \to L$, le système tend vers le plan chaud et si $b \ll L$, le système tend vers le fil chaud. Le principe de la méthode du ruban chaud est justement de se placer dans des conditions telles que le compromis entre ces deux extrêmes permette de bénéficier des avantages des deux méthodes précédemment citées. Ainsi, dans l'hypothèse d'un milieu semi-infini, pendant un temps t_{1D}, le transfert thermique au centre du ruban est unidirectionnel comme dans le cas du plan chaud (Figure II.10), et au-delà, le transfert est bidirectionnel et tend vers un transfert radial aux temps longs.

II.5.3.2 Estimation des propriétés thermiques

En première approximation, l'effusivité thermique peut être obtenue par inversion du modèle asymptotique simplifié de l'équation (II.11) (plan chaud) à condition que le temps t_{1D} le permette. La conductivité thermique quant à elle peut être approchée par le modèle asymptotique simplifié de l'équation (II.9) (fil chaud) à condition que le temps t_f le permette. Dans la pratique, l'obtention précise de ces deux paramètres de cette façon est difficile, aussi il est bien souvent envisagé d'utiliser la valeur la plus fiable (l'effusivité) comme paramètre connu et d'identifier l'autre (la conductivité) par minimisation des écarts quadratiques entre la température $T_1(t)$ mesurée et la même température calculée via un modèle complet.

II.5.3.3 Avantages et inconvénients

Les avantages et inconvénients du ruban chaud sont analogues à ceux du fil chaud et du plan chaud. Cependant, il apporte une valeur ajoutée à ces dernières, celle de permettre une caractérisation complète du matériau. De plus, la combinaison de mesures par plan chaud et par ruban chaud s'avère utile à la caractérisation de matériaux anisotropes. En effet, il est possible d'estimer séparément la conductivité thermique dans la direction normale au plan du ruban $(\vec{z})$ et la conductivité thermique dans le plan parallèle au ruban $(\vec{x}, \vec{y})$ et tout comme le fil chaud, une rotation de 90° du ruban permet de distinguer la conductivité thermique dans la direction $(\vec{x})$ de celle suivant $(\vec{y})$.

Pour l'étude des aérogels de faible poids moléculaire l'applicabilité de cette méthode est difficile pour les mêmes raisons que pour les deux méthodes précédentes et notamment la taille d'échantillons requise.

II.5.4 Le hot disc

II.5.4.1 Principe

Dans la méthode du hot disc [34],[35],[36], l'élément chauffant est une sonde électrique plane de forme circulaire et de petit diamètre. Celle-ci est insérée entre les surfaces de deux échantillons du même matériau à caractériser ou entre l'échantillon à caractériser et un autre matériau connu (Figure II.14). Les dimensions des échantillons doivent être suffisamment grandes devant celles du disque pour que l'hypothèse du milieu semi-infini soit valable. Le système qui est à l'équilibre thermique avec le milieu ambiant est soumis à l'instant initial à un flux de chaleur de puissance Φ sous la forme d'un échelon.

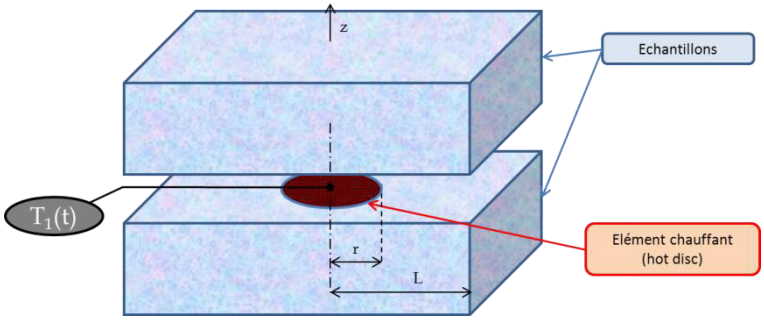


Figure II.14 : Schéma de principe de la méthode du hot disc.

II.5.4.2 Estimation des propriétés thermiques

La conséquence de la résistance électrique est que la température ainsi obtenue est une moyenne le long du circuit métallique parcourant la sonde en forme de spirale, cette température moyenne peut faire l'objet d'une modélisation négligeant la résistance de contact et et l'inertie de la sonde :

$$T_1(t) = T_\infty + \frac{\Phi}{\pi^{3/2} r \lambda} D(\tau) \qquad \text{(II.12)}$$

Avec $\tau = \sqrt{\frac{at}{r^2}}$ et $D(\tau)$ est une fonction sans dimension qui peut s'écrire si la distance entre les spires tend vers 0 :

$$D(\tau) = \int_0^\tau \int_0^1 \int_0^1 \frac{1}{\sigma^2} e^{\left(-\frac{u^2+v^2}{4\sigma^2}\right)} I_0\left(\frac{uv}{2\sigma^2}\right) d\sigma du dv \qquad \text{(II.13)}$$

La diffusivité thermique a ainsi que la conductivité thermique λ sont les paramètres inconnus de ce modèle, un processus itératif d'inversion par principe des moindres carrés non-linéaires permet d'estimer ces deux valeurs.

II.5.4.3 Avantages et inconvénients

L'originalité de cette méthode tient dans le fait que la mesure de la température $T_1(t)$ s'effectue par mesure de la résistance électrique du circuit parcourant la sonde, de ce fait, le circuit d'alimentation en énergie sert également de circuit de mesure. L'avantage par rapport au fil chaud ou au plan chaud est qu'aucune partie de l'élément chauffant n'est soumise aux effets de bords dus aux pertes latérales car celui-ci se trouve entièrement au cœur du matériau.

Cependant, étant donné les petites dimensions du hot disc, la connexion filaire servant à alimenter celui-ci en énergie peut être génératrice de perturbations et introduire un biais dans la modélisation de sa température. Ce biais ne pouvant qu'être accentué dans le cas de matériaux très isolants tels que les aérogels et d'autant plus qu'un faible diamètre du hot disc devrait être envisagé pour ces matériaux.

II.5.5 La méthode flash

II.5.5.1 Principe

La très populaire méthode flash [37],[38],[39],[40] repose sur l'interprétation de la réponse aux temps courts d'un échantillon soumis à un flux de chaleur quasi-impulsionnel comme le montre la Figure II.15.

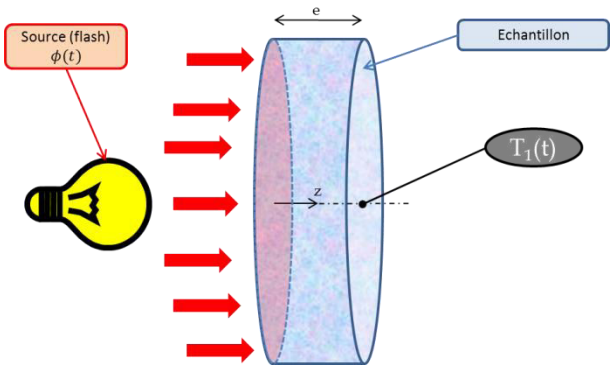


Figure II.15 : Schéma de principe de la méthode flash.

L'échantillon généralement de forme cylindrique est à l'équilibre thermique avec le milieu ambiant à l'instant initial lorsqu'un flux de chaleur bref et intense ressemblant à un flash lui est imposé sur une de ses faces circulaires. Un tube à éclat ou un laser sont des solutions permettant de générer ce flash.

Bien qu'existent des méthodes de « flash face avant » ou de flash à deux températures, le principe du « flash face arrière » est plus couramment utilisé. L'évolution temporelle de la température de l'échantillon $T_1(t)$ localisée au centre de la face opposée au flash est enregistrée soit par contact avec des thermocouples, soit sans contact avec un détecteur infrarouge. Cette dernière solution est préférée dans le cas de matériaux très diffusifs pour lesquels le temps de réponse d'un thermocouple n'est plus négligeable devant le temps caractéristique de la variation de température mesurée. La mesure par thermocouple est toutefois très bien adaptée à des matériaux isolants à moyennement isolants, denses et non poreux.

La caractérisation par cette méthode repose sur les deux hypothèses suivantes.

- Le flux incident est uniforme et absorbé uniquement sur la surface de l'échantillon, ce qui exclut du champ d'application les matériaux très poreux ou faiblement denses pour lesquels seule une partie du flux est absorbée en surface, le reste étant absorbé plus profondément dans le matériau. Ce problème est néanmoins contournable en apposant une couche mince d'un matériau conducteur sur la face avant.
- Les pertes thermiques par convection et rayonnement sont identiques sur toutes les faces de l'échantillon. De ce fait, La caractérisation de matériaux super-isolants devient difficile car l'écart de température entre la surface chauffée et la surface non chauffée augmente d'autant plus que le matériau est isolant, ce qui risque de rendre les coefficients d'échange associés significativement différents.

II.5.5.2 Estimation des propriétés thermiques

Plusieurs méthodes d'identification de la diffusivité existent, à titre d'exemple, la méthode la plus simple est celle de Parker [37] qui permet d'écrire dans le cas où les pertes sont négligées et où le flash est une impulsion de type dirac :

$$a = \frac{1{,}38e^2}{\pi^2 t_{1/2}} \tag{II.14}$$

Dans cette équation, $t_{1/2}$ est le temps pour lequel la température $T_1(t)$ atteint la moitié de sa valeur maximale (Figure II.16). La méthode des temps partiels [38] prend en compte les pertes en prenant non plus un point sur le thermogramme mais trois points de plus correspondants au temps partiels $t_{1/3}, t_{2/3}$ et $t_{5/6}$ respectivement les temps pour lesquels la température $T_1(t)$ atteint $1/3$, $2/3$ et $5/6$ de sa température maximale (Figure II.16). Trois valeurs de diffusivités sont déduites et moyennées :

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}}\left(1{,}131 - 1{,}222\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}}\right) \tag{II.15}$$

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}}\left(0{,}954 - 1{,}581\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0{,}558\left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}}\right)^2\right) \tag{II.16}$$

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}}\left(0{,}818 - 1{,}708\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 0{,}885\left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}}\right)^2\right) \tag{II.17}$$

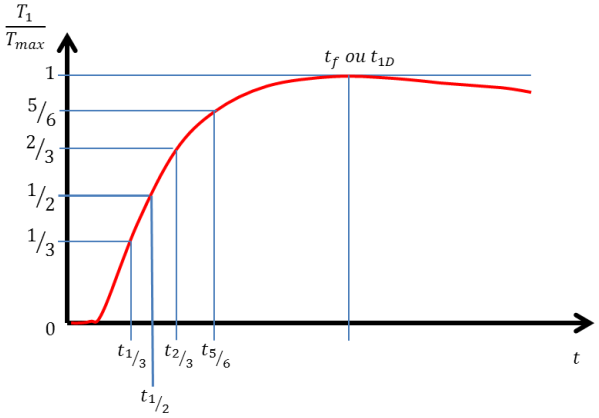


Figure II.16 : Illustration des temps caractéristiques de la méthode de Parker et la méthode des temps partiels.

La méthode des moments temporels [39] augmente encore la précision en prenant en compte un grand nombre de points du thermogramme mais est toujours sensible à la valeur de la température maximale T_{max}. La conséquence est que l'incertitude sur l'ensemble des points du thermogramme normalisé est assujettie à l'incertitude sur cet unique point.

Une autre solution consiste à modéliser la température de la face arrière en tenant compte des pertes en face avant et en face arrière en les incluant dans un seul coefficient d'échange h et à y appliquer un algorithme de minimisation des écarts quadratiques entre le thermogramme simulé et le thermogramme mesuré. La température $T_1(t)$peut se modéliser sous la forme :

$$T_1(t) = T_\infty + \frac{2Q}{\rho ce}\sum_{n=1}^{n=+\infty}\frac{\alpha_n\cos\alpha_n + Bi\sin\alpha_n}{\alpha_n + \frac{Bi}{\alpha_n}(Bi+2)}e^{-\tau\alpha_n^2 t} \qquad \text{(II.18)}$$

Dans cette équation, $Bi = \frac{he}{\lambda}$ est le nombre de Biot, $\tau = \frac{a}{e^2}$ est le temps caractéristique du système et α_n sont les solutions de l'équation transcendante $\tan\alpha = \frac{2Bi\alpha}{\alpha^2 - Bi^2}$. Les trois paramètres inconnus de ce modèle sont finalement $\frac{Q}{\rho ce}$, Bi, et τ.

II.5.5.3 Avantages et inconvénients

La méthode flash s'adapte parfaitement aux matériaux conducteurs et aux isolants lourds. Les très bons isolants légers sont les seuls matériaux qui résistent aux méthodes flash. Les causes sont d'abord l'hypothèse d'absorption surfacique du flux qui devient fausse pour les matériaux hautement poreux, ensuite, la mesure de température de surface n'est pas possible par des méthodes optiques pour les mêmes raisons, de même que la mesure par thermocouple devient également imprécise. Enfin, l'hypothèse d'égalité des coefficients d'échange entre la face avant et la face arrière est contestable pour un matériau très isolant voire super-isolant et la séparation de ces coefficients dans le modèle conduit généralement à des corrélations avec les propriétés thermiques.

II.6 Autres méthodes

II.6.1 Les méthodes en régime périodique

II.6.1.1 Principe

Les méthodes en régime périodique sont rarement utilisées pour la caractérisation des matériaux isolants en dehors des couches minces. Cependant, une méthode adaptée à ces matériaux a été développée par Boudenne et al. [41] et est présentée ici.

L'échantillon à mesurer est intercalé entre deux épaisseurs d'un matériau très conducteur (Figure II.17). Sur l'un des deux blocs, qualifié de « face avant », est plaqué un élément chauffant plan dont la variation de tension est de forme sinusoïdale et peut être composé d'un ou plusieurs harmoniques. L'autre bloc, la « face arrière », est soumis à l'influence du milieu ambiant.

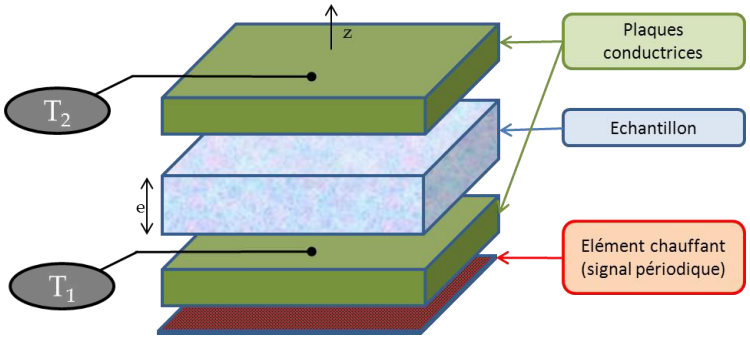


Figure II.17 : Schéma de principe d'une méthode en régime périodique.

Les températures $T_1(t)$ et $T_2(t)$ des blocs sont enregistrées au cours du temps. Selon les cas de figure, notamment les dimensions des différents éléments, les blocs peuvent être soit considérés comme des capacités pures soit faire l'objet d'une modélisation complète, la position des points de mesure sur ou à l'intérieur de ceux-ci prend alors de l'importance.

Une mesure consiste donc à relever le signal d'excitation en température en face avant $T_1(t)$ et le signal de la réponse en face arrière $T_2(t)$ en fonction de la pulsation. De ces deux mesures sont déduits le gain et la phase associés à cette pulsation. Ainsi, en balayant sur une large gamme de pulsations, la fonction de transfert expérimentale H_{exp} du système est mesurée.

II.6.1.2 Estimation des propriétés thermiques

La méthode décrite ici propose d'identifier non pas une réponse thermique théorique à une réponse thermique expérimentale mais une fonction de transfert théorique à une fonction de transfert expérimentale. Cette fonction caractérise le matériau et dépend de sa conductivité thermique et de sa diffusivité thermique. Ainsi, le formalisme des quadripôles permet d'écrire dans le domaine fréquentiel les températures des deux blocs conducteurs θ_1 et θ_2 qui sont les transformées intégrales de $T_1(t)$ et $T_2(t)$ et de formuler l'expression de la fonction de transfert du système entre les deux points de mesure :

$$H = \frac{\theta_2}{\theta_1} \tag{II.19}$$

Finalement, une minimisation des écarts quadratiques entre la partie réelle de la fonction de transfert théorique $Re(H)$ et celle de la fonction de transfert expérimentale $Re(H_{exp})$ puis entre les parties imaginaires $Im(H)$ et $Im(H_{exp})$ de ces deux fonctions permet d'estimer les propriétés thermiques inconnues de l'échantillon. Ces deux minimisations peuvent s'effectuer simultanément ou séparément si les sensibilités le permettent.

II.6.1.3 Avantages et inconvénients

Cette méthode simple à mettre en œuvre s'adapte aux matériaux isolants, et offre de bons résultats pour des faibles épaisseurs d'échantillons ($< 1\,mm$). De plus, elle repose uniquement sur la mesure de température et n'est pas influencée par des hypothèses sur la forme spatiale du flux. Dans le cas de matériaux très peu denses, la méthode présente également l'avantage de ne pas requérir de mesure de température à la surface de l'échantillon. Au rang des inconvénients, la durée des mesures peut être citée, en effet, l'attente d'un régime périodique établi peut être longue et le balayage en fréquence également pour obtenir une bonne précision sur la fonction de transfert. Par ailleurs, les pertes latérales ne sont pas prises en compte par la méthode telle qu'elle est décrite.

Cette méthode présente des similitudes avec la méthode du tri-couche qui sera présentée au chapitre III, notamment dans la façon de représenter le système par sa fonction de transfert entre deux températures, en revanche, le régime temporel diffère.

II.6.2 Les méthodes calorimétriques

II.6.2.1 Principe

La calorimétrie [42] est la mesure des quantités d'énergie et est à ce titre utilisée dans de nombreuses autres applications telles que la mesure de chaleur latente, de chaleur de combustion, ou encore de température de transition vitreuse ou de cristallisation. La capacité calorifique à pression constante C_p d'un matériau est une grandeur homogène à une quantité d'énergie et peut donc être mesurée par méthode calorimétrique. Le principe (Figure II.18) est de mesurer la quantité d'énergie à apporter à un échantillon de masse m pour élever sa température d'une valeur ΔT_1.

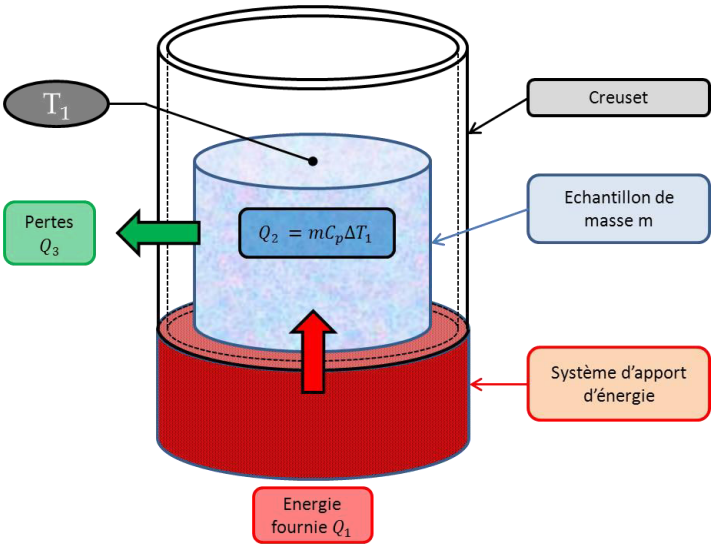


Figure II.18 : Schéma de principe d'une mesure de capacité calorifique.

L'apport d'énergie peut s'opérer soit de façon thermique en mettant en contact l'échantillon avec un matériau connu de température différente soit de façon électrique. Dans ce dernier cas, le système d'apport de l'énergie est régulé de façon à ce que la température de l'échantillon passe d'un état initial $T_{1,init}$ en régime permanent à un état final $T_{1,final}$ également en régime permanent. La connaissance de l'énergie fournie par le calorimètre permet de déduire la capacité calorifique C_p de l'échantillon. La principale difficulté réside dans la prise en compte des pertes, en effet toute l'énergie dissipée par le système ne sert pas qu'à l'élévation de la température de l'échantillon. Pour ce faire, plusieurs solutions existent :

- Le calorimètre adiabatique : les pertes sont considérées comme nulles, soit par régulation de la température dans l'environnement immédiat du système à une valeur égale à celle du système, soit par isolation de celui-ci.
- Le calorimètre différentiel à balayage (D.S.C.): les pertes sont mesurées en parallèle et dans les mêmes conditions par l'intermédiaire d'un système similaire sans échantillon.

Il est à noter qu'en général, ce n'est pas la température de l'échantillon qui est mesurée mais celle du récipient ou du milieu ambiant au sein du récipient, il convient donc de faire un « blanc », une mesure sans échantillon afin de soustraire l'effet de l'inertie du récipient et de l'air à celui de l'échantillon.

II.6.2.2 Estimation de la capacité calorifique

La mesure de la puissance fournie par le calorimètre en fonction du temps et la connaissance des pertes, conduit par un simple calcul d'intégration numérique à la valeur de l'énergie absorbée par l'échantillon. En parallèle, la mesure de la température permet de juger de l'état de stabilité du système en condition initiale et en condition finale (Figure II.19).

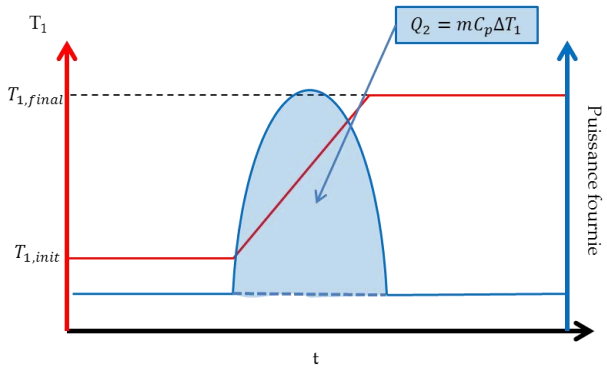


Figure II.19 : Illustration du calcul de l'énergie absorbée par l'échantillon lors d'une mesure de calorimétrie.

La capacité calorifique du matériau s'écrit finalement :

$$C_p = \frac{Q_2}{m\Delta T_1} \tag{II.20}$$

Il est intéressant de remarquer que cette propriété est une grandeur massique, sa mesure ne dépend pas de la géométrie et du volume de l'échantillon. En conséquence, il est nécessaire d'avoir une masse d'échantillon suffisante dans un volume réduit pour que la mesure soit précise. Pour des matériaux très peu denses comme des aérogels, il convient de compacter l'échantillon pour augmenter la masse utile.

II.7 Conclusion

Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre ont fait leurs preuves et sont largement utilisées en caractérisation thermique. Chacune possède ses propres avantages et ses propres limites rendant de ce fait le choix de l'une ou l'autre étroitement lié aux conditions posées par le matériau à caractériser. En résumé, dans le cas de matériaux tels que des aérogels de faible poids moléculaires et très isolants, une attention a été portée à certaines limites.

- Les méthodes en régime permanent nécessitent des tailles d'échantillon relativement grandes pour être insensibles aux pertes latérales, qui par ailleurs seraient complètement corrélées donc indiscernables de la conductivité thermique.
- Les méthodes à sonde faisant l'hypothèse d'un milieu semi-infini comme le plan chaud, le fil chaud, le ruban chaud ou le hot disc sont difficilement applicables. D'une part un matériau très isolant implique une prise en compte très difficile des transferts dans les sondes. Celles-ci sont hétérogènes et plus conductrices que l'échantillon, impliquant une influence accrue des pertes et rendant inapplicables des modèles simples. D'autre part, dans le cas d'un matériau très peu dense, la capacité calorifique volumique de la sonde n'est plus négligeable devant celle du matériau, elles risquent donc de se révéler corrélées entre elles.
- La mesure de température en surface d'un matériau très léger est imprécise et l'hypothèse d'un flux incident absorbé en surface étant fausse dans le cas de la

méthode flash, cette dernière n'est pas adaptée à un système monocouche. Par ailleurs, sa modélisation même dans le cas d'un système tri-couche implique des corrélations entre le flux incident, les pertes et la conductivité thermique.

La solution du système tri-couche semble être techniquement nécessaire, cependant, une nouvelle approche doit être envisagée en termes de modélisation. La méthode du tri-couche présentée ci-après permet d'exploiter cette géométrie et offre des possibilités de modélisation permettant entre autres de supprimer toute influence de la capacité du système de chauffage, de décorréler les pertes des propriétés thermiques, de ne pas requérir la connaissance du flux et de travailler sur des échantillons de petite taille.

L'analyse de chacune des méthodes courantes proposée ici a permis de mettre en évidence de façon qualitative certains points durs concernant leur application aux aérogels très isolants et très légers dont cette étude vise la caractérisation. Cependant, chacune d'entre elle reste perfectible et fait toujours l'objet de développements.

Chapitre III
La méthode du tri-couche

III.1 Introduction

La caractérisation thermique de matériaux très isolants et très légers requiert une méthode qui permette d'une part d'effectuer des mesures de températures de surface fiables et d'autre part de pouvoir réaliser des expériences sur des échantillons de taille réduite. Le principe du tri-couche [43] consiste à intercaler l'échantillon étudié entre deux plaques métalliques de faible épaisseur, de ce fait, la mesure de la température à la surface de celles-ci devient relativement aisée par le biais de thermocouples.

Dans cette partie, il sera question d'établir un modèle thermocinétique capable de prédire la réponse thermique d'un système tri-couche soumis à un flux de chaleur en régime transitoire. Par la suite, une étude de sensibilité sera nécessaire à la compréhension de chacun des paramètres influant sur la réponse du système et à l'établissement du modèle inverse. Ce modèle sera ensuite validé par le biais d'expériences numériques réalisées via le logiciel de simulation par éléments finis COMSOL.

III.2 Principe de la méthode du tri-couche

Le système tri-couche à modéliser est représenté sur la Figure III.1. L'échantillon isolant à caractériser est de forme cylindrique et inséré entre deux disques métalliques identiques et de même rayon que l'échantillon, ici les disques sont en laiton. Les avantages que procure l'insertion de ces couches dans le système sont nombreux. Tout d'abord, ils ont une conductivité thermique très élevée, ce qui leur permet d'avoir une température uniforme en tout point et par conséquent, le flux de chaleur transmis à l'échantillon par contact est lui aussi uniforme. Ensuite, étant isothermes et métalliques, la mesure de leur température par thermocouple est aisée, fiable et ne dépend pas de la position du point de contact. Notons également que les surfaces métalliques sont en général beaucoup moins émissives que la surface d'un isolant et permettent donc de réduire les éventuels transferts radiatifs au sein du matériau ainsi que les pertes par rayonnement avec le milieu ambiant. Enfin, les plaques apportent un confort pratique car elles donnent de la rigidité au système et permettent un meilleur maintien de l'échantillon pendant l'expérimentation dans le cas de matériaux fragiles ou très souples.

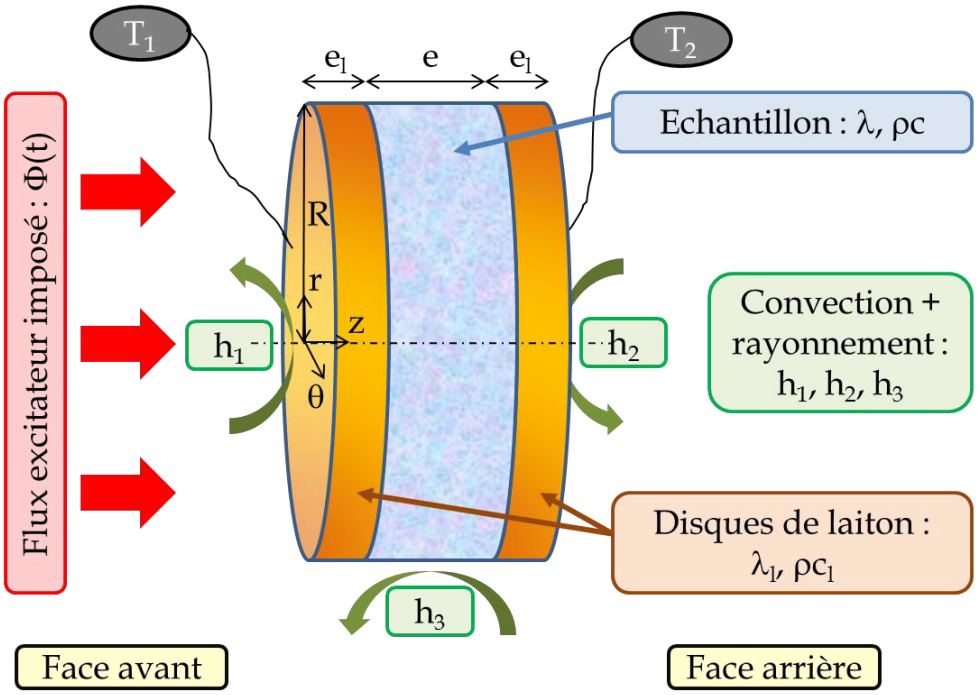


Figure III.1 : schéma de principe du système tri-couche

Le système est à l'équilibre thermique avec le milieu ambiant avant l'instant initial, soit $T(r,z,t \leq 0) = T_\infty$. A l'instant $t = 0$, celui-ci est soumis à un flux de chaleur excitateur $\Phi(t)$ dont la forme temporelle sera assimilée à un créneau de densité surfacique constante Φ/S pendant un temps de chauffage t_c. Ce flux sera considéré comme étant spatialement uniforme sur toute la surface réceptrice, la plaque de laiton située du côté que l'on qualifiera de « face avant » par opposition à la « face arrière », qui sera la face non chauffée du système. L'échantillon et les plaques sont soumis à la convection naturelle et aux échanges radiatifs avec le milieu ambiant. Les coefficients de pertes h_1, h_2 et h_3 associés respectivement à la face avant, la face arrière et la surface latérale ne sont pas forcément égaux, car ils dépendent de la disposition du système par rapport à la gravité (pour la convection naturelle) et de la nature des surfaces (pour le rayonnement). Les transferts de chaleur par diffusion s'effectuent donc de la plaque avant vers la plaque arrière au travers de l'échantillon à caractériser. Les deux mesures de température pertinentes du système $T_1(t)$ et $T_2(t)$ peuvent permettre d'estimer les propriétés supposées inconnues de l'échantillon : sa conductivité thermique λ et sa capacité calorifique volumique ρc.

III.3 Modélisation du système tri-couche

III.3.1 Hypothèses

Pour garantir l'existence d'une solution analytique simple au problème de la modélisation du système tri-couche, un certain nombre d'hypothèses sont formulées :

- L'échantillon et les disques de laiton sont parfaitement cylindriques et de même rayon, les transferts thermiques sont à symétrie cylindrique : $T(r,z,\theta,t) = T(r,z,t)$.

- L'échantillon est considéré thermiquement isotrope et macroscopiquement homogène.
- Les résistances de contact entre l'échantillon et les disques de laiton sont négligées devant la résistance thermique de l'échantillon qui est par définition très élevée.
- Les disques de laiton sont isothermes car leur conductivité thermique est très élevée (≈ 100 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et leur épaisseur suffisamment faible.
- Les transferts radiatifs au sein du matériau sont négligeables, le matériau est optiquement épais et les surfaces émettrices sont peu émissives.
- Les échanges entre le milieu ambiant et les surfaces avant, arrière et latérales sont représentés respectivement par les coefficients d'échange h_1, h_2 et h_3 pour lesquels les pertes convectives et radiatives ne sont pas distinguées.
- Le système est à l'équilibre thermique à l'instant initial.

III.3.2 Modélisation en transfert unidirectionnel

III.3.2.1 Modélisation quadripolaire du système monocouche

Dans un premier temps, nous nous proposons de modéliser la réponse du système tri-couche, c'est-à-dire les températures de surface des faces avant et arrière dans le cas d'un transfert thermique unidirectionnel. Ceci revient à supposer que le flux surfacique incident en face avant est uniforme et que les pertes thermiques à travers la surface latérale sont nulles ($h_3 = 0$). Afin de résoudre ce problème, le cas de l'échantillon seul est d'abord considéré (Figure III.2).

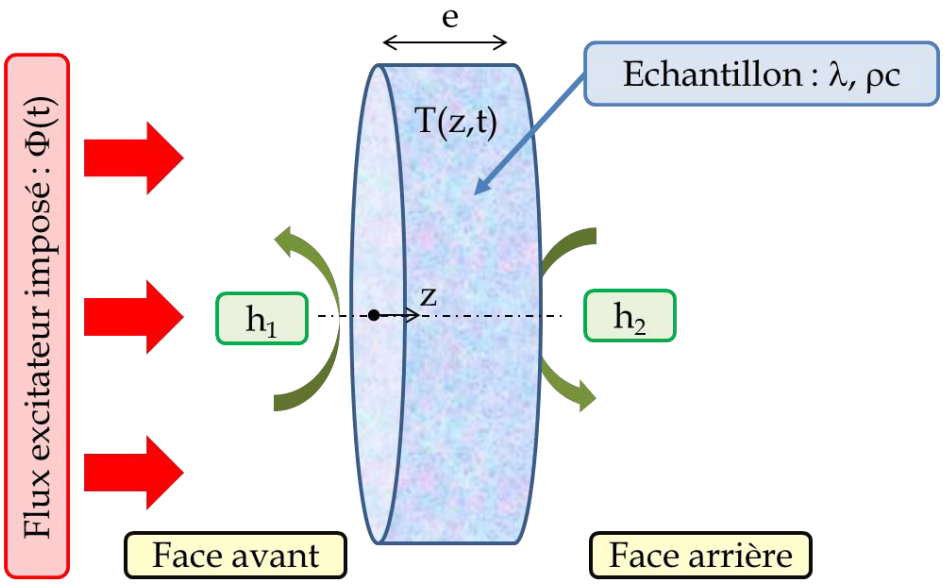


Figure III.2 : Schéma de principe du cas monocouche.

Le système d'équations aux dérivées partielles à résoudre se compose de l'équation de conservation de l'énergie appliquée à l'échantillon, des conditions aux limites en $z = 0$ et $z = e$ ainsi que de la condition initiale pour $t = 0$:

$$\rho c_i \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \lambda_i \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} \tag{III.1}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(z,t)}{\partial z}\bigg|_{z=0} = -h_1(T(0,t) - T_\infty) + \Phi(t) \tag{III.2}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(z,t)}{\partial z}\bigg|_{z=e} = h_2(T(e,t) - T_\infty) \tag{III.3}$$

$$T(z,0) = T_\infty \tag{III.4}$$

Afin de s'affranchir de la dérivée temporelle, il est commun de réécrire le problème en effectuant une transformée intégrale. La transformée de Laplace monolatérale d'une fonction $f(t)$ se définit comme :

$$L[f(t)] = \int_0^{+\infty} e^{-pt} f(t) dt \tag{III.5}$$

Le changement de variable suivant est effectué :

$$\theta(z,p) = L[T(z,t) - T_\infty] \tag{III.6}$$

Le système d'équations (III.1) à (III.4) se réécrit alors dans le domaine de Laplace :

$$\rho c_i p\theta(z,p) = \lambda_i \frac{\partial^2 \theta(z,p)}{\partial z^2} \tag{III.7}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial \theta(z,p)}{\partial z}\bigg|_{z=0} = -h_1 \theta(0,\mathrm{p}) + \phi(p) \tag{III.8}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial \theta(z,p)}{\partial z}\bigg|_{z=\mathrm{e}} = -h_2 \theta(\mathrm{e},\mathrm{p}) \tag{III.9}$$

La solution générale de ce système d'équations aux dérivées partielles est de la forme :

$$\theta(z,p) = K1\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}z\right) + K2\cosh\left(\frac{p}{a_i}z\right) \text{ avec } a_i = \frac{\lambda_i}{\rho c_i} \tag{III.10}$$

Le respect des conditions aux limites (III.8) et (III.9) imposent :

$$K2 = \theta(0,p) \tag{III.11}$$

$$K1 = \frac{\theta(e,p) - \theta(0,p)\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}{\sinh\sqrt{\frac{p}{a_i}}e} \tag{III.12}$$

La température en tout point de l'échantillon monocouche dans le domaine de Laplace et dans le cas d'un transfert unidirectionnel s'écrit :

$$\theta(z,p) = \frac{\theta(e,p) - \theta(0,p)\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}z\right) + \theta(0,p)\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}z\right) \tag{III.13}$$

La représentation quadripolaire [44] consiste à modéliser une couche sous la forme d'une relation matricielle entre les grandeurs thermiques en entrée et les grandeurs thermiques en sortie de celle-ci. Dans le cas étudié, l'entrée peut être considérée comme la surface chauffée de l'échantillon ($z = 0$) et la sortie comme la surface non chauffée ($z = e$). Ainsi, la relation matricielle générale reliant les températures de ces surfaces et le flux les traversant est la suivante :

$$\begin{bmatrix}\theta(0,p)\\ \phi(0,p)\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}A_i & B_i\\ C_i & D_i\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}\theta(e,p)\\ \phi(e,p)\end{bmatrix} \tag{III.14}$$

Sachant que $\phi(0,p) = -\lambda_i \frac{\partial\theta(z,p)}{\partial z}\Big|_{z=0}$ et $\phi(e,p) = -\lambda_i \frac{\partial\theta(z,p)}{\partial z}\Big|_{z=e}$ les flux s'expriment comme :

$$\phi(0,p) = -\lambda_i\left(\frac{\theta(e,p) - \theta(0,p)\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}\right)\sqrt{\frac{p}{a_i}} \tag{III.15}$$

$$\phi(\mathrm{e},p) = -\lambda_i \left(\frac{\theta(e,p) - \theta(0,p)\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)} \sqrt{\frac{p}{a_i}} \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right) + \theta(0,p)\sqrt{\frac{p}{a_i}} \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right) \right) \tag{III.16}$$

De ces dernières expressions viennent $\theta(0,p)$ et $\phi(0,p)$:

$$\theta(0,p) = \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)\theta(e,p) + \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}{\lambda_i\sqrt{\frac{p}{a_i}}}\phi(e,p) \tag{III.17}$$

$$\phi(0,p) = \lambda_i\sqrt{\frac{p}{a_i}}\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)\theta(e,p) + \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)\phi(e,p) \tag{III.18}$$

Les coefficients de la matrice représentative du système monocouche de l'équation (III.14) en découlent, ils ne dépendent que de l'épaisseur de la couche et de ses propriétés thermiques :

$$A_i = D_i = \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right) \tag{III.19}$$

$$B_i = \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}e\right)}{\lambda_i\sqrt{\frac{p}{a_i}}} \tag{III.20}$$

$$C_i = \lambda_i\sqrt{\frac{p}{a_i}}\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{a_i}}\right) \tag{III.21}$$

III.3.2.2 Modélisation quadripolaire du système multicouches

L'avantage de la représentation quadripolaire est la possibilité de mettre en cascade plusieurs quadripôles représentant chacun une couche du système. Ainsi, la représentation citée précédemment s'applique aussi bien pour la couche « échantillon » que pour les deux couches métalliques extérieures. Le quadripôle associé à l'empilement des trois couches se présente donc comme :

$$\begin{bmatrix}\theta_1(p)\\ \phi_1(p)\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}A_l & B_l\\ C_l & D_l\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}A_i & B_i\\ C_i & D_i\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}A_l & B_l\\ C_l & D_l\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}\theta_2\\ \phi_2\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}A & B\\ C & D\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}\theta_2(p)\\ \phi_2(p)\end{bmatrix} \quad \text{(III.22)}$$

La prise en compte des conditions d'échange sur les faces avant et arrière s'effectue en introduisant les quadripôles associés, la représentation quadripolaire du système tri-couche complet est donnée par la relation suivante :

$$\begin{bmatrix}\theta_1(p)\\ \phi(p)\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1 & 0\\ h_1 & 1\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}A & B\\ C & D\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}1 & 0\\ h_2 & 1\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}\theta_2(p)\\ 0\end{bmatrix} \quad \text{(III.23)}$$

Les expressions des températures en face avant et arrière dans le domaine de Laplace en sont finalement déduites :

$$\theta_1(p) = \frac{(A + Bh_2)}{A(h_1 + h_2) + Bh_1h_2 + C}\,\phi(p) \quad \text{(III.24)}$$

$$\theta_2(p) = \frac{1}{A(h_1 + h_2) + Bh_1h_2 + C}\,\phi(p) \quad \text{(III.25)}$$

III.3.3 Modélisation en transfert bidirectionnel

III.3.3.1 Modélisation d'un système monocouche

Dans cette partie, les échanges convecto-radiatifs entre la surface latérale et le milieu ambiant sont considérés. Le modèle de transfert thermique dans le matériau s'exprime donc en fonction de deux coordonnées spatiales z et r puisque l'hypothèse de symétrie cylindrique est toujours valable. De la même façon que pour le modèle unidirectionnel, le système d'équations aux dérivées partielles à résoudre se compose de l'équation de conservation de l'énergie exprimée en coordonnées cylindriques, de ses conditions aux limites et de sa condition initiale :

$$\frac{1}{a_i}\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial z^2} \quad \text{(III.26)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z}\bigg|_{z=0} = -h_1(T(r,0,t) - T_\infty) + \Phi(t) \quad \text{(III.27)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z}\bigg|_{z=e} = h_2(T(r,e,t) - T_\infty) \quad \text{(III.28)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r}\bigg|_{r=0} = 0 \quad \text{(III.29)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r}\bigg|_{r=R} = h_3(T(R,z,t) - T_\infty) \quad \text{(III.30)}$$

$$T(r,z,0) = T_\infty \quad \text{(III.31)}$$

La transformée de Laplace suivante est réalisée :

$$\theta(r,z,p) = L[T(r,z,t) - T_\infty] \quad \text{(III.32)}$$

Le système d'équations aux dérivées partielles (III.26) à (III.31) exprimé dans le domaine de Laplace devient :

$$\frac{p}{a_i}\theta(r,z,p) = \frac{\partial^2\theta(r,z,p)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial r} + \frac{\partial^2\theta(r,z,p)}{\partial z^2} \quad \text{(III.33)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial z}\bigg|_{z=0} = -h_1\theta(r,0,p) + \phi(p) \quad \text{(III.34)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial z}\bigg|_{z=e} = h_2\theta(r,e,p) \quad \text{(III.35)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial r}\bigg|_{r=0} = 0 \quad \text{(III.36)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial r}\bigg|_{r=R} = h_3\theta(R,z,p) \quad \text{(III.37)}$$

Ce problème peut être résolu par la méthode de séparation des variables. Celle-ci consiste à poser le changement de variable suivant : $\theta(r,z,p) = R(r,p).Z(z,p)$. La

température s'exprime donc comme le produit de deux fonctions donc chacune ne dépend que d'une variable d'espace. L'équation (III.33) devient :

$$\frac{p}{a_i} - \frac{1}{Z(z,p)}\frac{\partial^2 Z(z,p)}{\partial z^2} = \frac{1}{R(r,p)}\left(\frac{\partial^2 R(r,p)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial R(r,p)}{\partial r}\right) \tag{III.38}$$

Sous cette forme, il apparaît l'égalité de deux équations différentielles, en conséquence l'interprétation est qu'elles sont toutes deux égales à une constante qui sera introduite comme étant égale à $-\alpha^2$. Il convient maintenant de résoudre le système de deux équations différentielles suivant avec $\gamma^2 = \frac{p}{a_i} + \alpha^2$:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{R(r,p)}\left(\dfrac{\partial^2 R(r,p)}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial R(r,p)}{\partial r}\right) = -\alpha^2 \\ \dfrac{1}{Z(z,p)}\dfrac{\partial^2 Z(z,p)}{\partial z^2} - \gamma^2 = 0 \end{cases} \tag{III.39}$$

Ce système a pour solutions :

$$\begin{cases} R(r,p) = AJ_0(\alpha r) + BY_0(\alpha r) \\ Z(z,p) = C\sinh(\gamma z) + D\cosh(\gamma z) \end{cases} \tag{III.40}$$

La condition limite (III.36) pour $r = 0$ implique que la fonction de Bessel $Y_0(\alpha r) \to -\infty$ ce qui n'est physiquement pas acceptable, en effet, la température doit rester finie et donc $B = 0$ et :

$$R(r,p) = AJ_0(\alpha r) \tag{III.41}$$

La condition limite (III.37) pour $r = R$ implique :

$$-\lambda_i \frac{\partial R(r,p)}{\partial r}\bigg|_{r=R} = h_3 R(R,p) \tag{III.42}$$

L'équation (III.41) et les règles de dérivation des fonctions de Bessel permettent alors d'écrire :

$$\lambda_i \alpha J_1(\alpha r) = h_3 J_0(\alpha r) \tag{III.43}$$

En posant $H_3 = \frac{h_3 R}{\lambda_i}$ et $\omega = \alpha r$, cette équation transcendante dont les solutions sont les valeurs propres du problème s'écrit :

$$\omega J_1(\omega) = H_3 J_0(\omega) \tag{III.44}$$

La condition limite (III.35) pour $z = e$ en prenant en considération l'expression de $\theta(r, z, p)$ sous la forme de l'équation (III.40) devient :

$$-\lambda_i[\gamma C \cosh(\gamma e) + \gamma D \sinh(\gamma e)] = h_2[C \sinh(\gamma e) + D \cosh(\gamma e)] \tag{III.45}$$

En posant $H_2 = \frac{h_2 e}{\lambda_i}$ et $\beta = \gamma e$, cette dernière relation prends la forme :

$$-[C \cosh(\beta) + \beta D \sinh(\beta)] = H_2[C \sinh(\beta) + D \cosh(\beta)] \tag{III.46}$$

Sachant que $\theta(r, z, p) = R(r, p).Z(z, p)$, il vient :

$$\theta(r, z, p) = AC J_0(\omega)\left[\sinh(\gamma z) + \frac{D}{C}\cosh(\gamma z)\right] \tag{III.47}$$

Le rapport $\frac{D}{C}$ étant donné par l'équation (III.46) :

$$\frac{D}{C} = -\frac{\beta \cosh(\beta) + H_2 \sinh(\beta)}{H_2 \cosh(\beta) + \beta \sinh(\beta)} \tag{III.48}$$

