

Sujet de thèse M2SC/DMA/FEMTO-ST (septembre 2020)

Sujet : Optimisation du choix des matériaux des réservoirs d'hydrogène comprimé haute pression de type IV

Encadrement :

Pr Frédéric THIEBAUD (50%), Enseignant Chercheur, Département de Mécanique Appliquée/FEMTO-ST
Dr Maximiliano MENICHUK (50%), Chercheur, Centro Atómico Bariloche (centre de recherche dépendant du CNEA et de CONICET, équivalent respectivement du CEA et du CNRS en Argentine),

Contexte scientifique du projet de thèse :

Préambule : cette thèse s'inscrit dans la continuité du projet de recherche FUI/RIS3 VHYCTOR (Valorisation d'HYdrogène Coproduit par TranspORt : 2017-2020) qui a pour but de faire émerger un nouveau concept de station-service d'hydrogène pour la mobilité, à compression centralisée et utilisant de l'hydrogène coproduit. L'idée principale est de comprimer à haute pression l'hydrogène au niveau des sites de production industrielle, et de transporter ce vecteur d'énergie pour le distribuer aux stations-services. On s'intéressera dans ces travaux à la recherche amont sur les matériaux constituant les réservoirs d'hydrogène comprimé utiles à son transport mais également à son stockage au niveau des stations individuelles de distribution.

Le stockage d'hydrogène comprimé à haute pression est réalisé à l'aide de réservoirs renforcés par des matériaux composites fabriqués par enroulement filamentaire, technologie de fabrication à haute valeur ajoutée par placement de fibres présente dans de nombreuses applications (aérospatial, militaire, énergie...).

Les réservoirs de type IV fabriqués par enroulement filamentaire sont composés d'un liner interne polymérique utile à l'étanchéité au gaz, renforcé par un matériau composite généralement à base de résine organique thermodurcissable et de fibres de carbone. Ces réservoirs doivent pouvoir travailler sur une large gamme d'environnement thermique et de pression. En particulier la variation de pression lors d'une dépressurisation rapide, peut désolidariser le liner du composite qui ensuite peut s'effondrer sur lui-même, impliquant ainsi la ruine du réservoir. La cause de ce phénomène, connu sous le nom de cloquage (défaut macroscopique) n'est pas complètement identifiée, ce qui reste un verrou scientifique à lever.

Etat de l'art : dans la littérature, on trouve des publications scientifiques récentes sur ce problème de cloquage avec des approches numériques et expérimentales. Pépin et al. [Pépin 2018] ont étudié des échantillons sous H₂ représentatifs de la structure liner-composite, et ont observé un changement de taille des cloques en fonction du temps, à l'aide de technique de tomographie. Ils ont trouvé une valeur minimale du taux de dépressurisation permettant à l'hydrogène de diffuser à travers l'échantillon, évitant ainsi la formation de cloques. Une approche différente a été proposée par Yersak et al. [Yersak 2017] ; ils ont fondé leur étude sur l'hypothèse de vides préexistants dans le liner (défaut microscopique). Ils ont étudié les conditions nécessaires pour provoquer une défaillance mécanique à partir des vides conduisant ainsi à la formation de cloques. Plus lié à l'étude des polymères, A. Pawlak et al. [Pawlak 2007/2010/2017] ont démontré la complexité des matériaux semi cristallins (partie liner), lors des changements des propriétés après des traitements thermiques, des effets de surface, et la formation des bulles à l'intérieur des matériaux

L'état de l'art synthétisée dans le paragraphe précédent a montré l'importance des mécanismes de diffusion de l'hydrogène et de l'histoire des chargements thermiques dans le phénomène de formation de cloques dans le liner, affaiblissant donc les propriétés mécaniques du réservoir et conduisant à sa ruine.

Détail du projet de thèse :

Calendrier prévisionnel : (durée 3 ans à partir de septembre 2020)

Année1 : Analyse bibliographique (travaux numériques et expérimentaux) des phénomènes de cavitation dans les matériaux constituant les réservoirs d'hydrogène de type IV. Réflexion et conception d'un banc de caractérisation des défauts créés dans les polymères (liner) lors de dépressurisations d'hydrogène,

Année 2 : Développement et mise au point du banc de caractérisation haute pression. Investigation expérimentale via le banc de caractérisation des défauts, et études complémentaires par essais mécaniques et par observations des défauts par microscopie, MEB et tomographie. Analyse de la campagne expérimentale et réflexion sur les bases de la modélisation (extension de modèles de la littérature et/ou développement d'un modèle propre),

Année 3 : Modélisation des phénomènes de cavitation, extension du modèle et analyse par Eléments Finis.

