



**HAL**  
open science

# Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène

Benoit Charlas

► **To cite this version:**

Benoit Charlas. Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène. Matériaux. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI101 . tel-01687759

**HAL Id: tel-01687759**

**<https://theses.hal.science/tel-01687759v1>**

Submitted on 18 Jan 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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Mécanique, Matériaux, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

### **Benoit CHARLAS**

Thèse dirigée par Pierre DOREMUS,  
codirigée par Olivier GILLIA  
ainsi que par Didier IMBAULT

préparée au Laboratoire des Technologies de l'Hydrogène  
au CEA / LITEN à Grenoble (38)  
ainsi qu'au sein du laboratoire 3SR (Sols Solides Structures  
Risques) à St Martin d'Hères (38)

dans l'école doctorale IMEP2

## **Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène**

Thèse soutenue publiquement le 14 mars 2013,  
devant le jury composé de :

**M. Frédéric-Victor DONZE**

Professeur à l'UJF Grenoble, Président

**M. Jean-Yves DELENNE**

Directeur de Recherches à l'INRA, Rapporteur

**M. Dominique PERREUX**

Professeur à l'université de Franche Comté, Rapporteur

**M. Michel LATROCHE**

Directeur de recherche à l'université Paris Est, Examineur

**M. Alain DE RYCK**

Professeur aux Mines d'Albi, Examineur

**M. Pierre DOREMUS**

Maître de conférences à l'INP Grenoble, Directeur de Thèse

**M. Olivier GILLIA**

Ingénieur-Chercheur au CEA Grenoble, Co-encadrant de thèse

**M. Didier IMBAULT**

Maître de conférences à l'INP Grenoble, Co-encadrant de thèse





## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet ANR MODERNHYT au sein du laboratoire 3SR (Sols, Solides, Structures, Risques) à Saint Martin d'Hères (38) et du LTH (Laboratoire des Technologies de l'Hydrogène) au CEA LITEN à Grenoble (38). Il a nécessité de ma part un investissement pluridisciplinaire mais n'aurait pu se faire sans les rapports humains construits professionnellement et personnellement.

Au terme de ces trois ans (et plus si affinité) de thèse, il y a de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier. Pour être sûr de n'oublier personne, je vais commencer par remercier ceux ... que j'ai inévitablement oubliés dans cette liste non exhaustive.

En plus de ceux-ci, je souhaite particulièrement remercier mes encadrants.

En particulier mon directeur de thèse Pierre Doremus, Maître de conférences à l'INPG, pour ses conseils humains et scientifiques avisés, sa patience, sa rigueur et ses corrections rapides et efficaces ! Je le remercie aussi de m'avoir fait confiance en me proposant cette thèse lors de mon stage de fin d'études d'ingénieur il y a trois ans.

Je remercie aussi Didier Imbault, Maître de conférences à l'INPG et co-encadrant de ma thèse, pour sa grande disponibilité, ses corrections plus qu'exhaustives, ses nombreux conseils, sa grande patience et sa bonne humeur.

Je remercie enfin Olivier Gillia, Ingénieur-Chercheur au CEA de Grenoble et co-encadrant de ma thèse, qui m'a beaucoup encouragé tant musicalement et personnellement que professionnellement. Merci de m'avoir fait confiance en appuyant en particulier ma proposition pour le développement du dispositif BHYCYCLE.

Je souhaite maintenant remercier vivement les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Je tiens notamment à remercier les rapporteurs Jean-Yves Delenne, Directeur de recherche à l'INRA et Dominique Perreux, Professeur à l'université de Franche-Comté d'avoir eu le courage de s'atteler à la lecture de ce rapport "riche". Je les remercie aussi pour leurs remarques et questions pertinentes tant sur le contenu écrit que sur la présentation.

Je remercie aussi Frédéric-Victor Donzé, Professeur à l'Université Joseph Fourier à Grenoble, Michel Latroche, Directeur de Recherche à l'université Paris Est et Alain de Ryck, Professeur aux Mines d'Albi d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail de thèse lors de la soutenance. Merci pour vos nombreuses remarques et questions.

Je souhaite maintenant remercier les partenaires du projet MODERNHYT.

Je remercie Keith Kremer-Knobloch et Christian Maugy de PSA ainsi que Marina Thiounn et Yann Riffonneau de la SNCF pour l'apport de leurs spécifications qui ont donné un objectif ambitieux mais intéressant à ce projet.

## Remerciements

---

Je remercie aussi Salvatore Miraglia et Patricia de Rango de l'institut Néel au CNRS d'avoir répondu patiemment à mes questions relatives aux matériaux hydrures. Je remercie aussi Cécile Raufast et Damien Planté pour les informations et les services échangés ainsi que les bons moments partagés.

Je remercie enfin notre partenaire McPhy Energy et tout particulièrement François Chieux, Anthony Bouré et surtout Cédric Dupuis pour nos nombreux échanges questions/réponse et nos partenariats actifs.

Je voudrais maintenant remercier mes collègues qui m'ont accompagné dans mon travail ou dans mes pauses par leur soutien technique, tactique et plus. Je crois pouvoir dire que j'ai été chanceux, malgré la difficulté d'être en permanence sur deux lieux de travail, de pouvoir côtoyer des personnes aussi sympathiques !

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble de mes collègues du CEA LITEN, en particulier, mes collègues de l'équipe hydrure (LITEN DTBH LTH) : Thierry Portra (le chanceux), Albin Chaise (le saxo), Manon Elie (en rose et noir), Vasile Iosub, Michel Planque (l'adepte des bons coups), Florent Lefebvre ainsi que les stagiaires que j'ai encadré et qui ont contribué à mon travail Kévin Tan et William Euvrard-Quéré.

Je tiens aussi à remercier au LITEN Hénène Bulet, au DTBH Nicolas Bardi, Florence Lefebvre-Joud, Laurent Carras, Pierre Baurens, au DTBH LTH Julie Mouglin, Sarah Loraux, Magalie Reyrier, Aude Brevet, André Chatroux, Jérôme Laurencin, Jérôme Aicart (dit Junior), Hervé Sassoulas, Bruno Oresic, Marie Petitjean, Benoit Sommacal (l'homonyme), Aurore Mansuy (la pro des succès), Luc Bertier (l'exilé), Stéphane Di Iorio (la trompette), Pascal Giroud (l'armoire), François Usseglio-Viretta (le boulanger), Myriam de Saint Jean, au DTBH LCTA Phillippe Bucci, Laurent Briottet, Sébastien Chomette, Isabelle Chu, Laurence Cogneau, Pierre-Eric Frayssines, Emmanuel Rigal (l'humoriste), Guilhem Roux (le patient), Julien Cigna (le pioupiou), Carole Mollard, Bruno Riccetti, Fabien Vidotto, Valérie Chaumat, Valérie Merveilleau, Olivier Mailliard, Le Minh Nguyen, Jean-Marc Leibold (LE Jean-Marc), Patrick Lemoine, José Calapez (l'artiste), Isabelle Moro, Aschraf Kallel, Nicolas Bouquet, Julien Ducamp, au DTBH L2ED Isabelle Noirot-Le-Borgne, Julie Cren, Florent Montignac (le guitariste), Aymeric Brunot, Elise Naveaux (la fonçeuse), Cyril Bourasseau, Vincent Lacroix, Timo Mutka (le sportif), Chloé Mazzucchi (élue miss Tim Tam et le rire le plus rafraichissant du couloir), Quentin Bernical (le toulousin), Benjamin Guinot (le matinal), au DTBH LTB Thierry Melkior, Boris Grangier, Gatien Fleury, Marc Perez, au DTNM LPCE Célia Jaboutian, au LIGE Yannick Fourneron.

Toujours au CEA, je tiens à remercier mes collègues de l'association AITAP, association des jeunes chercheurs du CEA Grenoble. En particulier je tiens à remercier Matteo Gorgoglione, Hubert Tesseydre, Guillaume Gauthier, Emanuela Peduzzi, Laurent Peigat, Agnieszka Niedzwiecka, Raphaël Lachaume, Sihem Léa Bouguelia, David Hauser, Malek Naoues, Alp Oguz.

Je tiens aussi à remercier mes collègues du laboratoire 3SR, à commencer par mes successifs collègues de bureau Le Thi Ngoc Ha, Jérónimo Zanette (dit Jérónimal, Zanoche, le moulin ou encore Mr. 3 en 1), Fabrizio Gemelli (Mr Gmail) et une mention particulière pour François Kneib (dit Schmidt ou l'alsacien) pour son aide précieuse sur YADE.

Je remercie aussi Barthélémy Harthong (dit Barthong, le bavard, le kangourou ou l'alsacien), Mamadou Toungara (le philosophe ou l'espace complexe), Guilherme Machado, Vincent Delobelle (le coureur), Camille Linardon, Pierre Latil, Laurent Orgéas (la voix), Noémie Prime, Edward Ando, Robert Peyroux (Bob), Ali Tourabi, Wassim Dib, Grégory Chagnon, Marie Rebouah (Lucky Luke), Thierry Rey, Thierry Alonso, Natanaël Connesson, Denis Favier, Florent Vieux-Champagne, Jacques Desrues, Rémi

## Remerciements

---

Cailletaud (Mr Tux), Jérôme Branon-Maillet (le caviste), Bruno Chareyre, Carole Revedit, Ewa Piotrowska, Jérôme Duriez (l'alsacien), Audrey Lemercier (Blanche neige), Gustave Roux (7 en nain), Nouha Abdelmoula, Murad Abuaisha, Julien Baroth, Sanie Claraz, Laurent Debove, Christian Geindreau, Stéphane Grange, Sylvie Jauvert, Ferdinando Marinelli, Alexandre Martin, Sonia Martinato, Donia Marzouqui, Sheherazade Mezenner, Jacques Monnet, Vincent Richefeu, Jérôme Humbert (le japonais), Cédric Desprez, Adeline Robert, Krzysztof Szarf, Xuan Dung Vu, Antoine Tixier, Anh Tuan Tong, François Tissot, Clément Boudaud, Huu Phuoc Bui, Trung-Kien Nguyen, Jean-François Jérier (le suisse), Olivier Guiraud, Ludovic Missemmer.

Je tiens enfin à remercier ceux que j'ai pu cotoyer en dehors de ces cercles obscurs de la recherche, à commencer par les différents colloqs de ma vie grenobloise Hughes, Aurélie, Anne-Lise.

Je veux faire un remerciement particulier à Déborah qui m'a beaucoup soutenu et avec qui j'ai partagé beaucoup de moments de joie tout comme de grande tristesse durant ces trois ans. Je veux continuer à te remercier tous les jours.

Je veux aussi remercier mes parents, grands-parents, mes sœurs et les autres membres de ma famille pour leur présence essentielle. Sans eux, je ne serais pas.

Je voudrais remercier mes amis chanteurs de Good News : Paul (Maestro), Livia-Marie, Thiebaut, François, Marie-Aude, Federico, Francisco, Anthony, Jérôme, Solène, Sylvie, Marie, Marc, Matthieu, Suzanne, Emmanuel, Pierre-Marie, Jean-Gabriel, Nora, Andrea, Diane, Bertrand, Claire, Clémence, Nina, Cécile-Marie, Anthony, Jérôme, Marie, Anne Violaine, Franklin, Matthieu, William, Myriam, Olivier.

Je tiens à remercier mes amis d'ici ou d'ailleurs, à commencer par JC (le Sauveur), Benoit et Fabien, Aurélie (+), Loic (le geeck), Patrick (l'humble), Guy (le grand), Jean-Christophe (escalator), Marie-Emmanuelle (MM's), Raymond (le charitable), Jean-Jonathan (LE Jijo), Guillaume, Stéphane, Pierre, Olivier, Mohammed (Momo), Gérard (le guide), Johny, Jean-Baptiste, Aurélie, Florent, Thomas (moulin en chef), Raphael, Alexandre (dessinateur de moulins), Anne, Delphine, Audrey, Alix, Elie, Pauline, Abdellaoui, Amélie, Line, Pierre, Anne-Sophie, Franck, Sophie, Gabrielle, Amandine, Jean-François (Jeff), Stéphanie, Ackoy, Ye, Yuan, Aurore, David.

Et pour finir, je tiens à préciser que je ne remercie pas Edward Aloysius Murphy Jr., d'avoir établi des lois aussi contraignantes pour mon travail.



# Sommaire

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>3</b>
<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE.....</b>	<b>15</b>
1. La filière hydrogène.....	16
2. Le stockage dans les métaux .....	25
3. Problématiques liées à la conception de réservoirs .....	37
4. Problématiques de gonflement de matériaux granulaires dans d'autre domaines.....	59
5. Bilan de l'étude bibliographique .....	69
<b>CHAPITRE 2 : MATERIAU DE L'ETUDE ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b>	<b>71</b>
1. Le matériau étudié .....	73
2. Outils expérimentaux sous air ou en atmosphère neutre.....	81
3. COMEDHY, outil de caractérisation du gonflement et dégonflement de l'hydrure en cellule instrumentée lors du cyclage.....	89
4. BHYCYCLE, outil de caractérisation bi-axial pour les hydrures .....	91
<b>CHAPITRE 3 : ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT D'UN HYDRURE SOUS HYDROGENE.....</b>	<b>95</b>
1. Mesure du phénomène de respiration d'un lit d'hydrure en absorption/désorption d'hydrogène pour un cyclage lent.....	96
2. Influence de la raideur du ressort sur le gonflement de l'hydrure en cyclage lent.....	110
3. Influence des conditions de cyclage sur l'évolution d'un lit de poudre hydrure en cyclage rapide dans une cellule instrumentée.....	117
4. Bilan des mesures de gonflement en cellule instrumentée.....	128
5. Observation du phénomène de gonflement et de décrépitation au sein du dispositif BHYCYCLE .....	129
<b>CHAPITRE 4 : ETUDES EXPERIMENTALES DU COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN HYDRURE .....</b>	<b>131</b>
1. Comportement mécanique du lot initial de poudre hydrure Ti-Cr-V (5 cycles) .....	132
2. Influence du cyclage en hydrogène sur le comportement mécanique de la poudre .....	150
3. Bilan de l'étude des caractéristiques mécaniques de l'hydrure sous air et sous atmosphère neutre .....	157



---

<b>CHAPITRE 5 : APPROCHE PAR LA MECANIQUE DES MILIEUX CONTINUS DU COMPORTEMENT DE L'HYDRURE .....</b>	<b>159</b>
1. Eléments théoriques pour l'analyse des hydrures en MMC .....	161
2. Détermination d'un modèle de Drücker-Prager / Cap pour représenter le comportement de l'hydrure .....	164
3. Simulation par éléments finis du gonflement de l'hydrure dans son conteneur .....	173
<b>CHAPITRE 6 : ETUDE NUMERIQUE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA POUDRE PAR UNE APPROCHE DISCRETE .....</b>	<b>181</b>
1. Généralités sur la méthode des éléments discrets .....	183
2. Méthodologie adoptée pour les simulations .....	190
3. Modélisation de la compression en matrice de l'hydrure pour les différentes populations de particules .....	196
4. Etude de l'écoulement en disque tournant des différentes populations d'éléments simulées en comparaison avec la mesure en disque tournant .....	205
5. Etude du gonflement cyclique de particules dans une cellule cylindrique .....	208
6. Bilan des simulations .....	222
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>225</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>229</b>
<b>LISTE DES NOTATIONS.....</b>	<b>239</b>
<b>ANNEXE A : LOGICIEL D'ANALYSE DE L'ANGLE D'ECOULEMENT EN DISQUE TOURNANT .....</b>	<b>247</b>
1. Méthodes utilisées par le logiciel APR .....	247
2. Méthode utilisée par le logiciel PuF (Powder under Fall) .....	248
<b>ANNEXE B : ETALONNAGE DES JAUGES COMEDHY.....</b>	<b>252</b>
1. Etalonnage des jauges .....	253
2. Vérification des modèles.....	256
3. Mesure de variation de déformation liée à l'hydruration .....	257
<b>ANNEXE C : INFLUENCE DE LA RAIDEUR DU RESSORT SUR LE GONFLEMENT DE L'HYDRURE EN CYCLAGE RAPIDE.....</b>	<b>260</b>
1. Variations de volume de l'hydrure au sein de la cellule .....	260
2. Evolution de la contrainte au sein du lit de poudre.....	263
3. Bilan .....	264
<b>ANNEXE D : ETUDE DE LA COMPRESSION LATERALE CYCLIQUE DE BILLES DE PLOMB DANS UNE CELLULE CARREE .....</b>	<b>265</b>

---

1. Propriétés du lot de billes de plomb .....	265
2. Cyclage à vide de CUBHY .....	266
3. Compression latérale cyclique des billes de plomb dans CUBHY .....	267
<b>ANNEXE E : RECHERCHE DES PARAMETRES D'UNE POPULATION DE SPHERES MONODISPERSE .....</b>	<b>269</b>
1. Recherche de la taille des particules de la population représentative monodisperse .....	269
2. Comparaison avec la mesure expérimentale .....	272
3. Influence du module élastique .....	274
4. Influence des coefficients de frottement .....	276
5. Influence de la masse volumique des particules.....	282
<b>RESUME .....</b>	<b>286</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>286</b>



## Introduction générale

L'hydrogène est un vecteur stockable de l'énergie qui peut permettre de valoriser les énergies renouvelables, intermittentes par nature, ou encore être utilisé comme carburant propre dans les transports (automobile, train, ...). Parmi les diverses technologies de réservoir existantes ou envisagées par la filière hydrogène, cette thèse se focalise sur les réservoirs à base d'hydrures métalliques, c'est-à-dire le stockage de l'hydrogène par voie solide. Cette technologie utilise la capacité de certains métaux ou alliages à réagir de manière réversible avec l'hydrogène. L'hydrogène vient s'insérer dans la maille cristalline métallique du matériau hydrure lors de l'absorption (réaction d'hydruration). Cette réaction est partiellement réversible, ce qui fait que l'hydrogène stocké peut être restitué à la désorption (réaction de déshydruration). Par un pilotage convenable des conditions thermodynamiques en pression de gaz et en température au sein du réservoir, il est possible de gérer respectivement les phases d'absorption (remplissage du réservoir) et de désorption (consommation de l'hydrogène stocké). Les cycles hydruration-déshydruration sont des réactions accompagnées parallèlement de phénomènes thermiques ainsi que d'une fracturation (la décrépitation) et d'un gonflement du matériau hydrure. En régime de fonctionnement standard, le matériau hydrure utilisé comme moyen de stockage de l'hydrogène prend la forme d'un milieu granulaire.

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre du projet ANR PANH2008 MODERNHY-T qui vise au développement de réservoirs pour applications embarquées. Ce projet se focalise sur le développement de réservoirs d'hydrogène à base d'hydrures, en particulier ceux couplant l'hydrure à une pression d'hydrogène "moyenne" (de l'ordre de 100 à 200 bars), cette pression assurant un tampon pour améliorer la disponibilité d'hydrogène et permettant de mieux tirer profit de l'espace laissé vide entre les grains. Ce projet regroupe des partenaires du monde de la recherche (CEA-LITEN, Laboratoire 3SR et le CNRS-Institut Néel), réalisant les travaux de recherche, ainsi que des industriels (PSA, SNCF et McPhy Energy) pour l'apport de spécifications et la fourniture du matériau d'étude.

Pour cette technologie de réservoirs, de nombreuses recherches concernent l'élaboration de nouveaux alliages plus performants notamment en termes de taux d'hydruration. Par ailleurs, il est reconnu que, pour un matériau de stockage fixé, l'efficacité globale du système découle directement de la bonne gestion de la thermique. L'élaboration de nouveaux alliages et les phénomènes thermiques sont ainsi grandement étudiés. En revanche, les phénomènes mécaniques (fracturation, gonflement) sont très peu analysés et l'homme de l'art est actuellement démuné pour dimensionner, au regard de critères mécaniques, un conteneur rempli de poudre hydrure. En effet, si le gonflement des milieux granulaires dans un conteneur (variation des contraintes mécaniques, réarrangement au sein de l'empilement) a été un peu étudié dans d'autres domaines, il reste nécessaire, dans le cadre du stockage de l'hydrogène par des hydrures, de mener des études plus poussées.

L'objectif scientifique de ce projet doctoral intégré au cœur du projet MODERNHY-T était d'étudier des solutions permettant de gérer correctement le comportement mécanique d'un matériau hydrure introduit dans l'échangeur thermique à l'aide de la mécanique des milieux granulaires. Cet objectif implique de caractériser le matériau granulaire de manière exhaustive – thermiquement, mécaniquement et en cours de cyclage – afin de permettre de développer en conséquence des échangeurs de chaleur qui répondent aux exigences sus-citées. Le développement de véritables solutions passe par l'élaboration ou l'adaptation d'outils expérimentaux et numériques ainsi que de modèles phénoménologiques prédictifs du comportement mécanique des poudres hydrures lors du cyclage. L'originalité de l'approche proposée consiste à utiliser l'expérience acquise en mécanique des milieux granulaires pour mener la

conception des réservoirs. Ainsi, l'étude du comportement mécanique de la poudre hydrure conditionnée en cellules dans un réservoir constitue l'axe scientifique principal de cette thèse.



Ce mémoire de doctorat est composé de six chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte de la filière hydrogène et plus particulièrement du stockage solide dans les matériaux hydrures intermétalliques. L'essentiel de cette étude bibliographique est consacré aux publications traitant de la décrépitation, du gonflement des hydrures et de problématiques similaires dans d'autres domaines.

Le second chapitre est consacré à la présentation du matériau hydrure sélectionné pour nos études et des principaux dispositifs expérimentaux utilisés et/ou développés. Le caractère dilatant et pulvérulent est commun à une majorité de matériaux dits hydrures (d'un intermétallique TiFe à un hydrure complexe comme  $\text{NaAlH}_4$ ). L'étude sera cependant focalisée sur un hydrure de structure BCC et d'éléments majoritaires Ti-V-Cr. La présentation des différents moyens expérimentaux mis en œuvre témoigne du caractère ambitieux de la campagne de caractérisation envisagée par le programme du projet MODERNHY-T. Deux dispositifs conséquents sous hydrogène ont été conçus ou développés (gonflement en cellule fermée : COMEDHY et biaxial sous hydrogène : BHYCYCLE). Par ailleurs, trois montages expérimentaux sous air et/ou atmosphère neutre ont été développés permettant principalement de caractériser la compressibilité (compression en matrice : MATRHYX) et l'écoulement gravitaire du matériau (disque tournant DHYSCO et compression latérale avec surface libre : CUBHY).

Le troisième chapitre est centré sur la mesure expérimentale puis l'analyse du comportement mécanique de la poudre hydrure lors du gonflement et dégonflement cyclique dans des conditions proches de celles requises pour le fonctionnement des réservoirs. Les campagnes de mesure et les analyses menées avec le dispositif nommé COMEDHY occupent une place centrale dans ce chapitre. Les influences respectives des conditions de cyclage sous hydrogène (temps et procédures) et de l'effort de confinement appliqués à l'échantillon de poudre hydrure ont été appréhendées.

Le quatrième chapitre poursuit l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sous air ou atmosphère neutre pour aboutir à une caractérisation mécanique de la poudre sans présence d'hydrogène. Ainsi, les analyses de la compressibilité en matrice, de l'écoulement de la poudre hydrure à l'air ou en atmosphère neutre sont proposées.

Le cinquième chapitre traite de la modélisation du comportement de la poudre d'hydrure par une approche de type mécanique des milieux continus. Il s'articule autour de la calibration à partir des données expérimentales disponibles du modèle de Drucker-Prager/Cap utilisé classiquement pour des poudres dures et fragiles. Des simulations par la méthode des éléments finis du comportement mécanique lors du cyclage sous hydrogène dans des conditions proches d'une des campagnes présentées dans le chapitre 3 ont été réalisées.

Le dernier chapitre met en relief la mise en œuvre de la méthode de simulation par éléments discrets par le développement de modèles numériques de la poudre hydrure. Cette méthode permet l'intégration à l'échelle individuelle des grains des mécanismes observés expérimentalement. Plus particulièrement, le phénomène de gonflement-dégonflement des grains a été implanté dans les modèles numériques de

## Introduction

---

sorte à décrire les mécanismes de réarrangement et de densification du milieu hydrure pulvérulent absorbant ou désorbant de l'hydrogène.



# Chapitre 1 :

## Contexte général de l'étude

<b>1. La filière hydrogène.....</b>	<b>16</b>
1.1. Production d'hydrogène .....	16
a) Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures.....	17
b) Production d'hydrogène à partir de la biomasse .....	19
c) Production d'hydrogène par électrolyse.....	19
1.2. Stockage d'hydrogène.....	20
a) Stockage d'hydrogène gazeux .....	21
b) Stockage d'hydrogène liquide.....	21
c) Stockage d'hydrogène solide.....	22
d) Stockage hybride .....	23
1.3. Utilisation de l'hydrogène .....	24
a) Engins à combustion interne .....	24
b) Pile à combustible.....	24
<b>2. Le stockage dans les métaux .....</b>	<b>25</b>
2.1. Hydruration et déshydruration .....	25
2.2. Propriétés thermodynamiques de l'absorption et désorption .....	25
a) Le diagramme PCT (Pression Composition Température) idéalisé .....	25
b) Loi de Van't Hoff .....	27
c) Activation .....	27
d) Cinétique.....	28
e) Comportement réel à l'hydruration .....	29
2.3. Critères de choix d'un hydrure .....	31
2.4. Hydrures intermétalliques BCC – l'exemple du Ti-V-Cr .....	32
a) Alliages binaires : l'exemple de Ti-V.....	33
b) Alliages ternaires : l'exemple de Ti-V-Cr .....	33
<b>3. Problématiques liées à la conception de réservoirs .....</b>	<b>37</b>
3.1. Gestion des échanges thermiques.....	37
3.2. Gonflement et dégonflement cyclique des matériaux hydrures .....	38
a) Variation de la taille de grains liée au cyclage en hydrogène.....	39
b) Augmentation des contraintes sur le conteneur de poudre .....	43
<b>4. Problématiques de gonflement de matériaux granulaires dans d'autres domaines.....</b>	<b>59</b>
4.1. Gonflement de matériaux dans le cas du nucléaire.....	59
4.2. Gonflement des matériaux sous l'influence de l'eau .....	61
4.3. Etude de l'impact de la dilatation thermique de granulaires .....	64
<b>5. Bilan de l'étude bibliographique .....</b>	<b>69</b>



Dans le contexte énergétique actuel, les hydrocarbures occupent une part non négligeable des sources énergétiques utilisées pour l'électricité, la chaleur et le transport. Face à la raréfaction et l'augmentation des prix de ces carburants mais aussi grâce à une prise de compte de plus en plus importante des enjeux environnementaux, de nouveaux vecteurs énergétiques sont à l'étude. Parmi ces voies envisagées, l'hydrogène paraît prometteur car il est abondant et sa combustion ne produit pas de gaz carboné ou polluant s'il est utilisé avec une pile à combustible. Son utilisation peut notamment permettre de valoriser des énergies renouvelables intermittentes (solaire, éolien, ...) par le stockage d'énergie sous forme d'hydrogène. Pour cela, les étapes clés de la filière hydrogène sont sa production, par exemple par électrolyse, son stockage et sa transformation en énergie, par exemple via la pile à combustible.

La compréhension du contexte de cette thèse suppose dans un premier temps de s'intéresser aux différents éléments de la filière hydrogène pour se concentrer ensuite sur des problématiques liées au développement de réservoirs d'hydrogène à base d'hydrures.

## 1. La filière hydrogène

Dans cette partie nous exposons les 3 étapes principales qui constituent la chaîne hydrogène, à savoir la production, le stockage et l'utilisation finale de l'hydrogène.

### 1.1. Production d'hydrogène

L'hydrogène est l'atome le plus simple et le plus présent dans l'univers. Il constitue environ 75% de la masse et 92% des atomes existants dans l'univers. C'est aussi « l'ancêtre » de tous les atomes qui se sont créés par fusion. Ses propriétés principales sont résumées dans le Tableau 1.

Propriétés de l'hydrogène	
Masse molaire	1,008 g/mol
Masse volumique (à 1 bar et 293,7 K)	0,08 g/L
Masse volumique liquide (à 1 bar et 20,3 K)	70,8 g/L
Température de fusion (à 1 bar)	14 K (-259,7 °C)
Température d'ébullition (à 1 bar)	20,3 K (-253,4 °C)
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	142 MJ/kg (39,44 kWh/kg)
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120 MJ/kg (33,33 kWh/kg)
Energie de liquéfaction	14 112 kJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie d'inflammation	0,025 mJ
Limite d'inflammabilité dans l'air (à 1 bar)	4 à 74,2 %
Limite de détonabilité dans l'air (à 1 bar)	18,2 à 58,9 %
Chaleur massique Cp (à 293,7 K)	14,3 kJ/(kg.K)
Chaleur massique Cv (à 293,7 K)	10,3 kJ/(kg.K)

Tableau 1 - Propriétés générales de l'hydrogène [AFH<sub>2</sub>2011]

Cependant si l'hydrogène est présent partout, il l'est rarement sous sa forme élémentaire. Il est souvent lié en molécules à d'autres atomes contribuant ainsi à la formation de nombreux matériaux (Figure 1) principalement sous forme oxydée comme dans l'eau (H<sub>2</sub>O), ou dans les composés organiques

(carbonés) comme les alcools (Ethanol  $C_2H_5OH$ , ...), le corps des êtres vivants ou les hydrocarbures (Pétrole, ...).

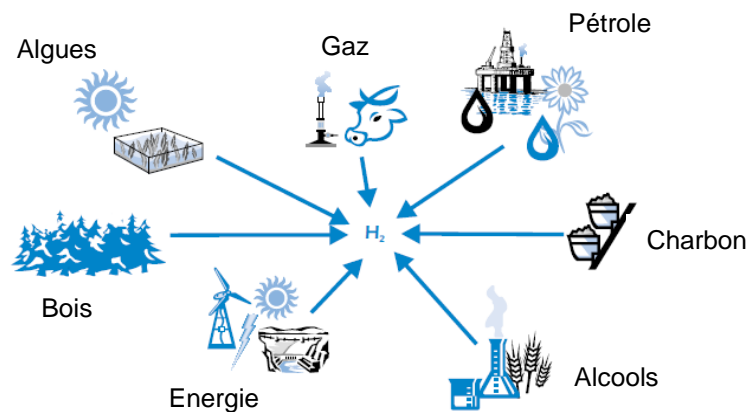


Figure 1 –Principales sources et procédés envisagés pour produire l'hydrogène [IEA2006]

Pour pouvoir utiliser l'hydrogène il est donc nécessaire de le produire, c'est-à-dire casser les liaisons entre l'hydrogène et les molécules auxquelles il appartient en apportant l'énergie nécessaire. L'hydrogène n'est donc pas une énergie primaire mais secondaire (comme l'électricité).

Plusieurs techniques sont actuellement utilisées ou explorées pour réaliser cette production d'hydrogène. Actuellement les combustibles fossiles sont les principales sources d'hydrogène (Figure 2). L'électrolyse de l'eau, déjà un peu utilisée (Figure 2), est avec la biomasse une des voies appelées à se développer à l'avenir pour faire face à la disparition des hydrocarbures.

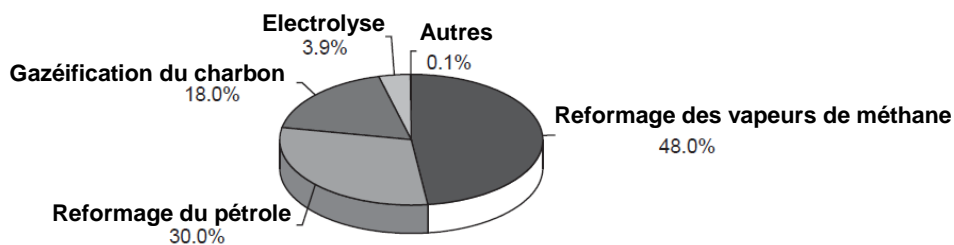


Figure 2 – Distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène [Ewan2005]

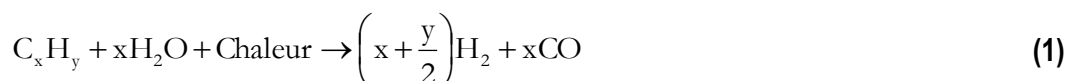
### a) Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures

L'hydrogène est aujourd'hui majoritairement (environ 96%) produit à partir des combustibles fossiles (Figure 2). Les principales techniques de production sont le reformage, la gazéification et l'oxydation partielle.

#### **Vapo-reformage et gazéification**

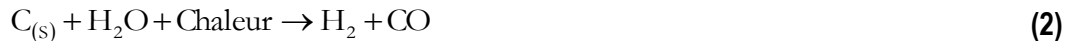
Le reformage à la vapeur est le procédé le plus utilisé actuellement pour la production d'hydrogène à travers le monde. Les principales raisons sont la maturité, les forts rendements et le coût relativement faible des procédés.

Ce procédé est endothermique et implique donc d'apporter sous forme de chaleur l'énergie suffisante à la séparation de la liaison hydrogène de la chaîne  $C_xH_y$  composant l'hydrocarbure (1) [Holladay2009].



Cette réaction est effectuée à haute température (typiquement 700 à 900°) en utilisant le nickel comme catalyseur. Elle est particulièrement employée industriellement pour la production d'hydrogène à partir de méthane avec des rendements thermiques d'environ 85% [Holladay2009].

La gazéification, procédé utilisé principalement pour la production de gaz à partir du charbon, est similaire au vapo-reformage mais suppose une étape de transformation en gaz du carbone solide (2) [IEA2006].



Cette étape supplémentaire rend le procédé moins compétitif que le vapo-reformage à partir des hydrocarbures.

### ***Oxydation partielle***

Le processus d'oxydation partielle est un processus par lequel la combustion partielle de la chaîne  $C_xH_y$  avec de l'oxygène entraîne la formation de dihydrogène et de CO (3) [Holladay2009].



Cette réaction s'effectue à haute température (>800°C voire >1000°C [Holladay2009]) similairement au reformage. La réaction est cependant exothermique et la gestion de la température est relativement complexe dans ce type de processus. Les rendements thermiques à partir du méthane peuvent atteindre 60 à 75% [Holladay2009].

### ***Gestion du monoxyde de carbone de synthèse***

Les processus de reformage (1) et d'oxydation partielle (3) impliquent tous deux la formation de monoxyde de carbone de synthèse. Celui-ci est transformé en  $CO_2$  par une réaction de conversion (4) dite de « water gas shift » [Holladay2009] qui permet d'augmenter la quantité d'hydrogène produite.

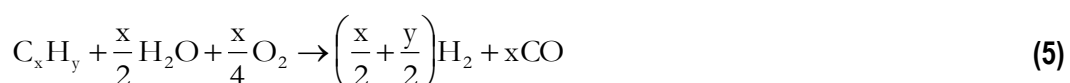


La production de  $CO_2$  est moins problématique que le CO. Néanmoins les exigences environnementales croissantes imposent de réfléchir à la gestion du  $CO_2$  produit. Une solution envisagée est la capture du  $CO_2$  pendant ou après la combustion et son stockage dans des cavités souterraines. La prise en compte de ces facteurs environnementaux pourrait augmenter le coût de ce processus de fabrication rendant d'autres méthodes plus compétitives

### ***Reformage autotherme***

Lors du vapo-reformage se succèdent deux réactions respectivement endothermique (1) et exothermique (4). La chaleur produite par la réaction de conversion n'est cependant pas suffisante pour auto-alimenter la réaction de reformage.

L'idée du reformage autotherme est de combiner les deux réactions (5) pour fournir la chaleur nécessaire au vapo-reformage par une réaction d'oxydation contrôlée et de s'affranchir ainsi d'une source de chaleur extérieure [Holladay2009].



Le fait que les réactions de vapo-reformage et d'oxydation partielle aient lieu aux mêmes températures facilite grandement la tâche. Ce procédé est appelé à se développer dans un futur proche à cause des intérêts économiques qu'il représente [Holladay2009].

## b) Production d'hydrogène à partir de la biomasse

La biomasse est envisagée comme alternative au pétrole pour produire des carburants de synthèse. Elle peut aussi être utilisée pour produire de l'hydrogène. Pour cela deux voies sont possibles.

La première consiste à adapter des procédés actuellement utilisés sur les combustibles fossiles aux matériaux issus de la biomasse. Il est ainsi possible de réaliser la gazéification des composés biomasse ou le reformage du méthane issu de la décomposition des déchets organiques. Cette voie peut être utilisée à relativement court terme car elle s'appuie sur des technologies déjà matures.

Une seconde voie consiste à utiliser des phénomènes naturels. Certains organismes (algues, bactéries, ...) ou processus naturels (digestion, ...) ont aussi la propriété d'être émetteurs d'hydrogène. Par exemple, certaines algues produisant dans leur milieu naturel de l'oxygène par photosynthèse deviennent productrices d'hydrogène si elles sont privées de soufre. Ce processus est appelé bio-photolyse (6) [Levin2004].



Ces phénomènes naturels sont actuellement très étudiés mais leur utilisation pour la production d'hydrogène à grande échelle n'est pas encore à l'ordre du jour [Levin2004] [Holladay2009].

## c) Production d'hydrogène par électrolyse

Ce mode de production est déjà connu puisqu'il représente aujourd'hui environ 4% de la production d'hydrogène au niveau mondial (Figure 2). Le principe est d'utiliser l'énergie électrique pour casser la liaison entre l'hydrogène et l'oxygène de l'eau. Les électrolyseurs sont composés de 4 organes essentiels, à savoir deux électrodes (anode et cathode), un séparateur microporeux et un électrolyte (Figure 3). Il existe plusieurs procédés d'électrolyse comme l'électrolyse alcaline, l'électrolyse PEM (proton exchange Membrane) ou l'électrolyse haute température. Ils se distinguent par la nature des matériaux utilisés, la température de fonctionnement, la géométrie des cellules et les procédés de dissociations de l'hydrogène.

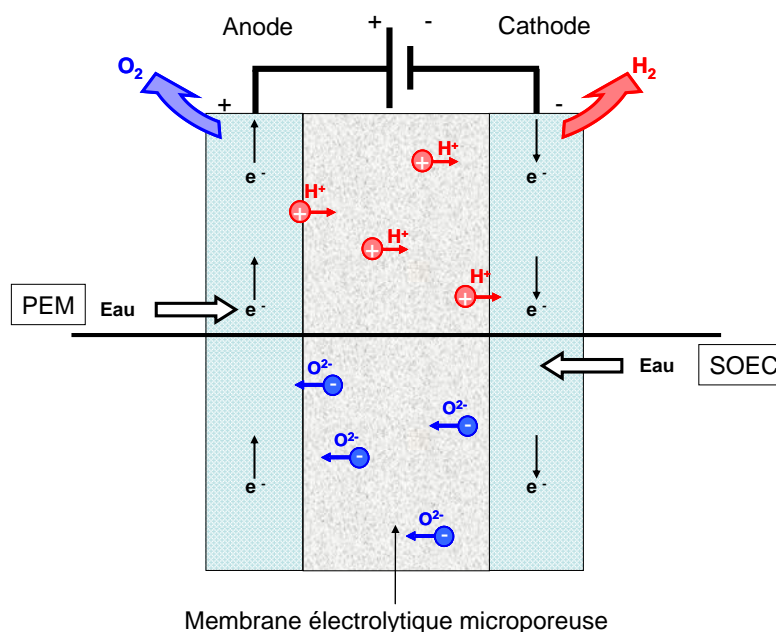


Figure 3 – Représentation schématique d'un électrolyseur PEM (haut) et SOEC (bas)

### **Electrolyseur PEM (Proton exchange membrane)**

Dans les électrolyseurs de type PEM, l'eau est introduite du côté de l'anode (Figure 3 haut). La réaction d'oxydation à l'anode permet la séparation de l'eau en cations  $H^+$  et dioxygène (7).



Les ions  $H^+$  passent alors à travers la membrane vers la cathode où ils sont recombinaés par réduction pour former du dihydrogène (8).



Ces électrolyseurs ont une faible résistance ce qui permet de maintenir des rendements assez importants (55-70%) pour des courants assez importants ( $>1600 \text{ mA/cm}^2$ ) [Holladay2009].

### ***Electrolyse haute température***

La technologie de cellule des électrolyseurs haute température est dite « Solid Oxide Electrolysis Cells » (SOEC). Elle est formée d'un électrolyte solide conducteur d'ions  $O^{2-}$  sur laquelle sont déposées des électrodes poreuses. L'eau est alors introduite du côté de la cathode cette fois-ci (Figure 3 bas) où elle est dissociée en anions  $O^{2-}$  et en dihydrogène. Les anions traversent l'électrolyte vers l'anode où ils vont former du dioxygène.

Le principal avantage de cette technologie est de pouvoir remplacer une partie de l'énergie électrique utilisée pour la dissociation par de la chaleur. En fonction de la source utilisée pour produire l'hydrogène, les rendements peuvent donc être assez intéressants surtout si la chaleur est inutilisée par ailleurs. Ils pourraient par exemple être combinés à des centrales nucléaires ou des centrales solaires thermiques [Holladay2009].

## **1.2. Stockage d'hydrogène**

Une fois l'hydrogène produit, il est nécessaire de le stocker. Il existe plusieurs manières de stocker l'hydrogène. Actuellement, les trois principales méthodes sont le stockage gazeux, liquide et solide. L'hydrogène a, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), une masse volumique d'environ  $0.08\text{g/L}$  (Tableau 1) ce qui est très faible. En termes d'énergie, ceci correspond à un volume d'hydrogène nécessaire de  $333\text{L}$  pour la production d' $1\text{kWh}$  d'énergie, contre  $0.1 \text{ L/kWh}$  pour l'essence [LefebvreJoud2010].

La première nécessité pour les réservoirs d'hydrogène est donc d'augmenter la compacité de l'hydrogène lors du stockage, tout particulièrement pour des applications aux transports. A cette première contrainte s'ajoutent, en fonction de l'application, des impératifs en termes de poids de réservoir, d'énergie utilisée pour stocker et de sécurité du mode de stockage. Les principaux avantages et inconvénients de ces trois types de stockage sont résumés en Tableau 2 [Botzung2008a] [Langohr2004].

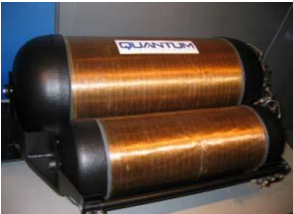


	<b>Gazeux</b>	<b>Liquide</b>	<b>Solide</b>
<b>Stockage</b>			
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Commercial</li> <li>-Cinétique</li> <li>-Infrastructure disponible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Commercial</li> <li>-Bonne capacité volumique</li> <li>-Infrastructure disponible</li> <li>-Cinétique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sécurité (faibles pressions, relargage lent)</li> <li>-Bonne capacité volumique</li> <li>-Flexibilité de géométrie</li> <li>-Coût énergétique de remplissage</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sécurité (200 - 700 bar)</li> <li>-Capacité volumique</li> <li>-Coût énergétique de remplissage (compression)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sécurité</li> <li>-Pertes (boil-off)</li> <li>-Coût énergétique de remplissage (liquéfaction)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Capacité massique</li> <li>-Cinétique</li> <li>-Echanges thermiques</li> <li>-Poids</li> </ul>

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des principaux modes de stockage d'hydrogène

### a) Stockage d'hydrogène gazeux

Le stockage gazeux est une technologie mature, déjà en application pour l'hydrogène et d'autres gaz, par exemple pour le remplissage des bouteilles standard B50 de nos laboratoires. Dans le cas du stockage gazeux, l'hydrogène est comprimé entre 200 et 700 bars, ce qui correspond à une masse volumique de 16 à 56 g/L, soit un volume par kWh d'énergie allant de 1.665 à 0.476 L/kWh [LefebvreJoud2010].

L'avantage du stockage pression, outre l'augmentation de la densité énergétique, est qu'il permet une grande réactivité et des cinétiques importantes, le tout dans des réservoirs de masse assez faible. C'est la méthode de stockage employée sur la plupart des prototypes avec pile à combustible.

La compression à haute pression est néanmoins coûteuse en énergie et pose des problèmes de sécurité plus importants que pour des réservoirs de pression plus faible, même si l'utilisation de liners polymères et composites a permis d'améliorer de manière significative cet aspect [Chapelle2009] [LefebvreJoud2010]. D'autre part, si la masse est assez faible, le volume par kWh reste important par rapport à l'essence par exemple, ce qui limite l'autonomie pour des applications de type transport où l'espace est limité.

### b) Stockage d'hydrogène liquide

La liquéfaction de l'hydrogène est un procédé déjà employé pour l'aérospatiale. Elle est obtenue en refroidissant l'hydrogène jusqu'à atteindre une température de stockage inférieure à 20.3 K, sa température de liquéfaction (Tableau 1). C'est donc un stockage cryogénique. La densité augmente de 0.08 g/L à 70.8 g/L (Tableau 1) par rapport à l'hydrogène aux CNTP ce qui correspond à un volume 885 fois plus faible et à un volume énergétique de 0.376 L/kWh. Cette méthode permet de réduire avantageusement le volume énergétique de l'hydrogène stocké. Il faut cependant noter que l'énergie nécessaire à la liquéfaction représente environ 30% de l'énergie stockée [Sherif2005].

Le phénomène de boil-off, lié à la cryogénie, correspond à l'évaporation de l'hydrogène liquide sous l'effet des variations de températures et de pression dans le réservoir. Ce phénomène peut entraîner une augmentation de la pression d'hydrogène dans le réservoir. Pour prévenir tout problème lié à cette montée en pression il est nécessaire de considérer la résistance de la paroi à la pression et de permettre l'échappement du nuage d'hydrogène gazeux en cas de montée en pression trop importante.

Ceci implique une perte potentielle de l'hydrogène stocké bien plus importante que la perméation à travers les parois du réservoir.

En fin de compte, le principal inconvénient de ce type de stockage est la sécurité, surtout pour des applications mobiles où les accidents de circulation ne sont pas rares. Il est néanmoins tout à fait adapté au domaine spatial.

### c) Stockage d'hydrogène solide

Le mode de stockage dit solide ne correspond pas à l'atteinte de l'état solide du matériau. Il s'agit d'utiliser l'affinité de l'hydrogène avec des composés solides formant ainsi des matériaux dits « hydrures ». C'est donc en fait un stockage « physico-chimique ».

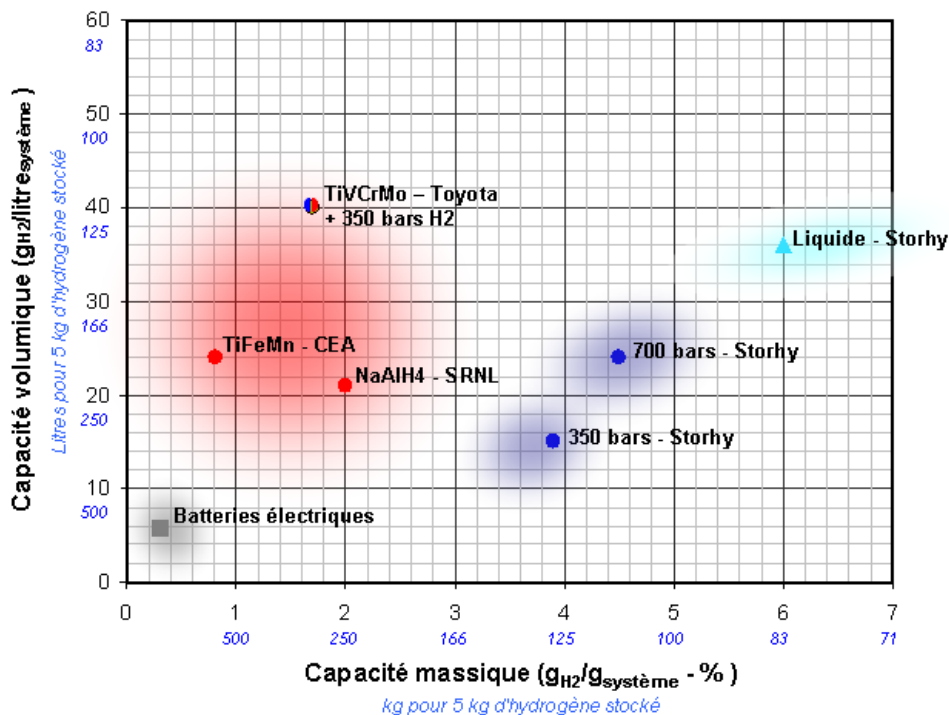


Figure 4 – Capacités massique et volumique de différents modes de stockage d'hydrogène [Gillia2013]

Trois familles de composés solides sont classiquement utilisées, à savoir les composés carbonés, les hydrures chimiques et les hydrures métalliques.

Les atomes d'hydrogène se lient en surface avec les composés carbonés par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Ce phénomène d'adsorption conduit, aux conditions normales de température et de pression, à un potentiel de stockage de l'ordre de 1 à 2 % mais peut atteindre 8% à de bases températures de l'ordre de 80 K pour des nanotubes de carbone [Ye1999] [Dillon1997].

Les hydrures chimiques sont principalement des alanates (comme NaAlH<sub>4</sub>) ou des borohydrures (comme NaBH<sub>4</sub> ou LiBH<sub>4</sub>). Ces matériaux peuvent stocker une grande quantité d'hydrogène (jusqu'à 15-20% massique cf. Figure 4) qui est facilement extrait dans les conditions normales de température et de pression, grâce à la réaction entre le borohydrures et l'eau en présence d'un catalyseur (cobalt ou ruthenium). Cette réaction n'est cependant pas réversible et nécessite la mise en place d'un recyclage du produit de la réaction.

Certains métaux, comme le palladium, le magnésium ou le vanadium, ont aussi la propriété de former avec l'hydrogène des liaisons (ioniques, covalentes ou métalliques) réversibles. L'hydrogène peut être extrait de ces matériaux par un apport de chaleur ou une réduction de la pression dans le réservoir. La capacité massique de stockage de ces matériaux peut atteindre 7.6% (Figure 4).

De la stabilité de ces liaisons va dépendre la réversibilité du stockage d'hydrogène. Ainsi, plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable (Figure 5).

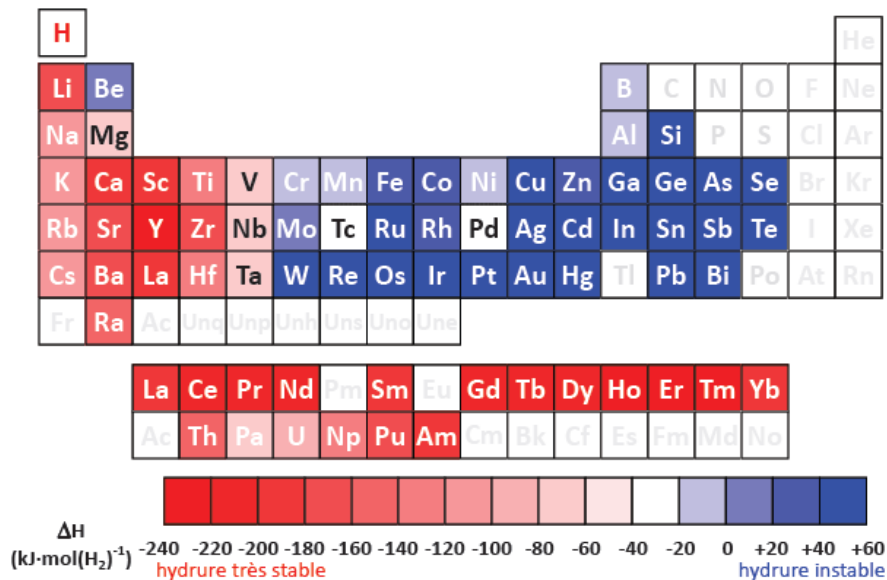


Figure 5 – Enthalpie de formation des hydrures avec des éléments purs [Massicot2009]

Pour un hydrure très stable, il sera difficile de récupérer l'hydrogène. Il faudrait pour cela une pression extrêmement faible et/ou une température élevée. Pour un hydrure instable, il sera au contraire difficile de créer la liaison avec l'hydrogène. Il faut pour cela augmenter grandement la pression d'hydrogène. La combinaison judicieuse d'éléments à forte et faible enthalpie (comme TiFe,  $\text{LaNi}_5$  ou TiCrV), permet d'obtenir des matériaux aux propriétés intermédiaires correspondant à l'application souhaitée.

L'utilisation de ce type de stockage permet d'obtenir des capacités de stockages variées. Le volume occupé peut atteindre 0.25 L/kWh aux CNTP dans le matériau dense [LefebvreJoud2010].

Cette voie de stockage est très attractive notamment pour sa sûreté. Mais le poids important des réservoirs, principalement dû au poids du matériau solide, est un inconvénient majeur pour une utilisation dans les transports en particulier.

#### d) Stockage hybride

Le terme de stockage hybride signifie qu'il s'agit d'une technologie mêlant plusieurs types de stockage. Il s'agit par exemple de combiner stockage solide et stockage cryogénique en utilisant l'adsorption (liaison de surface) de l'hydrogène sur des nanotubes de carbones à 70 K. Il peut aussi s'agir, comme c'est le cas dans le projet ANR MODERNHY-T dans le cadre duquel se déroule cette thèse (cf. Introduction), d'utiliser un hydrure plus instable pour permettre de combiner stockage solide et stockage pression dans l'optique d'améliorer la capacité de stockage.



### 1.3. Utilisation de l'hydrogène

Actuellement, de multiples procédés utilisent déjà l'hydrogène, comme par exemple dans l'industrie chimique. Il est aussi le sujet de nombreuses recherches liées à l'énergie comme dans la fusion nucléaire, l'enrichissement de biocarburants, dans les engins à combustion interne [Verhelst2009] ou pour la production d'électricité via les piles à combustibles.

#### a) Engins à combustion interne

L'hydrogène est un très bon carburant pour les moteurs ou turbines à combustion interne de part son important pouvoir calorifique (Tableau 1). D'autre part, les dispositifs à combustion interne utilisant l'hydrogène ont un rendement environ 20% meilleur que les moteurs à essence [Sherif2005]. Son principal inconvénient réside dans l'importante proportion de  $\text{NO}_x$  émis lors de la combustion.

Le mode de fonctionnement proche des moteurs à combustion ou des turbines à gaz utilisés actuellement pour d'autres carburants en font une technologie mature et donc potentiellement moins coûteuses pour le moment. Elle est donc vue comme un possible tremplin pour d'autres technologies et pour le développement d'une infrastructure de distribution [Verhelst2009].

#### b) Pile à combustible

La pile à combustible est un mode de génération électrochimique d'électricité continue correspondant au fonctionnement inverse des électrolyseurs (Figure 6).

Tout comme pour les électrolyseurs, il existe plusieurs technologies dominantes comme les piles alcalines (AFC) utilisées depuis les années soixante notamment dans les programmes spatiaux, les piles à membrane électrolytique polymère (PEMFC) -beaucoup étudiées par les constructeurs automobiles- ou les piles à oxyde solide opérant à haute température (SOFC) –développées pour des applications stationnaires [Sherif2005]. Le principe de fonctionnement des piles à combustible est en fait l'inverse de celui des électrolyseurs (cf. Chapitre 1 §1.1.c).

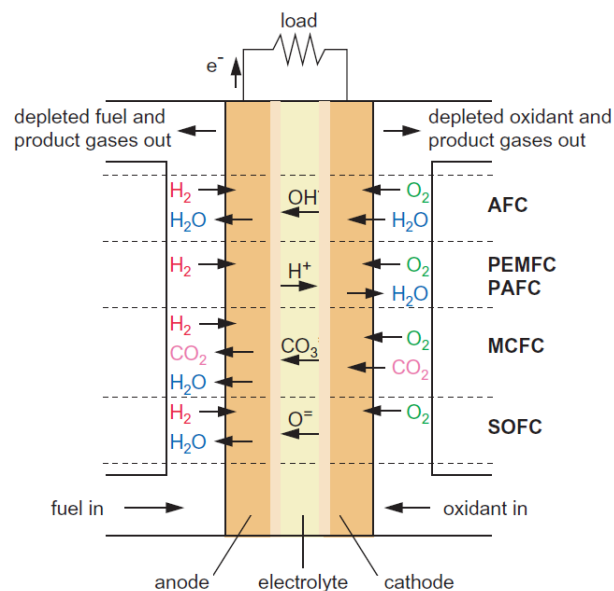


Figure 6 – Principe de fonctionnement de divers types de piles à combustible [Sherif2005]

Les piles à combustible sont plus performantes énergétiquement que les moteurs à combustion interne et ont l'avantage de ne pas émettre de polluants. Les coûts élevés de fabrication dus aux faibles quantités produites et au coût des matériaux utilisés (platine, ...) sont cependant un frein au développement de ces technologies.

## 2. Le stockage dans les métaux

Dans cette partie est détaillé le mode de stockage dans les matériaux métalliques déjà évoqué rapidement au Chapitre 1 § 1.2.c).

### 2.1. Hydruration et déshydruration

L'hydruration peut se décomposer en une série d'étapes (Figure 7) dont les principales sont l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal, la dissociation du dihydrogène adsorbé, l'absorption dans la structure cristalline des atomes d'hydrogène en solution solide d'insertion (phase  $\alpha$ ), la diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal et la formation progressive d'une phase hydrure plus dense en hydrogène (phase  $\beta$ ).

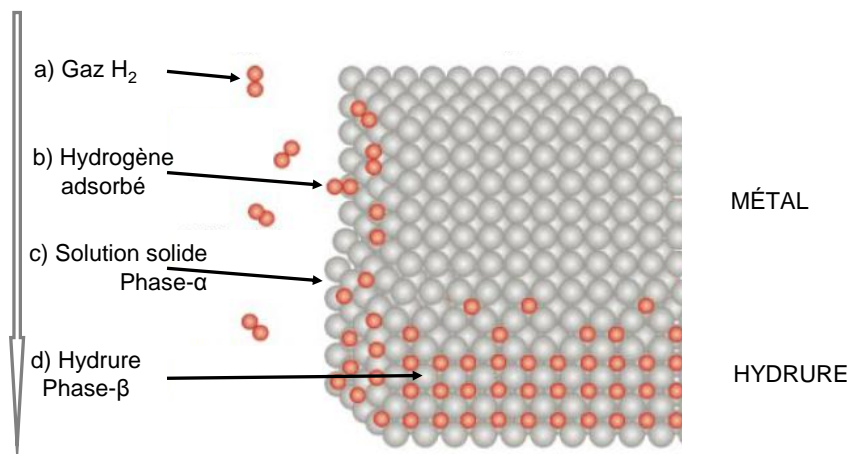
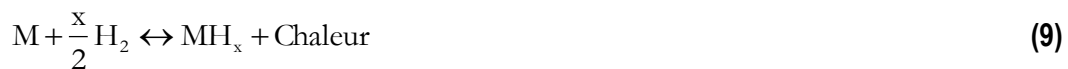


Figure 7 – Schéma du processus d'hydruration d'hydrogène dans les métaux [Schlapbach2001]

La déshydruration correspond au mécanisme inverse, de la diffusion des atomes vers les parois du métal à la formation des molécules de dihydrogène en passant par la désorption du matériau.

Par simplification, les termes d'absorption et désorption sont souvent substitués à l'hydruration et la déshydruration des alliages métalliques.



L'équation simplifiée de la transformation (9), entre le métal (M) et l'hydrure ( $MH_x$ ), s'accompagne d'un caractère exothermique de l'hydruration et endothermique de la déshydruration.

L'observation des phénomènes thermodynamiques lors de l'absorption et de la désorption est donc primordiale pour mieux maîtriser le comportement de l'hydrure.

### 2.2. Propriétés thermodynamiques de l'absorption et désorption

#### a) Le diagramme PCT (Pression Composition Température) idéalisé

Les propriétés thermodynamiques des hydrures sont classiquement données par leur comportement isotherme à l'équilibre. Ces mesures permettent de tracer les diagrammes PCT (Pression Composition Température, en anglais PCI pour Pressure Composition Isotherms, en Figure 8 à gauche) et mettent ainsi en valeur le domaine thermodynamique de changement de phase.

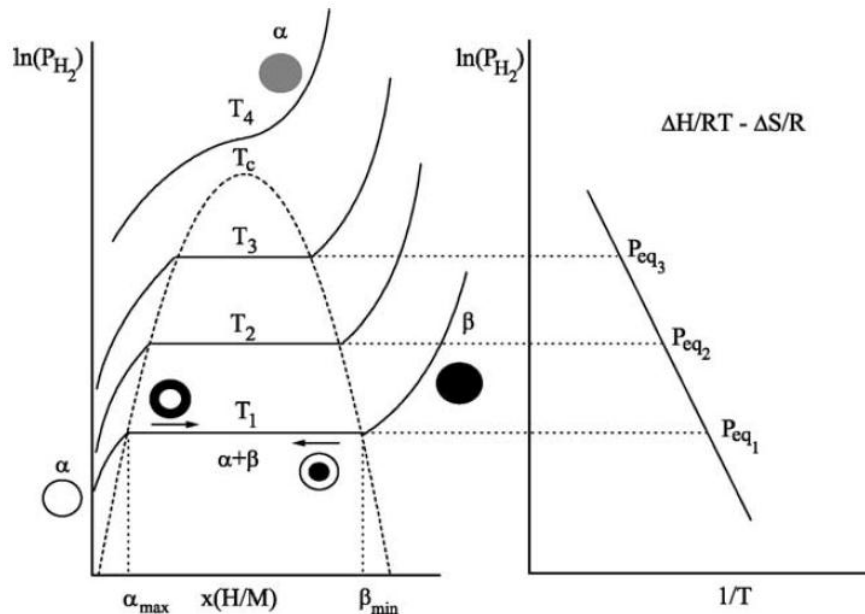


Figure 8 - Représentation idéalisée d'un diagramme PCT (gauche) et de la courbe de Van't Hoff (droite) d'un hydrure [Latroche2004]

Trois domaines de phase sont ainsi mis en valeur. La phase  $\alpha$  à gauche du diagramme de phase (Figure 8 à gauche) représente le métal d'origine dans lequel l'hydrogène s'insère progressivement par diffusion. La phase  $\beta$  à droite (Figure 8 à gauche) correspondant à l'hydrure métallique complètement chargé, c'est à dire que le matériau est complètement hydruré. Cette phase a souvent une structure cristalline différente de la première lui permettant de stocker plus d'hydrogène en insertion. Sur le plateau intermédiaire  $\alpha + \beta$  coexistent les deux espèces  $\alpha$  et  $\beta$ . Il correspond à la réaction d'hydruration (ou de déshydruration) pendant laquelle les liaisons hydrures métalliques se créent (respectivement se défont).

Lors de la première étape de l'hydruration (Figure 7-b) l'hydrogène (H) interagit avec la surface du métal (M). Il est alors absorbé par chimisorption ou physisorption (adsorption et dissociation) à la surface, puis diffuse à l'intérieur de l'alliage pour former une solution solide d'insertion M-H en phase  $\alpha$  (Figure 7-c et Figure 8 gauche). Cette étape se termine lorsque la phase  $\alpha$  atteint la saturation. La relation isotherme entre la pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) à isotherme et le taux d'hydruration (H/M) est décrite analytiquement pour la phase  $\alpha$  par loi parabolique de Sievert (10).

$$P_{eq} = k \cdot (H/M)^2 \quad (10)$$

Une fois la phase  $\alpha$  saturée, le matériau doit changer de structure pour continuer à absorber l'hydrogène. La maille du matériau va alors changer pour former progressivement des hydrures métalliques (phase  $\beta$ ). Cette transformation est en théorie isobare et forme ainsi un plateau d'équilibre (Figure 7-c et d et Figure 8 gauche). Il y a ainsi coexistence des deux phases  $\alpha + \beta$  jusqu'à la fin du plateau d'équilibre (100% de phase  $\beta$ ). Ce domaine de changement de phase est particulièrement intéressant car il permet d'augmenter de manière assez importante la quantité d'hydrogène stockée sans augmenter la pression. La phase  $\beta$  est assez stable et permet de stocker de l'ordre de dix fois plus d'hydrogène [Langohr2004] que la phase  $\alpha$ .

Une fois la transformation de phase effectuée, l'augmentation du taux d'hydruration nécessite d'augmenter fortement la pression (Figure 8 gauche) ce qui permet de stocker encore un peu

d'hydrogène en solution solide d'insertion. Pour certains matériaux il peut apparaître d'autres plateaux à plus haute pression correspondant à des changements de phase supplémentaires (cf. plus loin, Figure 11).

Grâce au tracé des courbes PCT, il est possible de quantifier l'influence de la température et de la pression sur la quantité d'hydrogène absorbée à l'équilibre et sur la facilité à désorber. Ces mesures permettent aussi de comparer les performances des hydrures telles que la capacité d'absorption du matériau ou la pression d'équilibre à une température d'équilibre donnée.

La représentation schématique de la courbe PCT (Figure 8) permet déjà de constater que le maintien à plus basse température permet de charger plus facilement le matériau car la pression d'équilibre est plus faible, alors que la montée en température dans le réservoir facilite la désorption. Or l'hydruration a un caractère exothermique (9) qui entraîne une augmentation de la pression d'équilibre à l'absorption (Figure 8 à gauche). Il est donc nécessaire, pour maintenir la réaction d'hydruration, de refroidir l'hydrure et/ou d'augmenter la pression d'hydrogène.

A l'inverse, la déshydruration est endothermique (9) ce qui entraîne une diminution de la pression d'équilibre et rend plus difficile la désorption. Il faut alors réchauffer l'hydrure et/ou diminuer la pression de gaz pour permettre la désorption.

### **b) Loi de Van't Hoff**

La loi de Van't Hoff représente l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température. Elle est déterminée à partir des pressions d'équilibre issues du diagramme PCT (Figure 8 à droite) et permet de calculer des valeurs telles que l'enthalpie ( $\Delta H$  en J/mol) et l'entropie ( $\Delta S$  en J/(mol.K)) du changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  (11).

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

Avec :

$R = 8,314 \text{ J / (mol . K)}$  (constante des gaz parfaits)

$P_{eq}$  = pression d'hydrogène à l'équilibre

$P_0$  = pression de référence (1 bar)

La loi de Van't Hoff se présente donc sous la forme d'une droite affine décroissante de pente  $\Delta H/R$  dans un diagramme  $\ln(P)=f(1/T)$  (Figure 8 à droite).

La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) lors de la réaction relie la quantité de chaleur émise par le matériau lors de l'hydruration. La décroissance de la courbe, implique une enthalpie négative, liée à l'exothermie de l'hydruration. La chaleur produite est un facteur de comparaison entre les différents hydrures.

### **c) Activation**

L'activation d'un matériau hydrure est la première absorption d'hydrogène par un matériau formant ainsi un hydrure. Lors de cette première hydruration, le matériau est exposé dans une enceinte fermée à un nuage d'hydrogène sous pression. Cette pression demeure généralement constante pendant un certain temps pouvant varier de l'ordre de la seconde à plusieurs heures, jours voire semaines suivant les matériaux (Figure 9). Le début de l'absorption est manifesté par une réduction de la pression jusqu'à l'atteinte d'un équilibre (Figure 9).

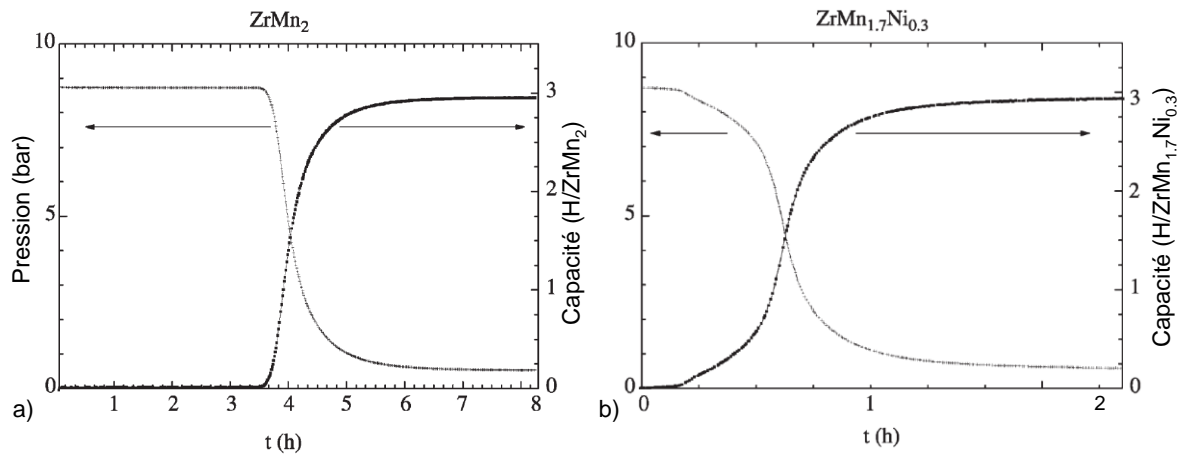


Figure 9 – Evolution de la pression et de la teneur en hydrogène du matériau au cours de l'activation d'un hydrure ZrMn<sub>2</sub> (a) et d'un hydrure ZrMn<sub>1.7</sub>Ni<sub>0.3</sub> (b) [Latroche2004]

La période d'incubation nécessaire avant l'absorption est souvent attribuée à la passivation des surfaces de grains liée à l'adsorption d'autres molécules en surfaces de l'hydrure ou à l'oxydation ou à l'hydrolyse des surfaces liée à la présence d'eau ou d'oxygène [Latroche2004] [Massicot2009].

Afin d'améliorer l'activation d'un matériau, il est notamment possible de pomper au vide dans l'enceinte afin de dégazer les molécules en surfaces ou de broyer les grains en atmosphère neutre afin de créer de nouvelles surfaces non-oxydées plus faciles à activer. Le chauffage simultané de l'hydrure peut améliorer l'efficacité du chauffage en rendant les molécules adsorbées plus mobiles. Si une couche d'oxyde trop importante s'est formée en surface, le chauffage en présence d'hydrogène peut permettre de réduire ces oxydes [Massicot2009].

Ces techniques d'activation ne permettent cependant pas de compenser les durées d'incubations importantes de certains matériaux. Afin de les améliorer il est possible de faire varier légèrement la composition de l'hydrure (Figure 9) ou de le mêler (mélange, alliage co-fondu) à un autre hydrure plus facile à activer (cf. Chapitre 2 §1) [Charbonnier2006b].

#### d) Cinétique

Les réactions d'hydruration et de déshydruration ne sont pas instantanées et peuvent durer de quelques secondes à quelques heures. Les cinétiques d'absorption et de désorption d'un hydrure indiquent la rapidité avec laquelle le matériau peut atteindre l'état hydruré, respectivement l'état déshydruré. Elles sont fortement influencées par les conditions thermodynamiques dans le réservoir. Les cinétiques de réaction sont décrites par des lois du type [LefebvreJoud2010] :

$$\frac{d(H/M)}{dt} = C \cdot e^{-E_a/RT} \cdot \Phi(P - P_{eq}) \quad (12)$$

Dans (12),  $E_a$  est l'énergie d'activation de l'hydrure,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $P_{eq}$  est la pression d'équilibre,  $P$  et  $T$  sont respectivement la pression d'hydrogène et la température dans le réservoir et  $\Phi(P - P_{eq})$  est une fonction de  $P - P_{eq}$ . D'autres types de lois peuvent être définis avec par exemple des fonctions de  $P/P_{eq}$  [Chaise2010].

Pour des lois du type de l'équation (12), il y a donc absorption si  $P > P_{eq}$  et désorption si  $P < P_{eq}$ . Les cinétiques d'absorption et désorption sont améliorées par l'augmentation de l'écart entre  $P_{eq}$  et  $P$ . Ainsi, plus la pression de gaz est grande par rapport à la pression d'équilibre, plus la cinétique est importante.

A l'inverse, plus l'écart de pression est faible dans le réservoir par rapport à la pression d'équilibre et plus la cinétique sera faible.

Le terme en loi d'Arrhenius ( $e^{-E_a/RT}$ ) exprime le fait que les réactions d'hydruration et déshydruration sont accélérées par l'augmentation de la température [LefebvreJoud2010]. Pour certains hydrures, il peut donc être nécessaire de les chauffer afin de les charger. L'inconvénient est que la pression d'équilibre augmente avec la température. D'autre part, le plateau d'absorption est souvent plus large à basse température (Figure 8). Ceci induit la nécessité d'augmenter la pression pour pouvoir charger le matériau. L'augmentation de la température induit donc aussi une réduction du taux de chargement de l'hydrure. Le choix des températures et pressions d'absorption et désorption induit donc des compromis entre cinétique et capacité d'absorption.

### **e) Comportement réel à l'hydruration**

Le comportement thermodynamique PCT réel lors de l'absorption est légèrement différent de celui décrit plus haut.

Lors de la première étape, alors que le taux d'hydrogène augmente, la solution solide interagit avec la maille cristalline du métal générant des contraintes élastiques internes au sein du matériau. Pour atteindre la courbe de saturation, il faut donc une pression plus importante que dans le cas idéal. Une fois que la phase  $\alpha$  est saturée, la transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  devrait former un plateau isobare. Cependant, les hydrures métalliques présentent tous expérimentalement une pente plus ou moins importante en fonction de l'alliage considéré (Figure 10). Cette pente est généralement attribuée aux inhomogénéités dans le matériau entraînant un gradient de concentration au sein de celui-ci. Par exemple, un composé recuit (donc plus homogène) aura une pente plus faible qu'un composé non recuit [Massicot2009].

A ceci s'ajoute le phénomène d'hystérésis entre les courbes d'absorption et de désorption, les courbes d'absorption et de désorption ne sont donc pas superposées (Figure 10 [Sandrock1999]). Il y a une perte d'énergie au cours de chaque cycle dans l'hystérésis. Cela peut être attribué aux contraintes mécaniques internes qui augmentent fortement à l'absorption à cause de la dilatation des mailles cristallines provoquée par l'insertion de l'hydrogène. L'hystérésis correspond donc à l'énergie nécessaire pour vaincre la déformation du réseau cristalin.

Le profil réel de la courbe (Figure 10) est donc assez différent de la courbe théorique (Figure 8).

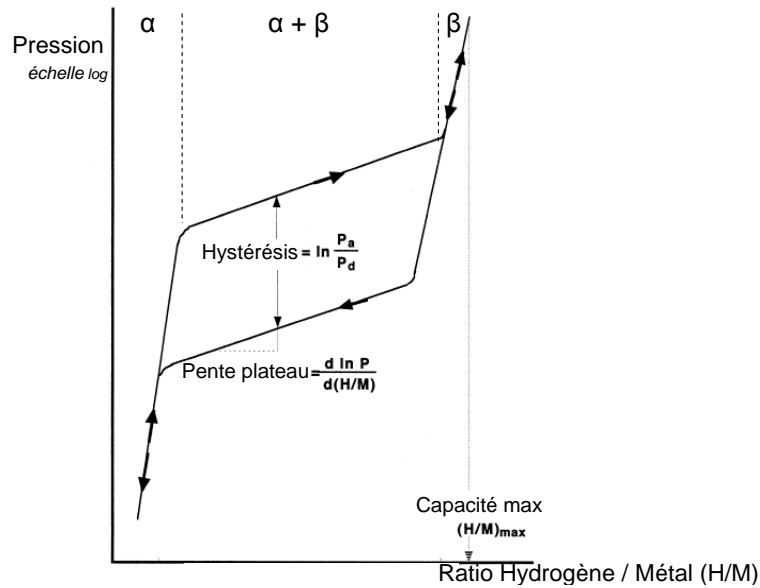


Figure 10 - Phénomène d'hystérésis lors d'un cycle absorption / désorption [Sandrock1999]

Le cumul de la pente du plateau et de l'hystérésis fait que l'énergie dépensée pour le stockage est plus importante que pour le cas théorique. Ces deux phénomènes dépendent de la composition et de la structure de l'hydrure considéré. Lors de la synthèse de nouveaux alliages, il est possible de jouer sur ces deux paramètres pour que le plateau de changement de phase soit le plus plat possible et que l'hystérésis soit la plus faible possible. Structure et composition des matériaux conditionnent aussi la largeur des plateaux d'hydruration et de déshydruration qui conditionnent la capacité réversible des matériaux.