En développant l'expression (III.47) et en utilisant les propriétés d'addition des fonctions sinus et cosinus hyperboliques, la température en tout point $\theta(r, z, p)$ devient :

$$\theta(r, z, p) = E J_0(\omega)[H_2 \sinh(\beta - \gamma z) + \beta \cosh(\beta - \gamma z)] \tag{III.49}$$

Avec :

$$E = \frac{AC}{-H_2 \cosh(\beta) - \beta \sinh(\beta)} \tag{III.50}$$

Il s'agit ici d'une solution particulière, afin d'obtenir la solution générale, une somme à l'infini de cette expression doit être considérée pour tenir compte de toutes les solutions de l'équation transcendante (III.44) :

$$\theta(r, z, p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} E_n J_0(\omega_n)[H_2 \sinh(\beta_n - \gamma_n z) + \beta_n \cosh(\beta_n - \gamma_n z)] \tag{III.51}$$

La condition limite (III.34) pour $z = 0$ est réécrite en considérant l'expression précédente de $\theta(r, z, p)$ et de sa dérivée :

$$\sum_{n=1}^{n=+\infty} E_n J_0(\omega_n)[\lambda_i \beta_n \gamma_n \sinh(\beta_n) + \lambda_i H_2 \gamma_n \cosh(\beta_n) + h_1 \beta_n \cosh(\beta_n) + H_2 h_1 \sinh(\beta_n)] = \phi(p) \quad \text{(III.52)}$$

En posant $H_1 = \frac{h_1 e}{\lambda_i}$, on obtient :

$$\sum_{n=1}^{n=+\infty} E_n J_0(\omega_n) \frac{\lambda_i}{e} [\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1 H_2] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2 + H_1)]] = \phi(p) \quad \text{(III.53)}$$

Cette dernière expression sera mise sous la forme :

$$\sum_{n=1}^{n=+\infty} F_n J_0(\omega_n) = \phi(p) \quad \text{(III.54)}$$

En ayant posé :

$$F_n = E_n \frac{\lambda_i}{e} [\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1 H_2] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2 + H_1)]] \quad \text{(III.55)}$$

La propriété d'orthogonalité des fonctions propres permet d'écrire :

$$\int_0^R J_0(\alpha_n r) J_0(\alpha_m r) r dr = 0 \text{ si } \alpha_n \neq \alpha_m \quad \text{(III.56)}$$

Ce qui implique que la relation suivante n'est valable que si $\alpha_n = \alpha_m$:

$$\int_0^R J_0(\alpha_m r) r dr \sum_{n=1}^{n=+\infty} F_n J_0(\alpha_n r) = \int_0^R \phi(p) J_0(\alpha_n r) r dr \quad \text{(III.57)}$$

Il vient alors :

$$F_n \int_0^R J_0^2(\alpha_n r) r dr = \int_0^R \phi(p) J_0(\alpha_m r) r dr \quad \text{(III.58)}$$

Soit l'expression suivante de F_n :

$$F_n = \frac{\int_0^R \phi(p) J_0(\alpha_n r) r dr}{\int_0^R J_0^2(\alpha_n r) r dr} = \frac{2\phi(p)}{\omega_n \left(1 + \frac{\omega_n^2}{H_3^2}\right) J_1(\omega_n)} \tag{III.59}$$

De là, l'expression du dernier terme inconnu E_n en découle :

$$E_n = \frac{2\phi(p)\frac{e}{\lambda_i}}{\omega_n \left(1 + \frac{\omega_n^2}{H_3^2}\right) J_1(\omega_n)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1 H_2] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2 + H_1)]]} \tag{III.60}$$

Les températures de surface en $z = 0$ et $z = e$ sont déterminées, elles dépendent uniquement de la variable d'espace r :

$$\theta(r, 0, p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} E_n J_0(\alpha_n r)[H_2 \sinh(\beta_n) + \beta_n \cosh(\beta_n)] \tag{III.61}$$

$$\theta(r, e, p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} E_n J_0(\alpha_n r)\beta_n \tag{III.62}$$

Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la température moyenne des deux surfaces, il convient d'effectuer une intégrale sur la variable d'espace r comme suit :

$$\bar{\theta}(0, p) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r \theta(r, 0, p) dr \tag{III.63}$$

$$\bar{\theta}(e, p) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r \theta(r, e, p) dr \tag{III.64}$$

Il apparaît alors :

$$\bar{\theta}(0, p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{2}{\omega_n} E_n \beta_n J_1(\omega_n) \tag{III.65}$$

$$\bar{\theta}(e, p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{2}{\omega_n} E_n [\beta_n \cosh(\beta_n) + H_2 \sinh(\beta_n)] J_1(\omega_n) \tag{III.66}$$

Finalement, les températures de surface moyennes en $z = 0$ et $z = e$ du système monocouche en transfert bidirectionnel s'écrivent :

$$\bar{\theta}(0,p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{4\phi(p)\frac{e}{\lambda_i}[\beta_n \cosh(\beta_n) + H_2 \sinh(\beta_n)]}{\omega_n^2\left(1+\frac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1H_2] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2+H_1)]]} \quad \text{(III.67)}$$

$$\bar{\theta}(e,p) = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{4\phi(p)\frac{e}{\lambda_i}\beta_n}{\omega_n^2\left(1+\frac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1H_2] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2+H_1)]]} \quad \text{(III.68)}$$

III.3.3.2 Extension du modèle à un système tri-couche

L'hypothèse selon laquelle les disques de laiton sont isothermes dispense d'une résolution aussi complexe que celle de l'échantillon monocouche. En effet, l'intégration de celles-ci dans le modèle peut se faire en considérant les disques métalliques comme les conditions aux limites du cas monocouche. En effet, le bilan thermique local des deux couches de laiton s'exprime comme :

$$e_l S\rho c_l \frac{\partial T_1}{\partial t} = S\Phi(t) - h_1 S(T_1 - T_\infty) - 2\pi h_3 Re(T_1 - T_\infty) + \int_0^R 2\pi r\lambda_i \frac{\partial T_{z=0}}{\partial z} dr \quad \text{(III.69)}$$

$$e_l S\rho c_l \frac{\partial T_2}{\partial t} = -h_2 S(T_2 - T_\infty) - 2\pi h_3 Re(T_2 - T_\infty) - \int_0^R 2\pi r\lambda_i \frac{\partial T_{z=e}}{\partial z} dr \quad \text{(III.70)}$$

En écrivant ces relations dans le domaine de Laplace via la transformée $\theta(p) = L[T(t) - T_\infty]$, et en divisant tous les termes par la surface S on obtient :

$$e_l \rho c_l p\theta_1(p) = \Phi(t) - \theta_1(p)\left(h_1 + \frac{2h_3 e}{R}\right) + \frac{2\lambda_i}{R^2}\int_0^R \frac{\partial \theta_{z=0}}{\partial z} dr \quad \text{(III.71)}$$

$$e_l \rho c_l p\theta_2(p) = -\theta_2(p)\left(h_2 + \frac{2h_3 e}{R}\right) - \frac{2\lambda_i}{R^2}\int_0^R \frac{\partial \theta_{z=e}}{\partial z} dr \quad \text{(III.72)}$$

Le dernier terme de chacune de ces relations représente le flux moyen transmis par conduction de l'échantillon aux disques de laiton. Or il est possible de considérer le flux associé à la température moyenne en lieu et place de flux moyen (permutation de l'opérateur intégrale et de l'opérateur dérivée), les expressions résultantes sont parfaitement analogues aux conditions aux limites en $z = 0$ et $z = e$ des équations (III.34) et (III.35) :

$$-\lambda_i \frac{\partial \bar{\theta}(0,p)}{\partial z} = -\left(e_l \rho c_l p + \left[h_1 + \frac{2h_3 e_l}{R}\right]\right)\theta_1(p) + \phi(p) \tag{III.73}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial \bar{\theta}(e,p)}{\partial z} = -\left(e_l \rho c_l p + \left[h_2 + \frac{2h_3 e_l}{R}\right]\right)\theta_2(p) \tag{III.74}$$

La prise en compte de la présence des disques de laiton revient finalement à traiter le problème monocouche en considérant les coefficients d'échange modifiés en face avant et arrière de la façon suivante :

$$h_1^* = e_l \rho c_l p + \left[h_1 + \frac{2h_3 e_l}{R}\right] \tag{III.75}$$

$$h_2^* = e_l \rho c_l p + \left[h_2 + \frac{2h_3 e_l}{R}\right] \tag{III.76}$$

Ainsi, le modèle bidirectionnel des températures en face avant et arrière en fonction du flux devient :

$$\bar{\theta}_1 = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{4\phi(p)\frac{e}{\lambda_i}[\beta_n \cosh(\beta_n) + H_2^* \sinh(\beta_n)]}{\omega_n^2\left(1 + \frac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1^* H_2^*] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2^* + H_1^*)]]} \tag{III.77}$$

$$\bar{\theta}_2 = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{4\phi(p)\frac{e}{\lambda_i}\beta_n}{\omega_n^2\left(1 + \frac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1^* H_2^*] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2^* + H_1^*)]]} \tag{III.78}$$

Avec $H_1^* = \frac{h_1^* e}{\lambda_i}$ et $H_2^* = \frac{h_2^* e}{\lambda_i}$

III.3.4 Fonction de transfert du système tri-couche

Les modèles développés précédemment permettent de calculer dans le domaine de Laplace les températures des disques de laiton en fonction des propriétés thermiques des différentes couches, de leurs dimensions, des coefficients de pertes et du flux excitateur imposé. La connaissance de ce dernier peut se révéler difficile, c'est la raison pour laquelle il est judicieux de représenter le système tri-couche par un modèle ne dépendant pas du flux mais de la température de la face avant. Pour ce faire, en considérant la température du disque de laiton en face avant comme étant l'entrée et la température du disque de laiton en face arrière comme étant la sortie du système, la fonction de transfert de celui-ci peut être décrite comme :

$$H(p) = \frac{\theta_2(p)}{\theta_1(p)} \tag{III.79}$$

En appliquant cette relation au modèle bidirectionnel des équations (III.77) et (III.78) la fonction de transfert devient :

$$H(p) = \frac{\sum_{n=1}^{n=+\infty} \dfrac{\beta_n}{\omega_n^2\left(1+\dfrac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1^* H_2^*] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2^* + H_1^*)]]}}{\sum_{n=1}^{n=+\infty} \dfrac{[\beta_n \cosh(\beta_n) + H_2^* \sinh(\beta_n)]}{\omega_n^2\left(1+\dfrac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1^* H_2^*] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2^* + H_1^*)]]}} \tag{III.80}$$

Exprimée sous cette forme, il apparaît clairement que la fonction de transfert du système ne dépend pas du flux. Ainsi, si la température de la face avant est supposée connue, ce modèle exprime la température de la face arrière de la façon suivante :

$$\theta_2(p) = H(p).\theta_1(p) \tag{III.81}$$

Dans le domaine temporel, cette dernière relation laisse apparaître un produit de convolution :

$$T_2 - T_\infty = L^{-1}[H(p)] \otimes (T_1 - T_\infty) \tag{III.82}$$

L'avantage de cette représentation est donc qu'elle dispense de la connaissance du flux incident en face avant à condition de connaître la température de cette surface. Le tri-couche tel qu'il est décrit sur la Figure III.1 permet une mesure facile de cette température. En effet, n'ayant aucune hypothèse à formuler sur la forme spatiale et temporelle du flux, la méthode offre une grande liberté dans le choix du système de chauffage et donc permet un accès aisé à la mesure de température en face avant par thermocouple d'autant plus que l'hypothèse du disque isotherme n'impose aucune précision sur l'emplacement du point de mesure.

Par ailleurs, il peut être démontré que les propriétés de la plaque de laiton en face avant ainsi que le coefficient d'échange en face avant bien qu'apparaissant dans l'expression de la fonction de transfert n'ont aucune influence sur le calcul de la température de la face arrière. En effet, en considérant $\bar{\bar{\theta}}$ comme étant la transformée de Laplace sur t et la transformée intégrale sur r de la température, l'équation de conservation de l'énergie devient :

$$\frac{\partial^2 \bar{\bar{\theta}}}{\partial z^2} - \left(\frac{p}{a_i} + \alpha^2\right)\bar{\bar{\theta}} = 0 \tag{III.83}$$

Or, la méthode des quadripôles [44] permet une représentation du système monocouche sous la forme d'un quadripôle 2D :

$$\begin{bmatrix} \overline{\overline{\theta_1}} \\ \overline{\overline{\phi_1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_i & B_i \\ C_i & D_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \overline{\overline{\theta_2}} \\ \overline{\overline{\phi_2}} \end{bmatrix} \tag{III.84}$$

La prise en compte des quadripôles représentant les couches métalliques avec les coefficients d'échange modifiés h_1^* et h_2^* des équations (III.75) et (III.76) conduit alors à la représentation générale du système tri-couche suivante :

$$\begin{bmatrix} \overline{\overline{\theta_1}} \\ \overline{\overline{\phi_1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_i + B_i h_2^* & B_i \\ A_i h_1^* + C_i + h_2^*(B_i h_1^* + D_i) & B_i h_1^* + D_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \overline{\overline{\theta_2}} \\ 0 \end{bmatrix} \tag{III.85}$$

Finalement, le développement de cette formulation permet d'exprimer le système sous la forme d'une fonction de transfert telle que :

$$\frac{\overline{\overline{\theta_2}}}{\overline{\overline{\theta_1}}} = \frac{1}{A_i + B_i h_2^*} \tag{III.86}$$

Selon cette dernière équation, seules les propriétés de l'isolant à travers A_i et B_i ainsi que les propriétés de la plaque de laiton en face arrière et le coefficient d'échange associé à cette surface interviennent à travers le coefficient h_2^* dans la fonction de transfert. Les propriétés de la couche située en face avant n'ont aucune incidence sur l'expression de la température de la face arrière moyennant la connaissance de la température de la face avant, contrairement à une formulation classique où la température de la face arrière s'exprimerait :

$$\overline{\overline{\theta_2}} = \frac{\overline{\overline{\phi_1}}}{A_i h_1^* + C_i + h_2^*(B_i h_1^* + D_i)} \tag{III.87}$$

En conclusion, la représentation du système tri-couche par une fonction de transfert associée à la mesure de la température de la face avant permet de s'affranchir de tous les paramètres agissant en amont de cette surface, c'est-à-dire le flux incident, la capacité du disque métallique avant et le coefficient d'échange sur cette face. Les seuls paramètres restants à identifier dans ce modèle sont donc les propriétés du matériau isolant λ_i et ρc_i ainsi que les coefficients de perte associés à la face latérale et la face arrière, respectivement h_3 et h_2.

III.4 Validation numérique des modèles directs

III.4.1 Cas d'étude

En vue de la validation numérique des modèles, quatre cas représentatifs de la gamme de matériaux isolants typiques susceptibles d'être mesurés par la méthode du tri-couche sont considérés. Le cas A représente un isolant classique de type mousse de polymère, le cas B un super-isolant lourd apparenté à un aérogel renforcé par des fibres, le cas C un isolant léger dont les propriétés sont proches de celles de l'air (un aérogel pur) et le cas D un isolant lourd

de type fibres de bois. Les propriétés thermiques nominales de ces cas sont répertoriées dans le Tableau III.1 et les autres paramètres nominaux identiques pour tous les cas sont répertoriés dans le Tableau III.2

Tableau III.1: Propriétés thermiques de quelques cas représentatifs de matériaux isolants.

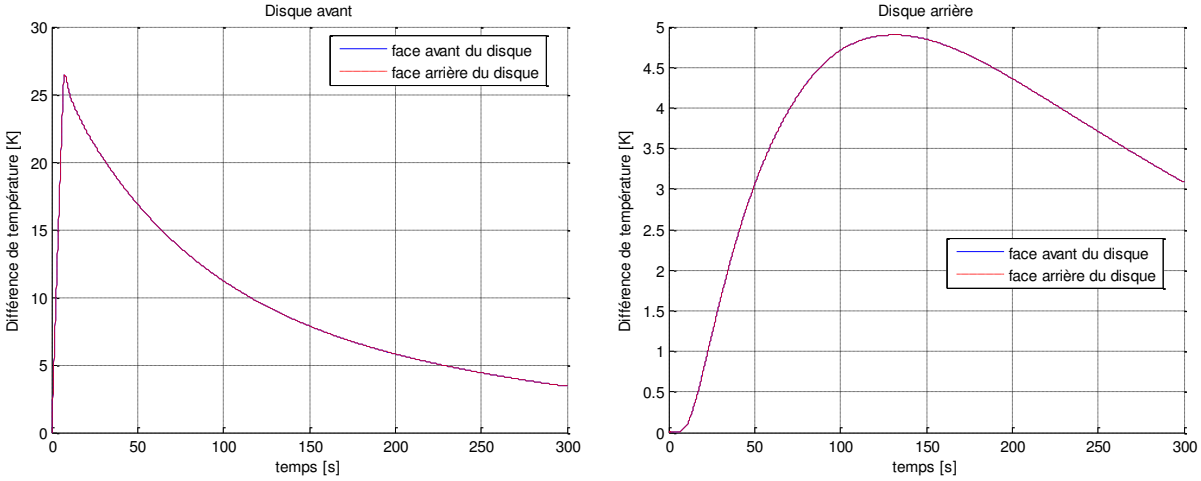
Cas	λ_i (W.m^{-1}.K^{-1})	ρc_i (J.m^{-3}.K^{-1})
A	0,04	80000
B	0,015	100000
C	0,02	20000
D	0,05	250000

Tableau III.2 : Paramètres nominaux utilisés pour la validation numérique.

Paramètre	Valeur
Densité de flux Φ (W.m^{-2})	5000
Durée du chauffage t_c (s)	7
Durée de la simulation t_f (s)	300
Pas de temps Δt (s)	0,1
Capacité calorifique volumique du laiton ρc_l (W.m^{-3}.K^{-1})	3166800
Conductivité thermique du laiton λ_l (W.m^{-1}.K^{-1})	100,4
Epaisseur des couches de laiton e_l (mm)	0,38
Epaisseur de l'échantillon e (mm)	6
Coefficient d'échange global $h = h_1 = h_2 = h_3$ (W.m^{-2}.K^{-1})	5

III.4.2 Hypothèse des disques isothermes

Les disques de laiton sont suffisamment minces et diffusifs pour pouvoir formuler l'hypothèse que leur température est uniforme. Afin de s'en convaincre, une simulation type est réalisée à l'aide d'un logiciel de simulation numérique basé sur le calcul par éléments finis COMSOL. La Figure III.3 suivante présente les thermogrammes au centre des deux surfaces du disque placé en face avant (côté flux imposé et côté isolant) ainsi que les thermogrammes des deux surfaces du disque placé en face arrière (côté isolant et côté libre).



Disque en face avant *Disque en face arrière*

Figure III.3 : Thermogrammes des deux faces de chaque disque lors d'une expérience numérique (cas A).

Les thermogrammes sont confondus pour les deux disques, l'hypothèse selon laquelle ceux-ci sont isothermes est donc parfaitement validée dans les conditions de dimension et de matériau considérées.

III.4.3 Nombre de solutions de l'équation transcendante

Dans le cas du modèle bidirectionnel les équations (III.77) et (III.78), laissent apparaître une somme infinie. Afin d'obtenir une solution numérique pour le calcul des températures, cette somme doit être tronquée à un nombre de termes N_{sol} qui soit suffisamment grand pour que l'écart de température avec le modèle exact soit négligeable tout en conservant un temps de calcul acceptable. Pour le cas A suscité, les simulations pour un nombre de solutions N_{sol} égal à 1, 2, 6, 20 et 200 sont superposées sur la Figure III.4. L'inversion de Laplace est réalisée numériquement par l'algorithme de De Hoog [45].

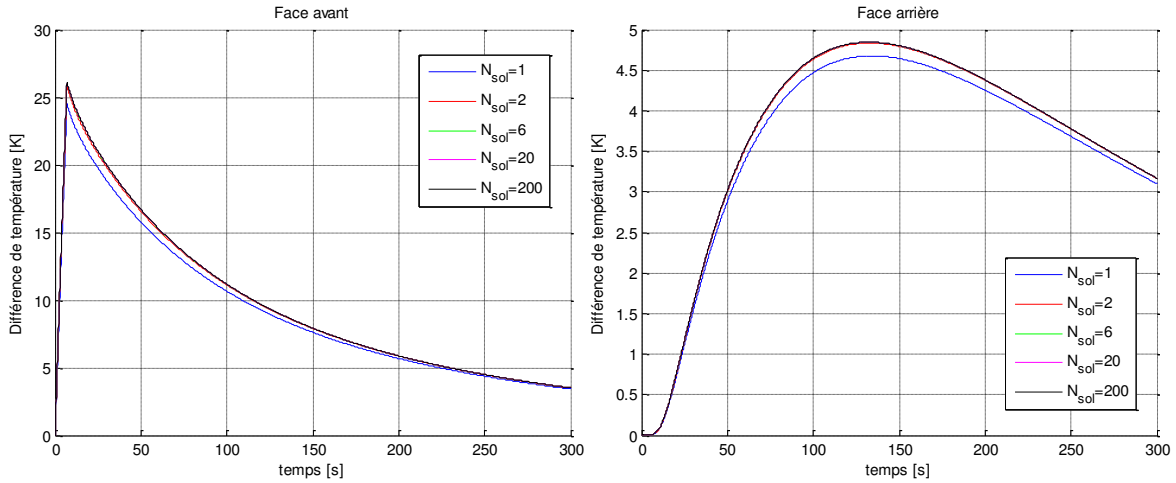


Figure III.4 : Thermogrammes des faces avant et arrière calculés avec un nombre de solutions à l'équation transcendante $N_{sol} = 1, 2, 6, 20\ et\ 200$ pour le cas A.

La Figure III.4 montre que pour un nombre de solutions supérieur à 2, les différences sur les thermogrammes sont imperceptibles. Pour une précision optimale dans un temps de calcul relativement court, un nombre de 20 solutions à l'équation transcendante semble être un bon compromis.

III.4.4 Comparaison des modèles avec des simulations par éléments finis

Pour chacun des cas A, B, C et D, les thermogrammes en face avant et en face arrière sont calculés avec le modèle unidirectionnel et le modèle bidirectionnel puis sont comparées avec des thermogrammes issus du logiciel de calcul par éléments finis COMSOL dans les mêmes conditions. Les résultats sont présentés sur la Figure III.5 et la Figure III.6.

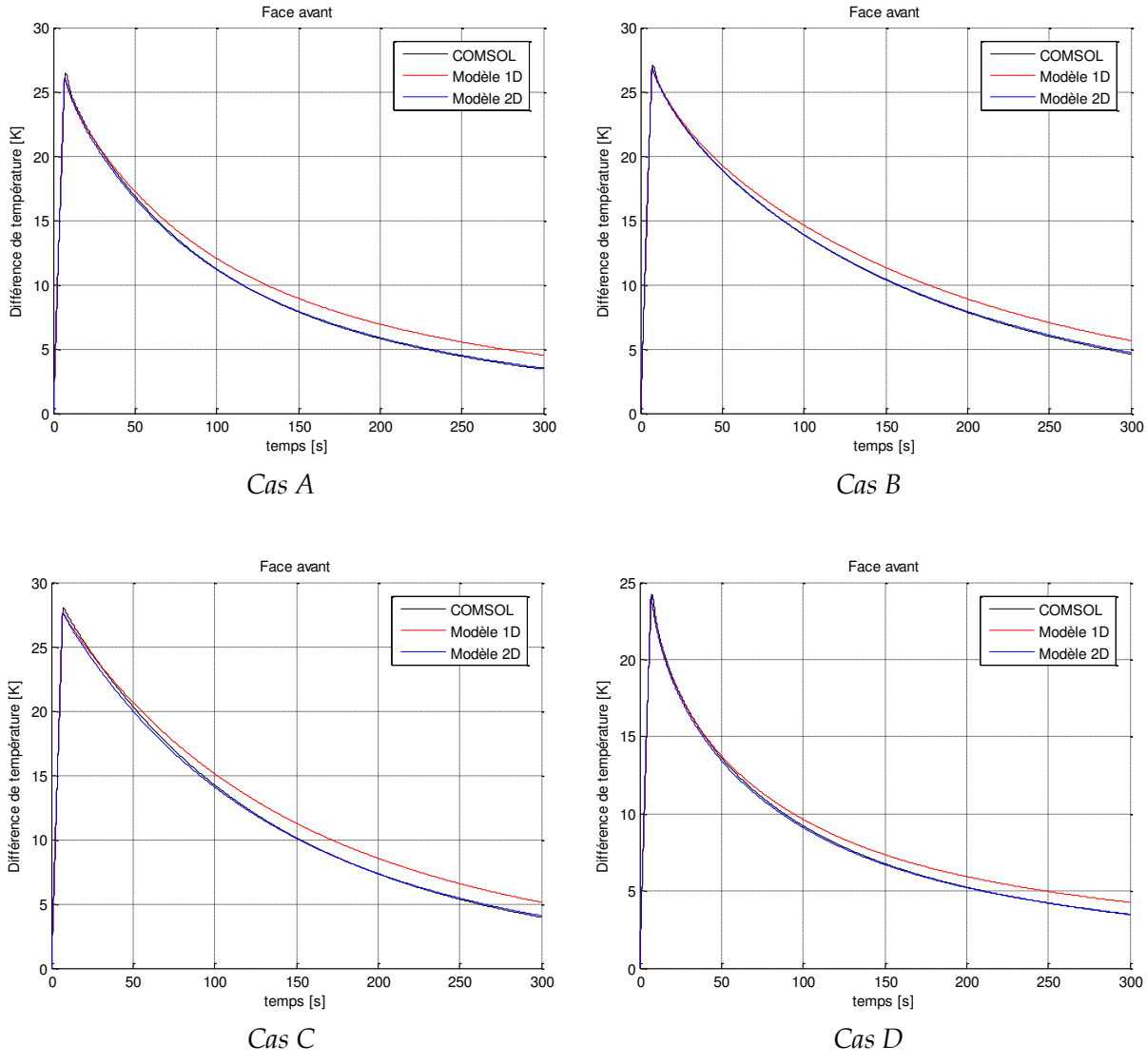


Figure III.5 : Thermogrammes de la face avant calculés via COMSOL, le modèle unidirectionnel et le modèle bidirectionnel.

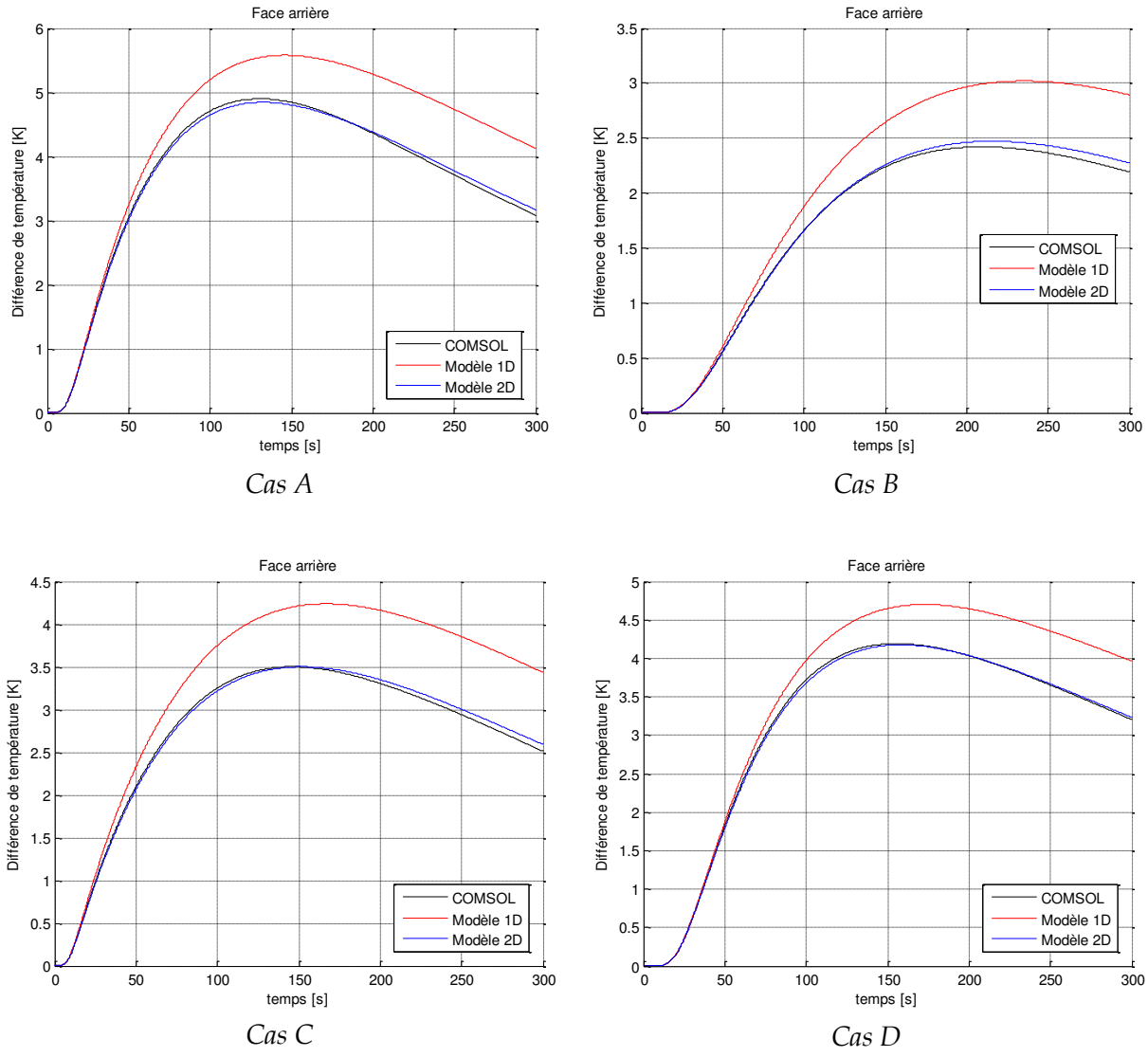


Figure III.6 : Thermogrammes de la face arrière calculés via COMSOL, le modèle unidirectionnel et le modèle bidirectionnel.

Les résultats obtenus montrent que le modèle unidirectionnel s'éloigne de façon significative de la solution numérique simulée sous COMSOL dans tous les cas, que ce soit sur la face avant ou sur la face arrière. Le modèle bidirectionnel quant à lui affiche une grande fidélité à la solution numérique COMSOL sur les thermogrammes en face avant. Les thermogrammes en face arrière semblent également très cohérents malgré un léger biais apparaissant sur les temps longs, qui est notamment visible pour le cas B de la Figure III.6. Il est cependant remarquable que l'écart reste tout à fait négligeable pour des temps inférieurs au temps pour lequel la température en face arrière atteint son maximum. Le modèle bidirectionnel semble donc approprié à une éventuelle utilisation en inversion.

Le modèle bidirectionnel dépendant de la température en face avant donné par l'équation (III.82) est également traité dans chacun des cas considérés. La température en face avant calculée dans COMSOL est utilisée comme donnée connue dans ce modèle, la température en face arrière résultante y est alors comparée à la température en face arrière issue de COMSOL. La Figure III.7 présente ces résultats.

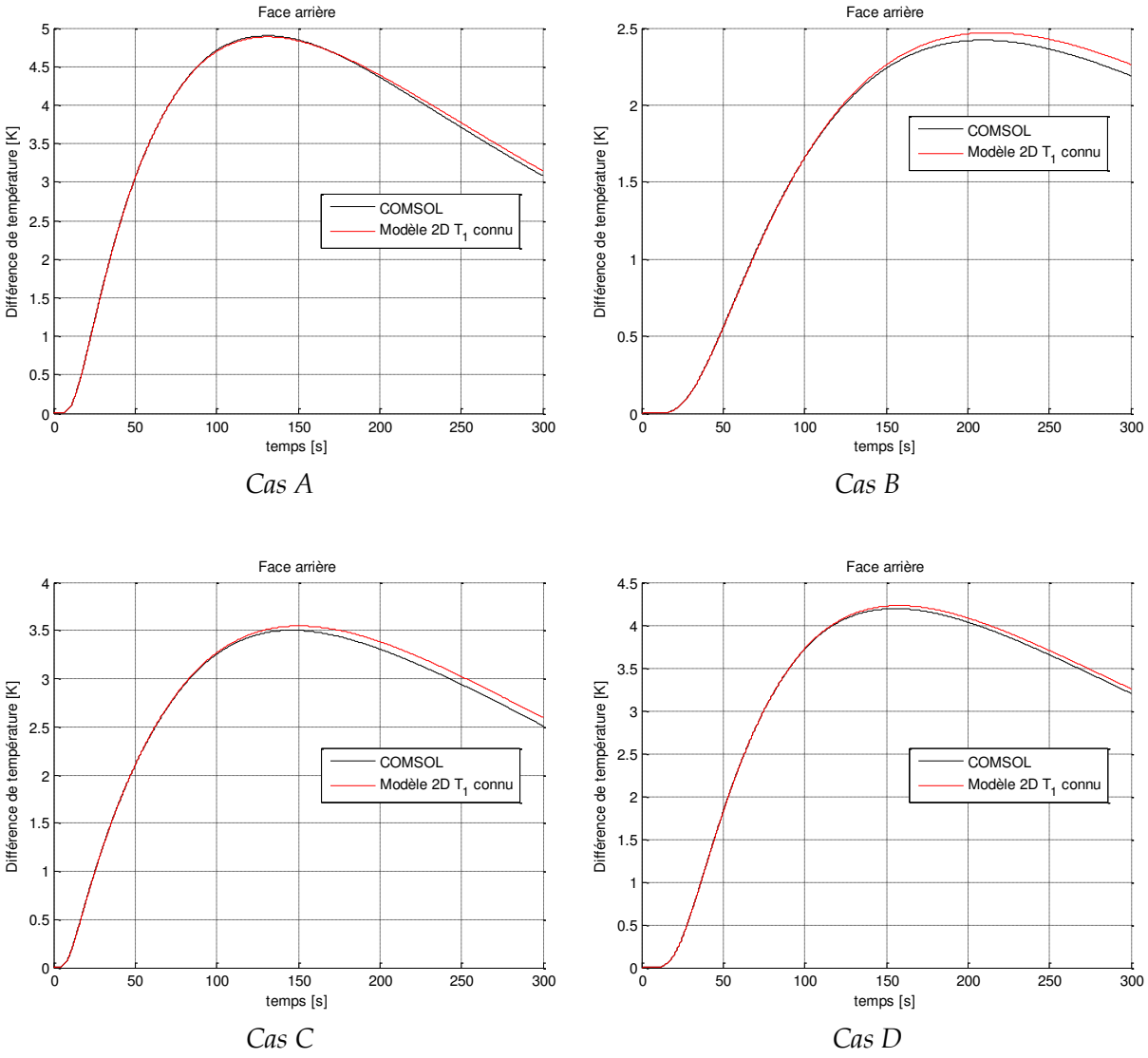


Figure III.7 : Thermogrammes de la face arrière calculée via COMSOL et via le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant.

Il est constaté sur ces courbes que le modèle bidirectionnel avec température en face avant connue reste parfaitement cohérent avec les simulations COMSOL. Seul un biais minime subsiste une fois le maximum de température atteint. Cette formulation du modèle bidirectionnel peut donc faire l'objet d'un processus d'inversion afin d'estimer les paramètres inconnus.

III.5 Etude de sensibilité des modèles bidirectionnels

III.5.1 Définition de la sensibilité réduite

La sensibilité d'un modèle à un de ses paramètres permet de quantifier l'influence d'une variation de celui-ci sur la grandeur observée du modèle, en l'occurrence ici la température de la face arrière du système tri-couche, dans des conditions nominales données. La sensibilité réduite consiste à adimensionner la sensibilité en la multipliant par la valeur nominale du paramètre pour pouvoir être comparée aux sensibilités réduites d'autres paramètres. La sensibilité réduite X_p de la température $T_2(t)$ au paramètre p se définit comme :

$$X_p = p\frac{\partial T_2(t,p)}{\partial p} \tag{III.88}$$

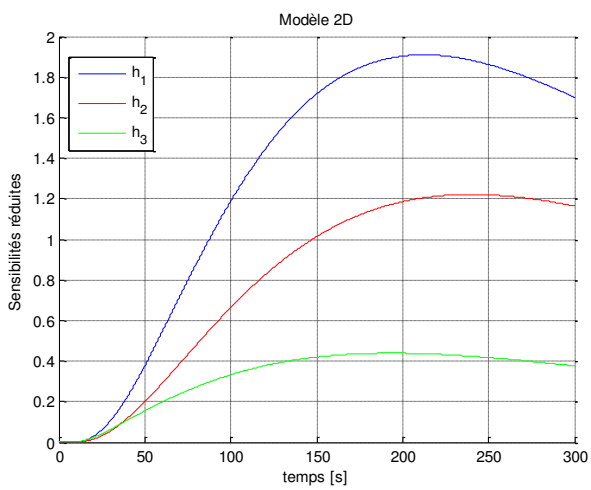
Les courbes de sensibilités permettent d'une part de mettre en évidence les paramètres sensibles qui peuvent théoriquement être estimés et les paramètres insensibles qui n'ont aucune influence sur la grandeur observée. D'autre part, cette étude permet aussi de s'assurer que des paramètres ne sont pas corrélés entre eux. En effet, si les sensibilités réduites à deux paramètres peuvent être liées de façon linéaire, cela signifie que ces deux paramètres sont corrélés, ils ont donc la même influence sur la grandeur observée et ne peuvent donc pas être estimés séparément.

Il est à noter que dans le cas du modèle bidirectionnel dépendant de la température en face avant de l'équation (III.82), cette dernière demeure un paramètre connu et donc fixé dans le modèle. En effet, en vue d'une utilisation de ce modèle en inversion, cette température sera atteinte expérimentalement, il n'est donc pas utile d'évaluer la sensibilité du modèle à ce paramètre. Néanmoins, afin de pouvoir effectuer les calculs des courbes de sensibilités, une température de la face avant doit être considérée, celles issues des simulations COMSOL seront alors utilisées.

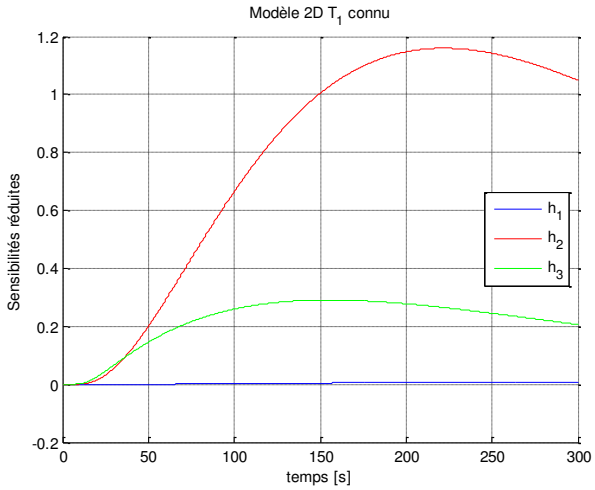
III.5.2 Sensibilité aux coefficients d'échange

Les deux modèles bidirectionnels de température de la face arrière présentés aux équations (III.78) et (III.81) dépendent de trois coefficients d'échange différents h_1, h_2, et h_3. Il semble intéressant de voir comment ces coefficients influent sur la température. Les sensibilités réduites à ces coefficients sont calculées pour des conditions nominales équivalentes au cas A du Tableau III.1 et du

Tableau III.2, avec pour une première étude un coefficient d'échange en face avant plus élevé que les deux autres ce qui paraît plausible étant donné la température plus élevée sur cette surface. Le cas suivant est alors considéré dans un premier temps : $h_1 = 10\,W.m^{-2}.K^{-1}$ et $h_2 = h_3 = 5\,W.m^{-2}.K^{-1}$, les résultats sont présentés sur la Figure III.8. Dans un second temps, la Figure III.9 présente les courbes obtenues dans le cas où $h_1 = h_2 = h_3 = 5\,W.m^{-2}.K^{-1}$. Pour le modèle bidirectionnel à température en face avant connue, cette dernière est préalablement simulée par COMSOL dans les mêmes conditions.

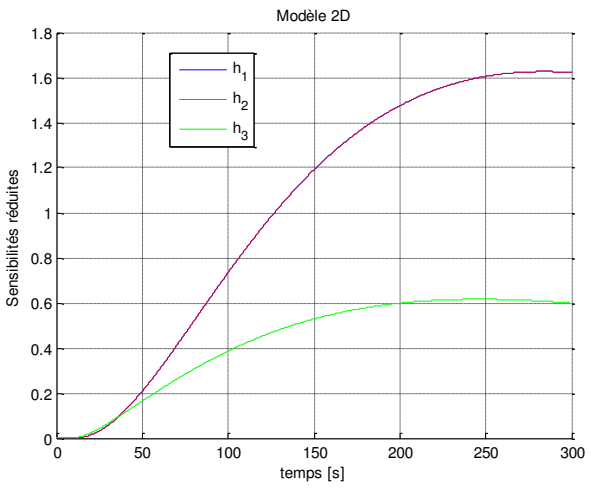


Modèle bidirectionnel dépendant du flux

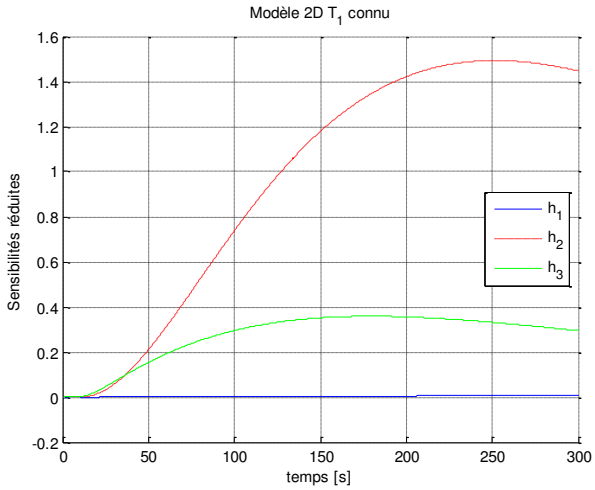


Modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant

Figure III.8 : Sensibilités réduites aux coefficients d'échanges dans le cas où $h_1 = 10\ W.m^{-2}.K^{-1}$ *et* $h_2 = h_3 = 5\ W.m^{-2}.K^{-1}$.



Modèle bidirectionnel à flux connu



Modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant

Figure III.9 : Sensibilités réduites aux coefficients d'échanges dans le cas où $h_1 = h_2 = h_3 = 5\ W.m^{-2}.K^{-1}$.

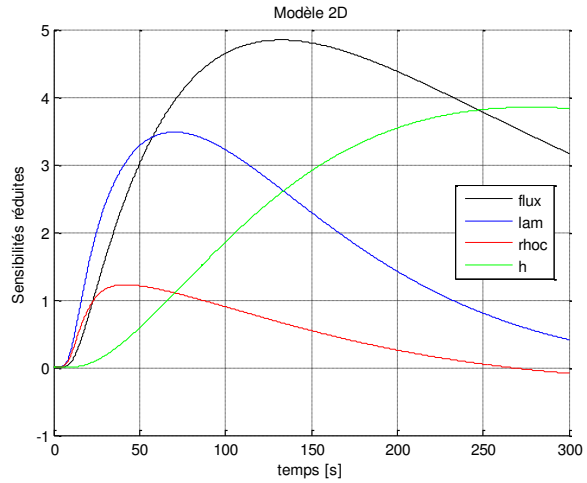
Ces courbes de sensibilité montrent que dans le cas du modèle bidirectionnel à flux connu, la température de la face arrière est très sensible au coefficient d'échange en face avant, de plus, la sensibilité au coefficient d'échange en face arrière semble avoir la même allure que la précédente. Il apparaît alors un fort risque de corrélation entre ces deux paramètres dans ce modèle, ce qui est flagrant sur la Figure III.9 ou les deux sensibilités sont confondues.

En ce qui concerne le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant, il est effectivement constaté que le coefficient d'échange en face avant n'a aucune influence sur la température de la face arrière. En conséquence, outre le fait que ce modèle ne nécessite pas la connaissance du flux, celui-ci peut donc également s'affranchir de la condition d'échange en face avant.

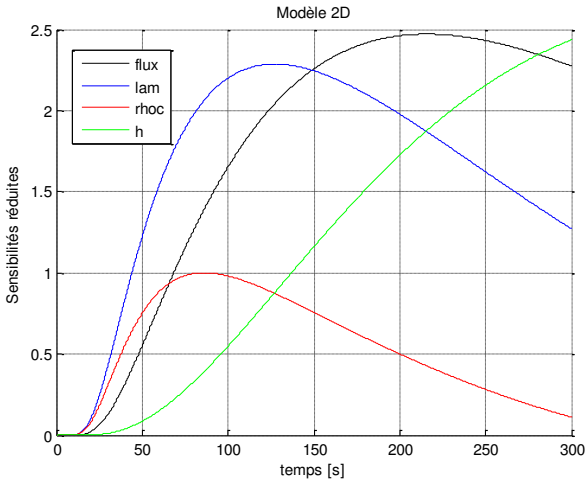
Par ailleurs, il semble également que dans le cas des deux modèles, les sensibilités aux coefficients d'échange h_2 et h_3 ont une allure traduisant une corrélation entre ces deux paramètres. En vue d'une estimation optimale, il apparaît intéressant de formuler l'hypothèse d'égalité des coefficients d'échange afin de n'avoir qu'un seul paramètre lié aux pertes à estimer. Ainsi, si $h = h_1 = h_2 = h_3$ pour le modèle bidirectionnel dépendant du flux, cette hypothèse se simplifie à $h = h_2 = h_3$ dans le modèle bidirectionnel à température en face avant connue. Cette hypothèse pourra être validée par des estimations sur des cas théoriques simulés.