Argumentaire technique et scientifique

Le projet comprend notamment le développement d'un banc de caractérisation regroupant deux techniques expérimentales pour caractériser la formation de défauts dans les matériaux constituant les réservoirs d'hydrogène comprimé haute pression permettant d'aboutir à une base de données utiles à la modélisation

- ✓ Enceinte de Perméation à Haute Pression (EPHP) : ce système sera utilisé pour étudier les différents matériaux composant les réservoirs d'hydrogène type IV (polymère et composite). Un balayage des pressions de saturation et des températures dans l'enceinte est envisagé.
- ✓ Enceinte de Caractérisation du phénomène de Cavitation (ECC) : ils existent plusieurs publications qui montrent la formation des défauts dans des polymères saturés d'hydrogène après une dépressurisation rapide notamment par microscopie optique [Yersak 2017]. Il y a également des études par dispersion des rayons X [Pawlak 2010] et par microscopie TEM [Gerland 2016] qui mettent en évidence la formation de bulles due au phénomène de cavitation d'hydrogène dans les matériaux utilisés comme le liner. Dans ces études, les observations sont différées (échantillons post mortem). L'ECC est une chambre capable de travailler à haute pression, et de gérer les vitesses de montée et descente de la pression, jusqu'à la limite d'une dépressurisation dit instantanée. Les paramètres d'étude seront le type de matériau, l'épaisseur de l'échantillon, la température, la pression de saturation et la vitesse de dépressurisation. Avec ces éléments on a prévu de faire des observations de cavitation d'hydrogène dans des polymères en temps réels.

Les propriétés des matériaux sous haute pression d'hydrogène ont été rarement étudiées, notamment de par les difficultés expérimentales liées à la sécurité [Barth 2013]. Le DMA est équipé d'un bâtiment spécifique hydrogène (toit soufflant, capteur d'hydrogène, centrale de sécurité...), où les travaux expérimentaux de cette thèse seront menés.

Avec les données obtenues par les techniques EPHP et ECC, associées à des caractérisations mécaniques complémentaires, on étudiera la simulation des profils de concentration d'hydrogène en saturation, et lors d'une dépressurisation, pour calculer le niveau de contraintes internes (modèle de Yersak et al. [Yersak 2017]). Une extension de ce modèle sera effectuée, notamment par la prise en compte des valeurs de perméabilité en fonction de la pression déterminée par la technique EPHP et l'influence de la température (loi d'Arrhenius) pour considérer l'effet Joule-Thomson qui devient inévitable dans les conditions de dépressurisation utilisées.

Livrables envisagés :

- Mémoire de thèse,
- Publications à Comité de Lecture : impact scientifique dans un domaine d'avant-garde.

Risques scientifiques :

La cavitation serait le phénomène prépondérant engendrant le cloquage des liners des réservoirs d'hydrogène de type IV et sa ruine. Plusieurs publications décrivent ce phénomène pour le type IV. Le risque concerne essentiellement la mise en évidence des paramètres influant sur le phénomène de cavitation, et sa caractérisation. C'est pour cela que nous allons multiplier les méthodes macro et microscopique d'observation.

Profil souhaité du futur doctorant : formation pluridisciplinaire en Sciences des Matériaux (mécanique, physique et chimique), bonnes connaissances des polymères et matériaux composites requises, goût pour l'expérimental, utilisation des outils classiques type Matlab, logiciels d'Eléments Finis, anglais avancé.

Références :

- [Pépin 2018] : J. Pepin, E. Lainé, J-C. Grandidier, S. Castagnet, P. Blanc-vannet, P. Papin, M. Weber, "Determination of key parameters responsible for polymeric liner collapse in hyperbaric type IV hydrogen storage vessels", International Journal of Hydrogen Energy. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.177>, 2018,
- [Yersak 2017] : T. A. Yersak, D. R. Baker, Y. Yanagisawa, S. Slavik, R. Immel, A. Mack-Gardner, M. Herrmann, M. Cai, "Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage", International Journal of Hydrogen Energy 42, pp. 28910-28917, 2017,
- [Pawlak 2007] : A. Pawlak, "Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene", Polymer 48, pp. 1397-1409; 2007,
A. Pawlak et al. [2010 Polymer] : A. Pawlak, A. Galenski, "Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene", Polymer 51, pp. 5771-5779, 2010,
- [Pawlak 2017] : A. Pawlak, J. Krajenta, A. Galeski, "Cavitation phenomenon and mechanical properties of partially disentangled polypropylene", Polymer 151, pp.15-26, 2018,
- [Gerland 2016] : Gerland M., Boyer S., Castagnet S., "Early stages of cavitation in a stretched and decompressed poly(vinylidene fluoride) exposed to diffusive hydrogen, observed by Transmission Electronic Microscopy at the nanoscale", International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016), pp. 1766-1774.
- [Barth 2013] : R. Barth "Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems: Applications, Properties, and Gap Analysis", Sandia Laboratories report: SAND2013-8904, 2013.