Il est intéressant de noter, que dans le cas de métaux ou d'alliages pouvant former plusieurs hydrures, comme le Vanadium (Figure 11), il peut y avoir plusieurs paliers d'équilibres sur le diagramme PCT, c'est-à-dire plusieurs phases hydrures se formant successivement ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma$ ).

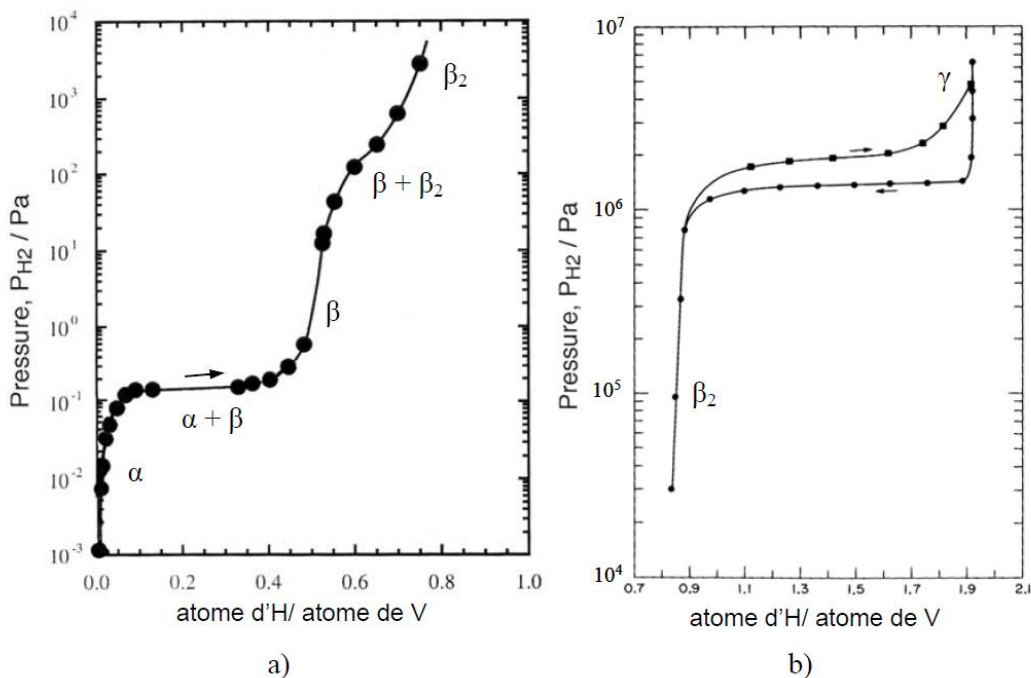


Figure 11 – Les deux plateaux du Vanadium [Charbonnier2006a] : PCT du Vanadium à 318 K (a [Yukawa2002]) et 343 K (b [Alefeld2002])

Ces paliers correspondent à la formation successive de différents hydrures en fonction de la saturation et des conditions d'absorption de chacun. Les transitions ont lieu entre des hydrures à teneur croissante en hydrogène. Ils peuvent être clairement identifiables par des paliers de pression d'équilibre distincts ou se réduire à une simple inflexion de la pente.

### 2.3. Critères de choix d'un hydrure

Il n'existe pas de moyen comparatif absolu entre les hydrures mais différents critères relatifs peuvent être utilisés. Les points précédents ont notamment mis en avant l'importance de la pression d'équilibre, des aspects thermiques (exothermicité et endothermicité de l'absorption et de la désorption), de la pente du plateau d'absorption, de l'hystérèse de la courbe PCT ainsi que de la largeur de plateau.

Mais d'autres critères comparatifs entrent en jeu dans le choix d'un matériau, notamment :

- -Les capacités massiques et volumiques de la poudre : il s'agit ici de regarder combien d'hydrogène le matériau peut stocker par rapport à la masse et au volume de l'hydrure. Ces aspects sont particulièrement importants pour une application dans les transports pour lesquels il est nécessaire que les réservoirs soient légers et compacts.
- -La proximité des conditions d'équilibre (P et T) par rapport aux conditions normales de température et de pression. Un hydrure proche de ces conditions sera plus facile et moins coûteux énergétiquement à mettre en œuvre qu'un autre qui s'en éloigne.
- -La facilité d'activation (cf. Chapitre 1§2.2.c). Pour pouvoir la réaliser, il faut éliminer ou contourner les barrières (oxydes, ...) présents à la surface du matériau. Si l'activation n'est pas très rapide elle peut être améliorée par traitement thermique (pompage au vide à haute température, ...), par un cyclage sous hydrogène (augmentation de la pression d'hydrogène puis pompage au vide, ...) jusqu'à ce que le matériau l'absorbe ou par le broyage du matériau (création de nouvelles surfaces).
- -Les cinétiques d'absorption et désorption (cf. Chapitre 1§2.2.d). Les vitesses d'absorption et de désorption peuvent varier grandement entre les matériaux. Ce critère peut s'avérer important pour des applications requérant des chargements et/ou déchargements rapides comme par exemple le remplissage d'un réservoir de véhicule.
- -La sensibilité à la pollution : la pollution du matériau peut intervenir lors de sa manipulation en dehors d'un réservoir par exemple pour la fabrication de celui-ci. Elle peut aussi avoir lieu lors du fonctionnement du matériau par l'intermédiaire du gaz d'entrée car les systèmes amont ne sont pas forcément à même de produire un hydrogène 100% pur. En sortie d'électrolyseur par exemple, la présence d'eau résiduelle dans le gaz est inévitable. Il est souvent nécessaire d'installer une purification. De manière traditionnelle une purification à 5 ppm d'O<sub>2</sub> ou d'H<sub>2</sub>O est demandée. Il est à noter qu'une grande sensibilité aux impuretés va souvent de paire avec une activation difficile du matériau.
- -Le coût : le prix concerne en premier lieu le coût du matériau de base. Mais il intervient aussi à d'autres niveaux. La possibilité d'utiliser un hydrogène pollué, par exemple, va réduire considérablement le prix de l'hydrogène (en supposant bien sûr que les systèmes aval, comme les piles à combustibles, supportent ce type d'hydrogène). Rentrent aussi en compte dans cette rubrique le coût du recyclage ou le coût énergétique du stockage lié notamment à la gestion de la pression ou de la température mais aussi à la capacité massique et/ou volumique du réservoir.
- -La stabilité au cyclage : au fur et à mesure des cycles les performances du matériau peuvent diminuer (notamment une perte de capacité), en dehors des aspects de sa pollution déjà évoqués ci-dessus. Souvent c'est un mécanisme de démixtion qui intervient à ce niveau. Il faut



s'assurer que la dégradation du matériau n'est pas trop importante pour assurer une durée de vie suffisante au réservoir.

- La sécurité : les deux principaux risques concernant le matériau sont la pyrophoricité et la toxicité de celui-ci.

Un comparatif de différents hydrures métalliques au regard de certains de ces aspects est donné en Tableau 3.

Hydruure et inter-métalliques	Famille	Capacité réversible (%massique)	Pression en désorption à T=25°C (bar)	T pour P <sub>des</sub> = 1 bar (°C)	DH (kJ/mol <sup>-1</sup> )	DS (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Activation (1)	Cinétique (2)	Référence bibliographique
MgH <sub>2</sub> (broyage)	A	5.6	~10 <sup>-6</sup>	279	-74.4	-133.5	-	-	[Liang2000]
V	A	1.9	2.1	10	-40.1	-140.7	-	+	[Bowman2002]
MgH <sub>2</sub> +5%V cobroyage à billes	A	4.9	~10 <sup>-6</sup>	279	-74.4	-133.5	-	++	[Liang2000] [DeRango2007]
TiFe (premier plateau)	AB	1.5	4.1	-8	-28.1	-106	--	+	[Reilly1974]
LaNi <sub>5</sub>	AB5	1.28	1.8	12	-30.8	-108	++	++	[Sandrock1999]
LaNi <sub>5</sub> Sn	AB5	1.24	0.27	55	-35	-107	++	++	[Iosub2006]
Ti <sub>1-x</sub> CrMn	AB2	1.8	101	-76	-22	-113	+	+	[Kojima2006]
TiVFe	BCC	2.15	0.59	34	-43	-140	-	+	[Massicot2009]

(1) ++ : facile / + : moyennement facile / - : moyennement difficile / -- : difficile  
(2) ++ : rapide / + : moyennement rapide / - : moyennement lent / -- : lent

**Tableau 3 – Comparatif de quelques hydrures métalliques dans des conditions d'absorption/désorption proches des conditions normales de température et de pression [LefebvreJoud2010]**

Les conditions d'utilisation du stockage vont déterminer le caractère prioritaire d'un critère par rapport à un autre. Les capacités massique et volumique du matériau, par exemple, sont primordiales pour des applications mobiles (transports, ...) mais peuvent être moins contraignantes pour certaines applications stationnaires. C'est la pondération des critères de comparaison en fonction de l'utilisation finale qui va ainsi permettre d'orienter le choix du matériau.

## 2.4. Hydrures intermétalliques BCC – l'exemple du Ti-V-Cr

Sachant que le matériau étudié dans cette thèse est un Ti-Cr-V de la famille des BCC (alliage de structure cubique centrée), c'est sur cette famille que cette étude bibliographique va se focaliser.

Les alliages BCC peuvent atteindre des capacités de stockage supérieures à 2% pour des pressions et températures voisines des conditions normales de température et de pression. Malgré des capacités de stockage en hydrogène alléchantes, les BCC ne sont pas forcément les hydrures les plus utilisés à cause de leur cinétique assez faible, des difficultés d'activation, de la pente parfois importante des plateaux d'absorption et de désorption, mais aussi de leur coût, car ils font souvent intervenir du Vanadium, qui est un élément onéreux.

Au sein des intermétalliques BCC, l'hydrogène se lie aux matériaux en formant une solution solide. Vu sous un aspect métallurgique, le terme de solution solide désigne ici un élément primaire (le solvant, ici le métal ou l'alliage) dans lequel sont dissous un ou plusieurs éléments minoritaires (le soluté, ici l'hydrogène).

### a) Alliages binaires : l'exemple de Ti-V

La formation de dihydrure de Vanadium a pour objectif de réduire le prix du matériau, compte-tenu du prix élevé du Vanadium, ou d'adapter les propriétés du matériau. Pour préserver au mieux les bonnes propriétés du Vanadium tout en les faisant partiellement évoluer, l'idée de différentes équipes de recherche a été de lui substituer un matériau de rayon voisin, comme le titane, pour conserver notamment la structure CC (cubique centrée). L'avantage d'un hydrure allié est que les deux éléments ne réagissent pas avec l'hydrogène dans les mêmes conditions. Il est donc possible de faire varier les propriétés thermodynamiques d'absorption de l'alliage pour les adapter aux conditions d'utilisation en faisant varier la stoechiométrie Ti / V.

Des recherches sur plusieurs compositions relatives de Ti-V [Ono1980] indiquent que pour une composition  $Ti_{0.2}V_{0.8}$ , le plateau d'absorption est relativement plat (Figure 12).

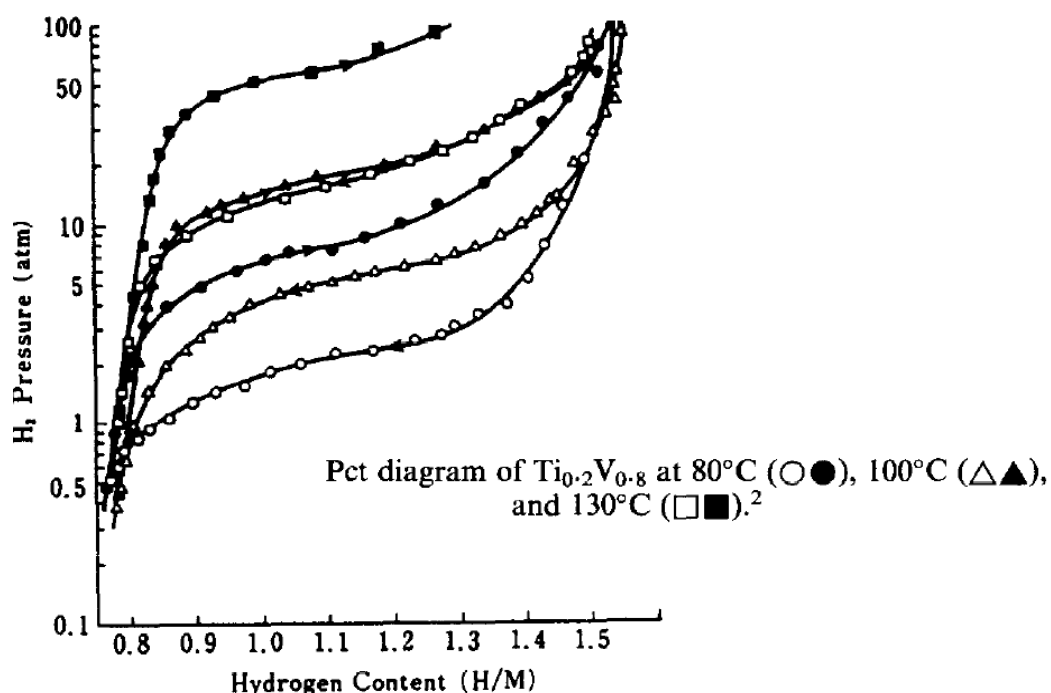


Figure 12 – Diagramme PCT de l'alliage  $Ti_{0.2}-V_{0.8}$  [Akiba1998]

Un taux plus élevé de titane, comme  $Ti_{0.4}V_{0.6}$ , entraîne cependant une réduction importante de la cinétique, particulièrement lors de la désorption ne rendant pas possible la mesure d'un plateau de désorption [Ono1980] [Akiba1998] [Massicot2009].

Les BCC de base Ti-V ont donc des propriétés intéressantes en termes de capacité d'absorption, mais ont des cinétiques d'absorption et de désorption un peu faibles. Ceci peut être amélioré par l'ajout d'un ou plusieurs éléments à l'alliage comme le fer ou le chrome.

### b) Alliages ternaires : l'exemple de Ti-V-Cr

Certains chercheurs [Massicot2009] [Maeland1984a] [Maeland1984b] ont remarqué que, pour les composés CC (cubiques centrés) comme le Vanadium mais aussi les alliages Ti-V, l'ajout d'une petite quantité d'atomes, de rayon inférieur à 95% de celui du composé initial, permet une hydruration plus spontanée (amélioration de l'activation) et plus rapide (amélioration des cinétiques). Pour le cas d'alliages Ti-V, il est donc possible d'utiliser des éléments d'ajout comme Fe, Cr, Mn ou Ni

La substitution de Vanadium par du chrome permet ainsi à la fois de réduire les coûts et d'améliorer la réactivité du matériau avec l'hydrogène ce qui correspond à une amélioration des cinétiques de remplissage et de la capacité d'activation (Figure 13).

Les alliages Ti-Cr-V, notamment ceux utilisés dans cette thèse [Miraglia2007] [Charbonnier2006a] [Charbonnier2006b] [Miraglia2012], sont particulièrement étudiés en raison de leur fonctionnement à des conditions proches de la pression et de la température ambiante ou même à plus haute pression.

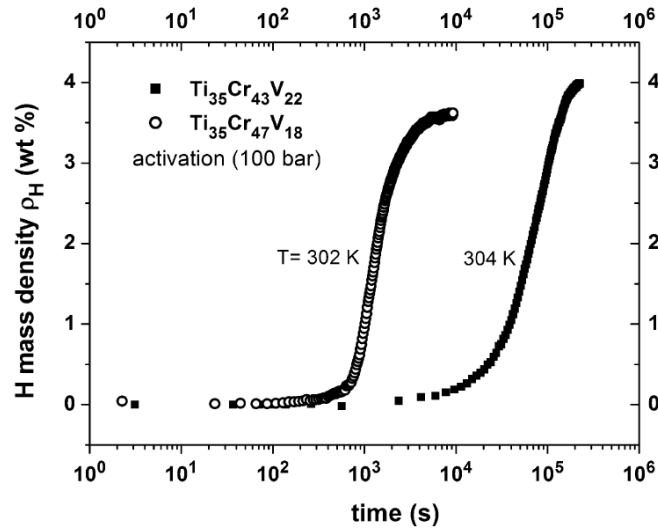


Figure 13 – Comparaison des courbes d'activation de deux matériaux Ti-Cr-V [Mazzolai2008]

L'augmentation de la proportion de Chrome par rapport au Vanadium fait cependant évoluer la structure interne du matériau. En particulier, la phase BCC diminue progressivement au profit de phases de type Laves C14, C15 ou C36 (Tableau 4).

Composition	Phase	Part des phases (wt.%)	Paramètre de maille (Å)
TiCr <sub>2</sub>	C14	72.87	$a=4.915(1), c=7.967(1)$
	C36	14.68	$a=4.902(2), c=15.986(9)$
	b.c.c. <sup>1</sup>	12.44	$a=2.9982$
TiCr <sub>1.7</sub> V <sub>0.3</sub>	C15	29.76	$a=6.9520(6)$
	b.c.c. <sup>1</sup>	35.06	$a=2.9800$
	b.c.c. <sup>2</sup>	27.56	$a=3.0040(3)$
	α-Ti	7.62	$a=2.963(1), c=4.769(2)$
TiCr <sub>1.4</sub> V <sub>0.6</sub>	b.c.c. <sup>1</sup>	98.40	$a=3.0233(1)$
	α-Ti	1.60	$a=2.961(2), c=4.762(4)$
TiCr <sub>1.1</sub> V <sub>0.9</sub>	b.c.c. <sup>1</sup>	98.71	$a=3.0373(2)$
	α-Ti	1.29	$a=2.971(4), c=4.772(5)$
TiCr <sub>0.8</sub> V <sub>1.2</sub>	b.c.c. <sup>1</sup>	97.76	$a=3.0559(2)$
	α-Ti	2.24	$a=2.968(3), c=4.759(6)$

1 et 2 correspondent à des phases BCC de paramètre de maille légèrement différents

Tableau 4 – Influence de la proportion de Chrome et Vanadium dans des alliages TiCr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub> sur leur structure cristalline [DosSantos2002]

Cette double évolution du type de structure mais aussi du paramètre de maille de la phase BCC influe directement sur les capacités d'absorption maximale et réversible du matériau. Les résultats présentés en Figure 14 ont été obtenus sur des cycles isothermes (303 K) entre 0.03 bar et 50 bar absolus d'hydrogène [Cho1999]. Ces conditions de cyclage peuvent grandement expliquer l'évolution des capacités d'absorption. La variation de la composition provoque en effet un changement des conditions thermodynamiques de cyclage et notamment de la pression d'équilibre des plateaux d'absorption et de désorption. Dans les conditions des essais, il se peut ainsi que la pression d'équilibre du plateau d'absorption augmente ce qui entraîne une absorption incomplète. Au contraire, si le plateau de désorption est trop bas il sera difficile de déshydrater le matériau. Il y a donc une grande différence en fonction des cas, selon que les plateaux d'absorption et désorption sont complets ou non pour l'intervalle de pression donné. Cette remarque rappelle ainsi que les capacités de stockage (et principalement la capacité réversible) sont fortement dépendantes des conditions de cyclage [LefebvreJoud2010].

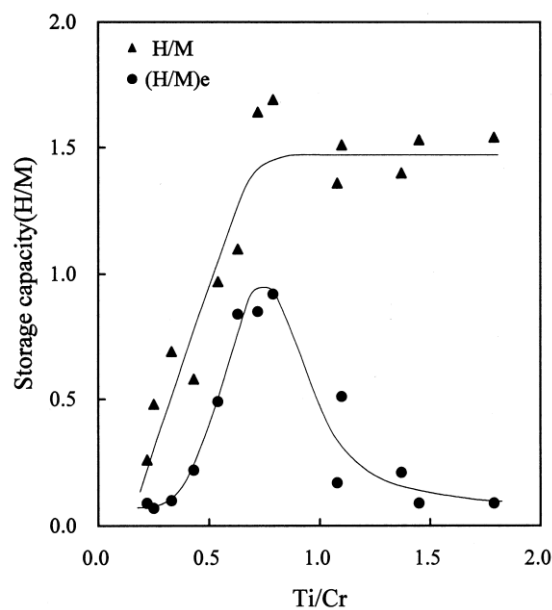


Figure 14 – Relation pour des alliages Ti-Cr-V entre la proportion Ti/Cr et les capacités maximale (H/M) et réversibles (H/M)e de stockage d'hydrogène pour des cycles entre 0.03 et 50 bar à 303K [Cho1999]

L'augmentation du rapport Ti/Cr entraîne une diminution des pressions de plateau (Figure 15). Jusqu'à un ratio de 0.75 (Figure 14), les capacités maximale et réversible augmentent, car la diminution de la pression d'absorption permet d'assurer une hydruration complète du matériau à 50 bar. Au-delà de ce ratio, la capacité maximale augmente alors que la capacité réversible diminue car la désorption est alors incomplète.

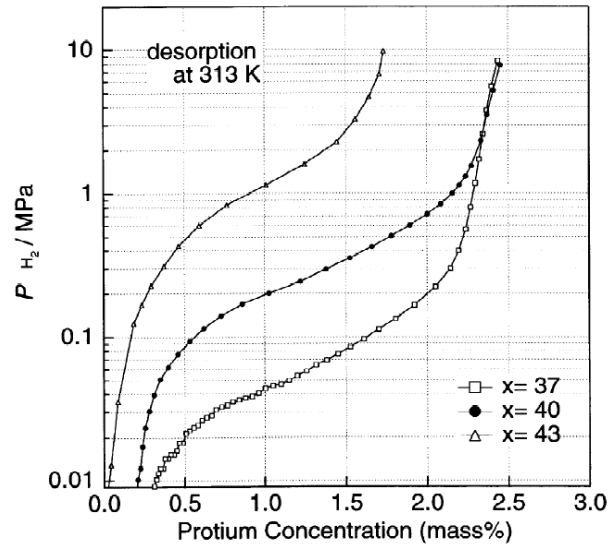


Figure 15 – Courbes de désorption en PCT d'alliages Ti-35V-xCr [Okada2002]

Généralement, pour une même teneur en titane, plus le taux de vanadium / chrome est important, plus la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau est importante.

Le choix de la composition relève ainsi d'un compromis entre coût, capacité maximale et capacité réversible dans les conditions d'utilisation de l'hydrure.

### 3. Problématiques liées à la conception de réservoirs

#### 3.1. Gestion des échanges thermiques

D'après ce qui vient d'être présenté (cf. Chapitre 1 §2.2), la gestion des cycles d'hydruration d'un matériau hydrure exige la maîtrise des aspects thermiques de la réaction. Il est particulièrement notable, pour les différents hydrures, que l'hydrogène peut être absorbé en plus grande quantité lorsque la température de l'hydrure est basse. Au contraire, la désorption est facilitée par l'augmentation de température (Figure 8). Or l'exothermie et l'endothermie liées aux réactions d'hydruration et de déshydruration ne sont pas négligeables. Pour un hydrure TiFe par exemple, l'énergie générée sous forme de chaleur lors de l'absorption correspond à 12% de l'énergie stockée sous forme d'hydrogène [LefebvreJoud2010]. Si cette chaleur n'est pas évacuée, la réaction d'absorption va être bloquée car la pression d'équilibre augmente avec la température (cf. Chapitre 1 §2.2.d). De même, l'endothermie à la désorption va bloquer la réaction si aucune chaleur n'est apportée au matériau.

L'étude et la modélisation du comportement thermique (endothermie, exothermie et transfert thermique) n'est pas aisée et nécessite de faire des hypothèses sur le comportement thermique du matériau [Aldas2002] [Chaise2010] [Selvaraj2009]. Les hydrures sont en effet des matériaux granulaires. Ils sont donc discontinus et mauvais conducteurs de chaleur [Sandrock1999]. Ils comprennent une part solide (les grains) et une part gazeuse (porosité entre les grains cf. Chapitre 3 §1.5.a). Le transfert de chaleur se fait via plusieurs mécanismes simultanés, à savoir la conduction entre les grains, la conduction à travers le gaz, la convection entre le gaz et les grains (qui peut être négligé compte-tenu de la faible vitesse d'écoulement dans le réservoir [Chaise2010]) et le rayonnement thermique (qui peut être négligé si la dimension des pores est très faible [Melka1997], si la température est faible ( $<200^{\circ}\text{C}$ ) ou encore si la variation de température est basse [Kapischke1997]).

Il est donc nécessaire de gérer efficacement les échanges thermiques dans le réservoir pour permettre l'hydruration et la déshydruration des matériaux, d'autant plus si des temps de chargement ou de déchargement rapides sont nécessaires. Pour les améliorer il existe principalement deux solutions qui sont de modifier la géométrie de l'échangeur afin de réduire la distance entre l'hydrure et le caloporteur (Figure 16 gauche), ou de fonctionnaliser le matériau de sorte à améliorer la conductivité thermique du matériau en le mêlant à d'autres matériaux bon conducteurs (Figure 16 droite, Figure 17).

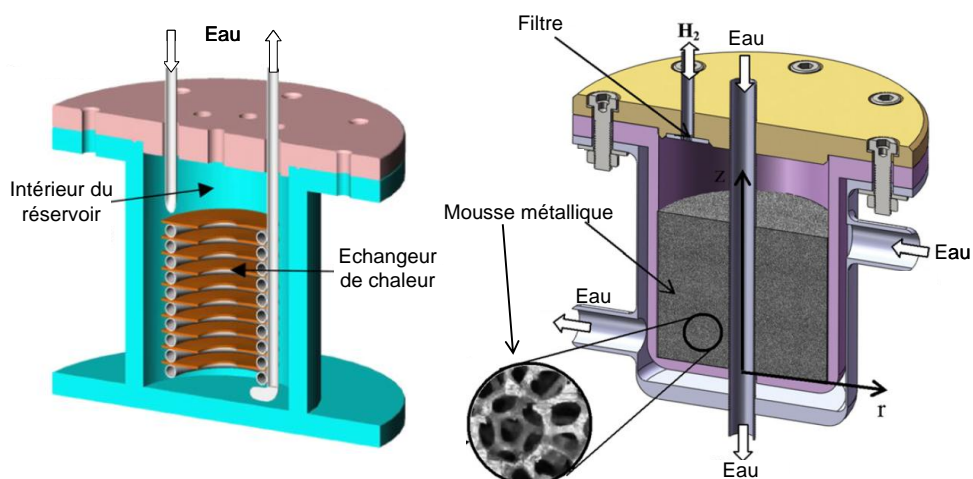


Figure 16 – Vues en coupe d'un réservoir avec échangeur de chaleur en spirale (gauche) [Souahlia2011] et d'un réservoir où l'hydrure est fonctionnalisé par de la mousse métallique (droite) [Mellouli2009]

La fonctionnalisation du matériau est souvent réalisée par l'introduction dans la cellule contenant les hydrures d'un matériau conducteur de chaleur comme par exemple une mousse métallique (Figure 16 droite) [Mellouli2009] [Botzung2008a] ou du graphite (Figure 17) [Chaise2009].

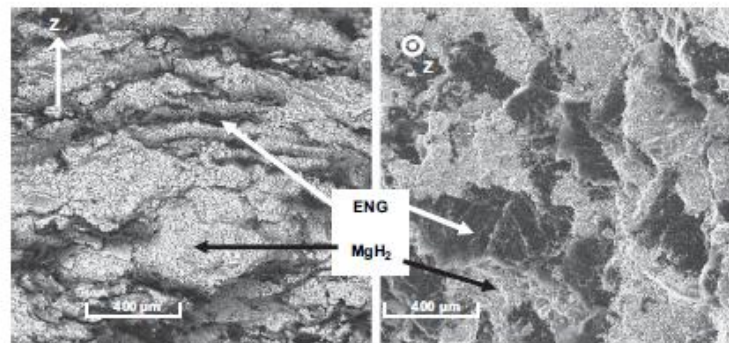


Figure 17 – Observation au microscope électronique à balayage d'une pastille compacte contenant un mélange d'hydrure  $MgH_2$  et de graphite naturel expansé (ENG) dans un plan parallèle (gauche) et normal (droite) à l'axe de compression [Chaise2009]

L'échange de chaleur via la seule fonctionnalisation du matériau peut s'avérer insuffisante pour des transferts sur de longues distances. Pour assurer de bons échanges, les échangeurs sont souvent architecturés via des ailettes (Figure 16 gauche) qui permettent de réduire le trajet de la chaleur au sein de la poudre. Dans certains cas, elles peuvent aussi servir à compartimenter la poudre (Figure 18).

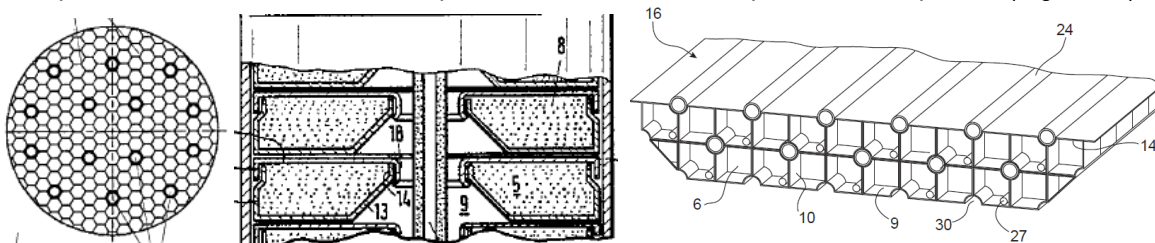


Figure 18 – Structures internes brevetées de différents échangeurs de réservoir [Myasnikov2004] [Halene1987] [Gillia2011]

Pour des applications embarquées, il faut néanmoins tenir compte de la masse supplémentaire de l'échangeur. Ses dimensions doivent donc être optimisées vis-à-vis des échanges thermiques mais aussi de la résistance mécanique et du poids.

### 3.2. Gonflement et dégonflement cyclique des matériaux hydrures

Lorsque l'hydrogène est absorbé par la maille cristalline du matériau, il vient s'insérer dans les sites interstitiels de celle-ci, ce qui provoque un changement de phase et s'accompagne d'un gonflement du matériau (Figure 19).

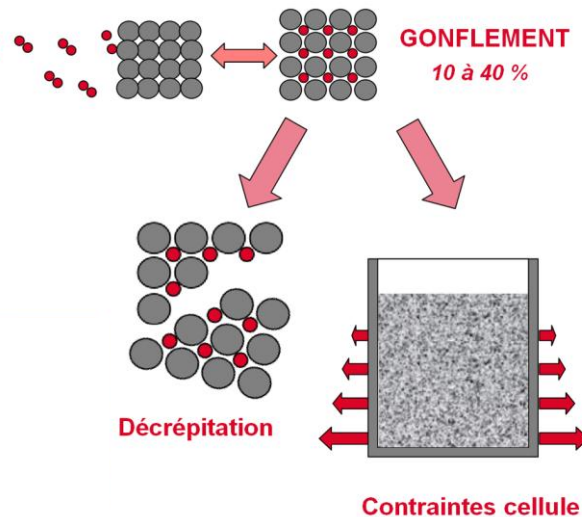


Figure 19 – Présentation schématique des principales conséquences du gonflement des hydrures lié à l'absorption d'hydrogène

Le gonflement est proportionnel à la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau. Cette augmentation de volume de maille est en moyenne de  $2.9 \text{ \AA}^3$  par atome d'hydrogène absorbée pour la plupart des métaux utilisés [Peisl1978] [Griessen1985]. Ceci peut représenter à l'échelle du matériau une augmentation de volume importante pouvant atteindre par exemple 36.15 ou 37.5% pour certains alliages Ti-V-Mn et Ti-V-Fe [Bratanich1996] [Challet2007]. Cette variation de volume entraîne une augmentation des contraintes internes aux grains ce qui provoque leur fracturation. Ce phénomène est appelé décrépitation détaillé ci-après. D'autre part, le gonflement des grains peut entraîner une augmentation du volume de poudre ainsi que des contraintes qu'elle exerce sur les parois aussi détaillés un peu plus loin.

### a) Variation de la taille de grains liée au cyclage en hydrogène

Le phénomène de décrépitation est lié à une succession de phénomènes de fragilisation, fissuration et fracturation des grains d'hydrure lors de l'absorption d'hydrogène (Figure 20).

Les matériaux hydrures ont un comportement plutôt fragile, c'est-à-dire qu'ils se déforment peu plastiquement (mouvement de dislocations). Ils ont plutôt tendance à cliver, c'est-à-dire qu'il y a préférentiellement fracture de la maille cristalline suivant des plans d'arrangement d'atomes privilégiés. Durant le chargement, les grains ne s'hydrurent pas de manière homogène et instantanée. Le changement de structure du matériau des grains au niveau cristallin est donc localisé dans les zones chargées en hydrogène qui coexistent avec des zones non chargées en hydrogène. Cette inhomogénéité entraîne une augmentation des contraintes internes provoquant la formation de fissures qui se propagent au sein du matériau jusqu'à la fracturation de celui-ci (Figure 20).



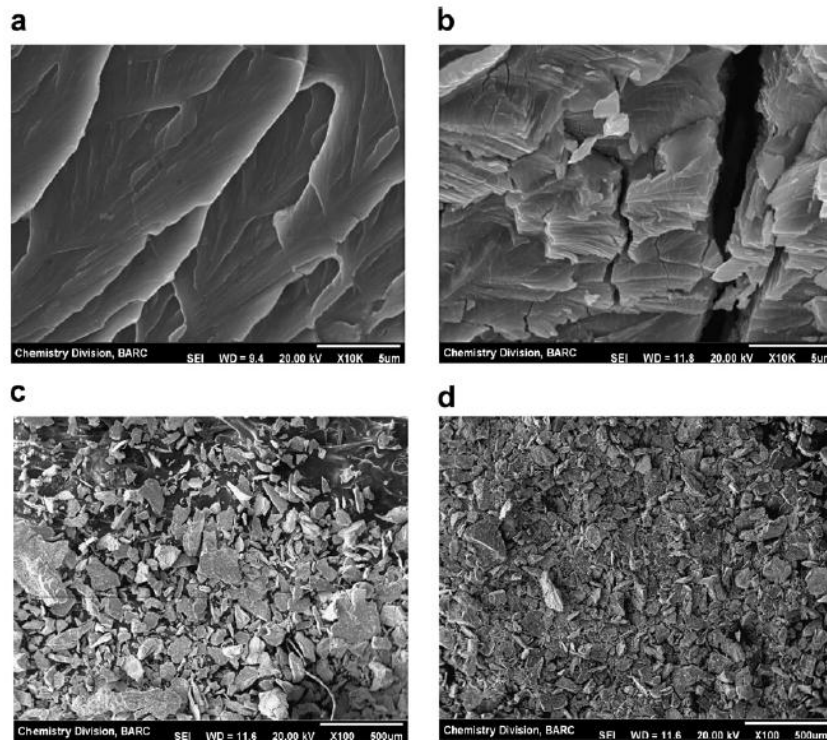


Figure 20 – Vues au MEB de la morphologie de grain d'un matériau  $Ti_2CrV$  initialement (a – x10K) et après la première absorption (b – x10K) ; vue de l'hydrure après un cycle (c – x100) et après 10 cycles (d – x100) [Kumar2012]

Il y a ainsi une réduction progressive de la taille des grains liée au nombre de cycles vécu par le matériau (Figure 20). Le phénomène de décrépitation n'est pas spécifique à un hydrure mais a été constaté sur l'ensemble des matériaux hydrures par de nombreux chercheurs dans ce domaine [Kumar2012], [Kamegawa2003], [Hahne1998], [Sandrock1999], [Lin2007], [Latroche2004], [Okumura2012a], [Qin2008a], [Qin2008b]. La visualisation de l'évolution granulométrique peut être réalisée par une comparaison des granulométries laser de la poudre (Figure 21).

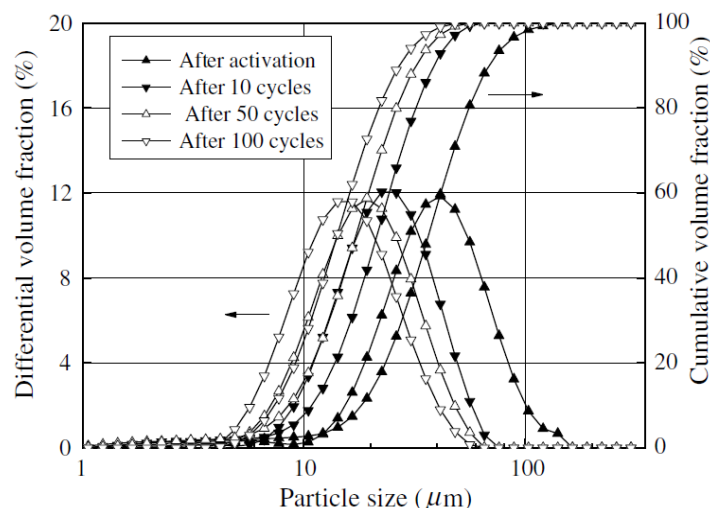


Figure 21 – Evolution de la granulométrie d'un alliage  $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$  en fonction du nombre de cycles [Qin2008a]

M.Okumura et coll. [Okumura2012a] ont fait une étude par tomographie R-X d'une colonne de poudre hydrure verticale à différentes étapes de cyclage et à différentes hauteurs dans la colonne de poudre (Figure 22).

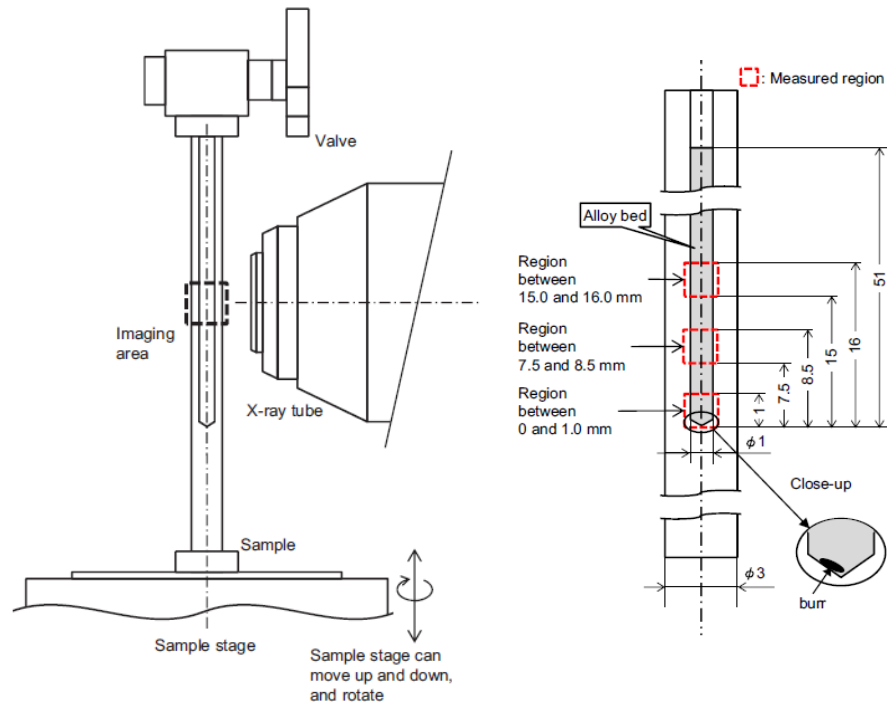


Figure 22 – Schéma d'un dispositif de tomographie R-X dédié à l'observation de la poudre hydrure à différentes étapes de cyclage [Okumura2012a]

L'observation résultante des grains dans différentes tranches permet de constater l'influence de la hauteur de poudre sur les mécanismes de décrépitation et de réarrangement de la poudre. Les résultats de tomographie en Figure 23 sont particulièrement intéressants, car en plus du mécanisme de décrépitation présent dans les hydrures, il met en évidence un important écart entre la taille des grains et son évolution au cours du cyclage aux différentes hauteurs. Cet écart peut être lié au mécanisme de ségrégation avec une accumulation progressive des petits grains décrépités au fond de la cellule. Mais il est aussi souligné par les auteurs que les grains se fracturent de manière plus importante dans le bas de la colonne.

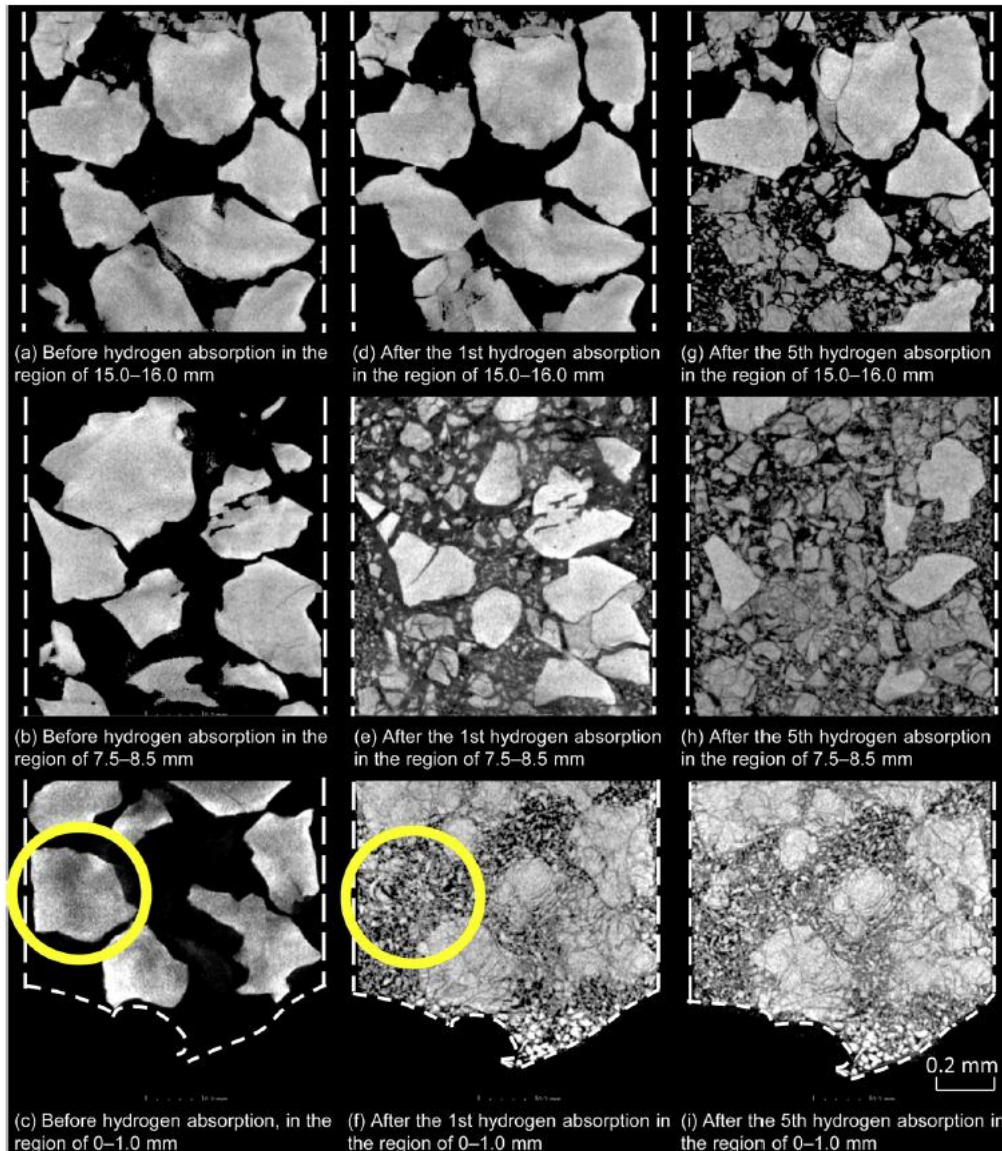


Figure 23 – Vue en coupe de tomographie R-X dans une colonne à différentes hauteurs et pour différents nombres de cycles à 13 bar sur un hydrure  $MmNi_{4.12}Co_{0.60}Mn_{0.23}Al_{0.05}$  [Okumura2012a]

M. Okumura et coll. [Okumura2012b] mettent en cause le frottement intergranulaire. Ils font l'hypothèse que le frottement intergranulaire est plus important dans le bas de la colonne de poudre et qu'il permet d'enlever une part de l'oxydation de surface des grains. L'hydrogène ne peut pénétrer dans les grains que si leur surface n'est pas oxydée. Le frottement intergranulaire dans le bas de la cellule, en nettoyant la surface d'une part de son oxydation, permet aussi aux grains de s'hydrurer et donc de décrépiter. L'écart entre la fracturation des grains en haut et en bas serait donc lié à l'activation inhomogène du matériau entre le haut et le bas de la colonne de poudre. La fracturation des grains dans le bas de la colonne entrainerait une baisse de la hauteur provoquant le frottement des grains situés plus haut entre eux leur permettant ainsi de s'hydrurer à leur tour. Il n'y a malheureusement pas assez d'information (notamment sur la quantité d'hydrogène absorbée) pour pouvoir appuyer ces hypothèses. L'écart entre les efforts induits par le gonflement en haut et en bas de cette haute colonne de poudre (Figure 22) pourrait aussi engendrer des différences dans la décrépitation.

Parallèlement à la réduction de la taille de grain en fonction du nombre de cycles (Figure 21), il est constaté une dégradation de la capacité de stockage en fonction du nombre de cycles. La réduction de la taille de grains ne semble cependant pas être responsable de la baisse de la capacité de stockage

des matériaux. La démixtion du matériau et la formation d'hydrures plus difficiles à déshydrurer (comme  $TiH_2$  dans le cas d'un Ti-Cr-V) est plus vraisemblablement la cause de la réduction de la capacité des hydrures [Wan2009], [Lin2007], [Itoh2005]. L'augmentation de la température de désorption permet de maintenir des capacités réversibles importantes voire presque constantes.

La décrépitation a par contre des effets positifs sur les cinétiques car la surface d'échange est augmentée. D'autre part, ces nouvelles surfaces créées par décrépitation sont non corrodées comme peuvent l'être les surfaces des grains lors de leur introduction dans le réservoir [Latroche2004]. La formation de grains de plus en plus petits augmente cependant la discontinuité du matériau ce qui rend les échanges de chaleur plus difficile.

La décrépitation semble un paramètre important à identifier pour les hydrures mais il y a très peu d'étude sur la détermination et la quantification des paramètres (taux d'hydruration, confinement, ...) potentiellement liés à la décrépitation, hormis le nombre de cycle. De même, il existe peu d'étude de l'impact de la taille des grains sur le comportement mécanique des hydrures. Seuls T.Saito et coll. [Saito1997] abordent l'influence de la taille de grains sur l'évolution du comportement mécanique de l'hydrure et en particulier l'angle de repos en disque tournant (cf. Chapitre 2 §1.3) de poudres hydrures (Figure 24).

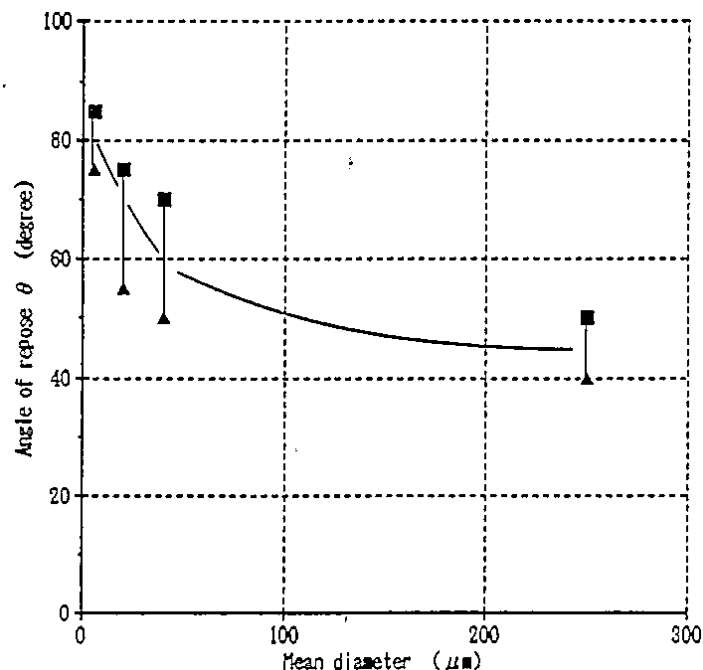


Figure 24 – Evolution de l'angle de repos d'un hydrure Ti-Zr-Mn-Cr-Cu en fonction du nombre de cycles [Saito1997]

Au vu des résultats d'écoulement en disque tournant (Figure 24), l'angle de repos d'une poudre hydrure augmente en lien avec la décrépitation des hydrures.

### **b) Augmentation des contraintes sur le conteneur de poudre**

A une échelle plus macroscopique, la dilatation des grains de poudres va entraîner l'augmentation du volume de l'empilement. Cette dilatation est principalement liée à l'absorption d'hydrogène et est donc d'origine physico-chimique. Les dilatations d'origine thermique sont pour l'instant considérées du second ordre, bien qu'il soit intéressant de se poser la question de la conséquence de cette dilatation et de l'effet des gradients de température, qui peuvent provoquer des tensions, des écarts locaux du taux d'hydruration et des mouvements de grains dans la poudre.

L'expansion des particules lors de l'hydruration engendre des efforts sur les parois des cellules. Ces efforts dépendent de la rigidité des cellules et de la géométrie du lit de poudre. Ainsi le comportement mécanique d'une cellule sera le résultat du couplage entre le comportement de la poudre et celui des parois qui la confinent. Sur les milliers de publications relatives aux hydrures, très peu abordent ce sujet. La plupart des études antérieures ou contemporaines à ces travaux de thèse sont présentées comme référence ici dans le Tableau 5.

	Hauteur ou taux de remplissage	Orientation cellule/réservoir cylindrique	Influence du taux d'hydruration	Localisation des déformations	Point particulier
[Kawamura1981]	oui	vertical	oui	non	volume constant, modèle analytique
[McKillip1992]	non	horizontal	oui	oui	
[Saito1997]	oui	horizontal	non	oui	analyse écoulement disque tournant
[Nasako1998a]	oui	horizontal	oui	non	influence taux d'hydruration
[Nasako1998b]	oui	horizontal	oui	non	modélisation
[Estochen2004]	non	horizontal	oui	oui	
[Ao2005]	oui	vertical	oui	oui	influence hauteur de poudre
[Qin2008a]	oui	vertical	non	oui	
[Qin2008b]	oui	vertical et horizontal	non	oui	influence orientation réservoir
[Dedrick2009]	non	vertical	oui	oui	
[Hocine2010]	non	non	non	oui	hydrure entre le liner et le composite de réservoirs pression
[Hu2011]	non	vertical	non	oui	modélisation cylindre plat
[Lin2011]	oui	vertical	non	oui	
[Lin2012]	non	vertical	non	oui	architecture cellulaire / non-cellulaire
[Okumura2012b]	non	vertical	non	oui	mesure de la fraction volumique par tranche

**Tableau 5 – Synthèse des principaux travaux bibliographiques traitant de l'influence du gonflement des hydrures sur la déformation ou les contraintes apparaissant dans les parois d'un conteneur**

Les travaux présentés dans le Tableau 5 traitent tous des contraintes et déformations induites par le gonflement cyclique de l'hydrure lors de l'absorption et de la désorption d'hydrogène. Ce sont pour la plupart des études expérimentales qui sont effectuées sur des cellules ou des réservoirs cylindriques à fond bombé ou plat. Certains auteurs ont aussi tentés de modéliser le gonflement de l'hydrure [Hocine2010] [Hu2011] [Kawamura1981] [Nasako1998b].

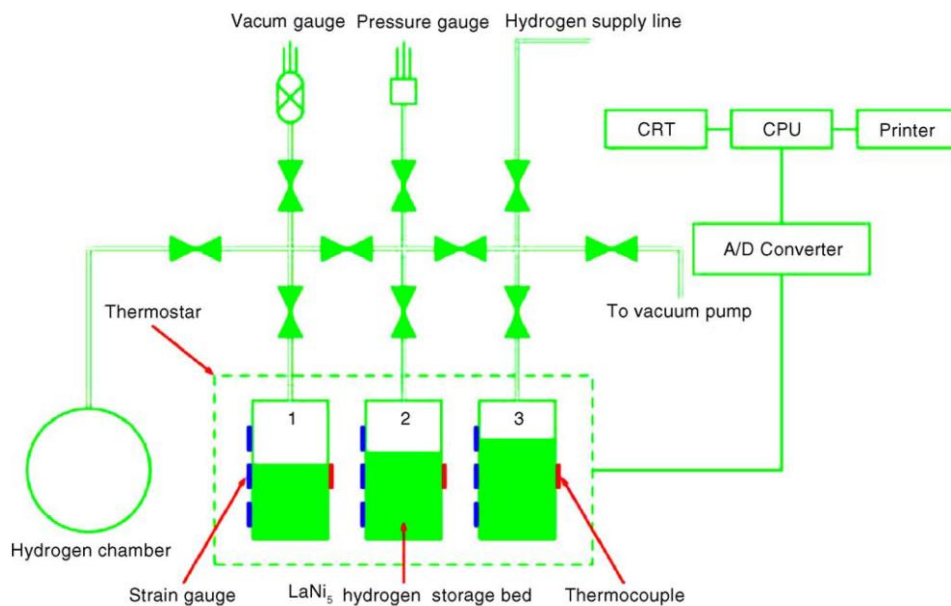
Les résultats issus des différentes études peuvent être regroupés en plusieurs points à savoir :

- Le taux de remplissage, correspondant selon les cas au volume (ou la hauteur) de poudre par rapport au volume (ou la hauteur) du réservoir, et dans d'autres à la fraction volumique de la poudre hydrure (Volume des grains / Volume de la poudre)
- L'orientation du réservoir (verticale ou horizontale)

- La position et/ou l'orientation (longitudinales ou orthoradiales) des jauges
- Le taux de chargement en hydrogène
- La discrétisation du réservoir d'hydrure en cellules

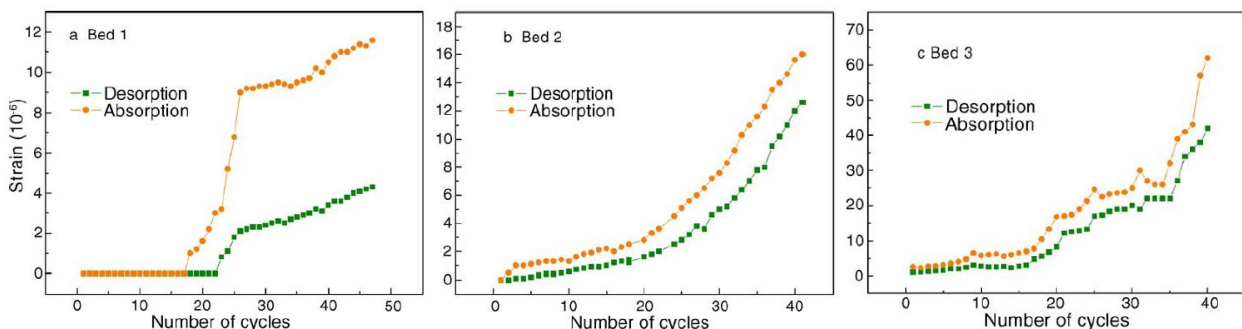
### **Influence du taux de remplissage**

Les études d'influence du taux de remplissage aboutissent à des tendances assez semblables, quelle que soit la méthode utilisée (différentes hauteur de remplissage ou différentes fraction volumique). Par exemple, B.Y.Ao et coll. [Ao2005] ont réalisé une étude de l'influence du volume de poudre hydrure dans le réservoir au remplissage sur l'évolution de la déformation du réservoir due au cyclage en hydrogène (Figure 25).



**Figure 25 – Dispositif de mesure comparative de l'évolution de la contrainte enveloppe induite sur les parois de trois réservoirs d'hydrogène remplis à 60, 70 et 80% d'hydrure LaNi<sub>5</sub> [Ao2005]**

B.Y.Ao et coll. [Ao2005] ont comparés trois réservoirs verticaux remplis à 60, 70 et 80% d'hydrure LaNi<sub>5</sub> et mesuré la déformation de l'enveloppe de chacun à l'aide de trois jauges disposées respectivement à 3, 5 et 7/10<sup>èmes</sup> de la hauteur (de bas en haut). En Figure 26 sont présentés les déformations mesurées dans le bas du réservoir (à 3/10<sup>ème</sup> de la hauteur) pour les trois taux de remplissage différents (60, 70 et 80%) des réservoirs.



**Figure 26 – Déformation induite par le gonflement d'un hydrure LaNi<sub>5</sub> lors de l'absorption d'hydrogène sur trois réservoirs remplis initialement à 60, 70 et 80% à 3/10<sup>èmes</sup> de la hauteur du réservoir [Ao2005]**

Les déformations augmentent dans chaque cas avec le nombre de cycles. Cette augmentation est d'autant plus importante que le réservoir est rempli de poudre. Il est remarquable que la contrainte ne redescende pas à 0 lorsque le matériau est dans son état désorbé. Ceci pourrait être lié à l'apparition

de contraintes résiduelles mais pourrait aussi, suivant l'épaisseur de la paroi et la pression de gaz (non précisée par les auteurs), correspondre à un phénomène parasite similaire à celui observé dans les réservoirs de chaleur pour les centrales solaires à concentration (cf. Chapitre 1 §4.3).

S.T. McKillip et coll. [McKillip1992] ont effectué un même constat sur un réservoir horizontal contenant du  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  plus ou moins rempli d'hydrure (Figure 27).

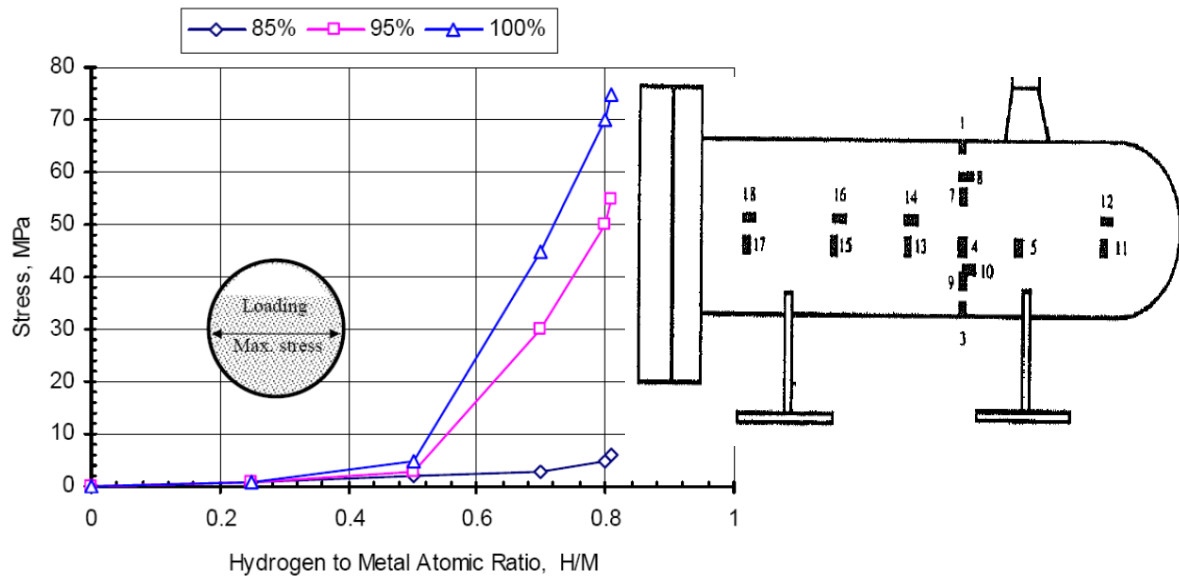


Figure 27 – Influence du taux de remplissage d'un réservoir cylindrique horizontal sur les contraintes induites par le gonflement de l'hydrure (gauche) et position des jauges sur le réservoir (droite)[McKillip1992]

Les différentes publications semblent indiquer que quelle que soit l'orientation du réservoir, le taux de remplissage en hydrure de celui-ci influe grandement sur les contraintes induites par le gonflement lors de l'absorption d'hydrogène.

Similairement à ces études de l'influence du taux remplissage du réservoir, F.Qin et coll. [Qin2008a] ont déterminé l'influence de la fraction volumique initiale de la poudre sur les déformations axiales et orthoradiales induites par le gonflement de l'hydrure dans le fond d'un réservoir cylindrique vertical (Figure 28).

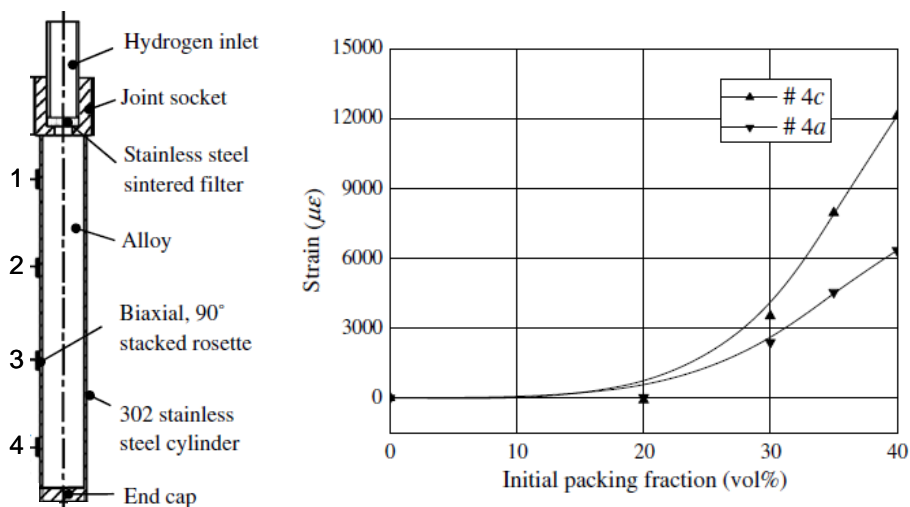


Figure 28 – Déformation longitudinale (#4a) et orthoradiale (#4c) au bout de 14 cycles dans le fond d'un réservoir contenant un hydrure  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$  [Qin2008a]

La comparaison de la fraction volumique réalisée par F.Qin et coll. (Figure 28) se différencie donc de la mesure de B.Y.Ao et coll. (Figure 26) où le niveau de remplissage du réservoir seul était considéré. La fraction volumique se définit par la proportion du volume de la poudre occupé par les grains (le reste, la porosité, étant occupé par l'hydrogène ou le vide dans le cas d'un hydrure dans son réservoir). Néanmoins, la fraction volumique utilisée par F. Qin et coll. n'est pas clairement définie. Il semble qu'ils définissent la fraction volumique sur tout le volume du tube et qu'ils ne différencient pas la porosité interne au lit de poudre du ciel gazeux.

Les déformations induites par le gonflement de l'hydrure augmentent assez rapidement avec la fraction volumique initiale de la poudre (Figure 28), tout comme avec le remplissage de la cellule (Figure 26). Mais l'observation de l'échantillon densifié apporte une explication à l'augmentation des contraintes au cours des cycles. En effet, il semble qu'au cours du cyclage, la décrépitation des grains, localisée principalement dans le bas de la cellule (cf. Chapitre 1 §3.2.a), et la ségrégation progressive de la poudre entraînent une densification de l'hydrure dans le bas de cette cellule. En même temps, le cyclage entraîne une augmentation progressive de la déformation et des contraintes sur les parois de la cellule (Figure 26)

Il apparaît que l'augmentation des contraintes dues à l'hydruration est fortement liée à la densité relative locale (ce qui se confirme dans le paragraphe suivant).

Dans les résultats présentés en Figure 26, la courbe d'évolution des déformations dans le premier réservoir présente une singularité (a Bed 1). Le cyclage ne semble pas avoir d'influence sur la déformation des parois jusqu'au 18<sup>ème</sup> cycle environ puis augmente abruptement. Une observation similaire a été faite par T.Saito et coll. [Saito1997]. L'augmentation soudaine des contraintes pourrait être liée à l'accumulation de petites particules décrépitées dans le bas du réservoir (Figure 23) ou à un seuil dû à l'évolution de la fraction volumique de l'empilement.

### ***Localisation des déformations***

L'évolution de la fraction volumique de l'empilement peut engendrer d'importantes variations locales dans les déformations de la paroi d'une cellule. Certains auteurs ont donc cherchés à mesurer les déformations locales dans des réservoirs ou des cellules orientés verticalement ou horizontalement (Tableau 5).

La plupart des auteurs ont positionné des jauges à différentes hauteurs, comme par exemple B.Y.Ao et coll. [Ao2005] pour les différents réservoirs présentés en Figure 25. Le positionnement des jauges à différentes hauteurs a permis de mettre en évidence une augmentation des contraintes plus importantes dans le bas du réservoir qu'à mi-hauteur (Figure 29) au cours d'un cycle.



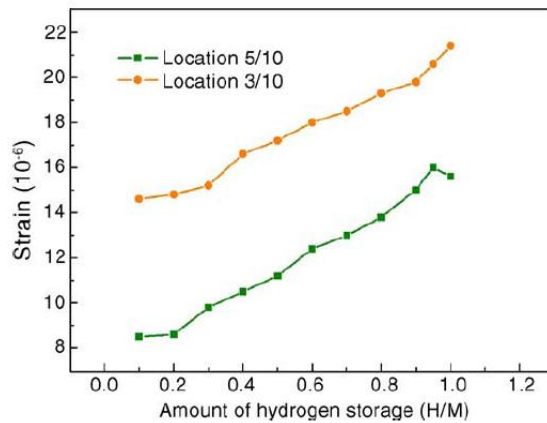


Figure 29 – Evolution de la déformation orthoradiale en surface du conteneur en fonction du taux d'hydruration lors de l'absorption au 25<sup>ème</sup> cycle dans le réservoir 3 [Ao2005]

Dans des réservoirs disposés horizontalement, il est aussi intéressant de mesurer les déformations par des jauges en différents points. Ces mesures conduisent à des observations différentes suivant la position des jauges (Figure 30).

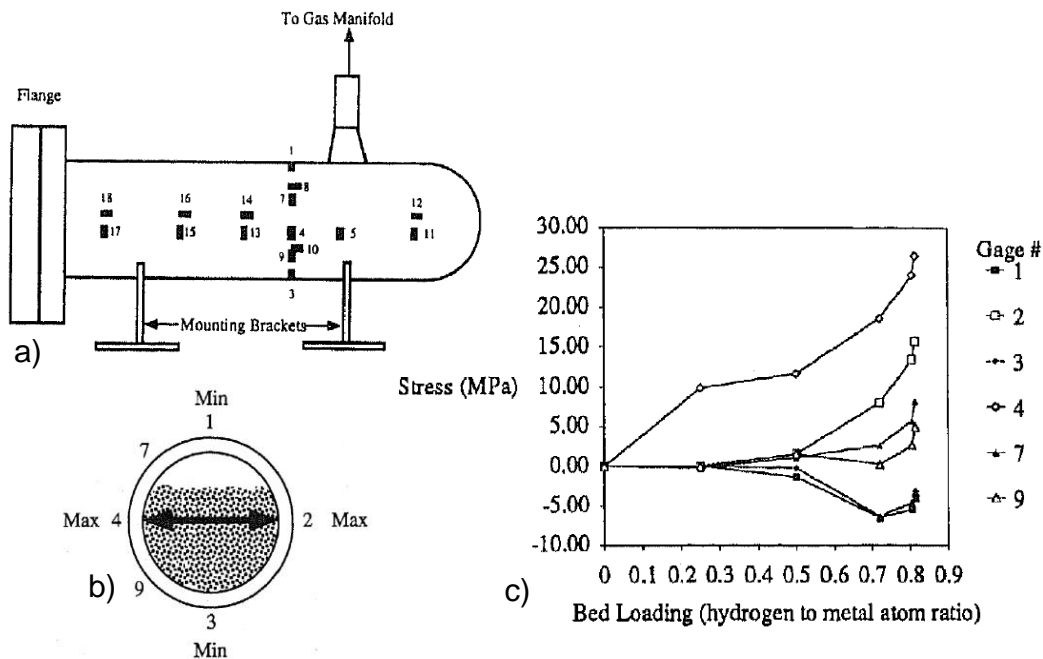


Figure 30 – Réservoir de stockage hydrure  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  instrumenté par des jauges : position et orientation des jauges (a), vue en coupe du réservoir montrant la position des jauges orthoradiales et les minima et maxima (b) correspondant aux mesures de déformation des jauges (c) [McKillip1992]

Dans un réservoir horizontal, le fait de laisser un espace de dilatation entraîne une localisation des contraintes. Elles deviennent négative dans la direction verticale (jauges 1 et 3 en Figure 30) et sont positives de plus forte intensité dans la direction horizontale (jauges 2 et 4 en Figure 30). Les contraintes sont donc non constantes dans une même tranche et conduisent à un profil de déformation ovale du réservoir.

Outre l'utilisation des jauges, une autre méthode plus atypique a été utilisée par M.Okumura et coll. [Okumura2012b]. Après cyclage, ils ont versé de l'eau avec un surfactant dans l'hydrure, ont congelé le tout et découpé l'échantillon avec la cellule d'essai en 10 tranches. Ils ont ensuite mesurés la

déformation permanente du diamètre du réservoir vertical induite par le gonflement de l'hydrure ainsi que la fraction volumique des grains sur les différentes tranches d'échantillon (Figure 31).

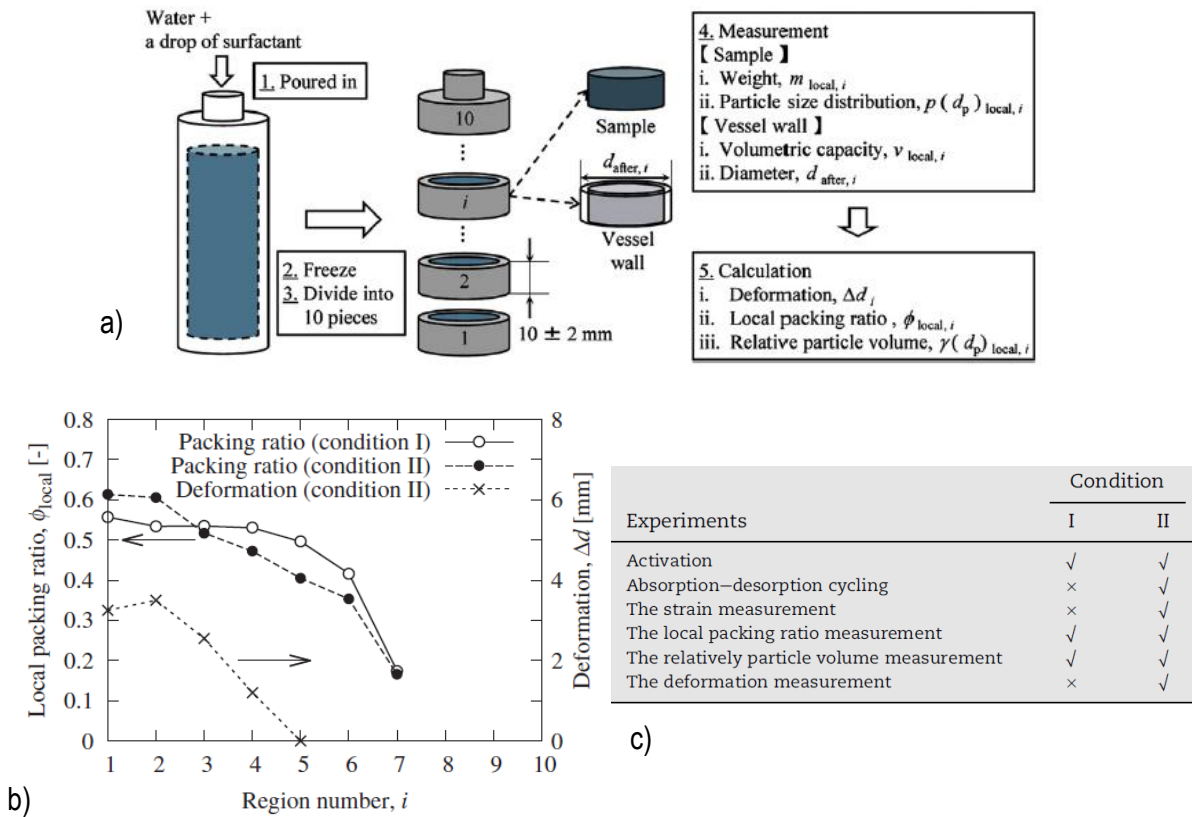


Figure 31 – Schéma d'un procédé de récupération des tranches d'un hydrure dans son conteneur (a), comparaison de la déformation permanente du conteneur avec la fraction volumique de chaque tranche (b) et principales conditions des différents essais (c) [Okumura2012b]

Selon les auteurs, les résultats de cette étude montrent que les particules fragmentées par le mécanisme de décrépitation lors des cycles d'hydruration et déshydruration migrent vers le bas du réservoir. Il pourrait aussi s'agir de l'effet d'un écart entre les contraintes en haut et en bas, ce qui pourrait provoquer une décrépitation plus importante dans le bas du réservoir étant donné que le tube est élancé, tel que montré dans une autre publication du même auteur [Okumura2012a]. Dans tous les cas l'hydrure se tasse jusqu'à une fraction volumique d'environ 0.6 en bas du réservoir. Dans ces régions denses en poudre, de fortes contraintes ont été générées entraînant la déformation plastique permanente de la paroi du réservoir. Les fortes fractions volumiques sont bien liées aux plus fortes déformations du réservoir.

### **Influence de l'orientation du réservoir**

L'influence de la ségrégation est donc particulièrement marquée sur un réservoir vertical mais son influence peut être assez différente sur un réservoir disposé horizontalement. F.Qin et coll. [Qin2008b] ont comparé les déformations de deux réservoirs identiques, l'un disposé horizontalement et l'autre verticalement.