III.5.3 Sensibilité aux paramètres inconnus

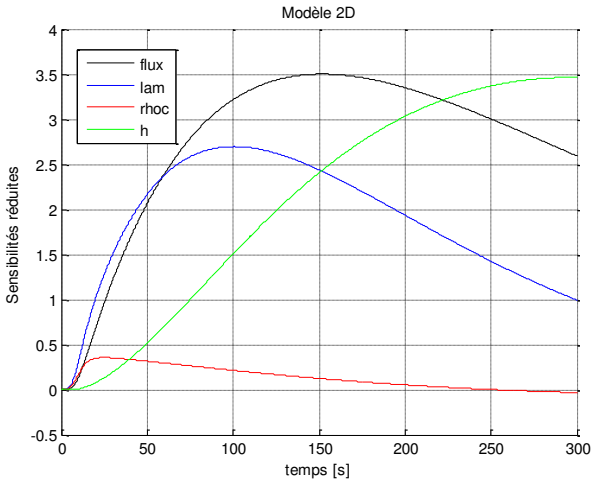
L'étude de sensibilité est à présent menée sur les paramètres qui restent inconnus dans deux modèles présentés en vue de la caractérisation thermique de l'échantillon, à savoir sa conductivité thermique λ_i, sa capacité calorifique volumique ρc_i, le coefficient d'échange global h, et dans le cas du modèle bidirectionnel à flux connu la densité de flux imposée Φ en supposant que le flux soit un créneau parfait d'une durée connue t_c. Les sensibilités réduites sont calculées pour les quatre cas de conditions nominales considérés dans le Tableau III.1 et le Tableau III.2 dans le cas du modèle dépendant du flux (Figure III.10) et dans le cas du modèle dépendant de la température en face avant (Figure III.11).



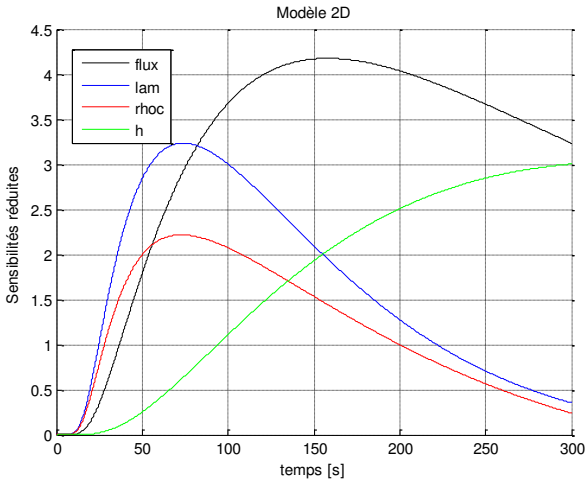
Cas A



Cas B



Cas C



Cas D

Figure III.10 : Sensibilités réduites aux paramètres $\Phi, \lambda_i, \rho c_i$ et h du modèle dépendant du flux.

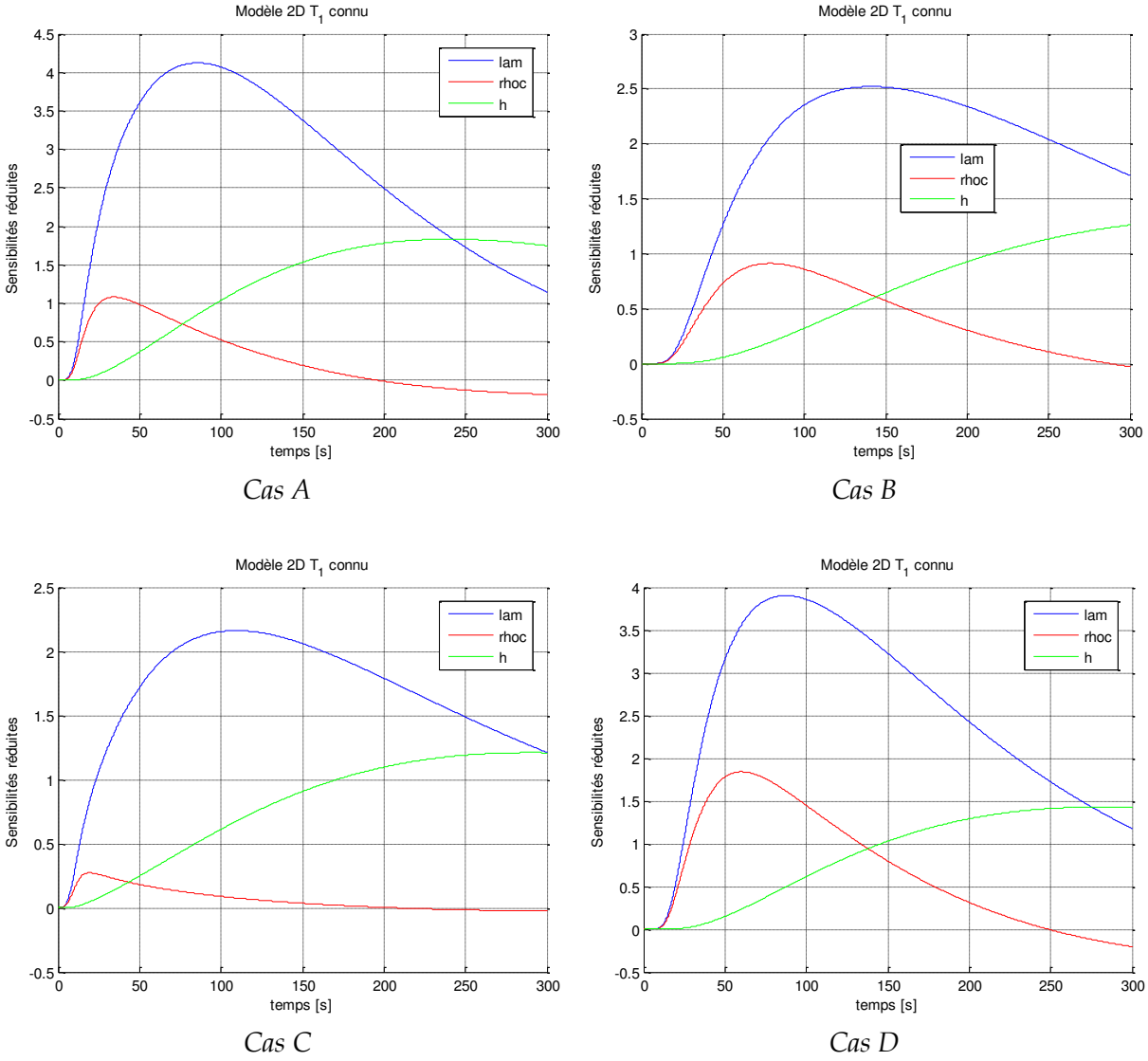


Figure III.11 : Sensibilités réduites aux paramètres $\lambda_i, \rho c_i$ et h du modèle dépendant de la température de la face avant.

Plusieurs constats peuvent être dressés à partir de cette étude de sensibilité :

- Il apparaît que la sensibilité au coefficient d'échange h est plus élevée dans tous les cas pour le modèle dépendant du flux. Ceci s'explique par l'importante influence de l'échange en face avant dans ce modèle alors que cet échange n'intervient pas dans le modèle dépendant de la température en face avant.
- La sensibilité au coefficient h augmente aux temps longs dans tous les cas et quel que soit le modèle alors que les sensibilités aux paramètres thermiques du matériau diminuent, l'exploitation des courbes de température au-delà d'un certain temps n'apporterait donc pas plus de précision dans l'estimation de ces derniers paramètres.
- La sensibilité à la conductivité thermique λ_i est suffisamment importante pour permettre une estimation.

- A épaisseur égale, il est remarqué que la sensibilité à la capacité calorifique volumique ρc_i est relativement faible pour les matériaux très peu calorifiques et donc très légers (Cas C où $\rho c_i = 20000\, J.m^{-3}.K^{-1}$) alors qu'elle est importante pour les matériaux considérés dans ce cas comme « lourds » (cas D où $\rho c_i = 250000\, J.m^{-3}.K^{-1}$).
- Dans le cas de matériaux isolants « lourds », bien que la sensibilité à la capacité calorifique volumique soit importante, celle-ci a tendance à montrer une corrélation entre capacité calorifique et conductivité thermique (exemple du cas D où les sensibilités réduites semblent liées linéairement).

En conclusion, cette étude de sensibilité semble montrer qu'une estimation de la conductivité thermique par inversion des modèles développés est possible pour une gamme de matériaux isolants dont la conductivité thermique varie du super-isolant à $0{,}05\, W.m^{-1}.K^{-1}$. Cette estimation serait vraisemblablement limitée par les cas de matériaux considérés comme lourds relativement à la gamme de matériaux visés ($\rho c_i \gg 100000\, J.m^{-3}.K^{-1}$) où les corrélations entre conductivité thermique et capacité calorifiques ne permettent pas de les identifier séparément. Cette constatation peut également se traduire par le fait qu'un matériau relativement lourd rendrait négligeable l'effet des disques de laiton et ramènerait le problème à un modèle monocouche analogue à la celui de la méthode flash pour laquelle seule la valeur de diffusivité thermique est estimable. Dans le cas opposé, celui de matériaux très légers, la limite tient simplement du fait que la sensibilité à la capacité calorifique devient très faible.

III.6 Modélisation inverse du tri-couche

III.6.1 Méthode d'inversion

L'inversion des deux modèles présentés est réalisée par minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs modélisées $T_2(t)$ et les valeurs mesurées $T_{2\exp}(t)$ de la température de la face arrière du système tri-couche. Ainsi, si $w = [p_1, p_2, \dots]^T$ est le vecteur des paramètres à estimer, les valeurs optimales recherchées s'expriment :

$$w_{opt} = arg \min_{W} \left(\sum \left[T_2(t,w) - T_{2\exp}(t) \right]^2 \right) \tag{III.89}$$

L'algorithme utilisé pour converger vers le critère quadratique minimal est celui de Levenberg-Marquardt [46],[47] qui combine la méthode de type gradient avec celle de Newton. L'équation de récurrence permettant de calculer les valeurs des paramètres à l'itération $i+1$ en fonction des valeurs connues issues de l'itération i se présente sous la forme :

$$w_{i+1} = w_i - \left(H(t,w_i) + k diag[H(t,w_i)] \right)^{-1} J(t,w_i)^T . res(t,w_i) \tag{III.90}$$

$J(t,w_i)^T$ est la matrice jacobienne du modèle, $res(t,w_i) = T_2(t,w_i) - T_{2exp}(t)$ est le résidu du modèle, $H(t,w_i) = J(t,w_i)^T J(t,w_i)$ est la matrice hessienne du modèle et k est un

facteur de descente dont le but est d'optimiser l'amplitude de descente à chaque itération afin d'accélérer la convergence.

La convergence est atteinte lorsque la variation entre deux critères quadratiques calculés à deux itérations successives est jugé négligeable.

III.6.2 Ecarts-types d'estimation

Les écarts-types d'estimation associés à chaque paramètre estimé sont un premier indicateur permettant de juger de la pertinence d'une inversion. L'écart-type relatif d'estimation σp_k du paramètre p_k est défini tel que :

$$\sigma_{p_k} = \frac{p_{k,opt}}{\sigma_{res(t,w_{opt})}\sqrt{cov(w_{opt})_{p,p}}} \tag{III.91}$$

$cov(w_{opt})$ est la matrice de variance-covariance des paramètres et est calculée par :

$$cov(w_{opt}) = \left(J(t,w_{opt})^T J(t,w_{opt})\right)^{-1} \tag{III.92}$$

Moyennant les hypothèses selon lesquelles le bruit n'est pas corrélé,les paramètres ne sont pas corrélés entre eux et le modèle n'est pas biaisé, ces écarts-types peuvent être interprétés comme étant l'incertitude sur le paramètre estimé, due au bruit de mesure.

III.7 Estimations sur des courbes simulées et bruitées

III.7.1 Erreur relative d'estimation

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer dans le cas des deux modèles considérés l'erreur relative d'estimation. Pour ce faire, les simulations réalisées sous COMSOL dans les cas A, B, C et D et les conditions nominales répertoriées dans le Tableau III.1et le Tableau III.2 sont considérées comme données expérimentales. Un bruit blanc suivant une loi normale de moyenne nulle et d'écart-type $\sigma_{bruit} = 0{,}01\ K$ est additionné aux courbes de température simulées $T_1(t)$ et $T_2(t)$. Les deux modèles sont inversés et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.12 pour le modèle dépendant du flux et la Figure III.13 pour le modèle dépendant de la température de la face avant. Sur ces figures, les thermogrammes simulés (et bruités) de la face arrière, les thermogrammes calculés avec les valeurs optimales estimées et les résidus sont affichés. Les paramètres estimés qui sont à comparer avec les paramètres initialement utilisés pour les simulations, l'erreur relative d'estimation, les écart-types d'estimation dus au bruit de mesure ainsi que l'écart-type des résidus sont également présentés dans le Tableau III.3 pour le modèle dépendant du flux et le Tableau III.4 pour le modèle dépendant de la température de la face avant.

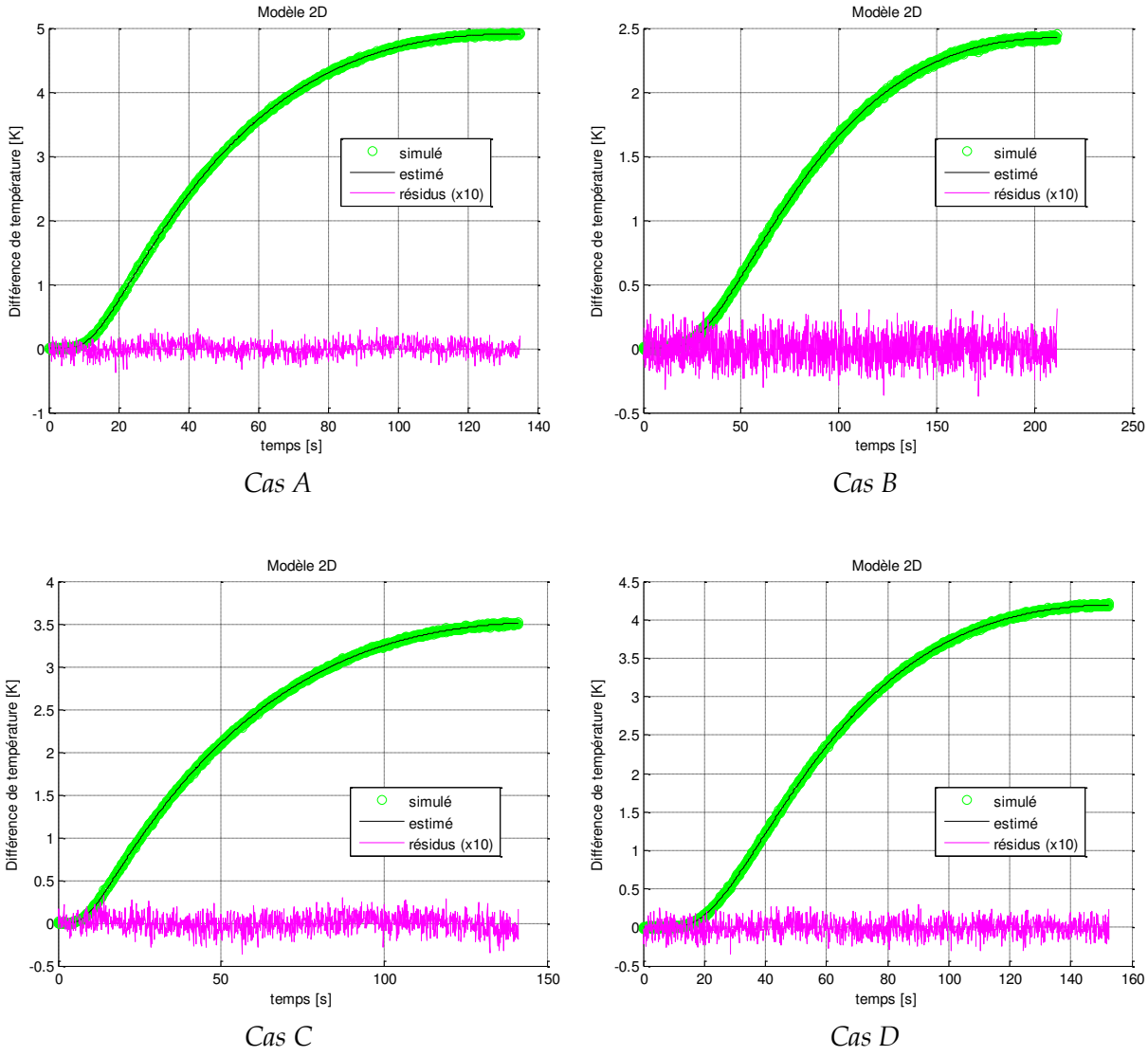
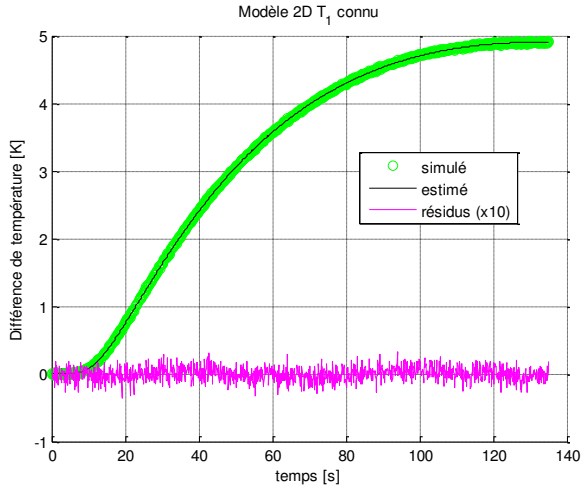
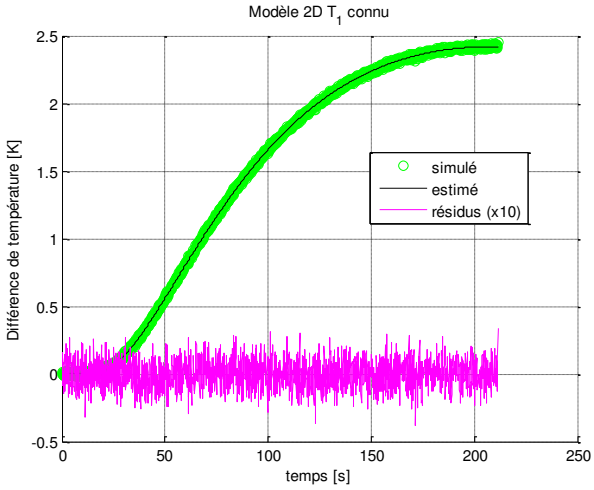


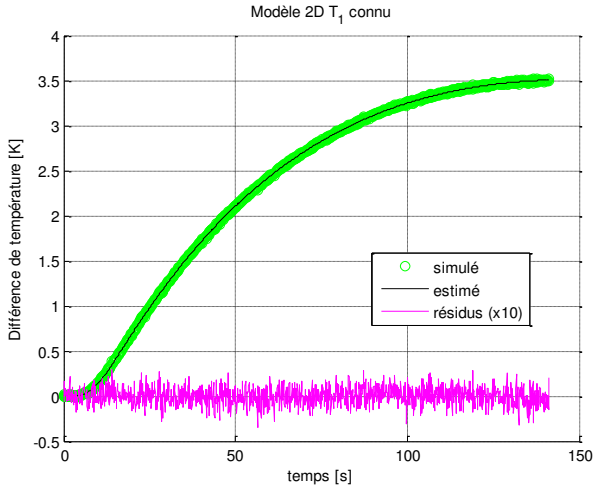
Figure III.12 : Thermogrammes simulés et estimés de la face arrière et résidus de l'estimation avec le modèle bidirectionnel dépendant du flux.



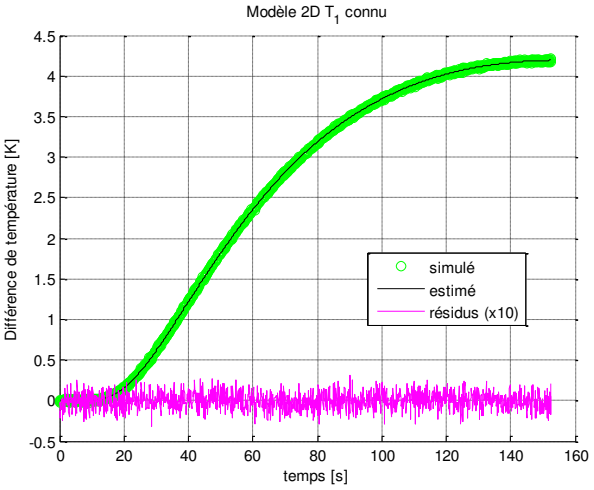
Cas A



Cas B



Cas C



Cas D

Figure III.13 : Thermogrammes simulés et estimés de la face arrière et résidus de l'estimation avec le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant.

Tableau III.3 : Résultats des estimations effectuées sur des courbes simulées et bruitées avec le modèle bidirectionnel dépendant du flux.

Cas	Résultat	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\Phi}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}})$	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
A	Simulé	0,04	80000	5	5000	0,0104
	Estimé	0,0368	72144	5.25	5372	
	Ecart-type d'estimation	2,85 %	3,21 %	1,87 %	2,26 %	
	Erreur relative	7,95 %	9,82 %	4,99 %	7,45 %	
B	Simulé	0,015	100000	5	5000	0,01
	Estimé	0,0183	124518	4,99	4392	
	Ecart-type d'estimation	7,2 %	8,09 %	2,03 %	4,88 %	
	Erreur relative	22,3 %	24,5 %	0,26 %	12,2 %	
C	Simulé	0,02	20000	5	5000	0,0106
	Estimé	0,0248	25013	4,58	4140	
	Ecart-type d'estimation	4,89 %	5,29 %	3,13 %	4,77 %	
	Erreur relative	23,9 %	25,1 %	8,4 %	17,2 %	
D	Simulé	0,05	250000	5	5000	0,0104
	Estimé	0,0467	231230	5,37	5245	
	Ecart-type d'estimation	2,21 %	2,69 %	1,03 %	0,78 %	
	Erreur relative	6,56 %	7,51 %	7,45 %	4,89 %	

Tableau III.4 : Résultats des estimations effectuées sur des courbes simulées et bruitées avec le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant.

Cas	Résultat	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
A	Simulé	0,04	80000	5	0,0104
	Estimé	0,0396	77867	4,82	
	Ecart-type d'estimation	0,083 %	0,21 %	0,23 %	
	Erreur relative	0,98 %	2,67 %	3,57 %	
B	Simulé	0,015	100000	5	0,01
	Estimé	0,0153	102050	5,46	
	Ecart-type d'estimation	0,18 %	0,34 %	0,37 %	
	Erreur relative	1,97 %	2,05 %	9,24 %	
C	Simulé	0,02	20000	5	0,0102
	Estimé	0,0201	19708	5,22	
	Ecart-type d'estimation	0,076 %	0,37 %	0,2 %	
	Erreur relative	0,53 %	1,46 %	4,32 %	
D	Simulé	0,05	250000	5	0,0105
	Estimé	0,0507	254067	5,3	
	Ecart-type d'estimation	0,18 %	0,31 %	0,38 %	
	Erreur relative	1,39 %	1,63 %	6,08 %	

La Figure III.12 et la Figure III.13 montrent que pour les deux modèles, les courbes estimées et les courbes simulées se superposent parfaitement, les résidus ne sont pas signés, ils sont plats et traduisent donc l'absence de biais de modèle. Par ailleurs, les valeurs d'écart-type des résidus obtenus dans le Tableau III.3 et le Tableau III.4 coïncident avec la valeur d'écart-type du bruit simulé ($\sigma_{bruit} = 0{,}01\ K$).

Le Tableau III.3 montre que pour le modèle dépendant du flux, les valeurs estimées s'éloignent significativement des valeurs attendues, l'erreur relative commise sur la

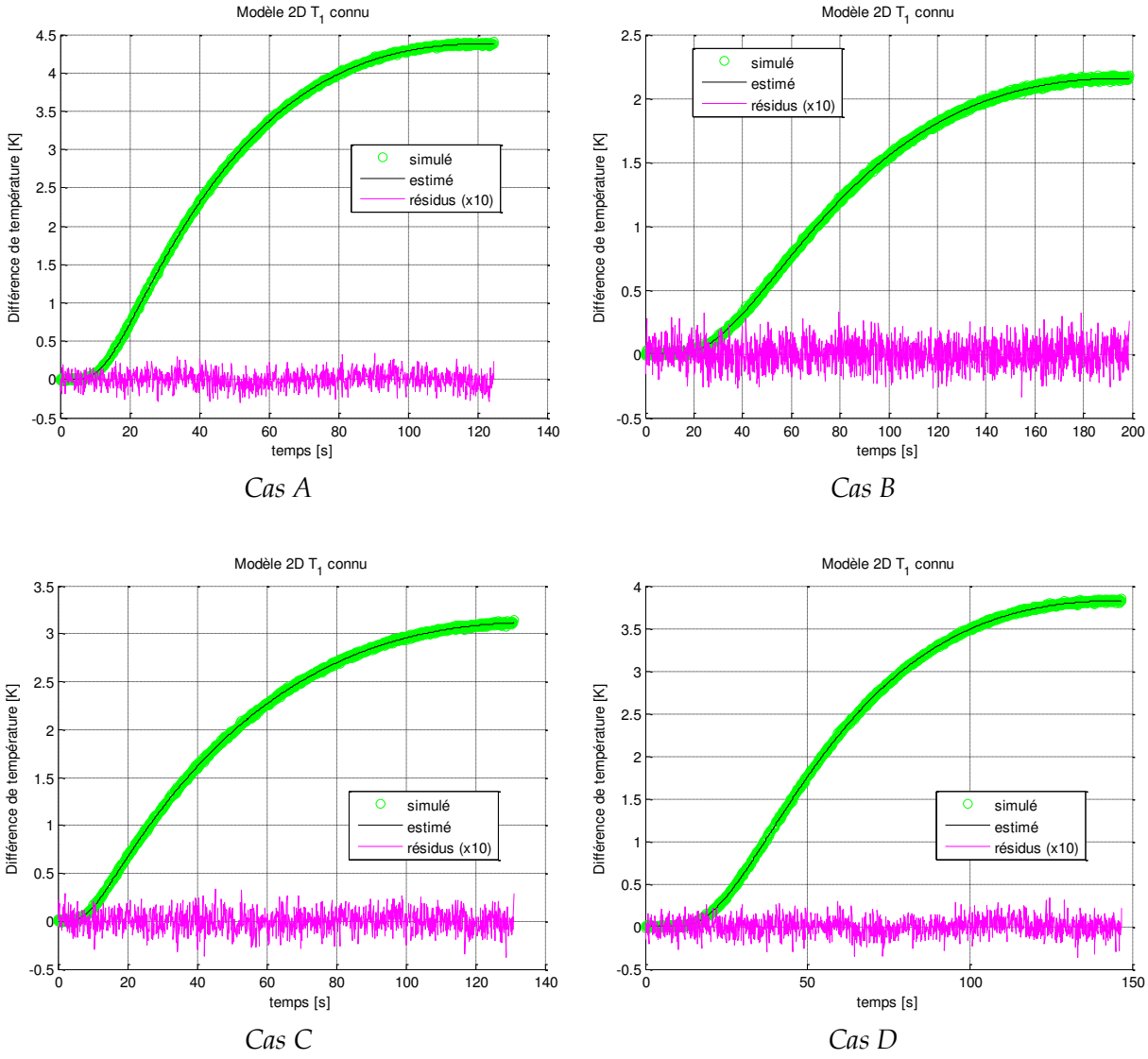
conductivité thermique et la capacité calorifique volumique est supérieure à 7% et atteint 25% dans les cas les plus défavorables et une erreur relative de 5% en moyenne est constatée sur l'estimation du coefficient d'échange global et de 10% en moyenne sur l'estimation du flux. Les écart-types d'estimation compris entre 1% et 10% traduisent de légères corrélations entre les paramètres.

Les résultats du Tableau III.4 pour le modèle dépendant de la température de la face avant sont nettement plus avantageux, ils indiquent une erreur relative inférieure à 2% sur l'estimation de la conductivité thermique et une erreur en moyenne de 2% sur l'estimation de la capacité calorifique volumique. Seule l'estimation du coefficient d'échange ne s'améliore pas par rapport au modèle précédent. Les écart-types d'estimation sont quant à eux tous inférieurs à 0,5% pour ce modèle, ce qui traduit une grande certitude sur les résultats, en particulier concernant l'estimation de la conductivité thermique.

Cette étude met en évidence les avantages du modèle dépendant de la température de la face avant, en effet, l'absence de paramètre lié au flux excitateur et à la condition d'échange en face avant limite le nombre d'inconnues du problème inverse et par conséquent améliore la précision de l'estimation. La température de la face avant bien qu'étant une grandeur considérée comme expérimentale contient l'information suffisante pour dispenser le modèle de la connaissance des phénomènes dont elle est la résultante. Ainsi, le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant sera le seul utilisé pour la suite de l'étude et pour l'inversion des données expérimentales.

III.7.2 Influence de l'hypothèse d'égalité des coefficients d'échange

Les estimations suivantes ont pour but d'évaluer l'impact de l'hypothèse d'égalité des coefficients d'échange en face arrière et sur la surface latérale ($h = h_2 = h_3$) afin de n'en considérer qu'un seul paramètre. Les simulations réalisées sous COMSOL sont les mêmes que précédemment à l'exception du coefficient d'échange sur la surface latérale qui vaut $h_3 = 10\, W.m^{-2}.K^{-1}$. En effet, compte tenu de la température moyenne plus chaude de cette surface et le fait que l'émissivité du matériau isolant soit plus importante que celle de la surface du disque de laiton, il est envisageable que les pertes sur la surface latérale soient plus importantes en réalité que celles sur la face arrière. Le modèle inverse utilisé pour estimer les paramètres inconnus de ces courbes fait toujours l'hypothèse que les deux coefficients sont égaux. La Figure III.14 présente les thermogrammes simulés, estimés et les résidus, le Tableau III.5 présente les valeurs estimées des paramètres inconnus, les écart-types d'estimation et l'erreur relative d'estimation dans chacun des cas et pour le modèle dépendant de la température de la face avant.



Cas A *Cas B*

Cas C *Cas D*

Figure III.14 : Thermogrammes simulés (avec $h_3 = 10\,W.m^{-2}.K^{-1}$) et estimés de la face arrière et résidus de l'estimation avec le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant.

Tableau III.5 : Résultats des estimations effectuées sur des courbes simulées (avec $h_3 = 10\ W.m^{-2}.K^{-1}$) et bruitées avec le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face avant.

Cas	Résultat	λ_i $(W.m^{-1}.K^{-1})$	ρc_i $(J.m^{-3}.K^{-1})$	h $(W.m^{-2}.K^{-1})$	σ_{res} (K)
A	Simulé	0,04	80000	$h_2 = 5, h_3 = 10$	0,0104
	Estimé	0,039	76761	6,12	
	Ecart-type d'estimation	0,094 %	0,24 %	0,23 %	
	Erreur relative	2,41 %	4,05 %		
B	Simulé	0,015	100000	$h_2 = 5, h_3 = 10$	0,001
	Estimé	0,0147	97091	6,14	
	Ecart-type d'estimation	0,21 %	0,39 %	0,42 %	
	Erreur relative	2,05 %	2,91 %		
C	Simulé	0,02	20000	$h_2 = 5, h_3 = 10$	0,0105
	Estimé	0,0193	18301	5,87	
	Ecart-type d'estimation	0,097 %	0,45 %	0,27 %	
	Erreur relative	3,66 %	8,5 %		
D	Simulé	0,05	250000	$h_2 = 5, h_3 = 10$	0,0102
	Estimé	0,0493	244607	6,31	
	Ecart-type d'estimation	0,2 %	0,32 %	0,38 %	
	Erreur relative	1,46 %	2,16 %		

Il est constaté sur la Figure III.14 que les résidus sont relativement plats, en conséquence, l'hypothèse d'égalité des deux coefficients d'échange dans le modèle inverse ne semble pas introduire de biais significatif. Dans le Tableau III.1, les erreurs relatives commises sur l'estimation de la conductivité thermique ne dépassent pas 4% dans le pire des cas. L'estimation de la capacité calorifique volumique reste fiable malgré une valeur estimée à 8,5% de la valeur réelle dans le cas C ce qui s'explique par la faible valeur de la capacité et donc de la faible sensibilité du modèle à ce paramètre dans ce cas précis. Les écart-types d'estimation dus au bruit de mesure restent très faibles dans tous les cas (<1%). L'estimation du coefficient d'échange h ne peut pas faire l'objet d'une comparaison directe avec la valeur nominale simulée car deux valeurs différentes ont été introduites ($h_2 = 5\ et\ h_3 = 10\ W.m^{-1}.K^{-1}$), néanmoins, la valeur résultante estimée reste parfaitement cohérente en tant que coefficient global. Enfin il est à noter que l'écart-type des résidus est toujours en totale cohérence avec l'écart-type du bruit simulé ($\sigma_{bruit} = 0{,}01\ K$). En conclusion, bien que la différence entre ces deux coefficients puisse ne pas être négligeable, l'utilisation d'un seul coefficient dans le modèle inverse ne perturbe pas outre mesure l'estimation des propriétés thermiques des matériaux considérés excepté lorsque la capacité calorifique volumique est faible.

III.7.3 Nombre de points de mesures

Le nombre de points de mesure à utiliser dans l'algorithme d'inversion peut avoir une incidence sur l'estimation des paramètres. Il est question ici de quantifier un intervalle de temps pendant lequel il est intéressant d'enregistrer les températures, en effet, les estimations précédentes ont été réalisées en prenant comme données expérimentales les températures des faces avant et arrière depuis l'instant initial ($t = 0$) jusqu'à un instant final $t_f = t_{T_2 max}$ pour lequel la température de la face arrière atteint sa valeur maximale. Les

courbes de température pour les cas A, B, C et D sont simulées via COMSOL (Tableau III.1 et Tableau III.2

Tableau III.2) et bruitées ($\sigma_{bruit} = 0{,}01\,K$) puis estimées avec le modèle inverse dépendant de la température en face avant. Pour chaque cas, plusieurs estimations sont réalisées successivement, en faisant varier le nombre de points de mesure utilisés pour la minimisation des moindres carrés (ce qui revient à faire varier t_f). La Figure III.15 présente les écart-types d'estimation sur les paramètres $\lambda_i, \rho c_i, h$ en fonction de l'intervalle de temps considéré $[0: t_f]$, la Figure III.16 présente l'écart-type des résidus en fonction du même intervalle.

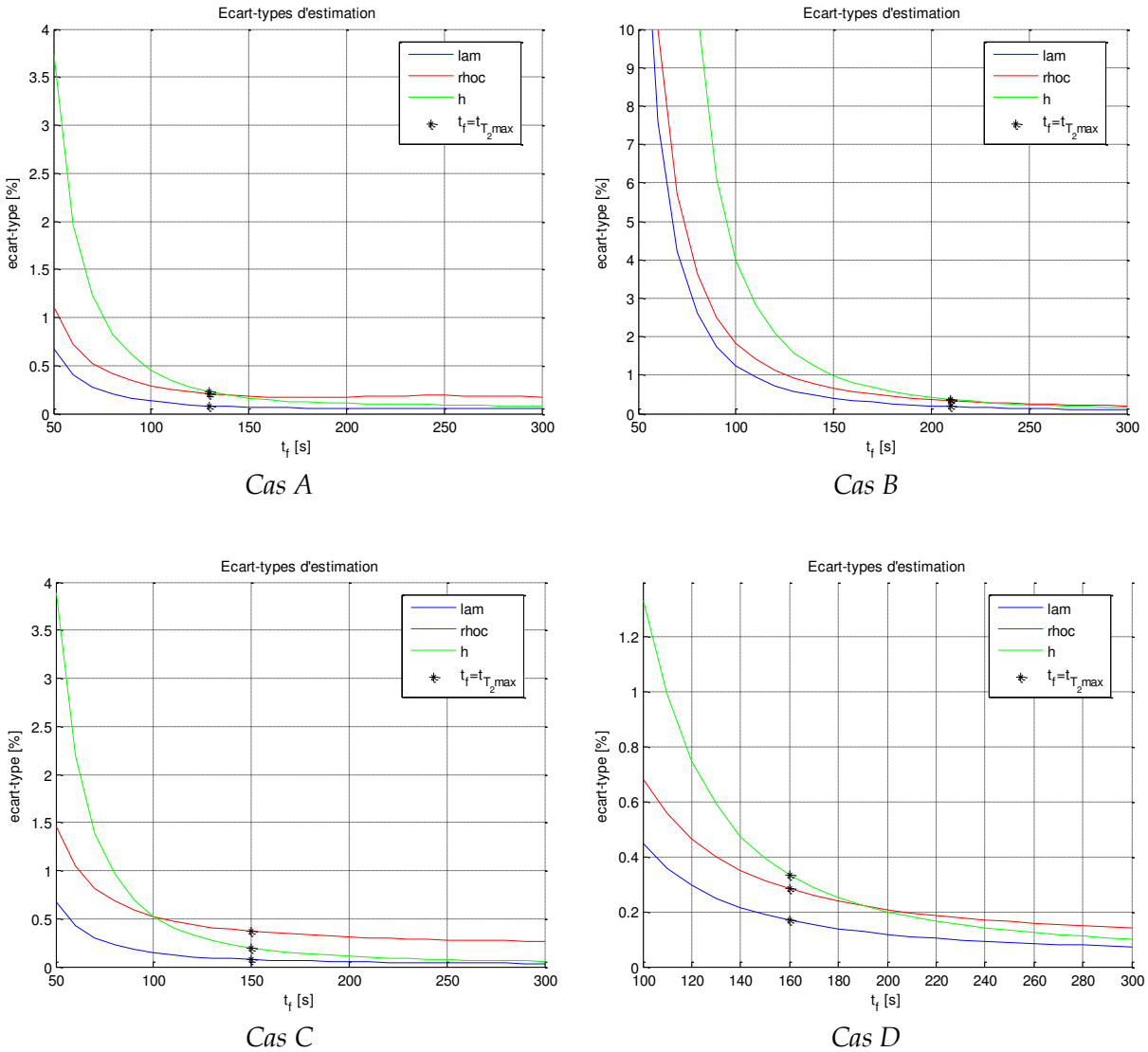


Figure III.15 : Ecarts-types d'estimation sur les paramètres $\boldsymbol{\lambda_i, \rho c_i}$ *et* $\boldsymbol{h}$ *en fonction du temps final* $\boldsymbol{t_f}$ *considéré dans le calcul de minimisation.*

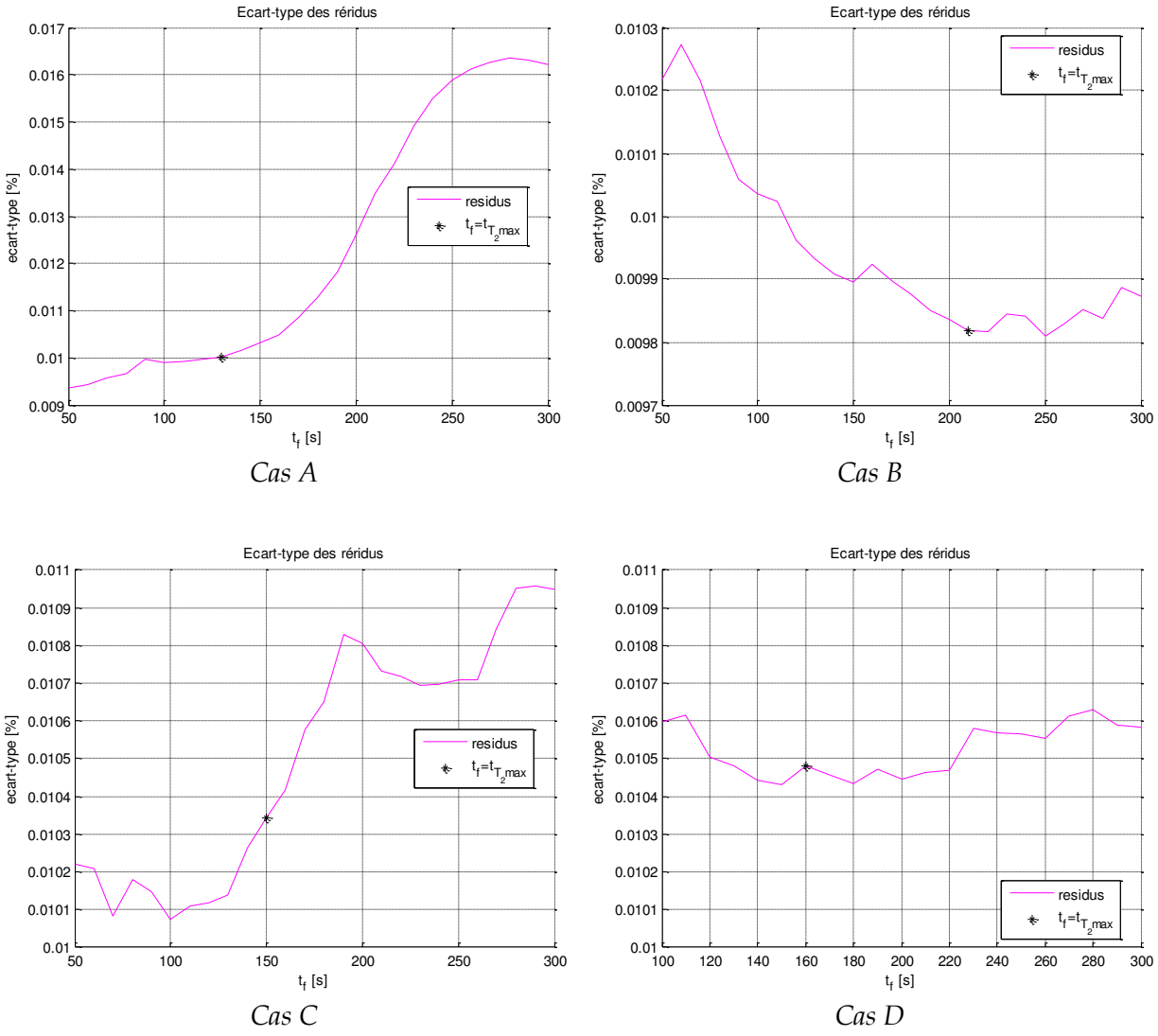


Figure III.16 : Ecart-type des résidus en fonction du temps final $\boldsymbol{t_f}$ considéré dans le calcul de minimisation.

Les écarts-types d'estimation affichés sur la Figure III.15 indiquent qu'un intervalle de données trop court dégrade la qualité de l'estimation. Un thermogramme tronqué contient un nombre d'informations réduit, cependant il est constaté que lorsque la température de la face arrière atteint son maximum, les écart-types d'estimation sont dans une plage optimale. Par ailleurs, étant donné le biais de modèle après ce temps (mis en évidence Figure III.7) et les sensibilités décroissantes (Figure III.11), exploiter les courbes de température après $t_{T_2 max}$ n'améliorerait pas l'estimation. Au final, l'idée d'exploiter les courbes entre l'instant initial et l'instant où la température de la face arrière est maximale semble appropriée.

III.7.4 Optimisation de l'épaisseur des disques

Les estimations suivantes ont pour but d'identifier une plage d'épaisseur optimale des disques de laiton. Pour ce faire, les thermogrammes pour les cas A, B, C et D (Tableau III.1 et Tableau III.2) sont simulés avec des valeurs d'épaisseur de disque de laiton e_l allant de $0{,}01\ mm$ à $1\ mm$ par le biais du modèle bidirectionnel dépendant du flux puis bruités

($\sigma_{bruit} = 0{,}01\ K$). Ces thermogrammes sont ensuite exploités en inversion en utilisant le modèle dépendant de la température de la face avant. Les écarts-types d'estimation sur chaque paramètre sont présentés en fonction de l'épaisseur des couches de laiton sur la Figure III.17.

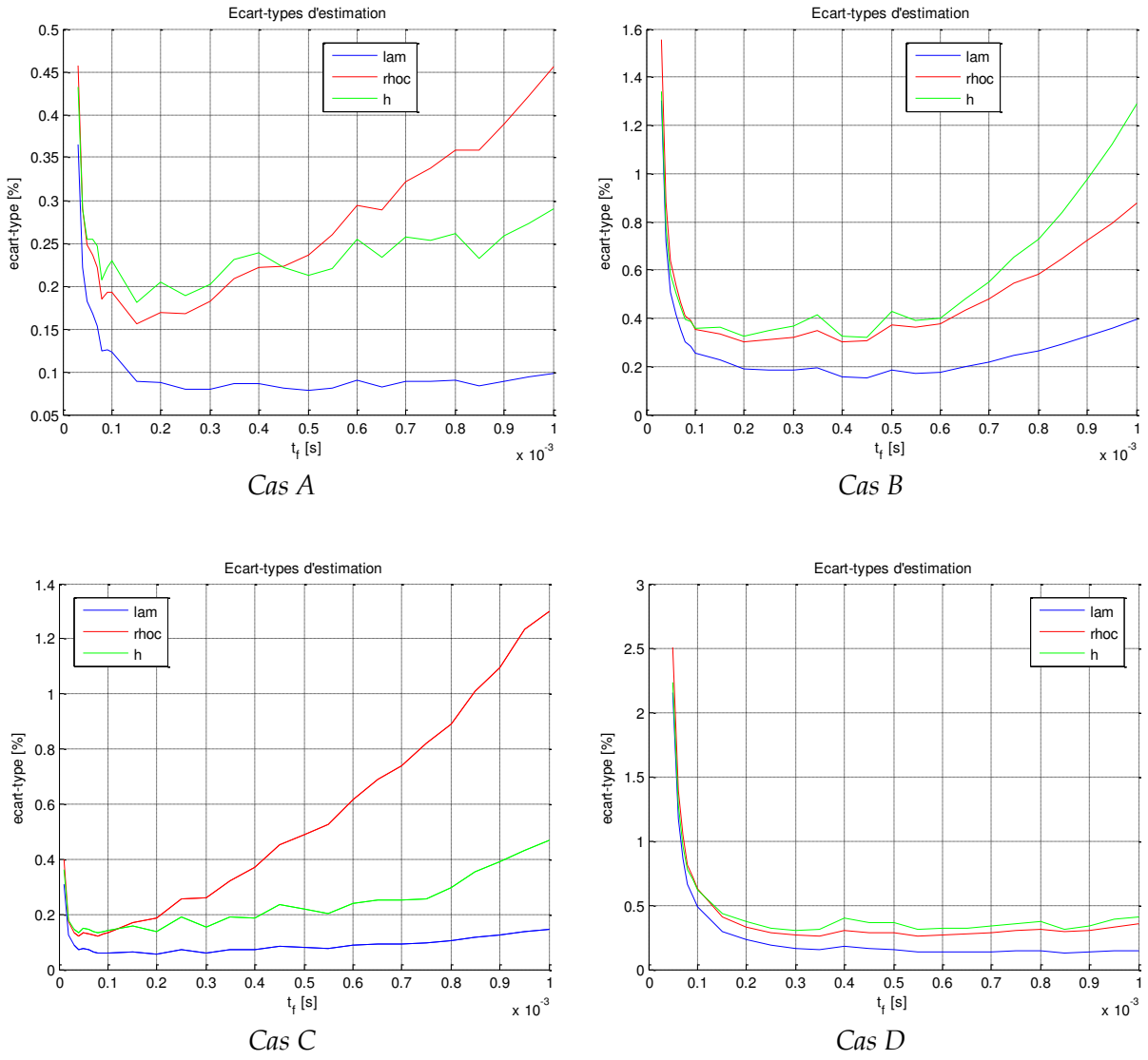


Figure III.17 : Ecarts-types d'estimation sur les paramètres $\lambda_i, \rho c_i$ et h en fonction de l'épaisseur des disques de laiton.

Les résultats montrent que le choix de l'épaisseur des disques de laiton résulte d'un compromis. D'un côté, les écarts-types d'estimation semblent augmenter très vite lorsque l'épaisseur des disques diminue, en effet le cas limite est celui où les disques de laiton sont infiniment minces devant l'épaisseur du matériau isolant, le système tri-couche se comporte alors comme un système monocouche. Or, dans ces conditions, la conductivité thermique et la capacité thermique ne peuvent être estimées par cette méthode, seule la diffusivité pourrait être accessible, la méthode devient alors analogue à une méthode flash. D'un autre côté, une augmentation de l'épaisseur des disques aurait pour effet de diminuer la part relative du comportement thermique de l'échantillon à caractériser au sein du système tri-couche, il en résulterait une perte de sensibilité à ses propriétés thermiques. L'épaisseur considérée jusqu'ici ($e_l = 0{,}38\ mm$) se trouve dans un intervalle optimum compris entre 0,2

et 0,6 mm pour l'estimation de la conductivité thermique pour les quatre cas. En ce qui concerne l'estimation de la capacité thermique, l'intervalle optimum semble dépendre de la capacité thermique de l'échantillon, plus celle-ci est faible, plus l'épaisseur optimale diminue. Cependant, d'autres paramètres sont à prendre en compte notamment les qualités mécaniques des disques, ainsi, la rigidité et la planéité de ces derniers est une condition nécessaire aux hypothèses formulées lors du développement du modèle. L'épaisseur considérée semble alors être un excellent compromis entre toutes ces considérations.

III.8 Extensions du modèle

III.8.1 Prise en compte d'une résistance en parallèle

III.8.1.1 Modélisation

Deux hypothèses peuvent laisser suggérer l'idée de la prise en compte d'une résistance en parallèle du quadripôle représentant le système tri-couche. La première est celle selon laquelle dans l'optique d'une caractérisation thermique de matériaux plus isolants que l'air, l'enveloppe d'air autour de la surface latérale de l'échantillon joue le rôle d'un pont thermique contribuant à un échauffement de la face arrière ne dépendant pas du milieu à caractériser. La seconde consiste à dire que des matériaux très peu denses risquent de ne pas être parfaitement opaques au rayonnement, de ce fait une contribution de ce phénomène engendrerait également un échauffement de la face arrière qui n'est pas pris en compte dans le modèle développé jusqu'alors.

L'insertion d'un quadripôle en parallèle s'opère sur les conditions aux limites en $z = 0$ et $z = e$, de ce fait, les équations (III.34) et (III.35) deviennent :

$$-\lambda_i \frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial z}\bigg|_{z=0} = -h_1\theta(r,0,p) + \phi(p) - \frac{\theta(r,0,p) - \theta(r,e,p)}{R_p S} \tag{III.93}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial\theta(r,z,p)}{\partial z}\bigg|_{z=e} = h_2\theta(r,e,p) - \frac{\theta(r,0,p) - \theta(r,e,p)}{R_p S} \tag{III.94}$$

En réécrivant le développement analytique en tenant compte de ces nouvelles conditions aux limites, l'expression de la fonction de transfert du système se présente comme :

$$H(p) = \frac{\sum_{n=1}^{n=+\infty} \dfrac{\beta_n + K\sinh(\beta_n)}{\omega_n^2\left(1+\dfrac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1^* H_2^* + K(H_1^* + H_2^*)] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2^* + H_1^* + 2K)] - 2K\beta_n]}}{\sum_{n=1}^{n=+\infty} \dfrac{[\beta_n\cosh(\beta_n) + (H_2^* + K)\sinh(\beta_n)]}{\omega_n^2\left(1+\dfrac{\omega_n^2}{H_3^2}\right)[\sinh(\beta_n)[\beta_n^2 + H_1^* H_2^* + K(H_1^* + H_2^*)] + \cosh(\beta_n)[\beta_n(H_2^* + H_1^* + 2K)] - 2K\beta_n]}} \tag{III.95}$$

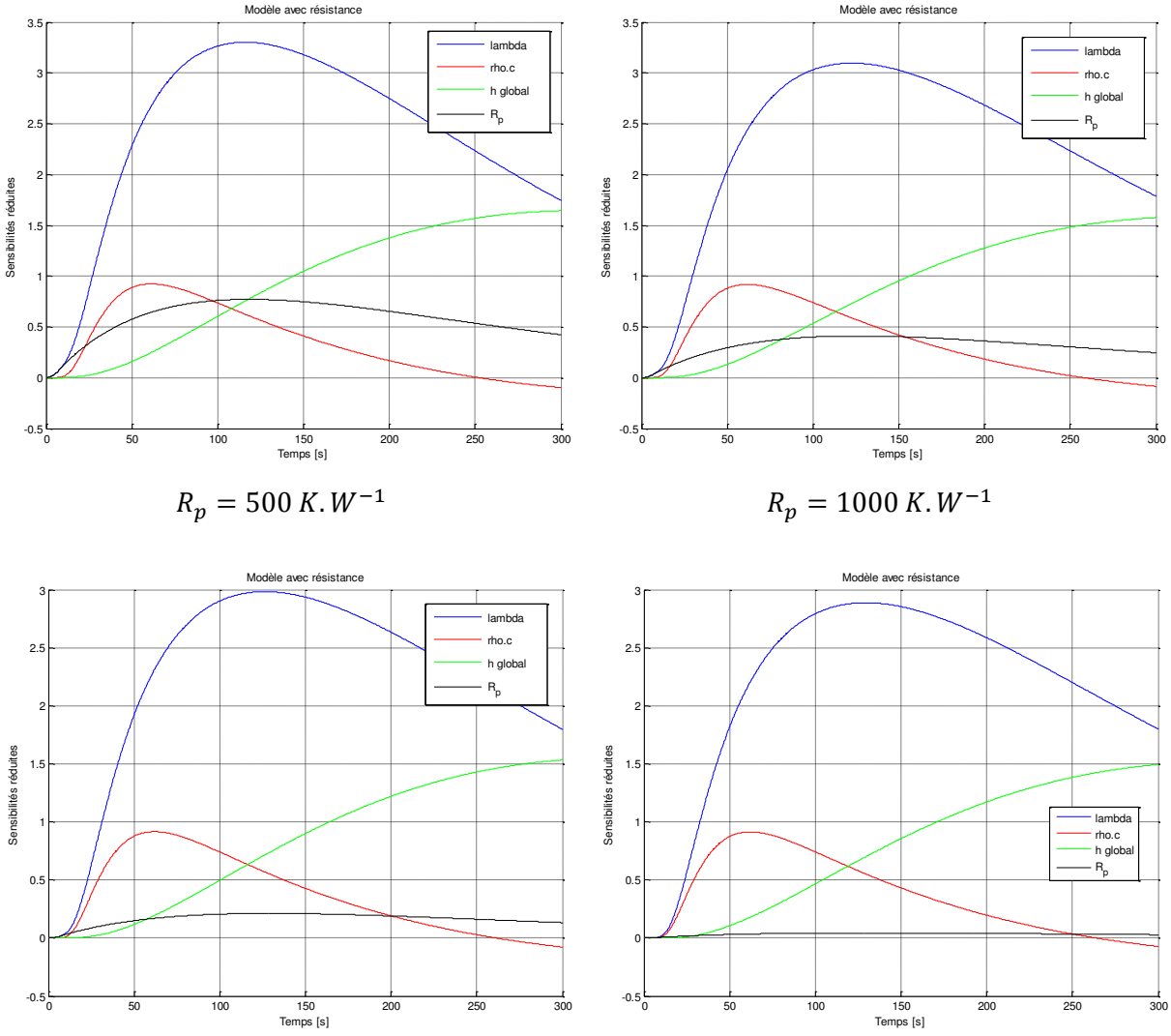
Le terme traduisant la présence de la résistance est :

$$K = \frac{e}{\lambda_i R_p S} \tag{III.96}$$

Cette résistance est un paramètre difficile voire impossible à évaluer de façon indépendante, aussi la démarche la plus sensée est de l'estimer en même temps que les autres paramètres inconnus. L'utilisation de ce modèle de fonction de transfert de l'équation (III.95) en inversion requiert alors d'estimer quatre paramètres : $\lambda_i, \rho c_i, h$ et R_p.

III.8.1.2 Etude de sensibilité

Une étude de sensibilité est menée avec ce nouveau modèle, les conditions nominales seront fixées comme étant celles de cas B (le super isolant) avec quatre valeurs de résistance en parallèle : $500\,;1000\,;2000\,et\,10000\,K.W^{-1}$. La Figure III.18 montre les sensibilités réduites du modèle aux quatre paramètres.



$R_p = 500\,K.W^{-1}$ $R_p = 1000\,K.W^{-1}$

$R_p = 2000\,K.W^{-1}$ $R_p = 10000\,K.W^{-1}$

Figure III.18 : Sensibilités réduites du modèle avec prise en compte de la résistance en parallèle.

Il est constaté que la résistance doit être suffisamment faible pour que le modèle y soit sensible. Au-delà de $10000\,K.W^{-1}$, celle-ci n'a quasiment plus d'influence, le modèle tend alors vers le modèle à trois paramètres avec une résistance considérée comme infinie. Par ailleurs, lorsque cette résistance est faible, elle ne semble pas être corrélée aux autres paramètres, en particulier aux temps courts. Il est donc envisageable de tenter une estimation de cette résistance lors de mesures réelles si nécessaire.

III.8.2 Prise en compte d'une résistance en série

Dans le cas de matériaux plutôt conducteurs, des résistances de contact en série peuvent être ajoutées au modèle. Le résultat de l'introduction d'une résistance globale placée en série se résume à modifier les coefficients H_1^* et H_2^* de la façon suivante :

$$H_1^* = \frac{h_1^* e}{\lambda_i (1 + R_s h_1^*)} \tag{III.97}$$

$$H_2^* = \frac{h_2^* e}{\lambda_i (1 + R_s h_2^*)} \tag{III.98}$$

Ces résistances même si elles peuvent être différentes sur la face avant et sur la face arrière sont considérées comme une seule résistance étant égale à la somme des deux. Il est en général plus facile d'approcher l'ordre de grandeur d'une résistance de contact que celui de la résistance en parallèle. Pour des matériaux très isolants, l'introduction de ce paramètre n'est pas nécessaire mais il est intéressant de noter que cela est possible.

III.9 Conclusion

La méthode du tri-couche développée dans ce chapitre repose sur deux grands principes : sa morphologie (tri-couche) et sa modélisation (sous forme de produit de convolution). Le premier présente à la fois des avantages techniques et des avantages méthodologiques, en effet l'insertion des disques de métal permet de mesurer une température de surface moyenne et de décorréler la conductivité thermique de la capacité calorifique. Le second offre une modélisation bidirectionnelle permettant de travailler avec des échantillons de taille réduite et la formulation de la température de la face arrière sous forme de produit de convolution dépendant de la température de la face avant affranchi le modèle de la connaissance de paramètres influant sur la face avant tels que le flux, le coefficient d'échange ou les propriétés du disque. La conséquence expérimentale est la totale liberté sur les conditions en face avant, que ce soit dans le choix du système de chauffage (flash ou sonde électrique) ou dans le choix du maintien (un isolant solide suffit). Il est à noter également que l'utilisation de la température de la face avant comme donnée du modèle ne pose aucun souci, le produit de convolution ayant un effet de lissage, la température de la face arrière théorique résultante n'apparaît absolument pas comme un signal bruité, ce qui facilite l'application des moindres carrés pour l'inversion du modèle.

Les simulations numériques ont montré que dans des cas représentatifs de matériaux isolants, le modèle présente un biais négligeable et les hypothèses formulées sont justifiées. Des estimations sur des courbes bruitées ont indiqué que la conductivité thermique peut être

estimée avec précision (<4%) dans tous les cas et la capacité calorifique volumique peut également être estimée dans les cas où la sensibilité à ce paramètre est suffisante et qu'elle ne soit pas corrélée avec la conductivité. Des indicateurs tels que les écart-types d'estimation, l'écart-type du bruit ou la forme des résidus tendent à prouver que la méthode est robuste et tout à fait applicable à des cas de mesures réelles.

Chapitre IV
Validation expérimentale de la méthode du tri-couche

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre expérimentale et à la validation par des mesures de la méthode du tri-couche présentée précédemment. Les mesures sont réalisées dans un premier temps sur des matériaux isolants classiques assez connus, puis dans un second temps sur les échantillons d'aérogel fabriqués par le LCPM. Afin de s'assurer de la cohérence des résultats obtenus au tri-couche, les matériaux test sont également exploités expérimentalement par d'autres méthodes de mesure telles que le plan chaud ou la calorimétrie. Des mesures radiatives auront pour but d'évaluer la validité de l'hypothèse selon laquelle les échantillons sont opaques au rayonnement. L'ensemble de ces résultats amènera ensuite à conclure sur le domaine d'application de la méthode du tri-couche et la pertinence des résultats.

IV.2 Matériaux d'étude

IV.2.1 Quelques matériaux isolants

Le choix de quelques isolants disponibles s'est porté sur quatre matériaux : une mousse de polyéthylène souple (PE), une mousse de polystyrène extrudé rigide (XPS), un aérogel de silice renforcé par des fibres et du polychlorure de vinyle caoutchouté (PVC). Ces matériaux ainsi que leur masse volumique apparente (mesurée par pesée et mesure de volume) et leur porosité (mesurée par pycnométrie à l'hélium) sont répertoriés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Matériaux d'étude, leur masse volumique et leur porosité.

Matériau		Epaisseur e (mm)	Masse volumique apparente ρ $(kg.m^{-3})$	Porosité ϵ (%)
	Mousse de polyéthylène (PE)	6,5	40	95,6
	Mousse de polystyrène extrudé (XPS)	5,65	35	96,5
	Aérogel de silice fibreux	2,75	145	93,5
	PVC	2,95	1450	0

La mousse PE est généralement utilisée dans l'isolation d'éléments du bâtiment comme les fenêtres, portes, bâtis ou encore pour les emballages. La mousse XPS est également présente dans le bâtiment et aussi dans les emballages de produits alimentaires à maintenir froids. L'aérogel de silice est un des meilleurs isolants solides qui soit, il est réservé à des domaines élitistes comme l'aérospatial ou l'aéronautique tant son coût est élevé mais commence à s'introduire dans le bâtiment. Le PVC représente la gamme de matériaux les plus isolants parmi les matériaux homogènes et est plus indiqué pour l'isolation de systèmes où les contraintes mécaniques ou chimiques sont prépondérantes.

IV.2.2 Les aérogels élaborés au LCPM

Trois échantillons élaborés au LCPM ont pu être exploités en vue d'une caractérisation thermique par la méthode du tri-couche. Les deux premiers échantillons sont des aérogels séchés à partir de l'organogel issu du gel de la molécule Z-Phe-NH-Napht dissoute dans le toluène à 3% en masse. Le premier des deux a été séché dans le godet formé par la bague et le disque arrière percé (il s'agit du seul échantillon fiable obtenu par cette méthode) et le second a été obtenu en étant séché dans le cristallisoir (voir le chapitre I). Le troisième échantillon a quant à lui été séché par cette dernière méthode mais à partir d'un organogel à 2%. Les propriétés connues de ces échantillons sont répertoriées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Les aérogels étudiés, leur masse volumique et leur porosité.

Matériau		Epaisseur e (mm)	Masse volumique apparente ρ $(kg.m^{-3})$	Porosité ϵ (%)
	Aérogel #1 (3%)	3,55	26,8	98
	Aérogel #2 (3%)	4,9	26,8	98
	Aérogel #3 (2%)	4,9	17,7	98,7

IV.3 Mise en œuvre de la méthode du tri-couche

IV.3.1 Dispositif expérimental

La photographie de la Figure IV.1 décrit le placement de l'échantillon dans le système tri-couche, celle de la Figure IV.2 décrit l'environnement proche du dispositif et la chaîne d'acquisition est présentée sur la Figure IV.3.

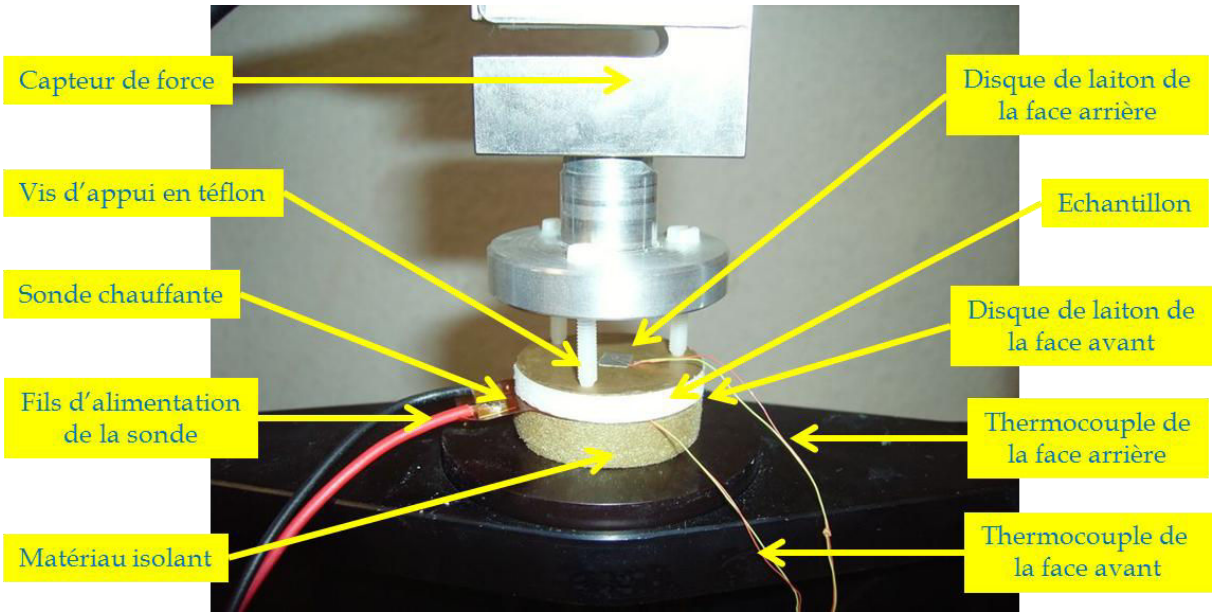


Figure IV.1 : Description du système tri-couche expérimental.

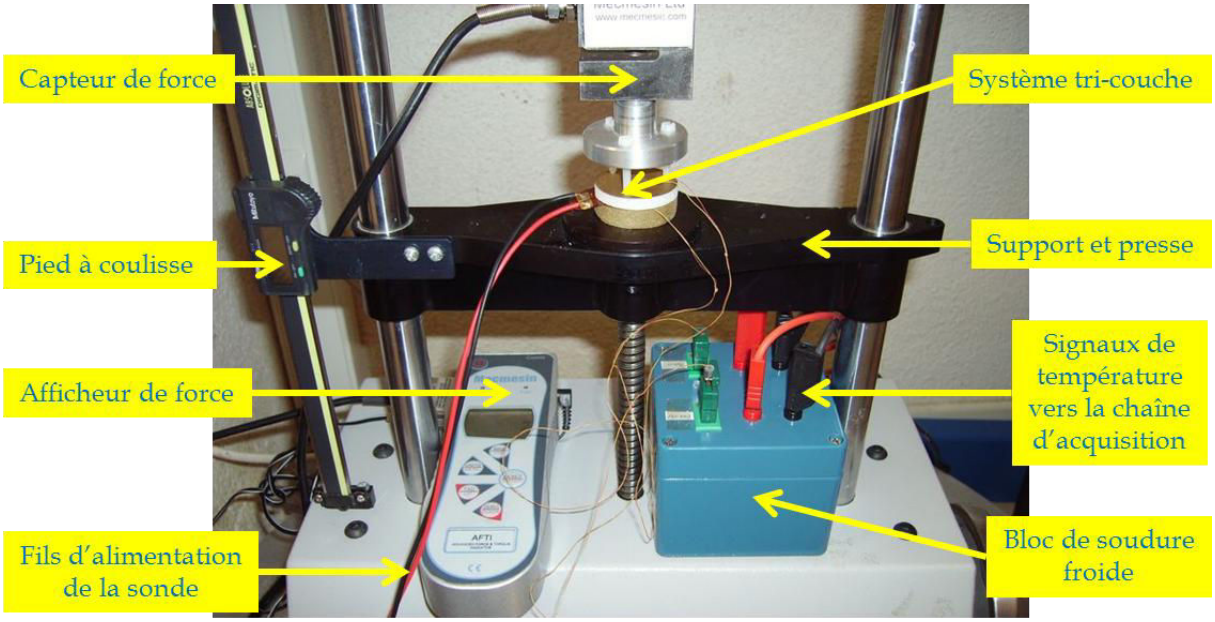


Figure IV.2 : Description du dispositif de mesure de la méthode du tri-couche.

L'élément chauffant est une sonde circulaire plane (Minco HK 913 F) composée d'un circuit en alliage cuivre-constantan d'une résistance électrique de 75 Ω serpentant dans une enveloppe en kapton d'une épaisseur de 0,2 *mm*.

L'échantillon de diamètre 40 *mm* est inséré entre deux disques de laiton poli de même diamètre et d'épaisseur 0,38 *mm* sur chacun desquels est fixé un thermocouple de type K (Chromel-Alumel) de diamètre 3 *µm* sur leur face opposée à l'échantillon. Les thermocouples sont utilisés en contacts séparés, les disques étant métalliques, la précision de la mesure par ce principe y est accrue. La soudure froide des thermocouples se situe dans un bloc dont la température est constante et égale à la température ambiante.

Un matériau isolant sert de support inférieur afin qu'un maximum du flux thermique dissipé par la sonde traverse le tri-couche. Le contact entre tous les éléments est assuré par

une presse, et l'appui sur la face arrière est assuré par trois vis solides en téflon pour que celui-ci soit uniforme mais avec une surface de contact avec les disques minimale. Un capteur de force (Mecmesin) est utilisé afin de contrôler cette force d'appui, ce qui s'avère nécessaire à la reproductibilité des mesures notamment dans le cas de matériaux souples, par ailleurs, un pied à coulisse solidaire du support permet de contrôler la position absolue de la partie mobile afin de s'assurer que la force d'appui exercée n'écrase pas l'échantillon et ne diminue pas son épaisseur.

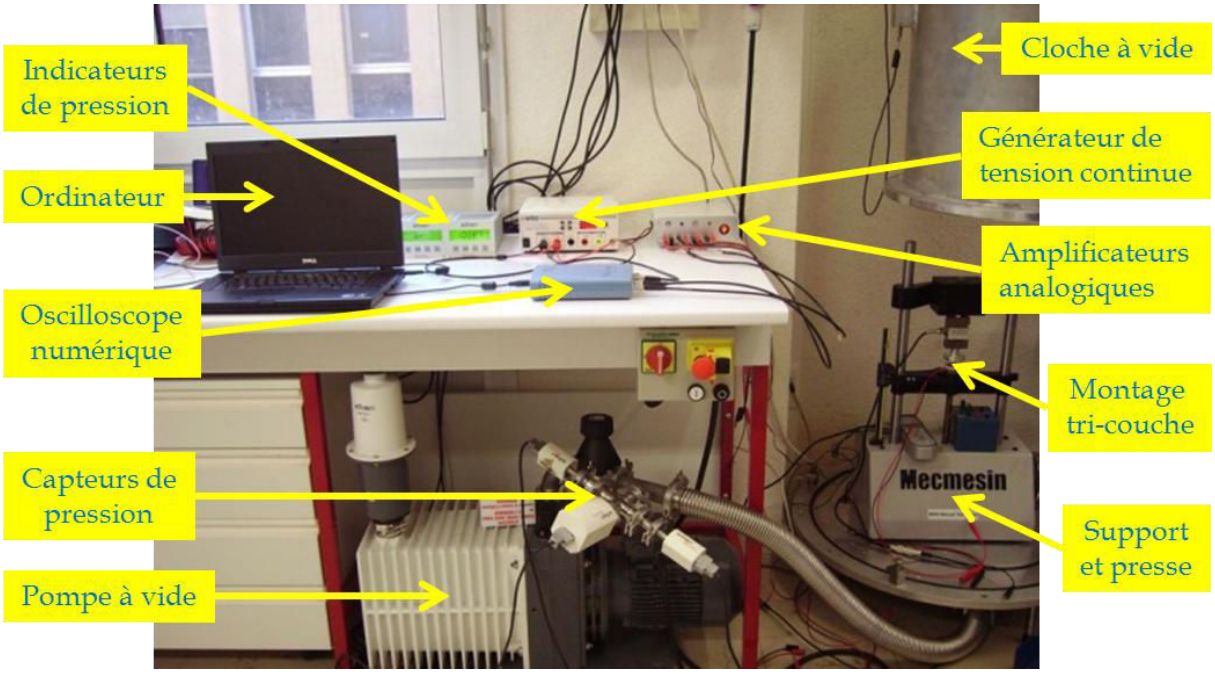


Figure IV.3 : Description de l'ensemble de la chaîne et du dispositif de mesure du tri-couche.

La presse est placée sous une cloche hermétique permettant via une pompe d'y abaisser la pression de l'air et d'effectuer des mesures sous vide ou en fonction de la pression, la pression étant mesurée par des capteurs (Adixen ASD2001 pour les pressions allant de 1 $mbar$ à 1000 $mbar$ et ASD2004 pour des pressions allant de 10^{-3} $mbar$ à 1 $mbar$). Par ailleurs, même à pression atmosphérique, l'utilisation de la cloche a pour avantage de limiter les perturbations extérieures sur le système pendant la mesure.

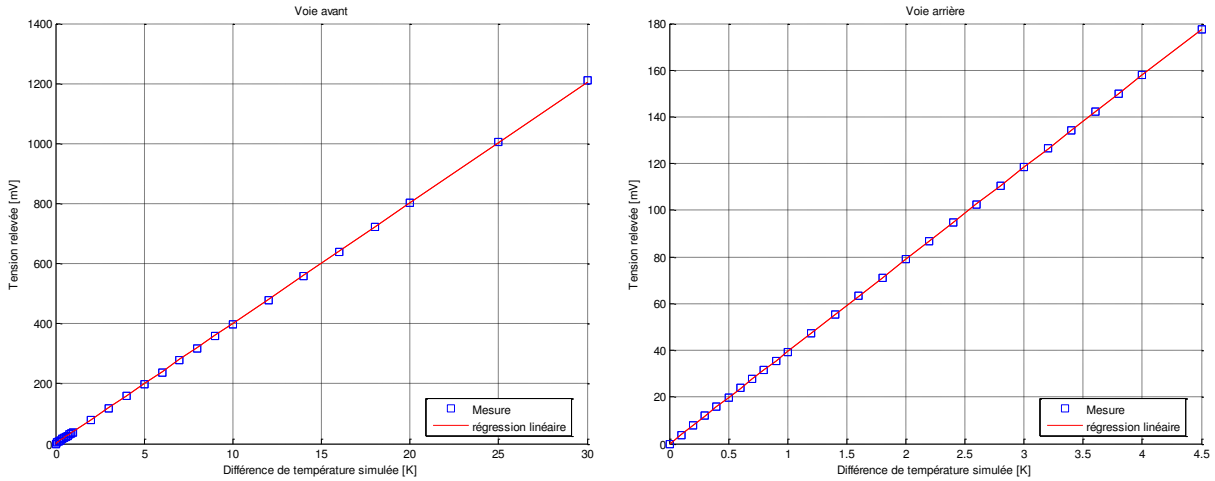
Un générateur de tension continue alimente la sonde depuis l'extérieur de la cloche tandis que les amplificateurs analogiques (dont le rapport d'amplification vaut approximativement 1000 et la fréquence de coupure se situe aux alentours de 400 Hz) se chargent de conditionner les signaux des deux thermocouples pour que ceux-ci soient exploitables via un oscilloscope numérique (Picoscope PS 4424) connecté à un ordinateur. Le signal de la tension envoyée dans l'élément chauffant est utilisé par l'oscilloscope pour déclencher l'enregistrement des températures et fixer l'origine des temps.

IV.3.2 Etalonnage de la chaîne d'acquisition

Bien que le modèle inverse par convolution utilisé pour la méthode du tri-couche ne soit pas sensible aux unités des deux signaux de température (les deux signaux peuvent être traités en mV par exemple), il convient néanmoins de s'assurer que la réponse de la chaîne de la face avant soit identique à celle de la face arrière. De plus, la conversion des unités en K apporte un confort quant à l'observation des signaux pendant la mesure (pour ne pas trop

chauffer le matériau par exemple). L'étalonnage des deux voies d'acquisition est réalisé à l'aide d'un calibrateur (AOIP TC-TM66XX) qui simule la réponse d'un thermocouple de type K (dont le pouvoir thermoélectrique vaut environ 40,5 $\mu V.K^{-1}$ à 300 K). La tension associée est observée sur l'oscilloscope, ainsi, toute la chaîne d'acquisition, c'est-à-dire le bloc de soudure froide, les fils, les amplificateurs et l'appareil de mesure sont calibrés pour chacune des deux voies.

Pour la voie de la face avant, plusieurs points de mesure pour des différences de température allant de 0 à 30 K sont réalisés, ces valeurs se limiteront à 4,5 K pour la face arrière, ce qui couvre globalement la gamme de températures qui sont effectivement mesurées lors des expérimentations. Les mesures effectuées ainsi qu'une régression linéaire de celles-ci sont présentés sur la Figure IV.4



Voie avant *Voie arrière*

Figure IV.4 : Mesures de calibrage des chaînes d'acquisition pour les deux températures.

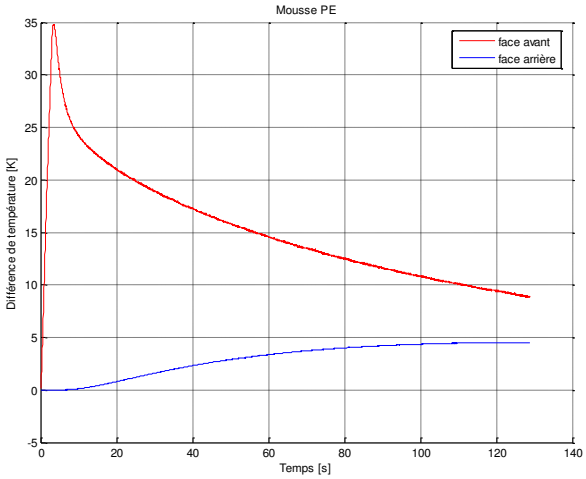
Les régressions linéaires associées à chacune des voies conduisent à des sensibilités de 40,12 $mV.K^{-1}$ pour la chaîne de la face avant et 39,48 $mV.K^{-1}$ pour la chaîne de la face arrière.

IV.4 Résultats

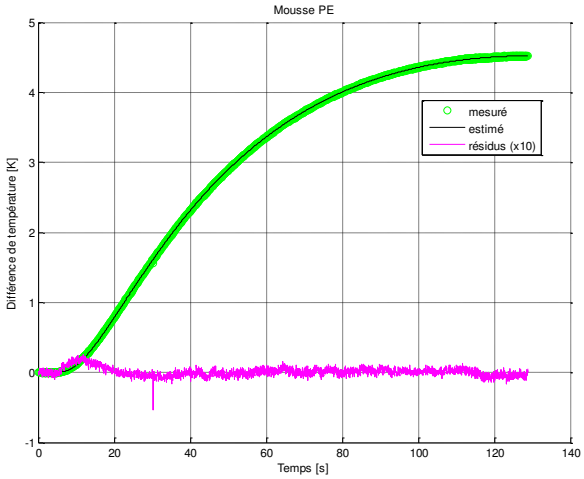
IV.4.1 Mousse PE

Les résultats obtenus pour chacun des matériaux étudiés se présentent dans cette partie de la manière suivante : les courbes expérimentales des températures en face avant et arrière pour une expérience type sont affichées sur une première figure, puis sur une seconde figure les thermogrammes mesurés et estimés de la face arrière ainsi que les résidus (multipliés par 10 pour plus de visibilité) sont affichés. Chaque matériau a fait l'objet de trois mesures distinctes dont les paramètres estimés, leurs écarts-types d'estimation et l'écart-type des résidus sont répertoriés dans un tableau. Enfin, la moyenne et l'écart-type sur les trois mesures est calculé. Les mesures par la méthode du tri-couche sont réalisées dans les conditions atmosphériques de température et de pression et les estimations sont dans un premier temps réalisées avec le modèle bidirectionnel dépendant de la température de la face

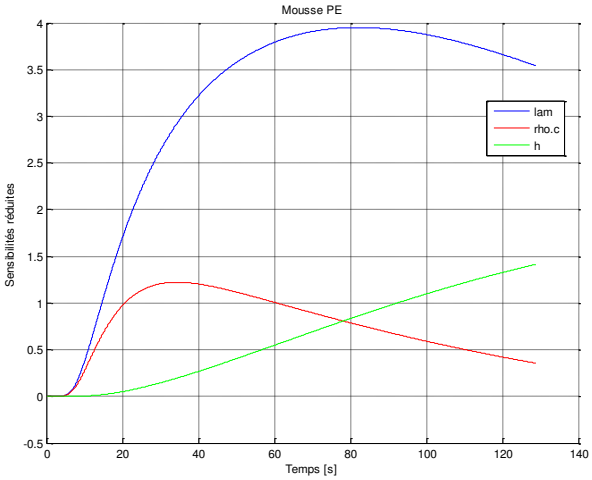
avant avec trois paramètres inconnus, la conductivité thermique λ_i, la capacité calorifique volumique ρc_i et le coefficient d'échange global h.



Thermogrammes expérimentaux



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.5 : Résultats d'une expérience tri-couche sur la mousse PE.

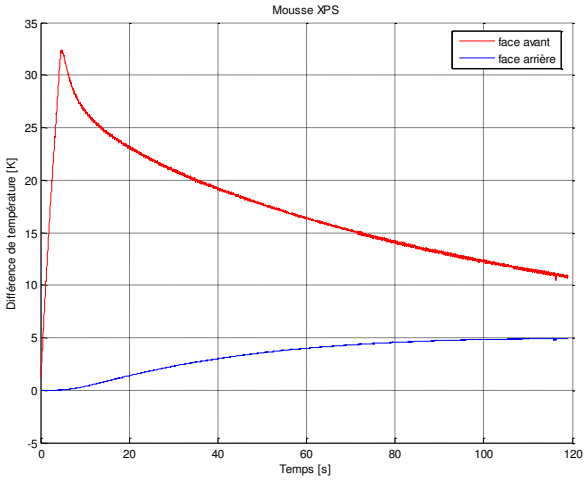
Tableau IV.3 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur la mousse PE.

Expérience	Valeurs estimées			Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
1	0,0422	94185	5,8	0,03	0,08	0,08	0,0062
2	0,0418	95859	5,9	0,04	0,09	0,09	0,0072
3	0,0423	92809	5,69	0,03	0,08	0,08	0,0065
Moyenne	**0,0421**	**94284**	**5,8**				
Ecart-type	**0,63 %**	**1,62 %**	**1,81 %**				

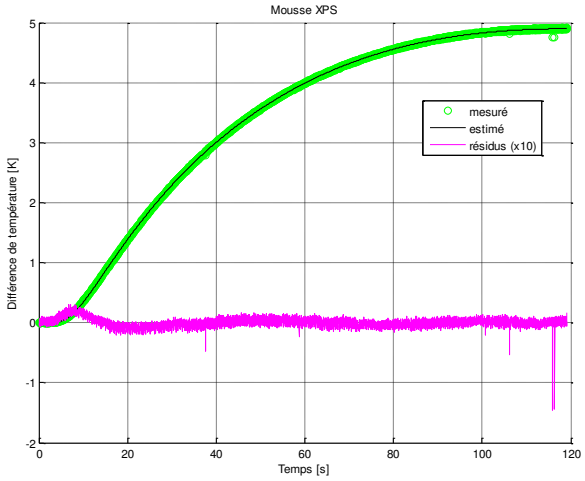
Sur la Figure IV.5, les thermogrammes mesuré et estimé de la face arrière se confondent, les résidus apparaissent presque parfaitement plats. Les sensibilités réduites aux paramètres estimés indiquent que ceux-ci ne sont pas corrélés. Dans le Tableau IV.3, les valeurs des paramètres estimés varient très peu d'une expérience à l'autre, la méthode semble donc parfaitement reproductible. Les écart-types d'estimation sont quant à eux très faibles et confirment l'estimation correcte des paramètres tandis que l'écart-type des résidus semble avoisiner celui du bruit de mesure. Enfin, les valeurs de conductivité thermique et capacité calorifique volumique estimées sont tout à fait réaliste pour ce genre de matériau.

IV.4.2 Mousse XPS

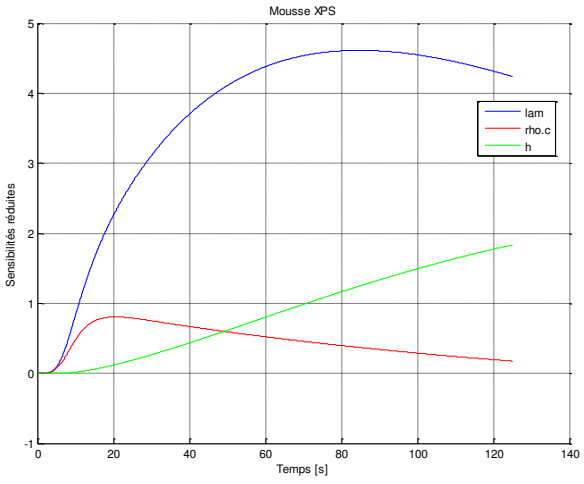
Les mesures suivantes sont obtenues dans les mêmes conditions que pour la mousse PE.



Thermogrammes expérimentaux



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.6 : Résultats d'une expérience tri-couche sur la mousse XPS.

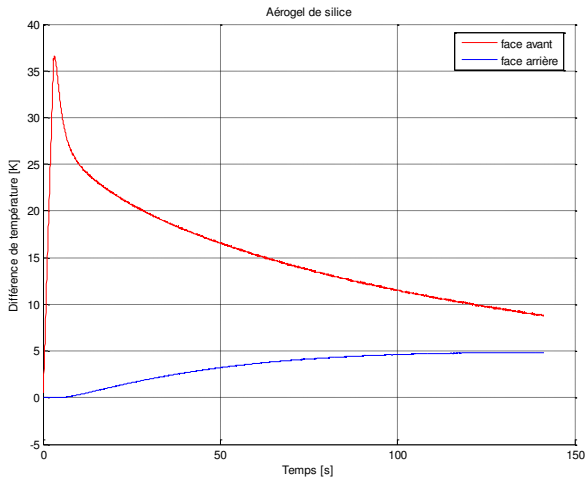
Tableau IV.4 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur la mousse XPS.

Expérience	Valeurs estimées			Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
1	0,0369	50342	6,64	0,04	0,13	0,1	0,0092
2	0,0366	53254	5,74	0,1	0,35	0,27	0,0168
3	0,0358	54912	5,4	0,1	0,31	0,25	0,013
Moyenne	**0,0364**	**52836**	**5,93**				
Ecart-type	**1,56 %**	**4,38 %**	**10,8 %**				

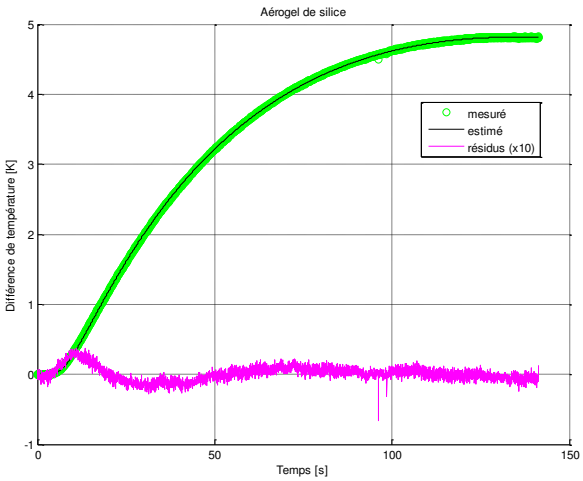
Dans le cas de la mousse XPS, comme précédemment, les résidus sur la Figure IV.6 ne sont pas signés excepté aux temps très courts, ce qui laisse supposer que le modèle n'est pas biaisé, par ailleurs, les courbes de sensibilités montrent que les paramètres sont correctement estimés, ceci est d'ailleurs confirmé par les valeurs des écart-types d'estimation qui sont très faibles. Les propriétés thermiques de ce matériau sont également estimées avec une grande reproductibilité et les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles des polystyrènes extrudés en général.

IV.4.3 Aérogel de silice avec fibres

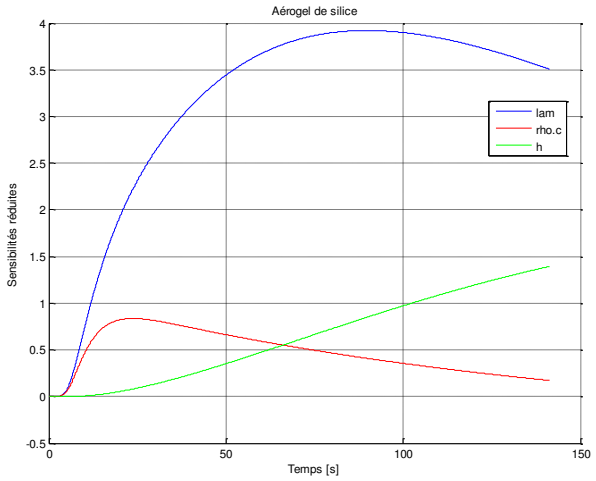
Les mesures présentées ci-dessous sont réalisées par la même procédure que pour les matériaux précédents.



Thermogrammes expérimentaux



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.7 : Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel de silice.

Tableau IV.5 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur l'aérogel de silice.

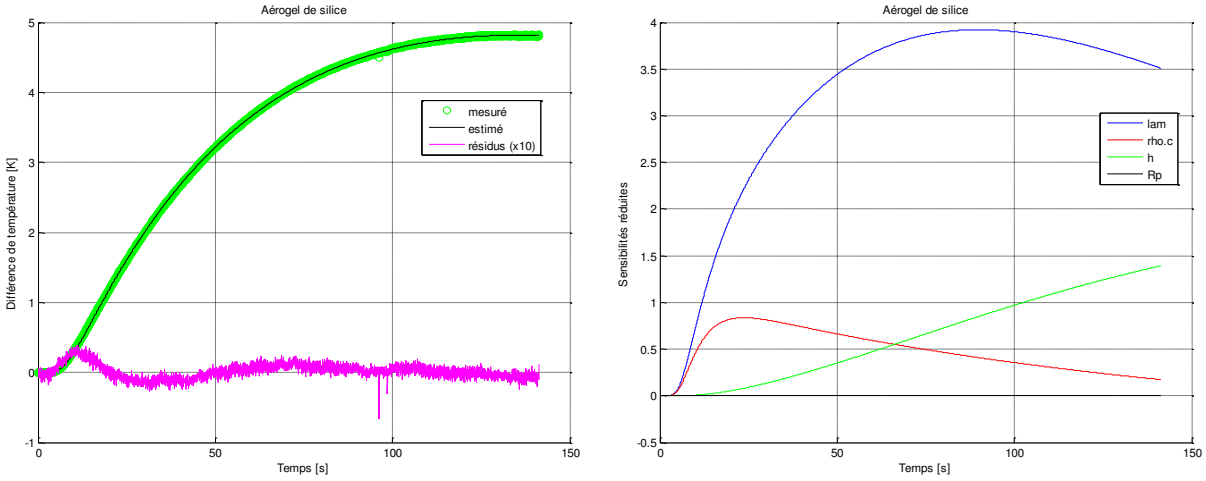
Expérience	Valeurs estimées			Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
1	0,0159	116855	5,12	0,04	0,13	0,12	0,0097
2	0,0158	114803	5,04	0,04	0,13	0,11	0,0105
3	0,0163	113087	5,2	0,04	0,13	0,11	0,0095
Moyenne	**0,016**	**114153**	**5,12**				
Ecart-type	**1,65 %**	**1,64 %**	**1,56 %**				

L'observation des résidus de la Figure IV.7 permet de constater une légère signature des résidus. Ceci montre que dans le cas de ce matériau, tous les phénomènes ne sont pas parfaitement maîtrisés. Cependant, les résultats obtenus sont très reproductibles et les écart-type d'estimation ainsi que l'étude de sensibilité tendent à prouver que les résultats sont très fiables.

La conductivité thermique estimée de ce matériau apparaît extrêmement faible : $0{,}016\ W.m^{-1}.K^{-1}$ en comparaison avec la conductivité thermique de l'air libre à pression atmosphérique ($0{,}026\ W.m^{-1}.K^{-1}$). Cet aérogel de silice renforcé par des fibres entre donc dans la catégorie des matériaux super-isolants et peut soulever quelques interrogations concernant les conditions d'expérimentation. En effet, la mesure étant effectuée dans un milieu ambiant composé d'air en conditions normales de température et de pression, la question de l'influence sur la mesure de l'air entourant le matériau est posée. Une hypothèse possible consiste à considérer que l'air environnant crée un pont thermique entre la face avant et la face arrière du système tri-couche, court-circuitant de ce fait l'échantillon intercalé. La prise en compte d'une résistance en parallèle dans la modélisation inverse du tri-couche peut donc être envisagée et cette résistance peut être estimée.