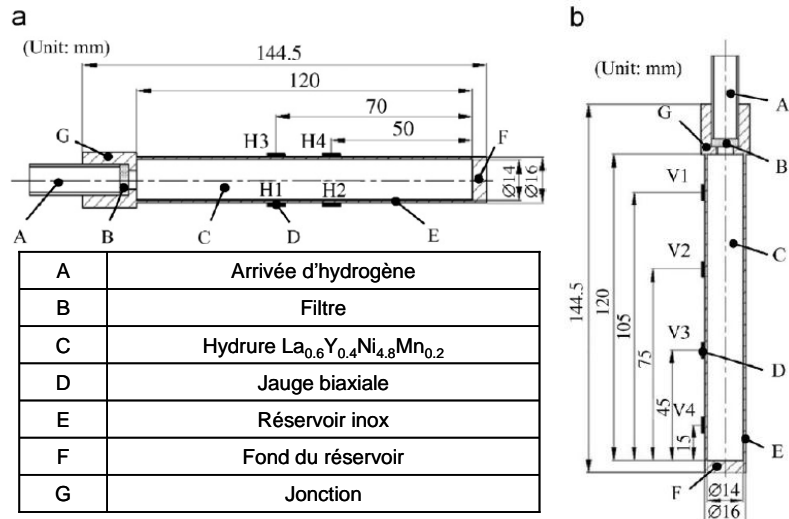


Figure 32 – Réservoirs à paroi mince horizontal (a) et vertical (b) [Qin2008b]

La comparaison des déformations dans les directions longitudinale et orthoradiale pour les deux cas considérés est assez instructive quant à l'influence de l'orientation du réservoir. En Figure 33 et Figure 34 sont présentées les déformations d'un même réservoir dans la configuration horizontale (a) et dans la configuration verticale (b). Dans les deux cas le réservoir est rempli entièrement par l'hydruure avec une fraction volumique de 51.5%.

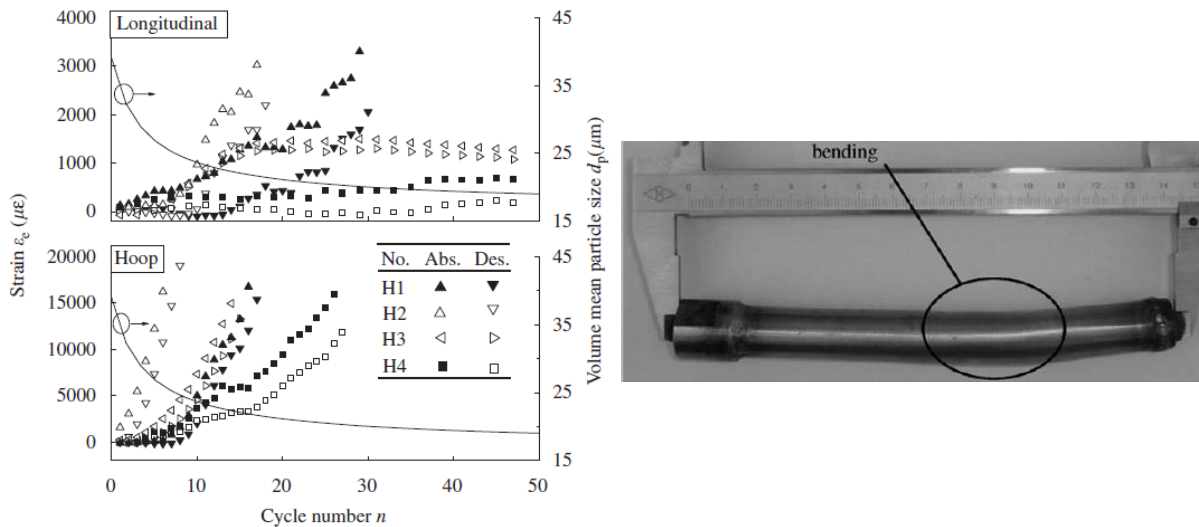


Figure 33 – Mesures de déformation sur le réservoir horizontal ainsi qu'une courbe de tendance de l'évolution de la granulométrie mesurée par un granulomètre Malvern (gauche) et déformation permanente du réservoir après 47 cycles (droite) [Qin2008b]

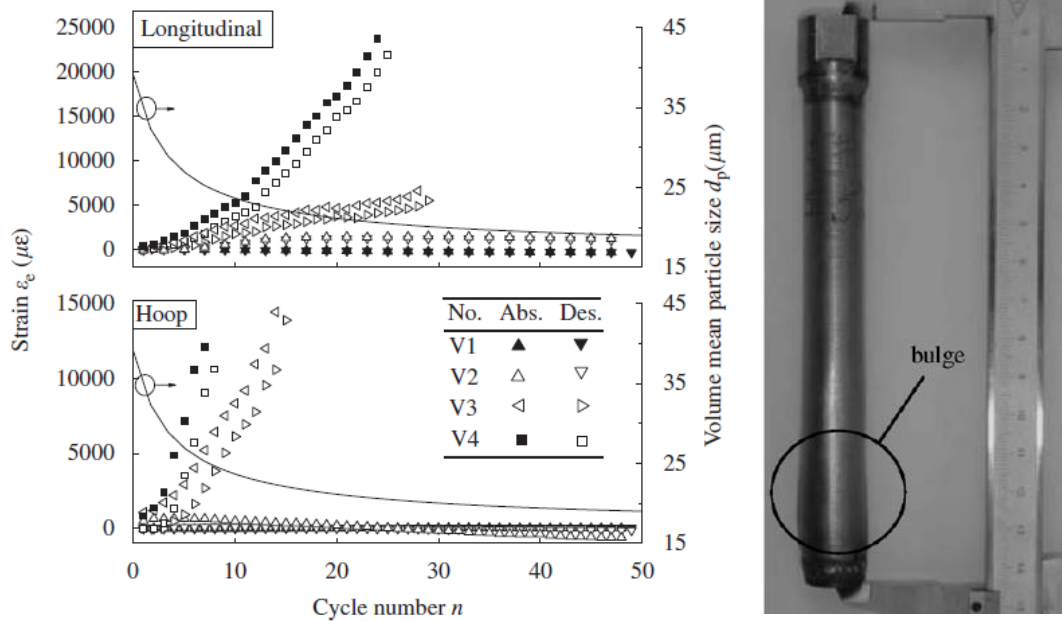


Figure 34 – Mesures de déformation sur le réservoir vertical ainsi qu'une courbe de tendance de l'évolution de la granulométrie mesurée par un granulomètre Malvern (gauche) et déformation permanente du réservoir après 49 cycles (droite) [Qin2008b]

Dans les deux cas présentés, les déformations longitudinales et orthoradiales (Hoop) sont plus importantes dans le bas du réservoir (H1 et H2 pour le réservoir horizontal en Figure 33 et V3 et V4 pour le réservoir vertical en Figure 34). Elles aboutissent à une déformation permanente du réservoir aussi bien dans le cas vertical (« bulge » en Figure 34) que pour le réservoir horizontal (« bending » en Figure 33).

Les déformations mesurées sont plastiques, que ce soit dans la direction longitudinale ou orthoradiale. Il existe cependant des différences entre les deux cas. En particulier, les déformations radiales et longitudinales sont du même ordre de grandeur pour le réservoir vertical (Figure 34), ce qui est remarquable, alors que pour le réservoir horizontal elles sont bien plus petites dans la direction axiale (Figure 33). L'adoption d'une orientation horizontale de réservoir permet de réduire sensiblement les déformations longitudinales mais pas les déformations orthoradiales (Hoop en Figure 33).

L'étude de Qin et coll. [Qin2008b] est très démonstrative des problèmes pouvant apparaître sur les conteneurs d'hydrure. De telles déformations ne sont pas admissibles pour des applications réelles (industrielles ou grand public). Il ne sera jamais permis par les organismes de certifications qu'un conteneur tenant la pression d'hydrogène plastifie pendant son fonctionnement. La règle est de rester dans le domaine de comportement élastique des matériaux de conteneurs en prenant un facteur de sécurité conséquent. On comprend bien ici l'intérêt de la maîtrise de l'apparition des contraintes dans les conteneurs d'hydrure.

### ***Influence du taux d'hydruration***

Le gonflement des hydrures est lié à l'introduction d'hydrogène dans le matériau (Figure 19). Outre les paramètres déjà présentés (fraction volumique initiale, remplissage initial, orientation du réservoir, ...) influant sur la déformation induite sur les parois du réservoir, le taux maximum d'hydruration au cours de chaque cycle est aussi un élément important à prendre en compte. La plupart des auteurs présentés dans le Tableau 5 ont étudié l'influence du taux d'hydruration. Mais l'étude la plus intéressante est

certainement celle menée par K.Nasako et coll. [Nasako1998a] traitant de l'influence du taux d'hydruration sur la contrainte induite par un grand nombre de cycle d'hydruration-déhydruration (Figure 35).

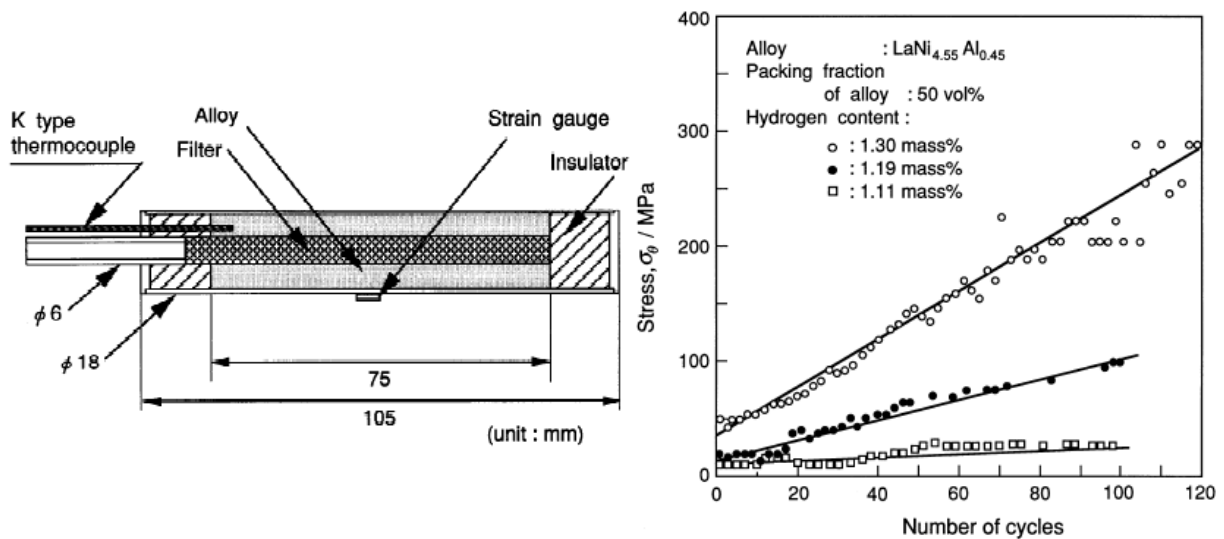


Figure 35 – Présentation de la cellule d'essai (gauche) et évolution de la contrainte enveloppe induite sur un réservoir par le gonflement cyclique de l'hydrure à différents taux d'hydruration (droite) [Nasako1998a]

K.Nasako et coll. [Nasako1998a] ont montré que l'évolution des contraintes est d'autant plus importante que le taux d'hydruration du matériau au cours des cycles est grand (Figure 35). Ceci tient à la proportionnalité entre l'augmentation de volume de la maille cristalline et le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par celle-ci. Ainsi, le chargement répétitif d'un hydrure en hydrogène à son taux maximal conduit à une augmentation très importante des contraintes induites sur l'enveloppe. Ceci pourrait être dû à une dépendance de la décrépitation au taux d'hydruration. Si aucune mesure n'est prise pour contrer cet effet, la nécessité de préserver l'intégrité du réservoir durant 1000 à 10000 cycles pourrait ainsi obliger à réduire la capacité effective de ceux-ci.

### Réservoir cellulaire

En réponse aux observations présentées plus haut sur les contraintes et leur évolution au cours du cyclage, les concepteurs se contentent souvent de préconiser la dissociation de l'enveloppe de pression et de l'enveloppe contenant l'hydrure, en adoptant une structure cellulaire par exemple. A cette précaution s'ajoute la présence dans les cellules de réservoir d'un espace de dilatation pour la poudre (Figure 36).

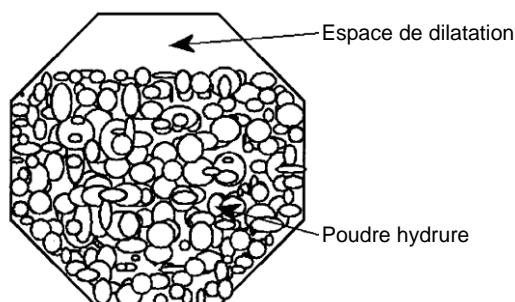


Figure 36 – Espace de dilatation dans une cellule de réservoir [Myasnikov2003]

C.K. Lin et coll. [Lin2012] ont montrés par une étude expérimentale que l'adoption d'une architecture cellulaire pour le réservoir permet de réduire les contraintes induites par l'hydrure sur la paroi (Figure 37).

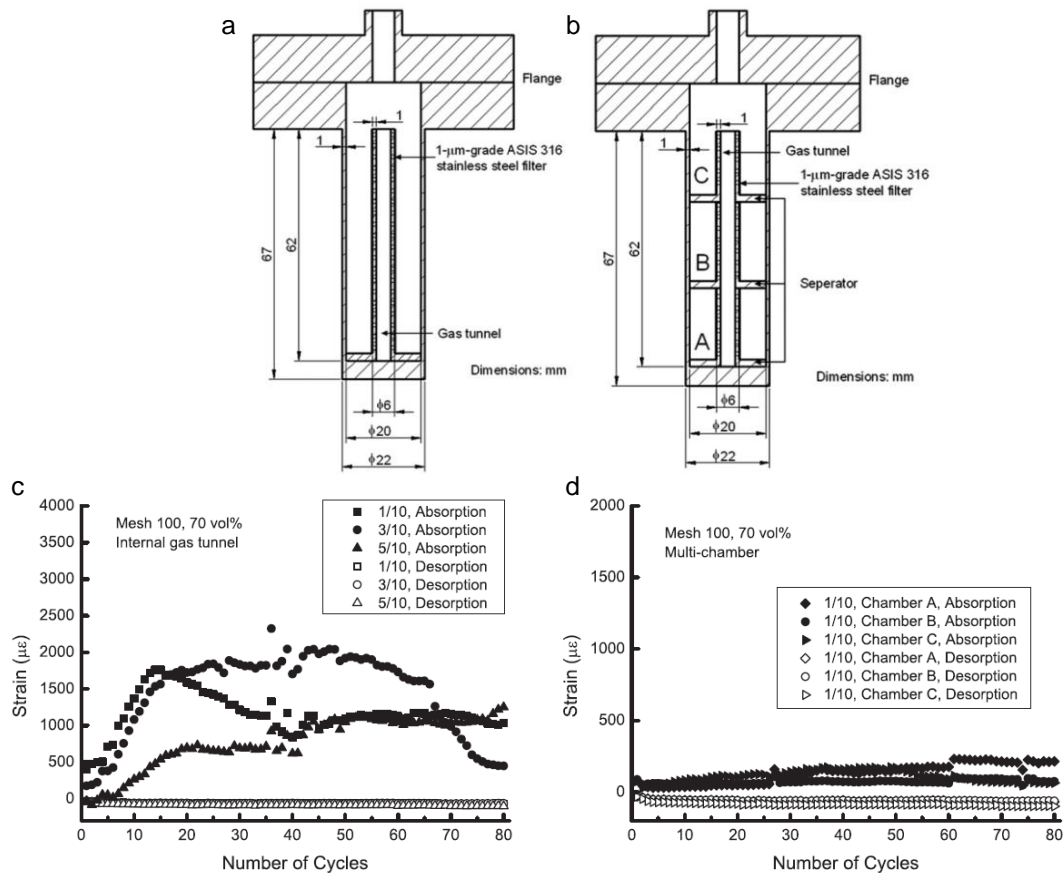


Figure 37 – Vue en coupe d'un réservoir de  $\text{LaNi}_5$  unicellulaire (a) et multicellulaire (b) et des contraintes induites sur les parois du réservoir à 1/10, 3/10 et 5/10 de la hauteur pour le réservoir unicellulaire (c) et à 1/10 de la hauteur de chaque cellule pour le réservoir multicellulaire (d) [Lin2012]

Les résultats obtenus par C.K. Lin et coll. [Lin2012] (Figure 37) indiquent un ratio de l'ordre de 100 entre les déformations mesurées dans les deux configurations (Figure 37 c et d) et l'influence du taux de remplissage du réservoir a pu être montrée à plusieurs reprises [Ao2005] (Figure 29), [Qin2008a], [Qin2008b] (Figure 34), [Lin2011] [Lin2012]. La tendance mesurée par C.K. Lin et coll. [Lin2012] sur l'influence du multicellulaire est justifiée (Figure 37).

Notons que l'adoption d'une structure d'échangeur multicellulaire (Figure 18, Figure 37) permet non seulement de limiter les déformations des parois induites par le gonflement de l'hydrure, à condition de laisser un espace suffisant de dilatation, mais aussi d'améliorer les transferts thermiques.

Si cette précaution permet de réduire l'accumulation des contraintes lors des premiers cycles, elle ne permet pas de palier à leur augmentation progressive et à leur concentration dans le bas des cellules. Ceci peut être négligé pour un réservoir de test subissant quelques dizaines à centaines de cycles, mais peut s'avérer critique lors de la fabrication de réservoirs industriels appelés à subir plusieurs milliers ou dizaine de milliers de cycles.

### Modélisation analytique ou numérique du comportement mécanique de l'hydrure

Les observations réalisées expérimentalement révèlent la nécessité de développer des modèles prédictifs du comportement des hydrures. Peu d'auteurs se sont prêtés à l'exercice. Nous avons relevé en particulier M.Kawamura et coll. [Kawamura1981], K.Nasako et coll. [Nasako1998b], A.Hocine et coll. [Hocine2010] et X.Hu et coll. [Hu2011].

M.Kawamura et coll. [Kawamura1981] ont étudié la contrainte induite par le gonflement d'un hydrure  $\text{LaNi}_5$  sans espace de dilatation dans une cellule d'essai fermée de volume constant (Figure 38).

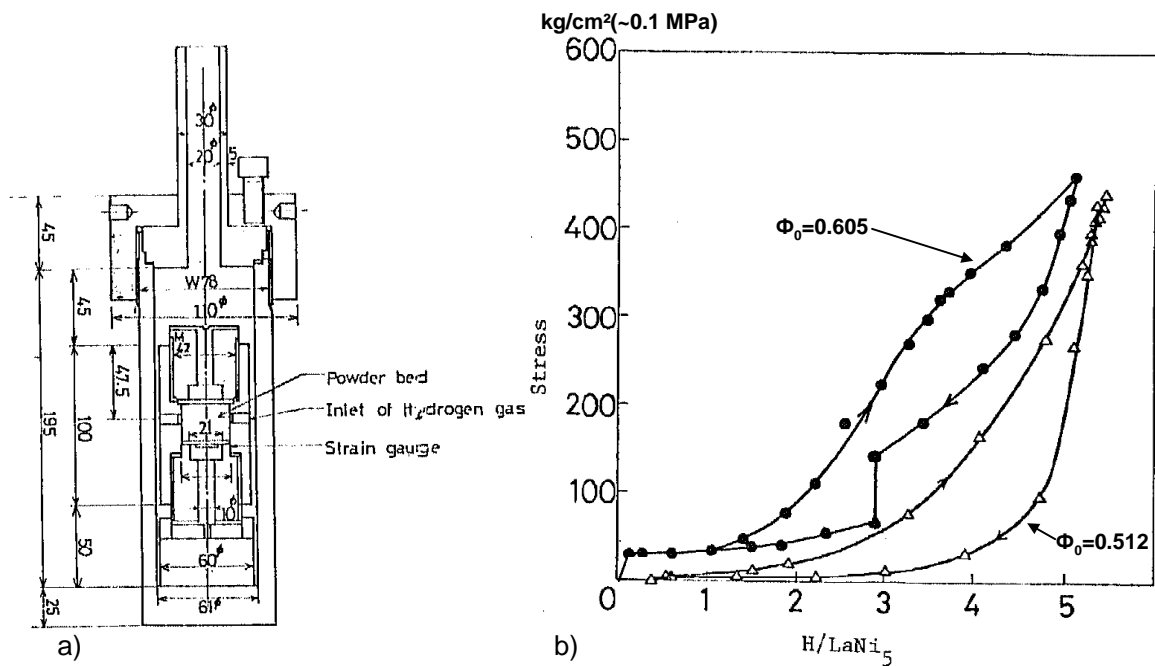


Figure 38 – Cellule d'essai (a) utilisée par M.Kawamura et coll et évolution de la contrainte à l'hydruration et la déshydruration (b) mesurées pour différentes fraction volumique  $\Phi_0$  initiales [Kawamura1981]

La cellule de mesure de la contrainte (Figure 38 - a) est percée de trous comblés par des filtres de porosité  $5\mu\text{m}$ , ce qui permet au gaz de circuler librement dans et hors de la cellule, permettant ainsi de dissocier l'effet de la pression de gaz de la contrainte générée par le gonflement. La nature et l'orientation de la jauge de déformation sont difficiles à extraire de cette publication.

La forme hystérétique obtenue pour l'évolution des contraintes au cours du cycle montre que la contrainte à la désorption est plus faible pour un taux de chargement donné (Figure 38-b).

La configuration de la cellule d'essai (cellule sans espace de dilatation à volume constant, Figure 38-a) leur a permis de relier directement la contrainte induite par le matériau à la fraction volumique  $\Phi$  du matériau :

$$\sigma = \ln\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \cdot \left(\frac{d\sigma}{dV_{\text{Mat}}}\right) \cdot V_{\text{Mat}} \quad (13)$$

La fraction volumique  $\Phi$  et la fraction volumique initiale  $\Phi_0$  sont respectivement définies comme le ratio du volume de matière  $V_{\text{Mat}}$  par rapport au volume de la poudre  $V_e$  (ici le volume de la cellule) et

respectivement au volume initial de la poudre  $V_e^0$ . Ce modèle a été comparé aux mesures expérimentales (Figure 39).

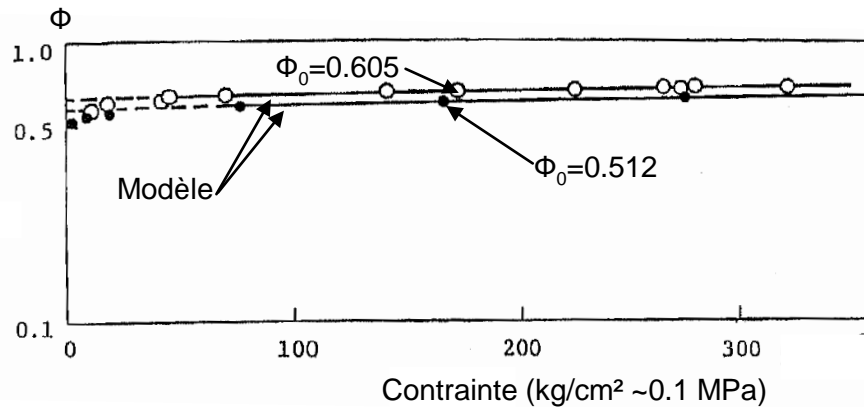


Figure 39 – Relation entre la fraction volumique simulée et la contrainte [Kawamura1981]

La comparaison du modèle aux mesures expérimentales a permis de valider celui-ci excepté à de faibles efforts. Cette expérience et le modèle analytique décrivant l'évolution des contraintes montrent que le gonflement de l'hydrure à l'absorption induit à la fois une augmentation de la fraction volumique et des contraintes sur les parois de la cellule. L'article de M.Kawamura et coll. [Kawamura1981] compte quelques imprécisions, mais malgré cela il est remarquable que dès 1981 les problèmes de gonflement des hydrures ont été saisis par ces auteurs mais qu'aucune poursuite de l'analyse des contraintes n'ait été réalisée jusqu'à récemment.

La seconde tentative notable de modéliser les contraintes induites par le gonflement de l'hydrure de manière analytique répertoriée ici est celle de K. Nasako et coll. [Nasako1998b] à partir des résultats qu'ils ont obtenus dans une étude expérimentale (Figure 35) [Nasako1998a]. Ils considèrent ainsi une loi analytique de l'évolution de la contrainte enveloppe orthoradiale en fonction du nombre de cycle mais aussi de la quantité d'hydrogène absorbée  $x_{HM}$ .

$$\sigma = \sigma_i + 10.4 \cdot n_{Cy} \cdot (x_H - 1.1) \quad x_H \geq 1.1 \quad 0 < n_{Cy} \leq 100 \quad (14)$$

L'expression de l'évolution des contraintes exprime l'observation expérimentale selon laquelle les contraintes commencent à augmenter à partir d'un taux de chargement  $x_H = 1.1$  wt%.

Ils ont utilisé ce modèle pour simuler un réservoir de  $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$  de 10 compartiments se chargeant progressivement (Figure 40).



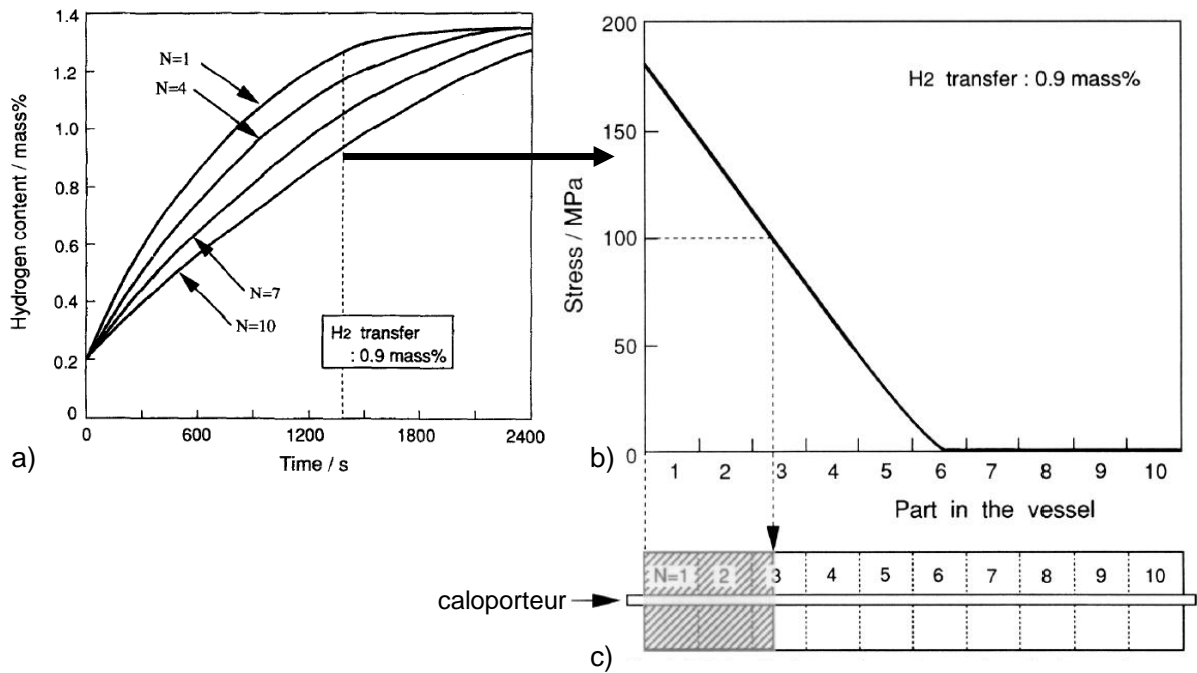


Figure 40 – Evolution du taux d'hydruration au cours du temps (a) et état des contraintes à un instant donné (1390s en b) dans les différentes cellules d'un réservoir simulé (c) [Nasako1998b]

Dans le réservoir simulé (Figure 40 – c) la température, le taux d'hydruration et les contraintes sont supposées constantes dans chaque cellule. Les transferts de chaleur entre cellules sont négligés. La pression d'hydrogène (0.5 bar) est constante dans tout le réservoir. La température du réservoir et de l'atmosphère est initialement de 20°C et le caloporteur est à -20°C.

Etant donné que la pression d'équilibre est fonction de la température (Figure 8), l'hydruration atteint plus rapidement son maximum dans la zone la mieux refroidie, c'est-à-dire la zone N=1 située à proximité de l'entrée du caloporteur (Figure 40 – a).

Les contraintes dans le réservoir sont fonction du taux d'hydruration (14). A un instant donné, si le réservoir est encore en train de se charger, les contraintes induites par le gonflement sont donc plus importantes dans la partie la mieux refroidie du réservoir (Figure 40 – b).

La publication de A. Hocine et coll. [Hocine2010] est plus singulière dans la manière d'utiliser les hydrures dans le réservoir. Il ne s'agit en effet pas dans ce cas de stocker l'hydrogène dans l'hydrure mais de capter les fuites d'hydrogène d'un réservoir pression. Pour pouvoir réaliser cette fonction, l'hydrure est disposé entre le liner et le composite constituant l'enveloppe d'un réservoir de type 3 (Figure 41).

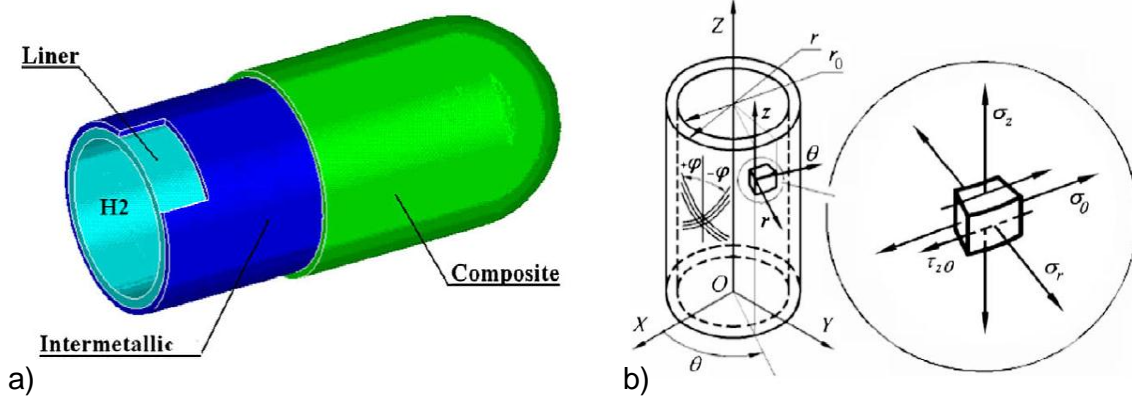


Figure 41 – Présentation en coupe de l'emplacement de l'enveloppe du réservoir pression (a) et schématisation de l'état des contraintes dans la partie cylindrique de l'enveloppe (b) [Hocine2010]

Dans cette étude analytique, le gonflement est pris en compte par une analogie à une dilatation thermique isotrope ou isotrope transverse. L'étude réalisée par A.Hocine et coll. [Hocine2010] est complètement originale par rapport à l'utilisation classique des hydrures, tant par la localisation que par la fonction de l'hydrure au sein du réservoir. Il est considéré dans cette étude que l'absorption est limitée vu que le matériau sert exclusivement à récupérer les fuites. Le gonflement est donc plafonné à une valeur de 2% de variation de volume. Cette étude analytique est au final assez éloignée des problématiques traitées dans le cadre de cette thèse. Elle ne s'appuie pas sur une modélisation du comportement granulaire, l'hydrure étant considéré comme une partie de l'enveloppe composite.

Dernièrement, X.Hu et coll. [Hu2011] ont tenté de modéliser le comportement mécanique de l'hydrure par une approche de la mécanique des milieux continus. Ils ont pour cela utilisé le modèle mécanique de Shima et Oyane (Figure 42).

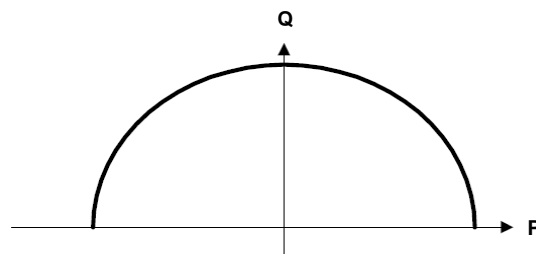


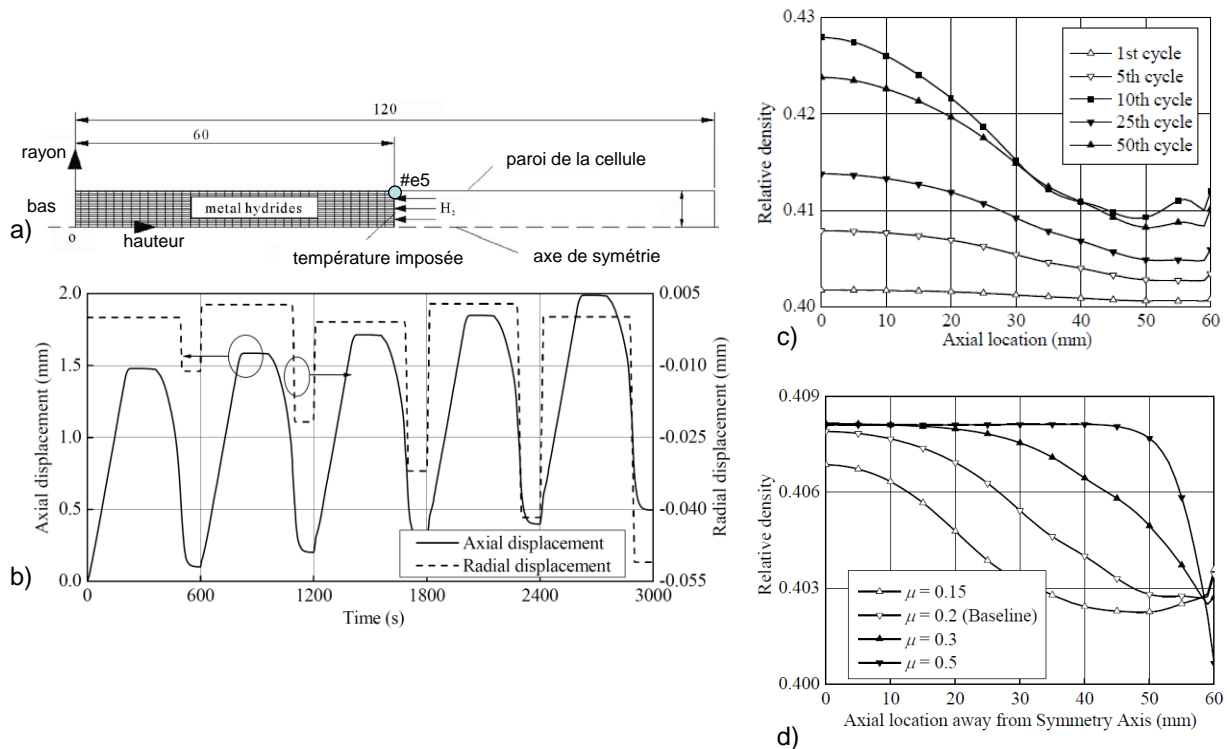
Figure 42 – Modèle de S. Shima et M.Oyane [Shima1976]

$$F = \frac{1}{\gamma_1} \sqrt{\frac{3}{2} Q^2 + \frac{P^2}{\gamma_2}} - \sigma_y = 0 \quad (15)$$

Dans l'équation (15) [Hu2011], P et Q (définis au Chapitre 5 §1) représentent respectivement les contraintes isostatique et déviatoire. Les autres paramètres sont la contrainte de rupture uniaxiale  $\sigma_y$  et deux coefficients propres au matériau  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  déterminés par un essai de compression en matrice ou un essai de compression isostatique.

Le gonflement lié à l'hydruration est assimilé à une dilatation de type thermique. Cette assimilation semble réaliste, mais il semble y avoir des confusions à certains endroits dans l'article.

Des simulations du comportement mécanique d'un hydrure  $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$  basé sur les résultats de F.Qin et coll. [Qin2008a] ont pu être réalisées par X.Hu et coll. (Figure 43).



**Figure 43 – Géométrie du modèle de lit de poudre (a) et résultat sur les déplacements axiaux et radiaux du point #e5 correspondant à la hauteur de poudre en contact avec la paroi (b) ainsi que sur la densité relative suivant la position axiale (hauteur) en fonction du nombre de cycles (c) et en fonction du coefficient de frottement poudre/paroi sur la densité relative au bout de 5 cycles (d) [Hu2011]**

Les auteurs ont réalisé cette étude afin de vérifier une hypothèse selon laquelle l'accumulation des contraintes serait due à la fois à un mécanisme de pulvérisation/ségrégation, mais aussi à une compaction cyclique liée aux efforts induits par le gonflement. Il est néanmoins regrettable que les paramètres  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\sigma_y$  et leur évolution ne soient pas donnés.

L'impact du cyclage simulé est clairement visible dans l'observation de la densité relative suivant l'axe de l'échantillon (Figure 43-c). Au bout du 50<sup>ème</sup> cycle, la densité relative a augmenté, principalement dans le bas du réservoir simulé. L'écart entre la densité relative en haut et en bas du réservoir est lié au frottement de la poudre sur la paroi. Une étude de sensibilité aux frottements sur 5 cycles a aussi pu être menée (Figure 43-d) révélant un seuil au-delà duquel la densité relative ne varie plus selon la hauteur.

Par contre un phénomène curieux apparait sur le déplacement du point #e5 (Figure 43-b). La hauteur augmente d'un cycle à l'autre alors que la poudre simulée semble décoller de la paroi à la déshydratation. C'est-à-dire que la poudre simulée a été plastifiée et densifiée radialement par l'effort lié à la dilatation et conserve de manière permanente cette déformation. Ceci va à l'encontre des mesures réalisées témoignant d'un tassement progressif de l'empilement. (cf. Chapitre 3)

Ceci pourrait être dû au modèle employé. Il est en effet curieux que le modèle de Shima ait été utilisé pour modéliser l'hydrure car il est plus adapté aux matériaux frités ou aux solides continus poreux qu'aux poudres lâches ou même comprimées [Schneider2003]. Cette démarche est donc intéressante mais l'utilisation du modèle de Shima est critiquable car il ne correspond pas aux modèles utilisés classiquement pour des poudres sèches à grains indéformables. D'autre part, il y a un manque de

précision (notamment absence des paramètres de Shima) et les résultats sont contraires aux observations expérimentales.

Globalement, les quelques articles traitant de la modélisation du comportement mécanique des hydrures ne permettent pas de prédire le comportement des hydrures. Les articles les plus anciens [Kawamura1981] [Nasako1998b] utilisent des modèles analytiques rudimentaires et X. Hu et coll. [Hu2011] adoptent un modèle inadapté au comportement des granulaires tels que les hydrures.

## 4. Problématiques de gonflement de matériaux granulaires dans d'autres domaines

### 4.1. Gonflement de matériaux dans le cas du nucléaire

Au sein des réacteurs nucléaires, les pastilles de combustibles empilées dans un crayon et la gaine qui les entoure sont soumises à des radiations et des températures importantes (Figure 44). L'énergie apportée par les radiations facilite voire provoque les déplacements interatomiques au sein des matériaux. En effet, l'énergie cinétique transmise par l'impact d'un neutron sur un atome métallique est de l'ordre de quelques dizaines keV alors que l'énergie seuil de déplacement des atomes dans le réseau cristallin est de  $\sim 25$  eV [Lemaignan2010]. L'atome ainsi mis en mouvement déplace d'autres atomes créant des défauts ponctuels dans le matériau qui diffusent générant des modifications majeures de la microstructure. Les défauts se cumulent à ceux déjà existants dans le matériau (fissures, pores) ou s'agglomèrent pour former d'autres cavités (Figure 45).

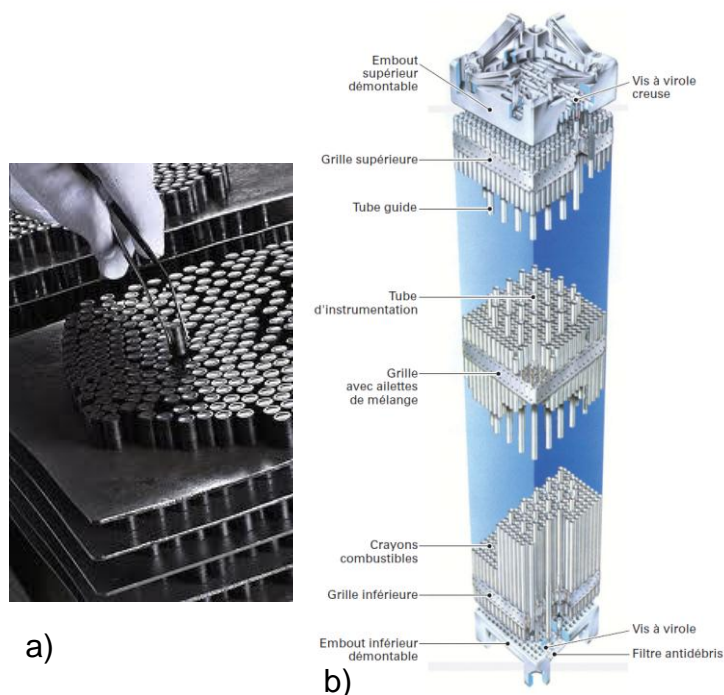


Figure 44 – Pastilles de combustible nucléaire (a) (Areva) et composants d'un assemblage de combustible (b) [Guerin2008]

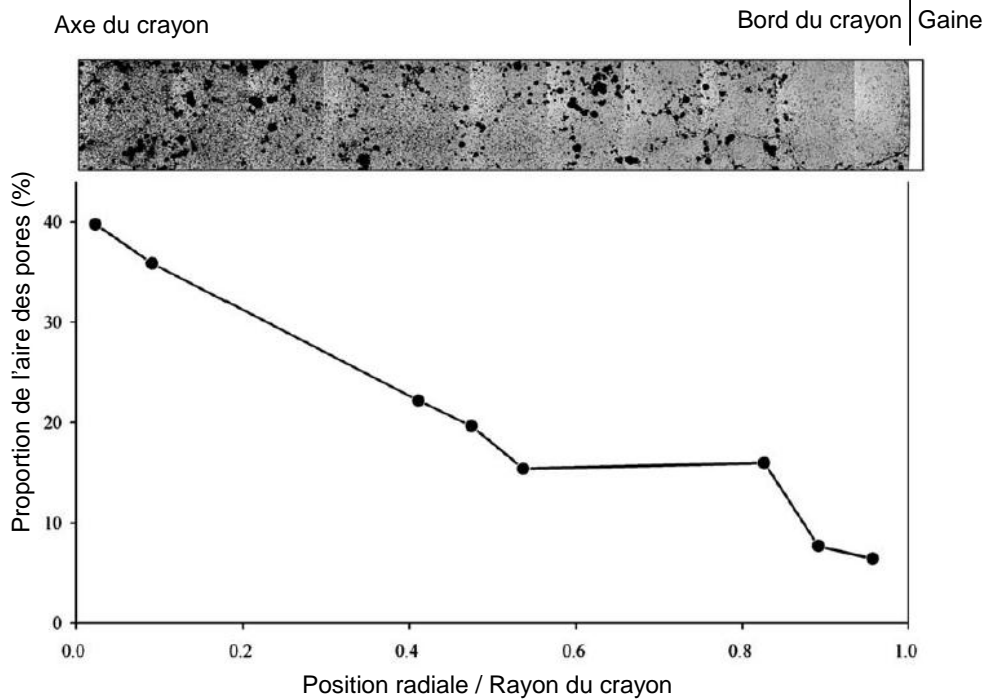


Figure 45 – Distribution radiale de la fraction d'aire des pores [Tanaka2004]

L'agglomération des défauts cristallins et la formation de cavités est facilitée par la diffusion de gaz de fission (essentiellement de l'hélium). Les cavités induisent une baisse de la densité des matériaux exposés et donc un gonflement de ceux-ci (Figure 46).

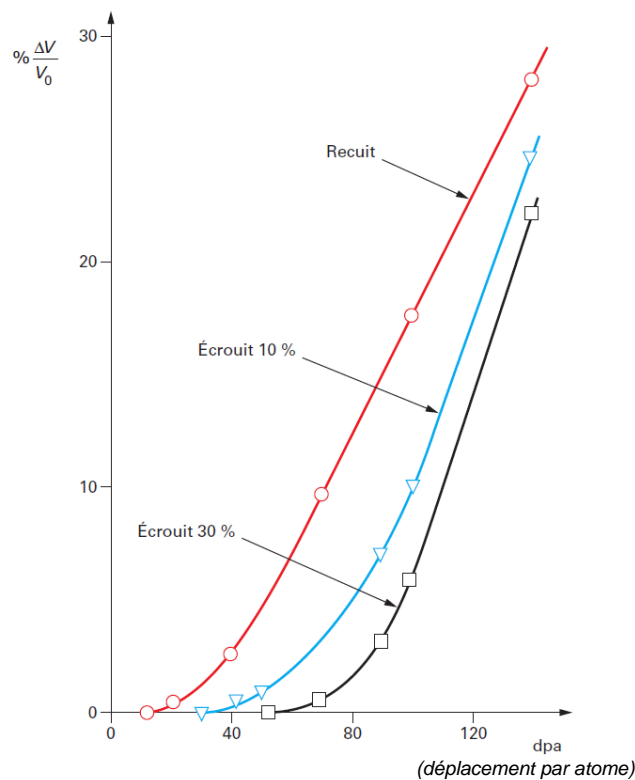


Figure 46 – Gonflement d'un acier 316 en fonction de l'irradiation et de l'écroissage (650°C) [Lemaignan2010]

L'importance potentielle du gonflement généré incite à la détermination de modèles prédictifs pour une meilleure compréhension du phénomène. Pour cela, l'analyse numérique du comportement des pastilles d'uranium à l'aide de codes spécifiques [Khvostov2011] ou par l'intégration du comportement

dans des logiciel de calculs existant, tels que ABAQUS [Abaqus2012] [Williamson2011] sont nécessaires. L'utilisation de codes existants en particulier permet de s'appuyer sur les algorithmes de résolution de ces logiciels. D'autre part, ces derniers intègrent souvent déjà certaines lois de comportements telles que les lois de transfert thermiques et de transfert de masse dans les solides. Il faut simplement ajouter les lois de comportement spécifiques [Williamson2011] telles que le gonflement  $\Delta\varepsilon_{SW-S}$  lié à la formation des dislocations (16) ainsi que celui  $\Delta\varepsilon_{SW-G}$  lié au gaz de fission (17).

$$\Delta\varepsilon_{SW-S} = 6.407 \cdot 10^{-5} \rho \cdot \Delta Bu \quad (16)$$

$$\Delta\varepsilon_{SW-G} = 2.25 \cdot 10^{-31} \rho \cdot \Delta Bu \cdot (2800 - T)^{1.73} \cdot e^{-0.0162(2800 - T)} \cdot e^{-0.021\rho \cdot Bu} \quad (17)$$

Bu et  $\Delta Bu$  représentent respectivement la combustion et l'incrément de combustion en nombre de fission par atome d'Uranium,  $\rho$  est la densité du matériau ( $\text{kg/m}^3$ ) et T est la température (K).

La démarche est intéressante vis-à-vis de notre problématique mais plusieurs différences importantes subsistent entre le comportement de l'uranium et celui des hydrures. La première est l'état du matériau qui est dense pour le cas des matériaux irradiés (même si les pastilles sont obtenues par compression et frittage de poudres d'uranium, MOX ou autre et qu'elles se fracturent) alors qu'il s'agit d'une poudre lâche pour les hydrures. D'autre part, le gonflement de l'uranium est essentiellement dû aux poches de gaz se formant dans le matériau. Il ne s'agit donc pas des mêmes mécanismes de gonflement. Enfin l'uranium ne travaille pas dans des conditions de cyclage contrairement à l'hydrure. L'analyse plus précise des lois de comportement utilisées dans ce cas n'est donc pas nécessairement adaptée pour l'étude des hydrures.

## 4.2. Gonflement des matériaux sous l'influence de l'eau

Pour certains sols particuliers, les argiles en particulier, ou pour d'autres matériaux tels que le bois, la présence d'eau provoque le gonflement du milieu granulaire. Celui-ci est fonction de la quantité d'eau introduite dans le sol (Figure 47). En fonction des conditions météorologiques, ces sols vont subir de manière cyclique des périodes d'assèchement ou d'humidification. Le comportement mécanique du sol va grandement changer en fonction du taux d'humidification allant respectivement, dans les cas extrêmes, jusqu'à la fissuration des sols secs ou, au contraire, à la formation de coulées de boue.

### **Mesure expérimentale du gonflement d'un argile**

Les propriétés gonflantes de certains argiles sont très étudiées dans l'objectif de stocker les déchets, y compris les déchets radioactifs [MontesHernandes2002] [MontesHernandes2005].

La Figure 47 [MontesHernandes2002] montre le gonflement d'un agrégat de bentonite MX-80 par adsorption d'eau. Il indique des taux de gonflement de la surface apparente sur l'image pouvant atteindre environ 30%. Si le gonflement est le même dans les trois directions, cela signifie que le gonflement volumique pourrait être de 50% environ et ne peut donc pas être négligé.

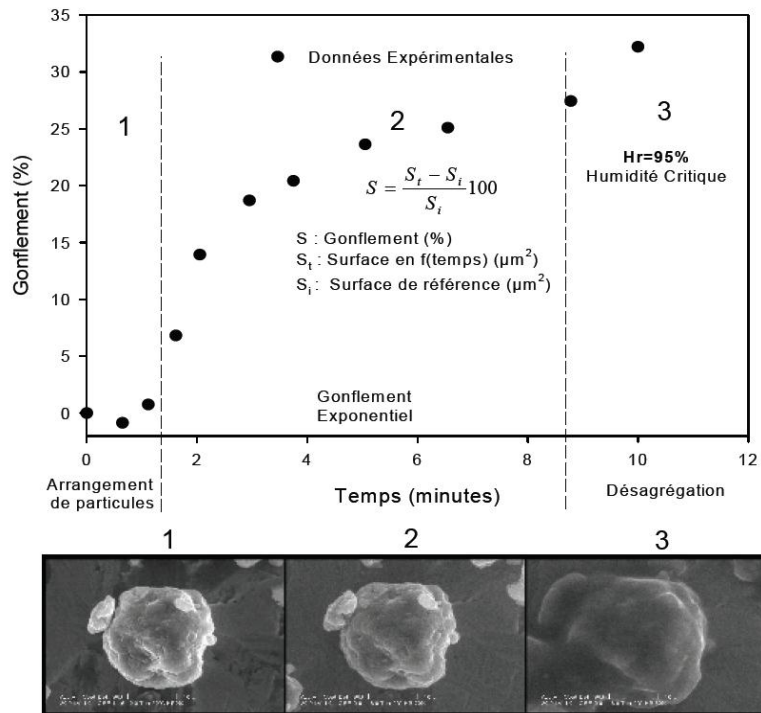


Figure 47 – Etapes de gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80). Identification par analyse digitale d'images ESEM [MontesHernandes2002]

Le gonflement des argiles sous l'influence de l'eau a plusieurs origines qui peuvent être représentées par la Figure 48.

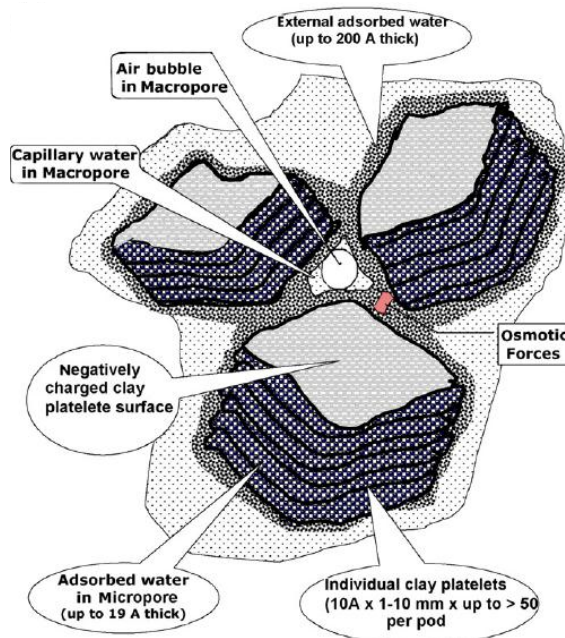


Figure 48 – Représentation schématique de la structure d'un agrégat d'argile [Hueckel2001] [Baker2009]

Une première part du gonflement peut être attribuée à l'adsorption d'eau dans les micropores de l'argile. En surface des grains, l'épaisseur d'eau adsorbée peut être encore plus importante. La formation de ponts capillaires entre les grains d'argile en particulier peut contribuer à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée. L'eau et l'air sous pression emprisonnés dans les macropores entre les grains contribuent aussi fortement à l'augmentation de volume de l'agrégat.

### Phénomène de dessiccation

Le cyclage humidification/séchage dans des matériaux tels que l'argile, le ciment ou le bois entraîne notamment une fracturation du matériau appelé dessiccation (Figure 49).

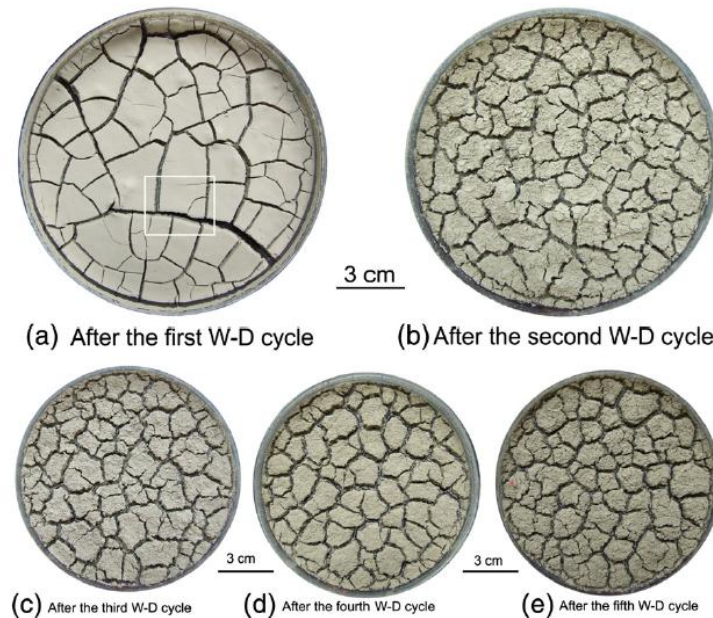


Figure 49 – Observation du phénomène de dessiccation dans une argile pour un nombre croissant de cycles hydratation/séchage (W-D) [Tang2011]

Ce phénomène a été étudié pour les sols en micromécaniques par H.Peron et coll. [Peron2009]. Similairement, J.Y. Delenne [Delenne2002] a réalisé une étude du phénomène de dessiccation dans le bois par la méthode des éléments discrets (cf. Chapitre 6). Pour cela, il a considéré un échantillon circulaire en 2D comprenant des éléments initialement liés par une loi cohésive. Il représente les phénomènes d'hydratation et séchage par un gonflement et respectivement un retrait des éléments et parvient ainsi à obtenir une représentation des efforts et de modéliser l'apparition de fissures (Figure 50).

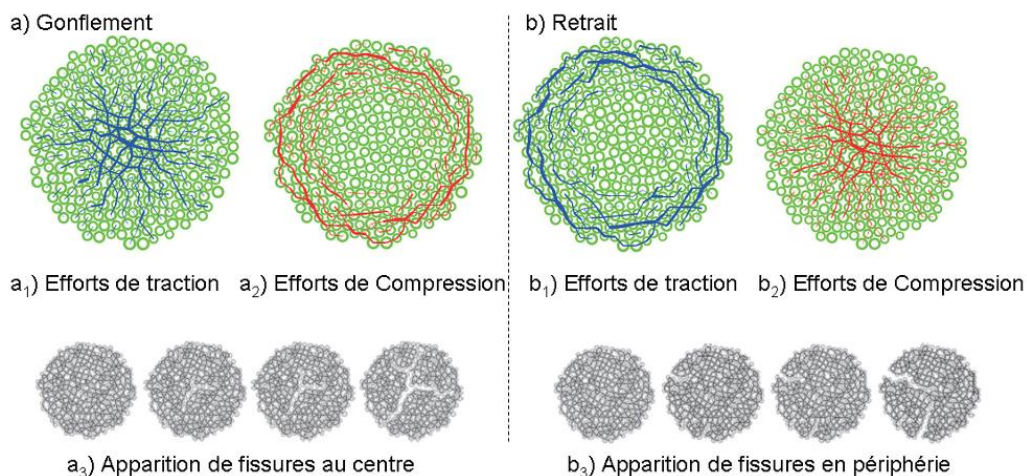


Figure 50 – Efforts de traction (1) et de compression (2) ainsi que apparition des fissures (3) dus au gonflement (a) et au retrait (b) des grains simulant l'hydratation et le séchage dans une tranche de bois [Delenne2002]

Au vu des résultats de J.Y. Delenne [Delenne2002] (Figure 50), le phénomène de dessiccation est causé par la traction entre les grains au centre de l'échantillon lors du gonflement et en périphérie lors



du retrait. Le phénomène de dessiccation fait fortement penser au phénomène de décrépitation dans les hydrures (cf. Chapitre 1 §3.2.a) et semble donc plus adapté à la modélisation d'un grain que d'un ensemble de grains.

### **Modèle thermo-hydro-mécanique**

Afin de représenter de manière macroscopique le comportement mécanique du sol et son évolution liée à l'absorption d'eau, les mécaniciens des sols utilisent des modèles liés à la fois à l'état des contraintes ( $P$ ,  $Q$ ) (cf. Chapitre 5 §1) mais aussi à la température  $T$  et la succion  $s$  dans le sol (Figure 51) [Wu2004]. La succion, ou pression capillaire, représente la différence entre la pression de gaz dans les pores et la pression en eau qui l'entoure. La succion est donc d'autant plus faible que la teneur en eau est importante.

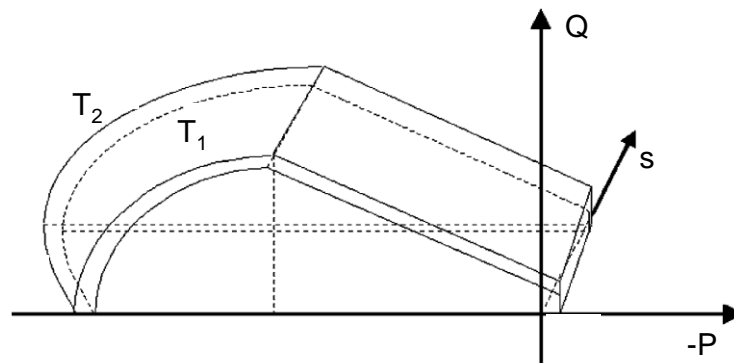


Figure 51 – Modèle de Cap (cf. Chapitre 5) évolué pour la modélisation de sols non-saturés dans un repère  $(-P, Q, s)$  à deux températures  $T_1$  et  $T_2$  [Wu2004]

W. Wu et coll. [Wu2004] ont adapté le modèle de Drücker-Prager Cap (présenté plus loin dans le Chapitre 5 §2.1) en lui ajoutant une évolution liée à la fois à la succion et à la température du sol. Ce principe d'extension du modèle pourrait être utilisé pour les hydrures pour prévoir par exemple une évolution des propriétés avec le taux d'hydruration ou la taille des grains.

### **Bilan des études de gonflement cyclique de matériaux lié à l'eau**

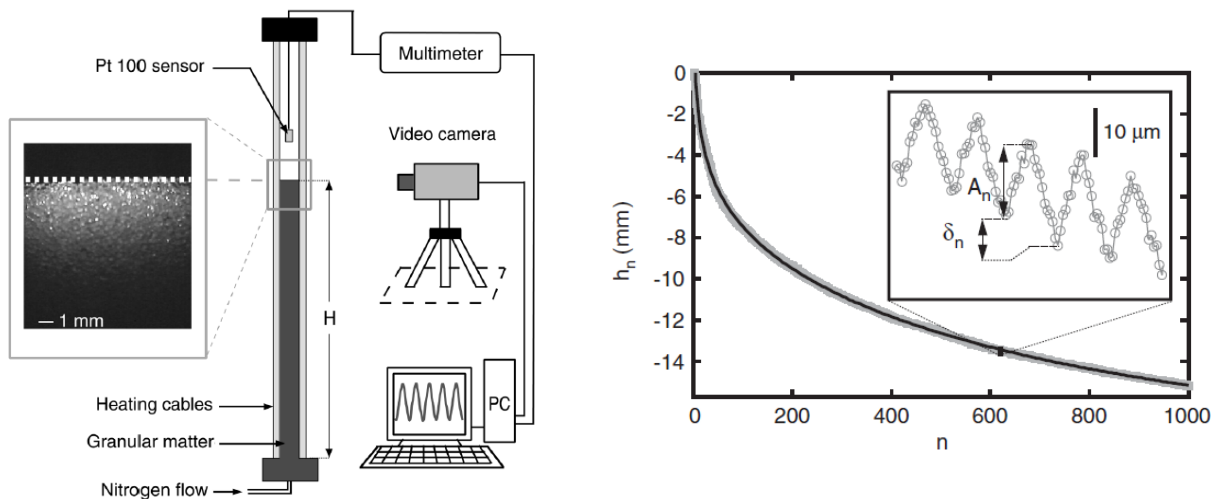
Il y a des similarités entre le gonflement des argiles, du bois et des hydrures (adsorption de l'eau dans les micropores et en surface des grains, gonflement important de certaines argiles, caractère cyclique du gonflement, phénomène de dessiccation) mais aussi des différences dans les mécanismes à l'origine de cette expansion (pas d'insertion d'atomes en position interstitielle, effet capillaire de l'eau, succion). Il n'est donc pas possible d'adopter directement des lois d'évolutions issues des sols. Néanmoins, il peut s'avérer intéressant, voire indispensable, d'adopter, pour les hydrures, des modèles de comportement macroscopique élastoplastiques et de les faire évoluer en fonction de la température, du taux de chargement voire taille de grain et de représenter ainsi le comportement de l'hydrure et son vieillissement. A une échelle plus microscopique, la modélisation de la fracturation d'un grain pourrait être réalisée par la méthode des éléments discrets.

## **4.3. Etude de l'impact de la dilatation thermiques de granulaires**

Le gonflement des grains d'hydrures peut trouver une analogie avec une dilatation d'origine thermique. L'amplitude des variations de volume de matériau d'origine thermique est toutefois bien moindre mais certains phénomènes de réarrangement cyclique peuvent être observés (Figure 52).

**T. Divoux et coll. [Divoux2008]**

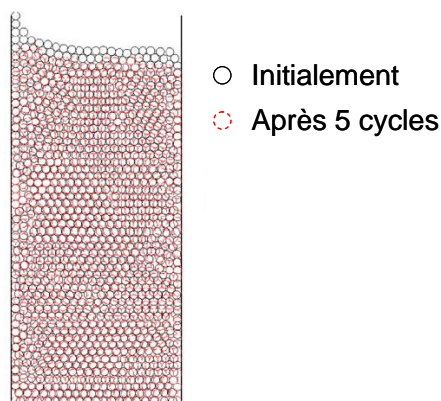
T. Divoux et coll. [Divoux2008] ont disposés des grains dans une colonne de verre assez haute pour accentuer l'effet des variations de volume (Figure 52 – gauche). Initialement, l'empilement est assez lâche, mais les variations de température d'amplitude  $\Delta T = 10.8^\circ\text{C}$  engendrent un tassement progressif de l'empilement (Figure 52 – droite).



**Figure 52 – Mesure des variations de hauteur d'une colonne de billes de verre sous l'effet de la dilatation thermique : Dispositif expérimental (gauche) et évolution résultante de la hauteur en fonction du nombre de cycles (droite) [Divoux2008]**

Signalons que dans ce cas, à la fois le conteneur et les grains voient leur volume changer. En théorie le gonflement étant homothétique, il ne devrait pas y avoir de mouvement de particules. Les mouvements sont donc dus à une différence de dilatation spatiale entre les billes ou les billes et leur conteneur.

**V. Dreissigacker et coll. [Dreissigacker2010]**



**Figure 53 – Réarrangement 2D simulé de disques après 5 cycles thermiques [Dreissigacker2010]**

V. Dreissigacker et coll. [Dreissigacker2010] ont trouvé par modélisation par éléments discrets (MED cf. Chapitre 6) un résultat similaire à T. Divoux et coll. (Figure 53). Néanmoins dans ce cas seules les particules gonflent et dégonflent de manière cyclique. V. Dreissigacker et coll. ont représenté en 2D un ensemble de disques disposés dans un récipient par gravité et soumis à un cyclage thermique. Il en résulte un tassement de l'empilement d'éléments.

**P.G. de Gennes [DeGennes1999]**

P.G. de Gennes [DeGennes1999] a modélisé de manière analytique le gonflement de silos de grains sous l'effet de la chaleur. Il utilise pour cela la méthode des tranches sur l'ensemble des grains contenus dans le silo (Figure 54).

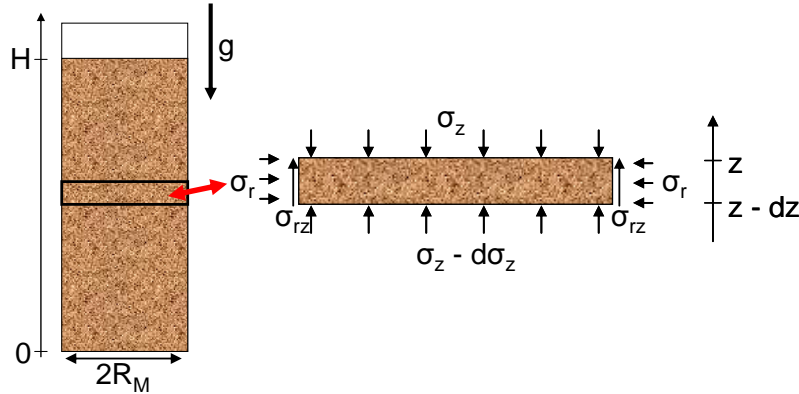


Figure 54 – Méthode des tranches appliquée à un silo sous son propre poids

Dans la méthode des tranches, l'équilibre des forces est déterminé à un instant donné dans des tranches fictives d'épaisseur  $dz$ . Sur chaque tranche il est fait l'hypothèse que la contrainte axiale ne varie pas selon le rayon et que les contraintes sont homogènes dans la tranche.

Avant la variation de température, seule s'exerce sur l'empilement de grain l'action du poids et les efforts résultants (frottement  $\sigma_{rz}$ , effort radial sur la matrice  $\sigma_r$ ). La contrainte axiale  $\sigma_z^a$  adopte donc un profil de Janssen [Janssen1895] :

$$\sigma_z^a = \rho_p \cdot g \cdot \lambda \cdot (1 - e^{-(z-H)/\lambda}) \quad (18)$$

Dans l'équation (18),  $\rho_p$  est la masse volumique de la poudre,  $H$  la hauteur de poudre,  $g$  la gravité et  $\lambda$  :

$$\lambda = \frac{\mu_{p/o} \cdot R_M}{2 \cdot \beta_T} \quad (19)$$

Avec  $R_M$  le rayon du silo,  $\mu_{p/o}$  le coefficient de frottement poudre/silo et  $\beta_T$  le coefficient de transmission des contraintes (ratio des contraintes axiales sur les contraintes radiales, cf. Chapitre 5 §1.2.c).

Dans son étude analytique, P.G. de Gennes [DeGennes1999] considère le cas où les grains ont un coefficient de dilatation bien plus important que le silo. Lorsque la température augmente, les grains gonflent. Juste après le saut de température, les grains n'ont pas encore pu bouger. A l'état des contraintes traduit par (18) s'ajoute une augmentation du champ de pression axial [DeGennes1999] :

$$\sigma_z^b = \sigma_z^a + E \cdot \alpha_\theta \cdot \Delta T \quad (20)$$

Où  $E$  est le module de Young des grains,  $\Delta T$  la variation de température et  $\alpha_\theta$  le coefficient de dilatation thermique. A l'équilibre, les grains ont pu se mouvoir verticalement vers le haut, d'où une inversion du sens de la contrainte liée au frottement  $\sigma_{rz}$ . Radialement, la paroi du silo empêche le déplacement des grains. En considérant le comportement des grains comme élastique, il est possible d'estimer les contraintes radiales sur le réservoir [DeGennes1999] :

$$\sigma_z^c = (\rho \cdot g \cdot \lambda + E \cdot \alpha_\theta \cdot \Delta T) \cdot (e^{(H-z)/\lambda} - 1) \quad (21)$$

P.G. de Gennes estime qu'une portion du profil de contrainte axiale suivant la hauteur de poudre répond à la loi (21) (AB en Figure 55) alors qu'une portion de la poudre n'a pas bougé sous l'effet de la température et répond toujours à la loi (20) (BC en Figure 55).

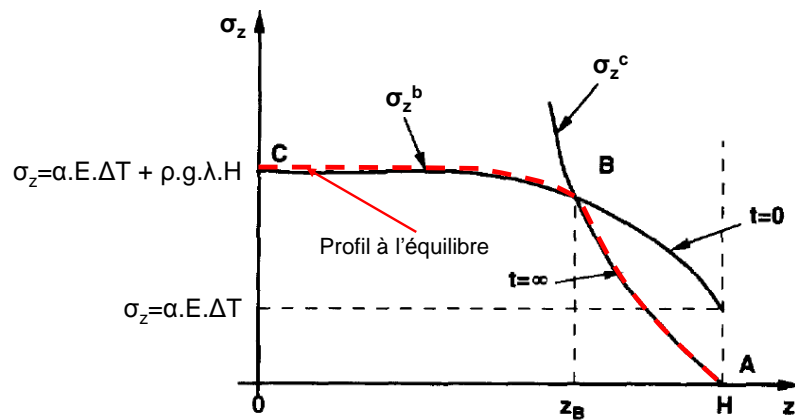


Figure 55 – Profils de contrainte axiale après un saut positif de température [DeGennes1999]

Il est important de noter que le point de transition B dans les contraintes à l'équilibre entre le profil (20) et le profil (21) correspond à une abscisse  $z_B$  telle que  $H - z_B \sim \lambda$ .

L'étude de P.G. de Gennes est intéressante car elle correspond à une situation similaire à celle d'un hydrure dans une cellule de poudre verticale. Malgré tout, la seule prise en compte des déformations élastiques semble limitant. Il est d'autre part curieux que l'effort dû au gonflement soit lié au module de Young des grains et pas celui de la poudre. Il est en effet expérimenté en compression des poudres que le comportement élastique d'une poudre évolue en fonction de sa densité (cf. Chapitre 4 §1.2.e). Une étude similaire pourrait néanmoins permettre de déterminer les contraintes dans l'hydrure lors du gonflement de la poudre.

### **C.A. Schuh et coll. [Shuh2002]**

Les observations faites dans le cas du cyclage thermique peuvent donc s'avérer similaires au cyclage en hydrogène. Cependant, l'amplitude de variation de volume est généralement moindre pour la dilatation thermique et le phénomène de décrépitation n'a pas nécessairement lieu sous l'effet de la température. Malgré tout, par simple effet de cyclage thermique, il est observé qu'un réarrangement des particules peut avoir lieu (Figure 53). D'autre part, la densification des poudres sous l'effet d'un cyclage thermique suppose des efforts appliqués bien moindres que pour une compression en matrice par exemple (Figure 56), ce qui peut être dû au développement de contraintes induites par le gonflement.

C.A. Schuh et coll. [Shuh2002] ont comprimé en matrice une poudre de zinc à 300 et 350°C avec une contrainte assez faible de 3.6 MPa. La densification qui en résulte n'est pas très importante étant donné la faible contrainte (densité relative de l'ordre de 0.7). Elle est par contre beaucoup plus importante (densité relative de l'ordre de 0.9) si, suivant les mêmes conditions de contrainte, la poudre subit des cycles de dilatation thermique (Figure 56). En redescendant de 200°C cycliquement, la poudre parvient à se densifier beaucoup plus. Ce cyclage semble créer de la mobilité qui améliore le réarrangement des particules.

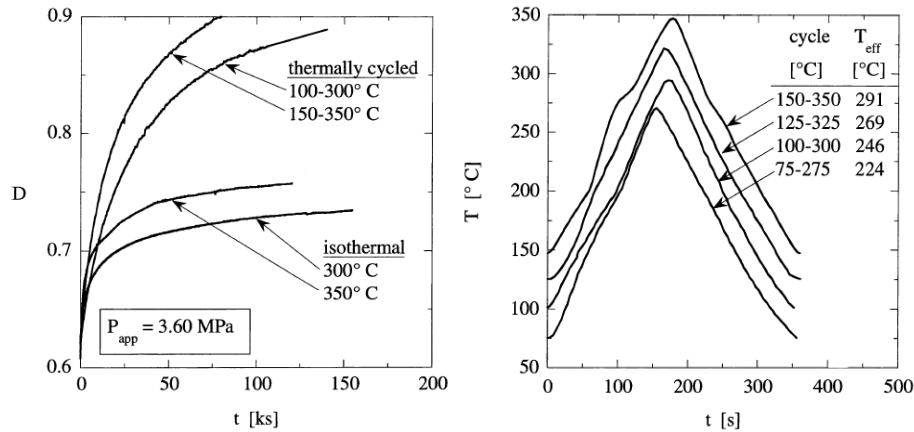


Figure 56 – Densification comparative d'une poudre en matrice (gauche) sous l'effet d'un effort de 3.6 MPa isotherme ou subissant un cyclage thermique (donné à droite) [Shuh2002]

**S. Flueckiger et coll. [Flueckiger2011]**

Les réservoirs de chaleur utilisés en combinaison avec les centrales solaires thermodynamiques utilisent des roches comme stockage de chaleur (Figure 57). Ils ont un fonctionnement cyclique en température lié en particulier aux variations d'énergie solaire réceptionnée. Des variations de contraintes et ou déformation du conteneur sont aussi observées. Mais dans le cas de ces stockages de chaleur, ce n'est pas directement la dilatation des grains qui entraîne l'augmentation de contrainte. Lors de l'augmentation de température, le réservoir (en acier) dilate plus que les roches et son diamètre intérieur grandit et adopte une forme de barrique. Les rochers chutent dans l'espace laissé vacant et empêchent le repositionnement du réservoir dans son état initial lors du refroidissement à l'intérieur, ce qui entraîne une augmentation de contraintes [Flueckiger2011].