La Figure IV.8 suivante montre le résultat d'une estimation sur les mêmes courbes expérimentales que précédemment avec un paramètre supplémentaire estimé qui est la

résistance en parallèle *Rp*. Le Tableau IV.6 synthétise ces nouveaux résultats pour les mêmes expériences que celles du Tableau IV.5.



Thermogrammes de la face arrière *Sensibilités réduites aux paramètres estimés*

Figure IV.8 : Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel de silice avec estimation d'une résistance en parallèle.

Tableau IV.6 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur l'aérogel de silice avec estimation d'une résistance en parallèle.

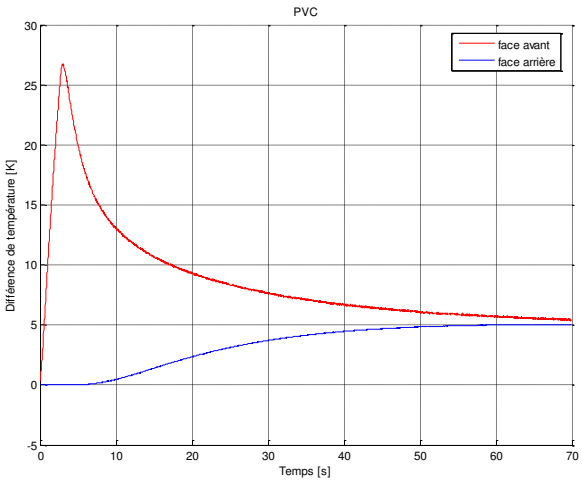
Expérience	**Valeurs estimées**				**Ecarts-types d'estimation**				**Ecart-type des résidus**
	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{R_p}$ $(\boldsymbol{K.W^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma R_p}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
1	0,0159	117022	5,13	$4{,}5.10^{15}$	0,04	0,17	0,12	9.10^{4}	0,0097
2	0,0158	114728	5,03	$2{,}6.10^{18}$	0,04	0,2	0,11	3.10^{5}	0,0105
3	0,0163	113547	5,2	$3{,}4.10^{27}$	0,04	0,13	0,11	10^{18}	0,0094
Moyenne	**0,016**	**115099**	**5,12**						
Ecart-type	**1,65 %**	**1,54 %**	**1,67 %**						

Il n'est constaté aucune amélioration visible sur les résidus de la Figure IV.8, de plus, les résistances estimées tendent vers l'infini. Ceci traduit donc le fait que cette résistance en parallèle n'explique pas le léger biais de modèle car celle-ci a tendance à s'effacer naturellement dans l'estimation des paramètres, par ailleurs tous les autres paramètres estimés restent identiques à la valeur obtenue sans prise en compte de la résistance. Les écarts-types d'estimation très élevés de cette résistance s'expliquent tout simplement par le fait que pour ces valeurs élevées le modèle n'est absolument pas sensible à ce paramètre.

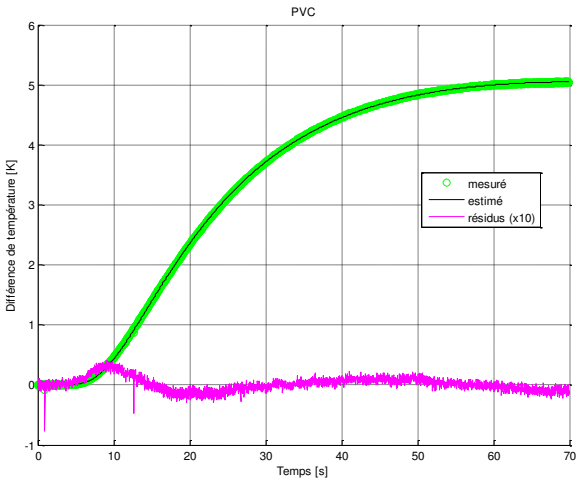
Il apparaît donc finalement que la caractérisation de matériaux super-isolants tels que cet aérogel de silice soit tout à fait possible par cette méthode, d'autant plus que la conductivité thermique estimée est relativement proche de celle annoncée par son constructeur aux alentours de 0,015 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

IV.4.4 PVC

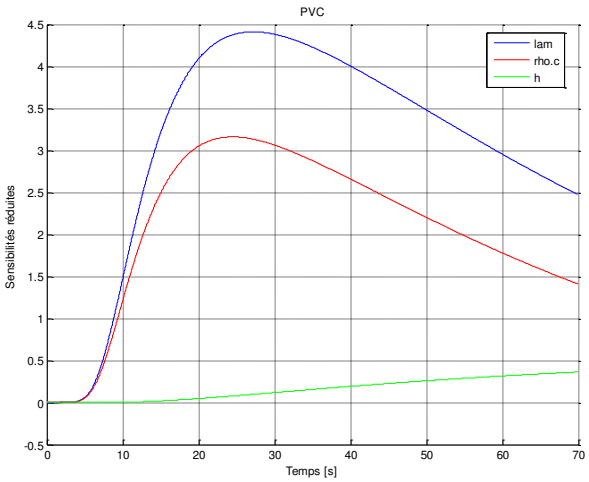
Les mesures suivantes sont réalisées sur le PVC dans les mêmes conditions que pour les matériaux traités précédemment.



Thermogrammes expérimentaux



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.9 : Résultats d'une expérience tri-couche sur le PVC.

Tableau IV.7 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur le PVC.

Expérience	Valeurs estimées			Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
1	0,151	1446388	5,29	0,52	0,72	1,2	0,0157
2	0,141	1173168	5	0,24	0,35	0,62	0,0179
3	0,143	1181625	5,51	0,24	0,36	0,57	0,0162
Moyenne	**0,145**	**1267060**	**5,27**				
Ecart-type	**3,65 %**	**12,3 %**	**4,86 %**				

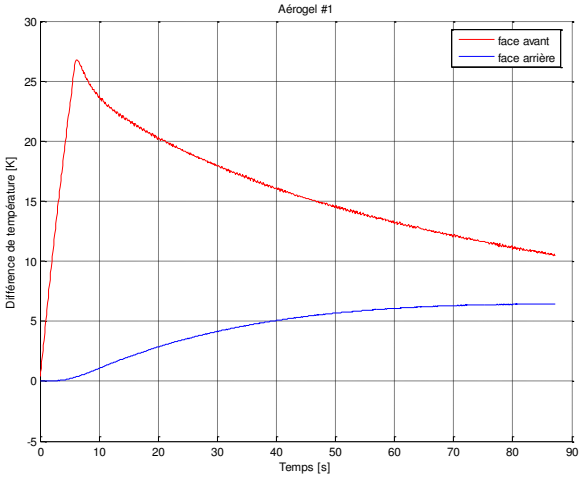
Le cas du PVC laisse apparaitre sur la Figure IV.9 des résidus légèrement signés mais globalement bons. En revanche, l'étude de sensibilité montre que dans ces conditions, la conductivité thermique et la capacité calorifique volumique semblent corrélées. Ceci est corroboré d'une part par des écarts-types d'estimation supérieurs d'un ordre 10 à ceux constatés pour les autres matériaux et d'autre part par une volatilité des valeurs estimées plus importantes sur ces trois mesures. Les valeurs attendues pour ce matériau sont sensiblement différentes de celles qui sont obtenues, en effet la conductivité thermique du PVC le plus isolant s'approche de 0,18 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et sa capacité calorifique volumique de 1,5 $MJ.m^{-3}.K^{-1}$.

Cette expérience confirme l'étude du chapitre précédent, à savoir que dans le cas de matériaux isolants lourds, la conductivité thermique est corrélée à la capacité calorifique. Ceci peut s'interpréter comme une diminution de l'influence des deux plaques de laiton, dans le cas de tels matériaux forçant le système à se rapprocher du comportement d'un monocouche pour lequel dans le cadre d'une excitation finie seule la diffusivité thermique est estimable (cas de la méthode flash). Or l'avantage de la méthode du tri-couche réside dans l'influence de ces deux couches qui permettent donc une décorrélation de ces deux paramètres.

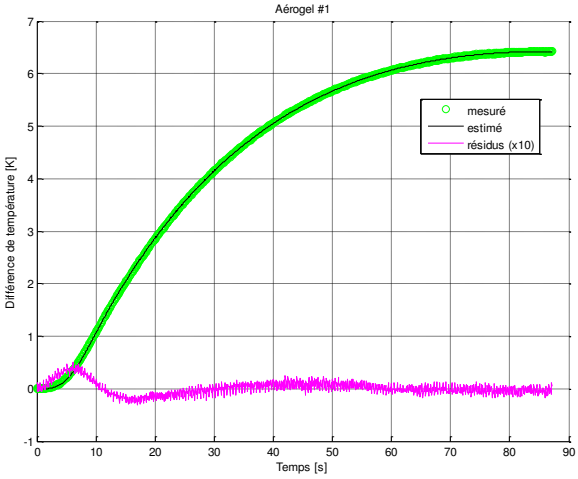
IV.4.5 Aérogels de faible poids moléculaire

IV.4.5.1 Estimation sans résistance en parallèle

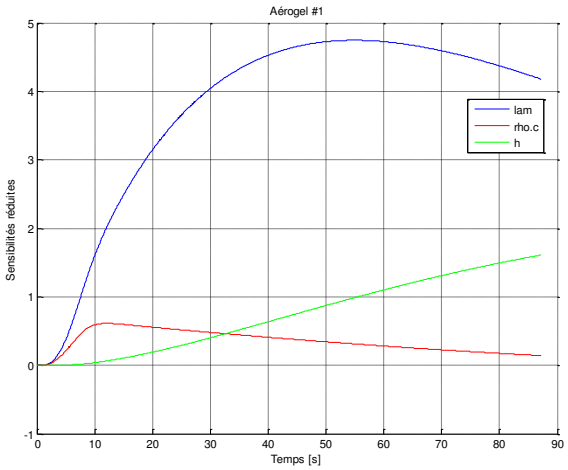
Dans cette sous-partie, les mesures effectuées sur les trois échantillons distincts d'aérogel sont réalisées dans les mêmes conditions que celles des matériaux d'étude présentés précédemment.



Thermogrammes expérimentaux

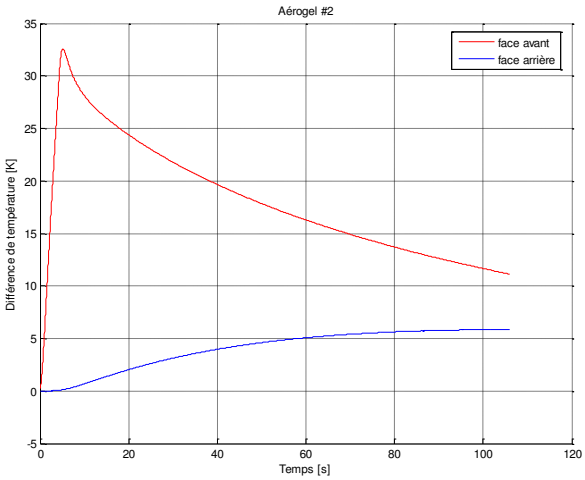


Thermogrammes de la face arrière

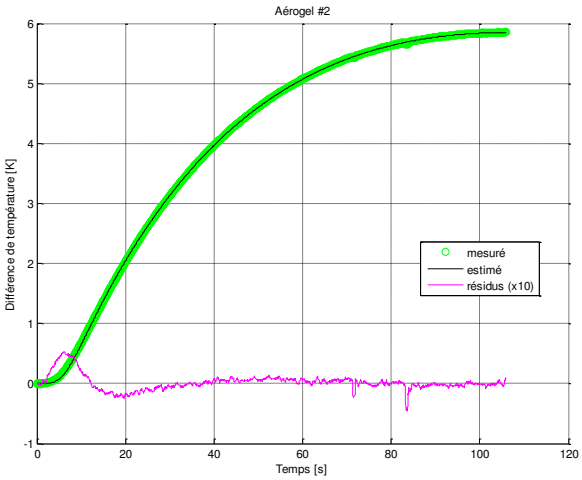


Sensibilités réduites aux paramètres estimés

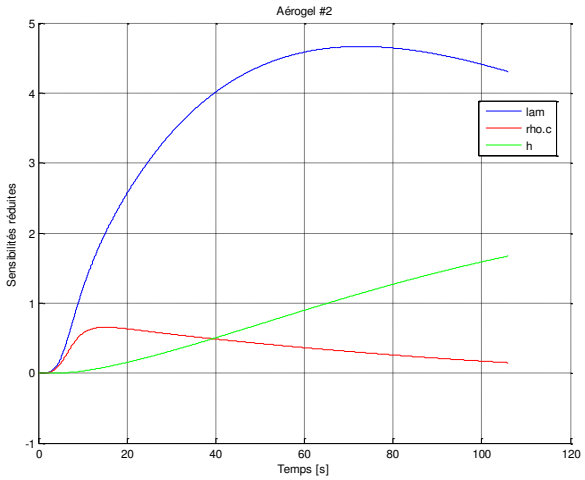
Figure IV.10 : Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel #1.



Thermogrammes expérimentaux

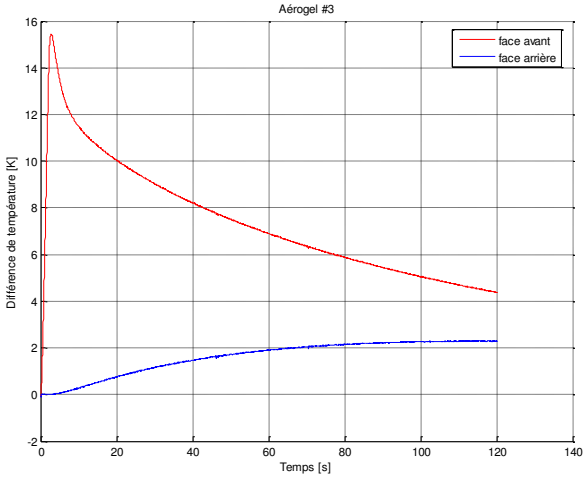


Thermogrammes de la face arrière

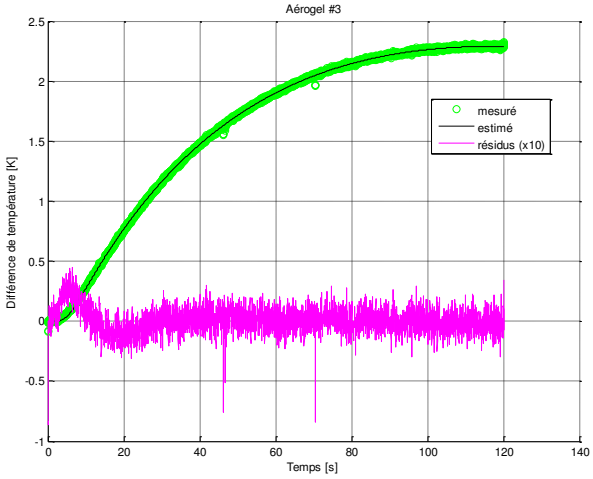


Sensibilités réduites aux paramètres estimés

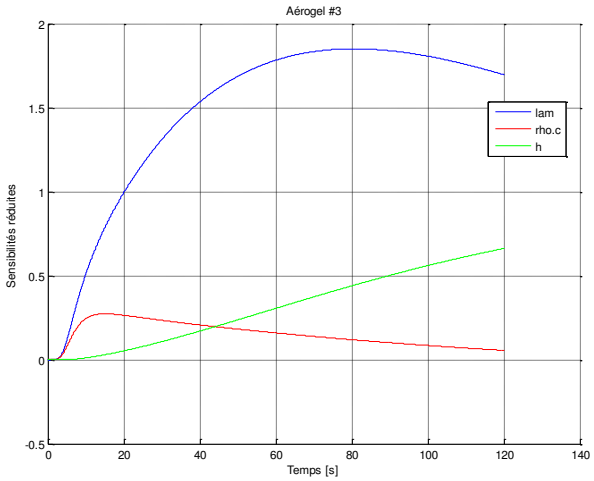
Figure IV.11 : Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel #2.



Thermogrammes expérimentaux



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.12: Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel #3.

Tableau IV.8 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur les aérogels #1, #2 et #3.

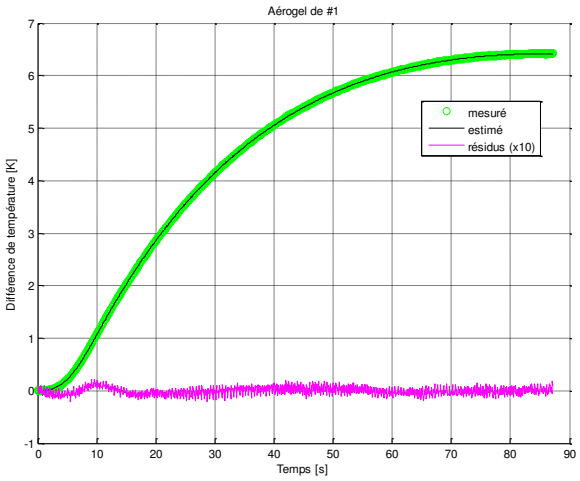
Expérience		Valeurs estimées			Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
		$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
	1	0,0351	46622	5,55	0,1	0,5	0,3	0,019
#1	2	0,035	44850	5,27	0,13	0,71	0,4	0,015
	3	0,0342	45788	5,6	0,07	0,39	0,21	0,0138
Moyenne		**0,0348**	**45753**	**5,47**				
Ecart-type		**1,42** %	**1,94** %	**3,25** %				
	1	0,0372	40981	5,79	0,04	0,18	0,11	0,0131
#2	2	0,0363	39401	5,4	0,04	0,19	0,12	0,0145
	3	0,0364	40861	5,42	0,07	0,32	0,21	0,0144
Moyenne		**0,0366**	**40414**	**5,54**				
Ecart-type		**1,35** %	**2,18** %	**3,97** %				
	1	0,0318	41615	5,23	0,06	0,25	0,16	0,0106
#3	2	0,0322	43686	5,37	0,06	0,23	0,16	0,014
	3	0,0329	43536	5,48	0,03	0,14	0,07	0,0097
Moyenne		**0,0323**	**42946**	**5,36**				
Ecart-type		**1,72** %	**2,69** %	**2,34** %				

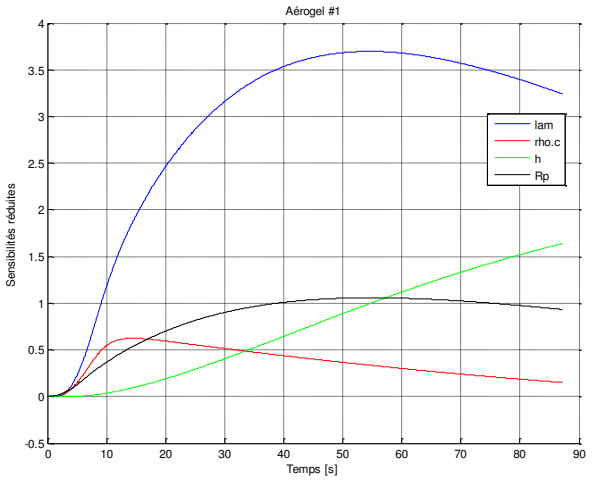
Pour chacun des trois échantillons distincts, un léger biais de modèle est constaté à travers les résidus. La sensibilité du modèle aux paramètres estimés dans tous les cas confirme une décorrélation de ceux-ci, et laisse supposer que les paramètres estimés sont cohérents. Cette dernière constatation est confirmée par la bonne reproductibilité des mesures ($< 2\%$ pour la conductivité thermique et $< 3\%$ pour la capacité calorifique), les coefficients d'échange estimés sont en accord avec les valeurs observées pour les autres matériaux et les écarts-types d'estimation sont faibles pour la conductivité thermique mais un peu plus élevés pour la capacité calorifique.

Les valeurs de conductivité thermique estimées comprises entre $0{,}032\ W.m^{-1}.K^{-1}$ et $0{,}037\ W.m^{-1}.K^{-1}$ semblent un peu élevées au premier abord, étant donné les faibles porosités et faibles masses volumiques mises en jeu, celui-ci était supposé au moins aussi isolant que l'air. Cependant, la question d'une éventuelle résistance en parallèle court-circuitant le système est posé, en effet ce matériau étant beaucoup plus léger que l'aérogel de silice présenté précédemment et donc beaucoup moins effusif, l'effet de la conduction dans l'air ambiant pourrait ne plus être négligeable.

IV.4.5.2 Estimation d'une résistance en parallèle

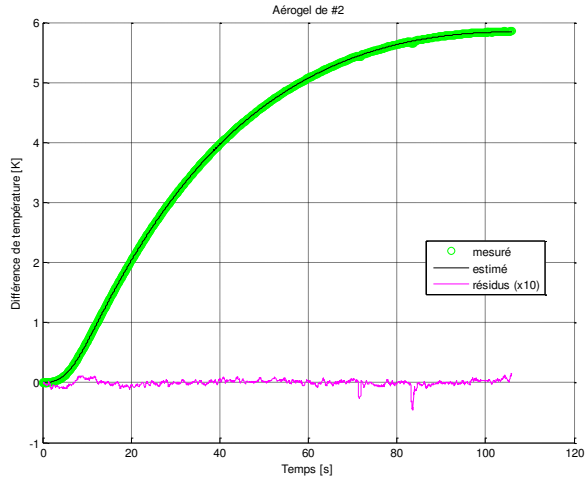
Les courbes expérimentales précédentes sont exploitées en inversion avec le modèle tenant compte de la résistance en parallèle R_p, ce paramètre supplémentaire est alors estimé. Les thermogrammes de la face arrière ainsi que les sensibilités réduites obtenues pour chacun des trois échantillons sont présentés de la Figure IV.13à la Figure IV.15.

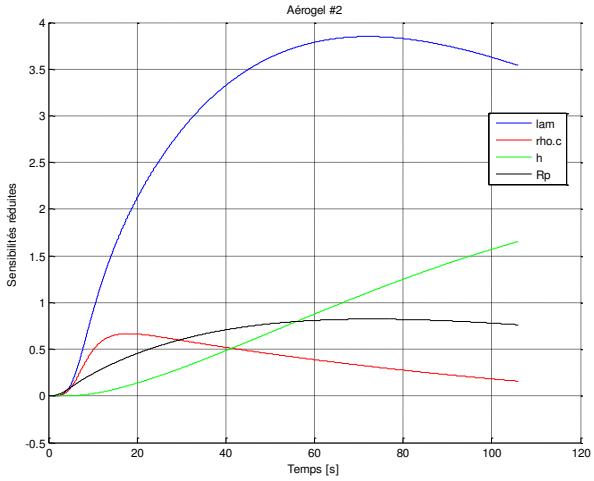




Thermogrammes de la face arrière *Sensibilités réduites aux paramètres estimés*

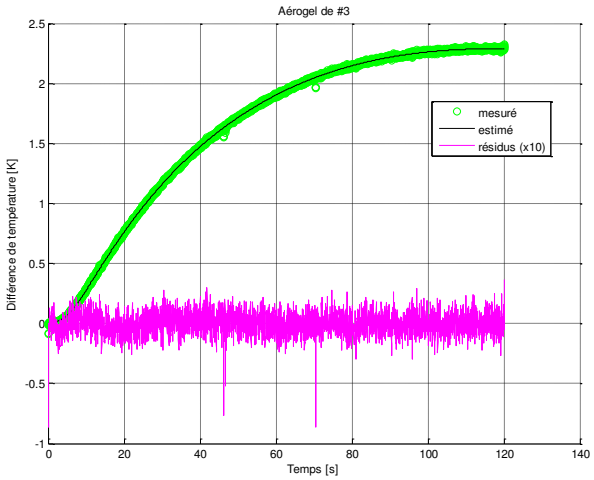
Figure IV.13 : Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel #1 avec estimation d'une résistance en parallèle.



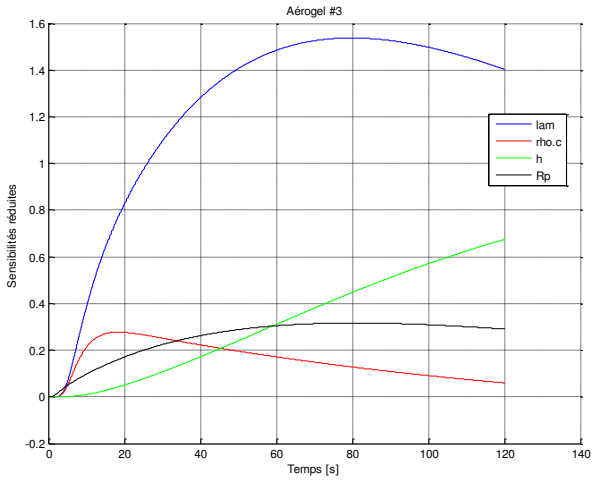


Thermogrammes de la face arrière *Sensibilités réduites aux paramètres estimés*

Figure IV.14 : Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel #2 avec estimation d'une résistance en parallèle.



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.15: Résultats d'une expérience tri-couche sur l'aérogel #3 avec estimation d'une résistance en parallèle.

Tableau IV.9 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur les aérogels #1, #2 et #3 avec estimation d'une résistance en parallèle.

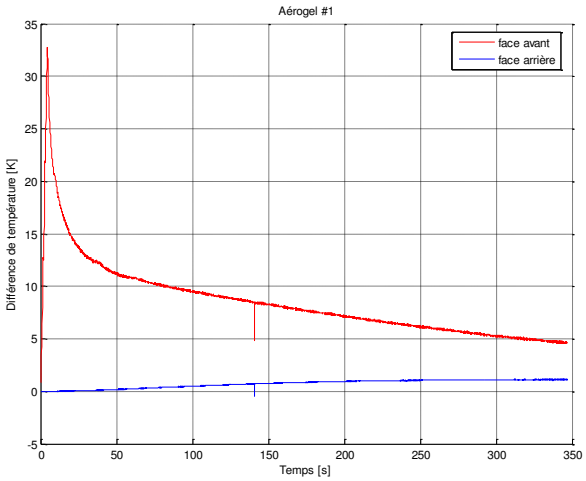
Expérience		Valeurs estimées				Ecarts-types d'estimation				Ecart-type des résidus
		λ_i $(W.m^{-1}.K^{-1})$	ρc_i $(J.m^{-3}.K^{-1})$	h $(W.m^{-2}.K^{-1})$	R_p $(K.W^{-1})$	$\sigma\lambda_i$ (%)	$\sigma\rho c_i$ (%)	σh (%)	σR_p (%)	σ_{res} (K)
	1	0,0265	50456	5,78	312	0,7	0,42	0,24	2,2	0,0125
#1	2	0,0268	47296	5,42	405	1,4	0,76	0,42	5,5	0,0135
	3	0,0269	48620	5,77	369	0,56	0,3	0,16	2,1	0,0086
Moyenne		**0,0267**	**48791**	**5,66**	**362**					
Ecart-type		**0,78 %**	**3,25 %**	**3,62 %**	**13 %**					
	1	0,031	43535	5,99	598	0,13	0,09	0,06	0,64	0,0054
#2	2	0,0299	42005	5,59	578	0,26	0,19	0,11	1,2	0,0118
	3	0,0313	42910	5,56	715	0,51	0,35	0,22	3,1	0,0133
Moyenne		**0,0307**	**42817**	**5,71**	**630**					
Ecart-type		**2,4 %**	**1,8 %**	**4,2 %**	**11,7 %**					
	1	0,0267	44285	5,41	723	0,32	0,25	0,16	1,7	0,0089
#3	2	0,0279	46152	5,55	832	0,3	0,24	0,16	1,9	0,012
	3	0,0282	46058	5,65	775	0,08	0,06	0,04	0,45	0,0032
Moyenne		**0,0276**	**45498**	**5,54**	**777**					
Ecart-type		**2,88 %**	**2,31 %**	**2,18 %**	**7,02 %**					

Les résidus de la Figure IV.13, de la Figure IV.14 et de la Figure IV.15 montrent que le modèle faisant intervenir une résistance en parallèle non infinie a tendance à gommer la signature observée sur les courbes précédentes, ce qui semble confirmer l'influence d'un court-circuit thermique. Par ailleurs, l'étude de sensibilité ne semble pas indiquer de corrélation importante entre les quatre paramètres et ceux-ci sont correctement estimés comme le montrent les écarts-types d'estimation du Tableau IV.9 même si l'ajout d'un paramètre entraîne inévitablement une incertitude accrue sur l'ensemble des paramètres estimés. La conductivité thermique estimée s'en retrouve finalement diminuée à des valeurs

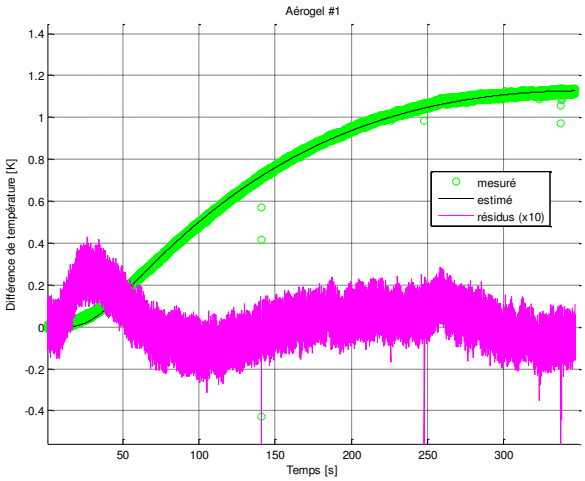
légèrement supérieures à celle de l'air, globalement entre 0,026 et 0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$ tout à fait cohérentes avec le fait que ce matériau se compose presque exclusivement d'air. La différence est attribuée aux transferts dans le squelette solide et au rayonnement.

IV.4.5.3 Mesures sous vide

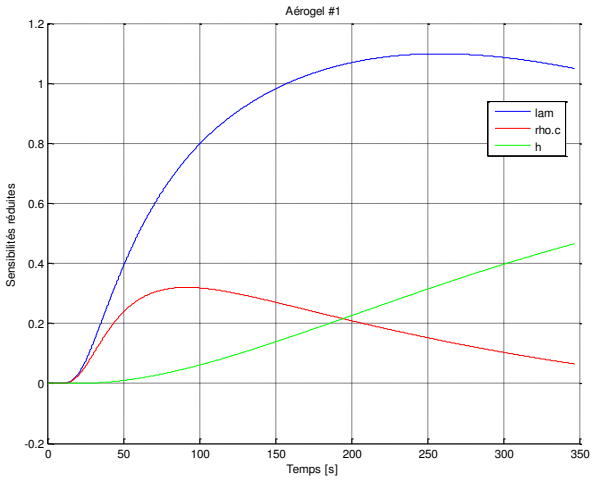
Les trois échantillons d'aérogel ont fait l'objet de mesures par la méthode du tri-couche dans l'enceinte où la pression de l'air est abaissée à des valeurs suffisamment basses pour être considérées comme « le vide » en regard des phénomènes thermiques étudiés. La pression atteinte est de l'ordre de $10^{-2}\ mbar$. La Figure IV.16, la Figure IV.17et la Figure IV.18 montrent les résultats expérimentaux, les thermogrammes de la face arrière ainsi que les courbes de sensibilité réduites calculées dans les conditions des valeurs estimées, le Tableau IV.10 synthétise les valeurs estimées et les écart-types d'une expérience type pour chacun des trois échantillons.



Thermogrammes expérimentaux

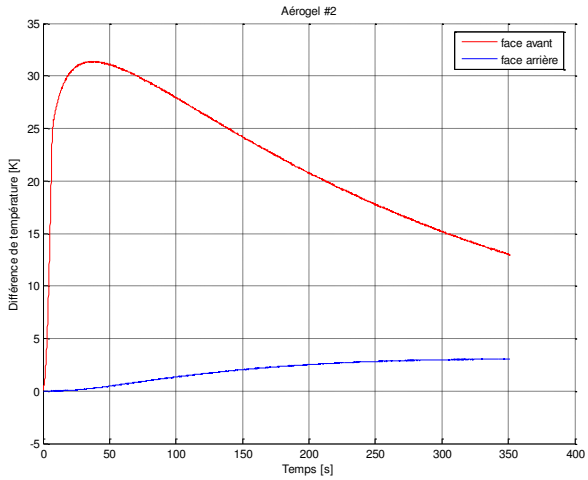


Thermogrammes de la face arrière

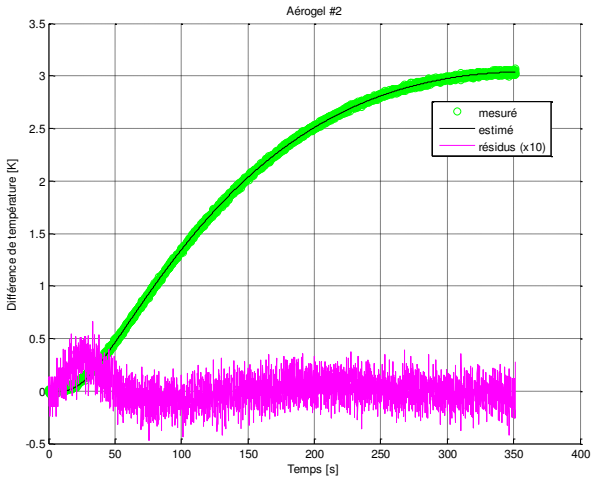


Sensibilités réduites aux paramètres estimés

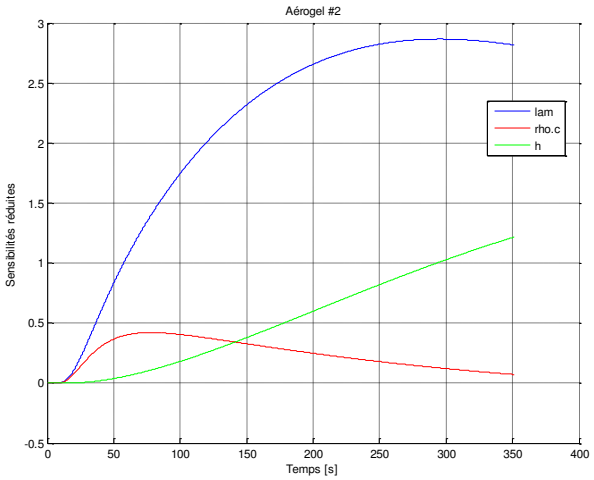
Figure IV.16 : Résultats d'une expérience tri-couche sous vide sur l'aérogel #1.



Thermogrammes expérimentaux

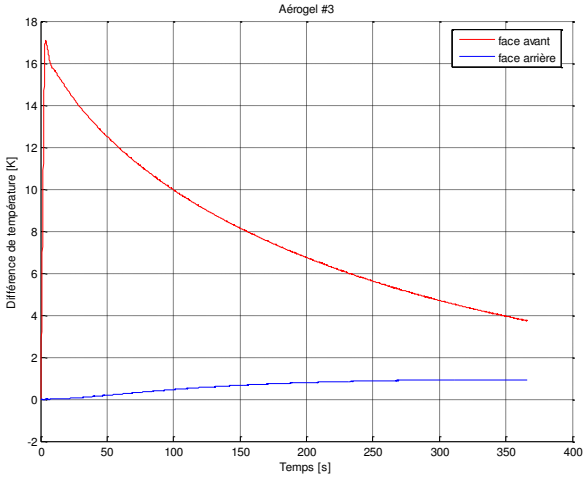


Thermogrammes de la face arrière

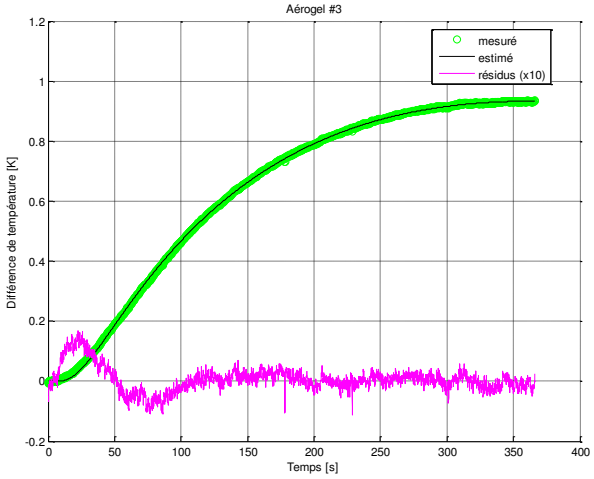


Sensibilités réduites aux paramètres estimés

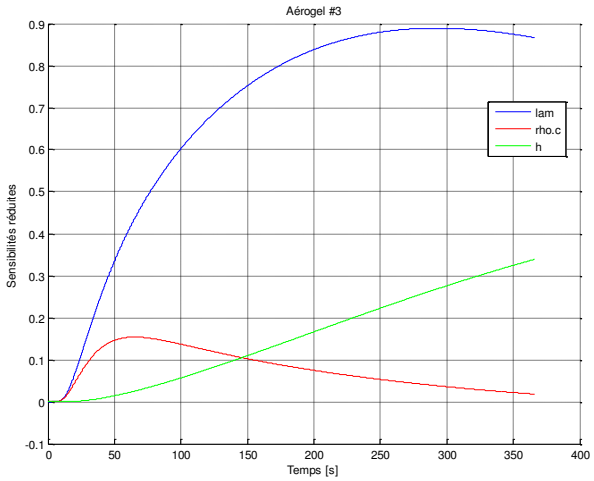
Figure IV.17 : Résultats d'une expérience tri-couche sous vide sur l'aérogel #2.



Thermogrammes expérimentaux



Thermogrammes de la face arrière



Sensibilités réduites aux paramètres estimés

Figure IV.18 : Résultats d'une expérience tri-couche sous vide sur l'aérogel #3.

Tableau IV.10 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences tri-couche sur les aérogels #1, #2 et #3.

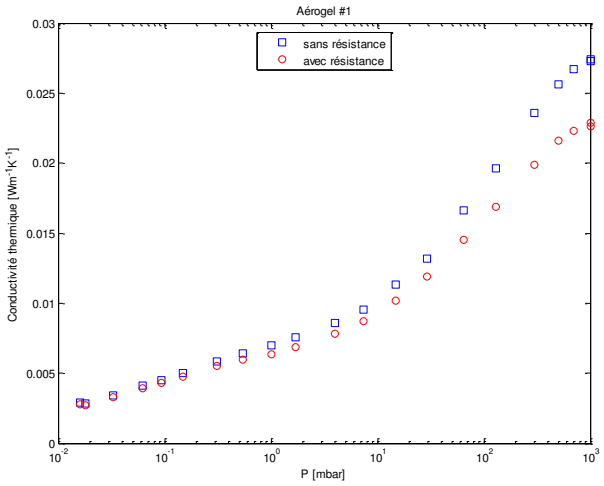
Echantillon	Valeurs estimées			Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	$\boldsymbol{\lambda_i}$ $(\boldsymbol{W.m^{-1}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\rho c_i}$ $(\boldsymbol{J.m^{-3}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{h}$ $(\boldsymbol{W.m^{-2}.K^{-1}})$	$\boldsymbol{\sigma\lambda_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma\rho c_i}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma h}$ (%)	$\boldsymbol{\sigma_{res}}$ $(\boldsymbol{K})$
#1	0,0028	68074	2,46	0,53	1,2	1,2	0,025
#2	0,0047	27172	2,59	0,07	0,24	0,18	0,014
#3	0,0035	23238	1,97	0,05	0,16	0,15	0,0041

L'observation des résidus permet de remarquer un biais de modèle intervenant aux temps courts pour les échantillons #2 et #3 (Figure IV.17et Figure IV.18) tandis que la signature semble plus importante pour l'échantillon #1 (Figure IV.16). L'étude de sensibilité montre là encore que tous les paramètres peuvent être correctement estimés sans corrélation apparente. Il est à noter que les différences de forme pour la température de la face avant (remarquable sur la Figure IV.17) sont dues à la qualité du contact entre la résistance chauffante et le disque de laiton de la face avant. Ce contact n'est pas parfaitement reproductible (présence d'une couche d'air dont l'influence est accentuée sous vide) mais n'a néanmoins aucune influence sur la mesure puisqu'il a été démontré au chapitre III que seule la température de la face avant compte, le contact étant situé en amont de celle-ci.

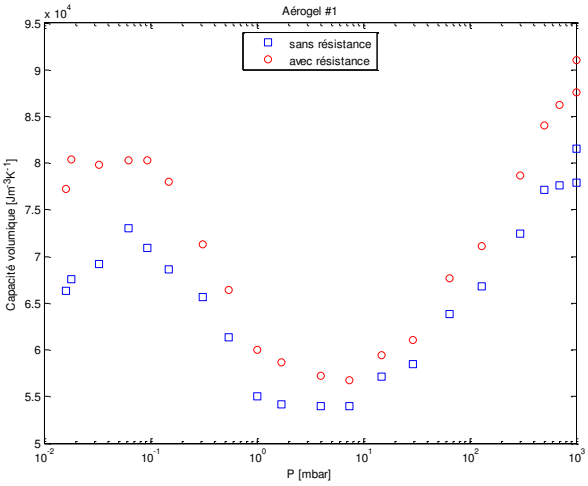
Les écarts-types d'estimation restent cohérents avec des mesures à pression atmosphérique excepté pour l'échantillon #1, ce qui confirme que cet échantillon a conduit à une mauvaise expérience, ce qui est confirmé par la valeur estimée de la capacité calorifique volumique très élevée. Globalement, les capacités calorifiques estimées sont inférieures à celles obtenues à pression atmosphérique, alors que celles-ci ne devraient diminuer que d'une valeur équivalente à celle de l'air. Les coefficients d'échange estimés sont bien inférieurs à ceux obtenus à pression atmosphérique, cela reste cohérent, et donne une indication sur les pertes radiatives étant donné l'absence de convection dans ces conditions. Enfin les conductivités thermiques semblent très bien estimées, pour preuves les écart-types très faibles excepté pour l'échantillon #1 et la sensibilité élevée. La méthode semble donc à priori être adaptée à des matériaux super-isolants jusqu'à des valeurs de conductivité thermique avoisinant les 3 $mW.m^{-1}.K^{-1}$.

IV.4.5.4 Mesures en fonction de la pression

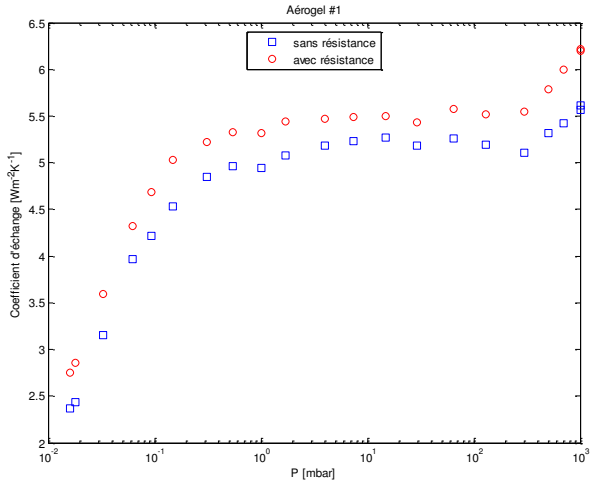
Afin de trancher définitivement sur l'origine d'une éventuelle résistance en parallèle, des mesures sur les trois échantillons d'aérogel de faible poids moléculaire sont réalisées pour des différentes valeurs de pression allant de la valeur minimale possible à la pression atmosphérique. Les courbes obtenues sont exploitées deux fois, une première avec le modèle à trois paramètres ($\lambda_i, \rho c_i$ et h) et une seconde avec le modèle à quatre paramètres ($\lambda_i, \rho c_i, h$ et R_p). Les figures suivantes présentent pour chaque échantillon une superposition des paramètres estimés avec les deux modèles en fonction de la pression.



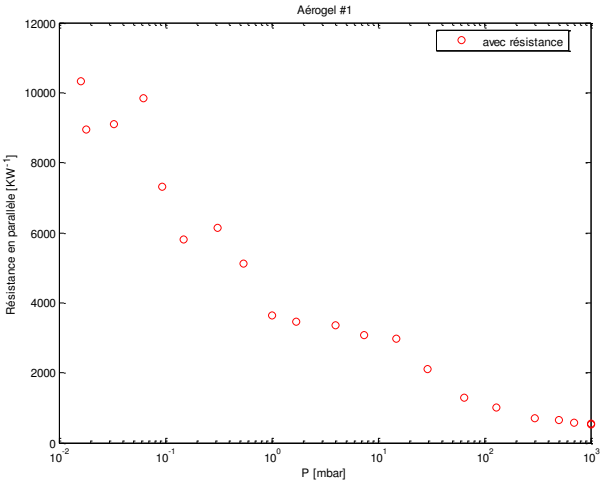
Conductivité thermique



Capacité calorifique volumique

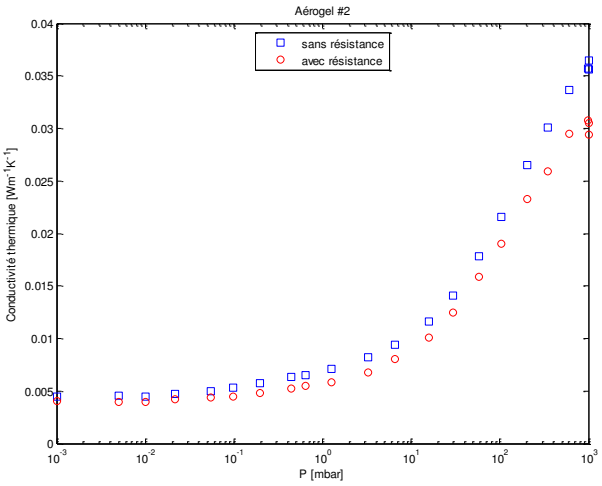


Coefficient d'échange global

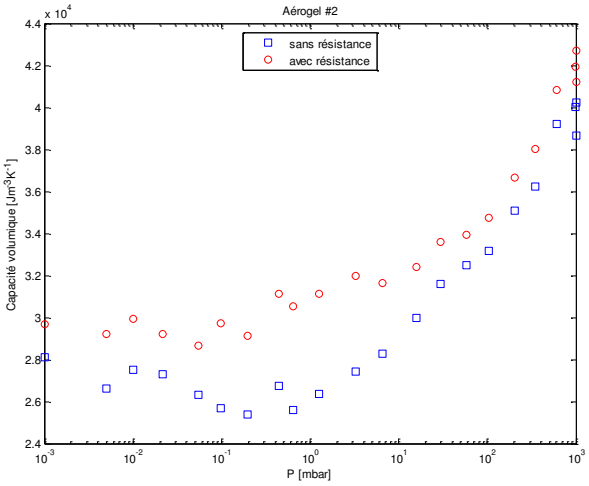


Résistance en parallèle

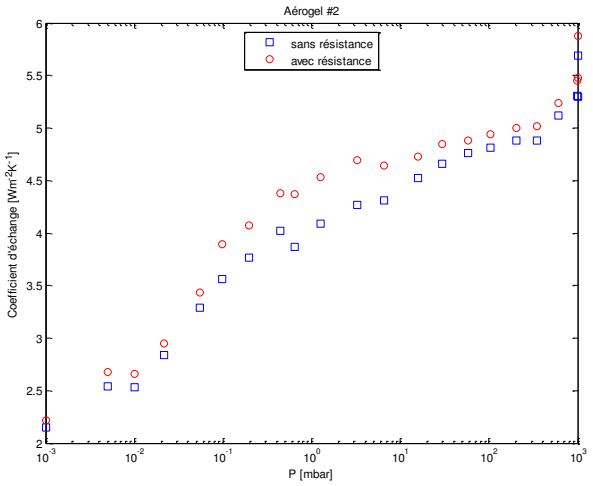
Figure IV.19 : Paramètres estimés en fonction de la pression pour l'aérogel #1.



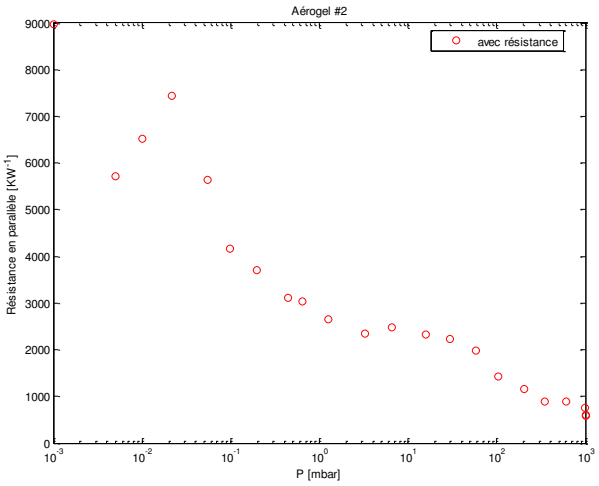
Conductivité thermique



Capacité calorifique volumique

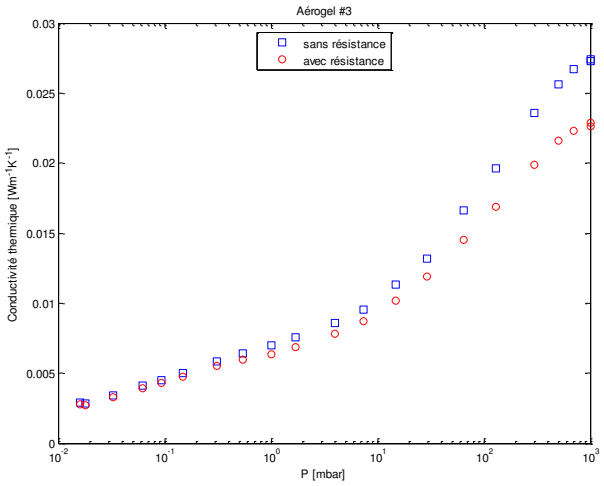


Coefficient d'échange global

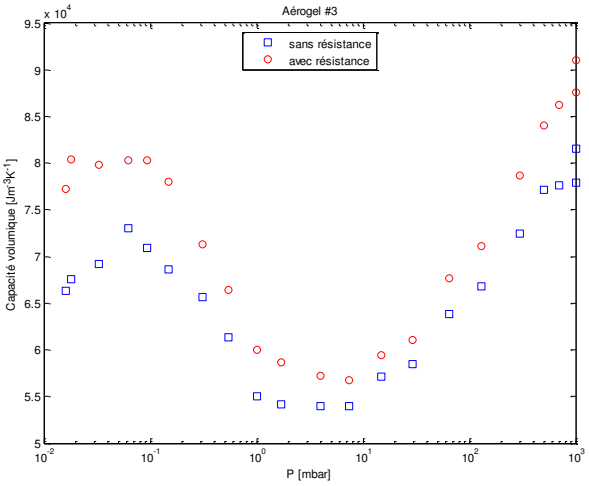


Résistance en parallèle

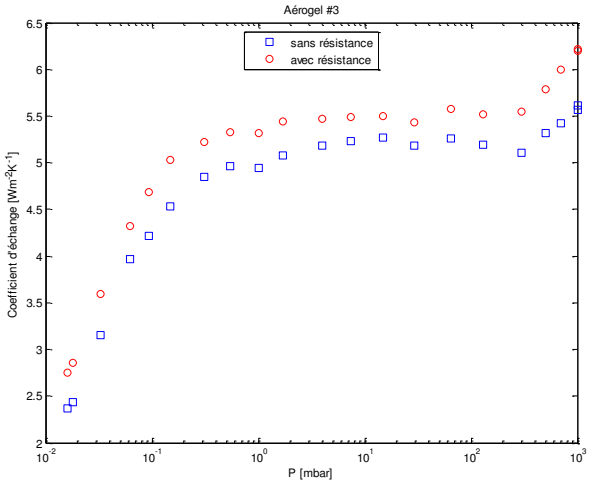
Figure IV.20 : Paramètres estimés en fonction de la pression pour l'aérogel #2.



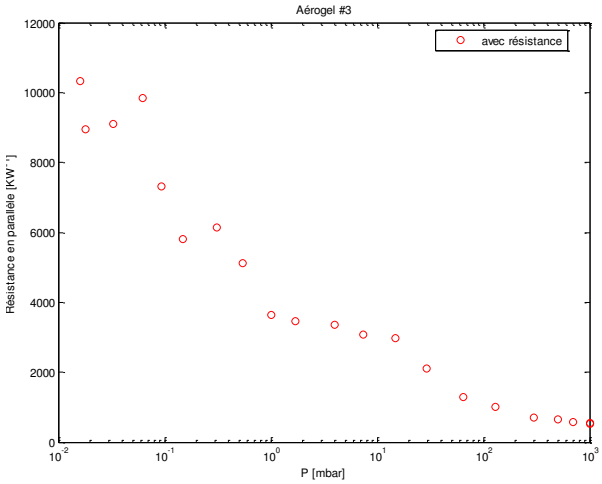
Conductivité thermique



Capacité calorifique volumique



Coefficient d'échange global



Résistance en parallèle

Figure IV.21 : Paramètres estimés en fonction de la pression pour l'aérogel #3.

La prise en compte ou non de la résistance en parallèle n'a pas d'influence significative sur l'estimation de la capacité calorifique volumique et du coefficient d'échange global, la différence reste constante en fonction de la pression et est faible par rapport à la valeur estimée. La variation de la capacité calorifique volumique observée sur les trois échantillons reste quant à elle inexpliquée.

Le résultat observé sur l'estimation de la conductivité thermique est très intéressant, il apparaît que lorsque la pression tend vers zéro, l'écart entre la conductivité thermique estimée via le modèle à trois paramètres et celle estimée via le modèle à quatre paramètres devient nul. La croissance de cet écart semble régulière jusqu'à la pression atmosphérique où celui-ci devient significatif. Par ailleurs, la résistance en parallèle estimée tend à augmenter lorsque la pression diminue, ce qui est cohérent avec la remarque précédente. En conséquence, la résistance en parallèle est directement liée à la pression et donc à la quantité d'air, la nature de cette résistance semble se préciser comme étant un court-circuit thermique à travers l'air enveloppant la surface latérale du système tri-couche. Cependant, la possibilité d'un circuit parallèle indépendant de la pression demeure, notamment s'il est d'origine radiative.

IV.5 Approche de la conductivité thermique radiative des aérogels

IV.5.1 Mesure du taux de transmission radiative

Dans l'hypothèse d'un échantillon non parfaitement opaque soumis à une mesure par la méthode du tri-couche, l'éventualité d'un transfert radiatif entre les deux surfaces des disques de laiton à travers l'échantillon doit être considérée. Ce transfert radiatif supposé découplé des transferts conductifs pour les températures mises en jeu peut être linéarisé et caractérisé par une conductivité thermique radiative. La mesure du taux de transmission dans le proche infrarouge d'un échantillon constitue une base de travail dans l'optique d'approcher cette conductivité radiative. Ainsi, en considérant une température moyenne de 300 K, la courbe de Planck permet de visualiser le spectre de luminance énergétique émise par un corps noir (Figure IV.22).

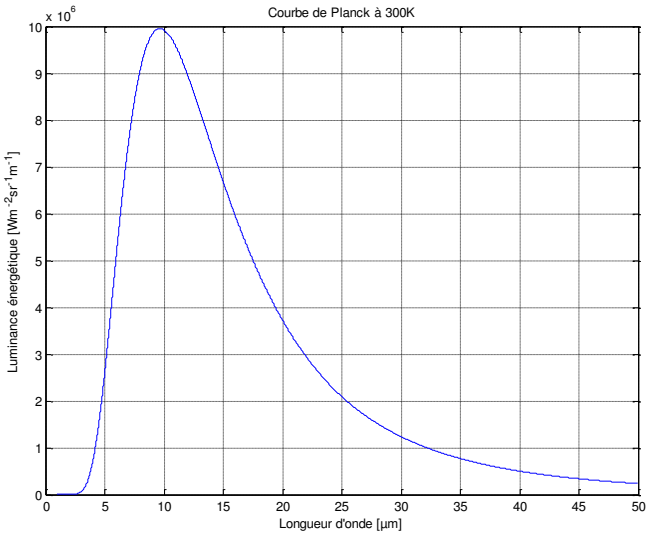
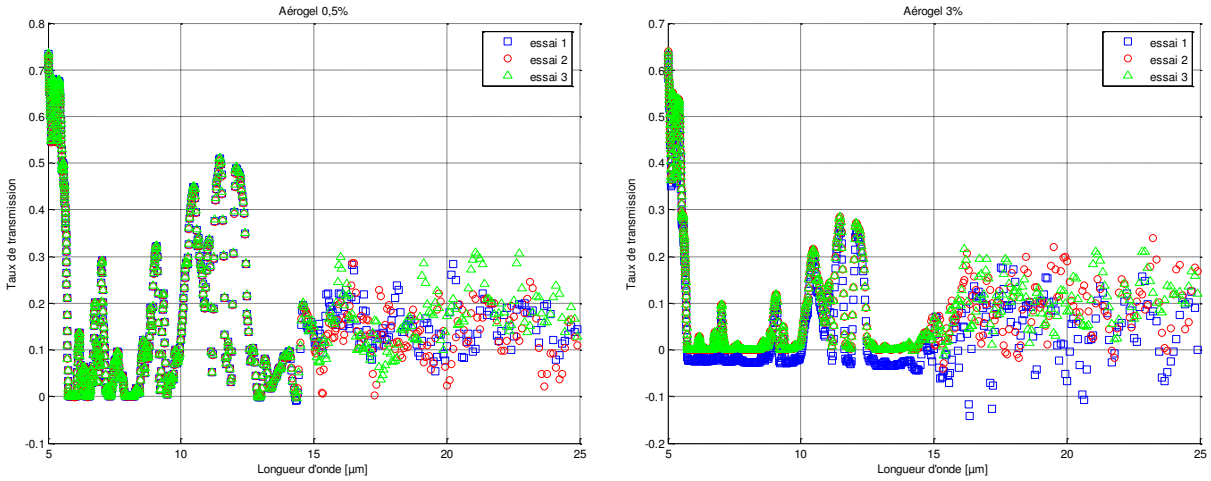


Figure IV.22 : Spectre de luminance énergétique d'un corps noir à 300 K (courbe de Planck).

La quasi-totalité de l'énergie radiative émise par le corps noir à 300 K l'est dans une gamme de longueurs d'ondes comprise entre 5 μm et 25 μm. Une mesure du taux de transmission dans cette plage semble donc appropriée et a pu être mise en œuvre au LEMTA grâce à un spectromètre. Il s'agit d'une mesure de transmission à rayon incident directionnel dont le rayonnement transmis hémisphérique est capté par une sphère intégrante.

Deux échantillons d'aérogel ont fait l'objet de telles mesures, un premier étant issu d'un organogel concentré à 3% en masse dans le toluène (il s'agit de l'échantillon #2) et un second, spécialement élaboré dans ce but, issu d'un organogel concentré à 0,5% en masse dans le toluène. Ce dernier étant à la limite maximale de porosité possible pour ces aérogels (99,7% et une masse volumique de 4,3 $kg.m^{-3}$), les résultats le concernant fixeront une limite supérieure de conductivité radiative. L'épaisseur de ces deux échantillons a été mesurée à 4,9 mm. La Figure IV.23 présente les résultats obtenus lors de trois expériences pour ces deux échantillons et le Tableau IV.11 synthétise les taux de transmission moyens sur la gamme de longueurs d'onde considérée.



Aérogel 0,5% *Aérogel 3%*

Figure IV.23 : Mesures du taux de transmission pour des longueurs d'onde comprises entre5 et 25 µm pour deux échantillons d'aérogel.

Tableau IV.11 : Taux de transmission moyen calculé pour les trois expériences sur l'aérogel à 0,5% et l'aérogel à 3%.

Résultat	Aérogel 0,5%	Aérogel 3%
Moyenne expérience 1	0,189	0,075
Moyenne expérience 2	0,186	0,103
Moyenne expérience 3	0,192	0,105
Taux de transmission moyen	**0,189**	**0,094**

L'aérogel 3% présente un taux de transmission de l'ordre de 10% tandis que celui de l'aérogel 0,5% avoisine les 20%. Compte tenu de la faible épaisseur des échantillons, et de leur très grande porosité, ce taux de transmission semble tout de même relativement faible. Une exploitation de cette valeur mesurée permettrait d'approcher une conductivité radiative et de conclure quant au comportement de ces aérogels en regard du rayonnement.

IV.5.2 Evaluation de la conductivité thermique radiative

La loi de Beer-Lambert permet d'exprimer le flux radiatif q_e dans un matériau à une distance e d'un flux incident q_0 en fonction de l'épaisseur optique βe où β est le coefficient d'extinction du matériau, paramètre qui lui est intrinsèque :

$$q_e = q_0 e^{-\beta e} \tag{IV.1}$$

Si la réflexion sur la surface est négligée, en notant le taux de transmission τ, il vient :

$$\frac{q_0}{q_e} = \tau \tag{IV.2}$$

Le coefficient d'extinction β du matériau s'écrit finalement :

$$\beta = -\frac{\ln(\tau)}{e} \tag{IV.3}$$

Il existe plusieurs modèles permettant à partir du coefficient d'extinction d'estimer la conductivité thermique radiative. Celui de Rosseland-Deissler a été retenu car celui-ci permet de tenir compte à la fois du caractère semi-transparent du matériau à travers son coefficient d'extinction mais aussi de l'influence des surfaces émettrices auxquelles sont soumises les faces de l'échantillon. Ce modèle s'écrit :

$$\lambda_r = \frac{16n^2\sigma\bar{T}^3 e}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1\right)+\frac{3}{4}\beta e} \tag{IV.4}$$

Dans ce modèle, $n = 1$ est l'indice de réfraction du milieu, $\sigma = 5{,}6704.10^{-8}\ W.m^{-2}.K^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzman, $\bar{T} = 300\ K$ est la température moyenne du milieu, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0{,}2$ sont les émissivités des surfaces émettrices, dans ce cas il s'agit des disques de laiton poli pour lesquels la littérature donne des valeurs aux alentours de 0,2. De ce fait la conductivité radiative n'est plus un paramètre intrinsèque du matériau car elle fait intervenir son épaisseur, en effet plus celle-ci diminue plus le matériau devient un conducteur radiatif, et aussi les émissivités des disques de laiton accolés aux surfaces de l'échantillon. Il est à noter que plus leur émissivité diminue, plus le matériau devient isolant radiatif.

Le Tableau IV.12 synthétise les propriétés radiatives des deux échantillons étudiés et donne pour l'échantillon d'aérogel 3% (le #2) la proportion que représente cette conductivité par rapport à la conductivité thermique mesurée précédemment par la méthode du tri-couche à pression atmosphérique et sous vide.

Tableau IV.12 : Synthèse des propriétés radiatives mesurées de l'aérogel 0,5% et 3%.

Résultat	Aérogel 0,5%	Aérogel 3%
Taux de transmission τ	0,189	0,094
Coefficient d'extinction β (m^{-1})	340	483
Conductivité thermique radiative λ_r $(W.m^{-1}.K^{-1})$	**0,00293**	**0,00279**
Proportion de la conductivité thermique mesurée à pression atmosphérique	-	9%
Proportion de la conductivité thermique mesurée sous vide	-	59%

La conductivité thermique radiative des aérogels étudiés se révèle être inférieure à $3\ mW.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui représente moins de 10% de la conductivité mesurée par la méthode du tri-couche à pression atmosphérique. Compte tenu de la faible épaisseur des échantillons et leur forte porosité, ces valeurs s'avèrent extrêmement faibles pour un matériau aussi isolant que l'air. Sous vide la proportion du transfert radiatif devient importante à hauteur de 60%, si la considération est faite que l'air est absent du matériau, les 40% restants du transfert thermique sont font à travers le squelette de l'aérogel.

IV.6 Validation par comparaison avec des méthodes alternatives

IV.6.1 Une méthode de plan chaud

IV.6.1.1 Principe

Afin de confirmer les résultats obtenus, notamment les conductivités thermiques estimées des matériaux-test par la méthode du tri-couche, une méthode de plan chaud [26] a été développée. Un des avantages de cette méthode par rapport à la méthode du tri-couche est qu'elle est insensible à d'éventuels courts-circuits dans l'air ambiant car la mesure de température s'effectue sur une surface qui n'est pas en contact avec l'air. La méthode proposée possède en outre les avantages d'être adaptée aux matériaux isolants et de petite taille et de reposer sur une modélisation simplifiée. La Figure IV.24 détaille le principe de la méthode proposée.

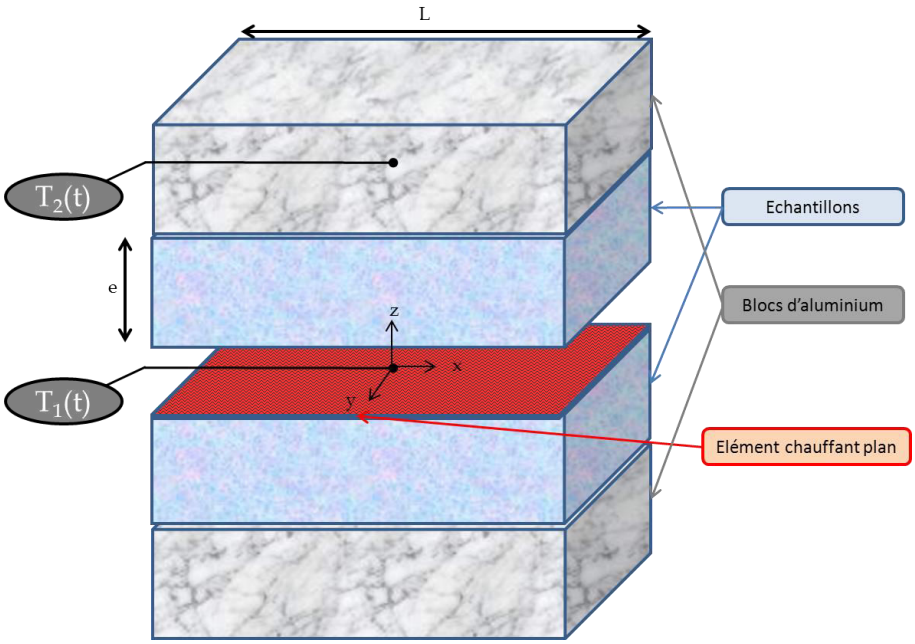


Figure IV.24 : Schéma de principe de la méthode de plan chaud utilisée.

Le système se compose d'un élément chauffant plan en kapton de faible épaisseur parcouru par une résistance électrique faite d'un alliage cuivre-constantan. Un thermocouple de type K constitué de deux fils de diamètre $0{,}03\,mm$ est fixé à sa surface approximativement en son centre, ce thermocouple permet de mesurer la température $T_1(t)$. Cette sonde est insérée entre deux échantillons de dimensions identiques du matériau à caractériser. Les deux échantillons sont eux même insérés entre deux blocs d'aluminium de même section $S = L^2$ et d'épaisseur $4\,cm$, un thermocouple de type K est fixé sur l'un des blocs et permet d'en mesurer la température $T_2(t)$. Le contact entre tous les éléments est assuré au moyen d'un système de presse permettant de contrôler la force d'appui exercée.

L'élément chauffant est soumis à un échelon de tension générant une densité de flux $\Phi_0(t)/S$ dans chacun des deux échantillons et les températures $T_1(t)$ et $T_2(t)$ sont enregistrées au cours du temps. Comme le système est symétrique, il convient de vérifier que

la température des deux blocs d'aluminium restent identiques. Dès lors, un certain nombre d'hypothèses peuvent être formulées.

- Les dimensions des échantillons permettent de considérer que le transfert au centre du système est unidirectionnel suivant l'axe $(\vec{z})$ pendant la durée de la mesure. Un modèle 3D pourra permettre de valider cette hypothèse.
- La résistance thermique de l'élément chauffant est négligeable, celle-ci étant mince.
- Les résistances de contact sont négligées, dans la mesure où des matériaux très isolants sont étudiés.
- Les blocs d'aluminium sont isothermes et soumis à un échange thermique convecto-radiatif avec le milieu ambiant (coefficient h)
- Les échantillons sont opaques.
- Le système est à l'équilibre thermique (température T_∞) à l'instant initial.

IV.6.1.2 Modélisation unidirectionnelle du plan chaud

Soient les transformées de Laplace des températures et du flux :

$$\theta_1 = L[T_1(t) - T_\infty] \tag{IV.5}$$

$$\theta_2 = L[T_2(t) - T_\infty] \tag{IV.6}$$

$$\phi_0 = L[\phi_0(t)] = \frac{\Phi_0}{p} \tag{IV.7}$$

Le système étant symétrique, seul un échantillon fait l'objet d'une modélisation, la représentation quadripolaire à une dimension de ce système permet d'écrire :

$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \phi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ C_h p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_2 \\ (C_{al} p + h S_{al})\theta_2 \end{bmatrix} \tag{IV.8}$$

$$A_1 = D_1 = \cosh\left(\sqrt{\frac{p\rho c_i}{\lambda_i}}\, e\right) \tag{IV.9}$$

$$B_1 = \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p\rho c_i}{\lambda_i}}\, e\right)}{\lambda_i S \sqrt{\frac{p\rho c_i}{\lambda_i}}} \tag{IV.10}$$

$$C_1 = \lambda_i S \sqrt{\frac{p\rho c_i}{\lambda_i}} \sinh\left(\sqrt{\frac{p\rho c_i}{\lambda_i}} e\right) \tag{IV.11}$$

Avec $C_h = \rho c_h e_h S$ qui représente la capacité thermique de l'élément chauffant et $C_{al} = \rho c_{al} e_{al} S$ celle du bloc d'aluminium, S_{al} étant la surface du bloc qui échange avec le milieu ambiant.

Le développement de ces matrices amène à l'expression des températures θ_1 et θ_2 :

$$\theta_1 = \frac{A_1 + B_1(C_{al}p + hS_{al})}{A_1 C_h p + C_1 + (B_1 C_h p + D_1)(C_{al}p + hS_{al})} \phi_0 \tag{IV.12}$$

$$\theta_2 = \frac{1}{A_1 C_h p + C_1 + (B_1 C_h p + D_1)(C_{al}p + hS_{al})} \phi_0 \tag{IV.13}$$

En faisant l'hypothèse que les blocs d'aluminium sont suffisamment massifs pour que leur température $T_2(t)$ reste constante durant l'expérience, un modèle simplifié peut être écrit :

$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \phi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ C_h p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \phi_1 \end{bmatrix} \tag{IV.14}$$

Ce qui permet d'écrire la température θ_1 comme :

$$\theta_1 = \frac{B_1}{B_1 C_h p + D_1} \phi_0 \tag{IV.15}$$

Aux temps longs, la relation suivante est alors valable :

$$T_1(t \to \infty) - T_\infty = \frac{e\Phi_0}{S\lambda_i} \tag{IV.16}$$

Dans la pratique, la température $T_2(t)$ augmente au bout d'un certain temps, cependant, il sera montré que la modélisation de la différence entre $\Delta T = T_1 - T_2$ avec T_1 et T_2 calculées avec le modèle 1D et T_1 calculé avec le modèle 1D simplifié est négligeable. L'avantage du modèle simplifié est qu'il ne nécessite que l'estimation de trois paramètres inconnus en phase transitoire : $\lambda_i, \rho c_i$ et $\rho c_h e_h S = m c_h$ (capacité de la sonde).

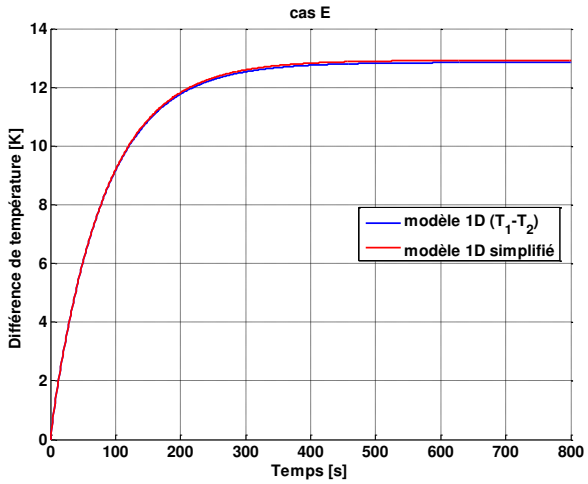
IV.6.1.3 Validation du modèle simplifié

Afin de vérifier l'hypothèse du bloc d'aluminium à température constante, soit le modèle simplifié, des simulations sont réalisées pour trois cas de matériaux dont les propriétés sont répertoriées dans le Tableau IV.13.

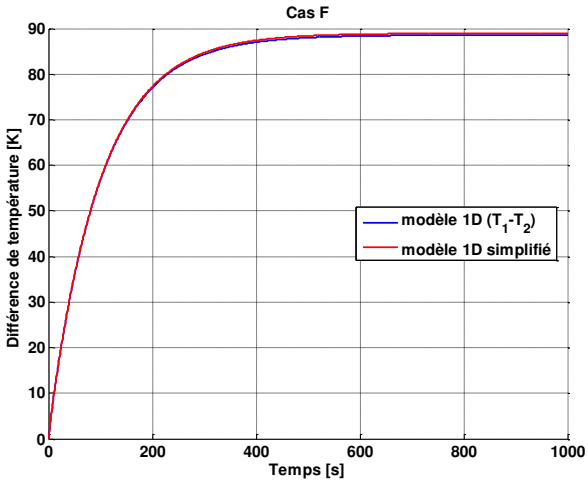
Tableau IV.13 : Propriétés thermiques de trois cas représentatifs des matériaux isolants étudiés.

Cas	λ_i (W.m^{-1}.K^{-1})	ρc_i (J.m^{-3}.K^{-1})	e (mm)	L (mm)
E	0,04	90000	6	100
F	0,015	115000	3	44
G	0,18	1500000	6	100

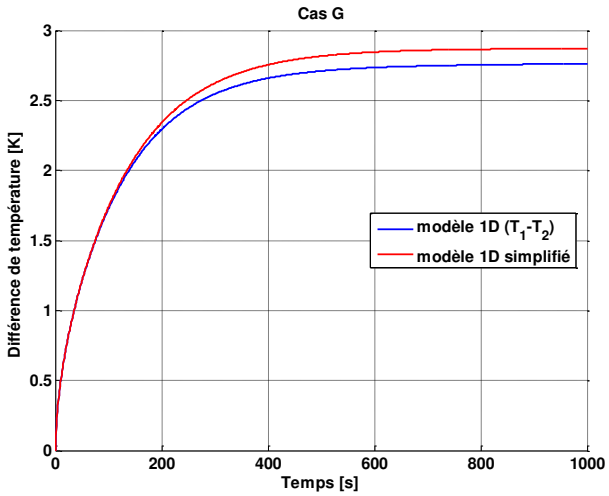
Pour chacun des cas simulés, la différence de température $T_1(t) - T_2(t)$ calculée par les relations (IV.12) et (IV.13) et la température $T_1(t)$ calculée par le modèle simplifié (équation (IV.15))sont superposées sur la Figure IV.25.



Cas E



Cas F



Cas G

Figure IV.25 : Comparaison du modèle unidirectionnel avec le modèle unidirectionnel simplifié.

Les écarts relatifs entre les deux modélisations en régime permanent sont de l'ordre de 0,5% pour les cas E et F (équivalents à la mousse PE et à l'aérogel de silice) et de 4% pour le cas G (équivalent au PVC) avec une erreur identique se répercutant sur l'estimation de la conductivité thermique en régime permanent avec le modèle simplifié.

IV.6.1.4 Modélisation du plan chaud à trois dimensions

Une modélisation à trois dimensions du plan chaud est proposée en vue de s'assurer que dans le cas des matériaux étudiés, l'hypothèse de transfert unidirectionnel au centre est vérifiée. Cette modélisation peut être généralisée aux cas où la surface de l'échantillon est rectangulaire de demi-largeur b et de demi-longueur d. Le schéma de la Figure IV.26 présente le système modélisé.

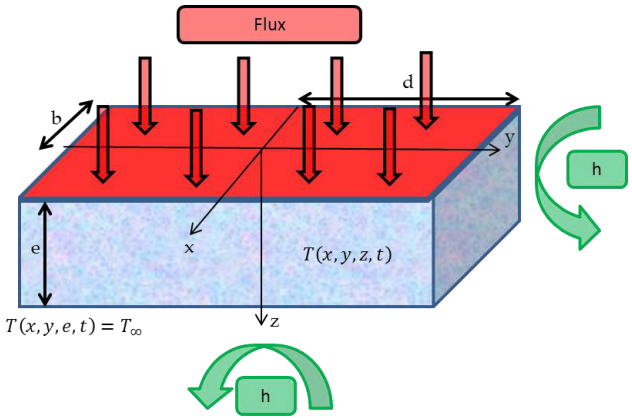


Figure IV.26 : Schéma du système plan chaud modélisé en trois dimensions.

Si la température en tout point de l'échantillon est $T(x,y,z,t)$, que λ_i est sa conductivité thermique et ρc_i sa capacité calorifique volumique, alors l'équation du transfert de chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T(x,y,z,t)}{\partial z^2}=\frac{\rho c_i}{\lambda_i}\frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial T} \qquad \text{(IV.17)}$$

Ce système a pour condition initiale :

$$T(x,y,z,0)=T_\infty \qquad \text{(IV.18)}$$

Les conditions aux limites sont :

$$\frac{\partial T(0,y,z,t)}{\partial x}=0 \qquad \text{(IV.19)}$$

$$\frac{\partial T(x,0,z,t)}{\partial y}=0 \qquad \text{(IV.20)}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(b,y,z,t)}{\partial x} = h[T(b,y,z,t) - T_\infty] \tag{IV.21}$$

$$-\lambda_i \frac{\partial T(x,d,z,t)}{\partial y} = h[T(x,d,z,t) - T_\infty] \tag{IV.22}$$

$$T(x,y,e,t) = T_\infty \tag{IV.23}$$

$$\frac{\phi_0}{2} = \frac{\rho c_h e_h}{2} \frac{\partial T(x,y,0,t)}{\partial t} - \lambda_i \frac{\partial T(x,y,0,t)}{\partial z} \tag{IV.24}$$

La transformée de Laplace suivante est considérée :

$$\theta(x,y,z,p) = L[T(x,y,z,t) - T_\infty] \tag{IV.25}$$

L'équation de transfert de chaleur peut se réécrire dans le domaine de Laplace de la façon suivante :

$$\frac{\partial^2 \theta(x,y,z,p)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta(x,y,z,p)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta(x,y,z,p)}{\partial z^2} = \frac{\rho c_i}{\lambda_i} p\theta(x,y,z,p) \tag{IV.26}$$

La méthode de séparation des variables et des transformées intégrales permet de résoudre ce système et d'exprimer $\theta(x,y,z,p)$ comme :

$$\theta(x,y,z,p) = \sum_{j=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\frac{\Phi_0(p)}{2} \frac{\sin(\alpha_j b)}{\alpha_j} \frac{\sin(\delta_k d)}{\delta_k} \cos(\alpha_j x) \cos(\delta_k y) \sinh[\gamma_{jk}(e-z)]}{G_{jk} \left[\frac{\sin(2\alpha_j b)}{4\alpha_j} + \frac{b}{2}\right] \left[\frac{\sin(2\delta_k d)}{4\delta_k} + \frac{d}{2}\right]} \tag{IV.27}$$

La fonction G_{jk} s'exprime :

$$G_{jk} = \lambda_i \gamma_{jk} \sinh(\gamma_{jk} e) + \frac{\rho c_h e_h}{2} p \cosh(\gamma_{jk} e) \tag{IV.28}$$

Les valeurs α_j et δ_k sont respectivement les solutions des équations transcendantes suivantes :

$$\alpha b \tan(\alpha b) = \frac{hb}{\lambda_i} \tag{IV.29}$$

$$\delta d \tan(\delta d) = \frac{hd}{\lambda_i} \tag{IV.30}$$

Enfin les valeurs de γ_{jk} sont données par :

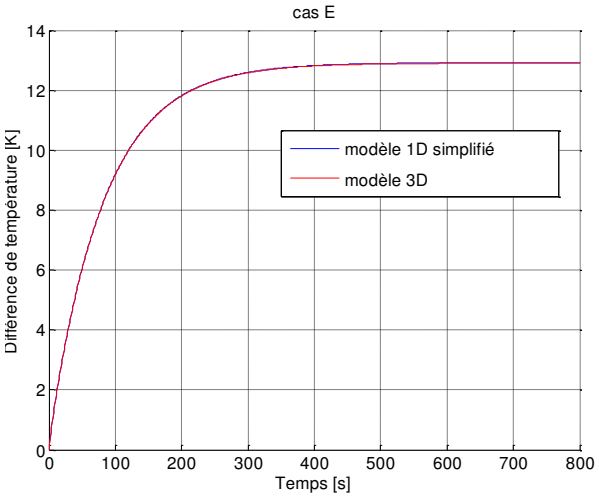
$$\gamma_{jk} = \sqrt{\frac{p\rho c_i}{\lambda_i} + \alpha_j^2 + \delta_k^2} \tag{IV.31}$$

De l'équation (IV.27) découle finalement l'expression de la température eu centre de l'échantillon, à l'interface entre l'élément chauffant et le matériau :

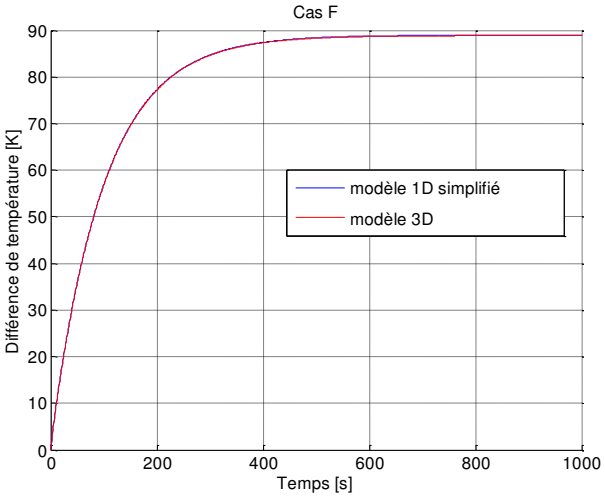
$$\theta(0,0,0,p) = \sum_{j=1}^{+\infty}\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\frac{\Phi_0(p)}{2}\frac{\sin(\alpha_j b)}{\alpha_j}\frac{\sin(\delta_k d)}{\delta_k}\cosh(\gamma_{jk} e)}{G_{jk}\left[\frac{\sin(2\alpha_j b)}{4\alpha_j} + \frac{b}{2}\right]\left[\frac{\sin(2\delta_k d)}{4\delta_k} + \frac{d}{2}\right]} \tag{IV.32}$$

IV.6.1.5 Vérification de l'hypothèse de transfert unidirectionnel

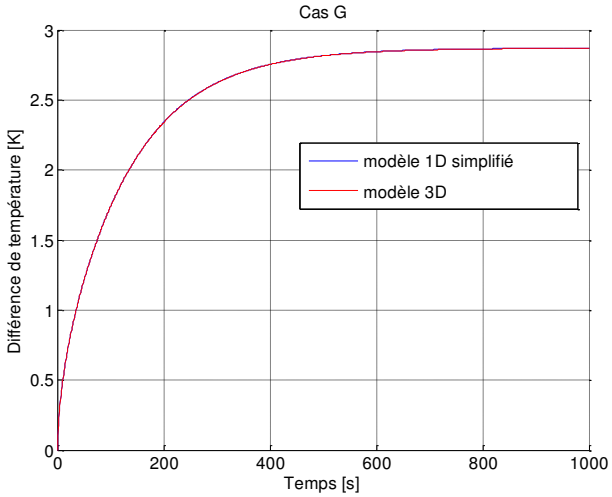
Pour les trois cas considérés, des simulations sont réalisées avec le modèle simplifié et le modèle 3D avec prise en compte d'un coefficient d'échange $h = 10\, W.m^{-1}.K^{-1}$ sur la surface latérale. La Figure IV.27 montre la superposition des deux thermogrammes en résultant.



Cas E



Cas F



Cas G

Figure IV.27 : Comparaison du modèle unidirectionnel simplifié avec le modèle à trois dimensions.

Les deux modèles sont équivalents dans la gamme de temps observée, ce qui indique que les transferts restent unidirectionnels au centre du système dans les conditions nominales étudiées. L'utilisation du modèle simplifié est donc tout à fait adaptée aux matériaux visés.

IV.6.1.6 Etude de sensibilité du modèle simplifié

L'étude de sensibilité aux paramètres inconnus λ_i, ρc_i, et mc_h du modèle simplifié a été menée dans les conditions nominales des cas E,F et G du Tableau IV.13. Les sensibilités réduites sont affichées sur la Figure IV.28.

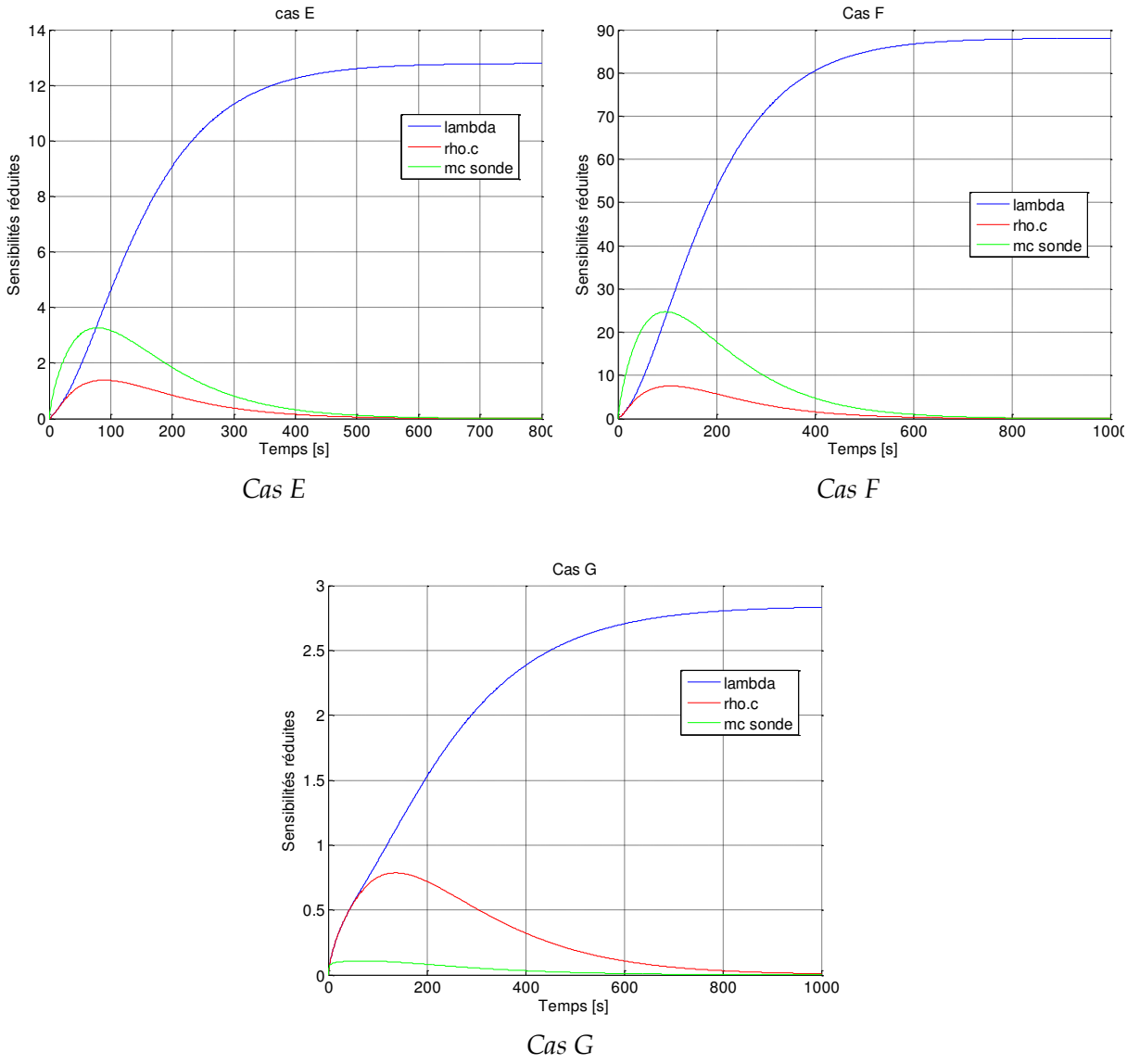
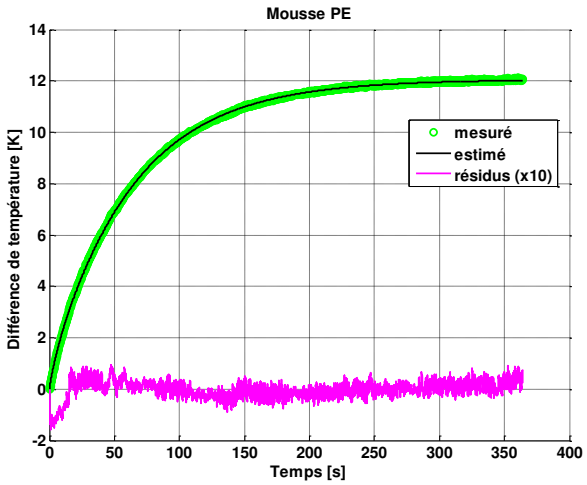


Figure IV.28 : Etude de sensibilité du modèle simplifié de plan chaud pour trois cas représentatifs.

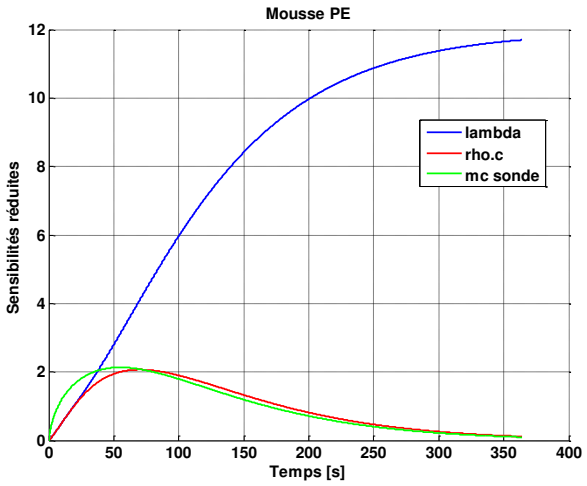
Dans tous les cas, la conductivité thermique semble tout à fait décorrélée des autres paramètres. Pour les deux matériaux les plus légers (cas E et F), la masse de la sonde a une influence importante et la sensibilité à la capacité calorifique volumique du matériau est assez faible. Celle-ci pourra en revanche être correctement estimée dans le cas de matériaux lourds, la capacité de la sonde n'ayant que peu d'influence et semble décorrélée de celle du matériau.

IV.6.1.7 Résultats

Les courbes expérimentales obtenues par la méthode du plan chaud ont été estimés par la méthode des moindres carrés grâce à un algorithme de Levenberg-Marquardt de la même façon que pour l'inversion par la méthode du tri-couche. Les thermogrammes expérimentaux et estimés sont présentés sur les figures suivantes, ainsi que l'étude de sensibilité aux paramètres estimés pour les matériaux d'étude du Tableau IV.1.