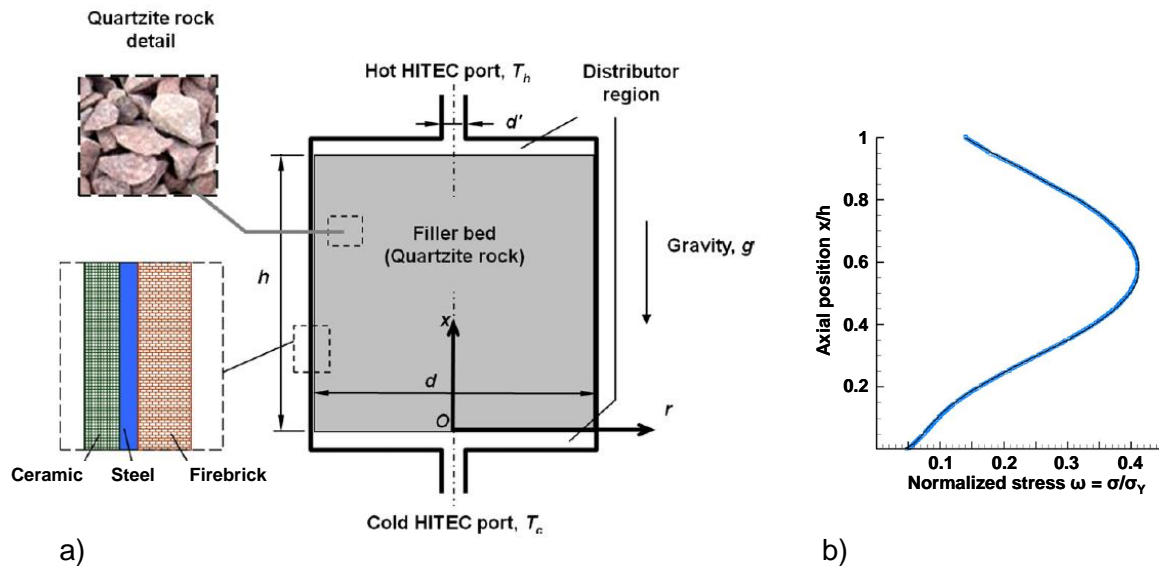


Figure 57 – Présentation d'un réservoir simulé contenant des pierres de quartz utilisé pour stocker la chaleur dans les centrales solaires thermodynamiques (a) et répartition de contraintes sur la hauteur lors du refroidissement du réservoir (b) [Flueckiger2011]

Il s'agit donc d'une problématique un peu différente dans le cas de ces réservoirs de chaleur. Mais le même phénomène peut apparaître sous l'effet de la pression d'hydrogène pour les hydrures. En effet, si la paroi est fine et que la pression d'hydrogène est importante par rapport à la pression extérieure ( $P_{atm}$ ), une déformation de la paroi peut apparaître et causer un phénomène similaire (Figure 58).

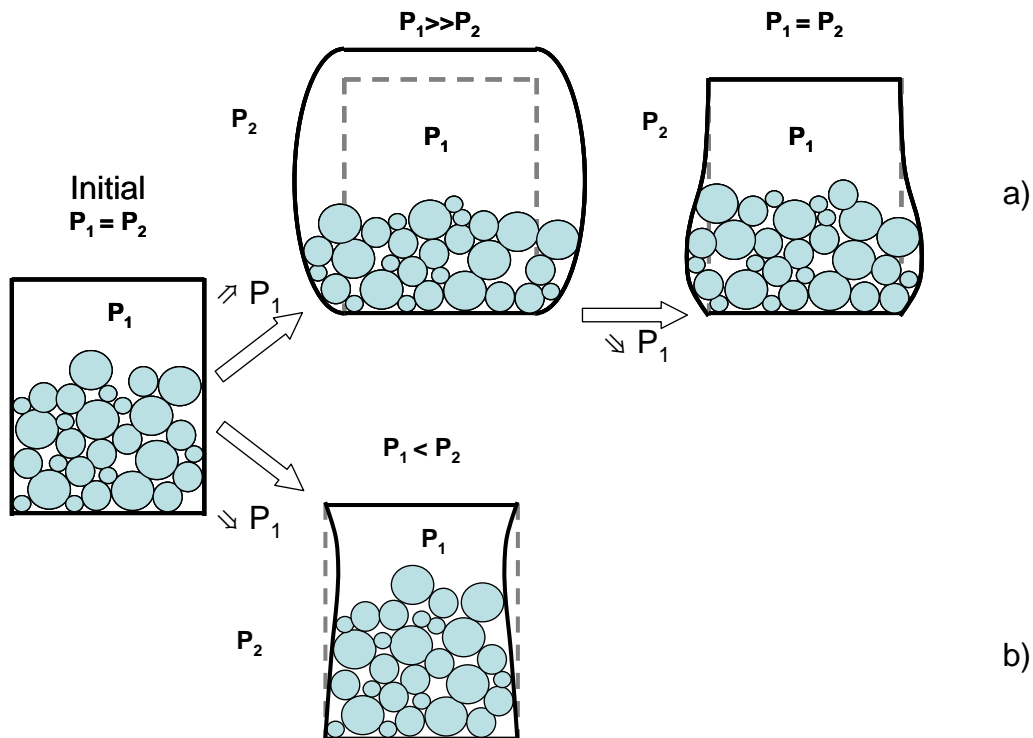


Figure 58 – Présentation schématique d'un phénomène de réarrangement de la poudre dû à l'effet sur la paroi de la pression de gaz (a) et du vide dans l'enceinte (b) et pouvant parasiter les mesures de déformation induites par le gonflement de l'hydrure

Une part des contraintes et déformations mesurées dans la bibliographie (cf. Chapitre 1 § 3.2.b) pourrait être liée à cela si les cellules instrumentales sont de fine épaisseur et que l'écart entre la pression à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule est suffisamment important pour provoquer une déformation de la paroi. Dans la bibliographie (cf. Chapitre 1 § 3.2.b), la plupart des mesures sur les hydrures ont été réalisées avec du  $\text{LaNi}_5$  ou ses voisins. La pression d'équilibre étant voisine de 1 bar, il semble peu probable que la pression d'hydrogène ait pu provoquer le phénomène observé en Figure 58-a). Le cyclage avec désorption au vide peut cependant amener une déformation parasite à la désorption (Figure 58-b). Mais ce phénomène est négligeable face à l'importance du gonflement des hydrures.

### **Bilan sur les études thermiques**

Les études thermiques ne sont pas toutes transposables par analogie au comportement de l'hydrure, suivant que la déformation d'origine thermique est plus importante pour le conteneur [Fluckiger2011] ou les grains [DeGennes1999] [Divoux2008] [Dreissigacker2010] [Shuh2002]. Ces dernières études montrent que la poudre peut densifier fortement sous l'effet d'un cyclage thermique sans application d'efforts supplémentaires [Divoux2008] [Dreissigacker2010] [Shuh2002] et que parallèlement le gonflement des grains peut entraîner une forte augmentation des contraintes dans l'empilement. Un cyclage en hydrogène pourrait potentiellement induire un comportement similaire, ce qui, en plus de la décrépitation, peut expliquer l'augmentation des contraintes dans le bas du réservoir à cause de la densification de la poudre au fond de la cellule comme l'on suppose X.Hu et coll. [Hu2011].

## **5. Bilan de l'étude bibliographique**

Les différentes études sur la fragmentation de l'hydrure au cours du cyclage (cf. Chapitre 1 §3.2.a) ainsi que sur l'évolution des contraintes sur les parois du conteneur (cf. Chapitre 1 §3.2.b) soulignent quelques aspects importants :

au cours du cyclage le phénomène de décrépitation entraîne une augmentation de la part des grains de petite taille qui sont principalement localisés dans le fond du réservoir  
parallèlement il y a une augmentation de la contrainte en bas des conteneurs, principalement des réservoirs verticaux

l'adoption de réservoirs à élanement horizontal ne permet pas de diminuer de manière significative les contraintes liées au gonflement, si un espace de dilatation suffisant n'est pas aménagé

plus les conteneurs sont pleins (hauteur de colonne de poudre) et/ou plus la poudre est dense (fraction volumique), plus les contraintes sont importantes

l'augmentation de la part de petits grains dans le fond du réservoir pourrait être provoqué par le mécanisme de ségrégation et/ou à des contraintes plus importantes localisées en bas qui contribuent à briser les grains. Cela entraîne une plus forte compacité de la poudre dans le bas du réservoir

le découpage du réservoir en cellules dans lesquelles sont prévus des espaces de dilatation permet, outre le fait de pouvoir améliorer la thermique (les parois des cellules servent d'ailettes conductrices de chaleur), de réduire les déformations induites par le gonflement de l'hydrure.

L'augmentation de la densité de la poudre permettrait de faciliter les échanges thermiques en augmentant le contact entre les grains. Mais cela entraînerait des contraintes et déformations inacceptables pour le réservoir (plastification du réservoir ou de l'échangeur). On ne saurait tolérer des déformations plastiques dans une enceinte tenant la pression d'hydrogène. Généralement, on préférera que l'hydrure ne soit pas directement en contact avec cette paroi tenant la pression d'hydrogène. Si toutefois cette disposition constructive est choisie ou si l'on veut tout simplement préserver l'intégrité du conteneur qui contient l'hydrure (des cases d'un échangeur de chaleur par exemple), il faut donc maîtriser le phénomène d'apparition des contraintes, ce qui est l'objet de cette thèse. Afin de pouvoir maîtriser le phénomène, sa modélisation est importante mais a été très peu réalisée pour le moment. En particulier, aucun modèle à caractère prédictif n'a été utilisé et/ou développé.

Une recherche a été réalisée dans d'autres domaines faisant face à un gonflement de matériaux granulaires. En particulier ont été exposés les études sur les argiles sous l'influence de l'eau, sur les pastilles de combustible nucléaire sous l'influence de l'irradiation et les granulaires sous l'influence d'une variation cyclique de température. Parmi ces différents phénomènes, la dilatation thermique est celle qui semble être la plus analogue au comportement des hydrures, à condition que la dilatation des grains soit supérieure à celle du conteneur.

A partir des différentes publications exposées sur les hydrures et dans d'autres domaines, trois pistes de modélisation sont à envisager, à savoir la modélisation analytique par la méthode des tranches, la mécanique des milieux continus avec une résolution par les éléments finis ainsi que la modélisation par éléments discrets.

Les deux dernières voies vont être développées (à divers niveaux) dans la suite de ce manuscrit, après une étude et une caractérisation expérimentale d'une poudre hydrure d'application. Le principe consiste à analyser le phénomène de gonflement cyclique des hydrures, décrire le comportement mécanique de la poudre afin de pouvoir modéliser son comportement.

# Chapitre 2 : Matériau de l'étude et dispositifs expérimentaux

<b>1. Le matériau étudié .....</b>	<b>73</b>
1.1. La phase Zr-Ni.....	73
1.2. Evolution de la phase Ti-Cr-V au cours du cyclage .....	74
1.3. Lot de matériau .....	76
1.4. Propriétés PCT du matériau.....	77
1.5. Prise en compte du gonflement de la maille cristalline .....	79
<b>2. Outils expérimentaux sous air ou en atmosphère neutre.....</b>	<b>81</b>
2.1. MATRHYX : dispositif de compression en matrice à de faibles efforts .....	81
2.2. DHYSCO : détermination des angles d'avalanche et de repos lors de l'écoulement de l'hydrure .....	83
2.3. CUBHY : Détermination du comportement de l'hydrure dans une cellule cubique sous chargement cyclique par compression latérale.....	87
<b>3. COMEDHY, outil de caractérisation du gonflement et dégonflement de l'hydrure en cellule instrumentée lors du cyclage.....</b>	<b>89</b>
<b>4. BHYCYCLE, outil de caractérisation bi-axial pour les hydrures .....</b>	<b>91</b>



Le comportement mécanique des poudres hydrures, et son évolution au cours du cyclage, a été très peu étudié jusqu'à présent. Les études existantes sur le sujet abordent majoritairement les contraintes induites sur les parois de réservoirs expérimentaux mais aussi l'évolution granulométrique ou le comportement des particules à l'écoulement (cf. Chapitre 1 §3). Le développement d'outils prédictifs permettant à terme de comprendre le comportement de l'hydrure et d'optimiser la conception mécanique de réservoirs suppose d'aller beaucoup plus loin dans l'étude de ces matériaux. Il faut notamment s'intéresser à la compressibilité de la poudre, son gonflement sous l'influence d'hydrogène relativement à celui des grains, et l'évolution au cours du cyclage de l'ensemble de ces paramètres.

Pour permettre de déterminer ces comportements, plusieurs dispositifs expérimentaux ont été utilisés ou conçus. Les principales expériences ainsi que leur localisation géographique (le LTH au CEA Grenoble ou le laboratoire 3SR sur le campus universitaire de Grenoble) sont indiqués en Figure 59.

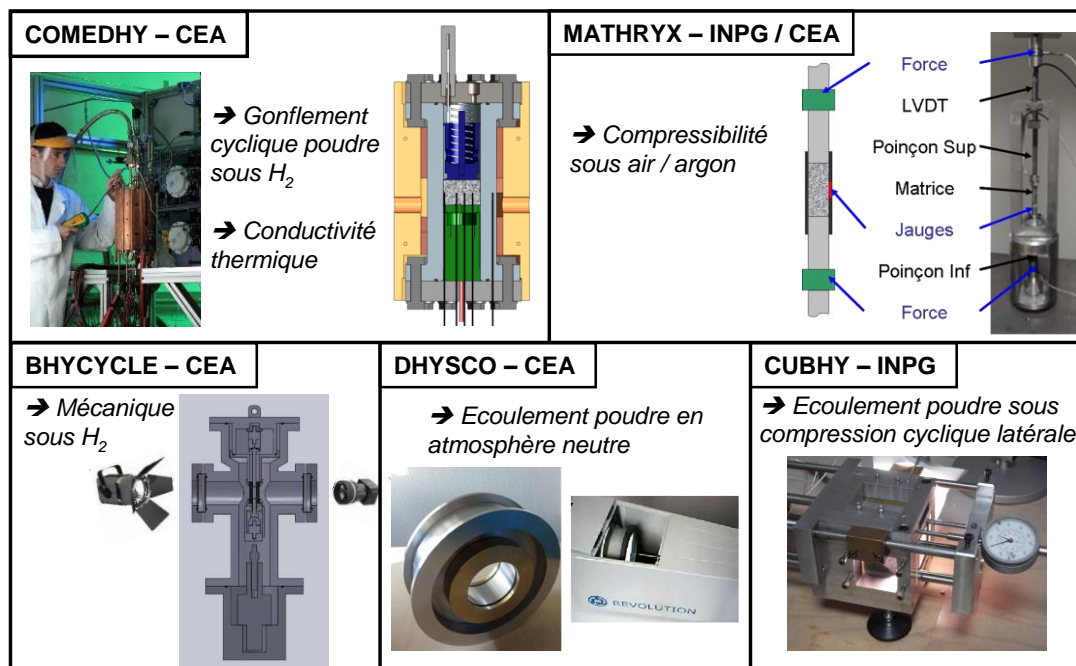


Figure 59 – Principaux dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude mécanique des hydrures

Des appareils commerciaux PCT-Pro2000 Setaram et Granulomètre Malvern ont aussi été utilisés respectivement pour la détermination des propriétés d'absorption de l'hydrure (PCT et cinétique du matériau) et de sa granulométrie. L'ensemble des essais a été réalisé sur un alliage BCC Ti-Cr-V issue d'un brevet déposé par l'institut Néel au CNRS [Charbonnier2006a] [Charbonnier2006b] et produit par la société McPhy Energy, tous deux partenaires du projet MODERNHY-T.

Les principales caractéristiques du lot de matériau utilisé ainsi que les moyens expérimentaux utilisés pour cette thèse sont présentés dans ce chapitre. Une attention particulière sera accordée à la manipe COMEDHY qui permet de mesurer le comportement d'un hydrure dans une cellule cylindrique et à BHY-CYCLE étant donné sa conception originale réalisée au cours de la thèse.

## 1. Le matériau étudié

Le matériau utilisé dans le cadre de cette étude est un composé majoritairement intermétallique BCC de formule Ti-Cr-V + Zr-Ni [Miraglia2007] [Miraglia2012] [Charbonnier2006b]. La masse volumique du matériau est, compte-tenu des proportions et des masses volumiques de chacun des éléments, de  $6.17 \text{ g/cm}^3$ . Il est livré par le fournisseur en ayant préalablement subi 5 cycles d'absorption et désorption d'hydrogène.

### 1.1. La phase Zr-Ni

Les alliages ternaires Ti-Cr-V ont une faible réactivité et une mauvaise cinétique de réaction vis-à-vis de l'hydrogène. Le zirconium est très réactif vis-à-vis de l'hydrogène et le nickel est un bon catalyseur d'hydruration. L'ajout de Zr-Ni dans la phase intergranulaire permet ainsi de faciliter la diffusion de l'hydrogène dans le matériau et la réaction avec le composé Ti-Cr-V [Charbonnier2006a] [Charbonnier2006b]. Le phénomène de décrépitation, fracturation des grains lors du cyclage en hydrogène, augmente la surface d'échange entre l'hydrogène et le matériau, ce qui améliore les cinétiques. Il est néanmoins rapporté dans la bibliographie [Kabutomori1995], que les composés Ti-Cr-V sont résistants à la décrépitation, même après de nombreux cycles.

L'idée originale des chercheurs de l'institut Néel au CNRS [Charbonnier2006b] a été de répondre aux deux problématiques concernant l'amélioration de la réactivité et celle des cinétiques par la décrépitation. Lors de la co-fusion des alliages Ti-Cr-V et Zr-Ni, la matrice du matériau est majoritairement de Ti-Cr-V, avec une proportion très faible de Zr ou Ni, alors que le joint de grain est majoritairement composé de Zr-Ni (Figure 60).

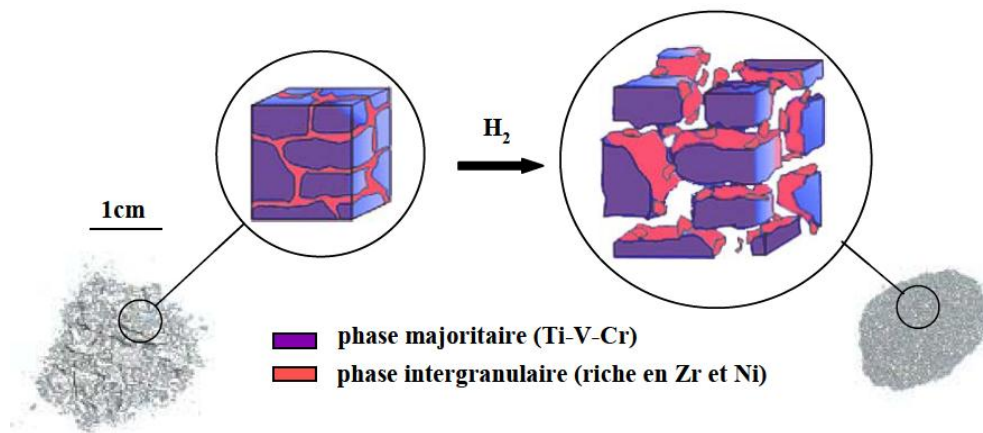


Figure 60 – Représentation schématique de la répartition des phases Zr-Ni et Ti-Cr-V et de la décrépitation qui en découle [Charbonnier2006a]

Lors de l'absorption, les atomes d'hydrogène ayant plus d'affinité avec le zirconium et le nickel vont préférentiellement transiter par la phase intergranulaire Zr-Ni. Ceux-ci vont s'hydrurer, provoquant la fracturation des joints de grains et la décrépitation du matériau. D'autre part, la phase minoritaire  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  se formant entre la matrice et les joints de grains lors de la co-fusion s'avère un très bon catalyseur d'activation [Charbonnier2006a]. La phase Zr-Ni adopte une structure orthorhombique  $\text{Aba}_2$  (groupe d'espace 41) de paramètres de maille ( $a=9.211 \text{ \AA}$ ,  $b=9.156 \text{ \AA}$ ,  $c=12.386 \text{ \AA}$ ) déterminés par M.E. Kirkpatrick et coll. [Kirkpatrick1962]. La masse volumique d'un matériau dense uniquement composé de la phase Zr-Ni est de  $7.78 \text{ g/cm}^3$ . Il est possible de déterminer le volume massique  $v_{\text{ZrNi}}$  de cette phase dans l'hydrure Ti-Cr-V + Zr-Ni. En effet, au Ti-Cr-V initial a été ajouté une proportion  $x=0.08$  en masse de Zr-Ni.

La masse de Zr-Ni peut ainsi être déterminée à partir de la masse totale  $m_{\text{Mat}}$  de matériau

$$m_{\text{ZrNi}} = \frac{x}{1+x} \cdot m_{\text{Mat}} \quad (22)$$

Le volume occupé par la phase Zr-Ni au sein de l'hydrure Ti-Cr-V + Zr-Ni est déterminé par (23) à partir de la masse déterminée en (22) et de la masse volumique  $\rho_{\text{ZrNi}}$  de Zr-Ni.

$$V_{\text{ZrNi}} = m_{\text{Mat}} \cdot \frac{x}{1+x} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{ZrNi}}} = m_{\text{Mat}} \cdot 9.52 \cdot 10^{-3} \quad (23)$$

Zr-Ni peut aussi former un hydrure mais en première approximation son évolution volumique au cours de l'hydruration est négligée. En effet, la plupart des essais en cyclage (cf. Chapitre 3) ont été réalisés autour d'une température d'équilibre allant jusqu'à 30°C. Or, des études de la littérature sur ce matériau montrent (Figure 61) que les transformations de phase s'effectuent à des températures de l'ordre de 400 K (soit plus de 100 K au dessus de la température des températures de régulation). Cet hydrure est stable pour les conditions d'utilisation du Ti-Cr-V lors des essais réalisés pour cette thèse.

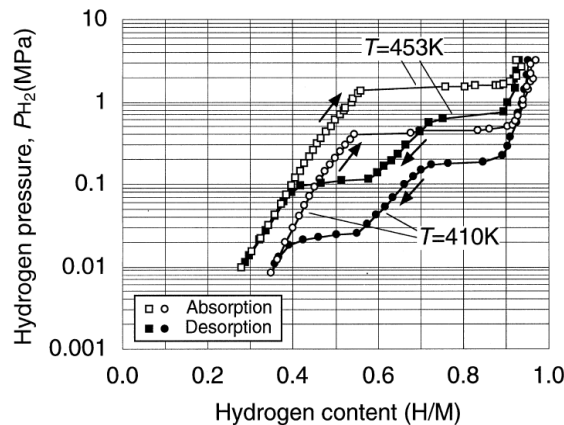


Figure 61 – Courbes PCT des alliages Zr-Ni à 410 et 453 K [Takeshita2000]

Le volume associé à la phase minoritaire de composition Zr-Ni sera ainsi considéré comme constant lors des cycles successifs d'hydruration et déshydruration de l'alliage Ti-Cr-V + Zr-Ni.

## 1.2. Evolution de la phase Ti-Cr-V au cours du cyclage

Pour la plupart des composés intermétalliques, la réaction d'hydruration s'accompagne d'une transformation de phase d'un alliage métallique (M) vers un hydrure métallique (MH<sub>x</sub>). Pour cet alliage Ti-Cr-V, lors de la réaction d'hydruration à 303 K (30°C), deux transformations de phases successives ont lieu. Lors de la première, pour de faibles taux d'hydrogène et à de faibles pressions, la phase métallique (BCC) évolue vers une phase de même structure BCC avec solution solide d'hydrogène ( $\alpha$ -BCC). Puis à plus haute pression (de l'ordre d'un bar à la dizaine de bar dans le cas présent) s'opère une seconde transformation de la phase BCC hydrurée en une phase FCC hydrurée ( $\beta$ -FCC). Par la suite, l'hydruration se poursuit plus difficilement par remplissage des sites interstitiels de la maille FCC pour des pressions encore plus importantes.

Les paramètres descriptifs des différentes mailles cristallines issues de publications et brevets de l'institut Néel [Miraglia2007] [Miraglia2012] [Charbonnier2006a] [Charbonnier2006b] sont résumés dans le Tableau 6. Les volumes des mailles évoluent grandement lors de la transformation de phase. L'évolution du volume de matériau constitutif des grains correspond ainsi au gonflement des mailles cristallines provoqué par l'hydruration. Cependant, les mailles FCC et BCC ne comportent pas le même nombre d'atomes. Pour connaître le gonflement volumique du matériau il n'est donc pas possible de

## Chapitre 2 :

### Matériau de l'étude et dispositifs expérimentaux

comparer directement les tailles de maille. Il est nécessaire de considérer le volume rapporté au nombre d'atomes de chaque maille.




Crystal	BCC	$\alpha$ -BCC	$\beta$ -FCC
Lattice structure	BCC (Im3m)	BCC (Im3m)	FCC (Fm3m)
Lattice representation			
Lattice parameter (Å)	3.03	3.115	4.212
Lattice volume (Å <sup>3</sup> )	27.818	30.226	74.725
Atom / Lattice	2	2	4
Lattice volume / atom (Å <sup>3</sup> /atom)	13.909	15.113	18.681
Volumetric mass (g/cm <sup>3</sup> )	6.04	5.56	4.50

Tableau 6 – Synthèse de données cristallographiques sur Ti-Cr-V issues de la bibliographie [Charlas2012b]

Le rapport des volumes de maille s'écrit :

$$\frac{V_{\text{FCC}}}{V_{\text{BCC}}} = \frac{18.681}{13.909} = 1.343 \quad (24)$$

Le volume du matériau constitutif des grains est ainsi multiplié par 1.343 (24) au cours d'une hydratation entraînant la transformation du matériau en FCC. Cette évolution du volume et de la structure de maille entraîne inévitablement une évolution de la masse volumique des grains.

Il existe cependant des incertitudes relatives à la mesure du vide au sein du dispositif expérimental et au chargement initial du matériau (le matériau a été cyclé cinq fois chez le fournisseur au préalable). Il est donc impossible de garantir que le matériau soit totalement déshydruré initialement. Cet effet a notamment été souligné par H.C.Lin et coll. qui proposent, pour augmenter la capacité réversible au cyclage, de réaliser la désorption à des températures plus élevées [Lin2007]. L'augmentation de la température à la désorption (Figure 62) permet en effet d'augmenter la pression du plateau d'équilibre et facilite ainsi la déshydruration (cf. § 1.4).

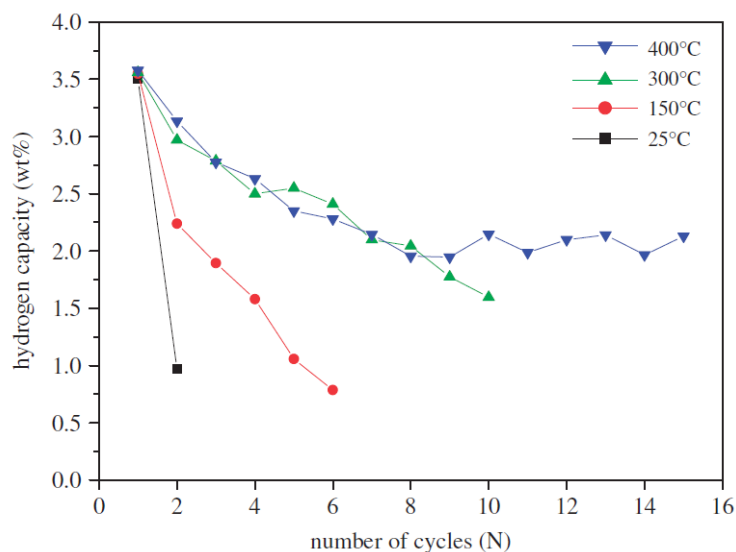


Figure 62 – Capacité d'absorption réversible en cyclage d'un alliage Ti-Cr-V pour des absorptions à 25°C et des désorptions à différentes températures [Lin2007]

S.Miraglia et coll. [Miraglia2007] précisent que la désorption complète du Ti-Cr-V semble avoir lieu pour une température de 178°C.

Sachant que le gonflement du matériau dépend de son taux d'hydruration, l'incertitude sur le remplissage de l'hydrure conduit à une autre incertitude relative à la structure du matériau en début de cyclage (BCC ou  $\alpha$ -BCC). Cette incertitude est souvent négligée, mais elle est importante pour une étude du gonflement car l'évolution de la taille de maille est différente suivant que l'état initial est de structure  $\alpha$ -BCC (23.6%, rapport des volumes  $\beta$ -FCC et  $\alpha$ -BCC cf. Tableau 6) ou qu'il est de structure BCC (34.3%, cf. Tableau 6).

Le volume occupé par la part Ti-Cr-V du matériau, en fonction de la structure de sa phase constituante, est déterminé en fonction de la masse globale de matériau similairement au Zr-Ni (22) grâce aux équations suivantes :

$$V_{\text{BCC}} = m_{\text{Mat}} \cdot \frac{1}{1+x} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{BCC}}} = m_{\text{Mat}} \cdot 0.153 \quad (25)$$

$$V_{\alpha\text{BCC}} = m_{\text{Mat}} \cdot \frac{1}{1+x} \cdot \frac{1}{\rho_{\alpha\text{BCC}}} = m_{\text{Mat}} \cdot 0.166 \quad (26)$$

$$V_{\beta\text{FCC}} = m_{\text{Mat}} \cdot \frac{1}{1+x} \cdot \frac{1}{\rho_{\beta\text{FCC}}} = m_{\text{Mat}} \cdot 0.206 \quad (27)$$

Sur la base de cette analyse structurale et du constat que, pour des applications réelles (industries, transport, ...), la désorption ne sera jamais complète, il a été jugé pertinent d'effectuer le cyclage lors des essais avec une pression de désorption égale à la pression atmosphérique (cf. Chapitre 3). Il est ainsi plus facile de quantifier la quantité d'hydrogène, la pression et la température en fin de désorption et de les comparer ensuite aux mesures PCT.

### 1.3. Lot de matériau

L'objectif de cette étude n'était pas de déterminer le comportement mécanique d'un matériau lors des premières hydrurations et déshydrations mais lors de phases de cyclage ultérieures. L'activation du matériau (première hydruration du métal) en particulier n'est pas abordée au sein de la campagne de mesure.

Suite à l'élaboration de l'alliage par McPhy Energy, le lot matériau a subi cinq cycles d'hydruration chez le fournisseur avant d'être utilisé pour les essais. Il a donc décrépité et se présente initialement sous la forme d'un milieu granulaire très facetté et fissuré de granulométrie moyenne d'environ 190  $\mu\text{m}$  (Figure 63).

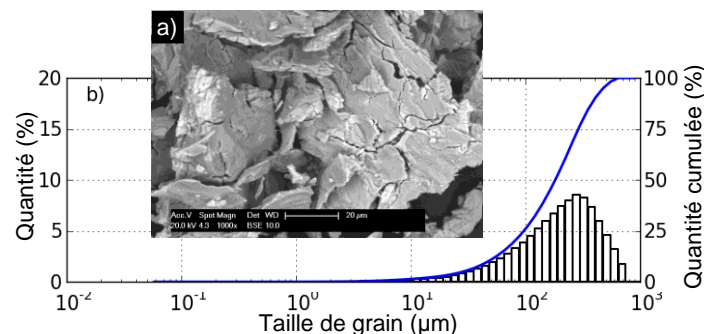


Figure 63 – Observation de la morphologie au MEB x1000 (a) et granulométrie (b) du lot de poudre initial [Charlas2012b]

Il est à noter que le matériau étant déjà cyclé, il est initialement partiellement hydruré. Cet aspect a été plus particulièrement pris en compte pour les essais en présence d'hydrogène lors de la détermination de l'état initial. Les essais réalisés à l'air ont quant à eux nécessité la passivation préalable, c'est-à-dire une mise à l'air progressive et contrôlée.

A partir de ce lot initial, un cyclage a été réalisé par McPhy Energy avec deux prélèvements majeurs de 200g chacun à 250 et 500 cycles. Chaque cycle a été réalisé par un remplissage de 30 minutes à 15 bars suivi d'1h30 de vidange sous vide primaire dynamique (cf. Chapitre 4).

#### 1.4. Propriétés PCT du matériau

La quantité d'hydrogène absorbée par l'hydrure est directement fonction des conditions thermodynamiques au sein du réservoir. Cette dépendance est classiquement étudiée par le tracé des courbes PCT (Pression-Composition-Température cf. Chapitre 1 §2.2). Sur ces courbes sont présentées l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la composition à température constante. La Figure 64 présente les courbes PCT obtenues à 291 K (18°C) et 303 K (30°C) pour l'hydrure Ti-Cr-V + Zr-Ni à l'aide de l'appareil PCT-Pro2000 par un cyclage de pression entre 0 et 40 bar après un pompage au vide initial du matériau à 120°C pendant 10h.

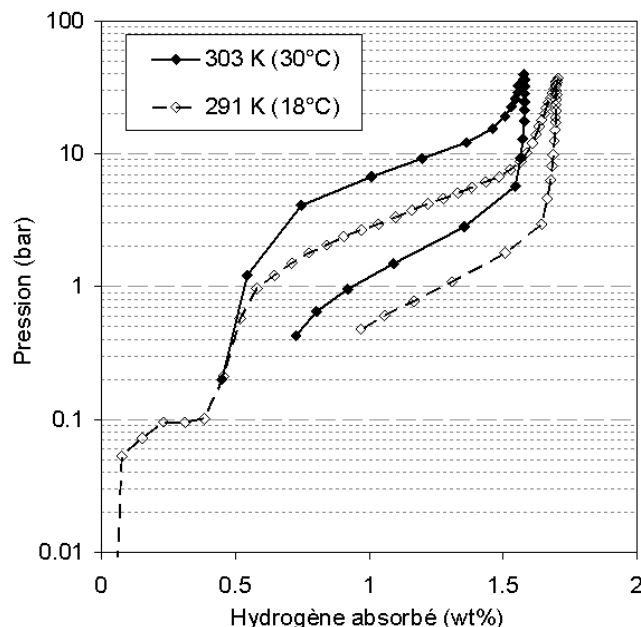


Figure 64 – Mesures PCT de l'alliage Ti-Cr-V + Zr-Ni à 291K (18°C) et 303K (30°C)

Sur les mesures à 18°C (Figure 64), un premier plateau peut être observé. Il n'est pas observé à 30°C car l'absorption n'a pas été suffisamment discrétisée. Il pourrait correspondre à la formation d'une phase BCC vers  $\alpha$ BCC. Le second plateau de transformation de phase (entre  $\alpha$ BCC à  $\beta$ FCC) est très pentu pour ces deux températures et présente une hystérèse très importante. A 303K, le plateau est à plus haute pression et la capacité de stockage en fin de plateau est légèrement réduite de 1.5 wt% à 1.45 wt%. Cette observation n'est pas surprenante sachant que les hydrures absorbent mieux à basse température et désorbent plus facilement à haute température, ce qui oriente d'ailleurs les applications industrielles vers un fonctionnement à deux températures [LefebvreJoud2010]. Pour les deux isothermes, la teneur en hydrogène continue à augmenter jusqu'à 1.6 wt% à 303 K et jusqu'à 1.7 wt% à 291 K. Ceci indique que la maille peut encore absorber un peu d'hydrogène (plus difficilement) après la transformation de phase.

La quantité d'hydrogène absorbée (wt%) mesurée ici est plus faible que celle rapportée dans la bibliographie sur Ti-Cr-V (3.5 wt% [Charbonnier2006a] [Miraglia2007] en Figure 65) ainsi que pour d'autres hydrures à base de Ti-Cr-V [Kumar2011] [Kuriwa2010] [Okada2002] [Cho1999]. Il faut néanmoins noter que le matériau a déjà été cyclé cinq fois. Il est donc probablement encore chargé en hydrogène. Le pompage au vide réalisé à 120°C lors du cycle 6 n'est pas suffisant pour garantir la désorption complète du matériau (cf. 1.2). Ceci suppose donc un décalage probable de l'origine de la mesure (Figure 65).

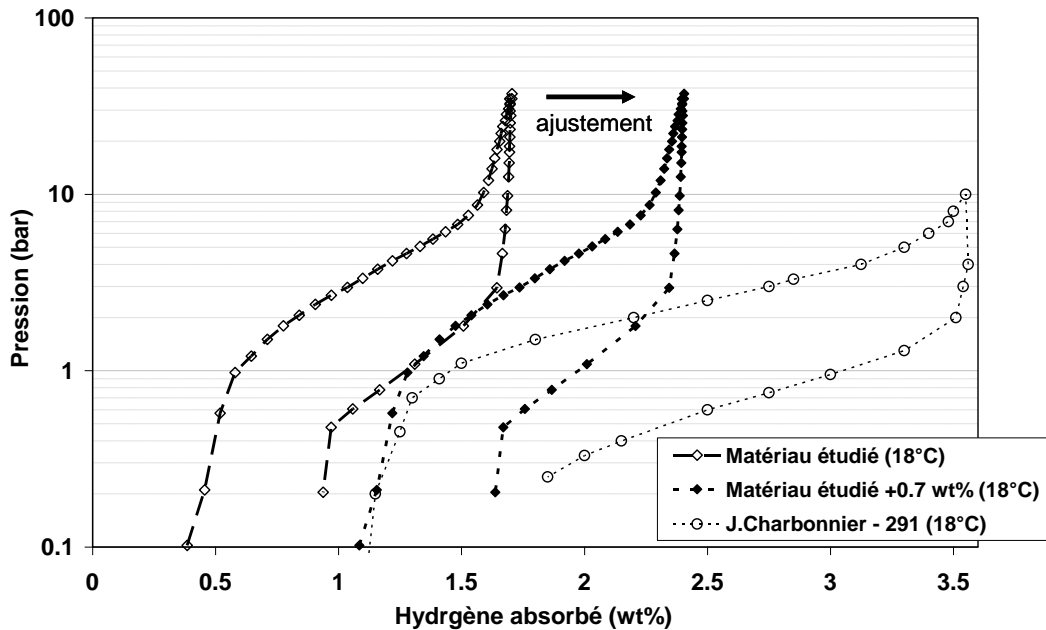


Figure 65 – Comparaison des courbes PCT à 18°C (291K) du Ti-Cr-V + Zr-Ni mesurée et en intégrant un décalage de l'origine pour correspondre à la mesure réalisée par Jean Charbonnier [Charbonnier2006a] sur Ti-Cr-V

La mise en correspondance de l'hydruration initiale des seconds plateaux (Figure 65) ne permet cependant pas de les superposer. La capacité réversible du matériau est grandement réduite par rapport au Ti-Cr-V. Ceci peut être expliqué par la présence assez importante (8wt%) de Zr-Ni qui améliore l'activation et les cinétiques mais réduit la capacité d'absorption. Une fois hydrurée, la phase intergranulaire, composée essentiellement de Zr-Ni, désorbe en effet plus difficilement compte-tenu des propriétés thermodynamiques du Zr-Ni [Takeshita2000] et peut dans certains cas, suivant les conditions de cyclage, être considérée comme inerte vis-à-vis de l'hydrogène. D'autre part, les éléments qui la composent, zirconium et nickel, sont plus lourds que ceux de la phase majoritaire, titane, chrome et vanadium. Il ne suffit cependant pas de considérer la phase Zr-Ni comme inerte pour retrouver la courbe initiale. Ceci se vérifie par l'influence de l'ajout de Zr-Ni rapportée par J. Charbonnier [Charbonnier2006a]. Il compare un matériau voisin  $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$  sans élément d'ajout et avec 4% en masse de Zr-Ni (Figure 66).

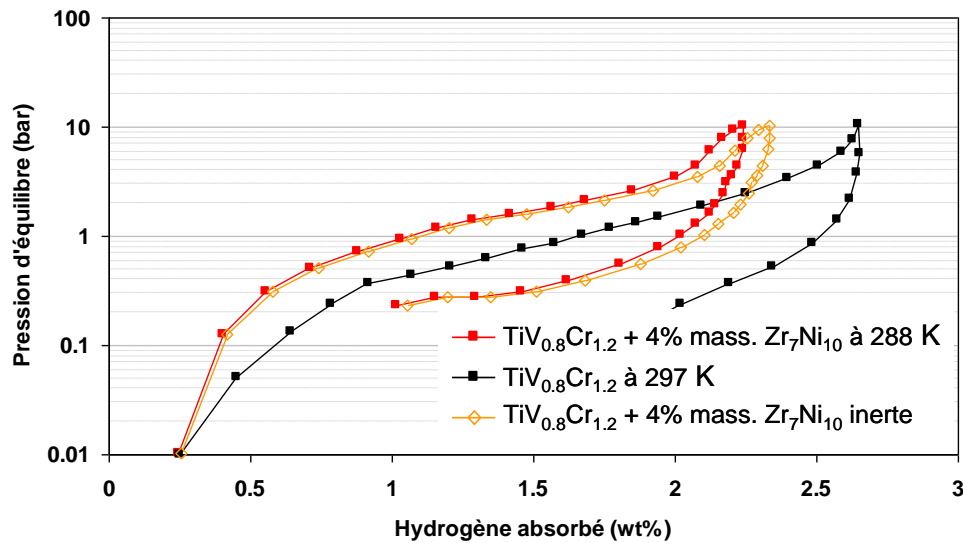


Figure 66 – Comparaison des mesures PCT sur l'alliage  $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$  sans élément d'ajout (à 297 K) et co-fondu avec 4% massique Zr-Ni (à 288K) [Charbonnier2006a] ainsi que courbe de l'alliage co-fondu en considérant le Zr-Ni comme inerte vis-à-vis de l'hydrogène

La cofusion de l'alliage Ti-Cr-V induit plusieurs changements notables (Figure 66). Avant de les comparer, il est important de prendre en compte que ces deux mesures ont été réalisées à des températures différentes. En l'occurrence, l'alliage cofondu est testé à une température plus basse (288 K contre 297 K pour  $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$  sans élément d'ajout). Malgré cela, la pression d'équilibre est légèrement supérieure. L'hydrure formé par la cofusion est donc plus instable, ce qui explique en partie que la réduction de la capacité d'absorption maximale soit particulièrement notable. Aux courbes de Jean Charbonnier a d'autre part été ajoutée une courbe issue des données de l'alliage co-fondu en retirant la phase Zr-Ni suivant l'hypothèse qu'elle est inerte vis-à-vis de l'hydrogène. Il y a un léger rapprochement par rapport à l'alliage co-fondu mais la courbe d'absorption du matériau co-fondu reste assez loin de celle de l'alliage  $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ . Considérer la phase Zr-Ni comme inerte vis-à-vis de l'hydrogène ne suffit pas à expliquer les variations entre les propriétés d'absorptions des deux alliages. Ces variations pourraient être causées par la réduction de la quantité de titane au sein de la matrice au profit d'une phase minoritaire  $Ti_2Ni$  intergranulaire (cf. 1.1) lors de la co-fusion.

### 1.5. Prise en compte du gonflement de la maille cristalline

La dilatation intrinsèque du matériau des grains provoque le gonflement du lit de poudre contenu dans une cellule de réservoir entraînant une hausse des contraintes mécaniques sur les parois de celles-ci ce qui peut entraîner des dommages. Il est d'autre part observé que ces contraintes augmentent fortement au cours des cycles, principalement dans les parties basses des réservoirs verticaux. Pouvoir prédire le gonflement du matériau constitutif des grains est une étape importante de l'étude du comportement mécanique d'un lit de poudre dans une cellule de réservoir. La dilatation du matériau constitutif des grains est étroitement liée aux transformations structurales qu'il subit (cf. Chapitre 2 §1.1 et §1.2). Il est donc nécessaire, pour mener l'analyse du comportement mécanique du lit de poudre, de pouvoir déterminer la relation entre le gonflement  $G_{H\%}$  de la maille cristalline et la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau hydrure. Pour estimer le gonflement du matériau, la phase intergranulaire Zr-Ni est ici considérée comme ayant un volume constant. Seules les variations de volume de la phase majoritaire Ti-Cr-V ont été prises en compte.

Le gonflement n'est pas exactement linéaire [Bratanich1996]. Il s'effectue en deux temps correspondant aux étapes de la transformation de phase (Tableau 6) lors de l'hydruration du métal. La nature de la transformation reste une question ouverte. Il a été ici considéré que le taux de transformation de



phase correspond à une loi des mélanges des phases en jeu dans chaque transformation. Cette loi des mélanges est considérée comme proportionnelle au taux d'absorption d'hydrogène par le matériau. L'évolution du gonflement est relative à la transformation et n'est donc pas nécessairement la même dans les deux cas. Il est donc nécessaire de dissocier les lois de variation de volume.

Partant de l'évolution structurale et des volumes des mailles respectives définies dans le Tableau 6 et en tenant compte de la part Zr-Ni considérée comme ayant un volume constant, la loi d'évolution du volume de matière solide  $V_{\text{Mat}}$  recherchée, pour chaque transformation de phase, est de forme linéaire **(28)**.

$$V_{\text{Mat}} = V_0 \cdot (1 + G) \quad (28)$$

Cette loi d'évolution du volume du matériau  $V_{\text{Mat}}$  est définie par rapport au volume  $V_0$  **(29)** de la matière déshydrurée et de son gonflement  $G$  **(30)** par rapport à l'état déshydruré.

$$V_0 = V_{\text{BCC}} + V_{\text{ZrNi}} \quad (29)$$

$$G = \frac{V_{\text{Mat}} - V_0}{V_0} \quad (30)$$

Deux lois d'évolution **(31)** **(32)** sont déterminées pour décrire le gonflement volumique du matériau en fonction de la quantité d'hydrogène lors de l'absorption avant et après la transition d'une transformation à l'autre.

$$G_1 = \frac{G_{\alpha\text{BCC}}}{H_{\alpha\text{BCC}}} \cdot H_A = \frac{V_{\alpha\text{BCC}} + V_{\text{ZrNi}} - V_0}{V_0} \cdot \frac{H_A}{H_{\alpha\text{BCC}}} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} G_2 &= \frac{G_{\beta\text{FCC}} - G_{\alpha\text{BCC}}}{H_{\beta\text{FCC}} - H_{\alpha\text{BCC}}} \cdot (H_A - H_{\alpha\text{BCC}}) - G_{\alpha\text{BCC}} \\ &= \frac{V_{\beta\text{FCC}} - V_{\alpha\text{BCC}}}{V_0} \cdot \frac{H_A - H_{\alpha\text{BCC}}}{H_{\beta\text{FCC}} - H_{\alpha\text{BCC}}} - \frac{V_{\alpha\text{BCC}} + V_{\text{ZrNi}} - V_0}{V_0} \end{aligned} \quad (32)$$

$H_A$  (wt%) représente ici la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau.  $H_{\text{BCC}}$ ,  $H_{\alpha\text{BCC}}$ ,  $H_{\beta\text{FCC}}$  correspondent respectivement aux taux d'hydruration correspondant aux phases successives du matériau.

Comme précisé précédemment (cf. 1.4), le matériau utilisé ici n'est vraisemblablement pas totalement désorbé initialement. Il y a donc une incertitude quant à la composition en hydrogène et donc la taille de grain initiale. Au vu de l'évolution PCT du matériau (Figure 64), la transition entre les deux transformations est estimée aux environs de  $P = 0.2$  bar et  $H_{\alpha\text{BCC}} = 0.45$  wt% pour une température de 30°C. Pour s'affranchir de cette incertitude, les essais réalisés sous hydrogène sont centrés autour du gonflement correspondant à la seconde transformation.

D'autre part, S. Miraglia et coll. [Miraglia2007] rapportent d'après des cyclages, observés par diffraction neutron in-situ à l'Institut Laue Langevin de Grenoble, que le matériau est de structure totalement FCC pour des températures d'essai inférieures à 90°C.

Les lois d'évolutions linéaires déterminées par **(31)** et **(32)** sont de la forme  $G_1 = a_1 \cdot H_A$  et  $G_2 = a_2 \cdot H_A + b_2$  avec pour un cyclage à 30°C  $a_1 = 0.181$ ,  $a_2 = 0.210$  et  $b_2 = -0.013$ . Ces lois d'évolution spécifiques au

matériau étudié seront utilisées dans la suite de cette étude pour quantifier le gonflement du matériau constitutif des grains.

Il est intéressant de superposer les évolutions du gonflement obtenues et la PCT (Figure 67).

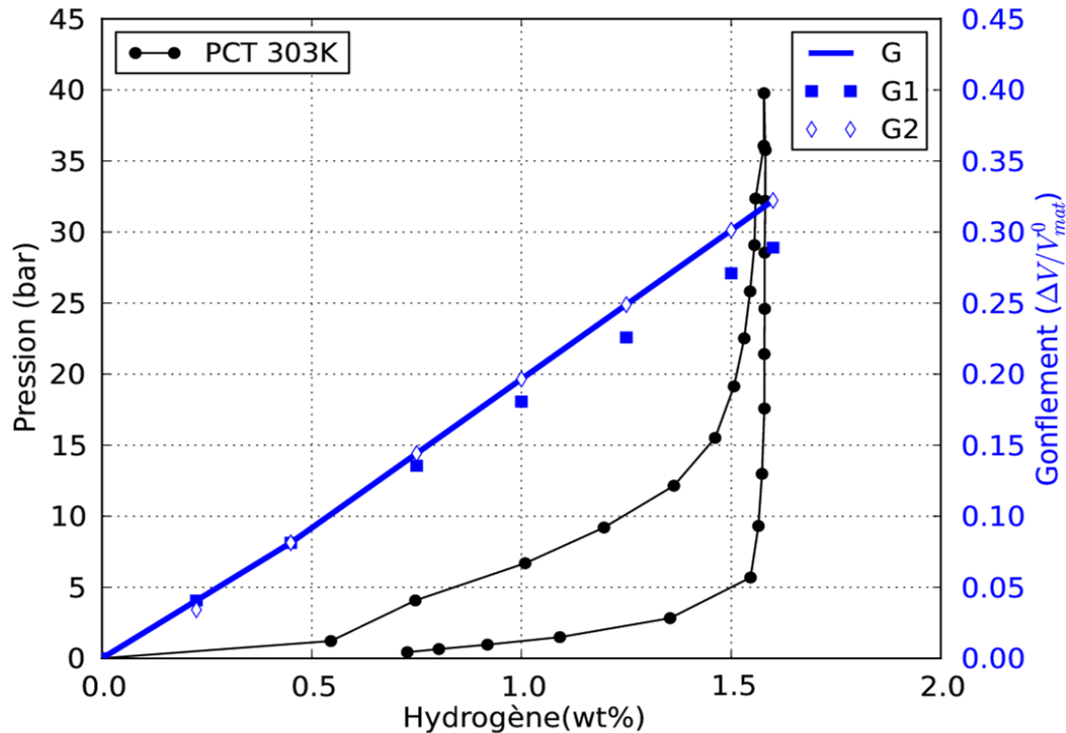


Figure 67 – Superposition des courbes de gonflement et PCT de l'hydrure à 30°C

L'évolution ainsi obtenue (les carrés et losanges en Figure 67, ou les deux droites en traits épais bleus) est une approche simplifiée à la fois basée sur les paramètres matériaux (Tableau 6) et le comportement PCT. Elle permet donc d'avoir une idée représentative du gonflement du cristal et ainsi du gonflement du matériau constitutif des grains de poudre. Il est à noter que l'expansion de la poudre et des grains n'est pas nécessairement la même car l'espace entre les grains, la porosité, est en mesure, dans un empilement peu dense, d'absorber une partie de la porosité.

## 2. Outils expérimentaux sous air ou en atmosphère neutre

### 2.1. MATRHYX : dispositif de compression en matrice à de faibles efforts

MATRHYX est un dispositif instrumenté permettant de réaliser des essais de compressions en matrice dits aussi essais oedométriques. Il consiste à comprimer la poudre dans une matrice aux parois rigides entre deux poinçons.

Cet essai est très utilisé dans les diverses disciplines où les granulaires sont étudiés, tels que la géomécanique dans l'industrie pharmaceutique ou encore en métallurgie des poudres. La mise en œuvre ainsi que l'interprétation des résultats est facilitée par le fait que la déformation axiale liée aux poinçons détermine à elle seule l'état des contraintes et la densité dans le matériau. La compression en

matrice est d'autre part utilisée dans des procédés industriels en pharmacie ou encore en métallurgie des poudres.

Pour la fabrication de pièces par compression ou compression-frittage, la compression en matrice est utilisée pour donner à la poudre une densité importante, proche de celle du matériau dense. Il est alors nécessaire d'appliquer des efforts importants sur la poudre et donc d'utiliser une matrice épaisse pour garantir sa rigidité et sa tenue mécanique. Au contraire, pour les hydrures dans leur conteneur, les niveaux de contrainte attendus dans les parois des casiers du réservoir contenant les hydrures sont assez faibles. Des densités importantes nécessiteraient en effet des parois épaisses ce qui représente un ajout de masse trop important et entre en contradiction par rapport à l'objectif de limiter la masse du système.

Un montage expérimental de compression en matrice à faibles efforts (<10 MPa) a été conçu au laboratoire 3SR (Figure 68) pour permettre d'étudier la densification de la poudre sous faibles sollicitations.

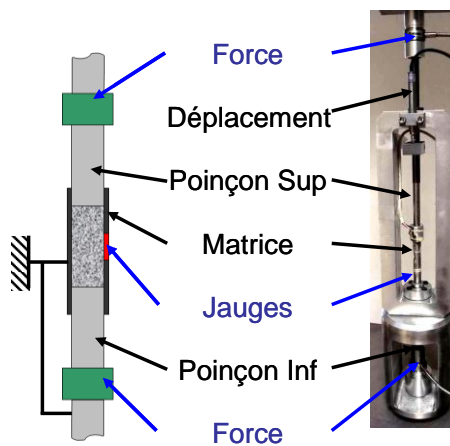


Figure 68 : Schéma en coupe et photographie du dispositif MATHRYX installé au laboratoire 3SR

La poudre (hydrure) est contenue dans une matrice en acier de faible épaisseur (un tube) entre un poinçon supérieur mobile et un poinçon inférieur fixe. La matrice est reliée rigidement au bâti, elle n'est pas flottante. Etant donné la faible épaisseur de la matrice, il est possible de mesurer à l'aide d'une jauge de déformation disposée à mi-hauteur les déformations radiales de la matrice provoquée par la transmission de la contrainte axiale de compression. En étalonnant à l'aide d'un matériau élastique incompressible (caoutchouc par exemple), il est alors possible de calibrer les contraintes radiales (les contraintes radiales et axiales sont en effet les mêmes dans ce cas).

Les grandeurs mesurées par ce dispositif sont les efforts axiaux sur le piston supérieur et inférieur, la contrainte radiale à mi-hauteur et le déplacement du piston supérieur. Le dispositif est placé sur une presse mécanique 2 tonnes (Figure 69) à faible vitesse d'enfoncement (0.1 mm/min). La vitesse d'enfoncement est faible pour pouvoir considérer l'essai comme quasi-statique.



Figure 69 : Montage MATHRYX sur une presse mécanique 2 tonnes

Les premiers essais ont été réalisés sous air car le dispositif expérimental était installé au laboratoire 3SR. La manipulation sous air rend d'autre part la mesure plus aisée qu'un dispositif sous hydrogène ou en boîte à gant (Figure 70).



Figure 70 – Photographie du dispositif MATHRYX en boîte à gants installée au CEA

Si la manipulation est particulièrement avantageuse en termes de manipulation, la sensibilité du matériau à l'air a incité à la conception d'un dispositif similaire en boîte à gants (Figure 70). Ce dispositif n'a malheureusement pas pu être utilisé dans le cadre de cette thèse. Un dispositif permettant de qualifier l'écoulement du matériau hydrure sous atmosphère neutre (cf. 2.2) a toutefois pu être mis en place et utilisé.

## **2.2. DHYSCO : détermination des angles d'avalanche et de repos lors de l'écoulement de l'hydrure**

Les granulaires peuvent se comporter de différentes manières (Figure 71).

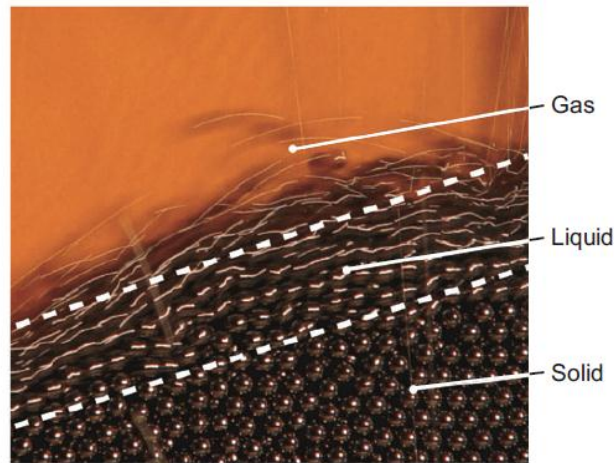


Figure 71 : Les différents états du granulaire [Forterre2008]

Ces différences de comportement peuvent être observées dans la vie quotidienne. Une avalanche de bille est une bonne illustration (Figure 71). Lors d'une avalanche, la partie inférieure du lit de bille reste stable et n'est pas affectée par l'écoulement et se comporte comme un solide. Au dessus de ce domaine stable, la partie intermédiaire s'écoule quand à elle comme un liquide et la partie supérieure à un comportement voisin d'un gaz avec des particules indépendantes les unes des autres.

La caractérisation de l'écoulement peut être particulièrement importante pour les nombreuses applications mettant en œuvre des matériaux granulaires. Dans le cas de cette thèse, c'est principalement le comportement solide et la transition entre l'état solide et l'état liquide qui sont ici étudiés. Ils permettent en effet de comprendre les réarrangements faibles et plus importants opérants dans un lit de poudre. Le seuil de transition entre le comportement solide et le comportement liquide, c'est-à-dire l'initialisation d'une avalanche, est déterminé comme l'angle que forme la poudre par rapport à l'horizontale.

Plusieurs méthodes sont classiquement utilisées en mécanique des milieux granulaires pour caractériser l'écoulement (Figure 72).

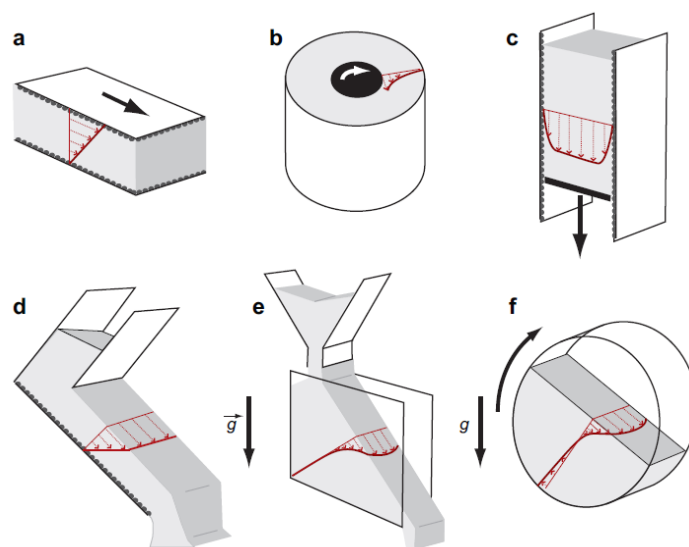


Figure 72 – Différents modes de mesure et d'analyse de l'écoulement des poudres : a) plan de cisaillement, b) cellule de Couette, c) silo, d) écoulement sur un plan incliné, e) écoulement sur une pile, f) écoulement en disque tournant [Forterre2008]

## Chapitre 2 :

### Matériau de l'étude et dispositifs expérimentaux

Dans chacun des cas d'écoulement d à f en Figure 72, il est constaté que l'angle  $\theta$  formé par la surface de la poudre par rapport à l'horizontale oscille entre un angle  $\theta_A$  dit angle d'avalanche et un angle  $\theta_R$  dit angle de repos, de telle sorte que :

$$\theta_R \leq \theta \leq \theta_A \quad (33)$$

Dans le cas du plan incliné, une poudre s'écoule sur un plan incliné rugueux [Andreotti2011] [Felix2002]. Il est possible de modifier les propriétés de cet écoulement en changeant les particules, la rugosité du plan incliné, le débit ou l'angle de la pente. Lorsque l'alimentation est arrêtée, les grains de poudre se stabilisent en un dépôt dont l'épaisseur dépend fortement de la friction interne du granulaire et du frottement entre la poudre et le pan incliné [Felix2002].

Lors d'un écoulement vertical d'un milieu granulaire à travers un cône sur une pile [Nedderman1992] se forme un tas conique d'angle  $\theta$  avec l'horizontale. Si des grains sont ajoutés, ceux-ci vont s'accumuler jusqu'à un angle  $\theta_A$  à partir duquel les grains de la surface vont commencer à chuter. C'est l'angle d'avalanche. Un arrêt de la chute est observé pour un angle plus faible  $\theta_R$  appelé angle de repos.

Dans un disque tournant (ou tambour tournant), la poudre est disposée dans un cylindre en rotation orienté horizontalement. Similairement aux cas précédents, l'existence des deux angles caractéristiques d'avalanche et de repos est également observable lorsque le disque tourne à faible vitesse [Felix2002]. La rotation lente du tambour entraîne une augmentation progressive de l'angle  $\theta$  de la surface de poudre par rapport à l'horizontale jusqu'à une valeur  $\theta_A$  où se produit une avalanche qui s'arrête pour un angle  $\theta_R$ .

Le laboratoire des technologies de la Biomasse (LTB), au CEA/LITEN/DTBH, a fait l'acquisition d'un banc expérimental REVOLUTION (Figure 73) pour la mesure de l'écoulement des copeaux et poudres de bois en particulier.



Figure 73 – Représentation schématique du fonctionnement de REVOLUTION

Ce banc permet de réaliser une observation de l'écoulement de matériaux granulaires en disque tournant. L'observation de l'évolution de l'écoulement de la poudre est réalisée par des prises de vue successives du profil du lit de poudre.

La méthode par disque tournant, outre le fait de pouvoir être mise en place rapidement, présente l'avantage de pouvoir plus facilement être effectuée en atmosphère confinée. Il suffit en effet de remplir le tambour en boîte à gant et de mettre des joints pour garantir l'étanchéité de l'intérieur du disque tournant. Il a en effet été observé que l'état de la poudre évolue lors de son exposition à l'air. Celle-ci s'humidifie dans un premier temps puis s'assèche progressivement (Figure 74). Il est donc difficile de déterminer l'état de poudre qui correspond à celui l'hydrure dans son réservoir.

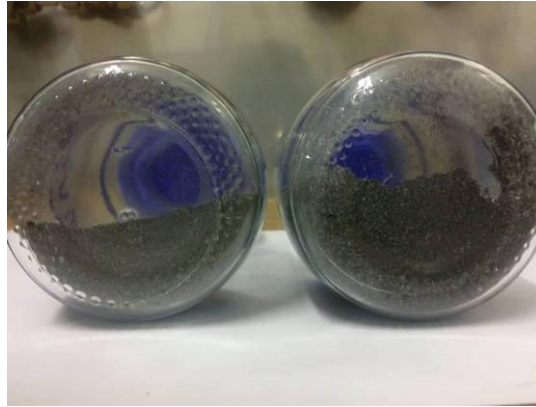


Figure 74 : Poudre Ti-Cr-V + Zr-Ni normale (gauche) et « humide » (droite)

Il est d'autre part plus facile de faire de multiples essais sur un même échantillon avec un disque tournant, car par simple rotation du disque une infinité d'essais est potentiellement réalisable. Avec ce montage expérimental, en choisissant une vitesse de rotation faible ( $<1$  t/min) ou élevée ( $>100$  t/min) il est possible d'étudier aussi bien des comportements quasi-statique que dynamique. Dans le cas présent, le comportement quasi-statique est privilégié

Le LTB nous a mis a disposition ce dispositif de mesure pour lequel un disque spécial a été réalisé permettant de garder les hydrures sous atmosphère protectrice d'argon pendant les mesures (Figure 75).

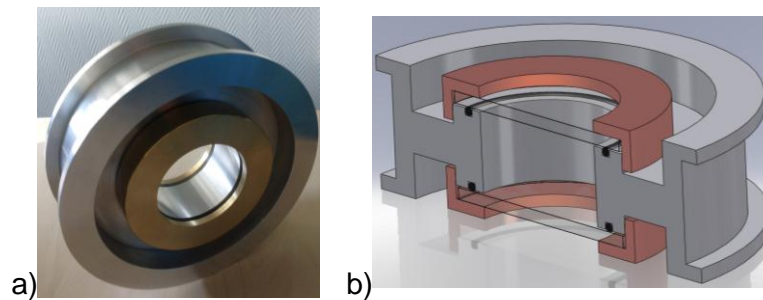


Figure 75 – Photo et vue en coupe de DHYSCO

Ce disque a les mêmes dimensions (diamètre interne  $D=50$  mm, largeur interne  $W=18$  mm) que l'un des tambours fournis par le fabricant mais est contient aussi des joints permettant de garantir l'étanchéité du disque. Il est donc adapté au banc Revolution et a permis de conserver les hydrures sous atmosphère protectrice d'argon pendant les mesures (Figure 75).

S.Courrech du Pont et coll. [Courrech2003] ont étudiés l'influence des parois sur l'écoulement en disque tournant et ont mis en avant une dépendance des angles d'avalanche et de repos au ratio  $W/d$  correspondant au ratio entre la largeur du disque  $W$  et le diamètre moyen des particules  $d$  (Figure 76)

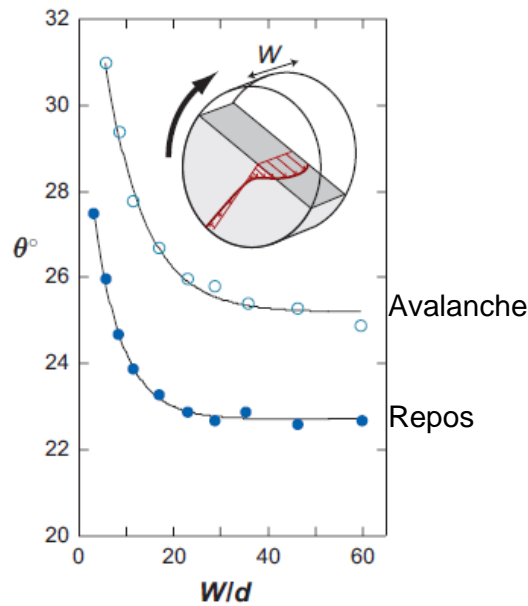


Figure 76 – Angles d'avalanche et de repos en disque tournant en fonction du ratio  $W/d$  entre la largeur du disque et le diamètre moyen des particules [Courrech2003] [Forterre2008]

Au-delà d'un ratio  $W/d$  de 20, la largeur du disque n'a pas d'influence sur l'écoulement dans le cas présenté par S.Courrech du Pont et coll. [Courrech2003]. Dans le cas présent, en considérant  $D_M^V$  du lot initial de poudre le ratio obtenu est de 95, soit bien plus important que la limite apparente dans le cas présenté par S.Courrech du Pont et coll. [Courrech2003]. Il est donc raisonnable de supposer que la largeur du disque n'influence pas les mesures à l'aide de ce disque tournant.

Un petit logiciel de dépouillement a aussi été mis en place afin d'analyser plus finement les résultats de mesure (cf. Annexe A).

Les résultats des différents essais, tout comme ceux de la manipe CUBHY (cf. Chapitre 4 § 1.4), pourront informer sur une évolution de l'écoulement de la poudre et donner des éléments importants pour son analyse et pour la simulation DEM notamment (cf. Chapitre 6 § 4).

### **2.3. CUBHY : Détermination du comportement de l'hydrure dans une cellule cubique sous chargement cyclique par compression latérale**

Comme décrit précédemment (cf. Chapitre 1), les hydrures utilisés pour stocker l'hydrogène sont sous forme de poudre à l'état lâche disposées dans un réservoir cellulaire. Au cours de l'utilisation du réservoir, l'hydrure va gonfler et dégonfler de manière cyclique. Ce phénomène cyclique va engendrer des mouvements d'écoulement de la poudre et une hausse des contraintes sur les parois.

L'objectif du dispositif expérimental CUBHY, réalisé dans le cadre de ce doctorat, est d'observer le comportement de la poudre dans une cellule cubique en lien avec la compression appliquée à l'empilement. Pour répondre à cet objectif, la poudre est soumise lors des essais à une compression latérale cyclique par analogie à l'effort exercé par les parois lors du gonflement mais cet effort est exercé suivant seulement un axe horizontal (Figure 77).



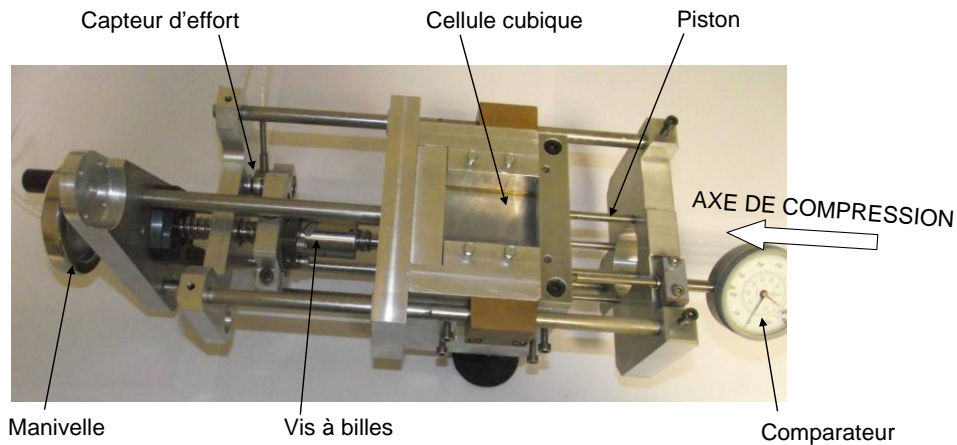


Figure 77 – Photographie du montage expérimental CUBHY

Dans le dispositif CUBHY (Figure 77), le déplacement latéral du piston est effectué à l'aide d'une manivelle et est mesuré grâce à un comparateur. La force exercée par le piston est quand à elle mesurée par un capteur d'effort.

Au-delà des mesures d'effort et déplacement, l'originalité de ce dispositif expérimental est de permettre l'observation de la poudre lors de la compression à la fois par la paroi latérale mais aussi par le piston (Figure 78).

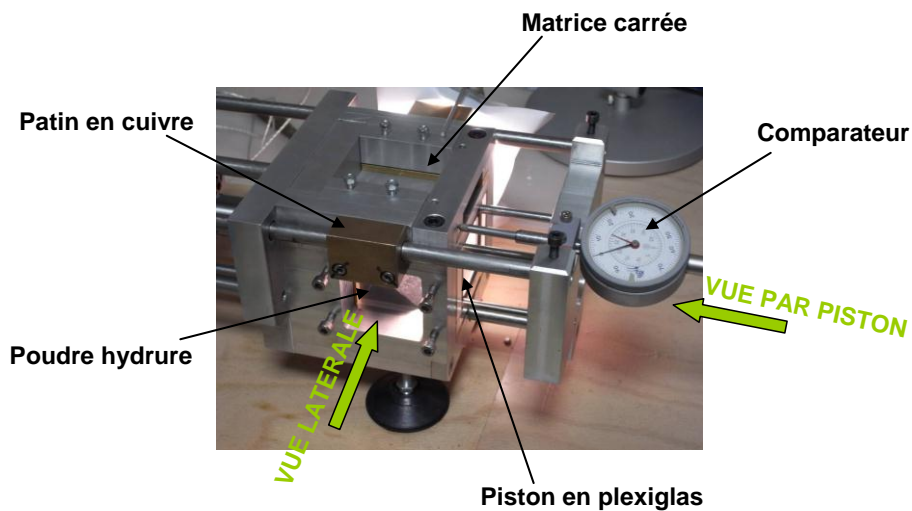


Figure 78 – Photographie du montage expérimental CUBHY

Afin de permettre la visualisation de l'écoulement, comporte des parois latérales transparentes en plexiglas ainsi qu'un piston en plexiglas. La géométrie de la cellule permet d'observer la poudre latéralement à l'axe de l'effort (Figure 79 – a) mais également au travers de la paroi mobile faisant office de piston (Figure 79 – b).

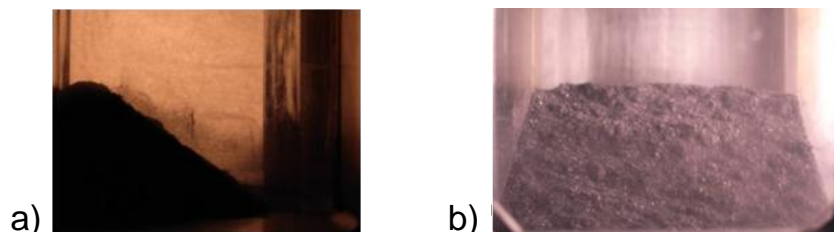


Figure 79 – Vue de la poudre dans la cellule latéralement au piston (a) et par le piston (b)

Par le biais des mesures et observations de cette expérience, il est possible d'étudier le comportement de l'hydrure et en particulier son écoulement sous sollicitation mécanique en compression. Ceci peut être intéressant pour calibrer les modèles mécaniques utilisés en simulation, particulièrement les modèles éléments discrets (MED ou DEM). Il faut cependant noter que les essais sont ici réalisés à l'air libre. Le comportement ainsi observé ne tient pas compte d'une potentielle évolution du comportement liée au taux de chargement en hydrogène, à la décrépitation (fragmentation) progressive du matériau ou à l'influence de l'air (cf. 2.2).

### 3. COMEDHY, outil de caractérisation du gonflement et dégonflement de l'hydrure en cellule instrumentée lors du cyclage

La cellule expérimentale COMEDHY (Figure 80) est un dispositif expérimental dont le but est de mesurer le comportement d'un hydrure dans une cavité représentative d'une cellule dans laquelle le matériau se trouverait en fonctionnement dans un réservoir.

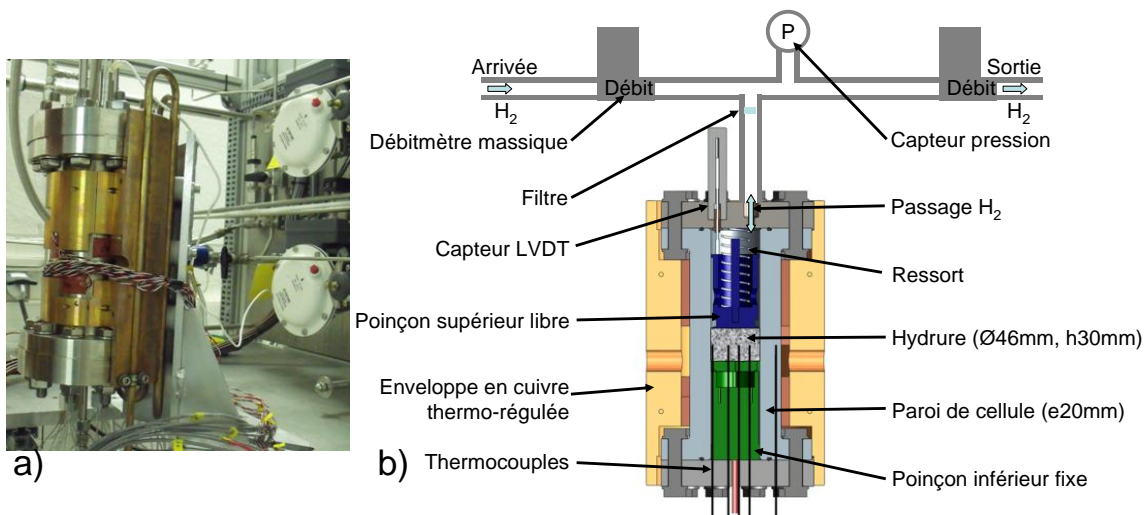


Figure 80 – Photographie de la cellule de test COMEDHY sur le banc NEW DESHY (a) et vue en coupe détaillée de la cellule avec schéma du circuit (b)

La cellule instrumentée et l'ensemble des éléments de mesure (Figure 80) ont été conçus pour répondre aux objectifs de caractérisation thermomécanique et en particulier à l'étude du gonflement de l'hydrure sous influence de l'hydrogène. Le dispositif permet ainsi des mesures simultanées de la quantité d'hydrogène introduite, de la pression, de la hauteur de l'échantillon de poudre et de la température au sein de l'hydrure.

La poudre hydrure, est placée dans une cellule cylindrique aux parois rigides d'épaisseur 20 mm de diamètre 46 mm (Figure 80). La hauteur de l'échantillon est initialement de 30 mm environ, pour une masse approximative de 100 g, lors du remplissage de la cellule, soit un volume de l'ordre de 50 cm<sup>3</sup> occupé par le lit de poudre.

L'instrumentation du banc d'essai permet de déterminer simultanément la pression (capteur de pression) et la quantité d'hydrogène introduite (débitmètre de masse). Un filtre de maille 0.5 μm est placé entre le circuit, comprenant les deux débitmètres de masse, et la cellule contenant la poudre. Ce filtre a pour rôle d'éviter une pénétration d'hydrure dans le circuit d'hydrogène.

Au cours de la thèse, le pilotage et les dimensions du circuit ont un peu évolué afin d'améliorer la mesure de la quantité de gaz introduite dans le circuit.

Dans un premier temps le débit était piloté en entrée par une vanne de régulation couplée à un débitmètre de masse 600 NL/h pour la mesure du débit et en sortie par un débitmètre de masse régulateur de 360 NL/h. Ce dispositif permet donc de connaître la quantité d'hydrogène présente dans le circuit et la cellule en soustrayant le débit d'hydrogène entré au débit d'hydrogène sorti. La branche d'entrée ne pouvait être équipée d'un débitmètre de masse régulateur compte-tenu du débit et sachant que la pression dans le circuit peut monter jusqu'à 200 bar. La branche de sortie est quand à elle à une pression inférieure à 8 bar, ce qui permet l'utilisation d'un débitmètre régulateur. Dans ce cas, le volume interne compris entre les deux débitmètres et l'entrée de la cellule (filtre en Figure 80) est approximativement de 325 cm<sup>3</sup>

Dans un second temps, les débits des branches d'entrée et sortie ont été baissés à 60 NL/h afin d'améliorer la précision de la mesure de la quantité d'hydrogène dans le circuit. Pour ces valeurs de débit, le pilotage à l'entrée du circuit a pu être remplacé par un débitmètre régulateur haute pression. Les modifications sur le circuit ont entraînés une réduction du volume interne de celui-ci qui est désormais de 286 cm<sup>3</sup>.

Un poinçon mobile de masse 435 g est placé dans la cellule au-dessus de l'échantillon cylindrique de poudre hydrure. Ce poinçon mobile possède une géométrie qui minimise son contact avec les parois latérales de la cellule.

Le contact permanent du poinçon avec la poudre est assuré par un ressort standard interchangeable de raideur 1.67 N/mm ou 22.55 N/mm selon les cas. L'utilisation de ressorts de raideur différente visait à solliciter le lit d'hydrure sous différents niveaux d'effort presseur. D'autre part, le ressort de raideur 22.55 N/mm est plus court et oblige à l'utilisation de cales qui changent le volume interne de la cellule. Celui-ci est de 246 cm<sup>3</sup> avec le ressort de 1.67 N/mm et de 210 cm<sup>3</sup> avec le ressort de 22.55 N/mm.

Compte tenu de la géométrie de la cellule, la poudre gonfle suivant la seule direction verticale au cours des cycles. La position du piston, mesurée par un capteur LVDT, permet ainsi de connaître le volume occupé par l'échantillon à chaque instant.

L'enceinte est thermo-régulée ce qui permet de gérer l'exothermie d'hydruration et l'endothermie de la déshydruration et d'atteindre un état d'équilibre stable en fin de cycle. La température de la cellule est mesurée par 9 thermocouples dont 8 disposés au sein de l'hydrure à différents rayons (T1 à T8 en Figure 81) et un dernier dans la paroi de la cellule (T9 en Figure 81).

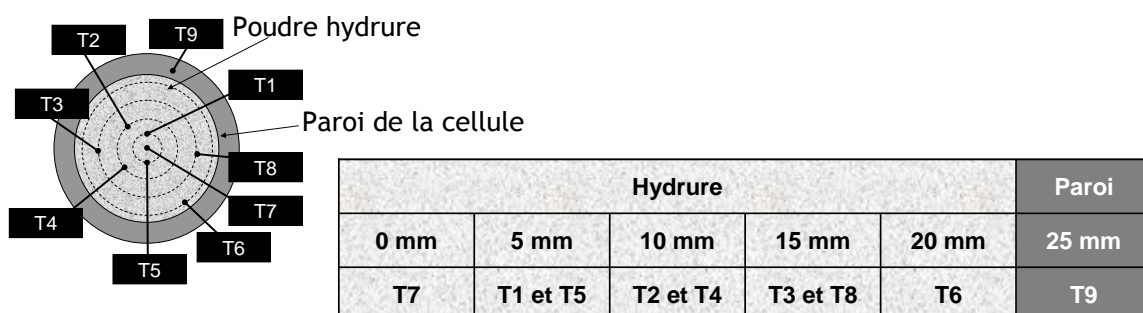


Figure 81 – Représentation schématique de la disposition radiale des thermocouples au sein de la cellule instrumentée COMEDHY

Tableau 7 – Position radiale des thermocouples dans l'hydrure et la paroi

Les mesures combinées du champ de température, de la pression et des quantités d'hydrogène en circulation fournissent les variables d'observation nécessaires à l'appréciation de l'évolution des caractéristiques thermodynamiques du matériau au cours de l'essai et de les comparer à la mesure PCT en début et fin de réaction (absorption ou désorption).

Le banc expérimental a nécessité plusieurs phases de modifications et d'étalonnage, incluant une modification majeure des débitmètres et la mise en fonctionnement de jauges de déformation. Il a finalement apporté des informations très intéressantes sur le comportement de l'hydrure. Ce dispositif expérimental permet en effet d'étudier le gonflement en lien avec le cyclage d'absorption d'hydrogène. En effet, l'identification par mesure expérimentale des variations de volumes d'un lit de poudre pour des conditions de libre expansion suivant une direction ainsi que la comparaison du gonflement de la poudre avec celui des grains (cf. § 1.5) constituent des apports essentiels pour de futures études spécifiquement dédiées aux prévisions des niveaux de contrainte au sein de cellules de réservoir induites par la dilatation cyclique des grains.

#### 4. BHYCYCLE, outil de caractérisation bi-axial pour les hydrures

Le banc BHYCYCLE a été conçu à l'origine pour réaliser des essais bi-axiaux (ou tri-axiaux de révolution) d'un volume de poudre hydrure chargé en hydrogène. L'échantillon de poudre, de forme cylindrique, est disposé dans une matrice souple et peut être sollicité suivant différents chemins de chargement mécaniques en compression (Figure 82).

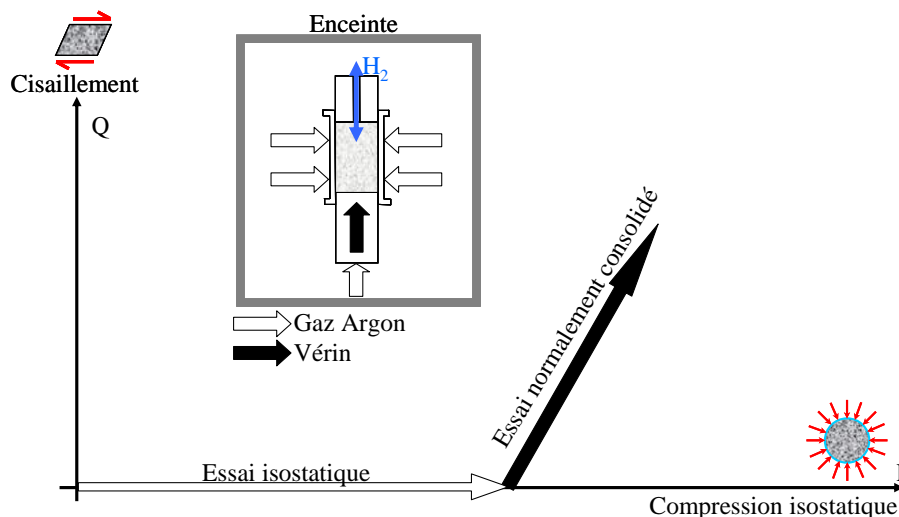


Figure 82 – Schéma explicatif d'essais réalisables avec BHYCYCLE

L'application d'une pression de fluide (huile, eau, gaz, ...) autour du porte-échantillon souple permet de comprimer l'échantillon de manière isotrope, c'est-à-dire avec la même contrainte dans toutes les directions (essai isostatique en Figure 82). Une sollicitation mécanique supplémentaire suivant l'axe du cylindre en comprimant par exemple à l'aide d'un vérin permet d'ajouter une composante déviatoire (de cisaillement) à la sollicitation appliquée et d'explorer ainsi un chemin de chargement différent (essai normalement consolidé en Figure 82).

La mesure de la déformation de l'échantillon en fonction de l'effort appliqué permet d'acquérir des données qui serviront à valider des modèles numériques discrets et à déterminer des lois de type

milieux continus représentant le comportement mécanique compactant de l'hydrure à différents niveaux de cyclage. En parallèle à l'application de l'effort, il faut donc mesurer les déformations axiale et radiale de l'échantillon.

La banc expérimental BHYCYCLE était initialement prévu comme une petite cellule montée au sein d'un dispositif existant (une autoclave sous hydrogène montée sur une machine hydraulique d'essais mécaniques 100 kN permettant d'atteindre 300 bars d'hydrogène à une température de 300°C) mais plusieurs raisons, notamment le manque de disponibilité, la difficulté de modification du logiciel de pilotage et le surdimensionnement de la machine nous ont incité à proposer la conception d'un dispositif expérimental indépendant mieux adaptée à notre utilisation. L'avantage à développer notre propre banc s'est aussi trouvé dans la mesure d'extensométrie, très hasardeuse sous hydrogène ou pression de gaz si l'on utilise des extensomètres à jauge classiques (retour d'expérience de l'équipe gérant l'équipement existant), et rendue plus facile par des méthodes optiques à travers des hublots sur le banc que nous avons développé. (Figure 83).

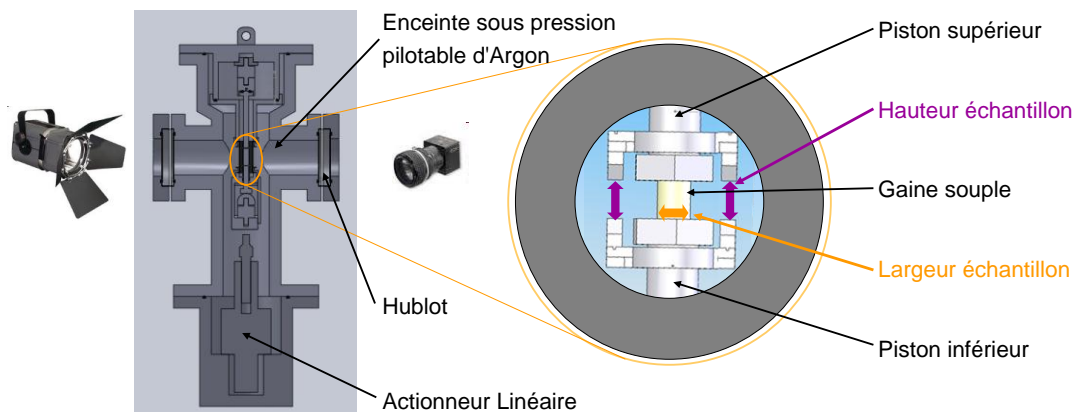


Figure 83 – Schéma de visualisation de la déformation de la cellule d'essai dans BHYCYCLE

La précision atteignable par méthode optique est largement suffisante pour les amplitudes de déplacements impliqués et permet de s'affranchir d'une méthode de mesure impliquant un contact avec la matrice souple. L'observation de l'échantillon à travers un hublot permet à la fois une mesure radiale et une mesure axiale de la déformation (Figure 83), en plus d'une estimation de la déformation non cylindrique de l'échantillon (effet diabolique ou tonneau). Ceci est un avantage par rapport à des machines classiques d'essais bi-axiaux [Gabet2008] [Geindreau1996] [Lee2002] [Pavier1998] [Shang2012] [Sinka2007]. Un pilotage fin du différentiel de pression d'Argon et d'Hydrogène permettra de charger l'échantillon en hydrogène en compensant par une pression d'Argon équivalente à l'extérieur de l'enveloppe étanche et souple entourant l'échantillon. Ceci permettra à la fois de s'affranchir de la rigidité d'une matrice classique et de dissocier le gonflement dû à l'hydrure de celui causé par un éventuel gradient de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la gaine.

Dans le cas des hydrures, l'effort entre la poudre et la cellule qui le contient est principalement dû au gonflement de la poudre lors de l'absorption d'hydrogène. Le niveau de contrainte reste relativement faible (de l'ordre de la dizaine de MPa) par rapport à d'autres domaines comme en métallurgie des poudres la réalisation de pièce par compression frittage (de l'ordre de 1000 MPa). Le porte-échantillon, une enveloppe souple (en matériau de type caoutchouc ou silicone) et étanche au gaz, est disposé au sein d'une enceinte gaz argon ( $P_{Max} = 80$  bar) dans laquelle est logé un vérin électrique (actionneur linéaire,  $F_{Max} = 1$  kN, soit une contrainte générée sur un diamètre 10mm de 12.73 MPa) ce qui permettra de réaliser les essais biaxiaux sur l'échantillon (Figure 82). De plus, l'échantillon d'hydrure peut être chargé en hydrogène par un passage gaz dans le poinçon supérieur fixe. Ceci permettra de

## Chapitre 2 :

### Matériau de l'étude et dispositifs expérimentaux

---

réaliser les essais biaxiaux à différents niveaux de chargement en hydrogène ou de comparer les essais en compression due à l'application de contraintes avec des essais en gonflement dus à la dilatation des grains lors de l'absorption.

Ces renseignements très intéressants permettront de caler des modèles milieux continus de type Drucker-Prager / Cap ou de déterminer des modèles plus appropriés au comportement de l'hydrure. Les possibilités sont grandes, et les découvertes sur les comportements en cyclage hydruration / déshydruration sont potentiellement importantes dans un domaine où ce genre de mesure n'a jamais été fait.

La conception très chronophage de ce dispositif (Figure 84) parallèlement aux mesures sur les autres dispositifs et aux simulations n'a pas permis de réaliser des essais dans le temps imparti du doctorat. Elle pourra cependant je l'espère contribuer activement aux travaux de recherche de l'équipe hydrure au CEA / LITEN / DTBH / LTH.

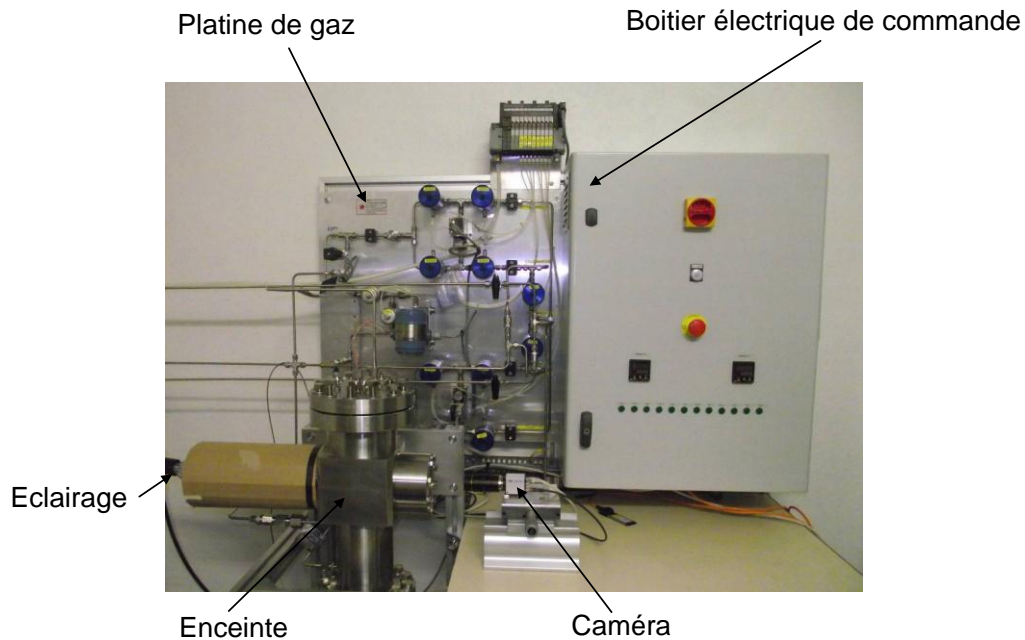


Figure 84 – Photographie du dispositif expérimental BHYCYCLE



# Chapitre 3 :

## Etude expérimentale du comportement d'un hydrure sous hydrogène

<b>1. Mesure du phénomène de respiration d'un lit d'hydrure en absorption/désorption d'hydrogène pour un cyclage lent.....</b>	<b>96</b>
1.1. Paramètres et protocole de la campagne d'essai .....	96
1.2. Evolution de la quantité d'hydrogène absorbée .....	98
1.3. Mesures de l'évolution thermique au cours du cyclage.....	99
1.4. Variation de volume de l'hydrure.....	101
1.5. Analyse du réarrangement .....	104
a) Notion de porosité.....	104
b) Evolution de la porosité au cours du cyclage .....	106
1.6. Evolution de la taille de grains.....	109
<b>2. Influence de la raideur du ressort sur le gonflement de l'hydrure en cyclage lent.....</b>	<b>110</b>
2.1. Conditions de cyclage .....	110
2.2. Impact de la raideur du ressort sur l'évolution du volume de poudre .....	112
2.3. Impact de la raideur sur la porosité et son évolution au cours du cyclage .....	114
<b>3. Influence des conditions de cyclage sur l'évolution d'un lit de poudre hydrure en cyclage rapide dans une cellule instrumentée.....</b>	<b>117</b>
3.1. Conditions de cyclage rapide .....	117
3.2. Evolution de la quantité d'hydrogène absorbée .....	119
a) Influence des conditions de cyclage sur la quantité d'hydrogène absorbée .....	119
b) Influence de la variation de la thermorégulation .....	120
c) Comparaison de l'évolution de l'hydrogène absorbé dans COMEDHY avec la courbe PCT du matériau à 30°C ..	123
3.3. Evolution du volume de poudre.....	125
a) Influence des conditions de cyclage sur l'évolution du volume de la poudre .....	125
b) Influence de la régulation en température sur l'évolution du volume de poudre .....	126
<b>4. Bilan des mesures de gonflement en cellule instrumentée.....</b>	<b>128</b>
<b>5. Observation du phénomène de gonflement et de décrépitation au sein du dispositif BHYCYCLE .....</b>	<b>129</b>



Comme énoncé précédemment (cf. Chapitre 1 §3), la géométrie des échangeurs au sein des réservoirs hydrures est imposée par la nécessité de gérer les échanges thermiques inhérents aux réactions d'hydruration et déshhydruration. Des cellules dont les parois sont faites de matériaux bons conducteurs de la chaleur permettent un transfert de chaleur plus rapide respectivement en provenance de ou vers la poudre. La bonne gestion de cette discrétisation en cellule de l'échangeur est importante thermiquement ce qui explique que cet aspect soit souvent étudié (cf. Chapitre 1 §3.1).

Cependant, au-delà des aspects thermiques, la variation de volume des grains d'hydrure va influencer sur le comportement mécanique de la poudre au sein des cellules de réservoir. La problématique principale de ce doctorat est l'étude du gonflement et du dégonflement des hydrures dus aux réactions d'hydruration et déshhydruration lors des cycles de fonctionnement d'un réservoir d'hydrogène et de l'effet mécanique que cela provoque sur les parois des cellules.

L'étude expérimentale de ces phénomènes en cellule cylindrique instrumentée (cf. Chapitre 2 §3) constitue donc un élément clef. Elle permet en particulier de mettre en évidence les variations de volume de la poudre et leur évolution au cours du cyclage. La comparaison avec le gonflement du matériau constitutif des grains permet aussi de comprendre les mécanismes liés à cette évolution.

## 1. Mesure du phénomène de respiration d'un lit d'hydrure en absorption/désorption d'hydrogène pour un cyclage lent

### 1.1. Paramètres et protocole de la campagne d'essai

Cette campagne de mesure et ses principaux résultats ont été présentés en partie à la conférence STP 2012 [Charlas2012a] et publiés dans l'International Journal of Hydrogen Energy [Charlas2012b].

Lors de cette campagne 105.88 g de poudre d'hydrure Ti-Cr-V + Zr-Ni ont été introduits dans la cellule instrumentée COMEDHY (cf. Chapitre 2 §3). Ceci correspond respectivement, pour les phases majoritaires en présence, à environ 98.04 g de Ti-Cr-V et 7.84 g de Zr-Ni. Le matériau utilisé a préalablement été cyclé cinq fois (cf. Chapitre 2 §1) chez le fournisseur auxquels s'ajoute un cycle préliminaire dans la cellule instrumentée (Tableau 8).

		En cellule instrumentée		
			Expérience (+36 cycles)	
Numéro de cycle	1-5	6	7	8-42
Description cycle	Fournisseur	Préliminaire	1 <sup>er</sup> cycle	Cyclage
$P_{ini} / T$	-	0 bar / 30°C	0 bar / 30°C	1 bar / 30°C
$P_{max} / T$	-	40 bar / 30°C	40 bar / 30°C	40 bar / 30°C
$P_{fin} / T$	-	0 bar / 120°C	1 bar / 30°C	1 bar / 30°C

Tableau 8 – Histoire du matériau utilisé pour l'expérience en cyclage lent avec un ressort de 1.67 N/mm

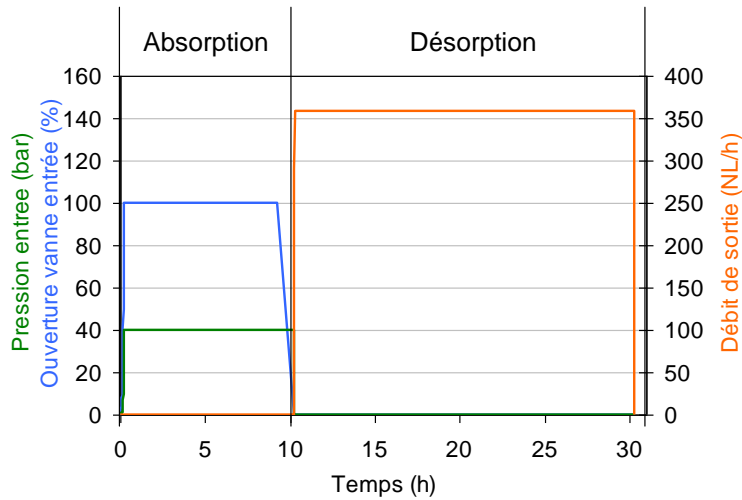
Le cycle préliminaire consiste en une absorption à 303K (30°C) et une désorption au vide pendant 10h à 393 K (120°C). L'objectif de ce cycle préliminaire, et principalement de la désorption, est de se rapprocher le plus possible d'un état déshydruré (BCC-M, cf. Chapitre 2 §1) avant la campagne d'essais. Les observations réalisées sur la PCT dans les mêmes conditions (cf. Chapitre 2 §1) montrent que ce n'est pas tout à fait le cas. En effet, il serait nécessaire d'augmenter la température de désorption à environ 693 K (400°C) pour déshydrurer complètement les deux phases Ti-Cr-V et Zr-Ni

### Chapitre 3 :

#### Etude expérimentale du comportement d'un hydrure sous hydrogène

du matériau [Miraglia2007] [Takeshita2000]. Pour s'affranchir de cette incertitude, les cycles réalisés pour le matériau sont centrés autour de la seconde transformation structurale de l'alliage (cf. Chapitre 2 §1) qui a lieu à des pressions plus facilement mesurables (Figure 86), sachant que le second changement de phase est en pratique le plus sollicité dans les réservoirs hydrures.

Lors de cette campagne d'essais, l'hydrure a ensuite subi 36 cycles (cycles 7 à 42 en Tableau 8 – Figure 85) pour une température de cellule régulée à 30°C.



**Figure 85 – Présentation des consignes appliquées pour le pilotage de la pression et le pourcentage d'ouverture de la vanne d'entrée et du débit de sortie d'hydrogène dans le banc**

Chaque cycle a été constitué d'une absorption de 10h à une pression de 40 bar et d'une désorption de 20h à la pression atmosphérique (1bar).

En entrée, le banc pouvant potentiellement être utilisé à 200 bar, le pilotage et la mesure du débit sont réalisés indépendamment par une vanne de régulation et un débitmètre 300 NL / h (Figure 85) respectivement. La pression d'entrée (Figure 85) est quant à elle pilotée par un détendeur à dôme lors de l'absorption. En sortie, la pression étant abaissée par un détendeur à 8 bar, le pilotage et la mesure sont réalisés directement par un débitmètre régulateur de 360 NL / h (Figure 85) vers l'évent (à la pression atmosphérique).

Les durées d'absorption et désorption des cycles 7 à 42 (Tableau 8) ont été choisies suffisamment longues pour garantir une stabilisation de la réaction et ainsi le cyclage entre deux états d'équilibre U et H (Figure 86) à chaque cycle au regard des conditions thermodynamiques imposées par le protocole des essais. Ces états d'équilibre correspondent respectivement à des taux d'absorption 0.91 wt% et 1.56 wt%.

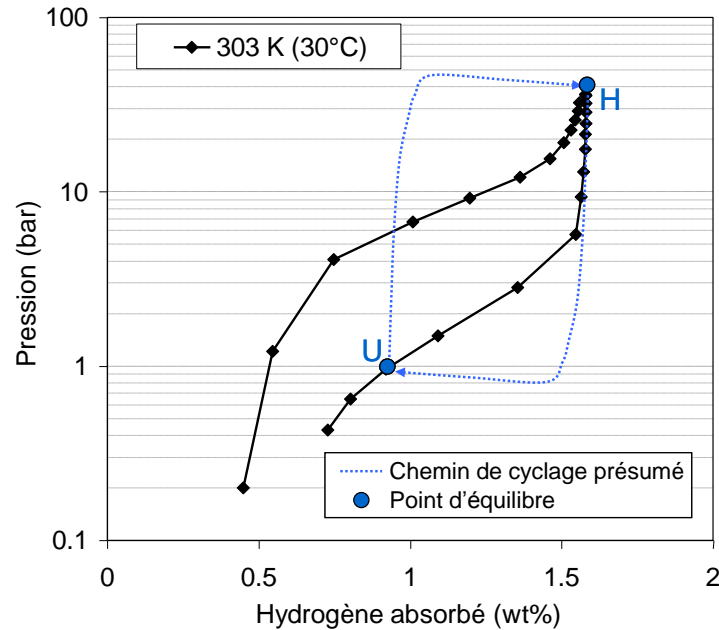


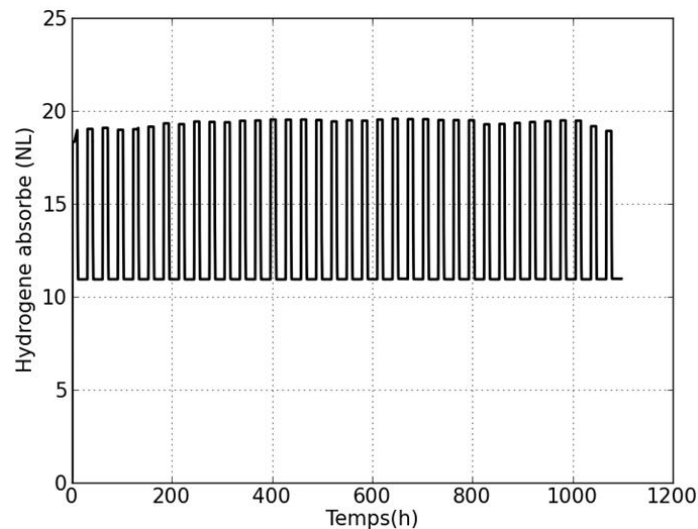
Figure 86 – Points d'équilibre PCT correspondant au cyclage et chemin de cyclage présumé hors équilibre

Le volume occupé par le matériau dense peut être déterminé à partir du ratio de la masse de poudre par la masse volumique du matériau dense en prenant la masse volumique du matériau initialement déshydruré ( $6.17 \text{ g/cm}^3$  cf. Chapitre 2 §1). Ceci correspond respectivement pour les deux phases du matériau à des volumes initiaux de  $1.01 \text{ cm}^3$  pour Zr-Ni et  $16.23 \text{ cm}^3$  pour Ti-Cr-V soit un volume de matière de  $17.2 \text{ cm}^3$  au sein d'un lit de poudre de volume initial de  $50.8 \text{ cm}^3$ . Le volume effectivement occupé par les grains ne représente donc que 34% du volume total de l'empilement pour une masse volumique moyenne de poudre de  $2.08 \text{ g/cm}^3$ .

Dans le cadre de cette étude expérimentale le ressort mis en place est de raideur  $1.67 \text{ N/mm}$  et de masse  $14.49 \text{ g}$ .

## 1.2. Evolution de la quantité d'hydrogène absorbée

L'évolution de la quantité d'hydrogène absorbée par l'hydrure est mesurée pour chaque cycle par les débitmètres de masse d'entrée et de sortie. Ces mesures permettent d'établir des bilans en termes d'évolution du taux d'hydrogène absorbé au cours du cyclage. La mesure de la quantité d'hydrogène absorbée ( $V_{\text{Abs}}$  exprimé en normaux litres) en fonction du temps du protocole de cyclage est présentée en Figure 87.



**Figure 87 – Evolution de la quantité d'hydrogène absorbée dans l'hydrure Ti-Cr-V + Zr-Ni au cours d'un essai long à 303K (30°C)**

Les résultats présentés en Figure 87 ont été recalés pour corriger l'incertitude de mesure de la quantité d'hydrogène par les débitmètres surdimensionnés. Pour cela, c'est la quantité d'hydrogène contenue théoriquement dans le matériau pour une désorption à 1 bar qui a été prise en compte. Les amplitudes de variation de la quantité d'hydrogène ont cependant été conservées.

Le volume d'hydrogène absorbé par l'hydrure est approximativement le même pour chaque cycle (Figure 87) ce qui semble indiquer que le matériau, qui a déjà été cyclé cinq fois par le fournisseur (cycles 1 à 5) puis une fois lors du cycle préliminaire (cycle 6), a ainsi atteint un régime permanent d'absorption/désorption (comme remarqué par [Kumar2011]). Il n'y a alors pas de variation importante de la capacité de stockage réversible entre les cycles 7 à 42 au cours de l'expérience. Cela est clairement confirmé par la comparaison des effets d'exothermicité entre les premiers cycles et les derniers cycles, car les profils de température sont identiques (cf. Chapitre3 §1.3).

### **1.3. Mesures de l'évolution thermique au cours du cyclage**

Au cours de chaque cycle se succèdent une hydruration et une déshydruration. Ces réactions sont respectivement exothermique et endothermique (Figure 88). La température varie ainsi autour de la valeur imposée par la thermorégulation du module (30°C) par l'intermédiaire de l'enceinte en cuivre et la paroi en inox dont la température est mesurée par le thermocouple T9. La thermorégulation permet de faire varier l'état d'équilibre PCT entre deux pressions pour une température de 30°C définie en évacuant l'excédent de chaleur lors de l'absorption et en apportant les calories nécessaires lors de la désorption.

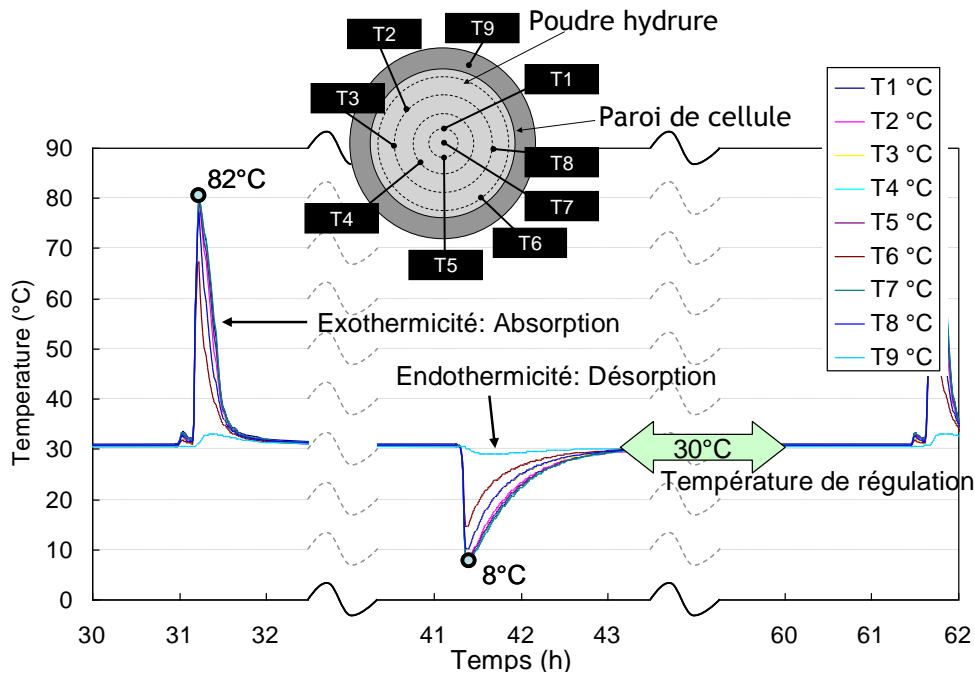


Figure 88 – Mesure de la température (°C) du lit d'hydrure à différents rayons durant le cycle 8

Sur la Figure 88 apparaît une répartition attendue des températures au travers de la mesure des valeurs à différents rayons au sein de l'hydrure par les capteurs T1 à T8 et la régulation de température à 30°C de la paroi de la cellule (cf. Chapitre 2 § 3) mesurée par le capteur T9. Par ailleurs, les durées de cycle choisies conduisent à obtenir une température homogène pendant une longue période dans l'ensemble de l'échantillon entre chaque absorption et désorption. Ces mesures attestent qu'un équilibre thermique est atteint à l'absorption et à la désorption au sein du volume d'hydrure au cours de l'expérience.

Les évolutions des températures au cours de l'expérience sont fortement liées aux réactions d'hydruration et déshydruration suivant les propriétés thermodynamiques propres à chacune de ces réactions. La mesure des températures au cours du cyclage (Figure 90 bas) est donc une donnée importante pour identifier une éventuelle variation des réactions entre les cycles. Dans le cas de la présente expérience, l'ensemble des cycles montre, à partir du cycle 8, une évolution de température similaire, avec des pics endothermiques de désorption de -22°C (température mini pour le cycle 8 : 8°C en Figure 88) et des pics exothermiques d'absorption de +52°C (température maxi pour le cycle 8 : 82°C en Figure 88). Lors du premier cycle de l'expérience (cycle 7) par contre, l'exothermicité est presque deux fois plus importante au cours de l'absorption, une température extrême de 180°C ayant été mesurée comparativement aux 80°C environ pour les cycles suivants. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une quantité d'hydrogène plus importante a réagi avec le matériau métallique compte tenu du fait que l'état initial du matériau avait été conditionné sous vide et donc dans un état de déshydruration plus complet.

Au delà de la seule exothermicité, les profils de température en fonction du rayon lors des pics d'absorption et désorption au cours des trois premiers cycles apportent de nouveaux éléments comparatifs comme le traduit plus précisément la Figure 89. Celle-ci présente les valeurs extrêmes enregistrées par les capteurs T1 à T9 lors des réactions d'absorption et de désorption des cycles 7 à 9. Ces mesures effectuées par des thermocouples à différents rayons au sein du lit d'hydrure cylindrique conduisent à définir une répartition radiale des températures extrêmes enregistrées au sein de l'échantillon au cours de l'hydruration et de la déshydruration. Une variation importante de température

est enregistrée dans chaque cas entre 20 (thermocouple T6 en Figure 88) et 25 mm (thermocouple T9 en Figure 88). Celle-ci est due au changement de milieu, de l'hydrure pulvérulent à la paroi en acier. Si l'on excepte cette variation de température, le profil de température à la désorption est confondu dans les trois cas et peut être considéré comme homogène. Il en est de même pour les profils de température lors de l'absorption des cycles 8 et 9. Cependant, le profil de température de l'absorption au cycle 7 est non seulement plus élevé en température (Figure 90 bas) mais aussi beaucoup plus variable en fonction du rayon (Figure 89) car la régulation à 30°C de l'enceinte de cuivre impose un gradient spatial de température plus prononcé comparativement aux cycles 8 et 9.

La réaction entre l'hydrogène et l'hydrure étant très liée à la thermique (Figure 89), il est possible d'émettre l'hypothèse que cette réaction est moins homogène lors de l'absorption au cycle 7 que pour les absorptions suivantes. Une seconde observation est que la réaction est thermodynamiquement différente entre le centre du volume d'hydrure et les frontières de ce volume en contact avec les parois de la cellule.

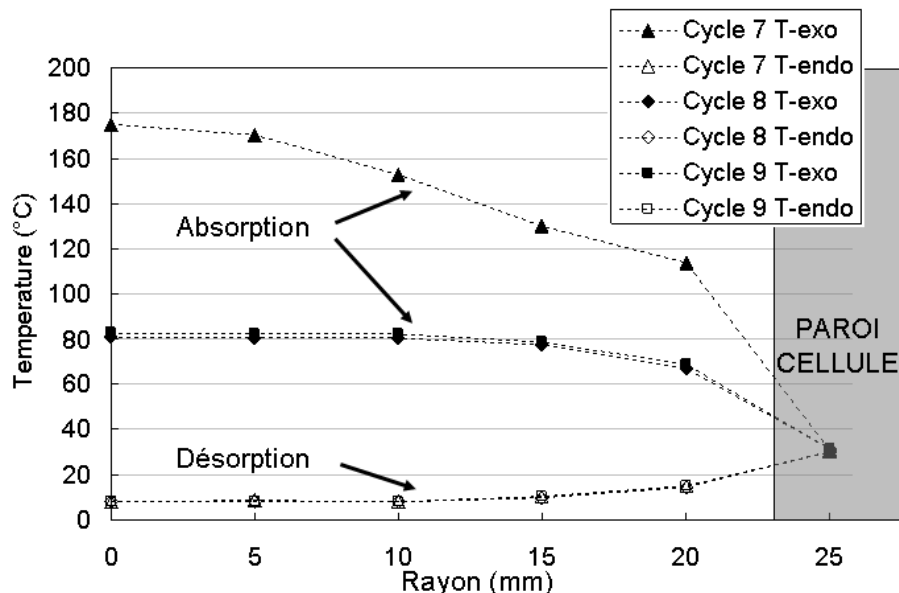


Figure 89 – Température de la poudre Ti-Cr-V + Zr-Ni dans la cellule en fonction du rayon pour les pics d'absorption et de désorption des cycles 7, 8 et 9

L'analyse thermique issue des résultats des mesures par les capteurs T1 à T9 prouve que les régimes thermodynamiques cycliques des réactions sont établis dès le cycle 8 avec une très bonne reproductibilité, les valeurs pics des températures n'enregistrant pas de dérive au cours des nombreux cycles appliqués. Dès lors que les réactions d'absorption et de désorption sont déclenchées, il apparaît un gradient de température suivant une direction radiale à l'échantillon pour des valeurs de rayon comprises entre 15 et 23 mm. Il y a certainement aussi un gradient axial mais il n'a pas été mesuré ici. L'équilibre thermique semble atteint au bout d'une heure en absorption et 2 heures en désorption.

#### 1.4. Variation de volume de l'hydrure

L'objectif principal de ces essais cycliques d'absorption / désorption est d'analyser la variation de volume de l'hydrure engendrée par la réaction d'hydruration sous de très faibles pressions axiales (0.02 MPa) dues essentiellement au ressort de raideur 1.67 N/mm. L'hydrure est ainsi proche d'une condition de cyclage avec surface libre. Les éventuels réarrangements sont donc essentiellement liés au gonflement de l'hydrure et à son interaction avec la cellule et non à l'effort de compression appliqué par le ressort. La mesure du déplacement du capteur LVDT donne accès à l'évolution du volume total

occupé par la poudre  $V_{ech}$  au cours des cycles par l'intermédiaire de la mesure de la hauteur de l'échantillon à chaque instant (Figure 90).

Le changement de volume de l'hydrure est bien corrélé à une variation de température (visualisée par le tracé de la température  $T_7$  en Figure 90), signe qu'une absorption ou désorption a bien lieu. En particulier la quantité d'hydrogène plus importante absorbée au cycle 7 coïncide avec une plus forte exothermicité de la réaction et un gonflement plus important de  $V_{ech}^0=50.8 \text{ cm}^3$  (volume initial au vide) à  $V_{ech}^H(7)=59.3 \text{ cm}^3$  soit une variation de 18.5%. Ces variations de volume enregistrées pour le lit de poudre sont dues en partie aux transformations structurales de la maille cristalline induites par la réaction d'hydruration à l'échelle du matériau constitutif des grains (cf. Chapitre 2 §1.5), mais une hypothèse de réarrangement des grains de poudre au sein du lit d'hydrure peut aussi être envisagée, car le changement de volume global du lit de poudre ne correspond pas au changement de volume de chaque grain, comme nous allons le voir plus loin (cf. Chapitre 3 §1.5).

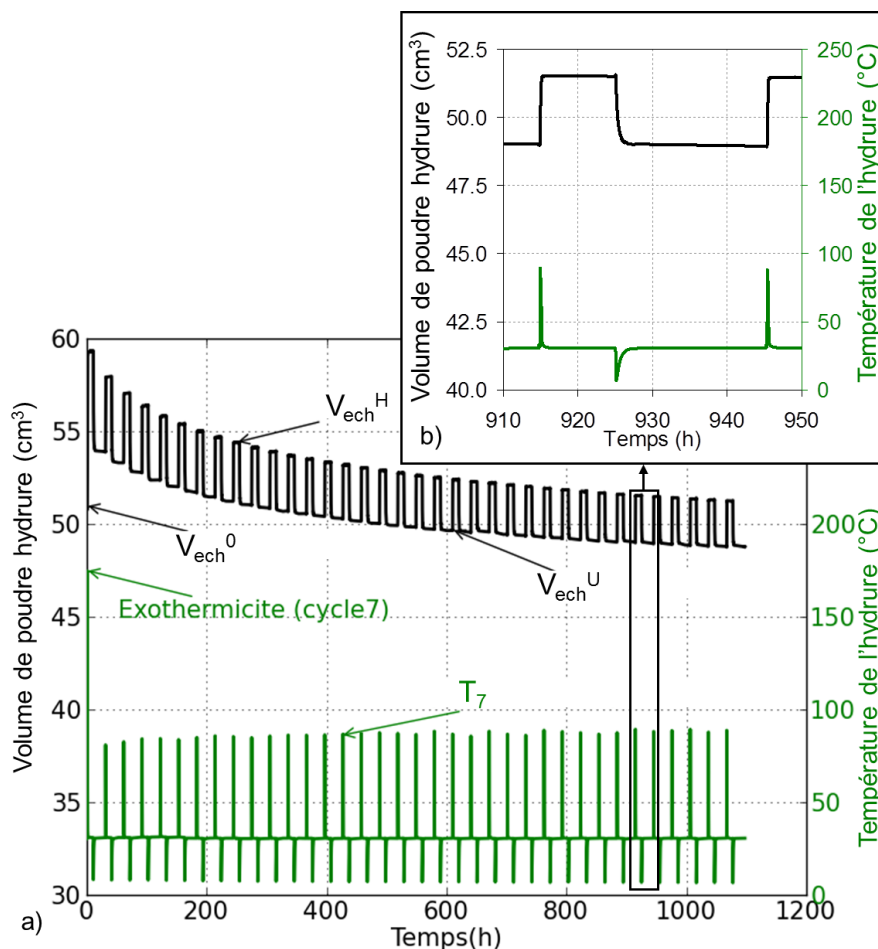


Figure 90 – Evolution du volume de la poudre hydrure (a), axe de gauche) et de la température au centre de l'hydrure ( $T_7$  a), axe de droite) au cours du cyclage et grossissement en b)

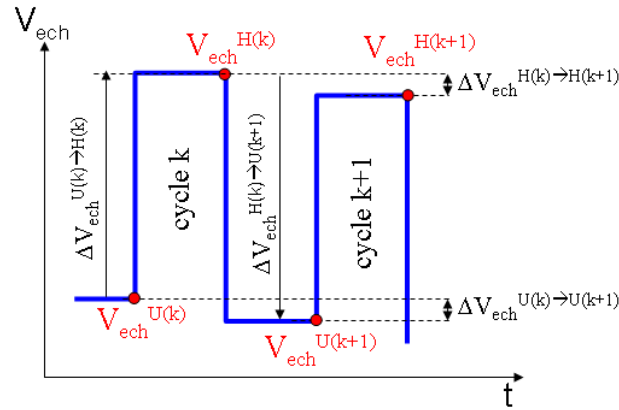


Figure 91 – Présentation schématique de l'évolution du volume de l'empilement de poudre  $V_{ech}$  et des variables qui en dépendent d'un cycle  $k$  à un cycle  $k+1$

L'évolution du volume de poudre  $V_{ech}$  peut être dissociée en deux parties (Figure 90, Figure 91). La première consiste en une augmentation ( $V_{ech}^{U(k)}$  à  $V_{ech}^{H(k)}$ ) puis une réduction ( $V_{ech}^{H(k)}$  à  $V_{ech}^{U(k+1)}$ ) du volume de poudre au cours de chaque cycle  $k$  en phase avec le gonflement et le dégonflement du matériau hydrure à l'absorption et respectivement la désorption d'hydrogène. La superposition de l'évolution de la température au sein de l'hydrure avec l'évolution du volume de poudre confirme la corrélation des deux phénomènes (Figure 90 b). Parallèlement à cette évolution au cours de chaque cycle, le volume du lit de poudre contenu dans la cellule diminue d'un cycle à l'autre (Figure 90 haut). Le volume de poudre à l'état hydruré  $V_{ech}^H$  évolue ainsi de  $59.3 \text{ cm}^3$  au cycle 7 à  $51.3 \text{ cm}^3$  au cycle 42. Pour quantifier plus précisément ces variations de volume du lit de poudre au cours du cyclage, il convient de considérer cette variation au cours de chaque cycle  $k$  compris entre les cycles 8 à 42.

La variation du volume de l'échantillon lors de l'hydruration ( $\Delta V_{ech}^{U(k) \rightarrow H(k)}$  eq. (34)) correspond, au cours du cycle  $k$ , à la différence entre le volume occupé à l'état hydruré  $H$   $V_{ech}^{H(k)}$  par rapport au volume occupé à l'état déshydruré initialement dans ce cycle  $V_{ech}^{U(k)}$ .

$$\Delta V_{ech}^{U(k) \rightarrow H(k)} = V_{ech}^{H(k)} - V_{ech}^{U(k)} \quad (34)$$

La variation du volume de l'échantillon lors de la déshydruration pour les cycles 7 à 42 ( $\Delta V_{ech}^{H(k) \rightarrow U(k)}$  eq. (35)), correspond à la différence entre le volume occupé à l'état hydruré  $V_{ech}^{H(k)}$ , par rapport à l'état déshydruré du cycle suivant indicé  $k+1$   $V_{ech}^{U(k+1)}$ .

$$\Delta V_{ech}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} = V_{ech}^{U(k+1)} - V_{ech}^{H(k)} \quad (35)$$

Pour l'hydruration au cycle 7 (36), l'absorption est un peu différente puisque le volume initial correspond à l'état déshydruré ( $V_{ech}^0$ ).

$$\Delta V_{ech}^{U(7) \rightarrow H(7)} = V_{ech}^{H(7)} - V_{ech}^0 \quad (36)$$

L'évolution du volume de poudre observée en Figure 90 est causée par une variation de volume du lit granulaire composé de Ti-Cr-V + Zr-Ni plus importante à la déshydruration qu'à l'hydruration (Figure 92).



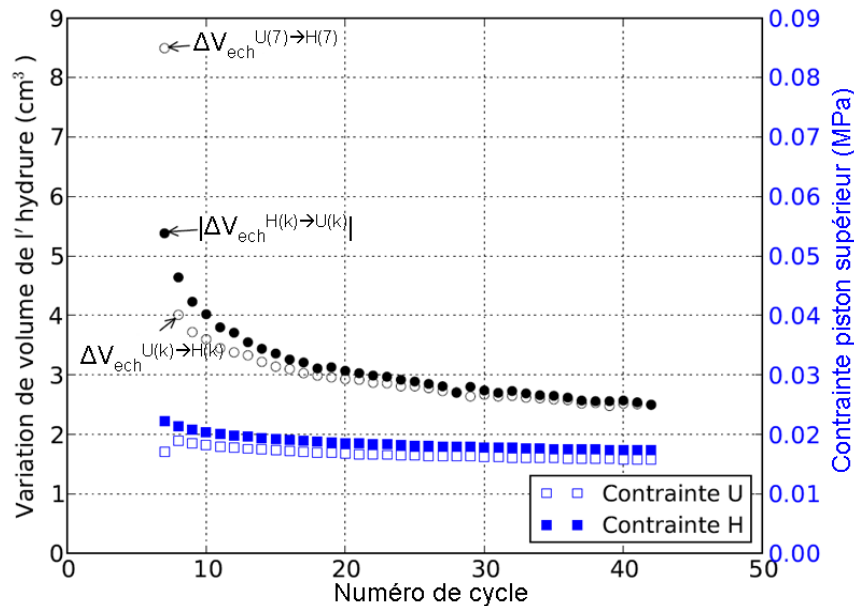


Figure 92 –Evolution des variations de volume (en valeur absolue) et de la contrainte exercée par le piston supérieur au cours du cyclage lent à 30°

Ces variations de volume, dues aux réactions d'absorption et désorption de l'hydrure, diminuent en termes d'amplitude (différence entre les volumes de poudre à l'état U et à l'état H à chaque cycle). L'amplitude de variation de volume au cours de chaque cycle s'atténue de plus en plus et semble tendre vers un régime permanent (Figure 92).

En observant l'évolution de la contrainte supérieure appliquée par le piston et le ressort (Figure 92 bas), il apparaît que l'effort appliqué est plus important lors des premiers cycles que pour les cycles suivants. De même, l'effort appliqué est plus important dans l'état H que dans l'état U. Ces variations de l'effort sont dues au taux de compression du ressort qui est directement lié à la hauteur de poudre. La charge appliquée peut néanmoins être considérée comme quasi-constante et par ailleurs assez faible, cet effort correspondant à une contrainte verticale de 0.022 MPa au maximum lors de la première hydruration. Le chargement cyclique d'un lit de poudre pourrait provoquer sa densification par fracturation des grains, mais il semble peu probable qu'un effort si faible influe grandement par rapport au phénomène naturel de décrépitation sous influence d'hydrogène (cf. Chapitre 1 §3.2.a). L'application d'un effort aussi faible ne semble pas pouvoir expliquer seule le tassement du lit de poudre.

Dans le contexte d'une analyse du comportement mécanique des milieux granulaires, ces résultats expérimentaux positionnent le phénomène de réarrangement spatial des grains de poudre comme un phénomène essentiel pour l'interprétation des résultats obtenus.

## 1.5. Analyse du réarrangement

### a) Notion de porosité

Au sein d'un empilement granulaire sec, le volume  $V_{ech}$  de l'empilement de poudre est composé d'une part de volume occupé par la matière  $V_{mat}$  et d'une part de volume  $V_{\chi}$  occupé par un gaz ou du vide (Figure 93) tel que :

$$V_{ech} = V_{mat} + V_{\chi} \quad (37)$$

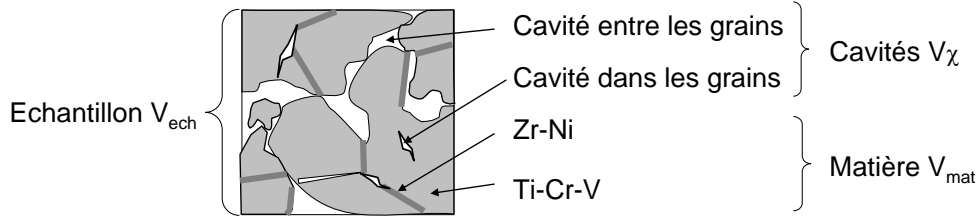


Figure 93 – Représentation schématique de l'empilement granulaire d'hydrure

La porosité  $\chi$  est définie comme la proportion du volume total de l'empilement occupé par le gaz ou le vide. Il s'agit donc du ratio du volume des cavités par rapport à celui de l'empilement (38).

$$\chi = \frac{V_{\chi}}{V_{ech}} = 1 - \frac{V_{mat}}{V_{ech}} \quad (38)$$

L'étude du réarrangement des milieux granulaires revient à une analyse de l'évolution du volume matière  $V_{mat}$  et du volume total  $V_{ech}$  occupé par l'empilement granulaire au sein duquel se trouve une porosité représentée par le volume  $V_{\chi}$  (Figure 93).

Il n'est pas toujours aisé d'analyser directement la porosité qui représente un ratio entre des volumes évoluant tous deux. C'est pourquoi, en complément de la porosité, l'évolution des volumes de chaque phase de l'échantillon sera parfois évaluée.

Le volume de l'empilement est, dans le cas de COMEDHY, mesuré à tout instant par le biais de la cellule instrumentée (cf. Chapitre 2 §3, Figure 90). Le volume du matériau constitutif des grains, variant sous l'effet du taux d'hydrogène absorbé, est déterminé en fonction du taux d'hydruration par l'intermédiaire de la loi d'évolution du volume des grains déterminée précédemment via les propriétés du cristal (cf. Chapitre 2 §1).

Les variations du volume de l'empilement à l'hydruration (39) et la déshydruration (40) correspondent à la somme de la variation du volume de matière et du volume de porosité.

$$\Delta V_{ech}^{U(k) \rightarrow H(k)} = \Delta V_{mat}^{U(k) \rightarrow H(k)} + \Delta V_{\chi}^{U(k) \rightarrow H(k)} \quad (39)$$

$$\Delta V_{ech}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} = \Delta V_{mat}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} + \Delta V_{\chi}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} \quad (40)$$

De la même manière, l'évolution entre deux états hydrurés ou déshydrurés aux cycles  $k$  et  $k+1$  est donnée par (41) et (42) :

$$\Delta V_{ech}^{H(k) \rightarrow H(k+1)} = \Delta V_{mat}^{H(k) \rightarrow H(k+1)} + \Delta V_{\chi}^{H(k) \rightarrow H(k+1)} \quad (41)$$

$$\Delta V_{ech}^{U(k) \rightarrow U(k+1)} = \Delta V_{mat}^{U(k) \rightarrow U(k+1)} + \Delta V_{\chi}^{U(k) \rightarrow U(k+1)} \quad (42)$$

Si l'hydruration est stabilisée, c'est-à-dire que les états d'absorption  $U$  et  $H$  sont bien les mêmes d'un cycle à l'autre, le volume de matière, fonction de l'état d'hydruration, est donc constant d'un cycle à l'autre (43).

$$\Delta V_{mat}^{U(k) \rightarrow U(k+1)} = \Delta V_{mat}^{H(k) \rightarrow H(k+1)} = 0 \quad (43)$$

Une fois le cycle stabilisé, l'évolution du volume  $V_{ech}$  de la poudre dans la cellule est donc intégralement traduite par une variation du volume de porosité  $V_{\chi}$ .

### b) Evolution de la porosité au cours du cyclage

L'hydruration du matériau étant la même d'un cycle à l'autre, le volume des grains hydrures dans l'empilement varie ainsi de 19.1 cm<sup>3</sup> ( $V_{mat}^{U(k)}$ , état U) à 22.8 cm<sup>3</sup> ( $V_{mat}^{H(k)}$ , état H) au cours de chaque cycle  $k$ , ce qui correspond aux conditions de l'équation (43). Les variations de volume de l'empilement  $\Delta V_{ech}^{U(k) \rightarrow U(k+1)}$  entre deux états déshydrurés successifs ou  $\Delta V_{ech}^{H(k) \rightarrow H(k+1)}$  entre deux états hydrurés successifs sont parallèlement identifiées via le capteur LVDT (Figure 90 haut) de sorte que :

$$\Delta V_{ech}^{H(k) \rightarrow H(k+1)} = V_{ech}^{H(k+1)} - V_{ech}^{H(k)} \quad (44)$$

$$\Delta V_{ech}^{U(k) \rightarrow U(k+1)} = V_{ech}^{U(k+1)} - V_{ech}^{U(k)} \quad (45)$$

Ces variations de volume sont toutes deux la somme des variations de volume des grains et des variations de volume des pores (41) (42). La variation de volume de la matière entre deux états hydrurés ou deux états déshydrurés successifs est nulle (43). La variation de volume de l'échantillon aux états hydrurés H et déshydrurés U observée entre les cycles (Figure 90 haut et Figure 92) est donc causée uniquement par la variation de porosité entre les états hydrurés  $\Delta V_{\chi}^H$  et entre les états déshydrurés  $\Delta V_{\chi}^U$  (Figure 94).

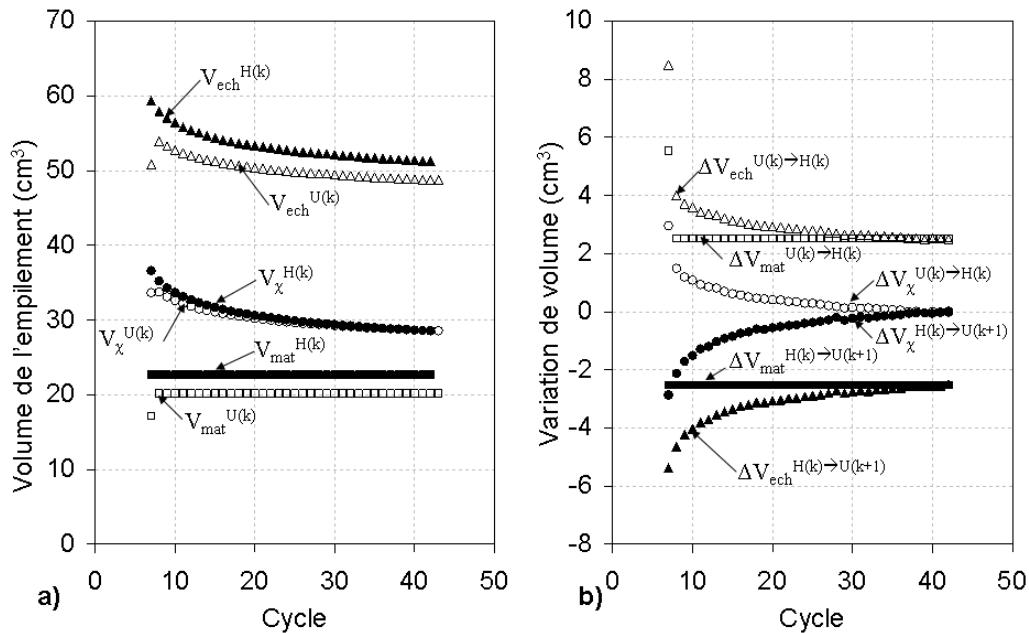


Figure 94 – Evolution des volumes de l'empilement ( $V_{ech}$ ), du matériau hydrure ( $V_{mat}$ ) et de la porosité ( $V_{\chi}$ ) aux états U et H (a) ainsi que des variations de volumes de l'empilement ( $\Delta V_{ech}$ ), de la porosité ( $\Delta V_{\chi}$ ) et du matériau ( $\Delta V_{mat}$ ) à l'hydruration (U→H) et à la déshydruration (H→U) (b)

La Figure 94 représente l'application des équations (37), (41) et (42). C'est-à-dire que le volume de l'empilement est la somme des volumes de la matière et de la porosité (Figure 94-a) et similairement, les variations de volumes de l'empilement sont la somme des variations de volumes du matériau et des variations de volume de la porosité (Figure 94-b).

$\Delta V_{mat}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{mat}^{H \rightarrow U}$  sont constants d'un cycle à l'autre (si l'on excepte  $\Delta V_{mat}^{0 \rightarrow H}$ ). Qui plus est, le volume de matière ne varie pas d'un cycle à l'autre, d'où :

$$\Delta V_{mat}^{U(k) \rightarrow H(k)} = |\Delta V_{mat}^{H(k) \rightarrow U(k)}| \quad (46)$$

### Chapitre 3 :

#### Etude expérimentale du comportement d'un hydrure sous hydrogène

---

$$\Delta V_{\text{mat}}^{U(k) \rightarrow U(k+1)} = \Delta V_{\text{mat}}^{H(k) \rightarrow H(k+1)} = 0 \quad (47)$$

Les variations du volume de l'empilement d'un cycle à l'autre ( $\Delta V_{\text{ech}}^{(k) \rightarrow (k+1)}$  Figure 90) se traduisent donc entièrement par une variation du volume de la porosité ( $\Delta V_{\chi}^{(k) \rightarrow (k+1)}$ ) (41) (42).

L'observation des variations de volumes liées aux phénomènes d'hydruration et de déshydruration (Figure 94-b) indique que progressivement les variations de volume de l'empilement ( $\Delta V_{\text{ech}}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{\text{ech}}^{H \rightarrow U}$ ) tendent à égaler les variations du volume de matière ( $\Delta V_{\text{mat}}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{\text{mat}}^{H \rightarrow U}$ ), alors que dans le même temps les variations du volume de la porosité ( $\Delta V_{\chi}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{\chi}^{H \rightarrow U}$ ) tendent vers 0.

Ceci indique que progressivement la porosité a de moins en moins la capacité d'absorber une part du gonflement, ce qui peut expliquer l'augmentation des contraintes et déformation des parois des cellules contenant les hydrures mesurées dans la bibliographie (cf. Chapitre 1 § 3.2.b). Les frottements gênant le gonflement de l'empilement et la porosité ayant de moins en moins la capacité d'absorber les variations de volume des grains, ceux-ci vont de plus en plus appuyer sur les parois.

Le milieu granulaire de l'échantillon reste majoritairement poreux (Figure 94-a). L'atteinte d'état de compacité importants suppose de contraindre fortement l'échantillon. L'égalisation des variations de volume ( $\Delta V^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V^{H \rightarrow U}$ ) de l'échantillon et du matériau (Figure 94-b) ne correspond donc pas à l'atteinte d'un comportement semblable au matériau constitutif des grains. Il est probable que le matériau aurait continué à évoluer si de plus nombreux cycles avaient été appliqués comme il est constaté plus loin (cf. Chapitre 3 §2.2)

Le fait de parler en porosité et non en volume de porosité peut permettre d'éviter de mauvaises conclusions, car elle lie directement le volume de la porosité dans un état d'hydruration donné à celui de l'empilement dans le même état d'hydruration :

$$\chi^{U(k)} = \frac{V_{\chi}^{U(k)}}{V_{\text{ech}}^{U(k)}} \quad (48)$$

$$\chi^{H(k)} = \frac{V_{\chi}^{H(k)}}{V_{\text{ech}}^{H(k)}} \quad (49)$$

Une évolution de la porosité pour les deux états d'hydruration U et H au cours des cycles est ainsi mise en évidence (Figure 95). La porosité de l'état hydruré est plus faible que celle de l'état déshydruré.

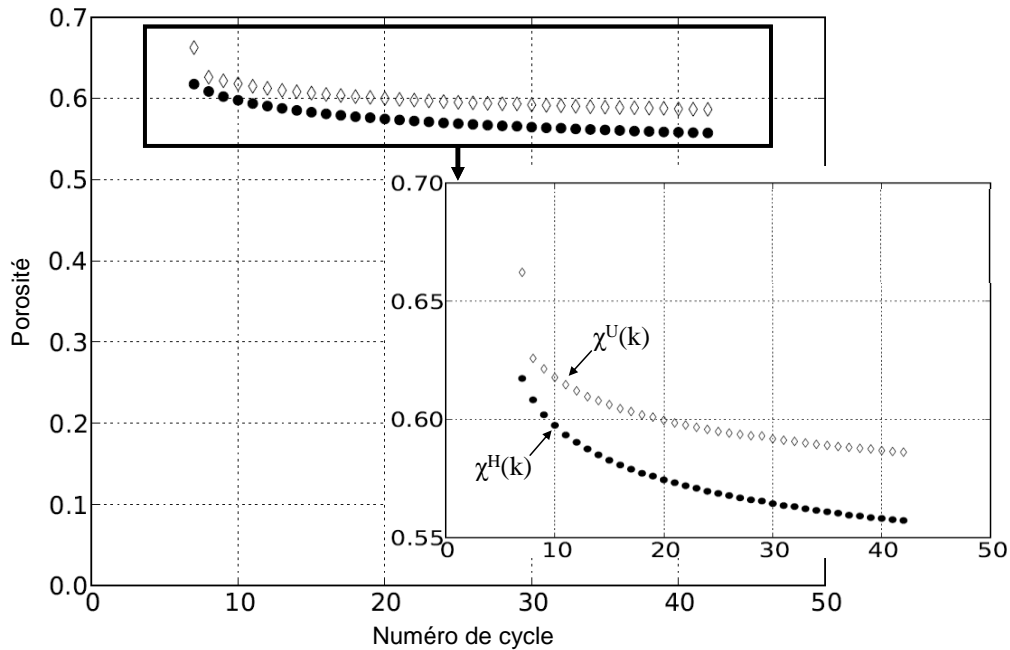


Figure 95 – Evolution de la porosité dans l'empilement de poudre hydrure au cours du cyclage

Trois phénomènes principaux peuvent être extraits de la Figure 95 :

Tout d'abord, un phénomène cyclique de diminution puis d'augmentation de la porosité est mis en évidence. Au cours de chaque cycle, la porosité diminue lors de l'absorption jusqu'à atteindre l'état stable H puis augmente à la désorption jusqu'à atteindre l'état stable U. Dans le cas où l'échantillon cylindrique de poudre dans la cellule gonflerait de manière homothétique sans mouvement relatif des grains les uns par rapport aux autres et sans fracturation des grains (cas d'une variation homothétique du volume de l'empilement), la porosité devrait rester constante. Au cours de cette étude expérimentale, seul le mouvement vertical vers le haut est permis à l'échantillon compte tenu de la géométrie de la cellule (cf. Chapitre 2 §3). Il ne peut alors pas y avoir de gonflement homothétique de l'échantillon de poudre lors du cyclage. La paroi latérale circulaire de la cellule étant d'un diamètre fixe, la poudre est contrainte lors de l'absorption à s'écouler verticalement ce qui conduit à une augmentation de contraintes radiales favorable à une densification de l'empilement. A la désorption, les contraintes se relâchent sous l'effet de la rétraction des grains aboutissant à un empilement plus lâche, et donc une augmentation de la porosité. L'évolution de la porosité au cours de chaque cycle (Figure 95) peut être ainsi interprétée par l'existence de mouvements relatifs des grains les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire l'existence d'un réarrangement granulaire au sein de l'empilement.

Deuxièmement, chacune des deux courbes de porosité correspondant aux états thermodynamiques stables U et H diminue (Figure 95) au fur et à mesure des cycles. Ainsi, conformément aux observations en Figure 90, le volume global de l'échantillon diminue pour chacun des états stables U et H par application de cycles successifs d'absorption et désorption d'hydrogène. L'empilement granulaire de poudre hydrure devient donc de plus en plus compact au cours du cyclage. Les deux volumes  $V_{\text{mat}}^U$  et  $V_{\text{mat}}^H$  (bornes inférieure et supérieure du volume occupé par la partie solide de l'empilement) ont deux valeurs fixes uniquement conditionnées par le taux d'absorption du matériau hydrure. Cette observation appuie l'hypothèse qu'un phénomène de réarrangement des grains de poudre a lieu des cycles 7 à 42. Le rôle de la décrépitation de l'hydrure et de la ségrégation des grains dans ce réarrangement reste une question ouverte mais leur prise en compte permet de comprendre l'absence d'une réelle stabilisation des valeurs de porosité après l'application de nombreux cycles.

Troisièmement, la Figure 95 montre que l'écart entre la porosité aux états U et H est initialement assez faible puis augmente et semble tendre vers une stabilisation au cours des derniers cycles. Ce qui signifierait que l'expansion des grains  $\Delta V_{\text{mat}}$  à l'hydruration impacterait progressivement plus l'espace entre les grains (ceci correspond, pour un référentiel  $V_{\text{ech}}$  variable, à l'augmentation de  $\Delta\chi$  en Figure 95) et moins le volume global de l'empilement (réduction des variations de volume de l'empilement  $\Delta V_{\text{ech}}$  en Figure 92). Autrement dit, le gonflement des grains solides est de plus en plus encaissé par la porosité et se reflète de moins en moins sur le changement de volume global de l'empilement, alors même que la porosité diminue. Ce fait peut sembler surprenant au premier abord, étant donné le comportement attendu à l'infini : si la porosité venait à décroître jusqu'à une valeur nulle, le gonflement du matériau se traduirait intégralement par une variation du volume global de l'empilement. Cet effet est néanmoins réel et mesuré expérimentalement, et constitue un état d'équilibre pour une porosité loin d'être nulle. Le comportement à l'infini évoqué ci-dessus n'est physiquement pas possible, il faudra toujours un espace de dilatation libre pour les particules.

## 1.6. Evolution de la taille de grains

Une mesure granulométrique laser comparative a été effectuée à l'aide d'un appareil Malvern sur la poudre au cycle 5 et au cycle 42 (Figure 96). La distribution de référence est définie par la granulométrie avant remplissage de la cellule (a : état de la poudre au cycle 5). La seconde mesure a été effectuée après 37 cycles supplémentaires d'absorption et désorption (b : état de la poudre au cycle 42). Les deux mesures ont été réalisées sur un échantillon sans US par voie humide à l'éthanol.

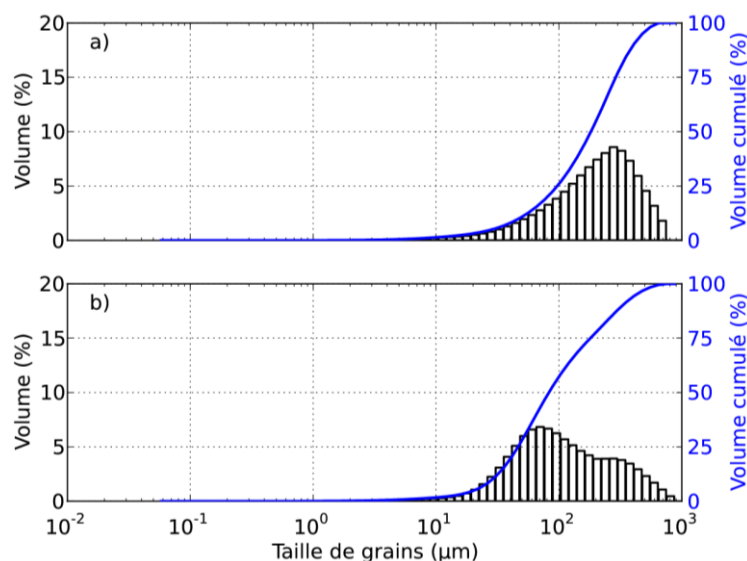


Figure 96 – Comparaison de la granulométrie du matériau tel que reçu (5 cycles – a) et après 37 cycles supplémentaires en cyclage lent dans la cellule instrumentée (42 cycles – b)

La taille moyenne des grains composant l'hydrure (Figure 96) a diminué de  $200\mu\text{m}$  à  $80\mu\text{m}$ . De plus, la distribution de la population a aussi changée. Cette distribution était, après 5 cycles, répartie en un seul mode centré autour de  $300\mu\text{m}$ . Après 37 cycles d'absorption et désorption supplémentaires la distribution se trouve répartie en deux modes centrés autour des valeurs  $80\mu\text{m}$  et  $300\mu\text{m}$  respectivement. Cette comparaison de granulométrie combinée à l'observation MEB est très intéressante car elle peut être corrélée à l'observation de la diminution du volume du lit de poudre au cours des cycles (Figure 90 haut).

La réduction significative de la taille des grains rapportée ici atteste du développement effectif d'un phénomène important de décrépitation (cf. Chapitre 1 §3.2.a). Cette mesure granulométrique indique une répartition bimodale mais il n'est pas exclu qu'en poursuivant le cyclage le pic de gros grains disparaisse au profit du pic de petits grains qui se décalera encore vers une taille plus petite. Mais cette répartition pourrait aussi être particulière aux conditions de cyclage (cf. Chapitre 4).

Le fort réarrangement des grains est dû au mouvement des particules, qui peut être influencé par la décrépitation et la ségrégation [Metcalf1996] [Metzger2001], cette dernière étant particulièrement développée pour le cas de populations de grains polydisperses. En effet, la décrépitation provoque la fracturation des grains en particules de plus petite taille qui arrivent mieux à combler les espaces interparticulaires entre les particules plus grosses. Parallèlement, la ségrégation entraîne la migration des petites particules et leur accumulation vers le bas de la cellule. Ces deux phénomènes combinés sont liés au tassement progressif du lit de poudre (Figure 90 haut).

L'hypothèse selon laquelle les volumes  $V_{Mat^U}$  et  $V_{Mat^H}$  ne varient pas d'un cycle à l'autre n'étant pas contredite dans un contexte de décrépitation, l'absence de réelle stabilisation du volume de l'empilement au cycle 42 (pas d'asymptote horizontale sur les courbes en Figure 90 haut et Figure 92) suggère que le phénomène de décrépitation (et de ségrégation inter-granulaire associé) est encore actif mais pourrait aussi être seulement dû à un réarrangement encore actif au bout de 37 cycles.

## **2. Influence de la raideur du ressort sur le gonflement de l'hydrure en cyclage lent**

Si l'espace de dilatation dans la cellule est trop faible voire inexistant, les efforts en jeu lors du cyclage seront plus importants. Il est donc intéressant d'observer l'impact d'un effort plus important induit, par exemple, par l'utilisation d'un ressort de plus forte raideur. Ceci peut influencer de manière plus importante le réarrangement du lit de poudre et ses propriétés mécaniques. D'autre part, le changement dans la sollicitation mécanique peut se révéler utile à l'établissement ou la validation de modèles mécaniques décrivant la déformation volumique de la poudre sous l'influence du cyclage en hydrogène.

### **2.1. Conditions de cyclage**

Lors de l'essai précédent (cf. Chapitre 3§1), la variation de volume de poudre a fluctué de 4 à 2.5 cm<sup>3</sup> lors de l'hydruration des cycles 8 à 42. Dans le même temps, le matériau constitutif des grains a eu pour chacun de ces cycles un gonflement de 12.5% dans les conditions de l'essai. Le ressort et le piston supérieur ont exercé un effort fluctuant sur le lit de poudre. La raideur du ressort de 1.67 N/mm est néanmoins assez faible, ce qui permet de penser que l'effort induit sur le réarrangement des grains au sein de l'empilement n'a pas eu une grande influence.

Un essai de cyclage lent sur 108.36 g d'hydrure dans des conditions très proches de la campagne précédente (cf. Chapitre 3§1.1) a été réalisé (Tableau 9) en remplaçant le ressort par un autre de raideur 22.55 N/mm et de longueur à vide 61 mm.