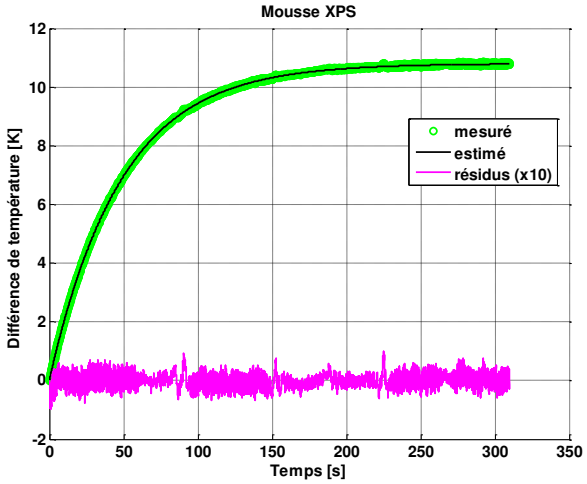


Thermogrammes

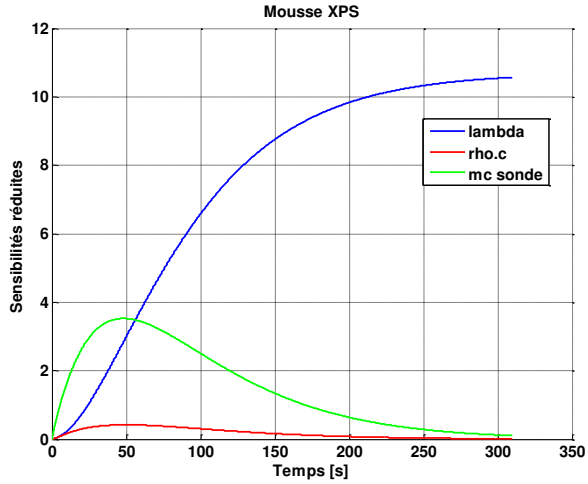


Sensibilités réduites

Figure IV.29 : Résultats de l'inversion du modèle simplifié de plan chaud pour la mousse PE.

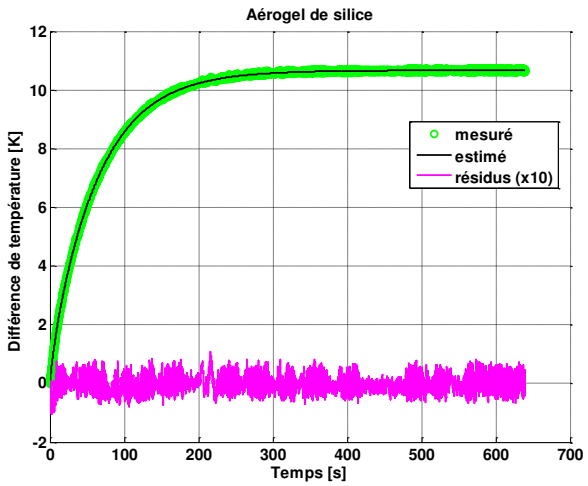


Thermogrammes

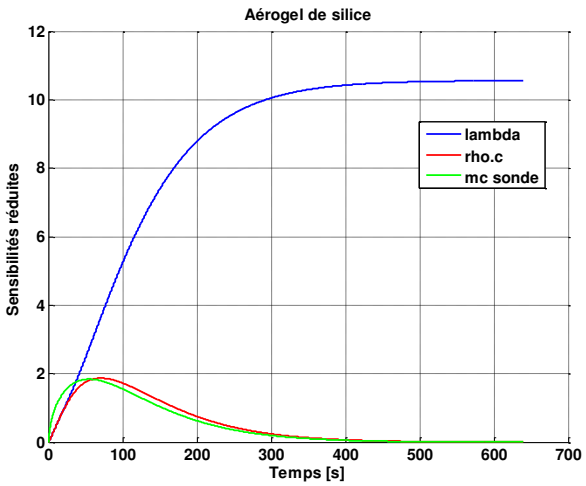


Sensibilités réduites

Figure IV.30 : Résultats de l'inversion du modèle simplifié de plan chaud pour la mousse XPS.

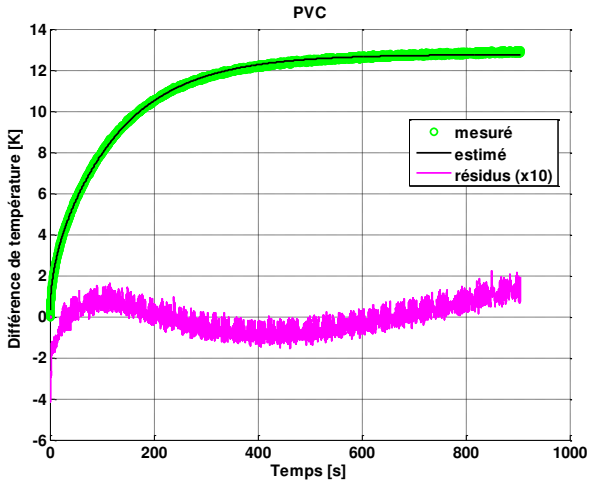


Thermogrammes

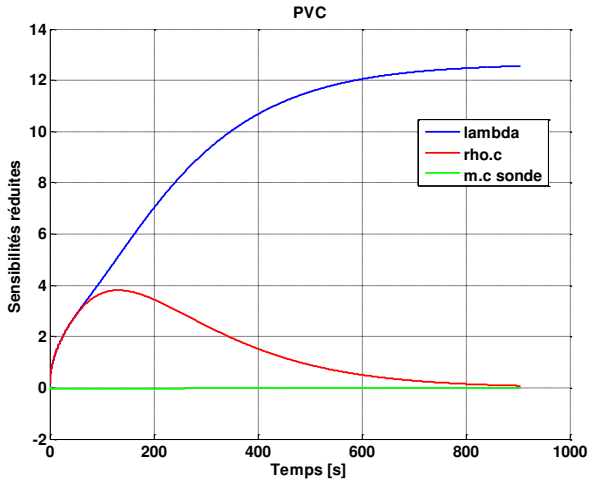


Sensibilités réduites

Figure IV.31 : Résultats de l'inversion du modèle simplifié de plan chaud pour l'aérogel de silice.



Thermogrammes



Sensibilités réduites

Figure IV.32 : Résultats de l'inversion du modèle simplifié de plan chaud pour le PVC.

Les résidus observés indiquent que le modèle ne présente aucun biais pour les matériaux les plus légers, la mousse PE, la mousse XPS et l'aérogel de silice. Une signature est apparente pour le cas du PVC, certains phénomènes ne sont donc pas pris en compte pour ce matériau, une résistance de contact pourrait être envisagée. Les sensibilités montrent que pour les matériaux légers, la capacité calorifique volumique semble corrélée avec la capacité de la sonde. La conductivité thermique est décorrélée dans tous les cas et son estimation peut donc être considérée comme étant fiable.

Les tableaux suivants synthétisent les paramètres estimés, avec la conductivité thermique λ_i' qui est estimée par inversion du modèle simplifié de l'équation (IV.15) et λ_i'' qui est obtenue aux temps longs par la relation (IV.16). Les capacités calorifiques ainsi que les écart-types d'estimation figurent également dans ces tableaux.

Tableau IV.14 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences plan chaud sur la mousse PE.

Expérience	Valeurs estimées				Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	λ_i' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	λ_i'' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	ρc_i $(J.m^{-3}.K^{-1})$	mc_h $(J.K^{-1})$	$\sigma\lambda_i$ (%)	$\sigma\rho c_i$ (%)	σmc_h (%)	σ_{res} (K)
1	0,0402	0,0403	87140	1,802	0,01	0,18	0,19	0,031
2	0,0401	0,0404	86823	1,781	0,01	0,2	0,19	0,036
3	0,0399	0 ,04	76084	1,938	0,01	0,19	0,18	0,029
Moyenne	**0,0405**	**0,0407**	**75895**					
Ecart-type	**1,3 %**	**1,2 %**	**12,4 %**					

Tableau IV.15 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences plan chaud sur la mousse XPS.

Expérience	Valeurs estimées				Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	λ_i' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	λ_i'' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	ρc_i $(J.m^{-3}.K^{-1})$	mc_h $(J.K^{-1})$	$\sigma\lambda_i$ (%)	$\sigma\rho c_i$ (%)	σmc_h (%)	σ_{res} (K)
1	0,0367	0,0368	39029	3	0,01	3,7	0,45	0,029
2	0,0364	0,0366	9325	3,68	0,01	0,86	0,25	0,03
3	0,0371	0,037	36322	2,93	0,01	3,1	0,55	0,032
Moyenne	**0,0367**	**0,0368**	**28225**					
Ecart-type	**0,96 %**	**0,54 %**	**58 %**					

Tableau IV.16 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences plan chaud sur l'aérogel de silice.

Expérience	Valeurs estimées				Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	λ_i' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	λ_i'' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	ρc_i $(J.m^{-3}.K^{-1})$	mc_h $(J.K^{-1})$	$\sigma\lambda_i$ (%)	$\sigma\rho c_i$ (%)	σmc_h (%)	σ_{res} (K)
1	0,0151	0,0151	197813	0,308	0,01	0,17	0,19	0,034
2	0,0151	0,0151	192235	0,303	0,01	0,17	0,19	0,033
3	0,0152	0,0152	187848	0,326	0,01	0,19	0,18	0,032
Moyenne	**0,0151**	**0,0151**	**192632**					
Ecart-type	**0,3 %**	**0,3%**	**2,6 %**					

Tableau IV.17 : Paramètres estimés, écart-types d'estimation et écart-type du bruit pour trois expériences plan chaud sur le PVC.

Expérience	Valeurs estimées				Ecarts-types d'estimation			Ecart-type des résidus
	λ_i' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	λ_i'' $(W.m^{-1}.K^{-1})$	ρc_i $(J.m^{-3}.K^{-1})$	mc_h $(J.K^{-1})$	$\sigma\lambda_i$ (%)	$\sigma\rho c_i$ (%)	σmc_h (%)	σ_{res} (K)
1	0,176	0,177	1514964		0,01	0,04		0,093
2	0,178	0,178	1536701		0,01	0,1		0,081
3	0,174	0,174	1576744		0,01	0,08		0,073
Moyenne	**0,176**	**0,176**	**1542803**					
Ecart-type	**1,3 %**	**1,3 %**	**1,6 %**					

L'inversion du modèle simplifié conduit toujours au même résultat que l'exploitation du régime permanent, et les conductivités estimées montrent que l'expérience est très reproductible. Les écart-types d'estimation sont très faibles sur ce paramètre.

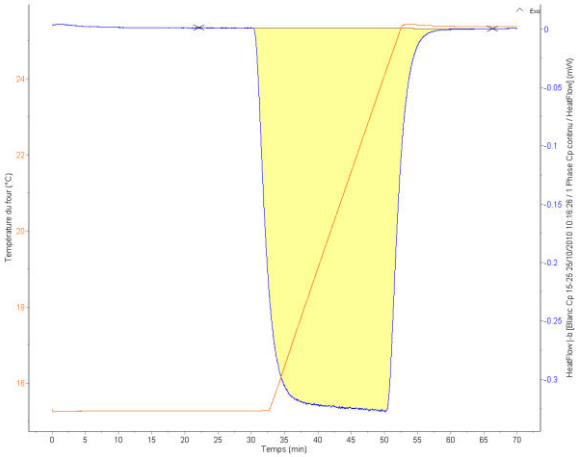
L'estimation de la capacité calorifique volumique est moins aisée, en cause, la corrélation probable avec la capacité de la sonde pour les matériaux légers. Ceci est constaté sur la mousse PE, la mousse XPS et l'aérogel de silice où les valeurs obtenues sont très volatiles, alors qu'il en va de même pour la capacité estimée de la sonde, ces deux paramètres sont donc corrélés.

Cette méthode offre donc une mesure fiable de la conductivité thermique et uniquement pour des matériaux lourds une bonne estimation de la capacité calorifique volumique.

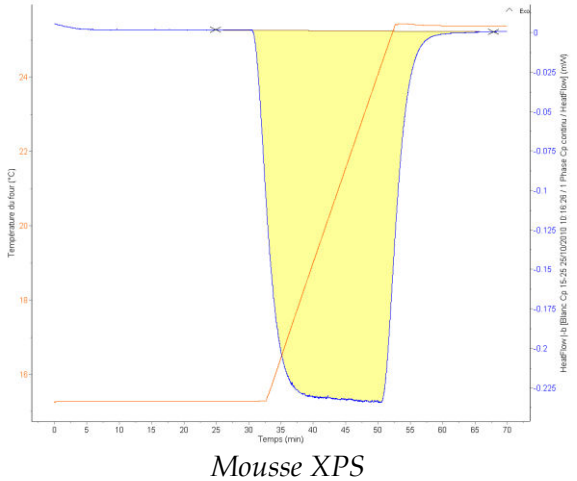
IV.6.2 Mesures de capacité calorifique par DSC

Des expérimentations calorimétriques ont été menées grâce à un microcalorimètre (SETARAM µDSC). La mesure du Cp des matériaux étudiés combinée à la mesure de leur masse volumique permet d'en déduire leur capacité calorifique volumique ρc, paramètre estimé lors des mesures au tri-couche.

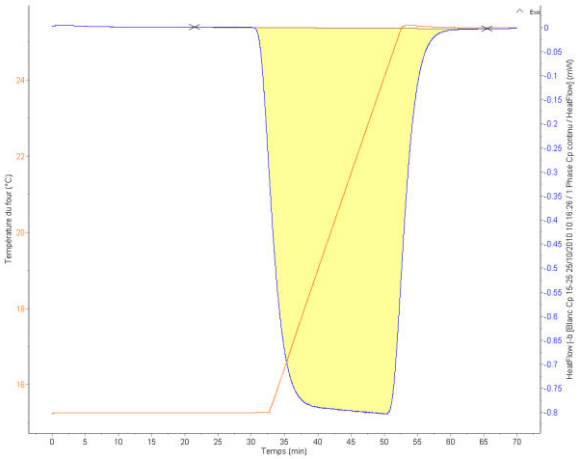
La mesure de la capacité calorifique est effectuée pour une température moyenne de $20\,°C$, pour ce faire, la procédure programmée impose une température du four constante à $15\,°C$ pendant $30\,min$ puis une montée linéaire pendant $20\,min$ pour enfin atteindre un palier à $25\,°C$ maintenu pendant $20\,min$. La puissance nécessaire à chauffer l'échantillon est enregistrée, celle-ci est déduite après soustraction d'un blanc. Les courbes relevées pour chaque matériau étudié sont présentées sur la Figure IV.33.



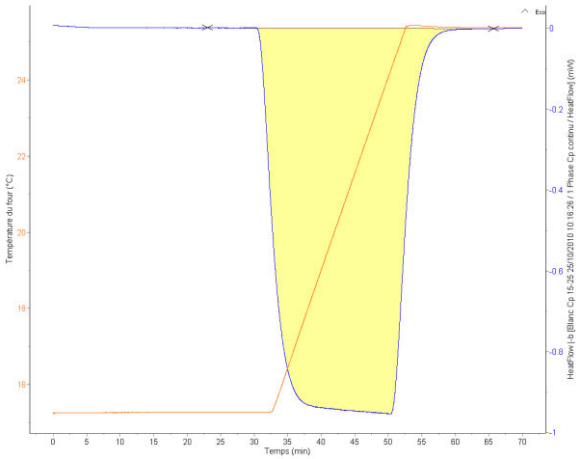
Mousse PE



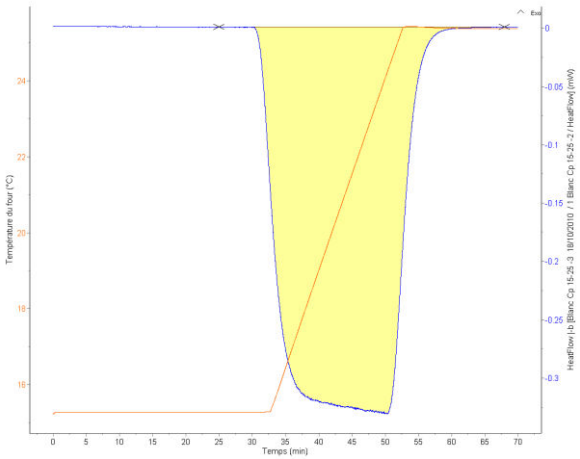
Mousse XPS



Aérogel de silice



PVC



Aérogel 3%

Figure IV.33 : Courbes de flux relevées lors des expériences DSC.

Le calcul de la surface comprise entre la courbe de flux et la ligne de base permet de déduire l'énergie apportée à l'échantillon, la connaissance de sa masse permet alors de déduire sa capacité calorifique Cp. La linéarité et l'horizontalité constatées des lignes de base que ce soit sur le palier à 15 °C ou celui à 25 °C ainsi que le très faible bruit de mesure

permettent de conclure à des mesures de qualité, celles-ci sont par ailleurs reproductibles à 1% près.

Les mesures de masse volumique sont réalisées par mesure de volume au pied à coulisse sur de larges échantillons parallélépipédiques excepté pour les aérogels de faible poids moléculaire où les valeurs du Tableau III.1 sont considérées. L'hypothèse peut être faite que la capacité calorifique des aérogels ne dépend pas de leur masse volumique, c'est pourquoi seule la mesure sur un échantillon à 3% a été réalisée, la même valeur sera attribuée aux trois échantillons étudiés. Le Tableau IV.18 synthétise les capacités calorifiques, les masses volumiques et les capacités calorifiques volumiques des matériaux étudiés.

Tableau IV.18 : Masse volumique, capacité calorifique mesurée par DSC et capacité calorifique volumique de chaque matériau étudié.

Matériau	ρ $(kg.m^{-3})$	Cp $(J.kg^{-1}.K^{-1})$	ρc $(J.m^{-3}.K^{-1})$
Mousse PE	40	2061	82440
Mousse XPS	35	1039	36365
Aérogel de silice	145	1095	158775
PVC	1450	952	1380400
Aérogel #1 (3%)	26,8	1210	32428
Aérogel #2 (3%)	26,8	1210	32428
Aérogel #3 (2%)	17,7	1210	21417

Les valeurs de capacité calorifiques mesurées peuvent être considérées comme très fiables. Les capacités calorifiques volumiques qui en découlent représentent alors des références pour les autres méthodes de caractérisation développées.

IV.7 Synthèse des résultats

Les propriétés thermiques des matériaux étudiés estimées par les différentes méthodes proposées sont synthétisées dans le Tableau IV.19 et le Tableau IV.20.

Tableau IV.19 : Synthèse des mesures de conductivité thermique des matériaux étudiés.

Matériau	Masse volumique $(kg.m^{-3})$	Porosité	Conductivité thermique $(W.m^{-1}.K^{-1})$	
			Tri-couche	Plan chaud
Mousse PE	40	95,6	0,0421	0,0405
Mousse XPS	35	96,5	0,0364	0,0367
Aérogel de silice	145	93,5	0,016	0,0151
PVC	1450	0	0,145	0,176
Aérogel #1	26,8	98	0,0267	n.c.
Aérogel #2	26,8	98	0,0307	n.c.
Aérogel #3	17,7	98,7	0,0276	n.c.

Tableau IV.20 : Synthèse des mesures de capacité calorifique volumique des matériaux étudiés.

Matériau	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Porosité	Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Capacité calorifique volumique ($J.m^{-3}.K^{-1}$)		
			µDSC	µDSC	Tri-couche	Plan chaud
Mousse PE	40	95,6	2061	82440	94284	75895
Mousse XPS	35	96,5	1039	36365	52836	28225
Aérogel de silice	145	93,5	1095	158775	114153	192632
PVC	1450	0	952	1380400	1267060	1542803
Aérogel #1	26,8	98	1210	32428	48791	n.c.
Aérogel #2	26,8	98	1210	32428	42817	n.c.
Aérogel #3	17,7	98,7	1210	21417	45498	n.c.

Le Tableau IV.19 montre que les conductivités thermiques estimées par la méthode du tri-couche et par la méthode du plan chaud sont en accord dans le cas des matériaux légers avec un écart maximal de l'ordre de 5%.

Comme attendu, les matériaux plus lourds comme le PVC ne peuvent pas être caractérisés avec suffisamment de précision par la méthode du tri-couche, la corrélation entre conductivité thermique et capacité calorifique volumique ne permet pas d'estimer ces deux paramètres séparément. Pour preuve, la valeur de sa diffusivité thermique est estimée à $1{,}144.10^{-7}\ m^2.s^{-1}$ au tri-couche et à $1{,}141.10^{-7}\ m^2.s^{-1}$ au plan chaud.

Le Tableau IV.20 indique que les valeurs de capacité calorifique volumiques estimées par la méthode du tri-couche et celle du plan chaud divergent quelque peu. Les valeurs obtenues au plan chaud sont moins fiables que celles obtenues au tri-couche pour les matériaux légers, notamment en raison de la corrélation de ce paramètre avec la capacité de l'élément chauffant dans la modélisation du plan chaud. Par ailleurs il existe un biais non négligeable entre les capacités calorifiques volumiques mesurées au tri-couche et celles qui sont déduites des mesures calorimétriques. En effet, la méthode du tri-couche a tendance à surestimer la capacité calorifique volumique lorsque celles-ci sont faibles, ce constat découle directement de la faible sensibilité du modèle à cette propriété.

IV.8 Conclusion

De nombreux avantages de la méthode du tri-couche ont été mis en avant par l'intermédiaire de cette mise en œuvre expérimentale. La simplicité de réalisation du dispositif de mesure en fait partie, au même titre que la très bonne reproductibilité des mesures ainsi que l'influence négligeable du bruit de mesure.

La méthodologie employée s'appuyant sur l'observation des résidus et des écarts-types d'estimation amène à conclure que la méthode du tri-couche est particulièrement adaptée à des matériaux super-isolants, y compris sous vide. Des mesures faisant appel à une méthode de plan chaud ont par ailleurs permis de confirmer la bonne estimation de la conductivité thermique des matériaux étudiés. La méthode montre en revanche quelques limites notamment dans la mesure de la capacité calorifique volumique des matériaux légers, ce qui a pu être confirmé par des mesures calorimétriques. La mesure de la capacité calorifique d'un matériau lourd n'en est pas pour autant plus précise, celle-ci est en effet corrélée à la

conductivité thermique, seule la diffusivité thermique peut être approchée par cette méthode.

Les résultats obtenus pour les aérogels de faible poids moléculaire indiquent que ces matériaux ont une conductivité thermique légèrement supérieure à de celle de l'air (entre 0,026 et 0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$), ces valeurs ayant été atteintes grâce à la prise en compte d'une résistance en parallèle dans la modélisation du tri-couche. Les mesures réalisées en fonction de la pression ont amené à conclure que cette résistance est bien le fait d'une conduction dans l'air enveloppant le système, court-circuitant le matériau inséré entre les deux couches de laiton. Par ailleurs, les mesures de transmission laissent supposer que moins de 10% de la conductivité thermique estimée à pression atmosphérique est due au transfert radiatif pour des échantillons de seulement $5\,mm$ d'épaisseur. Il est remarquable que ces aérogels présentent un caractère opaque au proche infrarouge malgré leur faible densité.

Ainsi, même si les aérogels de faible poids moléculaires élaborés dans le cadre de cette étude ne sont pas stricto sensu des super-isolants, leurs performances d'isolation doit être mises en parallèle avec celles de l'air dans un sens plus large incluant les trois modes de transfert : la conduction, la convection et le rayonnement. En effet, alors qu'une couche d'air est transparente au rayonnement et soumise à la convection naturelle, l'aérogel est une barrière radiative et sa structure solide bloque la convection.

Si la faible masse volumique et la forte porosité ne suffisent pas pour qu'un matériau soit super-isolant, et l'aérogel de silice en est le parfait exemple, celui-ci doit être composé de pores nanométriques dans lesquels l'air est beaucoup plus isolant que l'air libre. Une exploitation des courbes de conductivité thermique sous vide pourrait permettre de mettre en évidence ce phénomène.

Chapitre V
Une méthode de porosimétrie thermique

V.1 Introduction

L'observation des courbes de conductivité thermiques mesurées en fonction de la pression (de la Figure IV.19 à la Figure IV.21) amène à s'interroger sur la forme de celles-ci. Bien que pour les trois échantillons d'aérogel l'allure générale de cette courbe soit la même, il est constaté que celle-ci n'est pas log-linéaire. Par ailleurs, le fait que l'aérogel de silice soit plus isolant que l'air soulève une question : comment un matériau composé d'un squelette solide dont la conductivité thermique dépasse vraisemblablement $0{,}1\ W.m^{-1}.K^{-1}$ et d'air dont la conductivité thermique à pression atmosphérique vaut $0{,}0262\ W.m^{-1}.K^{-1}$ peut-il avoir une conductivité thermique totale inférieure à ces deux valeurs ?

La réponse tient dans le fait que la conductivité thermique de l'air énoncée est donnée pour de l'air libre c'est-à-dire non confiné. Lorsque l'air est en effet confiné dans un pore, sa conductivité thermique varie avec la pression et la taille caractéristique de ce pore. De ce fait, si le pore est suffisamment petit, la conductivité thermique de l'air le remplissant peut être inférieure à $0{,}0262\ W.m^{-1}.K^{-1}$ à pression atmosphérique. Ainsi, l'allure d'une courbe de conductivité thermique en fonction de la pression dépend des caractéristiques morphologiques du matériau et notamment de la distribution de la taille des pores.

Ce chapitre a pour objectif de détailler une méthode permettant d'exploiter les mesures réalisées sous vide pour en approcher la répartition de la taille des pores. Dans un premier temps, des méthodes classiques de porosimétrie ainsi que leurs limites seront énoncées afin de montrer que la méthode proposée s'inscrit en complément des autres. Dans un second temps, les propriétés de l'air seront évoquées puis la question de l'écriture d'un modèle de conductivité thermique sera abordée. Une étude de sensibilité de ce modèle sera menée pour enfin procéder à l'inversion des mesures en vue d'établir une distribution de la taille des pores des matériaux étudiés.

V.2 Les méthodes de porosimétrie

V.2.1 La porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure [48],[49],[50] est la technique la plus utilisée. Son principe est d'introduire du mercure dans le matériau, sachant que la pression à exercer pour que celui-ci pénètre dans un pore dépend de la taille de l'orifice d'accès à ce pore. La mesure du volume de mercure injecté pour chaque palier de pression renseigne donc le volume total de pores de la taille caractéristique correspondante. Cependant, un biais peut apparaître par cette méthode si le matériau possède de larges cavités avec des orifices d'accès réduits voire fermés. Par ailleurs, les matériaux fragiles sont exclus de cette méthode car ils ne résistent pas à la pression du mercure, à titre d'exemple, pour que le mercure pénètre dans une cavité d'$1\ \mu m$, une pression de $13\ bar$ est requise. Les aérogels étudiés ne pourraient pas faire l'objet d'une caractérisation par cette méthode.

V.2.2 Les méthodes adsorption/désorption de gaz

Les méthodes de types adsorption/désorption de gaz [50],[51],[52] consistent à analyser les isothermes de sorption d'un échantillon placé sous une atmosphère gazeuse (azote, argon…) à des pressions croissantes. La mise en œuvre de ces méthodes est complexe

car elle nécessite de faire le vide dans l'échantillon et de maintenir constante sa température à des valeurs très basses de l'ordre de $-196\,°C$. En conséquence, une incertitude demeure concernant le comportement mécanique des matériaux non rigides qui peuvent subir une rétractation sous l'effet du froid, et bien que des modèles permettent de prendre en compte de tels phénomènes, la caractérisation de la distribution de la taille des pores est réalisée à très basse température et est peut-être différente de la distribution à température ambiante. Ces méthodes sont généralement utilisées pour la détection de pores dont les tailles sont comprises entre 1 et 500 nm.

V.2.3 Les méthodes d'imagerie

Les méthodes d'imagerie offrent une vision réelle de la structure du matériau [53], cependant, l'interprétation des résultats reste qualitative. Ainsi, le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB) nécessite un traitement préalable de métallisation de la surface des échantillons qui peut être contraignant. De plus cette méthode n'offre qu'une représentativité de la surface traitée et non du matériau dans son épaisseur ce qui peut entrainer un biais dans l'observation, les matériaux étant souvent non homogènes en surface ou tout simplement altérés lors d'une découpe.

La solution de l'imagerie par tomographie X permet en revanche de représenter un volume de matériau en trois dimensions. Cependant, celle-ci trouve sa limite dans le cas de matériaux très légers qui absorbent peu les rayons X et n'offrent pas la résolution suffisante pour effectuer des traitements numériques sur les images, ceci a effectivement été constaté dans le cas des aérogels étudiés.

V.2.4 La porosimétrie thermique

L'idée d'exploiter la dépendance de la conductivité thermique de l'air à la pression et à la taille des pores [54] pour en déduire des caractéristiques morphologiques des matériaux à partir de mesures n'est pas nouvelle et a déjà été exploitée par Lee et al. [55], Reichenauer et al. [56] et Reim et al. [57]. Les méthodes déjà exploitées se limitent cependant à l'estimation d'une taille moyenne de pores et supposent la connaissance de paramètres tels que la conductivité thermique du squelette solide. Par ailleurs, seul l'usage d'un modèle parallèle pour calculer la conductivité thermique équivalente du milieu hétérogène est utilisé dans ces travaux.

La porosimétrie thermique présente un certain nombre d'avantages.

- La méthode est non destructive et donc adaptée aux matériaux fragiles.
- Elle est simple à mettre en œuvre car elle ne fait intervenir qu'une méthode de caractérisation thermique et un dispositif de mise sous vide avec contrôle de la pression.
- Elle permet de par la mesure thermique de caractériser un échantillon dans toute son épaisseur.
- Elle est sensible à la taille des pores (et non à celle de leur orifice d'accès) qui peut être définie comme étant l'épaisseur moyenne d'une couche d'air (ou libre parcours moyen des molécules) dans la direction du flux de chaleur, qui peut être considéré comme étant la distance moyenne séparant deux points de la matrice solide en vis-à-vis dans la direction du flux de chaleur.

Cette méthode se limite cependant à des cas très précis.

- La conductivité thermique de l'air doit jouer un rôle prépondérant dans la conductivité globale du matériau, ce qui en exclu les matériaux peu poreux et les matériaux dont la phase solide est très conductrice.
- La porosité doit être ouverte, en effet, dans un pore hermétique, la pression de l'air ne varie pas, cet air confiné se comporte alors comme le solide. Dans le cas d'un matériau très peu perméable, la pression de l'air contenu dans les pores varie de façon différente de celle de l'air ambiant, une erreur peut alors être commise sur la mesure de la pression.

La présente étude se propose d'aller plus loin dans l'exploitation de la porosimétrie thermique. Les aérogels entrent parfaitement dans le cadre des matériaux pour lesquels cette méthode est adaptée. A travers les mesures réalisées, l'hypothèse selon laquelle plusieurs ordres de taille de pores peuvent être estimés sera approfondie. Par ailleurs, l'élaboration d'un modèle de conductivité thermique amélioré peut être envisagée dans les cas où le modèle parallèle montre des limites.

V.3 Conductivité thermique de l'air

La conductivité thermique d'un matériau fortement poreux dépend de celle de l'air, qui s'exprime en fonction de la pression mais également du diamètre du pore dans lequel l'air est confiné. En effet, la conduction thermique dans l'air libre est régie par le libre parcours moyen des molécules, mais lorsque celui-ci est confiné, ce libre parcours moyen est alors tronqué, les molécules interagissent presque exclusivement avec ces parois et sa conductivité thermique devient alors une fonction de la distance caractéristique du volume de confinement, ce phénomène est appelé l'effet Knudsen. Cette distance caractéristique peut être considérée comme l'épaisseur de la lame d'air dans le cas de parois planes ou comme le diamètre d'un pore dans le cas d'un pore sphérique. L'équation qui régit la conductivité thermique d'un gaz confiné dans une cavité est de la forme [54] :

$$\lambda_g(P,d) = \frac{\lambda_g^0}{1 + C_g\left(\frac{\bar{T}}{dP}\right)} \tag{V.1}$$

Dans cette équation, λ_g^0 est la conductivité thermique du gaz libre soit pour l'air $\lambda_g^0 = 0{,}0262\, W.m^{-1}.K^{-1}$, C_g est une constante dont la valeur dépend de la nature du gaz considéré, pour l'air $C_g = 2{,}5.10^{-7}\, mbar.m.K^{-1}$ [58]. $\bar{T}$ est la température moyenne des parois, $P\ (mbar)$ est la pression du gaz et $d\ (m)$ est la taille caractéristique du pore. Pour illustrer cette double dépendance, sur la Figure V.1 apparaissent les conductivités thermiques théoriques de l'air en fonction de la pression pour différentes valeurs de taille de pores.

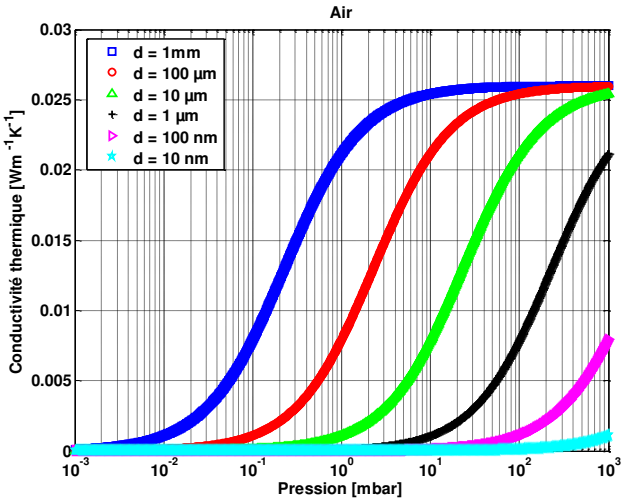


Figure V.1 : Conductivité thermique de l'air en fonction de la pression pour plusieurs valeurs de taille de pore.

Ce qui est remarquable sur cette figure, c'est que les courbes ont une forme de « S », en conséquence, pour une taille de pore donnée, la valeur de la conductivité thermique présente deux paliers. Un premier palier inférieur où la conductivité thermique devient nulle à très basse pression et un second palier supérieur où la conductivité thermique n'augmente plus, celle-ci ayant atteint la valeur obtenue pour l'air libre. Entre ces deux paliers se trouve la zone de sensibilité (régime de Knudsen) où la conductivité thermique diminue en même temps que la pression. La gamme de pressions sur laquelle s'étend cette zone dépend directement de la taille du pore considéré, en conséquence, il est imaginable qu'une identification de ces différentes zones de variation sur une courbe expérimentale permette d'en déduire la proportion de chaque taille de pore dans le matériau.

V.4 Conductivité thermique d'un milieu hétérogène

V.4.1 Critères de choix d'une loi d'homogénéisation

Dans l'optique d'appliquer une méthode inverse aux mesures de conductivité thermique sous vide des matériaux afin d'en estimer la distribution de la taille des pores, un modèle capable de prédire cette conductivité thermique doit être pensé. L'objectif étant donc de modéliser une conductivité thermique équivalente à partir des propriétés des différentes phases composant le milieu.

Ce modèle se doit de faire intervenir les fractions volumiques d'air associées aux différentes tailles de pore choisies, la conséquence directe est que l'air ne doit pas être considéré comme une seule phase mais comme un nombre de phases N dont les propriétés thermiques sont différentes, un milieu à $N+1$ phases en résulterait. Le choix du nombre N sera discuté au cours de l'analyse de sensibilité.

Il existe de nombreux modèle permettant de prédire la conductivité thermique du milieu homogène équivalent au un milieu hétérogène considéré. Peuvent être cités à titre d'exemples les modèles série, parallèle, de type Maxwell [59], de Hashin et Shtrikman [60],

de Bruggeman [61], de Krisher [62] ou encore celui de Willye [63]. Aucun modèle ne s'adapte de façon universelle à tous les matériaux, chacun d'eux possède ses propres spécificités et domaine d'application en fonction de la morphologie du matériau (fibreux, bulles d'air dans une matrice solide, matériau pulvérulent…), des porosités et des conductivités thermiques mises en jeu.

Ainsi, le modèle recherché ici est un modèle permettant de calculer la conductivité thermique équivalente du milieu aussi bien à pression atmosphérique que pour les basses pressions, aussi, un certain nombre de modèles peuvent être mathématiquement exclus de l'application visée. En effet, les modèles comme le modèle série, de Maxwell, de Bruggeman ou de Krisher mènent à des conductivités thermiques équivalentes nulles si la conductivité thermique d'au moins une phase du milieu devient nulle ce qui est le cas ici car la conductivité thermique de l'air présent dans les pores de petite taille (100 nm par exemple) tend très vite vers zéro lorsque la pression diminue, or ceci entre en contradiction avec les mesures qui ne présentent jamais de conductivité thermique nulle même sous un vide poussé. Les modèles de type parallèle ou série-parallèle offrent la possibilité que la conductivité thermique équivalente soit non-nulle à basse pression, ce qui est compatible avec le fait que même en l'absence totale d'air, la phase solide seule du matériau contribue à la conduction.

V.4.2 Le modèle parallèle

Le modèle parallèle est en général acceptable pour les matériaux très poreux en faisant l'hypothèse que le transfert thermique a lieu à travers deux chemins distincts : la structure solide et l'air. Pour un milieu poreux de porosité $\epsilon = 1 - \epsilon_s$ composé d'une phase solide de conductivité thermique λ_s et de N phases d'air de conductivité thermique $\lambda_{i,air}(P, d_i)$, et de fraction volumique $\epsilon_{i,air}$ telles que $\sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i,air} = \epsilon$, le modèle parallèle permet d'écrire :

$$\lambda_{eq}(P) = \epsilon_s \lambda_s + \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i,air} \lambda_{i,air}(P, d_i) \tag{V.2}$$

Il convient de remarquer que dans le cadre de ce modèle, quand la pression tend vers zéro, la conductivité de toutes les phases d'air tend vers zéro, il vient alors :

$$\lambda_{eq}(P \to 0) = \epsilon_s \lambda_s \tag{V.3}$$

Autrement dit, pour un matériau dont la taille des pores est supérieure à 1 μm, à pression atmosphérique, la conductivité thermique peut s'exprimer comme :

$$\lambda_{eq}(P = P_{atm}) = \lambda_{eq}(P \to 0) + \epsilon \lambda_{air}(P = P_{atm}) \tag{V.4}$$

En d'autres termes, quelle que soit la porosité du matériau il apparaît l'inégalité suivante :

$$\lambda_{eq}(P = P_{atm}) - \lambda_{eq}(P \to 0) \leq \lambda_{air}(P = P_{atm}) \quad \text{(V.5)}$$

Il conviendra pour s'assurer que le modèle parallèle soit mathématiquement compatible de vérifier que l'écart entre la conductivité thermique du matériau mesurée sous vide et celle mesurée à pression atmosphérique ne soit pas supérieur à la conductivité thermique de l'air libre $\lambda_{air}(P = P_{atm}) = 0{,}0262\ W.m^{-1}.K^{-1}$.

V.4.3 Un modèle mixte série-parallèle

Dans le cas où la condition énoncée dans l'équation (V.5) ne serait pas respectée, le modèle parallèle ne permet pas de représenter la conductivité thermique équivalente du matériau à la fois à basse pression et à pression atmosphérique. Il convient alors d'envisager qu'une partie du transfert s'effectue sous la forme d'un modèle série. Pour en tenir compte sans pour autant perdre les avantages du modèle parallèle, un modèle mixte inspiré du modèle de Willye a été développé.

Une fraction α des phases gazeuses et une fraction β du solide sont considérées dans un modèle parallèle. Physiquement, ces fractions peuvent être associées à la part du transfert continue à travers le solide et à travers le fluide, elle représente la proportion du matériau qui respecte l'hypothèse d'un transfert en parallèle. Les fractions complémentaires du fluide $(1-\alpha)$ et du solide $(1-\beta)$ sont également considérées dans un modèle parallèle et représentent la portion du matériau dans laquelle les transferts entre le solide et l'air sont couplés autrement dit, les contacts. Les deux parties de ce modèle sont ensuite placées en série. Le schéma de principe de ce modèle est décrit sur la Figure V.2.

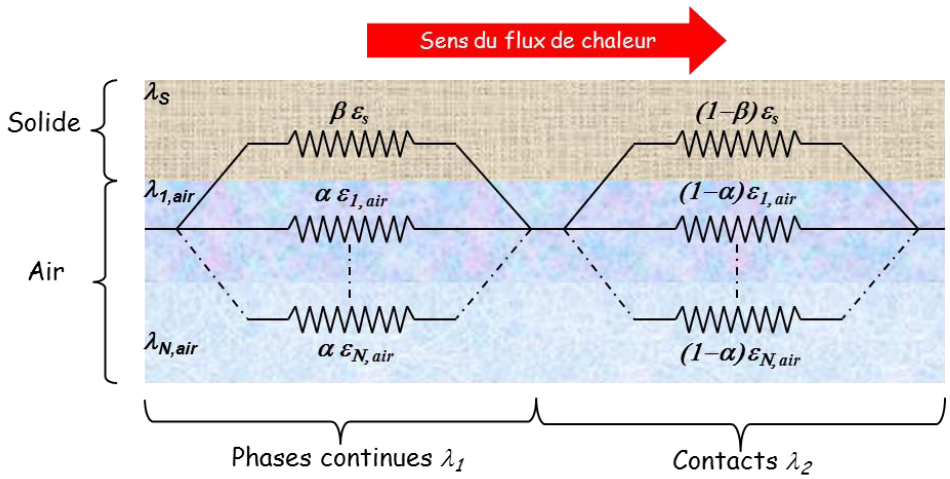


Figure V.2 : Schéma de principe et schéma électrique équivalent du modèle mixte proposé.

La modélisation de la conductivité thermique équivalente qui découle de ce modèle est la suivante :

$$\lambda_{eq}(P) = \left(\frac{\beta\epsilon_s + \alpha\epsilon}{\lambda_1(P, d_i)} + \frac{(1-\beta)\epsilon_s(1-\alpha)\epsilon}{\lambda_2(P, d_i)}\right)^{-1} \quad \text{(V.6)}$$

$$\lambda_1(P,d_i) = \frac{\beta\epsilon_s\lambda_s + \alpha \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i,air}\lambda_{i,air}(P,d_i))}{\beta\epsilon_s + \alpha\epsilon} \quad (V.7)$$

$$\lambda_2(P,d_i) = \frac{(1-\beta)\epsilon_s\lambda_s + (1-\alpha) \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i,air}\lambda_{i,air}(P,d_i))}{(1-\beta)\epsilon_s + (1-\alpha)\epsilon} \quad (V.8)$$

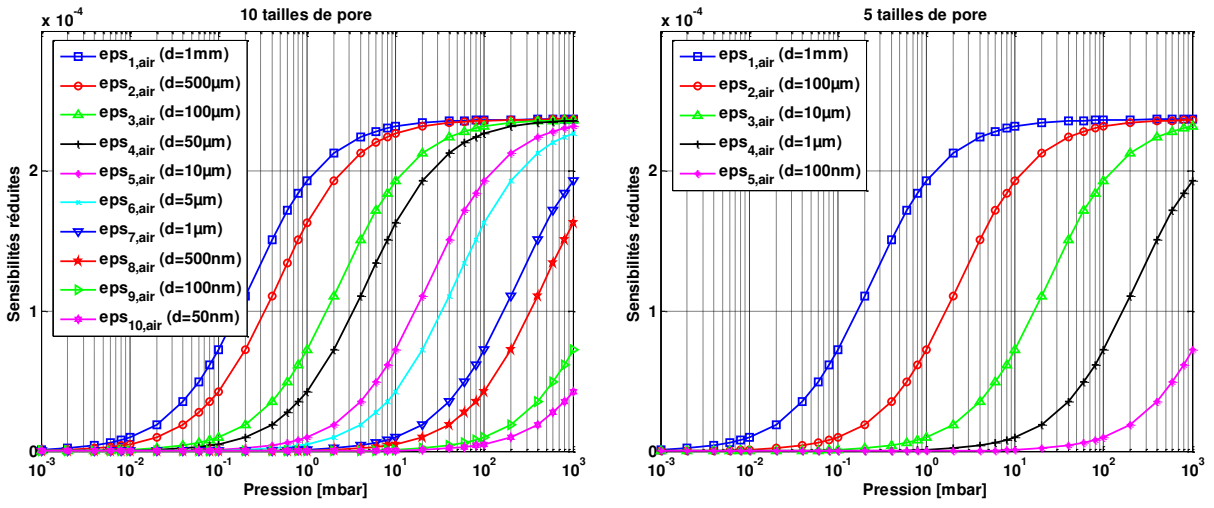
Dans les cas particuliers où $\alpha = \beta$, le modèle redevient un modèle parallèle pur.

V.5 Etude de sensibilité du modèle de conductivité thermique

V.5.1 Choix du nombre de tailles de pore

Le choix du nombre N de tailles de pores à considérer dans le modèle peut être fait sur la base d'une étude de sensibilité. En effet, l'observation des courbes de conductivité thermique de l'air de la Figure V.1 laisse supposer qu'un nombre élevé de tailles de pores entraînerait un rapprochement des courbes les unes des autres et inévitablement des corrélations entre les fractions volumiques associées à des tailles juxtaposées.

Afin de mener à bien cette étude de sensibilité, des conditions nominales sont fixées. Un matériau de porosité $\epsilon = 0{,}95$ et dont la phase solide a une conductivité thermique $\lambda_s = 0{,}2\ W.m^{-1}.K^{-1}$ et dont les tailles de pores d_i sont comprises entre $10^{-7}\ m$ et $10^{-3}\ m$ et les fractions volumiques $\epsilon_{i,air}$ associées sont distribuées de façon log-uniforme (la même valeur ϵ/N pour tous les d_i). Cette répartition semble être le cas le plus défavorable puisqu'il donne autant d'importance à toutes les classes de taille de pores et donc favorise les corrélations éventuelles entre deux classes voisines. L'étude est menée à travers deux cas, celui où $N = 10$ et celui où $N = 5$ (Figure V.3).



$N = 10$ $N = 5$

Figure V.3 : Sensibilités réduites aux fractions volumiques d'air pour 10 et 5 classes de taille de pores.

Le rapprochement des courbes de sensibilité réduites laisse suggérer de plus importantes corrélations entre les paramètres dans le cas où $N = 10$ que dans le cas où $N = 5$. Pour évaluer avec plus de précision les éventuelles corrélations, dans les deux cas, trois sensibilités réduites voisines sont considérées, $X_{\epsilon_{1,air}}, X_{\epsilon_{2,air}}$ et $X_{\epsilon_{3,air}}$. Les trois paramètres $\epsilon_{1,air}, \epsilon_{2,air}$ et $\epsilon_{3,air}$ sont complètement corrélés entre eux si il existe une relation linéaire entre leurs sensibilités réduites telle que :

$$X_{\epsilon_{2,air}} = k_1 X_{\epsilon_{2,air}} + k_2 X_{\epsilon_{3,air}} \tag{V.9}$$

Les coefficients k_1 et k_2 optimaux sont d'abord calculés par un algorithme de minimisation, puis afin de vérifier la linéarité de la relation, une régression linéaire est réalisée afin d'exprimer une relation de la forme :

$$X_{\epsilon_{2,air}} = k_3\left(k_1 X_{\epsilon_{2,air}} + k_2 X_{\epsilon_{3,air}}\right) \tag{V.10}$$

La Figure V.4 montre la relation la plus linéaire possible entre les trois sensibilités réduites ainsi que la courbe de régression linéaire pour les deux cas.