		En cellule instrumentée		
		Expérience (+59 cycles)		
Numéro de cycle	1-5	6	7	8-65
Description cycle	Fournisseur	Préliminaire	1 <sup>er</sup> cycle	Cyclage
$P_{ini} / T$	-	0 bar / 30°C	0 bar / 30°C	1 bar / 30°C
$P_{max} / T$	-	40 bar / 30°C	40 bar / 30°C	40 bar / 30°C
$P_{fin} / T$	-	0 bar / 120°C	1 bar / 30°C	1 bar / 30°C

Tableau 9 – Histoire du matériau utilisé pour l'expérience en cyclage lent avec un ressort de 22.55 N/mm

En plus des cycles initiaux réalisés par le fournisseur, un cycle préparatoire ainsi qu'une mesure sur 59 cycles expérimentaux ont été effectués sur le matériau (Tableau 9).

Etant donné la longueur réduite du nouveau ressort, une cale de 19 mm a été ajoutée au sein de la cellule instrumentée pour réduire la profondeur du piston supérieur.

L'influence du changement de ressort a été particulièrement analysée sur les aspects mécaniques liés au cyclage, c'est-à-dire l'effort résultant, la variation de hauteur de l'empilement et l'évolution de la porosité.

Ces résultats ont été partiellement présentés à la conférence MH2012 et publiés dans le Journal of Alloys and Compounds [Charlas2013].

Le changement de ressort impacte directement sur la variation de l'effort supérieur (Figure 97). En effet, le calcul de la contrainte supérieure prend en compte le poids des différents éléments posés sur la poudre (piston supérieur, ressort et cale) ainsi que l'effort dû à la variation de la longueur du ressort. Une même variation de hauteur de l'échantillon n'aura donc pas le même impact en fonction de la raideur du ressort utilisé.

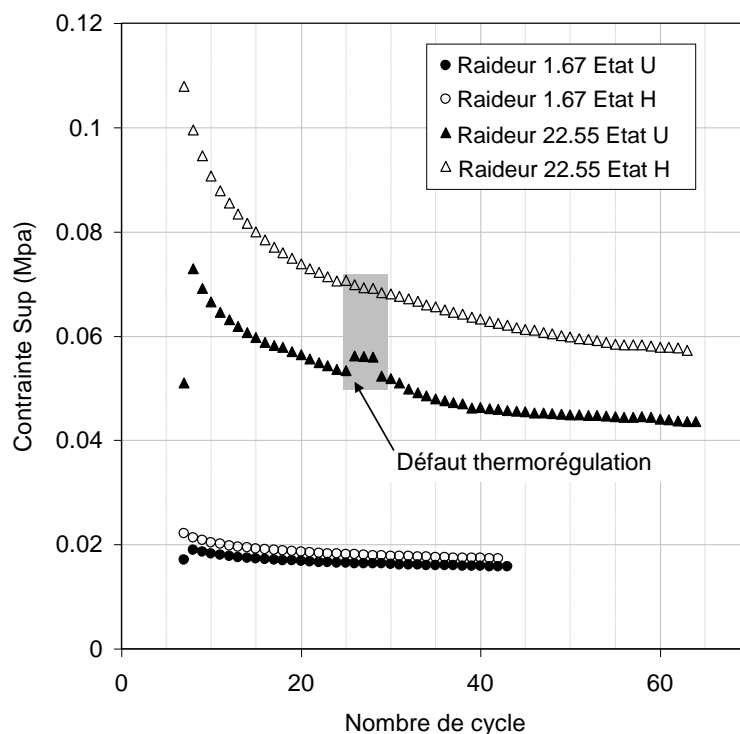




Figure 97 – Evolution de la contrainte supérieure au cours du cyclage pour les essais avec les ressorts de raideur 1.67 et 22.55 N/mm

La comparaison entre les efforts pour les deux ressorts (Figure 97) aux états H et U (i.e. état hydruré à 40bar et déshydruré à 1 bar, cf. Figure 86) indique que, par le changement de ressort, l'effort moyen a été multiplié par 4.5 au cycle 7 et par 2.5 au cycle 42. Dans le même temps, la fluctuation autour de cette valeur moyenne entre les états déshydruré et hydruré a été multipliée par 12 ce qui correspond approximativement au ratio des raideurs qui est de 13.5. Ce n'est pas surprenant vu que la variation de l'effort axial est due à la variation de longueur des ressorts et est donc liée à leur raideur. Ainsi, pour chacun des ressorts, la variation de l'effort due au changement d'état du matériau à chaque cycle ainsi que la diminution progressive de la contrainte supérieure au cours du cyclage est directement liée à la longueur comprimée du ressort et donc à l'évolution du volume de poudre.

Il est à noter une variation dans la tendance aux cycles 26 à 28, pour l'essai avec le ressort de raideur 22.55 N/mm, liée à une interruption de la thermorégulation à 30°C.

## 2.2. Impact de la raideur du ressort sur l'évolution du volume de poudre

Bien que la masse d'hydrure soit voisine (108.36 contre 105.88 g pour le premier essai) et la provenance du lot de poudre soit la même entre les deux cas comparés, l'application d'un effort plus important entraîne une densification plus importante de la poudre dès la mise en place de l'échantillon (Figure 98).

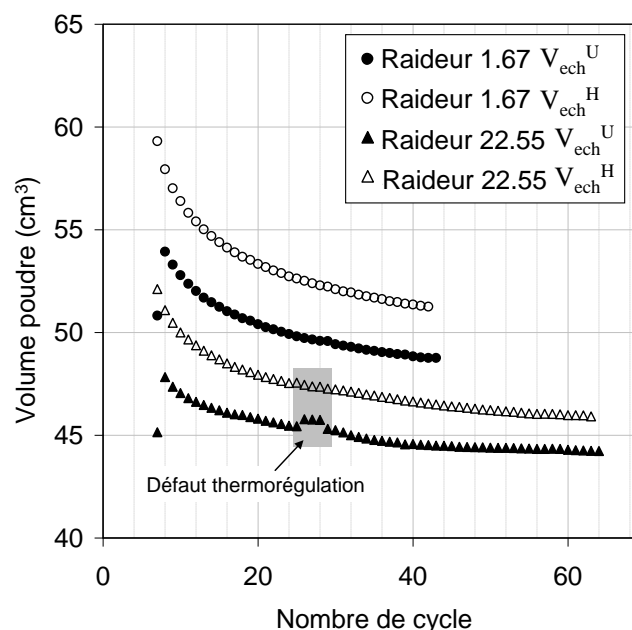


Figure 98 – Influence de la raideur du ressort presseur sur le volume de poudre  $V_{ech}$  aux états U et H au cours du cyclage

Similairement à l'effort, le volume de l'empilement est impacté par un arrêt du thermorégulateur aux cycles 26 à 28. La température d'équilibre de l'hydrure est alors descendue de 30°C à 21°C (température de la pièce). La quantité d'hydrogène absorbée à l'état H (Figure 86) a été très peu influencée car la phase  $\beta$ -FCC du matériau est dans les deux cas saturée (30°C et 21 °C). Par contre, la pression de désorption baisse avec la température ce qui explique que l'hydrure soit dans ces cas moins déchargé à l'état U (Figure 86). Le volume du matériau constitutif des grains étant proportionnel à

la quantité d'hydrogène absorbée, ceci explique la différence observée dans l'évolution du volume de poudre pour ces trois cycles (Figure 98).

Les variations de volume à l'hydruration et la déshydruration sont exprimées en pourcent (50) (51) afin de mieux comparer les deux essais et d'étudier l'impact du changement de ressort (Figure 99).

$$\% \Delta V_{\text{ech}}^{U(k) \rightarrow H(k)} = \frac{V_{\text{ech}}^{H(k)} - V_{\text{ech}}^{U(k)}}{V_{\text{ech}}^{U(k)}} \quad (50)$$

$$\% \Delta V_{\text{ech}}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} = \frac{V_{\text{ech}}^{U(k+1)} - V_{\text{ech}}^{H(k)}}{V_{\text{ech}}^{U(k+1)}} \quad (51)$$

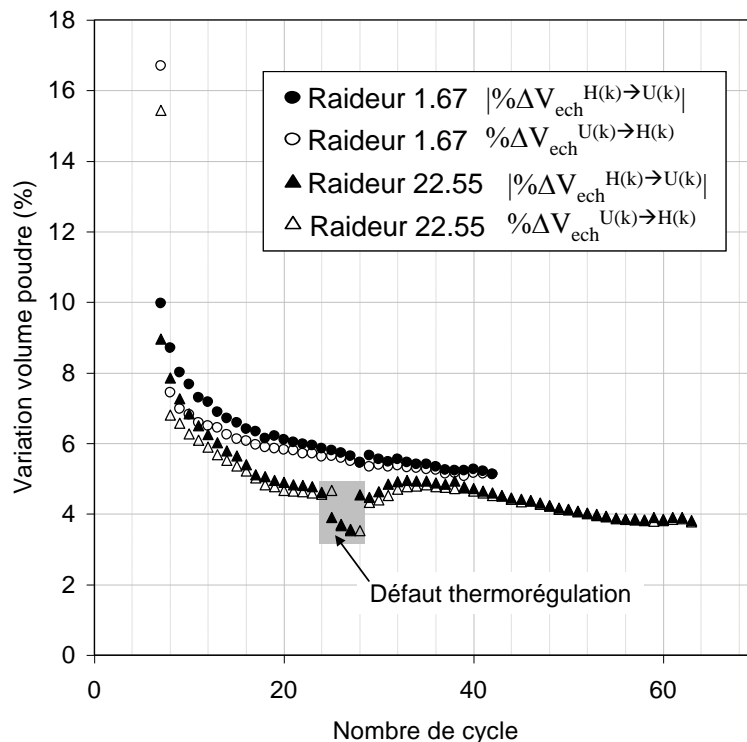


Figure 99 – Evolution de la variation de volume (en valeur absolue) à l'hydruration  $\Delta V_{\text{ech}}^{U \rightarrow H}$  et la déshydruration  $|\Delta V_{\text{ech}}^{H \rightarrow U}|$  pour des ressorts de raideur différente

Pour les deux ressorts considérés (1.67 N/mm et 22.55 N/mm) une tendance similaire est observée. Les variations de volume de l'empilement sont initialement voisines (en pourcentage) et diminuent progressivement au cours des cycles. La variation de volume est aussi plus importante à la déshydruration qu'à l'hydruration (Figure 99), ce qui entraîne la réduction observée du volume de l'empilement (Figure 98). Cet écart de variation de volume, entre l'absorption et la désorption, diminue progressivement, ce qui concorde avec la stabilisation progressive du volume de l'empilement (Figure 98).

Des écarts peuvent cependant être observés entre les deux cas. Ils ne peuvent néanmoins pas tous être attribués au changement de ressort. En particulier, l'arrêt du thermorégulateur entre les cycles 26 à 28 entraîne une perturbation de l'évolution progressive de la variation de volume qui se répercute sur les cycles suivant au moins jusqu'au quarantième. Par contre, entre le cycle 7 et le cycle 25, les essais sont réalisés dans des conditions similaires ce qui rend plus facilement comparable l'influence du ressort. Les variations de volume ainsi que l'écart entre absorption et désorption réduisent plus

rapidement dans le cas du ressort le plus raide. La dilatation du matériau étant la même d'un cycle à l'autre (hormis les cycles 26 à 28 pour le ressort 22.55 N/mm et le cycle 7 dans les deux cas), le matériau est progressivement contraint à se dilater en plus grande partie dans l'espace intergranulaire si l'effort presseur est plus important. Ceci semble dû à la densité de poudre plus importante pour l'essai avec le ressort le plus raide ( $\rho_{ech}^0=2.40 \text{ g/cm}^3$  contre  $2.08 \text{ g/cm}^3$  avec le ressort le moins raide) Ceci doit aussi se lire sur l'évolution de la porosité.

### 2.3. Impact de la raideur sur la porosité et son évolution au cours du cyclage

Comme précisé précédemment (cf. §1.5), la porosité est l'espace non occupé par la matière dans l'empilement et s'exprime comme la fraction volumique de l'empilement occupée par le gaz ou le vide (38) en référence au volume global variable de l'échantillon  $V_{ech}$ . Son évolution est significative du réarrangement au sein du matériau granulaire (Figure 100).

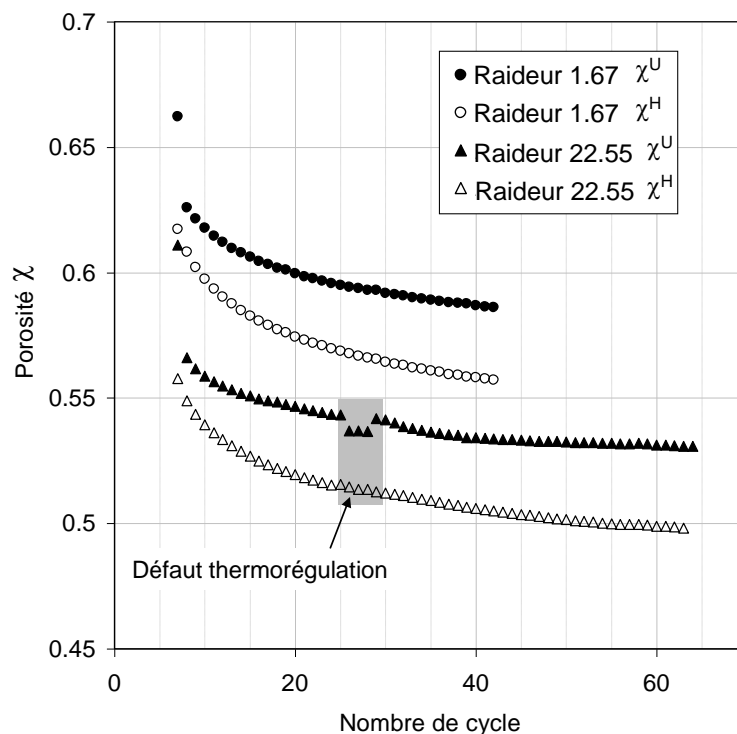


Figure 100 – Evolution de la porosité d'un hydrure dans une cellule instrumentée pour deux ressorts de raideurs différentes.

Si la porosité initiale est différente compte-tenu de la densification initiale due au ressort, l'évolution est quant à elle assez similaire dans les deux cas comparés (Figure 100) et concorde avec la diminution du volume de l'empilement (Figure 98). Etant donné le plus grand nombre de cycles réalisés avec le ressort de raideur 22.55 N/mm, une stabilisation progressive de la porosité peut être observée plus particulièrement des cycles 40 à 63, principalement pour l'alliage à l'état U.

Pour les cycles 26 à 40, il est délicat d'analyser l'écart entre les deux essais au vu de l'impact de l'arrêt du thermorégulateur sur la variation de volume de l'empilement (Figure 99). Il est par contre particulièrement intéressant de comparer l'évolution de la porosité et de sa variation (cf. (44) et (45)) lors des cycles 7 à 25 (Figure 101).

Afin de comparer les vitesses de densifications par perte de porosité, il peut être intéressant de tracer les variations relatives de porosités définies par les équations (52) et (53) suivantes :

$$\% \Delta \chi^{U(k) \rightarrow H(k)} = 100 \cdot \frac{\chi^{H(k)} - \chi^{U(k)}}{\chi^{U(k)}} \quad (52)$$

$$\% \Delta \chi^{H(k) \rightarrow U(k+1)} = 100 \cdot \frac{\chi^{U(k+1)} - \chi^{H(k)}}{\chi^{U(k+1)}} \quad (53)$$

Ces variations sont tracées sur la Figure 101.

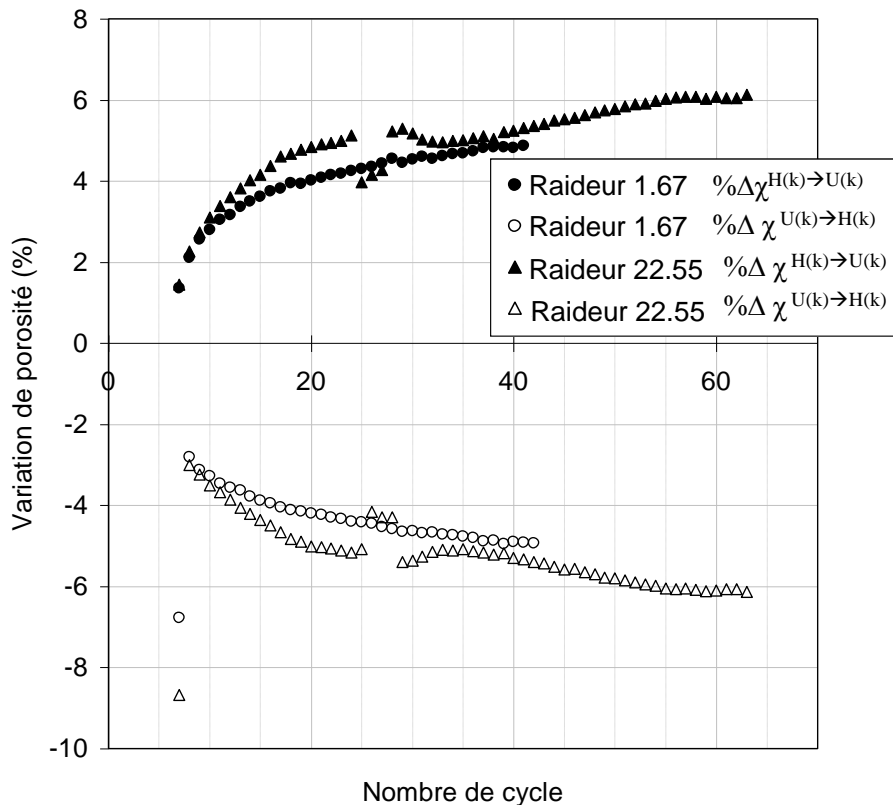


Figure 101 – Evolution de la variation de porosité à l'hydruration et à la déshydruration au cours des cycles pour des ressorts de raideurs différentes

Pour le ressort de raideur 22.55 N/mm, comme pour celui de 1.67 N/mm analysé précédemment (cf. 1.5 – 1.5.b), la variation de porosité est négative à l'absorption et positive à la désorption (Figure 101). Cette variation de la porosité est légèrement plus importante (en valeur absolue) à l'hydruration qu'à la déshydruration. Ceci va de paire avec une réduction de la porosité sur un cycle et la densification progressive de l'hydrure observée expérimentalement (Figure 98, Figure 100). Le tassement de la poudre, lié à la réduction de porosité lors de l'absorption, est atténué par l'augmentation de la porosité à la désorption.

Lors des premiers cycles (7 à 25), la variation de porosité augmente (en valeur absolue) plus fortement pour le ressort plus raide que pour le moins raide (Figure 101). L'utilisation d'un ressort de plus forte raideur exerçant un effort plus important sur la poudre entraîne ainsi une densification plus rapide. Ceci est en adéquation avec les observations réalisées sur la variation de volume de l'empilement (Figure 99).

La variation du volume de la poudre est la somme des variations du volume de matière et du volume de porosité (39) (40). Adimensionner les équations (39) et (40) par la variation de volume de la poudre pour chaque cycle k peut permettre de mieux appréhender l'évolution des mécanismes de réarrangement dans l'empilement (Figure 102). Nous définissons ainsi les équations (54) et (55) qui composent une sorte de partition de déformation dont la somme vaut 1.

$$\frac{\Delta V_{\text{mat}}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}}{\Delta V_{\text{ech}}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}} + \frac{\Delta V_{\chi}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}}{\Delta V_{\text{ech}}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}} = 1 \quad (54)$$

$$\frac{\Delta V_{\text{mat}}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}}{\Delta V_{\text{ech}}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}} + \frac{\Delta V_{\chi}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}}{\Delta V_{\text{ech}}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}} = 1 \quad (55)$$

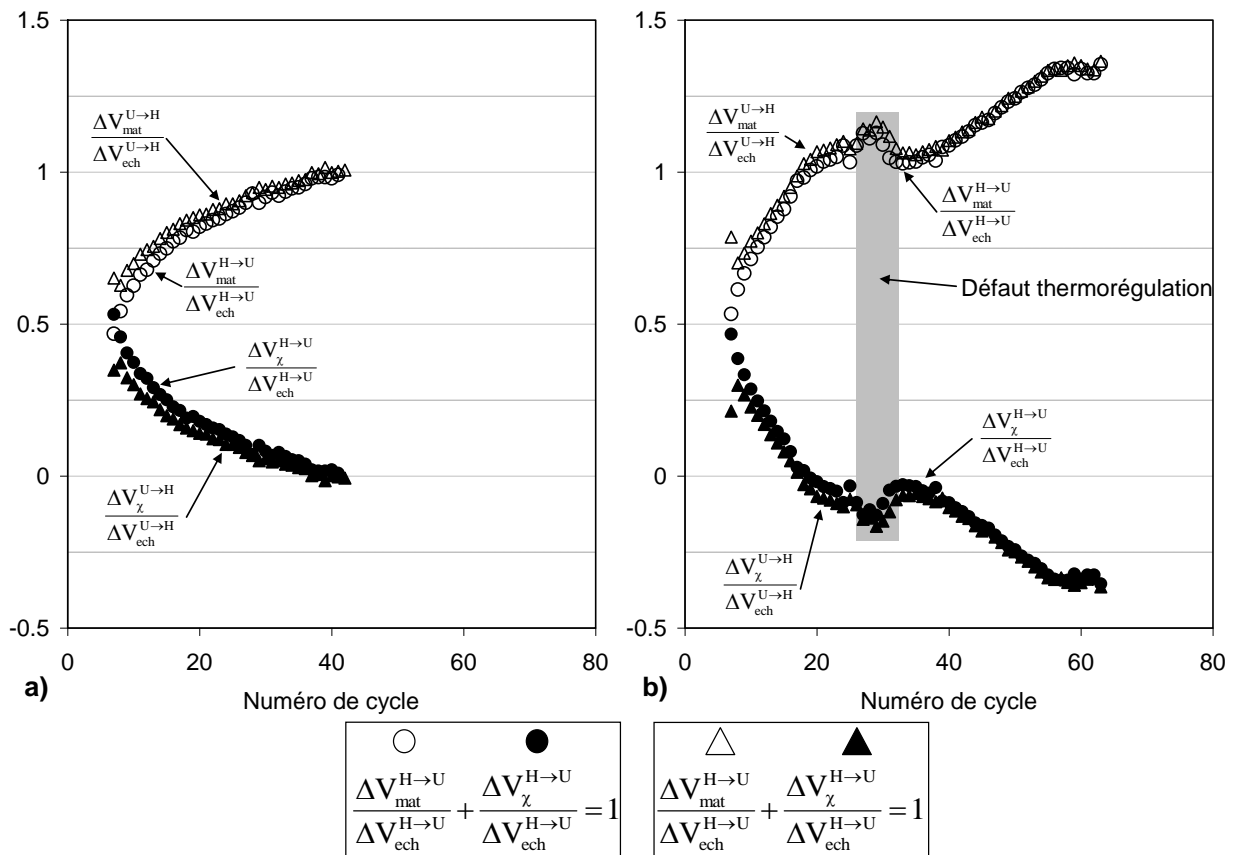


Figure 102 – Variations de volume de matière et du volume de la porosité adimensionnée par la variation du volume de l'empilement en cyclage lent pour le ressort de raideur 1.67 N/mm (a) et pour le ressort de raideur 22.55 N/mm (b)

En Figure 102,  $\Delta V_{\text{mat}}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}/\Delta V_{\text{ech}}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}$  et  $\Delta V_{\text{mat}}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}/\Delta V_{\text{ech}}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}$  croissent tous les deux progressivement jusqu'à dépasser 1 au cycle 41 pour le ressort de raideur 1.67 N/mm (Figure 102-a) et au cycle 18 pour le ressort de raideur 22.55 N/mm (Figure 102-b). Cette croissance traduit l'augmentation de  $\Delta V_{\text{mat}}$  par rapport à  $\Delta V_{\text{ech}}$  jusqu'à devenir plus important que celui-ci. Cela signifie que l'empilement des grains est de plus en plus verrouillé et à donc de moins en moins la capacité de se mouvoir à l'intérieur de la cellule. Ce mécanisme de verrouillage de l'empilement est accéléré par l'application d'une contrainte plus importante.

Etant donné que le volume de matière continue à varier de la même manière qu'avant et que l'empilement à des difficultés à varier en volume,  $\Delta V_{\chi}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}/\Delta V_{\text{ech}}^{\text{H}\rightarrow\text{U}}$  et  $\Delta V_{\chi}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}/\Delta V_{\text{ech}}^{\text{U}\rightarrow\text{H}}$  sont

condamnées à décroître. Cette décroissance est d'autant plus rapide pour un ressort de raideur plus forte (Figure 102-b).

Ainsi, le fait de contraindre plus fortement la poudre, à l'aide d'un ressort de raideur plus importante, réduit les variations de volume de l'empilement. Le matériau hydrure, variant toujours de la même proportion de son volume, gonfle donc au dépend de la porosité. Sur chaque cycle, une part importante de la variation de porosité est « réversible », c'est-à-dire que l'on tend à retrouver la porosité initiale du cycle. Cette part peut être attribuée à une variation de la porosité intergranulaire, c'est-à-dire un réarrangement des grains. Mais la part irréversible entraînant le tassement de la poudre est quant à elle une combinaison d'une variation irréversible de la porosité interne des grains conduisant notamment à la décrépitation des grains (cf. Chapitre 3 §1.6) et de la porosité externe par réarrangement.

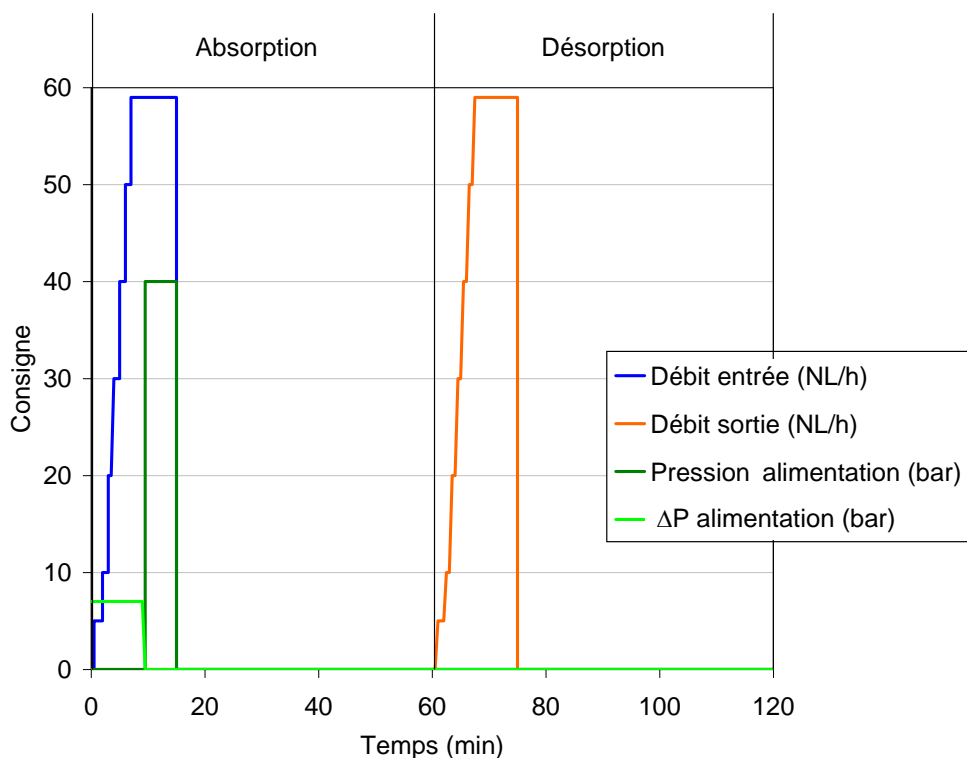
Plus l'effort appliqué à la poudre est grand plus les mécanismes de réarrangement sont accélérés. Il est donc important d'adopter des configurations de réservoir permettant de réduire les contraintes.

Une comparaison a aussi été réalisée en cyclage rapide et a montré que l'impact du changement de ressort semble plus faible en cyclage rapide (cf. Annexe C).

### 3. Influence des conditions de cyclage sur l'évolution d'un lit de poudre hydrure en cyclage rapide dans une cellule instrumentée

#### 3.1. Conditions de cyclage rapide

Les consignes de cyclage rapide ont été fixées avec la nouvelle configuration des débits d'hydrogène en entrée et sortie (cf. Chapitre 2 § 3). Les conditions de cyclage sur chaque cycle (Figure 103) ont d'autre part évoluées afin d'améliorer la quantification de l'hydrogène présent dans le circuit et d'accélérer les cycles afin d'en effectuer un nombre plus important.



**Figure 103 – Présentation des consignes pour le pilotage de la pression en entrée et du débit d'entrée et de sortie d'hydrogène dans le banc pour les cycles rapides**

Par rapport aux cycles lents de 30h chacun (cf. § Chapitre 3 § 1.1), le temps de cyclage a été grandement accéléré. Les cycles durent dans ce cas 2h avec 1h d'absorption et 1h de désorption (Figure 103). A l'absorption, la consigne de débit d'hydrogène augmente progressivement jusqu'à 59 NL/h. De même, la pression d'entrée est réglée est réglée 7 bar au dessus de la pression dans la chambre d'essai où se trouve l'hydrure jusqu'à arriver à 40 bars, pression qui est ensuite maintenue. Après 15 minutes d'absorption vanne ouverte à 40 bars, le débit d'entrée est coupé pour une période de stabilisation de 45 minutes. Cette mesure vise à atteindre un état stable tout en permettant de mieux quantifier l'hydrogène présent dans la cellule. Une stabilisation avec entrée ouverte, comme ce qui a été réalisé pour le cyclage lent, entraîne en effet une longue période où les débits sont très faibles. La mesure d'aussi faibles débits est fortement impactée par l'erreur de mesure des capteurs. Cette erreur étant intégrée sur le temps pour le calcul du volume d'hydrogène, l'erreur peut devenir très importante. Il est donc préférable de couper l'arrivée de gaz et se baser sur la décroissance de pression du volume fermé pour calculer la quantité de gaz absorbé.

Lors de la phase de désorption, le débit est augmenté progressivement jusqu'à une valeur de 59 NL/h. Après 20 minutes de désorption, la vanne de sortie est fermée pour une période de stabilisation de 40 minutes. Pendant cette période de stabilisation, le matériau continue à désorber ce qui entraîne une remontée de la pression jusqu'à une valeur servant à déterminer la quantité d'hydrogène encore présente dans le matériau (méthode se rapprochant de la méthode Sievert de dosage volumique).

Outre les conditions de cyclage, la préparation de l'échantillon a aussi été réalisée différemment du cyclage lent. En effet, dans les cas de cyclage lent, la mesure était précédée d'un cycle préparatoire suivi d'une désorption avec pompage au vide à 120°C pendant 10h. Dans le cas présent, aucun cycle préliminaire n'a été réalisé. Le cyclage a été lancé après un pompage au vide de 10h à 120°C.

		Expérience (+218 cycles)
Numéro de cycle	1-5	6-223
Description cycle	Fournisseur	Cyclage
$P_{ini} / T$	-	1 bar / 30°C
$P_{max} / T$	-	40 bar / 30°C
$P_{fin} / T$	-	1 bar / 30°C

**Tableau 10 – Histoire du matériau utilisé en cyclage rapide avec un ressort de 1.67 N/mm**

Un essai en cyclage rapide avec un ressort de 1.67 N/mm a été réalisé (Tableau 10) afin de comparer l'influence des conditions de cyclage (cyclage lent/cyclage rapide) pour une même raideur du ressort. Pour cela, un échantillon de 102.89 g de Ti-Cr-V a été utilisé. Malheureusement, plusieurs pannes successives d'enregistrement et de thermorégulation rendent difficile l'interprétation et la comparaison du résultat (Figure 104).

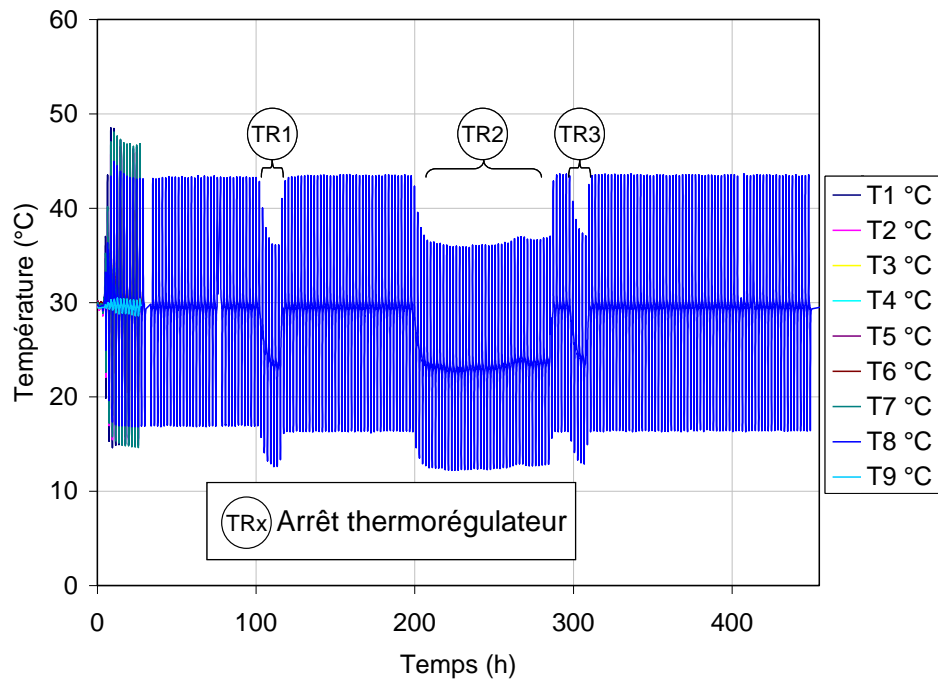


Figure 104 – Evolution de la température liée à différents arrêts successifs du thermorégulateur en cyclage rapide

Il est néanmoins possible de comparer cyclage lent et cyclage rapide jusqu'au cinquantième cycle environ (temps~100h). D'autre part les arrêts de thermorégulation et leurs conséquences ont mis en évidence des phénomènes intéressants qu'il est intéressant d'analyser.

## 3.2. Evolution de la quantité d'hydrogène absorbée

### a) Influence des conditions de cyclage sur la quantité d'hydrogène absorbée

Etant donné les conditions de cyclage rapide, les durées d'absorption et de désorption sont moins importantes ce qui fait que la quantité d'hydrogène absorbée et désorbée à chaque cycle est plus faible (Figure 105) alors que la masse de matériau hydrure est voisine (105.88 g en cyclage lent contre 102.89 g en cyclage rapide).



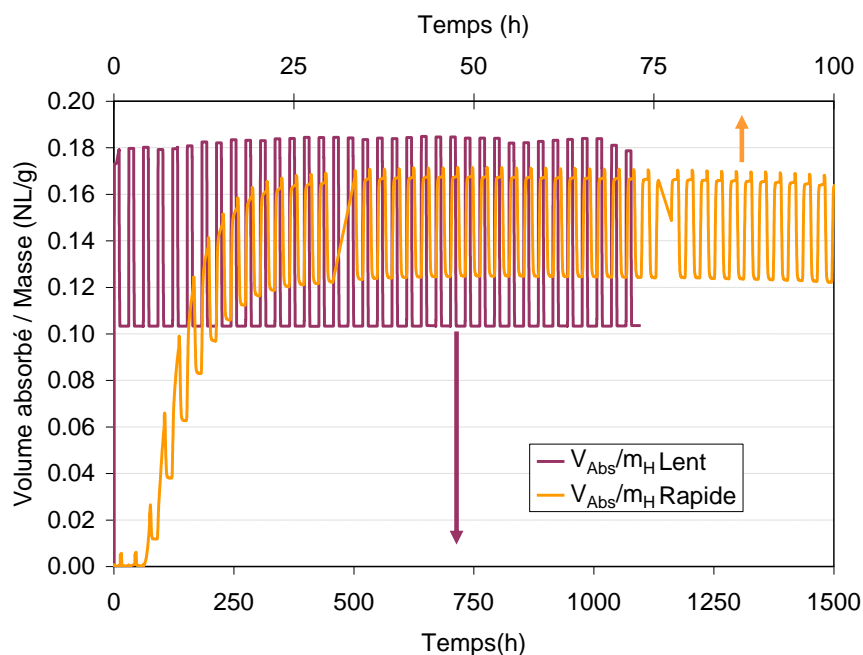


Figure 105 – Quantité d'hydrogène absorbée pondérée par la masse de l'hydrure  $V_{Abs}/m_H$  en cyclage lent et en cyclage rapide

Afin de pouvoir superposer, l'évolution de  $V_{Abs}$  au cours du temps pour les deux conditions de cyclage, celle-ci a été pondérée par la masse  $m_H$  des échantillons d'hydrures respectifs. D'autre part, compte-tenu de l'écart important entre les cycles lents (30h) et les cycles courts (2h), une échelle de temps différente a été appliquée dans les deux cas Figure 105.

Le cyclage met plus longtemps à se mettre en place dans le cas du cyclage rapide que du cyclage lent. Une fois le cyclage stabilisé, les cycles de cyclage rapide sont centrés par rapport au cyclage lent indiquant une absorption et une désorption moins importante en cyclage rapide qu'en cyclage lent, ce qui est lié aux changements dans la procédure de cyclage (cf. §3.1).

### b) Influence de la variation de la thermorégulation

Les différents arrêts de thermorégulation ont mis en évidence la forte influence de la régulation de température sur l'évolution de l'hydrogène dans la cellule  $V_{Cel}$ , de l'hydrogène absorbé  $V_{Abs}$  (Figure 106 et Figure 108) et sur les variations de volume de l'hydrure  $V_{ech}$  (Figure 112).

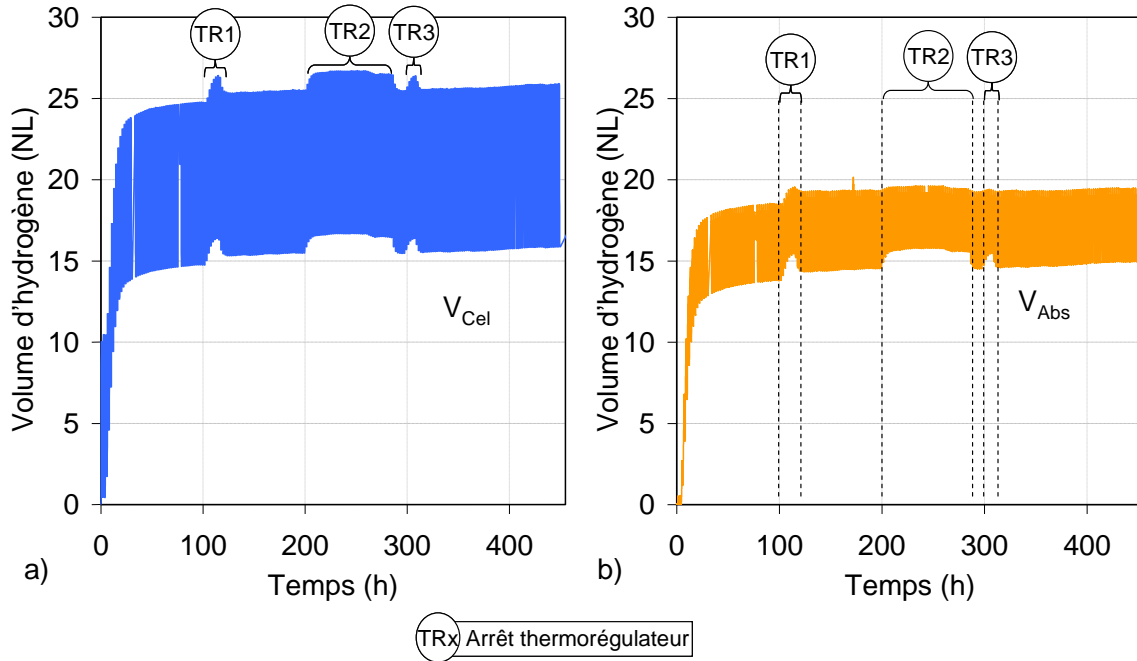


Figure 106 – Influence de la variation de régulation de température en cyclage rapide : évolution de la quantité d'hydrogène dans la cellule (a- $V_{Cel}$ ) et de la quantité d'hydrogène absorbée par l'hydrure (b- $V_{Abs}$ )

Au bout d'une centaine d'heures, le cyclage en hydrogène semble avoir atteint un régime de croisière. La quantité d'hydrogène présente dans la cellule ( $V_{Cel}$  Figure 106-a) et la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau hydrure ( $V_{Abs}$  Figure 106-b) semblent être constant d'un cycle à l'autre. Cette constance est troublée par le premier arrêt du thermorégulateur. La quantité d'hydrogène absorbée augmente alors que le matériau semble moins désorber.

Lors du premier arrêt du thermorégulateur (TR1 en Figure 106), la quantité d'hydrogène absorbée augmente car la température de la pièce ( $23.5^{\circ}\text{C}$ ) est plus basse que la température de régulation ( $30^{\circ}\text{C}$ ). Il est plus facile au matériau d'absorber à plus basse température car la pression d'équilibre du plateau diminue. Pour la même raison, il est plus difficile au matériau de désorber (cf. Chapitre 1 §2.2) ce qui peut expliquer le décalage global de l'évolution de  $V_{Abs}$ .

Suite au rétablissement de la thermorégulation, l'évolution de la quantité d'hydrogène absorbée n'est pas retrouvée mais semble avoir conservé un décalage. Les arrêts suivants du thermorégulateur (TR2 et TR3 en Figure 106) n'induisent pas de décalage supplémentaire mais semblent confirmer le caractère définitif du décalage lié au premier arrêt du thermorégulateur.

Les variations de volume d'hydrogène  $\Delta V_{Cel}$  dans la cellule et  $\Delta V_{Abs}$  absorbée dans le matériau au cours de l'hydruration et de la déshydruration sont définies comme suit :

$$\Delta V_{Cel}^{U(k) \rightarrow H(k)} = V_{Cel}^{H(k)} - V_{Cel}^{U(k)} \quad (56)$$

$$\Delta V_{Cel}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} = V_{Cel}^{U(k+1)} - V_{Cel}^{H(k)} \quad (57)$$

$$\Delta V_{Abs}^{U(k) \rightarrow H(k)} = V_{Abs}^{H(k)} - V_{Abs}^{U(k)} \quad (58)$$

$$\Delta V_{Abs}^{H(k) \rightarrow U(k+1)} = V_{Abs}^{U(k+1)} - V_{Abs}^{H(k)} \quad (59)$$

L'amplitude de la variation d'hydrogène dans la cellule et de l'hydrogène absorbé sont tracées en Figure 107.

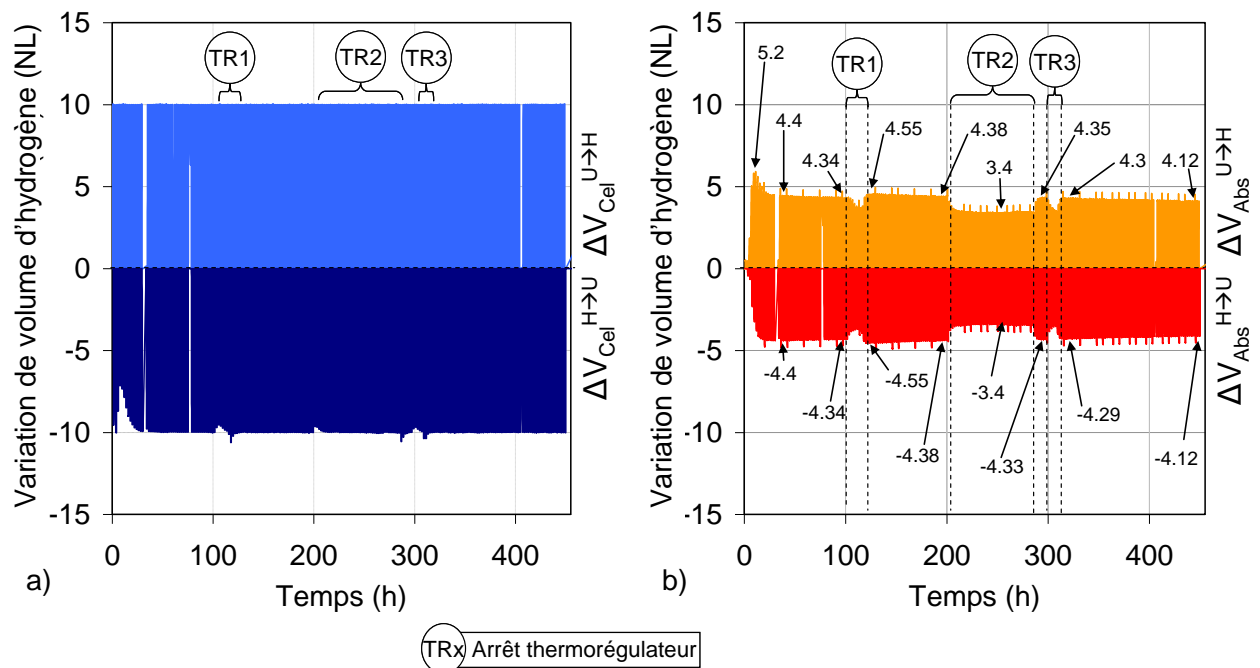


Figure 107 – Evolution de la variation de la quantité d'hydrogène dans la cellule (a- $\Delta V_{\text{Cel}}$ ) et de la variation de la quantité d'hydrogène absorbée par l'hydrure (b- $\Delta V_{\text{Abs}}$ )

La Figure 107-a indique que la quantité d'hydrogène entrée dans la cellule ( $\Delta V_{\text{Cel}}^{U \rightarrow H}$ ) reste constante quel que soit le cycle est les conditions de thermorégulation. Seule la quantité d'hydrogène sortie de la cellule ( $\Delta V_{\text{Cel}}^{H \rightarrow U}$ ) est affectée par les variations de la quantité absorbée à chaque cycle.

Au cours des trois premiers cycles réalisés, peu ou pas d'hydrogène a pu être absorbé par le matériau. Puis, dans les cycles suivants, une quantité croissante d'hydrogène est absorbée alors qu'une très faible quantité d'hydrogène est désorbée (Figure 107-b). Cela se traduit par une quantité d'hydrogène plus faible en sortie que la quantité d'hydrogène admise dans la cellule (Figure 107-a). Ces observations indiquent des cycles partiellement réversibles entraînant un chargement progressif du matériau en hydrogène.

Au bout d'une quinzaine de cycles (~30h), l'amplitude de variation du taux d'hydrogène stocké ( $\Delta V_{\text{Abs}}$ ) dans le matériau se stabilise. Les arrêts de thermorégulation TR1 à TR3 provoquent une augmentation du niveau moyen de chargement  $V_{\text{Abs}}$  ainsi qu'une diminution de l'amplitude de l'hydrogène absorbé et désorbé à chaque cycle ( $\Delta V_{\text{Abs}}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{\text{Abs}}^{H \rightarrow U}$ ). Ceci est dû à l'influence de la thermique sur les conditions d'absorption et notamment la baisse de la pression d'équilibre du plateau PCT (cf. Chapitre 1 §2.2).

La particularité de l'arrêt TR1 est que le retour de la thermorégulation (30°C) n'a pas un effet réversible sur le niveau moyen de chargement  $V_{\text{Abs}}$  du matériau qui ne décroît pas autant qu'il avait cru lors de la perte de régulation (Figure 106-b). L'amplitude de variation de l'hydrogène absorbé ( $\Delta V_{\text{Abs}}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{\text{Abs}}^{H \rightarrow U}$  en Figure 107-b) a quant à elle légèrement augmenté suite à la remise de la thermorégulation après TR1.

Lors du deuxième et du troisième arrêt du thermorégulateur (TR2, TR3), la quantité maximum absorbée ne change peu ou pas (Figure 107-b) mais à plus basse température il est plus difficile au matériau de désorber l'hydrogène ce qui provoque à nouveau une réduction de l'amplitude du volume absorbé et désorbé (Figure 106-b). Contrairement à la première panne, les variations de volume d'hydrogène absorbé sont ici les mêmes avant et après les pannes TR2 et TR3 (Figure 106, Figure 107).

A ces phénomènes liés à la température s'ajoute une légère diminution du volume absorbé et désorbé à chaque cycle témoignant d'un vieillissement du matériau (Figure 107-b).

### c) Comparaison de l'évolution de l'hydrogène absorbé dans COMEDHY avec la courbe PCT du matériau à 30°C

Il est intéressant de superposer la courbe d'absorption à la courbe PCT du matériau à 30°C afin de mieux apprécier cette influence relativement à la mesure réalisée dans l'appareil PCT PRO2000 (Figure 108).

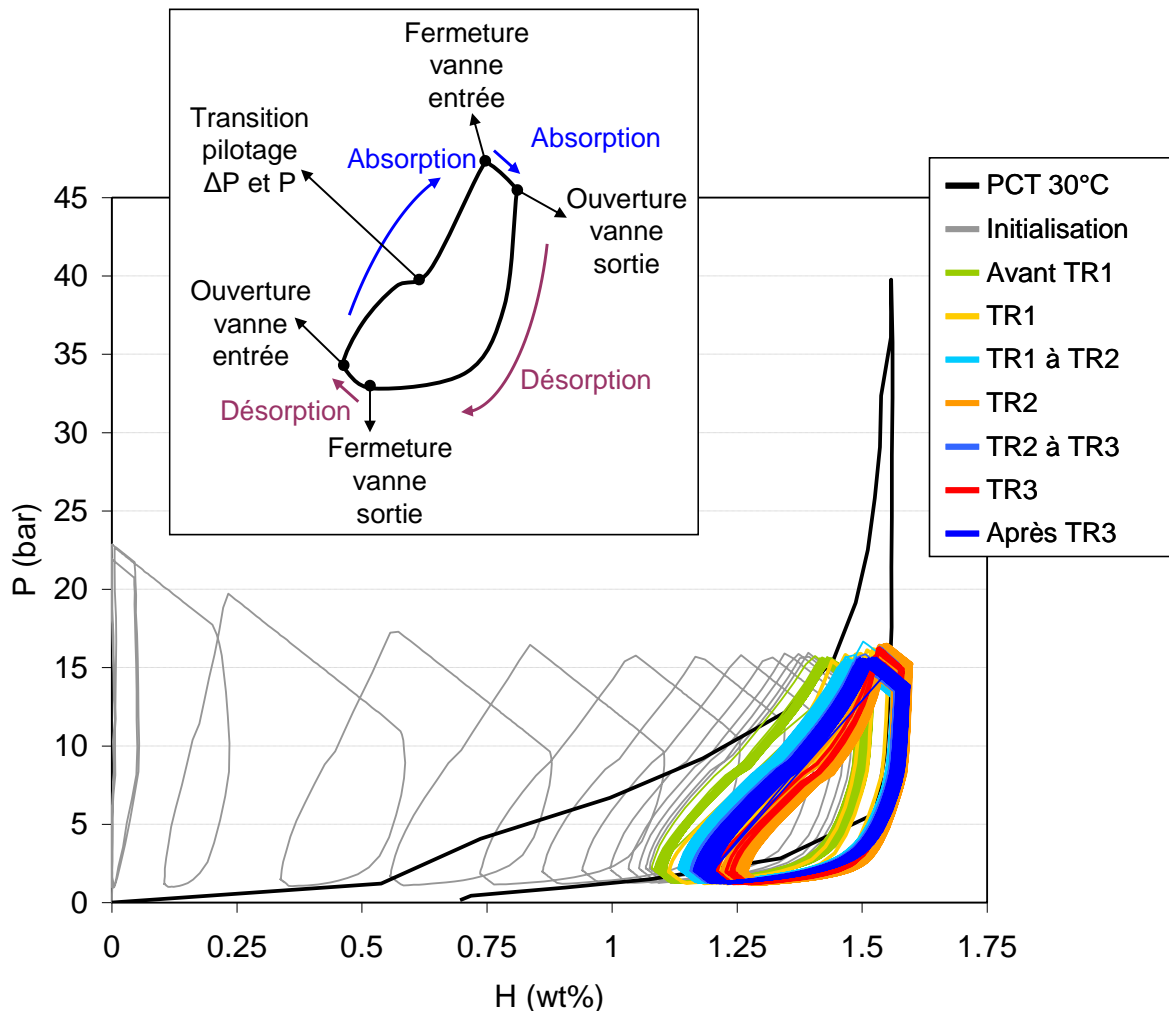


Figure 108 – Influence de la variation de régulation de température en cyclage rapide : superposition de l'évolution de la pression liée à l'évolution de l'hydrogène avec courbe PCT à 30°C

Sur la Figure 108 on peut observer l'étape d'initialisation sur plusieurs cycles avant la stabilisation de ceux-ci en lien avec l'évolution de la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau ( $V_{Abs}$  en Figure 105). Pour les cycles stabilisés, la courbe d'hydruration semble s'orienter vers la PCT, mais suite à l'arrêt de l'alimentation en hydrogène (fermeture vanne entrée en Figure 108), le matériau continue d'absorber. Finalement, le point d'équilibre du cyclage à 30°C atteint un taux d'hydruration plus élevé

que ce qui serait attendu. Sachant que la largeur du plateau PCT mesuré à 30°C (cf. Chapitre 2 §1) est moins large que celui observé par S.Miraglia et coll. [Miraglia2007] [Miraglia2012] ou par J.Charbonnier [Charbonnier2006a] [Charbonnier2006b] sur un composé très proche, il n'est pas exclu que le matériau ait été détérioré (par exemple par oxydation lors de la conservation) et que le cyclage dans COMEDHY ait participé à une régénération du matériau que n'a pas permis la PCT.

Lors des arrêts de thermorégulateur TR1, TR2 et TR3, le cycle se décale vers une absorption maximale plus importante mais la largeur du cycle est réduite. Ceci correspond à ce qui a été observé sur le volume absorbé (Figure 105 et Figure 106). L'absorption est en effet facilitée par une température plus faible alors que la désorption l'est par une température plus importante car la réduction de la température de régulation entraîne l'abaissement de la pression d'équilibre (cf. Chapitre 1 § 2.2.a).

Ce qui est cependant curieux est que suite à TR1, l'amplitude du cycle est retrouvée par rapport à avant TR1 mais le cycle conserve son décalage du taux d'hydruration maximal, dépassant les prédictions de la PCT à 30°C. Soit il s'agit d'une erreur de mesure, soit le matériau est régénéré lors du cyclage COMEDHY, soit les conditions de cyclage entraînent effectivement ce phénomène correspondant à un autre mécanisme d'hydruration. S'il s'agit effectivement d'un phénomène physique, il est possible d'émettre plusieurs hypothèses quant à la nature de ce décalage (Figure 109).

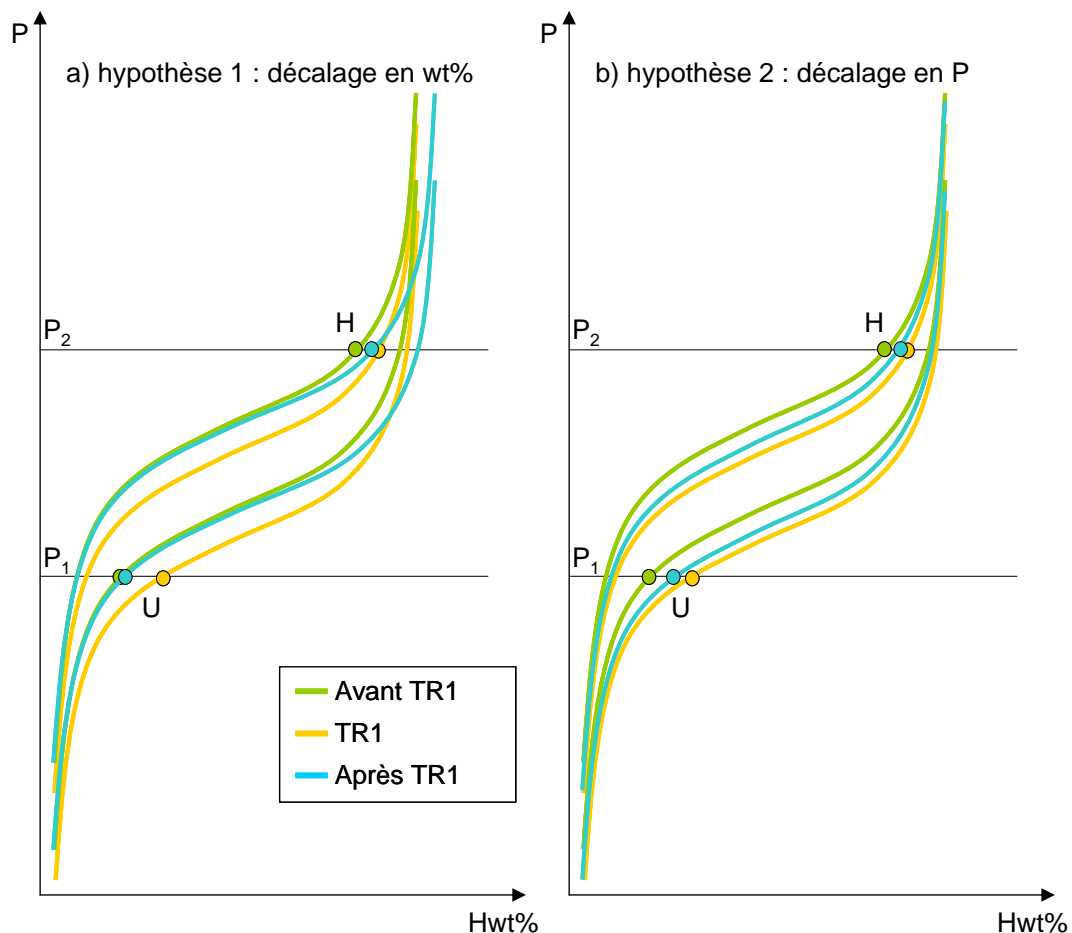


Figure 109 – Présentation schématique de deux hypothèses sur la nature du décalage

Les deux hypothèses que nous émettons est qu'il peut s'agir soit d'un élargissement du plateau d'absorption (Figure 109-a), soit d'un abaissement de la pression d'équilibre du plateau (Figure 109-b).

### 3.3. Evolution du volume de poudre

#### a) Influence des conditions de cyclage sur l'évolution du volume de la poudre

Afin de pouvoir comparer l'évolution du volume  $V_{ech}$  de la poudre en cyclage lent (cf. §1.4) à celle en cyclage rapide,  $V_{ech}$  a été rapporté au volume initial de l'empilement ( $V_{ech} / V_{ech}^0$ ) afin de tenir compte du léger écart de masse dans les deux cas (Figure 110-a) et la variation de volume de la poudre a été exprimée en % (50) (51) pour les mêmes raisons (Figure 110-b).

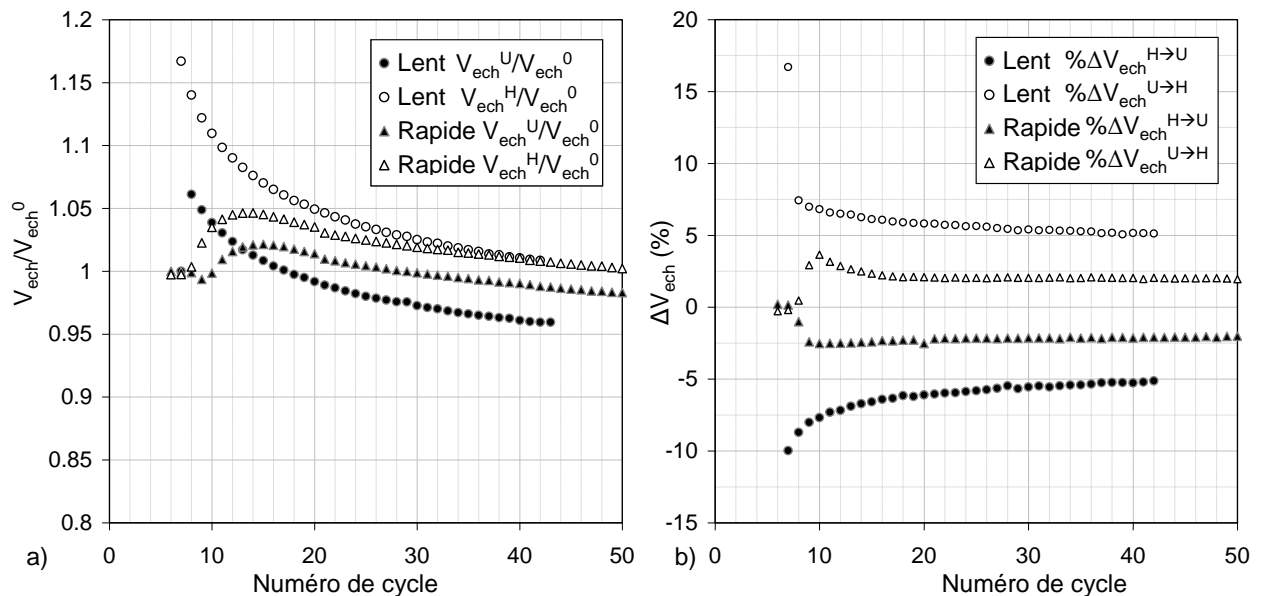


Figure 110 – Evolution de  $V_{ech}^U/V_{ech}^0$  et  $V_{ech}^H/V_{ech}^0$  (a) et de la variation de volume de la poudre  $\Delta V_{ech}^{U \rightarrow H}$  et  $\Delta V_{ech}^{H \rightarrow U}$  (b) en cyclage lent et en cyclage rapide avec le ressort de 1.67 N/mm

Dès les premiers cycles,  $V_{ech}^U/V_{ech}^0$  et  $V_{ech}^H/V_{ech}^0$  décroissent tous deux en cyclage lent alors qu'en cyclage rapide ils commencent tous deux par croître avant de décroître (Figure 110-a).

Au cours des premiers cycles en cyclage rapide, la quantité d'hydrogène apportée au matériau est beaucoup plus faible que pour le cyclage lent et le matériau ne s'hydrate que partiellement (Figure 106, Figure 108). L'augmentation progressive de l'hydruration partielle du matériau pendant les cycles initiaux entraîne une augmentation du volume de poudre à l'état hydruré, ce qui est probablement à relier à un effet activation de l'hydruration, c'est-à-dire principalement à une augmentation des cinétiques d'absorption (cf. Chapitre 1 §2.2). Elle est suivie d'une diminution du volume hydruré au cours des cycles suivants (Figure 111).

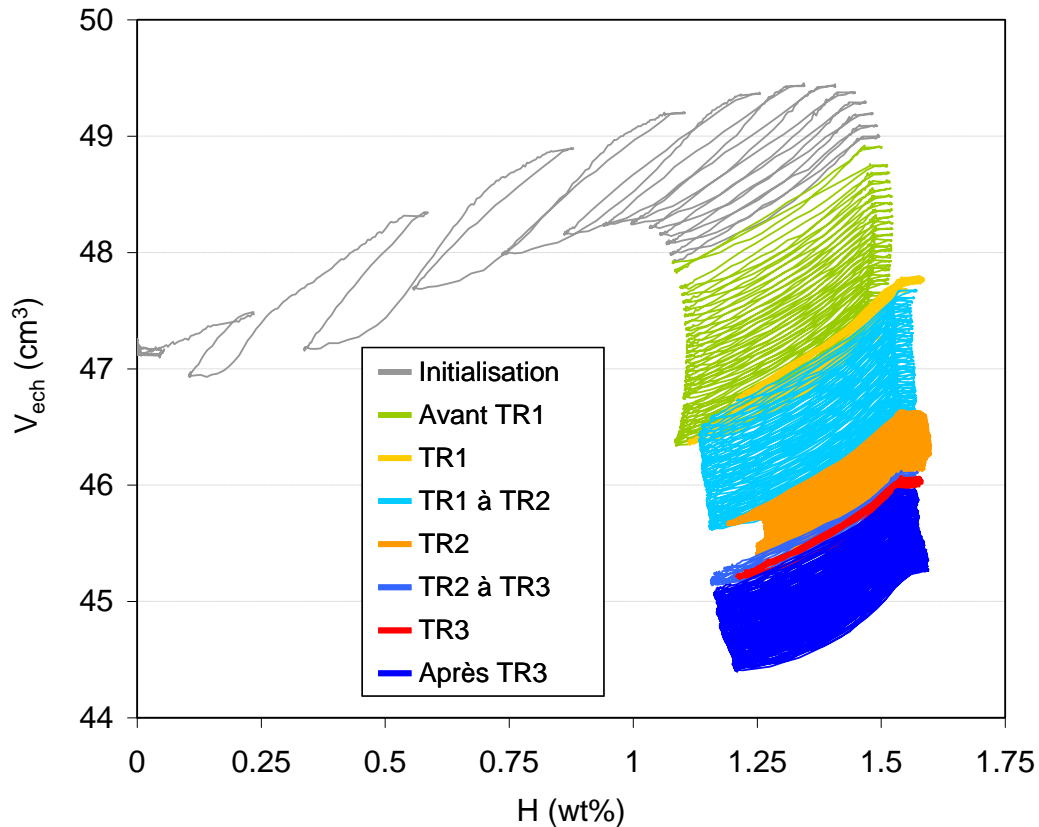


Figure 111 – Evolution en cyclage rapide de  $V_{ech}$  ( $cm^3$ ) en fonction du taux d'hydruration  $H$  (wt%)

En Figure 111, il est remarquable qu'après l'initialisation le volume  $V_{ech}$  de la poudre évolue presque linéairement en fonction de  $H$  à l'absorption comme à la désorption.

Comparativement, pour le cyclage lent, l'hydruration du matériau est complète dès le premier cycle et le volume de l'hydrure diminue dès le début du cyclage (Figure 110-a).

L'écart entre  $V_{ech}^U/V_{ech}^0$  et  $V_{ech}^H/V_{ech}^0$  est beaucoup plus important en cyclage lent qu'en cyclage rapide, car les amplitudes de variations de volume de la poudre à l'hydruration et la déshydruration (Figure 110-b) sont liées au taux de chargement du matériau en hydrogène (cf. Chapitre 2 §1.5).

De même, la décroissance d'un cycle à l'autre de  $V_{ech}^U/V_{ech}^0$  et  $V_{ech}^H/V_{ech}^0$  est plus importante en cyclage lent. L'augmentation du gonflement-dégonflement des grains en cyclage lent induit de plus forts mouvements de grains mais aussi une décrépitation plus importante (cf. Chapitre 4 §2.2) qui semblent favoriser le tassement progressif de l'empilement.

### **b) Influence de la régulation en température sur l'évolution du volume de poudre**

Le volume de poudre hydrure, étroitement lié à la quantité d'hydrogène absorbée, réagit aux variations observées sur la quantité d'hydrogène absorbée (Figure 112, Figure 113)

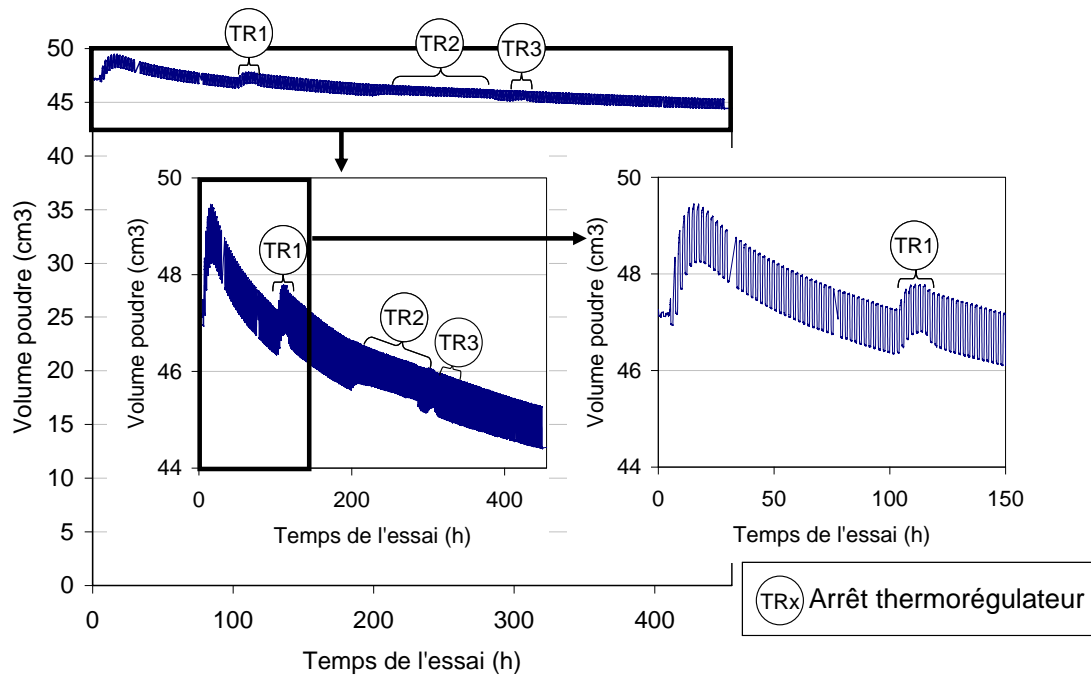


Figure 112 – Influence de la variation de régulation de température en cyclage rapide : évolution du volume de poudre hydrure dans la cellule COMEDHY

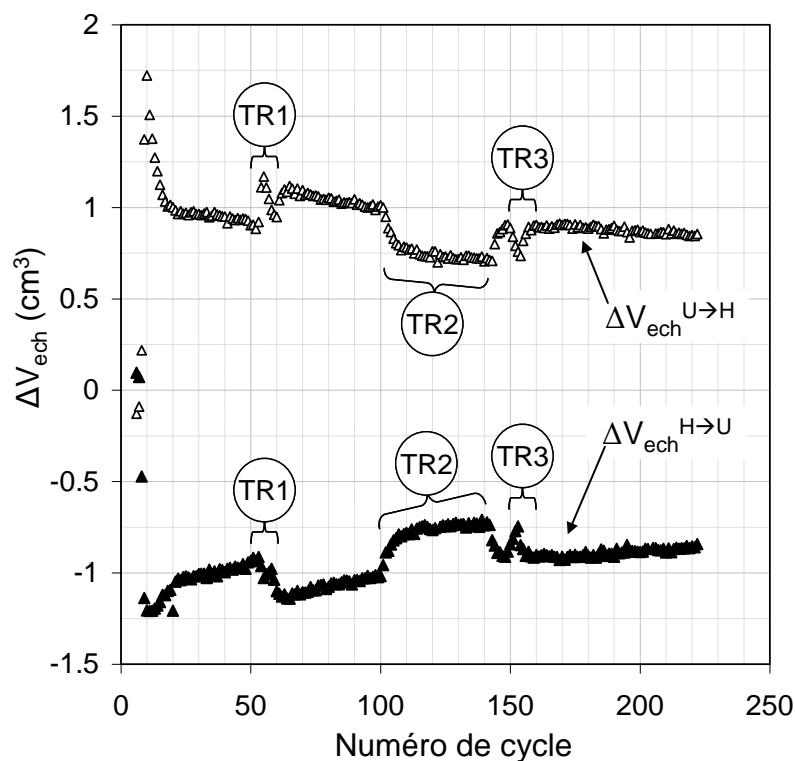


Figure 113 – Evolution des variations du volume de poudre à l'hydruration et la déshydruration en cyclage rapide avec en ressort de 1.67 N/mm et influence des arrêts du thermorégulateur.

Suite à l'initialisation du cyclage, l'amplitude de variation de volume de la poudre hydrure et le volume de poudre décroissent d'un cycle à l'autre (Figure 112, Figure 113). Le premier arrêt du thermorégulateur (TR1 en Figure 112) provoque une brusque hausse du volume de poudre hydruré ainsi que de l'amplitude de variation de volume à l'hydruration comme à la déshydruration (Figure 113) alors que les arrêts TR2 et TR3 provoquent au contraire une diminution de  $\Delta V_{ech}^{H \rightarrow U}$  et  $\Delta V_{ech}^{U \rightarrow H}$ . Ceci souligne encore une fois le caractère particulier de TR1, qui induit des changements irréversibles dans



le matériau. L'amplitude de variation de volume  $\Delta V_{ech}$  est en effet plus importante après cet arrêt de thermorégulation qu'avant (Figure 113) et la valeur moyenne du volume de poudre conserve le décalage induit par TR1 (Figure 112).

La combinaison des remarques sur les évolutions de la quantité d'hydrogène absorbée et du volume de poudre hydrure met en évidence un changement de l'état du matériau lors de TR1 en température qui n'est pas répétée lors de TR2 et TR3. La première baisse de température, induite par l'arrêt de thermorégulation, semble donc avoir eu un effet modifiant ou régénérant les propriétés structurales du matériau. Il serait peut-être intéressant d'exploiter cet effet sur une potentielle régénération ou amélioration des capacités de l'hydrure.

L'impact sur l'évolution du volume de poudre hydrure met d'autre part en évidence que l'évolution globale du lit de poudre semble plus dépendre de la quantité d'hydrogène maximale absorbée que de la quantité réversible. Ceci pourrait être lié à la réduction de la taille de grain due au mécanisme de décrépitation.

#### **4. Bilan des mesures de gonflement en cellule instrumentée**

L'ensemble des mesures du gonflement de l'hydrure montrent que les variations de volume de la poudre sont plus faibles que celles des grains d'hydrure. Une partie de la déformation de ces derniers est absorbée par la porosité intergranulaire. Les réarrangements, induits par le gonflement-dégonflement des grains à chaque cycle, conduisent à une diminution de la porosité intergranulaire à l'hydruration et à une augmentation de celle-ci à la déshydruration. Les deux mécanismes étant opposés, le comportement macroscopique est donc partiellement réversible au regard de la porosité.

D'autre part, le cyclage en hydrogène entraîne un tassement progressif de l'hydrure dans la cellule instrumentée induit notamment par le couplage de la décrépitation progressive des grains avec la ségrégation. Le tassement progressif est aussi dû au phénomène de cliquet (ou « granular ratcheting ») défini ici comme l'influence du frottement de la poudre sur les parois de la cellule contrariant les mouvements de grains induits par le gonflement et le dégonflement des particules constituant l'empilement [Calvetti2011]. Ce tassement s'accompagne ici d'une réduction progressive de la variation de volume de l'empilement, alors que le taux d'hydruration ne réduit pas d'un cycle à l'autre. Les grains continuent donc à varier en volume au dépend de la porosité intergranulaire ce qui est vraisemblablement la cause de l'augmentation des contraintes observée dans les conteneurs hydrures (cf. Chapitre 1 §3.2.b).

Une mesure de la déformation de la cellule liée à l'hydruration a été tentée mais l'épaisseur de la paroi et la localisation du gonflement sur la hauteur de la cellule rendent la mesure difficile (cf. Annexe B). La modélisation (cf. Chapitre 6) et la bibliographie (cf. Chapitre 1 §3.2.b) semblent d'autre part montrer que la variation de contrainte varie fortement suivant la hauteur et qu'il faudrait pouvoir mesurer la contrainte de manière localisée. Le ratio hauteur sur rayon de l'échantillon est d'autre part proche de 1 ce qui d'après les simulations entraîne une variation de contrainte faible (cf. Chapitre 6 §5.1.c). L'augmentation de la déformation de la paroi liée à l'hydruration n'est donc pas significative vis-à-vis de l'épaisseur de la cellule mais pourrait être beaucoup plus importante de manière localisée en particulier dans le bas de la cellule ou si la colonne de poudre est plus haute. L'adoption d'une cellule de fine épaisseur pourrait aussi permettre de réduire la rigidité de la paroi et d'augmenter ainsi la déformation mesurée. Mais

l'observation de la bibliographie dans d'autres domaines [Flueckiger2011] montre que d'autres phénomènes, comme l'écoulement des grains dans l'espace laissé par une paroi fine déformée par la pression, peuvent aussi entraîner une hausse de contraintes sur les parois dans ces conditions (cf. Chapitre 1 §3.2.b).

Ces essais ont d'autre part montré l'influence des différents paramètres de cyclage sur les variations du volume de poudre au cours d'un cycle ainsi que sur plusieurs cycles enchainés. En particulier, la raideur du ressort semble influencer plus sur le niveau de densification initial que sur le réarrangement de la poudre au cours des cycles (Figure 100). Le taux maximal d'hydruration et le taux réversible au cours des cycles semble être par contre un paramètre très influent, étant donné que d'eux dépendent respectivement le taux de gonflement et la variation de volume de l'hydrure. Augmenter l'hydruration maximale et réversible induit des mouvements de grains plus importants et une décrépitation plus forte, qui combinés accélèrent la densification de l'empilement (cf. Chapitre 3 §3).

La température de régulation de l'hydrure en cyclage influe sur la pression d'équilibre des plateaux d'absorption et de désorption ce qui fait varier le taux maximal d'absorption et l'amplitude réversible d'hydruration (cf. Chapitre 1 §2.2). Mais il semble que l'évolution des températures de cyclage fasse aussi évoluer de manière irréversible le comportement du matériau. En particulier, une hydruration à basse température semble permettre de régénérer ou de mieux activer le matériau. Une telle observation, si elle était confirmée, pourrait être particulièrement intéressante pour le traitement d'hydrures pollués ou oxydés ou pour augmenter la part activée du matériau.

## 5. Observation du phénomène de gonflement et de décrépitation au sein du dispositif BHYCYCLE

Au terme de cette thèse, le dispositif expérimental BHYCYCLE a pu être mis en place mais ne permet pas encore de réaliser les essais bi-axiaux sous hydrogène. Néanmoins, la conception originale de ce dispositif a permis d'observer en direct l'évolution d'un matériau hydrure lors de l'activation (Figure 114)

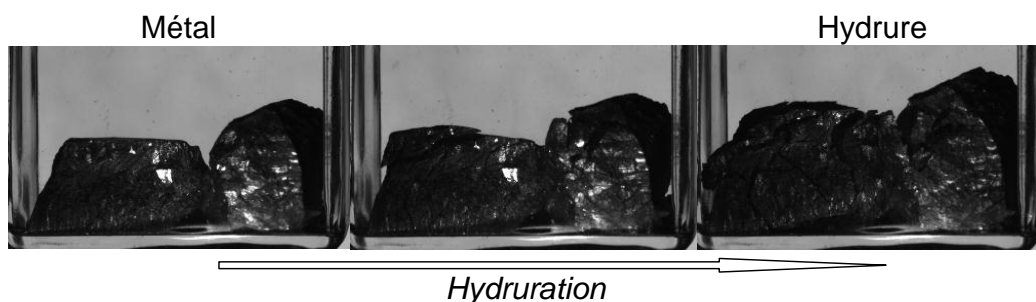


Figure 114 – Observation de l'activation d'un hydrure au sein du dispositif BHYCYCLE

Ces observations permettent d'illustrer de manière claire le gonflement et la décrépitation dans les hydrures.



# Chapitre 4 :

## Etudes expérimentales du comportement mécanique d'un hydrure

<b>1. Comportement mécanique du lot initial de poudre hydrure Ti-Cr-V (5 cycles) .....</b>	<b>132</b>
1.1. Analyse granulométrique du matériau.....	132
1.2. Etude de la compressibilité à l'air du matériau hydrure en matrice instrumentée : MATRHYX .....	133
a) Essai de compression simple en matrice .....	134
b) Phénomènes particuliers observés sur le matériau lors des essais .....	135
c) Analyse de l'essai de compression simple en matrice.....	138
d) Expression analytique de l'essai de compression en matrice .....	142
e) Détermination des paramètres élastiques de la poudre par un essai de compression alternée en matrice .....	145
1.3. Ecoulement de la poudre en disque tournant du lot initial de poudre Ti-Cr-V : DHYSCO .....	148
1.4. Essais cycliques de compression latérale dans une cellule carrée à l'air : CUBHY .....	149
<b>2. Influence du cyclage en hydrogène sur le comportement mécanique de la poudre .....</b>	<b>150</b>
2.1. Conditions de cyclage rapide McPhy .....	151
2.2. Evolution granulométrique.....	152
a) Cyclage rapide McPhy : influence du nombre de cycles .....	152
b) Cyclage lent COMEDHY : influence du nombre de cycles .....	152
c) Cyclage rapide COMEDHY : influence du nombre de cycles .....	153
d) Bilan de l'évolution granulométrique liée au cyclage de l'hydrure .....	154
2.3. Evolution du comportement de la poudre à l'écoulement .....	156
<b>3. Bilan de l'étude des caractéristiques mécaniques de l'hydrure sous air et sous atmosphère neutre .....</b>	<b>157</b>

Les mesures expérimentales, réalisées avec le dispositif COMEDHY (cf. Chapitre 3), ont montré que la poudre hydrure se densifie au fur et à mesure des cycles d'hydruration et déshydruration. Finalement, l'analyse de ces résultats expérimentaux a mis en évidence une évolution de la porosité (diminution à l'hydruration et augmentation à la déshydruration) dans la poudre par réarrangement inter-granulaire au sein de l'empilement.

Afin de pouvoir appréhender les phénomènes liés à cette réorganisation, il est important de mieux connaître les caractéristiques et le comportement mécanique de l'hydrure ainsi que leur évolution liée au cyclage. L'observation, la mesure et la caractérisation du comportement de l'hydrure soumis à différents types de sollicitation mécanique constituent alors des apports essentiels à la compréhension des phénomènes.

La connaissance du matériau, acquise par l'obtention de ces résultats expérimentaux, permettra à terme de mieux prédire les variations opérées au sein du lit de poudre et les niveaux de contraintes qu'elles impliquent sur les parois des cellules de réservoir. Dans un premier temps seront présentées les caractéristiques mécaniques du lot de poudre initial (cf. Chapitre 2 §1). Dans un second temps, les évolutions de certains de ces paramètres dues au cyclage ont été analysées.

## 1. Comportement mécanique du lot initial de poudre hydrure Ti-Cr-V (5 cycles)

### 1.1. Analyse granulométrique du matériau

Une analyse de la granulométrie du matériau issu du lot de base (cf. Chapitre 2 §1) a été réalisée sans ultrason pour conserver une éventuelle cohésion des grains liée au cyclage (Figure 115).

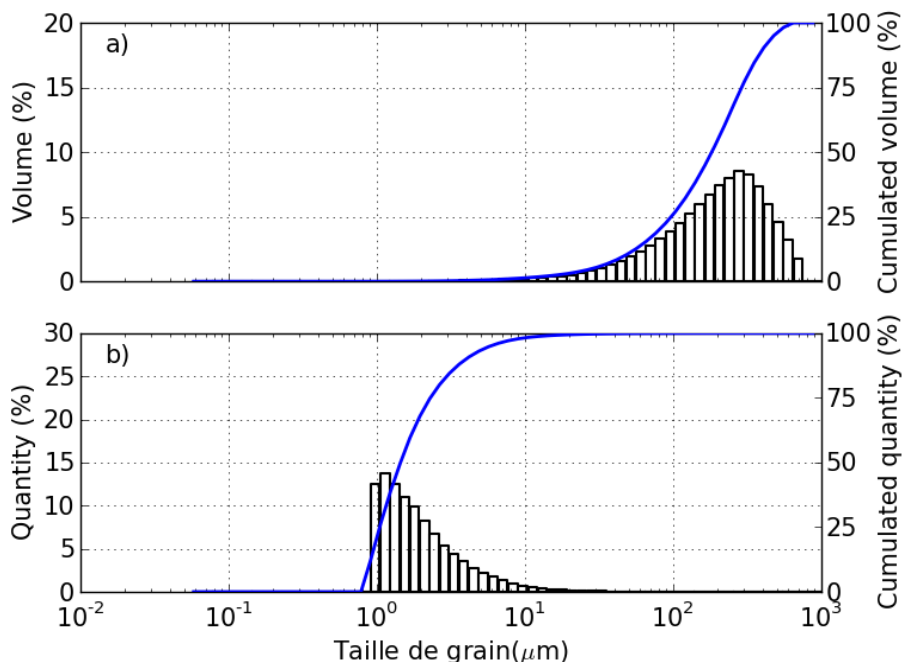


Figure 115 – Résultats de granulométrie : volume cumulé (a) et quantité cumulée (b)

La distribution granulométrique issue des résultats du granulomètre Malvern repose par défaut sur le volume (Figure 115 a) de l'échantillon de poudre en cours de caractérisation. Cela signifie que la valeur obtenue pour un intervalle de diamètres donné correspond au pourcentage du volume total de poudre

occupé par des particules de tailles incluses à cet intervalle. Supposons par exemple qu'un échantillon contienne, en nombre de particules, 50% de sphères de diamètre 1  $\mu\text{m}$  et 50% de sphères de diamètre 10  $\mu\text{m}$ . Le volume de chaque sphère de diamètre 10  $\mu\text{m}$  étant 1000 fois supérieur au volume des sphères de diamètre 1  $\mu\text{m}$ , le volume de l'ensemble des sphères de grande taille représente donc 99.9% du volume de l'empilement. Les résultats de mesure par défaut privilégient ainsi la part de volume occupée par les particules d'une certaine taille plutôt que leur nombre.

La granulométrie moyenne  $D_M^V$  obtenue de cette manière à partir de la mesure sur la poudre hydrure est de 190  $\mu\text{m}$  (Figure 115 a). Il peut néanmoins être intéressant de quantifier le nombre de particules. Pour cela il faut déterminer pour chaque population le volume  $V_{\Sigma s^d}$  occupé par le nombre  $n^d$  de particules de volume individuel  $V_s^d$  et de diamètre  $d$  (22).

$$V_{\Sigma s^d} = n^d \cdot V_s^d = n^d \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (60)$$

La quantité de poudre  $n^d$  est alors :

$$n^d = \frac{V_{\Sigma s^d}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3} \quad (61)$$

Il est ainsi possible de déterminer, pour une valeur de diamètre  $d$ , la proportion associée en termes de nombre de grains :

$$\%n^d = 100 \cdot \frac{n^d}{\sum_d n^d} \quad (62)$$

La distribution granulométrique ainsi obtenue est totalement différente (Figure 115 b), inversée même. La granulométrie moyenne  $D_M^n$  obtenue ici est de 1.5  $\mu\text{m}$ , soit plus de 100 fois inférieure à la granulométrie moyenne  $D_M^V$  obtenue en considérant le volume.

Les deux valeurs moyennes de granulométrie n'ont pas la même signification mais sont toutes deux pertinentes suivant les analyses menées.

Dans le cas présent, la distribution granulométrique basée sur le nombre de grains (Figure 115 b) fit apparaître une taille limite minimale de 0.9 à 1  $\mu\text{m}$ . Cette taille limite n'est semble-t-il pas liée à une limite de mesure de l'appareil et peut donc être associée à une origine physique. Les grains de taille limite minimale pourraient correspondre à la taille des cristallites du matériau ou à des éclats obtenus lors de la fracture des grains par décrépitation mais il ne s'agit là que d'hypothèses déduites à partir des données disponibles. Une taille minimale de 0.9 à 1  $\mu\text{m}$  est retrouvée pour des matériaux plus décrépités (cf. § 2.2) ce qui pourrait confirmer l'existence d'une limite à la décrépitation pour ce matériau. Ces grains nombreux et de petites tailles ne représentent qu'une infime partie du volume total du matériau. Par la suite seule la granulométrie exprimée en termes de volume des grains sera considérée.

## 1.2. Etude de la compressibilité à l'air du matériau hydrure en matrice instrumentée : MATRHXYX

La nécessité de créer des réservoirs légers impose une épaisseur de parois assez fine pour les cellules contenant la poudre (cf. Chapitre 1 § 3). Ces parois ne peuvent résister qu'à des sollicitations

mécaniques assez faibles. Il est ainsi pertinent d'étudier le comportement de la poudre soumise à de faibles contraintes de compression (cf. Chapitre 2 § 2.1). Cette campagne de mesure, réalisée à l'air au laboratoire 3SR a permis, outre la mesure de la compressibilité, d'observer différents phénomènes spécifiques au matériau hydrure. En particulier, l'exposition à l'air du matériau semble influencer sur son comportement à l'écoulement. D'autre part, les frottements au cours de la compression entraînent un phénomène important de stick-slip de l'échantillon de poudre sur la matrice. Certains paramètres mécaniques comme le coefficient de frottement, le coefficient de transmission des contraintes et le module de Young à la compression ont aussi pu être déterminés par l'analyse des résultats de mesure.

### a) Essai de compression simple en matrice

Deux lots de poudre identiques ont été comprimés en matrice pour vérifier la reproductibilité des mesures de compressibilité (Figure 116).

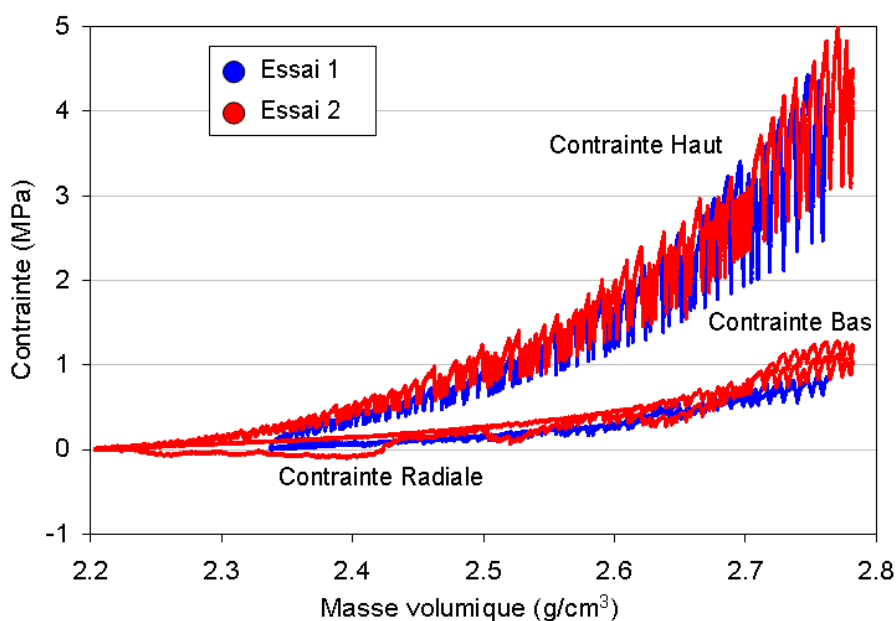


Figure 116 : Comparaison des résultats d'essais de compression sur la même poudre

Malgré une densité initiale différente entre les deux essais, très probablement due au remplissage (respectivement 2.20 et 2.35 g/cm³), les courbes d'évolution des contraintes en fonction de la densité des deux échantillons sont par la suite confondues. Une petite différence est à noter sur le radial avec l'évolution négative des contraintes déjà observée sur des mesures précédentes. Cette évolution n'est pas nécessairement une réalité. En tapant sur les bords du tube-matrice à la hauteur de la jauge dans certaines directions le phénomène semble s'accroître. En agissant sur la matrice dans une autre direction, la contrainte redevient positive. Ceci semble indiquer que la déformation de la matrice n'est pas bien isotrope en fonction du positionnement initialement inhomogène de la poudre dans la matrice. L'emploi d'une jauge plus large ou 3 jauges disposées à 120° aurait peut-être fiabilisé la mesure de la contrainte radiale.

Ces courbes ont donc permis de déterminer l'évolution des contraintes relativement à l'évolution de la densité de la poudre en cours de compression. Cette analyse peut être poursuivie pour apprécier l'évolution des frottements relative à l'écart entre les contraintes axiales sur le poinçon supérieur et aux contraintes axiales sur le piston inférieur.

## **b) Phénomènes particuliers observés sur le matériau lors des essais**

### ***Evolution du comportement mécanique du matériau lié à son exposition à l'air***

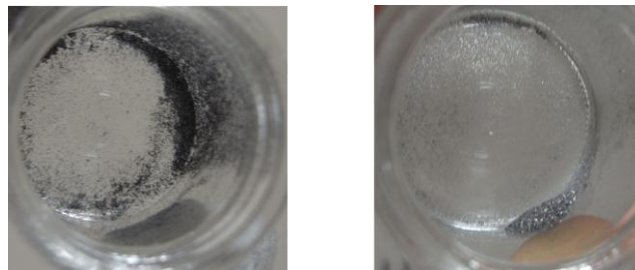
Initialement, les échantillons de matériau étaient conditionnés en petites quantités dans des pots en boîte à gant au CEA puis passivés par une courte exposition à l'air avant leur transport du CEA au laboratoire 3SR. Au cours de cette étape, la poudre change d'état dans les pots pour adopter un aspect et un comportement de poudre « humide » : la poudre adhère aux parois et semble plus cohésive (Figure 117).



**Figure 117 - Aspect de la poudre avant les essais**

Cette humidité peut notamment venir de l'air environnant le pot si le temps est particulièrement humide lors de son ouverture. L'oxygène de l'air emprisonné dans le pot lors de la passivation a aussi pu réagir avec des résidus d'hydrogène dans l'hydrure.

L'aspect de poudre cohésive diminue progressivement suite à l'ouverture du pot. Après quelques dizaines de minutes à l'air libre, la poudre s'assèche et se décolle des bords du pot (Figure 118).



**Figure 118 - Echantillon de poudre après une courte passivation (gauche) et après quelques dizaines de minutes à l'air libre**

L'étanchéité des pots n'est donc pas nécessairement à remettre en cause car l'état de poudre humide a été conservé même après plusieurs semaines alors qu'il change en quelques minutes à l'air libre (Figure 118). Cela peut donc venir de l'étape de passivation.

Cette observation pose la question de la représentativité des essais réalisés à l'air vis-à-vis de l'état réel de la poudre dans les réservoirs. Ceux-ci ne contenant pas d'eau, l'état de la poudre le plus proche pourrait donc être considéré comme la poudre sèche. Mais cet assèchement peut aussi s'accompagner d'une oxydation en surface des grains entraînant elle aussi une évolution du matériau ne correspondant pas à l'état de la poudre en réservoir. Le comportement de la poudre, l'écoulement en particulier, peut donc évoluer. Dans tous les cas il est évident que l'état de la poudre est fortement dépendant de son environnement. Des essais en atmosphère neutre voire sous hydrogène seraient particulièrement intéressants pour s'affranchir de ces variations.



Pour s'affranchir au maximum de ces incertitudes, les résultats présentés ici ont été réalisés sur une poudre exposée le moins possible à l'air. Les lots ont été transportés par petites quantités non passivées et compressées directement après ouverture du pot dans une atmosphère sèche. Ainsi, le temps d'exposition à l'air est minimal et la poudre n'a que peu le temps de réagir. Son comportement est donc aussi proche que possible de la poudre non exposée à l'air.

### **Phénomène de « stick-slip »**

Dès le premier essai de compression en matrice sur TiVCr, un phénomène de sauts de contraintes et déformation est apparu (Figure 119).

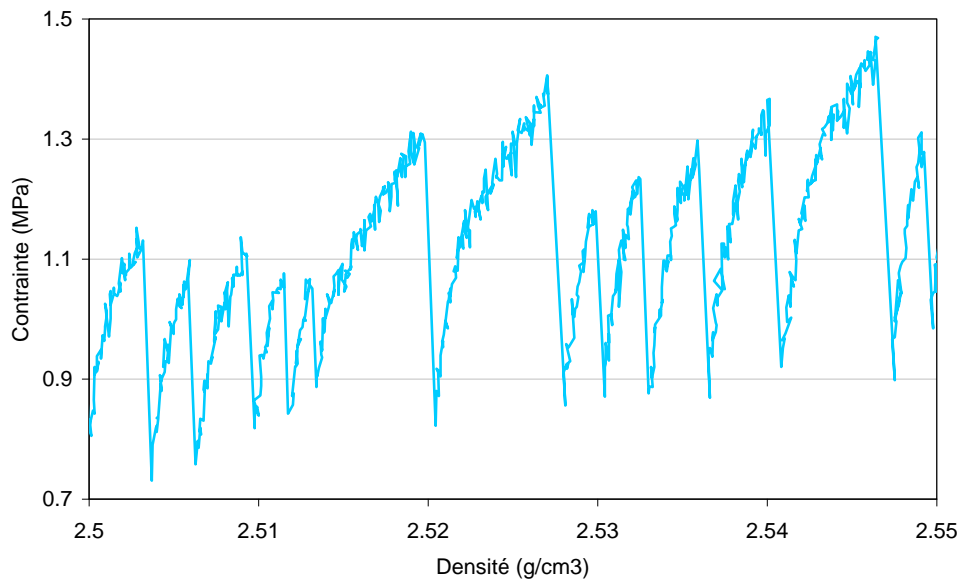


Figure 119 - Zoom du phénomène de stick-slip sur la contrainte supérieure en fonction de la densité

Au cours de la compression de la poudre par le piston la contrainte augmente progressivement puis diminue soudainement. Parallèlement le LVDT mesure un petit saut correspondant à un enfoncement plus rapide. Les mesures de contraintes mettent également en évidence ce phénomène (Figure 119). Ces sauts sont accompagnés à la descente d'un bruit caractéristique de frottement (vérifié sur les autres cas avec TiVCr).

Ce phénomène ressemble au « collé-glissé » ou « stick-slip » et s'explique par les lois de Coulomb. Par exemple, un solide posé sur un plan (Figure 120) peut soit adhérer (« stick ») soit glisser (« slip ») suivant qu'il est immobile ou en mouvement. Il existe en fait deux coefficients de frottement différents, respectivement le coefficient statique et le coefficient dynamique. La valeur du coefficient statique est généralement plus élevée que celle du coefficient dynamique. Le couplage du frottement dissipatif et de l'accumulation d'énergie élastique crée le phénomène intermittent.

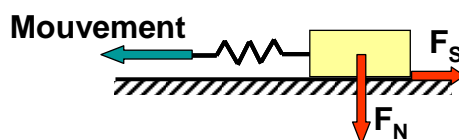


Figure 120 : Illustration d'un solide posé sur un plan

## Chapitre 4 :

### Etudes expérimentales du comportement mécanique d'un hydrure

Lors de l'éjection de la poudre hors de la matrice, la partie supérieure de l'échantillon reste sous la forme d'un cylindre plus ou moins cohésif selon les cas (Figure 121), tandis que la partie inférieure est dans un état pulvérulent.



Figure 121 : Formation d'un bouchon (comprimé de poudre) observé suite à l'éjection de la poudre

A partir de cette observation, l'explication la plus probable à ce phénomène de « collé-glissé » est qu'un bouchon de poudre se forme progressivement au niveau du poinçon supérieur, frotte sur les parois et descend une fois un seuil franchi.

Un essai sur 10.01g de poudre d'acier lubrifiée (Distaloy) a été réalisé à titre de comparaison (Figure 122). Etant lubrifiée ce phénomène devrait peu, voire pas, apparaître pour cette poudre.

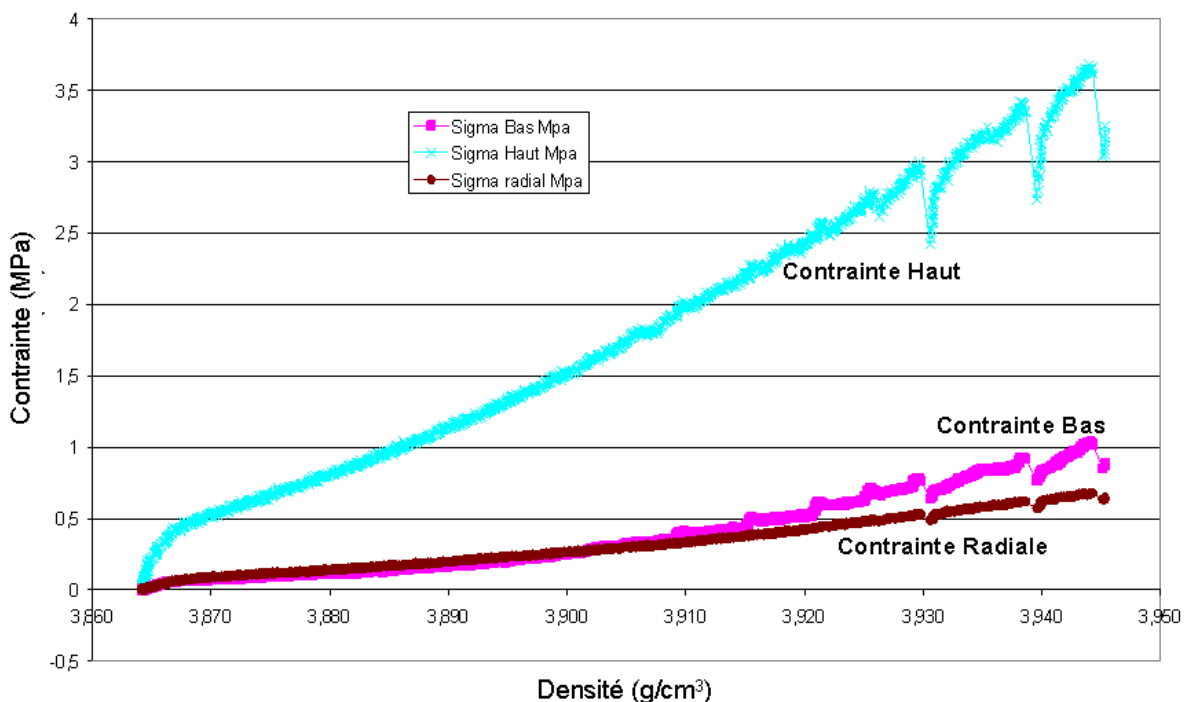


Figure 122 : Essai de compression sur une poudre Distaloy

L'évolution des contraintes mesurée est beaucoup plus lisse comparativement au cas de la poudre Ti-Cr-V (cf. a). Un phénomène similaire apparaît cependant à des contraintes plus élevées et à fréquence plus faible. Ainsi, l'utilisation d'une poudre lubrifiée réduit fortement le phénomène. La poudre hydrure de notre étude semble impliquer un important coefficient de frottement avec la matrice.

Lors du démontage de l'essai de compression sur la poudre lubrifiée, il n'a pas été observé de bouchon. Lors de la compression de la poudre hydrure, l'apparition du phénomène de stick-slip, la

formation d'un agglomérat de poudre et l'important écart entre les valeurs de contrainte appliquées sur le poinçon supérieur et le poinçon inférieur indique l'existence d'un frottement important entre la matrice et l'hydrure.

### c) Analyse de l'essai de compression simple en matrice

L'analyse des résultats de compression a pour objectifs d'identifier les coefficients de frottement, de transmission de contrainte axial/radial et la compressibilité de la poudre.

#### **Evolution de la densité de la poudre au cours de la compression**

La densité de poudre  $\rho_p$  est déterminée comme le rapport de la masse  $m_H$  de poudre introduite dans la matrice avec son volume courant  $V_p$  (63).

$$\rho_p = \frac{m_H}{V_p} = \frac{m_H}{\pi \cdot R_M^2 \cdot H_p} \quad (63)$$

avec  $H_p$  la hauteur courante de poudre et  $R_M$  le rayon de la matrice.

En négligeant les déformations radiales de la matrice, l'évolution de la densité moyenne de la poudre au cours de la compression est directement fonction de la hauteur  $H_p$ . La densité  $\rho_p$  peut donc être déterminée à partir de la densité initiale de remplissage  $\rho_p^0$  de poudre par un simple rapport de la hauteur de poudre  $H_p$  par rapport à la hauteur initiale  $H_p^0$  (64).

$$\rho_p = \frac{H_p^0}{H_p} \rho_p^0 \quad (64)$$

L'évolution de la densité peut être reliée à la déformation volumique de la poudre. Dans le cadre des grandes déformations, avec une déformation radiale négligée, la déformation volumique s'écrit donc (65) :

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{V_p}{V_p^0}\right) = \varepsilon_z = \ln\left(\frac{H_p^0}{H_p}\right) \quad (65)$$

Finalement, la densité de poudre peut être liée à la déformation de l'empilement (66).

$$\rho_p = e^{\varepsilon_z} \rho_p^0 = e^{\varepsilon_v} \rho_p^0 \quad (66)$$

Ainsi, la mesure de la hauteur de poudre permet, en négligeant les déformations radiales, de déterminer les déformations de volume et la masse volumique courante de la poudre.

#### **Contrainte axiale à mi-hauteur**

Du fait des frottements entre la poudre et la matrice, la contrainte axiale  $\sigma_z$  n'est pas constante suivant l'axe de révolution de l'échantillon de poudre; comme en témoigne l'écart entre les efforts axiaux appliqués sur chaque piston. Il est intéressant de déterminer la contrainte axiale à mi-hauteur pour déterminer un comportement propre au matériau. De plus cette contrainte pourra être comparée à la contrainte radiale mesurée à mi-hauteur. Ceci permet de déterminer notamment la transmission des contraintes entre l'effort axial appliqué et l'effort radial résultant.

Une méthode, dite méthode des tranches [Brewin2008] [Janssen1895] [Rahmoun2009] consiste à considérer l'échantillon comme un empilement de tranches de hauteur  $dz$  (Figure 123).

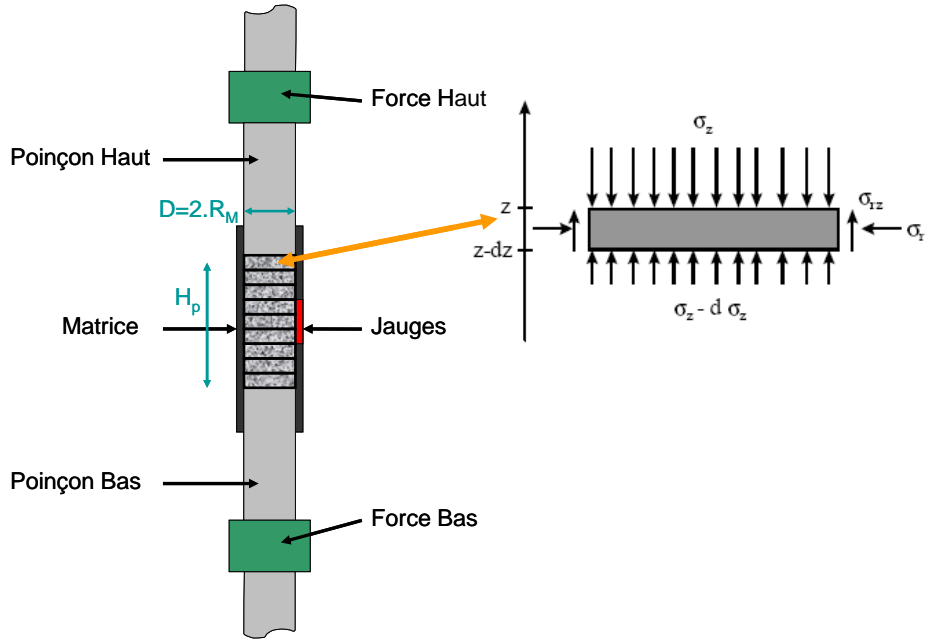


Figure 123 : Illustration de la méthode des tranches dans l'essai de compression en matrice

Sur chaque tranche, l'équilibre des forces s'écrit (67) :

$$\Sigma F = \sigma_z \cdot \pi R_M^2 + (\sigma_z - d\sigma_z) \cdot \pi R_M^2 + \sigma_{iz} \cdot 2\pi R_M \cdot dz = 0 \quad (67)$$

Avec  $R_M$  le rayon de la matrice. D'où

$$-d\sigma_z \cdot R_M + \sigma_{iz} \cdot 2 \cdot dz = 0 \quad (68)$$

$\sigma_{iz}$  est la contrainte de frottement sur les parois qui peut être définie à partir des coefficients de frottement  $\mu_{p/o}$  et de transmission  $\beta_T$  (69).

$$\sigma_{iz} = \mu_{s/o} \cdot \sigma_n = \mu_{s/o} \cdot \beta_T \cdot \sigma_z \quad (69)$$

Il est ainsi possible, à partir de (68), d'écrire (70) :

$$\frac{d\sigma_z}{\sigma_z} = 2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot dz \quad (70)$$

La contrainte axiale dans l'empilement à une hauteur  $z$  peut donc être déterminée par intégration à partir de la contrainte par le poinçon inférieur (71) ou par le poinçon inférieur (72) sur l'empilement.

$$\begin{aligned} \int_0^z \frac{d\sigma_z}{\sigma_z} &= 2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot \int_0^z dz \\ \int &\rightarrow \ln \left( \frac{\sigma_z}{\sigma_{bas}} \right) = 2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot z \\ \text{---exp} &\rightarrow \sigma_z = \sigma_{bas} \cdot \exp \left( 2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot z \right) \end{aligned} \quad (71)$$

$$\int_z^h \frac{d\sigma_z}{\sigma_z} = 2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot \int_z^h dz$$

$$\int \rightarrow \ln\left(\frac{\sigma_{\text{haut}}}{\sigma_z}\right) = 2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot (h - z) \quad (72)$$

$$\xrightarrow{\text{exp}} \sigma_z = \sigma_{\text{haut}} \cdot \exp\left(2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot (z - h)\right)$$

Il est possible de réunir les deux équations précédentes (71)(72) en une équation commune (73) afin de déterminer  $\sigma_z$  :

$$\sigma_z \cdot \sigma_z = \sigma_{\text{bas}} \cdot \sigma_{\text{haut}} \cdot \exp\left(2 \cdot \frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot (2z - h)\right)$$

$$\Rightarrow \sigma_z = \sqrt{\sigma_{\text{bas}} \cdot \sigma_{\text{haut}}} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{s/o} \cdot \beta_T}{R_M} \cdot (2z - h)\right) \quad (73)$$

La contrainte axiale à mi-hauteur  $\sigma_z^{h/2}$  ainsi obtenue est définie en fonction des contraintes supérieure et inférieure, telle que :

$$\sigma_z^{h/2} = \sqrt{\sigma_{\text{bas}} \cdot \sigma_{\text{haut}}} \quad (74)$$

Une comparaison de l'évolution de la contrainte à mi-hauteur déterminée à partir des résultats des deux essais (Figure 116) est présentée en Figure 124.

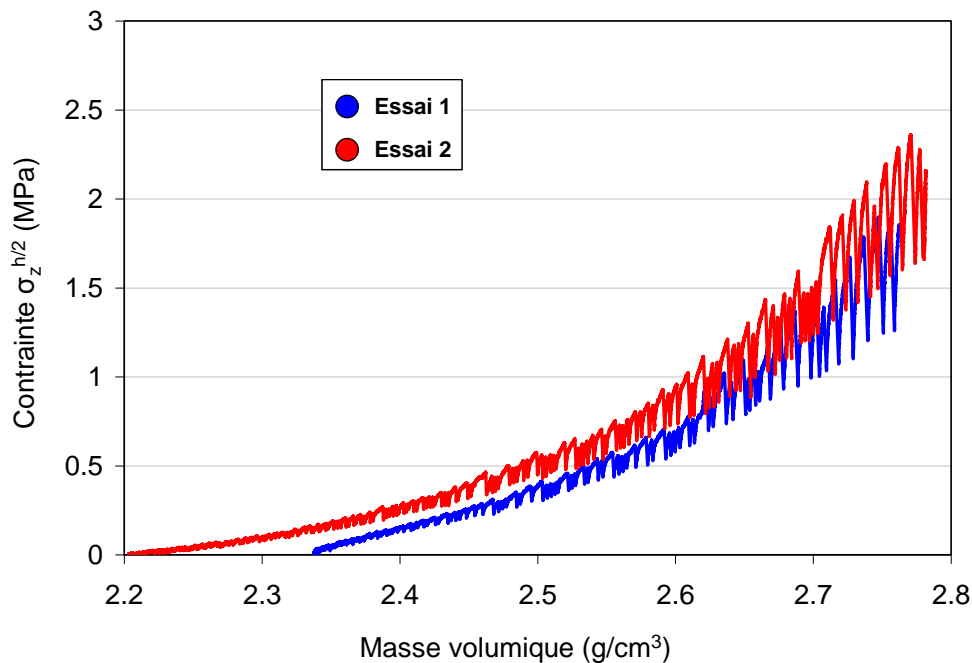


Figure 124 – Contrainte axiale à mi-hauteur déterminée à partir de deux essais de compression

Les contraintes à mi-hauteur obtenues pour les deux essais ont une bonne correspondance (Figure 124), ce qui conforte dans la pertinence de ce résultat. L'obtention de cette contrainte est particulièrement intéressante pour la détermination de propriétés moyennes de l'empilement telles que le coefficient de frottement ou le coefficient de transmission de contrainte.

### **Détermination du coefficient de transmission des contraintes dans la poudre hydrure**

Le coefficient de transmission  $\beta_T$  correspond au rapport entre la contrainte radiale et la contrainte axiale. En supposant ce rapport constant sur toute la hauteur de l'échantillon, il est alors possible de le déterminer à mi-hauteur la valeur du coefficient  $\beta_T$  (75).

$$\beta_T = \frac{\sigma_r^{h/2}}{\sigma_z^{h/2}} \quad (75)$$

Par traitement des résultats de mesure issus des essais 1 et 2, le coefficient de transmission a été calculé en fonction de la densité courante de l'échantillon (Figure 125).

Le coefficient de transmission déterminé par la mesure oscille de manière importante en fonction de la densité courante (Figure 125). L. Schneider [Schneider2003] a rencontré le même phénomène sur d'autres poudres dans un contexte similaire à des contraintes axiales de faibles valeurs (quelques Mpa). La détermination du coefficient de transmission est imprécise à cause de la mesure très fluctuante de la contrainte radiale (Figure 116) principalement pour les faibles densités. D'autre part, la poudre n'a initialement aucune cohésion.

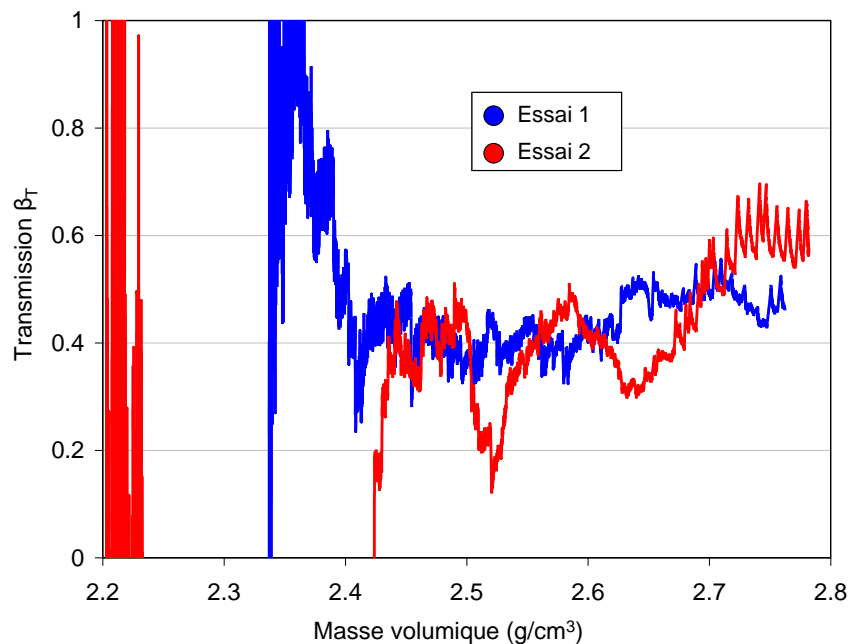


Figure 125 : Coefficient de transmission de contraintes de la poudre Ti-Cr-V

Lors des premiers instants de la compression, les déformations consistent essentiellement en du réarrangement de grains nécessitant un effort axial assez faible. La détermination du coefficient de transmission des contraintes lors des premiers instants de la compression ne peut donc pas être considérée comme fiable jusqu'à environ 2.4 g/cm<sup>3</sup>. A partir de cette valeur, le coefficient de transmission augmente avec la masse volumique de la poudre  $\rho_p$  mais continue à fluctuer fortement, surtout pour l'essai 2.

### **Détermination du coefficient de frottement poudre / outil**

Le coefficient de frottement poudre outil  $\mu_{p/o}$  dépend des deux matériaux en contact. Il est déterminé par le rapport entre l'effort tangentiel  $F_T$  et l'effort normal  $F_N$  à la surface de contact. C'est-à-dire dans le cas présent l'effort axial appliqué  $F_Z$  et l'effort radial résultant  $F_R$  (76)

$$\mu_{p/o} = \frac{F_T}{F_N} = \frac{F_Z}{F_R} \quad (76)$$

L'effort radial est déduit de la mesure issue par la jauge de déformation disposée sur le côté de la matrice. L'effort radial et le coefficient de frottement sont supposés constants sur la matrice cylindrique délimitant l'échantillon. L'effort tangentiel, correspondant au frottement de la poudre sur la matrice, est déterminé par l'écart entre les efforts mesurés sur le poinçon supérieur et le poinçon inférieur. L'équation (76) peut donc être réécrite en se basant sur la différence entre la contrainte sur le poinçon supérieur et la contrainte sur l'inférieur (77).

$$\mu_{p/o} = \frac{F_Z}{F_R} = \frac{(\sigma_{\text{haut}} - \sigma_{\text{bas}}) \cdot \pi \cdot R_M^2}{\sigma_r \cdot 2\pi \cdot R_M \cdot h} = \frac{R_M}{2h} \cdot \frac{(\sigma_{\text{haut}} - \sigma_{\text{bas}})}{\sigma_r} \quad (77)$$

Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de frottement pour les essais réalisés (Figure 126).

Similairement au coefficient de transmission, des aberrations sont observées dans les résultats d'identification du coefficient de frottement jusqu'à une valeur de 2.4 g/cm<sup>3</sup> (Figure 126). Au-delà, le coefficient de frottement déterminé décroît et continue à osciller plus faiblement.

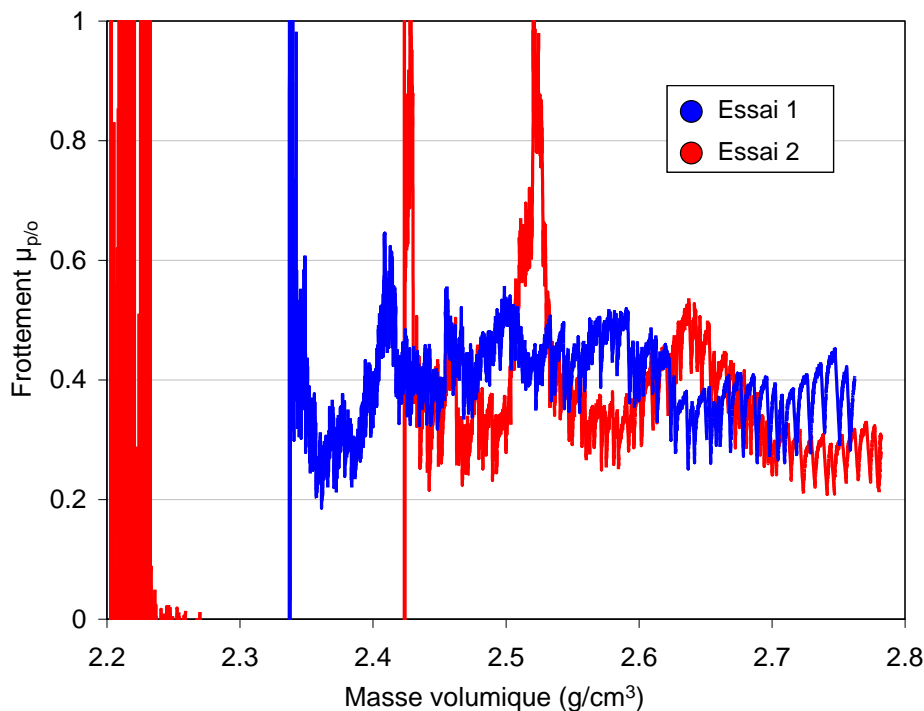


Figure 126 : Coefficient de frottement de la poudre sur la matrice

L'essai 1 semble donner une mesure beaucoup plus stable que l'essai 2. Ces écarts dans la mesure de l'essai 2 ainsi que pour les deux essais à de faibles densités sont liés à des singularités dans les signaux de la mesure radiale (Figure 116).

#### d) Expression analytique de l'essai de compression en matrice

Les résultats de compression en matrice permettent de déterminer les paramètres élastique de la poudre (cf. §1.2.e) ou de modéliser le comportement mécanique de l'hydrure (cf. Chapitre 5, Chapitre 6). Etant donné le caractère bruité des courbes, il est nécessaire d'établir une évolution analytique de la compression en matrice.

Ces expressions analytiques pourraient être définies à partir des contraintes radiales et axiales à mi-hauteur obtenues à la suite du dépouillement effectué sur les essais (cf. §1.2.c). Il a cependant été choisi d'exprimer ici analytiquement les contraintes mesurées lors de l'essai, c'est-à-dire la contrainte axiale sur les poinçons inférieur et supérieur ainsi que la contrainte radiale à mi hauteur (Figure 127).

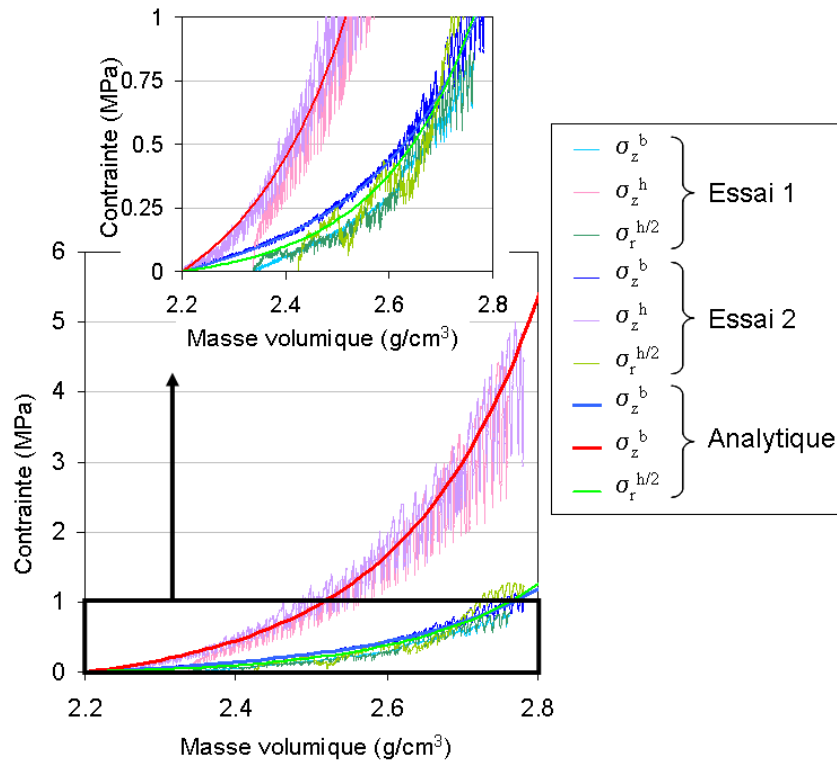


Figure 127 – Comparaison des mesures expérimentales issues de MATRHYX d'évolution des contraintes sur les poinçons et sur la matrice et de leur tendance analytique

Les courbes  $\sigma_z^h$  et  $\sigma_z^b$  sont respectivement les contraintes axiales sur les pistons supérieur et inférieur. Les courbes  $\sigma_r^{h/2}$  correspondent à la contrainte radiale à mi-hauteur sur la matrice. Les expressions analytiques données par les équations (78), (79) et (80) donnent une assez bonne approximation des contraintes.

$$\sigma_z^h = -0.45 + 2.00 \cdot 10^{-2} \cdot e^{P_p} + 2.15 \cdot 10^{-3} \cdot e^{P_p^2} \quad (78)$$

$$\sigma_z^b = -0.364 + 3.50 \cdot 10^{-2} \cdot e^{P_p} + 3.80 \cdot 10^{-4} \cdot e^{P_p^2} \quad (79)$$

$$\sigma_r^{h/2} = -6.58 \cdot 10^{-2} + 5.20 \cdot 10^{-4} \cdot e^{P_p^2} \quad (80)$$

Ces expressions analytiques ont été déterminées en considérant une densité initiale de la poudre de  $\rho_{p0} = 2.2 \text{ g/cm}^3$ .

La représentation de la contrainte axiale à mi-hauteur ( $\sigma_z^{h/2}$ ) déterminée à partir des essais et des expressions analytiques est présentée en Figure 128.



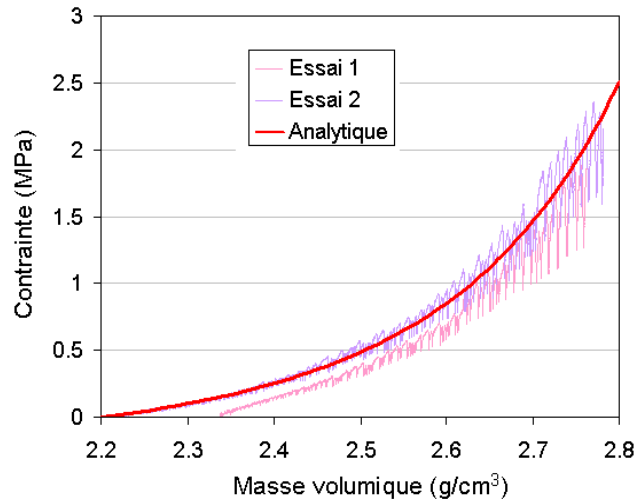


Figure 128 – Comparaison de la contrainte axiale à mi-hauteur obtenue à partir des mesures et de leur expression analytique

La contrainte axiale à mi-hauteur obtenue à l'aide des expressions analytiques des contraintes (78), (79) et (80) donne une bonne approximation de la contrainte axiale à mi-hauteur Figure 128. D'autre part, les expressions analytiques des contraintes permettent aussi de déterminer une évolution approchée du coefficient de transmission  $\beta_T$  et du coefficient de frottement  $\mu_{p/o}$  de la poudre sur la matrice (Figure 129), similairement à ce qui a été fait à partir des résultats expérimentaux (cf. §1.2.c).

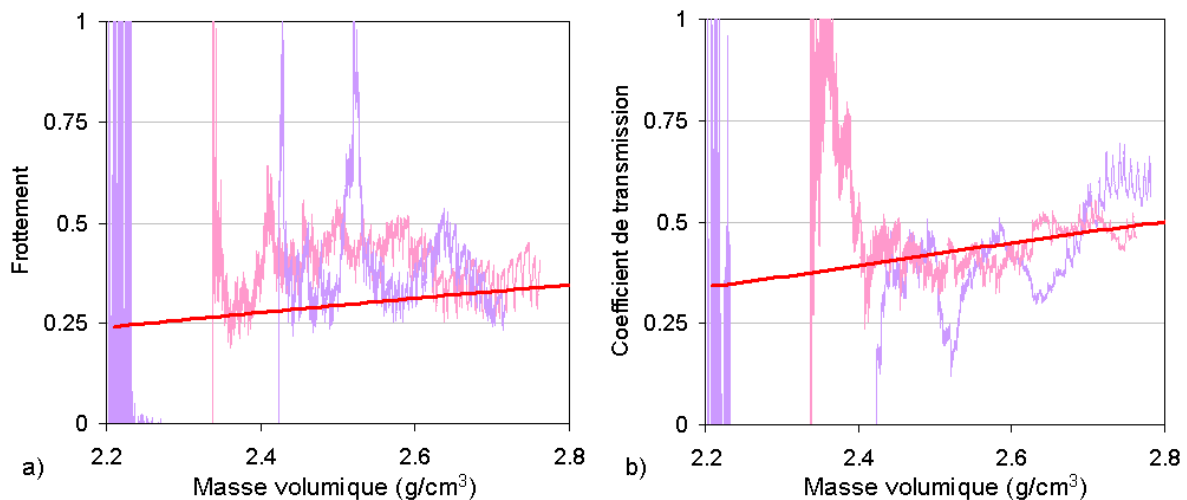


Figure 129 – Comparaison des coefficients de frottement (a) et de transmission de contrainte (b) obtenus à partir des mesures ainsi que de l'expression analytique des contraintes (78), (79) et (80)

Les expressions analytiques obtenues pour l'évolution des contraintes dans MATRHYX (78), (79) et (80) sont particulièrement pertinentes car elles donnent en plus de cela des approximations linéaires pertinentes de l'évolution du coefficient de frottement  $\mu_{p/o}$  et du coefficient de transmission  $\beta_T$  en lien avec la densification du matériau (Figure 129). Les expressions de ces évolutions sont données dans les équations (81) et (82).

$$\mu_{p/o} = 0.169 \cdot \rho_p - 0.129 \quad (81)$$

$$\beta_T = 0.258 \cdot \rho_p - 0.225 \quad (82)$$

Les expressions analytiques des contraintes sont assez fidèles au comportement global du matériau et permettent de s'affranchir du phénomène de stick-slip. Elles seront plus aisées à manipuler pour construire des modèles mécaniques (cf. Chapitre 5) ou déterminer les paramètres élastiques du matériau.

### e) Détermination des paramètres élastiques de la poudre par un essai de compression alternée en matrice

Les essais de compression en matrice permettent de déterminer la compressibilité du matériau, c'est-à-dire l'augmentation de la densité de poudre en fonction de l'effort appliqué. Au cours de cette évolution plastique, les propriétés élastiques de la poudre, le module de Young en particulier, varient elles aussi. Une méthode pour déterminer le module de Young est la flexion 3 points d'un échantillon comprimé. Ce protocole expérimental suppose que le comprimé ait une tenue mécanique suffisante, une réelle cohésion, ce qui n'est pas le cas dans le cadre de notre campagne d'essais.

Pour identifier le comportement élastique d'une poudre, il est possible d'effectuer une alternance de compression et décompression à des contraintes de plus en plus importantes [Brewin2008]. La décharge et la recharge sont assimilées respectivement à un retour ou une recharge élastique, et permettent de déterminer le module de Young. Cette méthode exige une calibration précise de la rigidité du montage pour arriver à la dé-corréler de la rigidité de l'échantillon du compact de poudre.

#### **Mesure en compression alternée**

Un échantillon de poudre a été introduit dans la matrice puis comprimé et décomprimé alternativement à des efforts de plus en plus importants. Comme pour l'essai de compression simple en matrice, deux essais ont été réalisés de la même manière et sur la même poudre pour vérifier la reproductibilité des mesures (Figure 130).

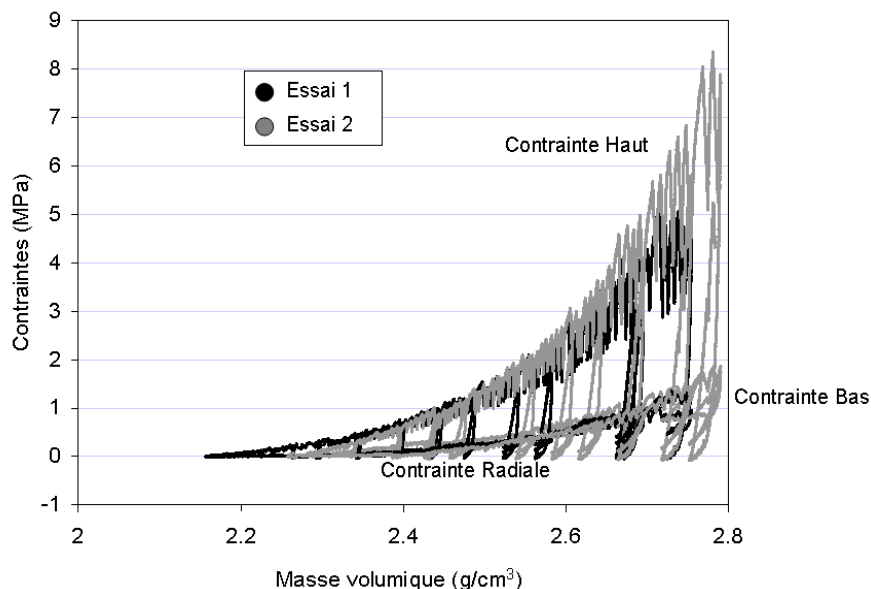


Figure 130 : Comparaison des deux essais de compression alternée réalisés

Les deux campagnes de mesure (Figure 130) ont donné des résultats tout à fait similaires qui confortent la confiance dans la représentativité des essais. L'évolution des pentes de décharge et recharge élastique traduit à l'évolution des paramètres élastiques

Il est intéressant de comparer la compression alternée réalisée avec les compressions classiques présentées précédemment (Figure 131).

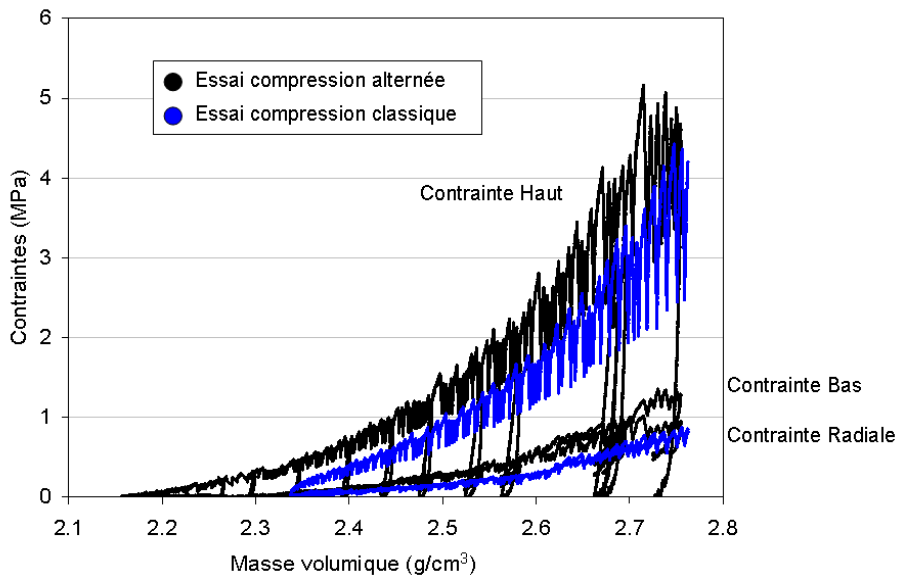


Figure 131 : Comparaison de la compression alternée avec l'essai classique de compression en matrice

Les contraintes sont légèrement plus importantes dans le cas de la compression alternée. Ceci pourrait être dû à l'agglomérat formé aux abords du piston supérieur lors de la compression (Figure 121). L'évolution est néanmoins assez similaire pour permettre la comparaison entre les deux cas.

**Détermination de l'évolution des paramètres élastiques de la poudre**

Les contraintes axiales et radiales à mi-hauteur ont été choisies (Figure 132) pour donner une évolution moyenne du module de Young de la poudre. L'approximation linéaire des recharges élastiques permet de déterminer l'évolution du module de Young en fonction de la densité de poudre (Figure 134).

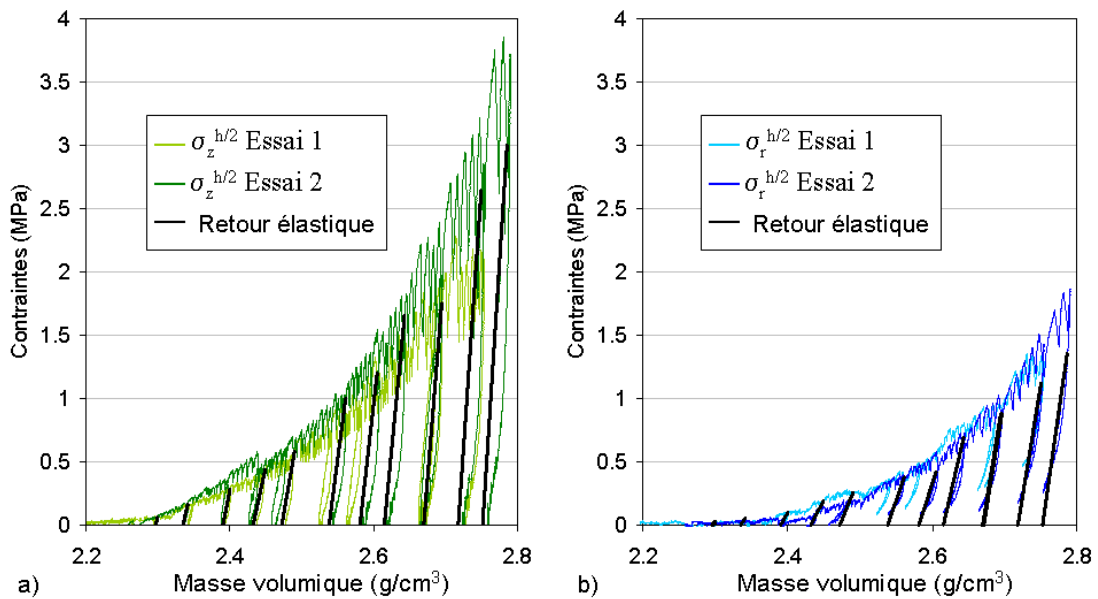


Figure 132 - Tracé à mi-hauteur de la contrainte axiale appliquée (a) et de la réponse en contrainte radiales (b) lors de charges-décharges cycliques

Le retour élastique est approximé par une forme linéaire. En considérant le repère des contraintes principales (z, r, r), la loi de Hooke donne :

$$\varepsilon_z^e = \frac{1}{E_p} \cdot (\sigma_z^e - 2\nu_p \cdot \sigma_r^e) \quad (83)$$

$$\varepsilon_r^e = \frac{1}{E_p} \cdot ((1 - \nu_p) \cdot \sigma_r^e - \nu_p \cdot \sigma_z^e) \quad (84)$$

En négligeant les déformations radiales de la matrice, l'expression (84) permet de calculer le coefficient de Poisson de la poudre, à savoir :

$$\nu_p = \frac{\sigma_r^e}{\sigma_r^e - \sigma_z^e} \quad (85)$$

L'expression (85) est théoriquement valable en tout point de la courbe élastique, y compris au point où la recharge élastique rejoint la courbe de compression en matrice (plastique). En utilisant les lois analytiques décrivant le comportement de la poudre (cf. § 1.2.d), l'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la densité de poudre est donné par :

$$\nu_p = 1.24 \cdot 10^{-1} \cdot \rho_p - 1.49 \cdot 10^{-2} \quad (86)$$

L'expression analytique est comparée en Figure 133 aux résultats obtenus par la mesure du retour élastique.

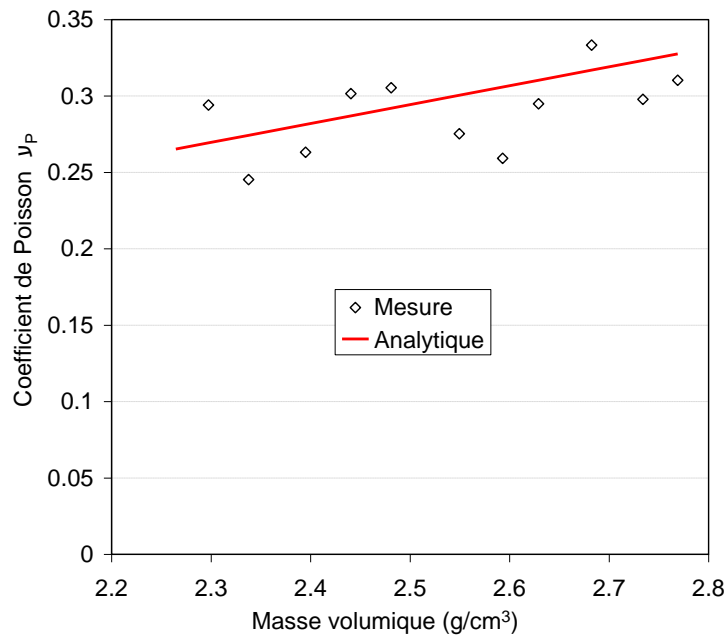


Figure 133 – Comparaison du coefficient de Poisson obtenu à partir des mesures du retour élastique et des expressions analytiques liées à la compression en matrice

L'expression du coefficient de Poisson (86) obtenue à partir des lois analytiques décrivant l'essai de compression en matrice est tout à fait cohérente avec les mesures réalisées en compression alternée et peut donc être choisie comme approximation de l'évolution du coefficient de Poisson.

A partir des données issues de la compression alternée, le module de Young est déterminé à partir de (83) par :

$$E_p = \frac{1}{\varepsilon_z^e} \cdot (\sigma_z^e - 2\nu_p \cdot \sigma_r^e) \quad (87)$$

La détermination de la variation de contrainte et de déformation pour les plus faibles densités est délicate compte-tenu de l'importance du bruit et du stick-slip mais devient plus aisée pour les cycles suivants (Figure 132). La relation entre le module d'Young et les contraintes et déformation supposées élastiques (87) a été utilisée pour déterminer le module d'Young de la poudre lors des différentes décharges et recharges cycliques réalisées (Figure 134).

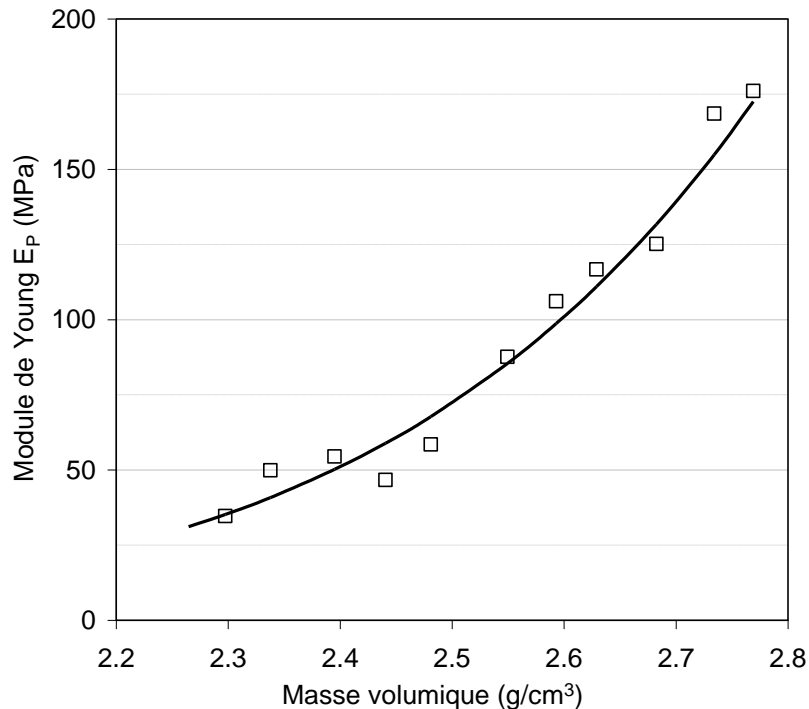


Figure 134 - Evolution du module de Young de la poudre avec la densité déterminée expérimentalement

A partir des mesures réalisées, une tendance de l'évolution de  $E_p$  (MPa) fonction de la densité de poudre  $\rho_p$  (g/cm<sup>3</sup>) a pu être déterminée sous la forme d'une loi de puissance (88).

$$E_p = 2.97 \cdot 10^{-2} \cdot \rho_p^{8.51} \quad (88)$$

Cette courbe de tendance respecte assez fidèlement les points déterminés à partir de l'analyse des résultats expérimentaux. Pour des conditions de sollicitation de type compression en matrice, la poudre a initialement au remplissage un module de Young d'environ 30 MPa.

Le module d'Young est au départ très faible et évolue ensuite assez fortement. Ceci rejoint l'observation expérimentale selon laquelle il faut un effort très faible pour déformer l'empilement au départ, puis l'effort à appliquer pour aboutir à une même amplitude de déformation augmente très rapidement (par exemple Figure 116).

### 1.3. Ecoulement de la poudre en disque tournant du lot initial de poudre Ti-Cr-V : DHYSCO

Le dispositif de disque tournant (cf. Chapitre 2 §2.2) permet d'analyser l'écoulement de la poudre dans une atmosphère confinée ce qui permet de s'affranchir notamment des évolutions de l'état du matériau en réaction avec l'air (cf. Chapitre 4 §1.2.b).

Au sein du disque tournant ont été introduits 44.4 g de poudre du lot initial cyclé 5 fois à l'hydrogène (cf. Chapitre 2 §1). Le disque a ensuite été mis en rotation à une vitesse lente de 0.3 rotations par

minute pour conserver le caractère quasistatique de la mesure. L'évolution du profil de la poudre (Figure 135) a été visualisée et analysée à l'aide du dispositif Revolution (cf. Chapitre 2 §2.2).

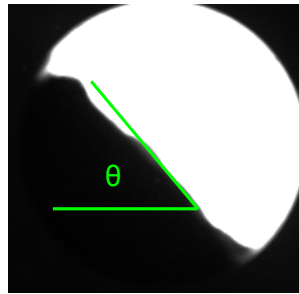


Figure 135 – Profil en disque tournant de l'écoulement la poudre issue du lot initial cyclé 5 fois

L'évolution de l'écoulement enregistré via le dispositif Revolution a ensuite été analysée à l'aide du logiciel PuF (cf. Annexe A) que nous avons développé afin de mieux tenir compte des non-linéarités du profil de la poudre. L'écoulement de petits tas cohésifs entraîne en effet une non-linéarité du profil de la poudre. L'avalanche s'initie dans la zone où l'angle de pente est le plus important c'est-à-dire que le déclenchement de l'écoulement de la poudre peut être très local. Le logiciel développé ici permet de retrouver ces angles en tenant compte de la non-linéarité du profil.

Au cours de la rotation du cylindre, l'angle  $\theta$  de la pente de poudre oscille entre l'angle d'avalanche et l'angle de repos (89).

$$\theta_R \leq \theta \leq \theta_A \quad (89)$$

Trois essais d'une cinquantaine à une centaine d'avalanches ont été réalisés sur deux lots différents. L'angle du profil de poudre augmente au fur et à mesure de la rotation du disque jusqu'à une pente critique formant un angle dit d'avalanche  $\theta_A$  de  $60 \pm 0.48^\circ$ . Les particules vont alors s'écouler le long de la pente provoquant une forte variation de celle-ci. L'avalanche va se stabiliser pour une autre pente critique formant un angle dit de repos  $\theta_R$  de  $53.8 \pm 0.65^\circ$ .

#### 1.4. Essais cycliques de compression latérale dans une cellule carrée à l'air : CUBHY

Au sein du dispositif CUBHY (cf. Chapitre 2 §2.3), un échantillon de 52.73 g de Ti-Cr-V a été comprimé de manière cyclique. L'échantillon considéré a été mis à l'air pendant une longue période de temps (plusieurs semaines). La poudre est cycliquement comprimée et décomprimée via le piston latéral par pas de 5mm allant de 0 à 20 mm. Quatre cycles ont ainsi été réalisés.

Initialement, l'évolution de l'effort ainsi que le profil géométrique du tas de poudre au cours du cyclage devaient être enregistrés. Mais la variation de la mesure d'effort étant de l'ordre de l'effort résultant dû au frottement et à l'hyperstatisme de la machine (cf. ANNEXE C), seule la variation du profil de la poudre à la compression et à la décompression a été prise en compte par l'analyse (Figure 136).

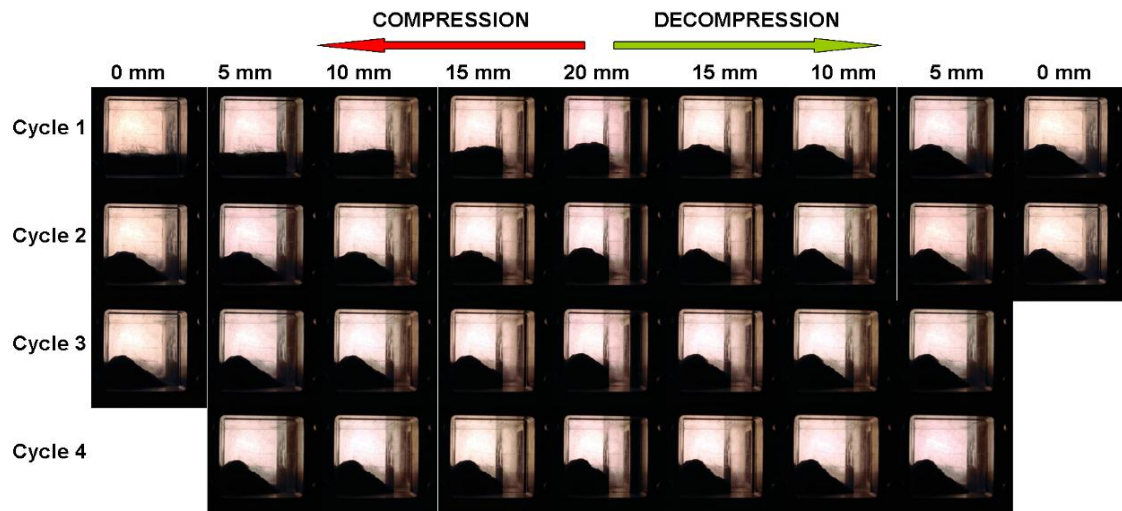


Figure 136 – Profil de la poudre TiCrV au cours des cycles de compression / décompression

A la compression, la poudre forme un dôme dont le sommet se situe à proximité de la paroi mobile (Figure 136). La hauteur de ce dôme augmente progressivement à mesure qu'il est emporté par la paroi mobile lors de la compression. A la décompression, la poudre s'écoule dans l'espace libéré par la paroi mobile. Une mesure similaire a pu être réalisée sur des particules de plomb sphériques (cf. Annexe D). La principale différence est que le profil est plus symétrique dans le cas des particules de plomb sphériques.

L'avalanche provoquée par le retrait de la paroi mobile ne permet pas le repositionnement des particules à leur emplacement initial. La poudre forme alors une pente. D'autre part, il est assez remarquable que dès la fin du premier cycle il n'y a plus de poudre entre 0 et 5 mm (Figure 136). Voilà pourquoi pour les cycles 3 et 4 le piston n'a pas été ramené à 0 mais à 5 mm.

Le profil du dôme formé à la compression et la pente d'avalanche activée à la décompression évoluent au fur et à mesure des cycles. Le dôme formé à la première compression semble progressivement érodé par les compressions et décompressions successives. L'écoulement de la poudre Ti-V-Cr à la décompression évolue aussi en fonction du nombre de cycles. En effet, pour le premier cycle l'écoulement forme une pente simple de  $36.29^\circ$  alors que pour le quatrième cycle elle forme une double pente d'inclinaison respective  $33.78^\circ$  et  $49.92^\circ$ . Pour les mesures réalisées avec les billes de plomb, la phase d'écoulement a été répétitive d'un cycle à l'autre (cf. ANNEXE D) et ne présentait pas de double pente. Cette évolution vers un régime d'écoulement à double pente pour la poudre hydrure lors de la décompression peut être due à une consolidation progressive de la partie centrale du lit de poudre.