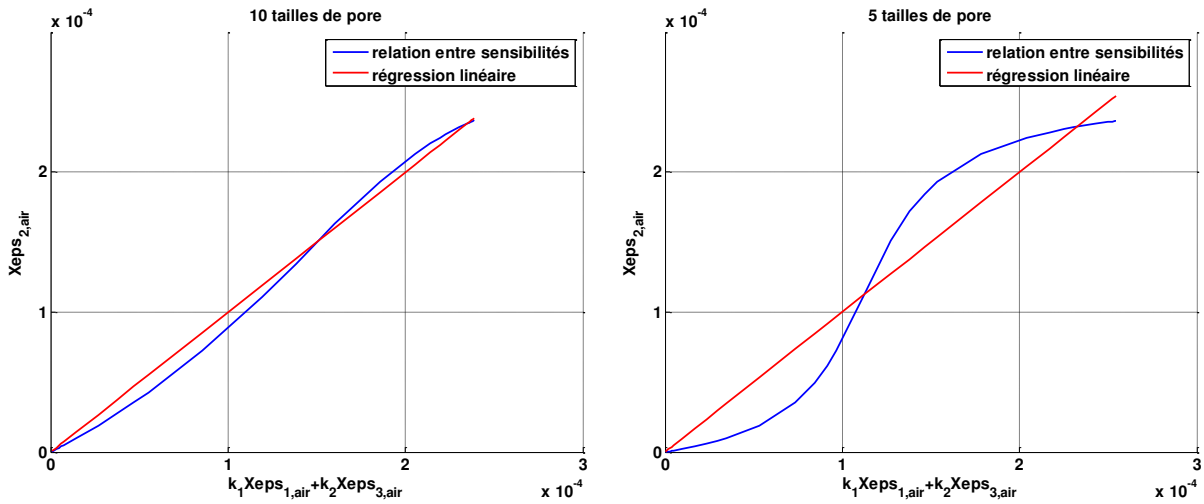


Figure V.4 : Relation entre les sensibilités réduites aux trois fractions volumiques d'air voisines.

Dans le cas où $N = 10$, une relation quasi linéaire existe entre les sensibilités réduites aux trois paramètres, ce qui est confirmé par un coefficient de régression de 0,999 tandis que pour $N = 5$, ce coefficient vaut 0,953. Dans ce dernier cas, il semble que les trois fractions volumiques juxtaposées ne soient pas corrélées entre elles, il apparaît donc plus raisonnable de conserver un nombre de tailles de pore égal à 5 pour autant de phases d'air de propriétés différentes dans le modèle de conductivité thermique équivalente, ce qui représente un compromis entre la résolution de la distribution estimée et la précision des valeurs obtenues.

V.5.2 Propriétés de la phase solide

Il est à noter que le produit $\epsilon_s \lambda_s$ apparaît clairement dans les équations (V.7) et (V.8), ce qui signifie que ces deux paramètres sont pleinement corrélés entre eux, en conséquence ils ne peuvent être estimés séparément. L'un de ces deux paramètres doit être considéré comme connu, celui des deux qui se voit être le plus facilement accessible est le paramètre ϵ_s ou le taux de porosité global du matériau ϵ, celui-ci étant mesuré par pycnométrie à l'hélium [64].

Le paramètre λ_s ayant été défini comme la conductivité thermique intrinsèque de la phase solide reste un paramètre difficile à évaluer avec précision et sera donc estimé. Il convient cependant d'être très prudent quant à l'interprétation qui peut être faite des valeurs estimées de ce paramètre. En effet, λ_s devrait être en réalité vu comme la conductivité thermique équivalente de toute les « parties » du matériau dont la conductivité thermique ne varie pas dans la gamme de pressions considérée. Cela inclut le solide en lui-même, mais aussi l'air emprisonné dans les éventuelles cavités fermées et l'air présent dans les pores dont la taille est inférieure à $100\,nm$ (la gamme de pression dans laquelle sa conductivité thermique varie est au-dessus de la pression atmosphérique). Enfin, une éventuelle conductivité thermique radiative serait également insensible à la pression et serait donc incluse dans ce paramètre.

V.6 Méthode d'estimation

V.6.1 Modèle inverse

L'inversion du modèle est basée sur le principe de minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs de conductivité thermique équivalentes théoriques et les valeurs mesurées en fonction de la pression (équation (V.11). Ainsi, dans le cas du modèle parallèle pur et pour un nombre de classes $N = 5$, le vecteur des paramètres recherchés $w = [\lambda_s, \epsilon_{1,air}, \epsilon_{2,air}, \epsilon_{3,air}, \epsilon_{4,air}, \epsilon_{5,air}]^T$ contient 6 paramètres inconnus tandis que le modèle mixte proposé ajoute les deux paramètres structurels α et β pour porter à 8 le nombre de paramètres libres. Les tailles de pore considérées sont des puissances de 10 allant de $10^{-7}\,m$ à $10^{-3}\,m$.

$$w_{opt} = arg\min_{W} \left(\sum \left[\lambda_{eq}(P, w) - \lambda_{exp}(P) \right]^2 \right) \tag{V.11}$$

Afin de s'assurer d'une meilleure convergence des paramètres, les contraintes suivantes sont ajoutées à l'algorithme :

$$\begin{cases} 0 \leq \epsilon_{i,air} \leq \epsilon \\ \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i,air} = \epsilon \end{cases} \tag{V.12}$$

En effet, la fraction volumique de chaque phase d'air est comprise entre 0 et ϵ et leur somme doit être égale au taux de porosité global.

V.6.2 Ecarts-types d'estimation

Une méthode statistique a été retenue pour calculer les écarts-types d'estimation des paramètres estimés. Une fois ceux-ci estimés, la courbe de conductivité thermique optimale modélisée est numériquement bruitée en y ajoutant une variable aléatoire dont l'écart-type correspond à la somme des incertitudes inhérentes aux mesures. La pression et les paramètres supposés connus sont également bruités numériquement. Un nombre élevé K d'expériences numériques sont réalisées avec un bruit différent et chacune d'entre elles est inversée. Pour chaque paramètre, l'écart-type sur les K valeurs estimées est calculé. Ce processus est schématisé sur la Figure V.5.

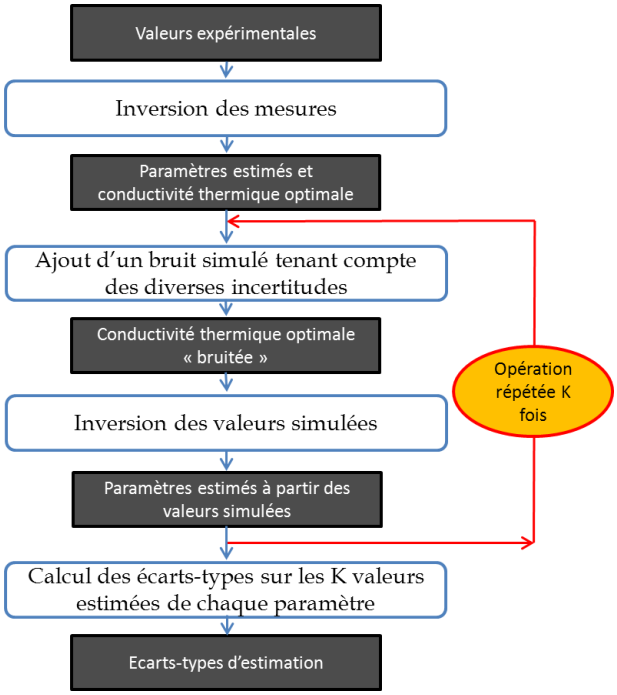


Figure V.5 : Schématisation de la méthode de calcul des écarts-types d'estimation.

La prise en compte des incertitudes dans la génération de la variable aléatoire ajoutée s'opère de la façon suivante :

- L'incertitude sur la mesure de conductivité thermique peut être évaluée à 2%, ce qui est conforté par les écarts-types obtenus au chapitre IV pour ce paramètre. L'erreur qui en résulte est une erreur différente pour chaque point de mesure, pour chaque pression.
- L'incertitude sur la mesure de conductivité est également tributaire de la mesure de l'épaisseur du matériau, en l'occurrence cette incertitude peut être raisonnablement fixée à 1%. L'erreur qui en résulte est en revanche identique pour tous les point de la courbe en fonction de la pression car l'épaisseur n'est mesurée qu'une fois.
- L'incertitude concernant la connaissance du taux de porosité est également prise en compte, celle-ci est estimée à environ 2%.
- L'incertitude sur la mesure de la pression est quant à elle évaluée à 5%.

V.7 Inversion des mesures sous vide

V.7.1 Matériaux étudiés

Tous les matériaux présentés au chapitre IV n'ont pas pu être exploités sous vide. Il a été constaté que la mousse PE qui est souple subit des déformations importantes sous l'effet de la variation de pression que ce soit à la hausse ou à la baisse, les mesures de conductivité en fonction de la pression n'ont donc pas abouti pour ce matériau.

Le cas de la mousse XPS a amené à conclure que ce matériau est très peu perméable de telle sorte qu'un phénomène d'hystérésis apparaît sur les mesures de conductivité thermique en fonction de la pression. Pour une pression donnée, la conductivité thermique mesurée de ce matériau dépend en effet de l'historique des mesures effectuées, en conséquence, une incertitude trop importante demeure sur la valeur de la pression effective au sein du matériau.

L'aérogel de silice, ainsi que les aérogels de faible poids moléculaire présentés au chapitre IV ont en revanche pu faire l'objet d'une caractérisation de porosimétrie. Pour ces derniers, les estimations réalisées par la méthode du tri-couche avec prise en compte d'une résistance en parallèle sont utilisées.

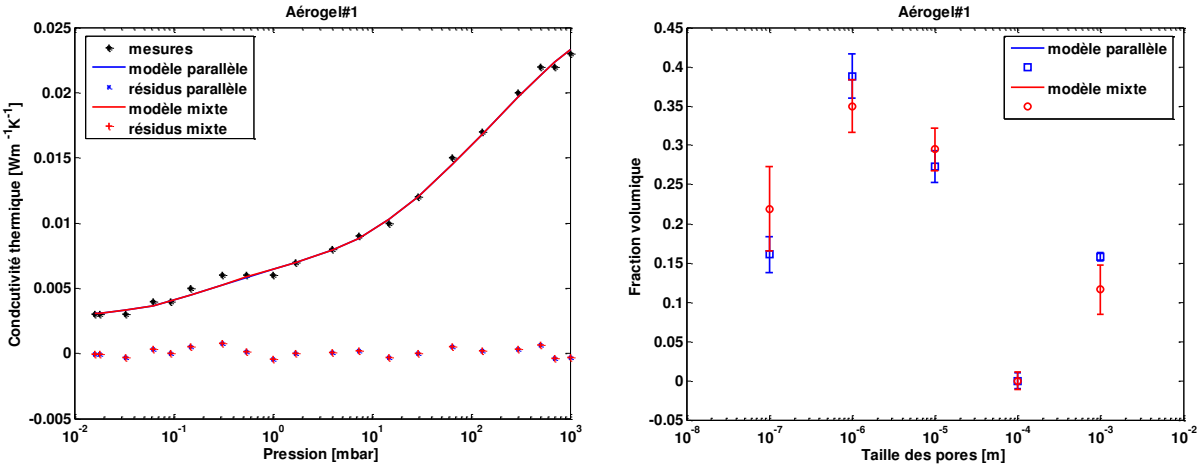
Par ailleurs, un matériau supplémentaire, un isolant rigide à base de fibres de bois dont les mesures de conductivité thermique ont été réalisées par la méthode du plan chaud sous vide a également été exploité. Ces matériaux et leurs propriétés sont répertoriés dans le Tableau V.1 :

Tableau V.1 : Matériaux d'étude pour la porosimétrie

Matériau		Epaisseur e (mm)	Masse volumique ρ $(kg.m^{-3})$	Porosité ϵ (%)
	Aérogel de silice fibreux	2,75	145	93,5
	Aérogel #1 (3%)	3,55	26,8	98
	Aérogel #2 (3%)	4,9	26,8	98
	Aérogel #3 (2%)	4,9	17,7	98,7
	Matériau à base de fibres de bois	8	217	87

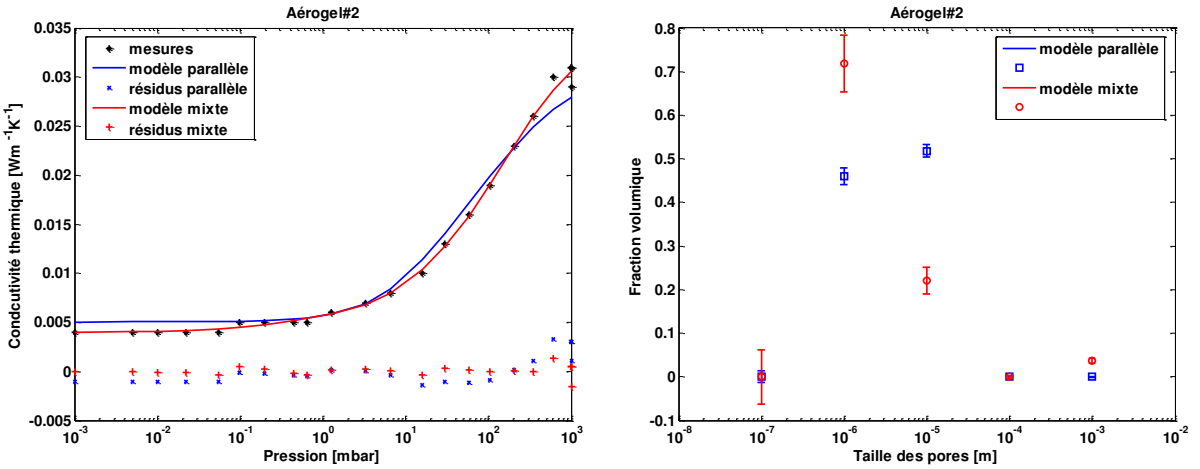
V.7.2 Estimation de la distribution de la taille des pores

Les figures suivantes présentent les résultats des inversions avec les courbes de conductivité thermique mesurées et estimées avec les deux modèles : le modèle parallèle ainsi que le modèle mixte série-parallèle. La distribution de la taille des pores estimée par inversion de ces deux modèles est également présentée pour chaque matériau.



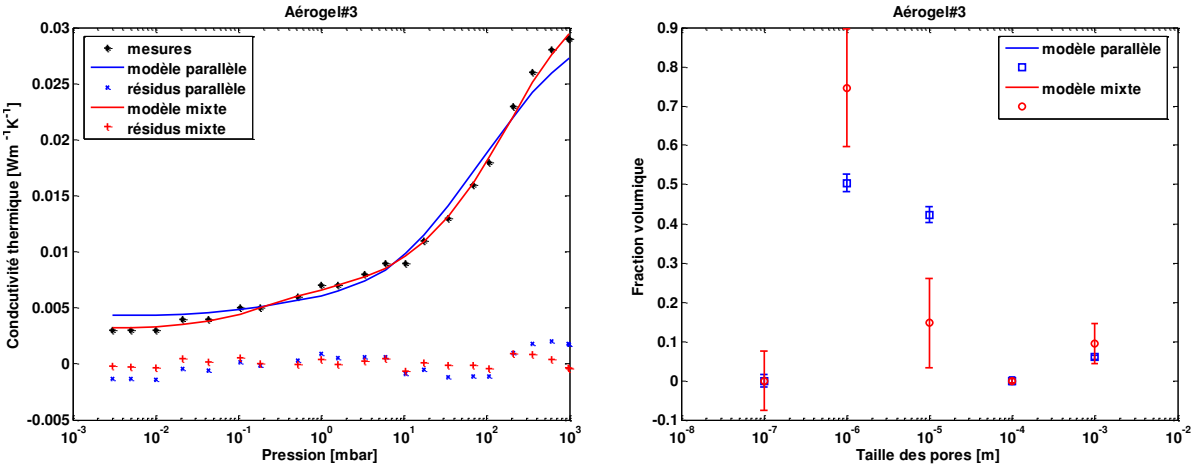
Conductivité thermique *Distribution de la taille des pores*

Figure V.6 : Résultats de l'inversion des mesures de conductivité thermique en fonction de la pression pour l'aérogel #1.



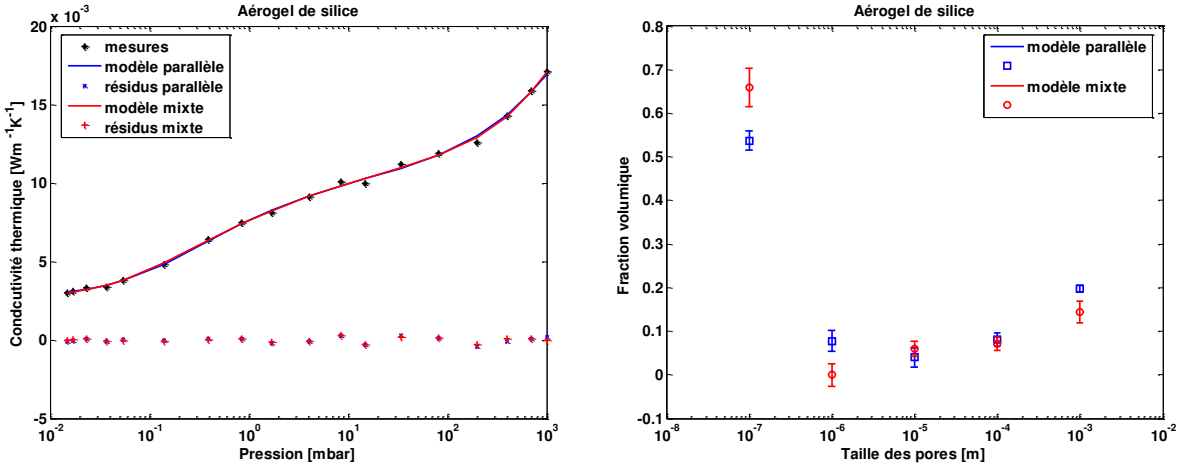
Conductivité thermique *Distribution de la taille des pores*

Figure V.7 : Résultats de l'inversion des mesures de conductivité thermique en fonction de la pression pour l'aérogel #2.



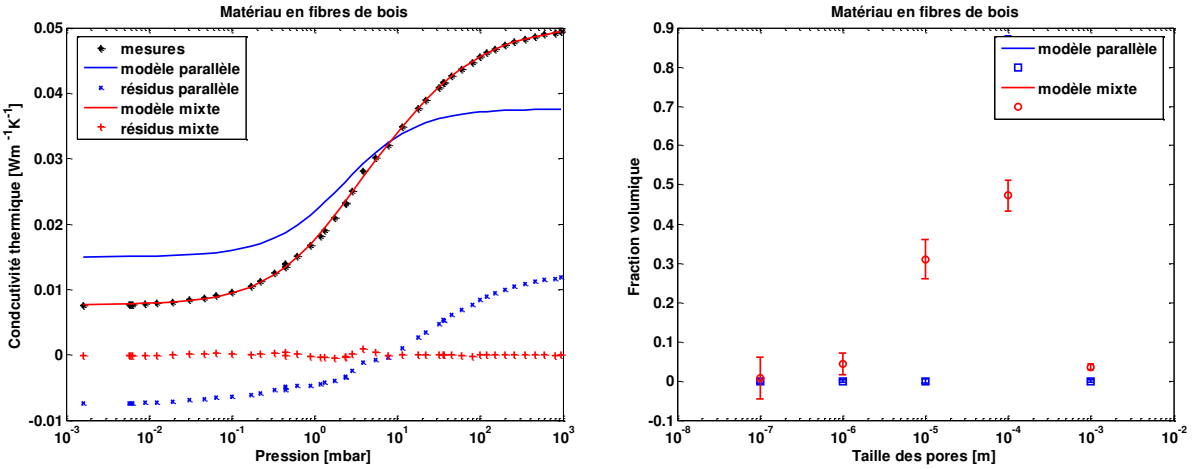
Conductivité thermique *Distribution de la taille des pores*

Figure V.8 : Résultats de l'inversion des mesures de conductivité thermique en fonction de la pression pour l'aérogel #3.



Conductivité thermique *Distribution de la taille des pores*

Figure V.9 : Résultats de l'inversion des mesures de conductivité thermique en fonction de la pression pour l'aérogel de silice.



Conductivité thermique *Distribution de la taille des pores*

Figure V.10 : Résultats de l'inversion des mesures de conductivité thermique en fonction de la pression pour le matériau à base de fibres de bois.

Il est constaté en premier lieu que dans certains cas, le modèle parallèle et le modèle mixte permettent tous les deux de décrire les mesures sur toute la gamme de pressions, c'est le cas de l'aérogel #1 (Figure V.6) et de l'aérogel de silice (Figure V.9). Pour l'aérogel #2 et #3 (Figure V.7 et Figure V.8), le modèle parallèle n'arrive pas à bien correspondre aux mesures à basse pression et à pression atmosphérique et se trouve même complètement inadapté dans le cas du matériau à base de fibres de bois (Figure V.10). Comme le prédit l'équation (V.5), pour ces derniers cas cités, la condition n'est pas remplie, l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale est supérieur à la conductivité thermique de l'air libre à pression atmosphérique. Le modèle mixte s'adapte parfaitement aux mesures dans tous les cas présents.

De même, lorsque les deux modèles permettent de correctement représenter les mesures, la distribution de la taille des pores estimée par ces deux modèles sont en accord, avec néanmoins des écarts-types d'estimation plus importants pour le modèle mixte ce qui s'explique très bien par le fait que deux paramètres supplémentaires sont estimés. Lorsque les deux modèles divergent quelque peu, l'interprétation de la distribution estimée par le modèle mixte est privilégiée.

Les aérogels #2 et #3 semblent composés essentiellement de pores dont la taille caractéristique tourne autour d'1 μm alors que pour l'aérogel #1, le spectre semble plus large avec une légère contribution des pores dont la taille est de l'ordre de 100 nm et des pores dont la taille est de l'ordre de 10 μm. Or, l'observation de la Figure V.1 amène à conclure que pour qu'un matériau soit super-isolant, celui-ci doit être composé d'une majorité de pores dont la taille caractéristique ne dépasse pas 100 nm, ce résultat ayant déjà été mis en avant dans de nombreux travaux [6],[54],[65],[66]. L'aérogel de silice en est le parfait exemple, une grande proportion de pores autour de 100 nm a été estimée par cette méthode, cependant, la courbe expérimentale de la Figure V.9 suggère que sa conductivité thermique continuerait de croître pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique et que des mesures opérées dans cette gamme pourraient permettre de détecter des pores de taille inférieure à 100 nm et d'en estimer la quantité.

Le matériau à base de fibres de bois présente une gamme de tailles de pores comprises entre 10 μm et 100 μm, ce qui est parfaitement compatible avec la valeur de la taille moyenne des pores dans le bois généralement annoncée autour de 40 μm [67],[68].

V.7.3 Estimation des autres paramètres

Le Tableau V.2 synthétise les valeurs estimées de la conductivité thermique équivalente à la phase solide λ_s, les paramètres α et β dans le cas du modèle mixte et les écarts-types d'estimation qui leur sont associés.

Tableau V.2 : Valeurs estimées et écarts-types d'estimation des paramètres λ_s, α et β.

Matériau	Modèle parallèle		Modèle mixte					
	λ_s $(W.m^{-1}.K^{-1})$	$\sigma\lambda_s$ (%)	λ_s $(W.m^{-1}.K^{-1})$	$\sigma\lambda_s$ (%)	α	$\sigma\alpha$ (%)	β	$\sigma\beta$ (%)
Aérogel #1	0,139	468	0,185	489	0,973	17,9	1	25,1
Aérogel #2	0,229	125	0,529	220	0,4	25,5	0,872	26,6
Aérogel #3	0,331	605	0,701	904	0,504	30,8	0,907	25,9
Aérogel de silice	0,042	19	0,082	24,4	0,486	27,2	0,859	9,31
Matériau en fibres de bois	0,115	7,8	0,694	25,4	0,44	20,3	0,976	0,41

La première remarque est que les écarts-types d'estimation sont très élevés pour tous les paramètres excepté dans le cas du matériau à base de fibres de bois, ce qui peut s'expliquer en partie par le nombre de points de mesures obtenus pour ce matériau qui est trois fois supérieur aux autres. Ceci montre bien qu'une des limites de cette méthode est le nombre d'expériences nécessaires pour ne pas être influencé par le bruit de mesure.

Les valeurs de conductivité thermique de la phase solide bien qu'elles ne soient pas aberrantes sont difficilement interprétables tant la définition de cette conductivité thermique peut être complexe, celle-ci doit donc être effectivement vue comme la conductivité thermique du matériau qui ne dépends pas de la pression. Cependant, la valeur obtenue pour l'aérogel de silice interpelle, en effet celle-ci est plus basse que les autres et est de l'ordre de grandeur d'un isolant classique, ce qui paraît impossible pour une phase solide homogène. En réalité, puisque cette conductivité thermique est celle qui ne varie pas avec la pression, elle inclut également l'air contenu dans les pores de taille inférieure à 100 nm, ce qui démontre là encore la présence de ce type de pores dans ce matériau.

Le paramètre β oscille globalement entre 0,85 et 1, ce qui si on en revient à la forme du modèle mixte (Figure V.2) laisse supposer qu'une grande partie du solide est associée à un transfert purement parallèle alors qu'une faible portion contribue aux contacts et assure la continuité de la phase solide, qui à basse pression gouverne les transferts thermiques. Le paramètre α renseigne sur la façon dont se répartit l'air dans le matériau, des valeurs aux alentours de 0,5 indiquent que les transferts conductifs dans l'air jouent un rôle aussi important que les transferts entre l'air et le solide notamment à des pressions plus proches de la pression atmosphérique.

V.8 Conclusion

La conductivité thermique d'un matériau fortement poreux et très isolant dépend de la pression du gaz interstitiel et de la taille des pores. L'exploitation de mesures en fonction de la pression permet d'en déduire des informations sur la distribution de la taille des pores.

Certaines précautions doivent cependant être prises, tout d'abord la modélisation de la conductivité thermique équivalente du matériau et notamment la loi d'homogénéisation des phases utilisée doit être capable de représenter fidèlement les mesures aussi bien à pression atmosphérique que sous vide. Il a été démontré que le modèle parallèle n'est pas toujours indiqué pour cette tâche. Par ailleurs, il convient de bien identifier la gamme des tailles de pores identifiables, celle-ci dépend directement de la gamme de pressions dans laquelle sont réalisées les mesures, de plus, en fonction du matériau, toutes les tailles de pores ne sont pas accessibles, comme le montre le cas de l'aérogel de silice où des mesures à des pressions supérieures à la pressions atmosphérique sont requises.

Les aérogels de faible poids moléculaire présentent une taille de pore majoritairement autour de $1\,\mu m$, ce qui est trop élevé pour faire baisser significativement la conductivité thermique de l'air dans le matériau à pression atmosphérique. Ainsi donc, si une forte porosité contribue à rapprocher le pouvoir isolant de l'aérogel de celui de l'air, la présence en nombre de pores de taille nanométrique est la condition nécessaire à les rendre super-isolants.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont mis en évidence les propriétés thermiques extrêmes d'aérogels de faible poids moléculaires dérivés d'acides aminés. L'étude expérimentale a été menée au travers d'échantillons synthétisés à partir du gel issu de la molécule Z-Phe-NH-Napht à 2% et 3% en masse dans le toluène séché par un procédé de séchage par CO_2 supercritique opérationnel. Les matériaux en résultant présentent des porosités de 98,7% et 98% pour des masses volumiques de 17,7 $kg.m^{-3}$ et 26,8 $kg.m^{-3}$ ce qui en font un intéressant sujet d'étude thermique.

En raison de ces mêmes propriétés, le développement d'une méthode de caractérisation thermique adaptée a été nécessaire. Dans de telles conditions, les méthodes de caractérisation thermique classiques peuvent être difficiles à mettre en œuvre. La méthode du tri-couche offre une alternative crédible à ces méthodes, de par sa simplicité expérimentale, mais aussi grâce à une approche théorique originale. En effet, l'utilisation de disques métalliques en surface permet d'une part de mesurer avec précision la température et d'autre part de moyenner cette température de surface et ainsi de permettre une modélisation bidirectionnelle avec prise en compte des pertes. L'aspect modélisation est le second point fort de cette méthode, le tri-couche pouvant être vu comme un système dont l'entrée est la température de la face avant (excitée) et la sortie est la température de la face arrière (non excitée). Ce système pouvant être modélisé par sa fonction de transfert et la température mesurée de la face avant considérée comme une donnée, rendant la modélisation de la température en face arrière insensible à la forme temporelle et spatiale du flux excitateur ainsi qu'à la condition d'échange en face avant.

La démarche expérimentale conduite sur quelques matériaux et sur les aérogels a amené à conclure que la mesure de conductivité thermique par la méthode du tri-couche est fiable mais que la mesure de la capacité calorifique volumique est difficile. Cette propriété a d'ailleurs pu être atteinte par le biais de mesures calorimétriques. Les aérogels étudiés ont révélé une conductivité thermique comprise entre 0,026 et 0,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui en fait de très bons isolants et des mesures de transmission radiative ont indiqué une très faible propension à transmettre la rayonnement dans l' infrarouge, ces aérogels sont également des barrières radiatives efficaces compte tenu de la faible quantité de matière solide qui les compose.

Enfin, les matériaux super-isolants tels que l'aérogel de silice ont la particularité d'avoir des pores dont la taille est de l'échelle du nanomètre. Ce constat a été mis en évidence par la méthode de porosimétrie thermique proposée dans le dernier chapitre. Son principe repose sur la sensibilité de la conductivité thermique apparente d'un matériau isolant très poreux à la taille caractéristique de ses pores en fonction de la pression. L'exploitation des mesures réalisées par la méthode du tri-couche sous une atmosphère à pression contrôlée a eu pour résultat l'identification de la distribution de la taille des pores des aérogels, globalement située entre 1 μm et 10 μm, ce qui est trop élevé pour en faire des super-isolants.

En conclusion, la méthode du tri-couche est adaptée au matériaux très isolants voire super-isolants, ce qui a été validé d'un point de vue analytique et d'un point de vue expérimental. Des perspectives de poursuite sont envisageables telles que l'adaptation du principe à une géométrie cylindrique, la prise en compte de transferts radiatifs pour des matériaux non opaques ou pour des mesures à haute température. La caractérisation de la

structure poreuse des aérogels laisse également entrevoir des possibilités telles que la réalisation d'expérimentations à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, le développement de modèles de conductivité thermique équivalente plus poussé ou encore la prise en compte de données structurelles provenant d'autres méthodes comme l'imagerie.

Une meilleure caractérisation est souvent synonyme d'une meilleure conception afin d'avoir, dans le futur, des matériaux super-isolants fiables et peu coûteux pour un usage quotidien.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Allix F., *Etude Physico-Chimique d'Organogels et d'Aérogels de Faible Poids Moléculaire Dérivés d'Acides Aminés*. Thèse de doctorat. Génie des Procédés et des Produits. 2011. Institut National Polytechnique de Lorraine.

[2] Placin, F., Desvergne, J. P., Cansell, F., Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10, (9), 2147-2149.

[3] Gesser, H. D., Goswami, P. C., Aerogels and related porous materials. *Chem. Rev*. 1989, 89, 765-788.

[4] Kocon, L., Phalippou, J., Aérogels. Aspect matériau. *Techniques de l'Ingénieur, matériaux*. 2005. N20.

[5] Duer, K., Svendsen, S., Monolithic silica aerogel in superinsulating glazings. *Solar Energy* 1998, 63, (4), 259-267.

[6] Rigacci, A., Marechal, J. C., Repoux, M., Moreno, M., Achard, P., Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350, 372-378.

[7] Ge, D., Yang, L., Li, Y., Zhao, J., Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2009, 355, (52-54), 2610-2615.

[8] Rigacci, A. *Matériaux de Type Aérogels Pour l'Energétique*. Habilitation à Diriger la Recherche. 2008. Université de Nice - Sophia Antipolis.

[9] Pajonk, G. M., Some applications of silica aerogels. *Colloid & amp; Polymer Science* 2003, 281, (7), 637-651.

[10] Pierre, A. C., Pajonk, G. R. M., Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews* 2002, 102, (11), 4243-4266.

[11] Masmoudi, Y. *Etude du Séchage au CO2 Supercritique pour l'Elaboration de Matériaux Nanostructurés : Application aux Aérogels de Silice Monolithiques*. Thèse. 2006. Ecole des Mines, Paris.

[12] Edwards, A.L., *A Compilation of Thermal Property Data for Computer Heat-Conduction Calculations*. 1969. UCRL-50589, University of California Lawrence Radiation Laboratory.

[13] Degiovanni, A., Conductivité et diffusivité thermique des solides. *Techniques de l'Ingénieur, mesures – analyses*. 1994. R 2850.

[14] Klarsfeld, S., De Ponte, F., Conductivité thermique des isolants, *Techniques de l'Ingénieur, mesures – analyses*. 2002. R 2930.

[15] De Ponte, F., Langlais, C., Boulant, J., et Klarsfeld, S., Reference guarded hot plate apparatus for the determination of steady-state thermal transmission properties in agreement with the new international standard ISO 8302. *Thermal Conductivity* 19. 1988. Ed. D.N. Yarbrough, Plenum Press.

[16] Bankvall,C. G., Guarded hot plate apparatus for the investigation of thermal insulations. *Matériaux et Constructions*. 1973. vol. 6, no 31.

[17] Maréchal, J. C., Mesure de la conductivité thermique par la méthode du champ thermique unidirectionnelle. *Matériau et. Constructions*. 1968. Paris 1, (5) p. 443-456.

[18] Rouselle, J. C., A guarded hot plate apparatus for measuring thermal conductivity from – 80 to + 100 °C, in Proc. *7th Conference on Thermal Conductivity*. 1967. Gaitherburg, Maryland, p. 513-520.

[19] Batsale, J.-C., Degiovanni, A., Mesure de résistance thermique de plaques minces à l'aide d'une mini-plaque chaude. *Revue générale de thermique*. 1994. N°390-391, pp. 387-391.

[20] Nagazaka Y., Nagashima A., Simultaneous measurement of the thermal conductivity and the thermal diffusivity of liquids by the transient hot-wire method. *Rev. Sci. Instrum*. 1981. 52 (2), pp.229-232,

[21] Coquard, R., Baillis, D., Quenard, D., Experimental and theoretical study of the hot-wire-method applied to low-density thermal insulators. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006. Vol. 49 (23-24), pp. 4511-4524.

[22] Davis, W. R., Hot-wire method for the measurement of the thermal conductivity of refractory materials. *Compendium of thermophysical property measurement methods*. 1984. ,vol. 1, Ed. Maglic et al. Plenum Press, New York & Londres.

[23] Zhang, X., Degiovanni, A., Maillet, D., Hot-wire measurement of thermal conductiviy of solids : a new approach, *High Temperatures – High Pressures*. 1993. Vol. 25, pp. 577-584

[24] Coquard, R., Baillis, D., Quenard, D., Experimental and theoretical study of the hot-ring method applied to low-density thermal insulators. *International Journal of Thermal Sciences*. 2008. Vol. 47, pp. 324-338.

[25] Zhang, X., et Degiovanni, A., Mesure de l'effusivité thermique de matériaux solides et homogènes par une méthode de « sonde » plane, *Journal de Physique III*. 1993. n°6, pp. 1243-1265.

[26] Jannot, Y., Acem, Z., Kanmogne, A., Transient hot plate method with two temperature measurements for thermal characterization of metals, *Measurment Science and Technology*. 2006. Vol. 17, pp. 69-74.

[27] Ladevie, B., *Mise au point de dispositifs de caractérisation thermophysique de matériaux isolants solides ou pâteux, extension aux fluides cisaillés*. Thèse. Mécanique. 1998. ENSAM, Bordeaux.

[28] Jannot, Y., Félix, V., Degiovanni, A., A centered hot plate method for measurement of thermal properties of thin insulating materials. *Measurement Science and Technology*. 2010. Vol. 21 (3).

[29] Bal, H., *Modélisation et mesures de proprieties thermiques d'un milieu poreux humide : brique de latérite avec gousse de mil*. Thèse. Sciences de l'Ingénieur. 2011. Université Chekh Anta Diop de Dakar.

[30] Hammerschmidt, U., A new pulse hot strip sensor for measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids, *International Journal of Thermophysics*. 2003. Vol.24 (3), pp.675-682.

[31] Jannot, Y., Meukam, P., Simplified estimation method for the determination of thermal effusivity and thermal conductivity with a low cost hot strip. *Measurement Science and Technology*. 2004. Vol. 15, pp. 1932-1938.

[32] Jannot, Y., Degiovanni, A., Félix, V., Bal, H., Measurement of the thermal conductivity of thin insulating anisotropic material with a stationary hot strip method, *Measurement Science and Technology*. 2011. Vol. 22 (3).

[33] Gobbé, C., Iserna, S., Ladevie, B., Hot strip method : application to thermal characterisation of orthotropic media. *International Journal of Thermal Sciences*. 2004. Vol. 23, n° 10, pp. 951-958.

[34] Gustafsson, S.E., Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Rev. Sci. Instrum.* 1991. Vol.62 (3), pp. 797-804.

[35] He, Y., Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor. Part 1. Theoretical considerations. *Thermochimica Acta*. 2005. Vol. 436 (1-2), pp. 122-129.

[36] Bohac, V., Gustavsson, M. K., Kubicar, L., Gustafsson, S. E., Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer. *Review of Scientific Instruments*. 2000. Vol. 71 (6).

[37] Parker, W. J., Jenkins, W., Abott, J., Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *J. Appl. Phys*. 1961. Vol. 32 (9), pp. 1679-1684.
[38] Degiovanni, A., Diffusivité et méthode flash. *Revue Générale de Thermique*. 1977. N° 185, pp. 420-441.
[39] Degiovanni, A., Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique par la méthode flash. *Revue Phys. Appl*. 1986. Vol. 21, p. 229-237.
[40] Hay, B., Filtz, J. R., Batsale, J.-C., Mesure de la difffusivité thermique par la method flash. *Techniques de l'Ingénieur*. 2002. R 2995.
[41] Boudenne, A., Ibos, L., Gehin, E., Candeau, Y., A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method. Journal of Physics D: Applied Physics. 2004. Vol. 37 (1), pp. 132-139.
[42] Diot, M., Capacités thermiques. *Techniques de l'ingénieur, mesures – analyses*. 1993. R 2970.
[43] Jannot, Y., Degiovanni, A., Payet, G., Thermal conductivity measurement of insulating materials with a three layers device. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2009. Vol. 52 (5-6), pp. 1105-1111.
[44] Maillet, D., André, S., Batsale, J.-C., Degiovanni, A., et Moyne, C., *Thermal quadrupoles. Solving the heat equation through integral transforms*. 2000. John Wiley & Sons Ltd.
[45] De Hoog, F. R., Knight, J. H., and Stokes, A; N., An improved method for numerical inversion of Laplace transforms. S.I.A.M. J. Sci. and Stat. Comput. 1982. Vol. 3, pp. 357-366.
[46] Levenberg, K., A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares. Quart. Appl. Math. 1944. Vol. 2, pp. 164-166.
[47] Marquardt, D. W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear inequalities. S.I.A.M. J. Appl. Math. 1963. Vol. 11, pp. 431-441.
[48] Washburn, E. W., Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proc. Natl. Acad. Sci*. 1921. Vol.7 p 115.
[49] Pirard, R., Alié, C., Pirard, J.P., Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation, *Powder Technology*. 2002. Vol. 128, pp. 242-247 .
[50] Rigby, S.P., Fletcher, R.S., Riley, S.N., Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry, *Chemical Engineering Science*. 2004. Vol. 59, pp. 41-51.
[51] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc*. 1951. Vol.73, pp. 373–380.
[52] Rouquerol, F., Denoyel, R., Luciani, L., Rouquerol, J., Llewellyn, P., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur*. 2003. P1050.
[53] Saleh, K., Guigon, P., Caractérisation et analyse des poudres – Propriétés physiques des solides divisés, *Techniques de l'Ingénieur*. 2009. J2251.
[54] Litovsky, E., Shapiro, M., Shavit, A., Gas Pressure and Temperature Dependances of Thermal Conductivity of Porous Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%. *J. Am. Ceram. Soc*. 1996. Vol. 79, pp. 1366-1376.
[55] Lee, O.J., Lee, K.H., Yim, T.J., Kim, S.Y., Yo, K.P., Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 298, pp. 287-292.
[56] Reichenauer, G., Heinemann, U., Ebert H.P., Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. Vol. 300 (1-2), pp. 204-210.

[57] Reim, M., Reichenauer, G., Körner, W., Manara, J., Arduini-Schuster, M., Korder, S., Beck, A., Fricke, J., Silica-aerogel granulate – Structural, optical and thermal properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. Vol. 350, pp. 358-363.
[58] Collishaw, P.G., Evans, J.R.G., An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. *J. of Mat. Sc*. 1994. Vol. 29, pp. 2261-2273.
[59] Maxwell, D.C., *A treatise on electricity and magnetism*. 1954. 3rd edn, vol 1-2, chap 9, vol 1, article 314, Dover, New York.
[60] Hashin, Z., Shtrikman, S., A variational approach of the theory of effective magnetic permeability of multiphase materials, *J.App.Phys*. 1962. Vol. 33, pp. 3125-3131.
[61] Bruggeman, D.A.G, *Ann. Phys*. 1935. Vol. 24, p 636.
[62] Krischer, O., Kroll, K., *Technique du séchage*. 1963. Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques, CETIAT.
[63] 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*. 1954. Vol. 201, pp. 43-56.
[64] Oppenheimer, J.R., Martin, A.G., Walker, L.P., Measurements Of Air-Filled Porosity In Unsaturated Organic Matrices Using A Pycnometer, *Bioresource Technology*. 1997. Vol. 59, pp. 241-247.
[65] Wagh, P.B., Begag, R., Pajonk, G.M., Venkateswara Rao, A., Haranath, D., Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors, *Materials Chemistry and Physics*. 1999. Vol. 57, pp. 214-218.
[66] Parvathy Rao, A., Venkateswara Rao, A., Microstructural And Physical Properties Of The Ambient Pressure Dried Hydrophobic Silica Aerogels With Various Solvent Mixtures, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, pp. 10-18.
[67] Lux, J., *Comportement thermique macroscopique de milieux fibreux réels anisotropes : étude basée sur l'analyse d'images tridimensionnelles*, Thèse de doctorat. 2005. Université Bordeaux 1.
[68] Kaemmerlen, A., *Transfert de chaleur à travers les isolants thermiques du bâtiment*. Thèse de doctorat. 2009. Université Henri Poincaré Nancy I.

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean Luc BATTAGLIA, Professeur, Université Bordeaux 1, TALENCE
Monsieur Didier DELAUNAY, Directeur de Recherche, Université de NANTES

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur FELIX Vincent

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Caractérisation thermique de matériaux super-isolants : application à des aérogels de faible poids moléculaire. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **« Mécanique et Energétique »**

Fait à Vandoeuvre, le 07 novembre 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

LE DEVELOPPEMENT DURABLE c'est aussi notre culture

Institut National Polytechnique de Lorraine
inpl@inpl-nancy.fr | www.inpl-nancy.fr

2 av. de la Forêt de Haye | BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Caractérisation thermique de matériaux isolants légers. Application à des aérogels de faible poids moléculaire.

Résumé

La problématique de la sauvegarde de l'énergie pose un certain nombre de défis à la science, en particulier celui de son efficacité. La conception et la caractérisation de nouveaux matériaux isolants thermiques plus performants se révèlent donc fondamentales dans cette perspective. Les aérogels se présentent comme de sérieux candidats dans ce domaine, leur procédé de fabrication confère à certains d'entre eux des caractéristiques extrêmes telles qu'une grande porosité et une faible masse volumique. La caractérisation thermique de tels matériaux est délicate, leur faible sensibilité aux flux thermiques qui les traversent rend les méthodes connues difficiles à mettre en œuvre. A travers l'étude d'échantillons d'aérogels de faible poids moléculaire conçus au LCPM, une méthode de caractérisation adaptée a été développée. Cette méthode de type « tri-couche » offre les avantages d'être robuste et de s'affranchir de la connaissance de paramètres difficiles à atteindre dans de tels cas. La description et la validation de cette méthode sont l'objet principal de ce travail. Par ailleurs, les mesures de conductivité thermique sous vide ont été exploitées et ont permis une compréhension plus poussée de la structure de ces aérogels. Les résultats obtenus dans cette étude ouvrent donc des perspectives en vue de l'optimisation de nouvelles solutions pour l'isolation thermique.

Mots-clefs

Conductivité thermique, caractérisation thermique, isolant thermique, métrologie thermique, méthode inverse, aérogel de faible poids moléculaire, isolant léger, porosimétrie.

Thermal characterization of low density insulating materials. Application to low molecular weight aerogels.

Abstract

The issue of preserving energy raises a number of challenges to science, particularly its efficiency. The conception and characterization of new more efficient thermal insulating materials prove fundamental in this regard. Aerogels appear as serious candidates in this area, their manufacturing process provides extreme characteristics such as high porosity and low density for some of them. Thermal characterization of such materials is tricky, their low sensitivity to heat flux makes well-known methods difficult to implement. Through the study of low molecular weight aerogel samples designed by the LCPM a characterization method suitable to these samples has been developed by the LEMTA. This "three-layers" method offers the advantages of being robust and to overcome the knowledge of parameters that are difficult to reach in such cases. Describing and validating this method is the main object of this work. In addition, thermal conductivity measurements under vacuum have been processed which allowed a deeper understanding of the structure of aerogels. The results obtained this study open perspectives for the optimization of new solutions for thermal insulation.

Keywords

Thermal conductivity, thermal characterization, thermal insulator, thermal metrology, inverse method, low molecular weight aerogel, low density insulating material, porosimetry.