## 2. Influence du cyclage en hydrogène sur le comportement mécanique de la poudre

Le cyclage d'absorption et désorption d'hydrogène fait évoluer les grains de poudre hydrure. Le phénomène de décrépitation en particulier provoque la fracturation des grains de poudre hydrure. Différents modes de cyclage ont été réalisés (Tableau 11) au CEA (cf. Chapitre 3) ou chez McPhy Energy (cf. Chapitre 4 §2.1).

## Chapitre 4 :

### Etudes expérimentales du comportement mécanique d'un hydrure

Lot	MH 0	MH 1	MH 2	MH 3	MH 4	MH5
Matériau	Initial 5 Cycles	McPhy 250 cycles	McPhy 500 cycles	COMEDHY Lent 42 cycles	COMEDHY Rapide 255 cycles	COMEDHY Rapide 228 cycles
Cycles	5	250	500	42	255	228
Cellule	-	McPhy	McPhy	COMEDHY	COMEDHY	COMEDHY
Ressort	-	-	-	1.67 N/mm	22.55 N/mm	1.67 N/mm
H réversible	-	0.4 wt%	0.4 wt%	0.55 wt%	0.43 wt%	0.31-0.53 wt%
H max	-	0.4 wt%	0.4 wt%	1.56 wt%	1.46 wt%	1.46-1.56 wt%
Cf.	Chap.2§1	Chap.4§2.1	Chap.4§2.1	Chap.3§1	Annexe C	Chap.3§3

Tableau 11 – Récapitulatif des lots comparés par granulométrie et disque tournant

L'analyse du comportement de la poudre suite à ces différents cyclages (Tableau 11) permettra de mettre en évidence l'influence du nombre de cycles, du taux de chargement et de la contrainte exercée par le conteneur sur l'évolution des caractéristiques mécaniques de la poudre.

## 2.1. Conditions de cyclage rapide McPhy

La société McPhy Energy, partenaire du projet MODERNHY-T et fournisseur du matériau d'étude, a développé un banc destiné à cycler automatiquement le matériau en hydrogène (Figure 137).



Figure 137 – Photographie du banc d'essai utilisé pour cycler le matériau (Photographie McPhy Energy)

L'intérêt particulier de ce banc est de pouvoir faire vieillir le matériau afin d'étudier l'évolution des propriétés de l'hydrure liée au cyclage. Dans le cas présent, un lot de 600 g de matériau issu du lot de base (cf. Chapitre 2 § 1) a subi un cyclage rapide à température ambiante (~20 à 25 °C) sans régulation de température. Chaque cycle a duré deux heures avec 30 min d'absorption à 1 bar et 1 h30 de désorption au vide, ce qui correspond à 0.4 wt% d'hydrogène réversible par cycle. Un lot de 200 g a été prélevé au bout de 245 cycles dans le banc (MH 1) et le reste du matériau après 495 cycles (MH 2). Ainsi, avec le lot initial, il est possible de comparer les propriétés d'un matériau cyclé 5, 250 et 500 fois et d'observer une éventuelle variation des propriétés du matériau liée au nombre de cycles qu'il a subi.



## 2.2. Evolution granulométrique

### a) Cyclage rapide McPhy : influence du nombre de cycles

Les granulométries des lots de poudre MH 1 et MH 2 cyclés par McPhy ont été analysées à l'aide du granulomètre MALVERN. L'évolution par rapport au lot initial (5 cycles) de la granulométrie peut être visualisée en Figure 138.

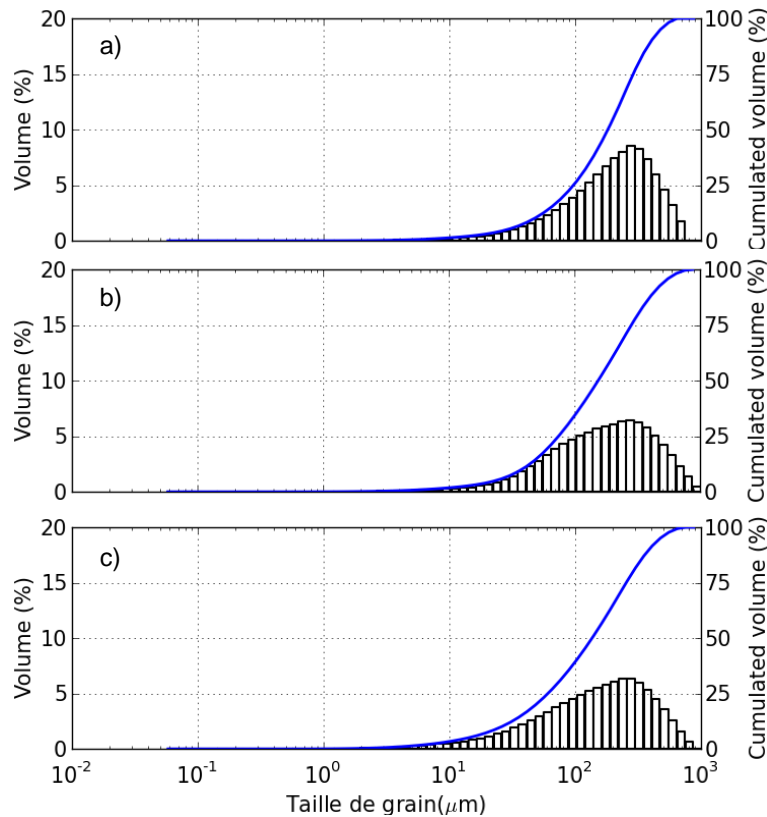


Figure 138 – Comparaison de la répartition granulométrique en volume du lot de poudre initial (MH 0, 5 cycles – a) avec les lots cyclés 250 (b) et 500 fois (c) par McPhy (MH 1 et MH 2)

$D_M^V$  a été réduite de 190 μm à 155 μm au bout du cycle 250 et à 140 μm après le cycle 500 lors de ce cyclage rapide (Figure 138). Le nombre de cycle influe donc principalement l'évolution de  $D_M^V$  au cours des 250 premiers cycles. Au fur et à mesure des cycles, la part de particules de petite taille dans le volume global augmente progressivement. Ce qui signifie que le nombre de particules augmente.

Le nombre de cycles n'est cependant pas nécessairement le seul paramètre influant sur l'évolution de la taille des particules. Plusieurs autres facteurs comme l'historique de la quantité d'hydrogène absorbée et désorbée ou le confinement de la poudre dans le réservoir peuvent influencer cette évolution. Il est donc difficile d'établir une loi d'évolution pertinente du diamètre moyen avec cette seule condition de cyclage. Pour les déterminer il est nécessaire de comparer les évolutions issues de différentes conditions de cyclage en faisant varier les conditions de cyclage et le taux d'hydrogène réversible.

### b) Cyclage lent COMEDHY : influence du nombre de cycles

La poudre analysée est issue du cyclage lent avec un ressort de faible raideur dans la cellule d'essai COMEDHY (cf. Chapitre 3 §1). Dans ces conditions, l'hydrure est plus confiné que lors du cyclage associé au protocole de McPhy Energy. D'autre part, l'hydruration a dans ce cas été plus complète avec un taux d'hydruration maximum réversible de 0.7 wt% contre 0.4 wt% pour le cyclage rapide

McPhy. L'évolution par rapport au lot initial (5 cycles) de la proportion du volume occupé par les particules de chaque taille a été présentée précédemment au Chapitre 3 §1.6.

L'observation de la proportion en volume avait indiqué après 42 cycles une répartition bimodale centrée autour des tailles 80 et 300 $\mu\text{m}$  (cf. Chapitre 3 §1.6). D'autre part la taille moyenne  $D_M^V$  a été fortement réduite de 190 $\mu\text{m}$  à 80 $\mu\text{m}$  lors de ce cyclage.

Bien que le nombre de cycles soit environ 10 fois plus faible en cyclage lent, la taille moyenne des grains a été plus réduite que pour le cyclage rapide réalisé chez McPhy Energy. Le nombre de cycle n'est donc pas nécessairement le point le plus important à associer à la décrépitation. Les principales différences concernent le confinement de la poudre, plus important dans le cas de COMEDHY, le taux d'hydrogène maximal absorbé au cours de chaque cycle ainsi que la quantité d'hydrogène absorbée et désorbée de manière réversible au cours de chaque cycle par le matériau hydrure une fois le régime permanent d'hydruration atteint.

La comparaison des évolutions liées aux deux protocoles de cyclages est donc riche en enseignement sur l'influence finalement assez faible du nombre de cycles par rapport à d'autres paramètres comme le taux maximal d'hydruration, l'hydruration réversible ou le confinement du matériau. Il est maintenant important de quantifier l'importance de chacun de ces paramètres.

### **c) Cyclage rapide COMEDHY : influence du nombre de cycles**

Le cyclage rapide dans COMEDHY (MH 4, MH 5) est relativement proche du lot MH 1 en nombre de cycle d'hydruration et déshydruration. D'autre part, la quantité d'hydrogène absorbée et relâchée par cycle était de 0.4 wt% dans MH 1 contre 0.43 wt% pour MH 4 et 0.31-0.53 pour MH 5, ce qui est relativement proche. Il est donc intéressant de comparer les courbes granulométriques des deux essais (Figure 139).

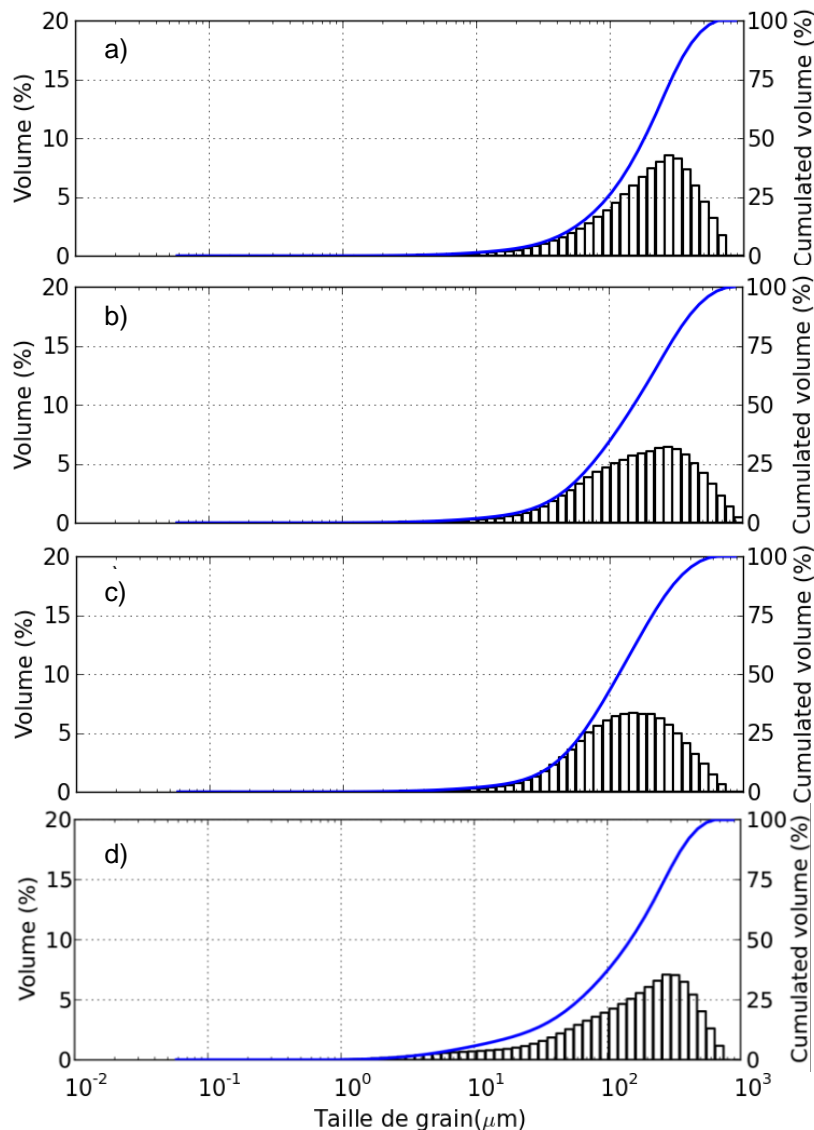


Figure 139 - Comparaison de la répartition granulométrique en volume du lot de poudre initial (MH 0) (a) avec les lots MH 1 (b), MH 4 (c) et MH 5 (d), cyclés 250, 255 et 228 fois

L'évolution, de la granulométrie est différente selon les cas de cyclage.  $D_M^V$  a été réduite de  $190\mu\text{m}$  à  $129\mu\text{m}$  au bout de 255 cycles dans COMEDHY avec un ressort de  $22.55\text{ N/mm}$  (MH 4) et à  $149\mu\text{m}$  avec un ressort de  $1.67\text{ N/mm}$  (MH 5). Le lot cyclé chez McPhy Energy (MH 1) a quand à lui évolué de  $190\mu\text{m}$  à  $154\mu\text{m}$  au cycle 250.

Le nombre de cycle et le taux d'hydrogène absorbé de manière réversible à chaque cycle sont assez proche. L'évolution de la granulométrie change néanmoins de manière importante. Les principales différences entre les deux types de cyclage sont le taux maximal d'hydruration et le confinement de l'hydrure. Le confinement comprend ici le réservoir et les efforts liés aux parois. Les deux cas dans COMEDHY auraient pu permettre de quantifier l'influence du confinement sur la décrépitation, mais les écarts et imprécisions dues aux incidents lors des cyclages ne permettent pas de conclure avec certitude. Il serait intéressant d'étudier l'influence de ces deux paramètres.

#### d) Bilan de l'évolution granulométrique liée au cyclage de l'hydrure

A partir d'un même lot initial de poudre cyclé cinq fois, l'évolution granulométrique du matériau hydrure cyclé dans diverses conditions a été réalisée en considérant le nombre de particules d'une part et le volume occupé par les particules d'autre part (Figure 140).

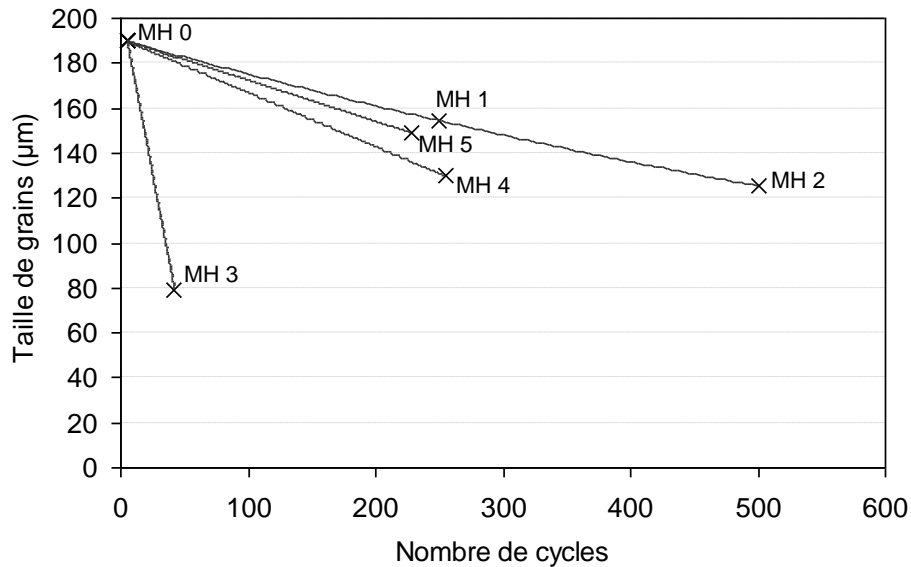


Figure 140 – Evolution de la granulométrie moyenne en fonction du nombre de cycles

L'évolution de  $D_M^V$  (Figure 140) montre que la granulométrie diminue dans tous les cas sous l'influence du cyclage en hydrogène et de la décrépitation (cf. Chapitre 3 §5). Cette diminution est plus importante dans le cas du cyclage lent (MH 3) que pour les cyclages rapides (MH 1, 2, 4, 5). Par contre la réduction liée au cyclage rapide dans COMEDHY (MH 4, 5) est intermédiaire par rapport aux deux autres cas de cyclage (MH 1, 2 / MH 3). Sachant que le taux d'hydruration réversible des deux conditions de cyclage rapide est relativement proche (MH 1, 2 / MH 4, 5), les paramètres ayant pu influencer les changements dans l'évolution sont principalement le taux d'hydruration maximal et le confinement.

La distinction de l'influence des différents paramètres peut être réalisée en comparant différents cas dans COMEDHY.

En particulier, MH 4 et MH 5 sont réalisés dans des conditions de cyclages proches, mais le confinement est plus important pour MH 4 sachant que la raideur du ressort utilisé est environ 10 fois plus importante dans ce cas là que pour MH 5 (Tableau 11). La Figure 140 montre que la décrépitation est légèrement plus importante dans le cas où l'effort appliqué est plus important (MH 4).

D'un autre côté, MH 3 et MH 5 sont réalisés avec un même ressort mais les conditions de cyclage sont très différentes (Tableau 11). La quantité d'hydrogène absorbé et désorbé à chaque cycle est plus importante en cyclage lent (MH 3) qu'en cyclage rapide (MH 5) ce qui coïncide avec une diminution de  $D_M^V$  largement plus importante dans le cas MH 3.

Le principal paramètre influant sur l'évolution de la  $D_M^V$  est donc apparemment le taux d'hydrogène absorbé de manière réversible au cours de chaque cycle.

Malgré le constat de l'influence combinée du taux d'hydruration maximum, du taux d'hydruration réversible et du nombre de cycle, il n'est pas possible en l'état de formuler une dépendance claire à chacun de ces paramètres. Au sens de la campagne de mesure disponible il y a en effet trop de paramètres changeant d'un essai à l'autre ce qui ne permet pas d'identifier clairement l'influence de chaque paramètre sur la décrépitation du matériau. Il est néanmoins clair que le seul critère de nombre de cycles ne suffit pas à déterminer l'évolution du comportement mécanique d'un matériau hydrure. Les conditions d'hydruration semblent être un paramètre prédominant dans ces changements.

### 2.3. Evolution du comportement de la poudre à l'écoulement

L'écoulement des différents lots de poudre (Tableau 11) a été observé dans DHYSCO (cf. Chapitre 2 §2.2) et analysé par le logiciel PuF (cf. ANNEXE A). Les résultats de cette analyse sont visibles dans le Tableau 12.

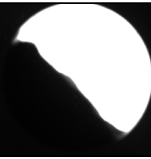

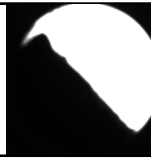
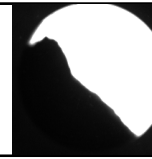
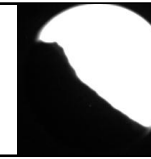
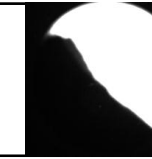
Lot	MH 0	MH 1	MH 2	MH 3	MH 4	MH 5
Matériau	Initial 5 Cycles	McPhy 250 cycles	McPhy 500 cycles	COMEDHY Lent 42 cycles	COMEDHY Rapide 255 cycles	COMEDHY Rapide 228 cycles
Profil						
$\theta_A$	$58.64 \pm 0.48$	$59.41 \pm 0.75$	$66.19 \pm 0.67$	$69.6 \pm 0.35$	$64.45 \pm 0.63$	$62.61 \pm 0.45$
$\theta_R$	$51.73 \pm 0.55$	$53.76 \pm 0.91$	$59.03 \pm 0.77$	$63.23 \pm 0.39$	$56.96 \pm 0.81$	$56.76 \pm 0.58$

Tableau 12 – Mesures réalisées dans DHYSCO sur différents lots de poudre

Par rapport au lot initial, le cyclage sur les différents lots a dans chacun des cas entraîné une augmentation de l'angle d'avalanche  $\theta_A$  et de l'angle de repos  $\theta_R$  (Tableau 12) mais ne semble pas influencer fortement sur l'écart entre ces derniers qui est à peu près constant et varie selon les cas entre  $+6.2$  et  $+8.5^\circ$ . Le cyclage réalisé par McPhy Energy tend à montrer que le nombre de cycles augmente les angles d'avalanche et de repos, au travers des changements de taille et/ou morphologie des grains. Similairement à ce qui a pu être conclu sur l'évolution de la courbe granulométrique, les cyclages dans COMEDHY montrent que ce n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en compte et que les conditions d'absorption comme le taux de remplissage maximal et taux d'hydruration réversible sont des critères essentiels à la compréhension de l'évolution du comportement mécanique de la poudre.

L'évolution des angles d'avalanche et de repos peut être reliée à la granulométrie des différents lots mesurée précédemment (Figure 141).

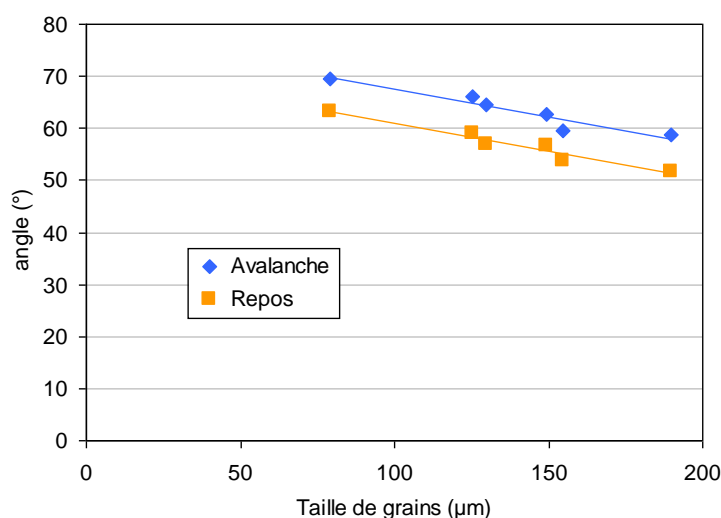


Figure 141 – Evolution de l'angle d'avalanche et de l'angle de repos du matériau Ti-Cr-V en fonction de la taille moyenne des particules basée sur une considération des volumes des grains

La réduction de la granulométrie moyenne  $D_M^V$  liée au cyclage induit une augmentation de l'angle d'avalanche et de l'angle de repos de la poudre en disque tournant qui semble linéaire (Figure 141). Le

cyclage induit donc une augmentation du frottement interne de la poudre hydrure liée à la décrépitation progressive de celle-ci. T.Saito et coll. [Saito1997] ont réalisé une étude similaire pour un hydrure  $Ti_{0.71}Zr_{0.29}Mn_{0.8}CrCu_{0.2}$ . Ils ont aussi pu mesurer l'influence de l'évolution de la taille moyenne de grains d'hydrure cyclés 50, 180 et 300 fois sur l'angle de repos de la poudre (Figure 142).

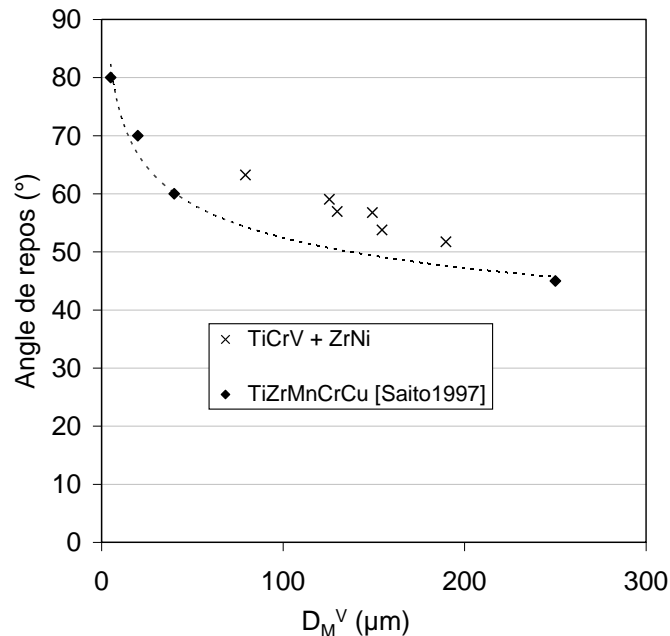


Figure 142 – Evolution comparée de l'angle de repos en fonction du diamètre moyen des particules obtenus pour le Ti-Cr-V et par T.Saito et coll. sur un Ti-Zr-Mn-Cr-Cu [Saito1997]

T.Saito et coll. ont étudié l'angle de repos de particules soit plus petites soit plus grandes que celles étudiées dans cette étude. L'approximation analytique de l'évolution constatée par T.Saito et coll. [Saito1997] n'est pas tout linéaire et adopte une forme exponentielle du type :

$$\theta_R = 26.6 \cdot e^{-4.7 \cdot 10^{-2} \cdot D_M^V} - 6.0 \cdot 10^{-2} \cdot D_M^V + 59.6 \quad (90)$$

La forme quasi-linéaire est toutefois cohérente sur l'intervalle des diamètres moyens mesurés pour la poudre. Des mesures complémentaires pour de plus gros diamètres (matériau moins cyclé) et de plus faibles diamètres (matériau plus cyclé) de grains permettraient de préciser s'il est possible de réaliser un comparatif entre l'évolution de ces deux matériaux.

L'angle de repos obtenu pour une taille de particules est légèrement supérieur pour le Ti-Cr-V étudié dans la thèse que pour le matériau  $Ti_{0.71}Zr_{0.29}Mn_{0.8}CrCu_{0.2}$  présenté dans cette publication. Ceci est vraisemblablement dû à l'écart de compositions entre les deux matériaux.

### 3. Bilan de l'étude des caractéristiques mécaniques de l'hydrure sous air et sous atmosphère neutre

L'étude des caractéristiques mécaniques de la poudre hydrure a été réalisée en deux temps. Tout d'abord une analyse du comportement du lot de poudre initial et dans un second temps une analyse de l'évolution de certaines caractéristiques du lot de poudre.

La granulométrie du lot de poudre initial a été analysée en considérant le nombre de particules d'une part et le volume théorique de celles-ci d'autre part. Ces deux méthodes ont permis d'établir deux tailles moyennes respectivement  $D_M^n = 1.5 \mu m$  et  $D_M^V = 190 \mu m$  pour l'état à 5 cycles. L'écart important entre

ces deux valeurs tiennent au fait qu'un grand nombre de particules de petite taille peut ne représenter qu'une infime partie du volume matière  $V_{\text{Mat}}$  global de la poudre. La considération en nombre de particules de la répartition granulométrique a permis de mettre en évidence une potentielle taille limite inférieure pour les grains de 0.9-1 $\mu\text{m}$ . Cette taille pourrait correspondre à une limite au phénomène de décrépitation.

L'étude à l'aide du dispositif MATRHYX sous air a permis d'étudier le comportement de l'hydrure liée à une sollicitation mécanique en compression. La manipulation sous air est bien plus facile à mettre en œuvre qu'un essai sous hydrogène ou sous atmosphère contrôlée. Il a cependant été observé que le matériau évolue fortement en fonction de son temps d'exposition à l'air. Ces essais ont donc été effectués dans un endroit sec en minimisant le temps d'exposition à l'air. Des essais de compression en matrice sous boîte à gant ont été prévus mais n'ont pu être réalisés faute de temps.

Plusieurs essais de compression en matrice ont été réalisés à l'air en comprimant la poudre par le piston supérieur de manière unique ou alternée. L'étude de l'évolution des contraintes axiales et radiales en lien avec le déplacement du piston a permis de déterminer les évolutions du coefficient de frottement  $\mu_{p/o}$ , de la transmission des contraintes  $\beta_T$  entre l'effort axial et l'effort radial et ainsi que du module d'Young  $E_P$  et du coefficient de Poisson  $\nu_P$  de la poudre liée à la consolidation du matériau lors de la compression en matrice. Ces résultats seront particulièrement intéressants pour modéliser le comportement de la poudre.

Les essais en disque tournant DHYSCO, réalisés en atmosphère neutre, ont montrés que l'inclinaison de la pente de la poudre variait entre l'angle d'avalanche  $\theta_A=58.64\pm 0.48^\circ$  et l'angle de repos  $\theta_R=51.73\pm 0.65^\circ$  ; ces propriétés sont liées au frottement interne de la poudre.

Par analogie avec la poudre gonflant de manière cyclique dans une cellule, un lot de poudre a été sollicité de manière cyclique en compression latérale uniaxiale. La visualisation de l'évolution du profil de la poudre a mis en évidence le fait qu'un effort de faible valeur peut suffire à déformer un lit de poudre de faible hauteur. Dès la première compression, le lit de poudre se déforme de manière permanente. A la décompression, une partie de la poudre s'écoule dans l'espace libéré par le piston mobile. Si en proportion, le premier cycle de compression est le plus influent, le profil de la poudre continue d'évoluer au cours des cycles suivants. Similairement pour l'hydrure, il est donc important de ne pas se concentrer uniquement sur le comportement mécanique lié à un faible nombre de cycles.

Afin d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques de l'hydrure liée au cyclage en hydrogène, plusieurs lots de matériaux cyclés dans différentes conditions ont été analysés par granulométrie et en disque tournant.

L'étude de l'évolution granulométrique a révélée que le seul critère de nombre de cycles ne suffisait pas à expliquer la diminution de la taille des grains liée à la décrépitation. Le taux d'hydruration maximal et l'hydrogène absorbé de manière réversible lors des cycles semblent être beaucoup plus influents que le nombre de cycle. Ainsi, un hydrure cyclé peu de fois de manière complète peut décrépiter de manière plus importante qu'un hydrure cyclé de nombreuses fois partiellement.

La diminution de la taille des particules liée à la décrépitation induit des variations de la résistance à l'écoulement de la poudre hydrure. Ceci se traduit par une augmentation de l'angle de repos  $\theta_R$  et d'avalanche  $\theta_A$  de l'hydrure soumis à un protocole de disque tournant.

# **Chapitre 5 :**

## **Approche par la mécanique des milieux continus du comportement de l'hydrure**

<b>1. Éléments théoriques pour l'analyse des hydrures en MMC .....</b>	<b>161</b>
1.1. Description du comportement réversible par la mécanique des milieux continus .....	161
1.2. Comportement irréversible d'un matériau granulaire .....	163
<b>2. Détermination d'un modèle de Drucker-Prager / Cap pour représenter le comportement de l'hydrure .....</b>	<b>164</b>
2.1. Modèle de Drucker-Prager/Cap .....	164
2.2. Identification des paramètres d'un modèle Cap de Drucker-Prager pour la poudre Ti-Cr-V à faibles efforts ...	167
a) Identification de la pente de la droite de Drucker-Prager .....	167
b) Identification des paramètres du Cap .....	170
2.3. Bilan des paramètres du modèle mécanique déterminé .....	171
<b>3. Simulation par éléments finis du gonflement de l'hydrure dans son conteneur .....</b>	<b>173</b>
3.1. Simulation du gonflement cyclique analogue à COMEDHY .....	174
a) Paramètres du modèle .....	174
b) Evolution de la hauteur de l'hydrure au cours des cycles simulés en éléments finis .....	175
c) Analyse des chemins de contraintes .....	177
3.2. Bilan des simulations milieux continus .....	178



## Chapitre 5 :

### Approche par la mécanique des milieux continus du comportement de l'hydrure

Le terme de milieu granulaire est utilisé pour désigner une famille de matériaux particuliers. Ils peuvent comporter des particules de différentes tailles, allant des rochers aux poudres nanométriques, et sont présents dans le quotidien de tous comme l'alimentaire (céréales, café, sucre en poudre,...), le génie civil (graviers, sables,...) ou l'industrie (poudres métalliques, poudres pharmaceutiques,...)

Les poudres ont un comportement qui peut, selon les cas, être assimilé à un solide, un liquide ou un gaz (Figure 71 cf. Chapitre 2 §2.2). Contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides, dont les propriétés et le comportement peuvent être fidèlement représentés par des modèles, la description du comportement des milieux granulaires reste encore fortement empirique.

Au-delà des grains, un milieu granulaire est également constitué par une phase gazeuse qui remplit l'espace entre les grains (porosité interstitielle ou intergranulaire) mais aussi les cavités au sein des grains (porosité de grain ou intragranulaire). Une troisième phase liquide peut également être présente, notamment dans les sols. Le terme de milieu granulaire sec est employé quand il n'existe que les phases solides et gazeuses. Si une phase liquide est également présente, le milieu granulaire est alors dit humide. Dans le cas présent, les hydrures peuvent être considérés comme des milieux granulaires secs.

Pour l'étude théorique de matériaux granulaires, il est possible de se situer à différentes échelles (Figure 143) : micro- (le grain ou les grains), meso- (ensemble de grains) ou macroscopique (la poudre dans son ensemble que l'on peut voir comme un milieu continu) en interaction avec des parois de conteneur.

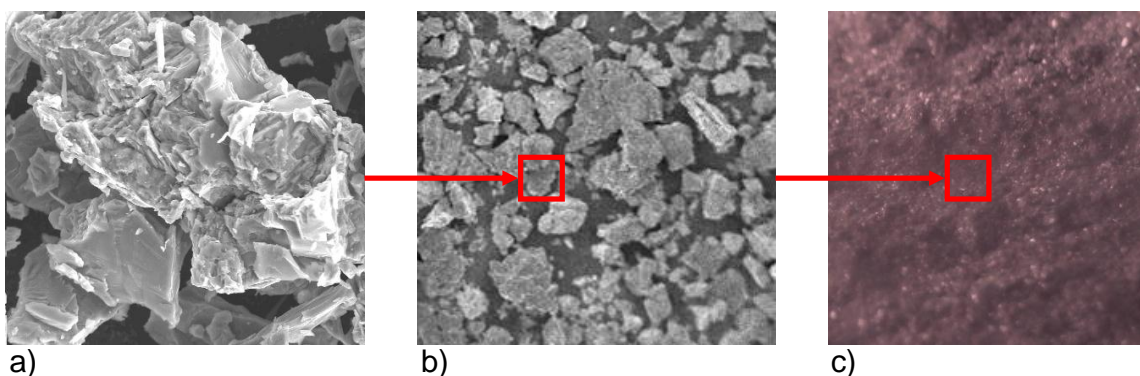


Figure 143 – Illustration du milieu granulaire aux échelles du micro- (a) meso- (b) et macroscopique (c)

Deux approches théoriques sont généralement utilisées pour l'étude des poudres aux échelles micro- et macroscopiques. Elles ont toutes deux été initialement développées dans le cadre de la géomécanique [Lanier2001], puis rapportées au comportement d'autres matériaux granulaires (métallurgie des poudres [Brewin2008] [German1994], pharmacie [Leuenberger2005], ...).

Bien que les milieux granulaires soient loin d'être continus, l'approche macroscopique, basée sur la mécanique des milieux continus, considère la poudre comme un ensemble soumis à des lois globales. On fait correspondre les caractéristiques de cet ensemble à un comportement moyen. Les équations de la mécanique des milieux continus sont souvent résolues par la méthode des éléments finis.

## 1. Éléments théoriques pour l'analyse des hydrures en MMC

### 1.1. Description du comportement réversible par la mécanique des milieux continus

Au sein d'un milieu continu ou assimilé, il est possible de discrétiser le volume en volumes élémentaires de petites tailles. Chaque volume élémentaire est soumis à un ensemble de contraintes s'exerçant sur ses faces (Figure 144).

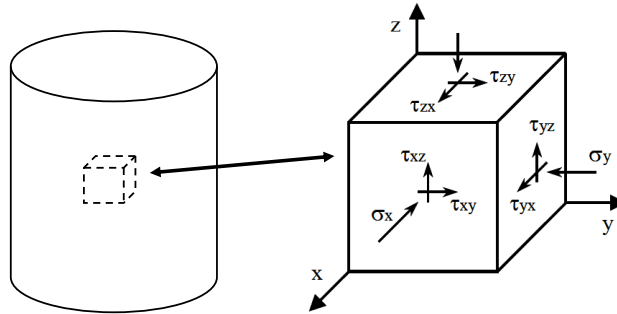


Figure 144 – Contraintes s'exerçant sur un volume élémentaire en coordonnées cartésiennes

Celles-ci peuvent être dissociées en contraintes normales  $\sigma_i$  et tangentielles  $\tau_{ij}$  et s'expriment sous la forme d'un tenseur des contraintes (22)

$$\underline{\underline{\sigma_c}} = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (91)$$

A l'équilibre le tenseur est symétrique, d'où  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ . Il est possible de le diagonaliser en l'orientant suivant trois directions principales (92).

$$\underline{\underline{\sigma_{pr}}} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3 \quad (92)$$

Une condition pour qu'une direction soit principale est que la contrainte exercée sur chaque face du volume élémentaire considéré soit purement normale et qu'il n'y ait ainsi pas de contrainte de cisaillement. Les contraintes principales s'obtiennent par la résolution de l'équation caractéristique

$$\det \begin{bmatrix} \sigma_x - \lambda & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y - \lambda & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z - \lambda \end{bmatrix} = -\lambda^3 + I_1 \lambda^2 - I_2 \lambda + I_3 \quad (93)$$

$I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  sont les invariants du tenseur des contraintes définis par (94)

$$\begin{aligned}
I_1 &= \text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}) = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\
I_2 &= \text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})^2 - \sum_{i,j=1\text{ à }3} \frac{1}{2} (\sigma_{ii}\sigma_{jj} - \sigma_{ij}\sigma_{ji}) = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1 \\
I_3 &= \|\underline{\underline{\sigma}}\|^2 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3
\end{aligned} \tag{94}$$

Le tenseur des contraintes peut également être exprimé en termes de contrainte moyenne et déviatoire par une expression de la forme (95) :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sigma_m \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{S}} \tag{95}$$

Dans cette expression, la contrainte moyenne  $\sigma_m$  correspond à

$$\sigma_m = \frac{1}{3} I_1 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \tag{96}$$

Le déviateur est quant à lui calculé dans les directions principales de telle sorte que (97)

$$s_i = \frac{2\sigma_i - \sigma_j - \sigma_k}{3} \quad i \neq j \neq k \quad i, j, k = 1 \text{ à } 3 \tag{97}$$

Le premier invariant du déviateur est nul alors que le deuxième  $J_2$  et le troisième  $J_3$  sont tels que

$$\begin{aligned}
J_2 &= s_1s_2 + s_2s_3 + s_3s_1 = -\frac{1}{6} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] \\
J_3 &= s_1s_2s_3
\end{aligned} \tag{98}$$

Similairement aux contraintes, il est possible d'exprimer les déformations sous la forme d'un tenseur dans les directions principales

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{pr} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \tag{99}$$

En omettant les déformations d'origine thermique, les déformations volumiques  $\varepsilon_v$  peuvent être dans le cas de la présente étude dissociées en trois parties, à savoir la déformation élastique  $\varepsilon_v^e$ , la déformation liée à l'hydruration  $\varepsilon_v^h$  et la déformation volumique plastique  $\varepsilon_v^p$ .

La déformation élastique est réversible et dépend des propriétés élastiques du matériau à savoir le module de Young  $E_p$  et le coefficient de Poisson  $\nu_p$ .

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{E_p}{(1 + \nu_p)} \cdot \left( \underline{\underline{\varepsilon}} + \frac{\nu_p}{(1 - 2\nu_p)} \cdot \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \cdot \underline{\underline{I}} \right) \tag{100}$$

La seule déformation liée à l'hydruration, correspondant au gonflement  $G$  du matériau, est considérée ici comme isotrope et réversible si aucune paroi ne l'a limite. Elle se comporte similairement à une dilatation thermique, proportionnellement au taux d'hydruration et des paramètres de gonflement définis précédemment (cf. Chapitre 2 §1.5). Le gonflement de la poudre est ainsi considéré comme équivalent au gonflement des grains et de même amplitude. L'expression de la déformation volumique liée à l'hydruration correspond aux coefficients d'hydruration définis au Chapitre 2 § 1.5.

Le comportement élastique et le comportement lié à l'hydruration sont tous deux liés à des déformations réversibles de la poudre hydrure. Cependant, la variation de l'état de contrainte au sein du matériau peut entraîner des déformations irréversibles de type plasticité ou rupture ou réarrangement des particules entre elles.

## 1.2. Comportement irréversible d'un matériau granulaire

La notion de plasticité est liée au développement de déformations irréversibles du milieu continu. Dans le cas de la poudre il peut s'agir effectivement de plasticité ou fracture de grains pour des contraintes de plusieurs centaines de MPa. Dans le cas présent, à de faibles contraintes de l'ordre du MPa à la dizaine de MPa, il s'agit plutôt de réarrangement de grains lié à une variation de la porosité.

Les déformations irréversibles évoluent pour des états de contrainte atteignant une surface de charge dans l'espace des contraintes. Cette surface de charge définit un seuil dit de plasticité en dessous duquel le comportement du matériau est élastique. Le seuil de plasticité est défini par une fonction seuil  $F_e$  déterminant le domaine limite en contrainte. A l'intérieur de ce domaine ( $F_e < 0$ ) le comportement est élastique, à la frontière ( $F_e = 0$ ) le comportement est plastique. Il est important de noter qu'en aucun cas on sort du domaine (la surface de charge est entraînée par l'évolution des contraintes,  $F$  ne peut pas être positif). L'évolution plastique de la déformation  $\dot{\epsilon}^p$  est alors déterminée par le potentiel plastique  $G_e$ , tel que la variation de déformation soit normale à cette surface (101).

$$\begin{cases} \dot{\epsilon}^p = \lambda \cdot \frac{\partial G_e}{\partial \sigma} & \text{si } F_e = 0 \\ \dot{\epsilon}^p = 0 & \text{si } F_e < 0 \end{cases} \quad (101)$$

Si le potentiel plastique est égal à la fonction seuil, la surface de charge est alors dite associée, dans le sens où elle est de même forme que le potentiel plastique. Dans le cas contraire, la surface de charge est dite non-associée.

Le comportement d'un matériau granulaire est significativement différent d'un matériau dense. Son état, particulièrement la densité relative (fraction volumique du matériau relativement au matériau dense), ainsi que les contraintes appliquées à un volume de poudre influent grandement sur les mécanismes de déformation sollicités (Figure 145).

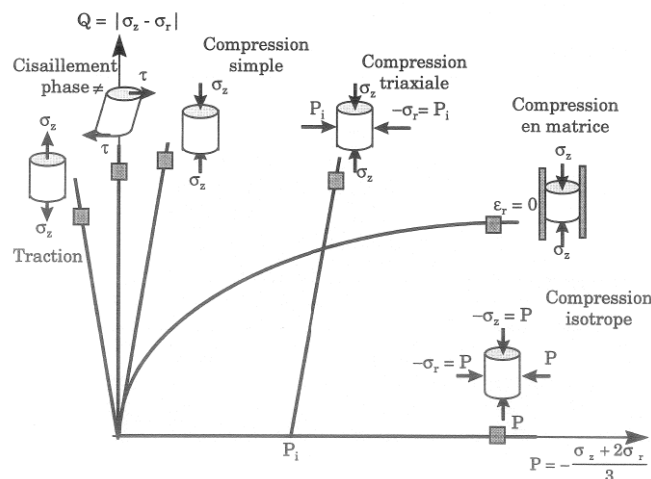


Figure 145 – Chemins de chargement mécanique d'un cylindre de poudre dans le plan (P,Q) définis ci-dessous [Pavier1998]

La Figure 145 présente un cylindre de poudre considéré macroscopiquement et soumis à différents chargements représentés dans le plan (P,Q) que nous définissons ci-après. Dans le cas d'un cylindre de poudre, le tenseur des contraintes s'exprime via les sollicitations axiales  $\sigma_z$  et radiales  $\sigma_r$  (102).

$$\underline{\underline{\sigma_{pr}}} = \begin{bmatrix} \sigma_z & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_r & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_r \end{bmatrix} \quad (102)$$

Les axes P et Q sont respectivement représentatifs d'une sollicitation en compression isotrope et en cisaillement. Ils sont déterminés à partir du premier invariant des contraintes et du second invariant du déviateur des contraintes.

$$P = -\frac{1}{3} I_1 = -\frac{\sigma_z + 2\sigma_r}{3} \quad (103)$$

$$Q = \sqrt{3 \cdot J_2} = |\sigma_z - \sigma_r| \quad (104)$$

En mécanique des poudres, les sollicitations mécaniques sont généralement plus importantes en compression car les milieux granulaires ont souvent une faible tenue mécanique en traction. Plusieurs modèles ont été développés pour représenter l'asymétrie de comportement en compression et en traction tels que les modèles de Mohr-Coulomb, Drücker-Prager ou Drücker-Prager/Cap, tous trois très utilisés pour l'étude des granulaires.

## 2. Détermination d'un modèle de Drücker-Prager / Cap pour représenter le comportement de l'hydrure

### 2.1. Modèle de Drücker-Prager/Cap

Le modèle Drücker-Prager / Cap est utilisé au départ en compression des sols et a été adapté par la suite pour traiter notamment de la compression en métallurgie des poudres. Il est représenté dans le repère des contraintes principales par une surface de charge limite constituée d'un cône fermé par une ellipse.

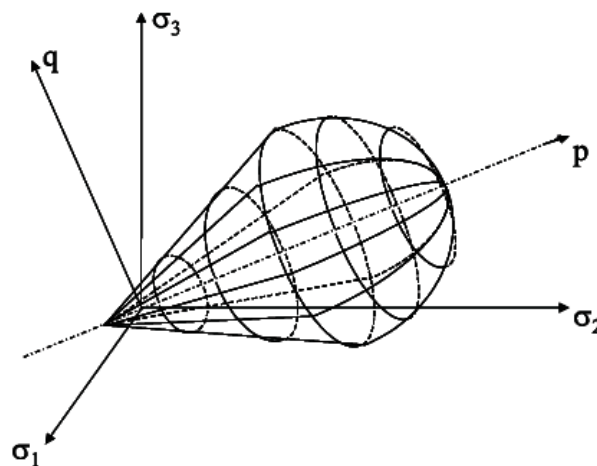


Figure 146 – Représentation 3D de la surface de charge limite du modèle de Drücker-Prager/Cap dans le repère des contraintes principales

Projeté dans le plan (P,Q), la surface de charge est constituée d'une droite permettant de modéliser la rupture (cisaillement, compression simple, traction, ...) et d'une ellipse (le Cap) permettant de modéliser les phénomènes compactant ou écouissant. Le modèle qui en résulte est représenté dans le plan (P,Q) (Figure 147).

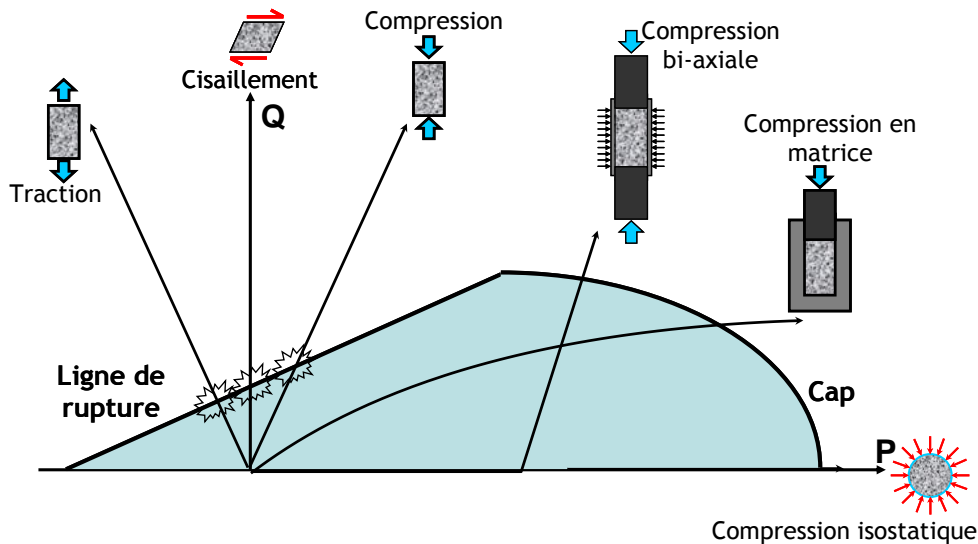


Figure 147 – Schéma de la surface de charge limite du modèle Drucker-Prager/Cap dans le plan (P,Q)

A l'intérieur du domaine des contraintes ainsi défini, le comportement de la poudre est élastique. Suivant le mode de sollicitation, les limites du domaine peuvent être atteintes et les déformations engendrées seront alors irréversibles. Si l'état des contraintes rejoint la droite de Drucker-Prager, il en résulte une rupture de l'empilement. C'est le cas pour des déformations en traction, en cisaillement ou compression simple ainsi que dans certains cas de compression bi-axiale (ou tri-axiale de révolution).

C'est un modèle très utilisé en mécanique des poudres [Schneider2003] [Shang2012] [Cocks2007] [Toussaint2001] [Lee2002] [Pavier1998] [Brewin2008] [Frachon2002] [Bonney2001].

Dans certains cas, l'état des contraintes peut atteindre le Cap. C'est le cas par exemple pour un essai de compression en matrice, pour certains cas de sollicitation bi-axiale ainsi que pour la compression isostatique. Dans ces cas, il y a une expansion de la surface et donc du domaine élastique du matériau, accompagné d'une augmentation de la densité du milieu. L'écrouissage correspond habituellement en métallurgie au phénomène de durcissement d'un acier soumis à une déformation plastique et au blocage de la mobilité des dislocations au sein de la maille cristalline. Dans notre cas, regardé de loin comme un milieu continu, le matériau pulvérulent devient plus résistant au fur et à mesure qu'il se densifie. Nous utilisons aussi le terme d'écrouissage pour décrire ce phénomène.

L'expression de limite élastique  $Q=f(P)$  s'exprime donc en deux parties liées à la droite de rupture ( $Q_1$  en (106)) ou au Cap ( $Q_2$  en (108)) à partir des équations ( $F_1$  en (105)) et ( $F_2$  en (107)) décrivant les surfaces correspondant aux deux mécanismes (1 : droite de Drucker-Prager, 2 : Cap).

$$F_1 = Q - P \cdot \tan \beta - c_{dp} = 0 \quad (105)$$

$$Q_1 = P \cdot \tan \beta + c_{dp} \quad (106)$$

$$F_2 = \sqrt{(RQ)^2 + (P - P_a)^2} - R \cdot (P_a \cdot \tan\beta + c_{dp}) = 0 \quad (107)$$

$$Q_2 = \sqrt{(P_a \cdot \tan\beta + c_{dp})^2 - \left(\frac{P - P_a}{R}\right)^2} \quad (108)$$

Le Cap est une ellipse de centre  $P_a$  et de rayons de courbure principaux  $R \cdot (P_a \cdot \tan\beta + c_{dp})$  et  $P_a \cdot \tan\beta + c_{dp}$ .  $P_a$  (MPa) représente l'intersection de la droite de Drucker-Prager et du Cap, et  $R$  l'excentricité du Cap. Ils sont liés à la variable  $P_b$ , intersection du Cap avec l'axe isotrope par la relation :

$$P_b = P_a + R \cdot (P_a \cdot \tan\beta + c_{dp}) \quad (109)$$

L'écroutissement de la poudre se traduit, par une expansion du Cap et donc une augmentation du domaine élastique de la poudre lors de la sollicitation ainsi qu'à une densification irréversible de la poudre.

A chacune des deux parties de la surface de charge correspond un mécanisme de charge qui trouve sa transition en  $P_a$ . Il y a donc deux surfaces potentielles correspondant à des mécanismes différents. Les surfaces potentielles d'écoulement plastique sont représentées en rouge dans la Figure 148 en superposition avec le domaine des contraintes.

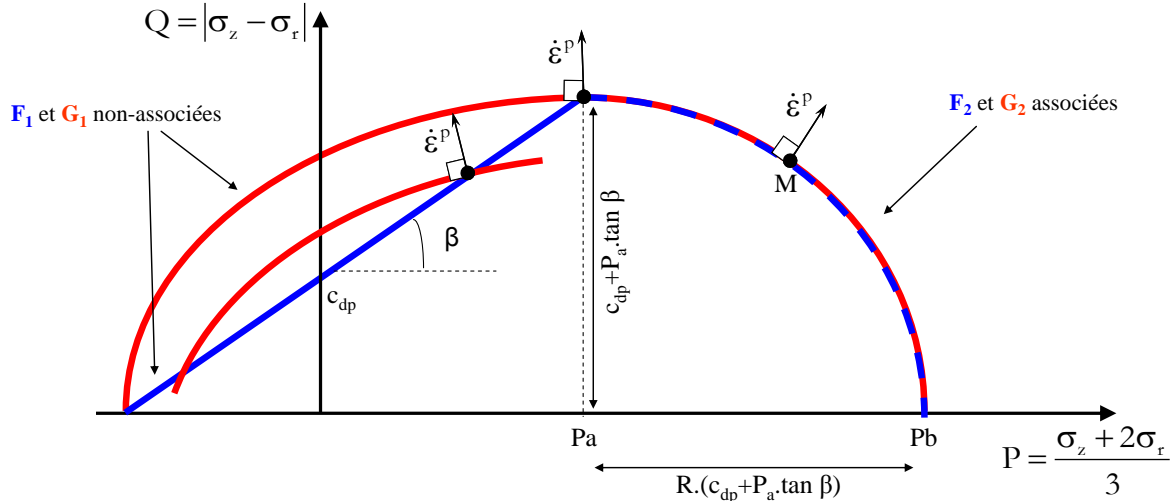


Figure 148 – Surfaces potentielles et direction de déformation

Le mécanisme 1 correspondant à la fonction  $F_1$  est dit non-associé. C'est à dire si l'on considère le potentiel plastique  $G_1$  il s'exprime différemment de la droite DP [Pavier1998] [Abaqus2012] [Brewin2008] :

$$G_1 = \sqrt{Q^2 + [(P - P_a) \cdot \tan\beta]^2} \quad (110)$$

$G_1$  est une ellipse de rayons de courbures principaux  $P_a + c_{dp}/\tan\beta$  et  $P_a \cdot \tan\beta + c_{dp}$  mais son centre dépend de l'état des contraintes dans la poudre.

Le mécanisme 2 correspondant à la fonction  $F_2$  est dit au contraire associé. C'est à dire que l'expression du potentiel plastique  $G_2$  est similaire à celle du Cap :

$$G_2 = \sqrt{(RQ)^2 + (P - P_a)^2} \quad (111)$$

Dans chacun des cas, l'écoulement plastique s'effectue perpendiculairement à la surface potentielle  $G_1$  ou  $G_2$ . (101).

Ce modèle est largement utilisé en mécanique des poudres pour décrire la compression de matériaux granulaires et en particulier pour la réalisation de pièces en compression-frittage à base de poudres dures [Toussaint2001] [Cocks2001]. Les hydrures étant des poudres sèches à grains durs, ce modèle semble adapté à la description de leur comportement mécanique.

## 2.2. Identification des paramètres d'un modèle Cap de Drücker-Prager pour la poudre Ti-Cr-V à faibles efforts

L'utilisation d'un modèle de Drücker-Prager / Cap dans le logiciel Abaqus [Abaqus2012] nécessite la détermination de cinq paramètres (Tableau 13) en fonction de l'écrouissage du matériau, c'est-à-dire de sa densité dans le cas où l'on ne retient que la densité comme variable reflétant l'état de déformation du matériau.

Paramètre	Définition
$c_{dp}$	Cohésion : intersection de Q avec DP
$\beta$	Angle de la droite DP
$P_a$	Valeur de P pour la transition entre DP et Cap
$P_b$	Intersection de P avec le Cap
R	Excentricité du Cap

Tableau 13 – Définition des paramètres du modèle Drücker-Prager / Cap

La détermination du modèle se fait en deux étapes qui sont la détermination de la droite de Drücker-Prager puis du Cap auxquelles s'ajoute la détermination de la loi d'écrouissage. Les paramètres ont été déterminés pour une utilisation dans le logiciel Abaqus.

### a) Identification de la pente de la droite de Drücker-Prager

Identifier la droite de Drücker-Prager (DP) revient à déterminer le paramètre de cohésion  $d$  ainsi que l'angle  $\beta$  de la droite par rapport à l'axe P.

Généralement en mécanique des poudres, la pente de Drücker-Prager a une densité donnée est déterminée par deux essais sollicitant la droite de Drücker-Prager [Brewin2008]. C'est le cas par exemple de l'essai de compression simple, de compression diamétrale ou dans certains cas des essais biaxiaux (ou triaxiaux de révolution). Or dans le cas présent, les essais sont réalisés pour des densités très faibles pour lesquelles la cohésion de l'empilement n'est pas suffisante pour réaliser de tels essais et la machine d'essais biaxiaux (cf. Chapitre 2 §4) n'a pas été disponible a temps.

Le paramétrage de la pente de Drücker-Prager est donc réalisée en considérant ici l'angle d'avalanche du lot initial de poudre en disque tournant soit  $\theta_A=58.64^\circ$ .



En effet, pour un granulaire non-cohésif, l'angle d'avalanche est équivalent à l'angle de la droite de Mohr-Coulomb [Nedderman1992] :

$$\tau = \sigma_M \cdot \tan \varphi_{mc} + c_{mc} \quad c_{mc} \approx 0 \quad (112)$$

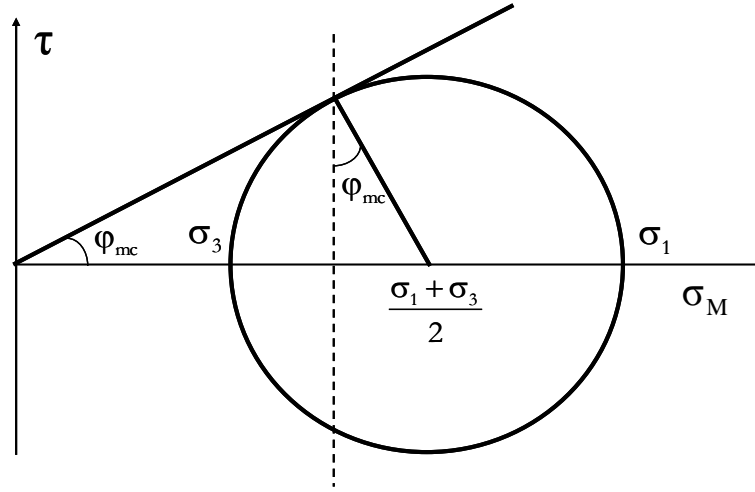


Figure 149 – Critère de Mohr-Coulomb pour une poudre non-cohésive

L'écoulement de poudre, équivalent à une rupture du tas, est initié, d'après le modèle de Mohr-Coulomb, lorsque le cercle de Mohr traduisant l'état des contraintes dans le matériau, tangente la surface de rupture (Figure 149), soit, en considérant les contraintes principales [Jiang2011] (113)

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos \varphi_{mc} = \pm \left[ \left( \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \sin \varphi_{mc} \right) \cdot \tan \varphi_{mc} + c_{mc} \right] \quad (113)$$

Le critère de rupture de Mohr-Coulomb peut aussi être exprimé en terme d'invariant de contrainte [Jiang2011] dans le plan (P,Q) (114) :

$$-P \cdot \sin \varphi_{mc} + Q \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \eta - \frac{1}{3} \sin \eta \cdot \sin \varphi_{mc} \right) - c_{mc} \cdot \cos \varphi_{mc} = 0 \quad (114)$$

où  $-30^\circ \leq \eta \leq 30^\circ$  est l'angle de Lode tel que :

$$\sin(3\eta) = -\frac{3\sqrt{3}J_3}{2(J_2)^{3/2}} \quad (115)$$

Projeté dans le plan déviatoire (plan perpendiculaire à l'axe P), pour une certaine valeur de P le modèle de Mohr-Coulomb ressemble fortement au modèle de Tresca (Figure 150)

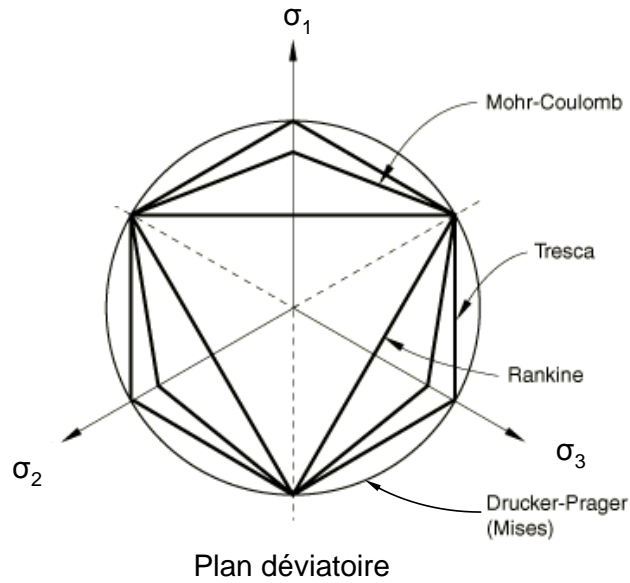


Figure 150 – Représentation dans le plan déviatoire de différents modèles de surface de charge [Abaqus2012]

Le modèle de Mohr-Coulomb présente des singularités dans le plan déviatoire par rapport au modèle de Drücker-Prager. La mise en correspondance de l'angle d'avalanche avec l'angle de Drucker-Prager par l'intermédiaire de Mohr-Coulomb n'est donc pas directe.

L'expression de la droite de Drücker-Prager (105) est relativement similaire à celle de Mohr Coulomb dans le plan (P,Q) (114). Les expressions s'égalisent en des points particuliers pour des valeurs de  $\beta$  et  $d$  telles que

$$\tan \beta = \frac{3 \cdot \sin \varphi_{mc}}{\sqrt{3} \cos \eta - \sin \eta \sin \varphi_{mc}} \quad (116)$$

$$c_{dp} = \frac{3 \cdot c_{mc} \cdot \cos \varphi_{mc}}{\sqrt{3} \cos \eta - \sin \eta \sin \varphi_{mc}} \quad (117)$$

Les deux modèles n'ont cependant pas la même forme dans le plan déviatoire (Figure 150) ce qui se traduit dans l'expression des paramètres du modèle de Drücker-Prager par un angle  $-30^\circ \leq \eta \leq 30^\circ$  constant contrairement au modèle de Mohr-Coulomb. La comparaison des deux modèles peut donc se réaliser en plusieurs valeurs de  $\eta$  (Figure 151).

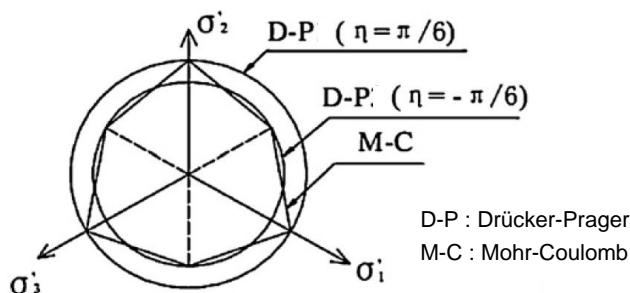


Figure 151 – Comparaison des modèles de Drücker-Prager et de Mohr-Coulomb pour différentes valeurs de l'angle de Lode [Jiang2011]

L'angle  $\beta$  peut donc être déterminé à partir de l'angle d'avalanche en considérant l'équation (116) :

$$\beta = \text{atan}\left(\frac{3 \cdot \sin \theta_A}{\sqrt{3} \cos \eta - \sin \eta \sin \theta_A}\right) \quad (118)$$

Deux modèles seront paramétrés en considérant les deux valeurs extrêmes de l'angle de Lode, soit  $\eta = -30^\circ$  et  $\eta = 30^\circ$ . Il en résulte deux valeurs de l'angle de la droite de Drücker-Prager, à savoir  $\beta = 53.05^\circ$  et  $\beta = 67.27^\circ$ . Un autre modèle sera déterminé pour  $\eta = 0^\circ$ . L'angle de la droite de Drücker-Prager est alors de  $\beta = 55.94^\circ$ .

Pour la cohésion  $c_{dp}$ , afin de pouvoir la considérer comme négligeable tout en permettant une résolution numérique plus aisée dans le code de calcul Abaqus, une valeur constante a été choisie arbitrairement comme équivalente à 10% de la valeur  $Q_M$  correspondant à la compression en matrice (cf. (122)) pour le cap initial.

### b) Identification des paramètres du Cap

L'expression du Cap est donnée par l'équation (108). Sachant que les paramètres  $\beta$  et  $c_{dp}$  ont déjà été définis précédemment pour la droite de Drücker-Prager, pour définir complètement le Cap il reste à déterminer les paramètres supplémentaires  $P_a$ ,  $P_b$  et  $R$ . Etant donné la relation (109) définissant  $P_b$  en fonction de  $P_a$  et  $R$ , cela réduit ainsi le nombre de paramètres à déterminer à deux.

La projection du vecteur de variation des déformations plastiques  $\dot{\epsilon}^P$  dans un plan  $(\epsilon_P, \epsilon_Q)$  est superposable au plan  $(P, Q)$  suivant :

$$\begin{cases} \dot{\epsilon}_P^P = \dot{\epsilon}_z^P + 2 \cdot \dot{\epsilon}_r^P \\ \dot{\epsilon}_Q^P = \frac{2}{3} \cdot (\dot{\epsilon}_z^P - \dot{\epsilon}_r^P) \end{cases} \quad (119)$$

Au point M, correspondant à une compression en matrice (Figure 148), le vecteur de variation de déformation forme dans le plan  $(\epsilon_P, \epsilon_Q)$  une pente de 2/3 [Brewin2008] dans le plan  $(P, Q)$  et est normal à l'unique surface  $Q_2$  décrivant le potentiel plastique et la surface de charge. La dérivée  $Q'_2$  du Cap par rapport à  $P$  dans le plan  $P-Q$  au point  $M=[P_M; Q_M]$  vaut :

$$Q'_{2M} = \frac{-\frac{(P_M - P_a)}{R^2}}{\sqrt{(P_a \cdot \tan \beta + c_{dp})^2 - \frac{(P_M - P_a)^2}{R^2}}} = -\frac{P_M - P_a}{R^2 \cdot Q_M} = -\frac{3}{2} \quad (120)$$

De cette équation il est possible d'extraire une relation entre  $R$  et  $P_a$  :

$$R^2 = -\frac{P_M - P_a}{Q'_M \cdot Q_M} (> 0) \quad (121)$$

Les tendances des contraintes axiales  $\sigma_z^{h/2}$  et radiales  $\sigma_r^{h/2}$  à mi-hauteur déterminées par l'essai de compression en matrice instrumentée réalisé à l'air sur le lot de poudre initial (cf. Chapitre 4 §1.2) ont été utilisées pour calibrer le présent modèle et déterminer l'évolution du point M dont la position dans le plan  $(P, Q)$  est définie par :

$$M \begin{pmatrix} P_M \\ Q_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_z + 2 \cdot \sigma_r}{3} \\ \sigma_z - \sigma_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_z^{h/2} + 2 \cdot \sigma_r^{h/2}}{3} \\ \sigma_z^{h/2} - \sigma_r^{h/2} \end{pmatrix} \quad (122)$$

L'essai de compression en matrice permet donc de déterminer l'évolution de la position du point M en fonction de la densification du matériau et la dérivée de la courbe en ce point. Il est donc possible de déterminer entièrement le Cap. Pour cela il faut remplacer R dans l'équation (108) par son expression en fonction de  $P_a$  (121), ce qui donne l'expression du second degré suivante :

$$P_a^2 \cdot (\tan \beta)^2 + P_a \cdot (2 \cdot c_{dp} \cdot \tan \beta - Q'_2 \cdot Q_2) + (c_{dp}^2 + P \cdot Q'_2 \cdot Q_2 - Q_2^2) = 0 \quad (123)$$

La racine positive la plus grande est retenue comme solution, à savoir :

$$P_a = \frac{-(2 \cdot c_{dp} \cdot \tan \beta - Q'_2 \cdot Q_2) + \sqrt{\Delta}}{2 \cdot \tan^2 \beta} \quad (124)$$

avec :

$$\Delta = (2 \cdot c_{dp} \cdot \tan \beta - Q'_2 \cdot Q_2)^2 - 4 \cdot (\tan \beta)^2 \cdot (c_{dp}^2 + P \cdot Q'_2 \cdot Q_2 - Q_2^2) \quad (125)$$

Le modèle de Drucker-Prager / Cap est donc entièrement déterminé à l'aide des essais du disque tournant et de la compression en matrice, moyennant l'hypothèse que l'évolution du paramètre de cohésion  $d$  correspond à une fraction de l'évolution de la contrainte déviatoire de l'essai de compression simple et l'hypothèse sur l'angle de Lode (cf. Chapitre 5 §2.2.a).

### 2.3. Bilan des paramètres du modèle mécanique déterminé

A l'aide de l'essai d'écoulement en tambour tournant et de l'essai de compression en matrice, il a ainsi été possible de déterminer un modèle pour la poudre Ti-Cr-V pour des densités faibles.

En particulier, l'essai de compression en matrice (cf. Chapitre 4 §1.2) a permis de déterminer le Cap, les paramètres élastiques et leur évolution en fonction de la masse volumique de la poudre  $\rho_p$ . Cependant le mécanisme de densification n'est pas le même en compression en matrice (cf. Chapitre 4 §1.2) et dans le cas de COMEDHY (cf. Chapitre 3). En effet, dans MATRHXYX, la densification est provoquée par l'effort compressif du poinçon, ce qui correspond à une diminution du volume et donc une augmentation de la masse volumique. Dans le cas de l'hydrure dans la cellule COMEDHY, le mécanisme de densification est dû aux efforts induits par le gonflement dans la cellule, ce qui correspond cette fois à une augmentation du volume total car le volume des grains de poudre augmente. La masse volumique du matériau constitutif des grains et de la poudre augmentent tous deux. Il n'est donc pas possible de faire évoluer les paramètres en fonction de la masse volumique des grains pour le cas d'un modèle appliqué aux hydrures en gonflement. Il est plus aisé de parler en fraction volumique ou densité relative  $d_p$  :

$$d_p = \frac{V_{Mat}}{V_p} = \frac{\rho_p}{\rho_{Mat}} \quad (126)$$

Les expressions déterminées au Chapitre 4 §1.2 sont traduites pour correspondre à une évolution en fonction de la densité relative  $d_p$  de la poudre (Tableau 14).

L'angle d'avalanche en disque tournant correspond au frottement interne du modèle de Mohr-Coulomb. Rappelons qu'une hypothèse concernant la variable  $d$  de cohésion a due être mise en œuvre. La comparaison entre ce modèle et celui de Drücker-Prager est conditionné par la valeur de l'angle de Lode  $-30^\circ \leq \eta \leq 30^\circ$  pour lequel les deux modèles sont comparés. Dans le cas présent, deux modèles représentant les valeurs extrêmes de  $\eta$  ainsi qu'un autre pour  $\eta=0$  ont été déterminés (Figure 152).

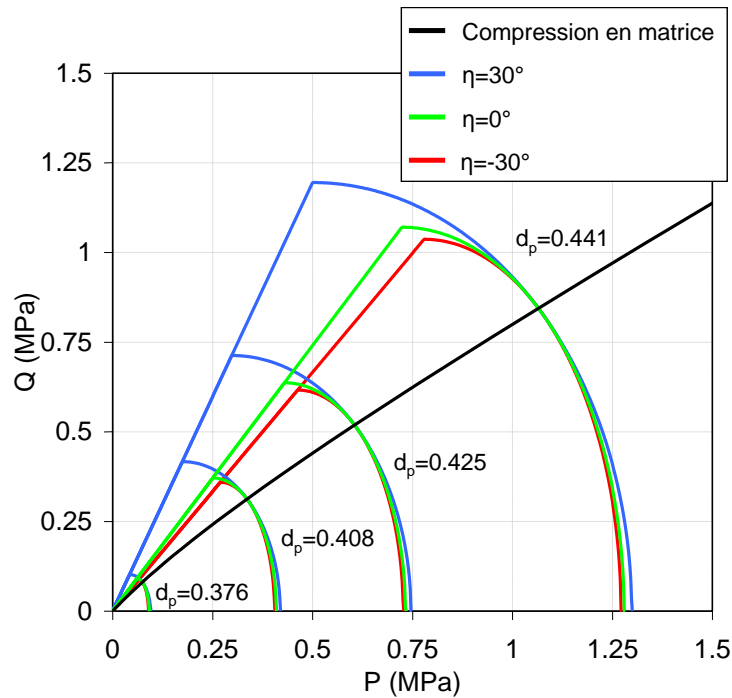


Figure 152 – Evolution de Drücker-Prager/Cap dans le plan (P,Q) déterminés pour le Ti-Cr-V et pour des angles de Lode de  $-30^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $30^\circ$  en fonction de la densité  $d_p$  de la poudre et chemin de compression en matrice

Les paramètres déterminés pour le modèle milieu continu incluant le modèle de Drücker-Prager / Cap sont récapitulés dans le Tableau 14.

	Paramètres du modèle	Unité	Expression
Elasticité	Module de Young	MPa	$E_p = 1.58 \cdot 10^5 \cdot d_p^{8.51}$
	Poisson		$\nu_p = 7.65 \cdot 10^{-2} \cdot d_p - 1.49 \cdot 10^{-2}$
Frottements poudre / outil	Coefficient de Coulomb		$\mu_{p/o} = 1.04 \cdot d_p - 0.129$
Compression en matrice		MPa	$\sigma_z^h = -0.45 + 2.00 \cdot 10^{-2} \cdot e^{6.17 \cdot d_p} + 2.15 \cdot 10^{-3} \cdot e^{38.07 \cdot d_p^2}$ $\sigma_z^b = -0.364 + 3.50 \cdot 10^{-2} \cdot e^{6.17 \cdot d_p} + 3.80 \cdot 10^{-4} \cdot e^{38.07 \cdot d_p^2}$ $\sigma_r^{h/2} = -6.58 \cdot 10^{-2} + 5.20 \cdot 10^{-4} \cdot e^{38.07 \cdot d_p^2}$ $\sigma_z^{h/2} = \sqrt{\sigma_z^h \cdot \sigma_z^b}$ $M : \begin{pmatrix} P_M \\ Q_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_z + 2 \cdot \sigma_r}{3} \\ \sigma_z - \sigma_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sigma_z^{h/2} + 2 \cdot \sigma_r^{h/2}}{3} \\ \sigma_z^{h/2} - \sigma_r^{h/2} \end{pmatrix}$
Transmission de contrainte			$\beta_T = 1.59 \cdot d_p - 0.225$
Surface Drücker-Prager	Cohésion	MPa	$c_{dp} = 1.16 \cdot 10^{-3}$
	Angle de la droite de drücker-Prager	Degrés	$\beta_{-30} = 53.05^\circ$ $\beta_0 = 55.94^\circ$ $\beta_{30} = 67.27^\circ$
	Cap		$P_a = \frac{-(2 \cdot c_{dp} \cdot \tan \beta - Q_2 \cdot Q'_2) + \sqrt{\Delta}}{2 \cdot \tan^2 \beta}$ $\Delta = (2 \cdot c_{dp} \cdot \tan \beta - Q_2 \cdot Q'_2)^2 - 4 \cdot (\tan \beta)^2 \cdot (c_{dp}^2 + P \cdot Q'_2 \cdot Q_2 - Q_2^2)$ $P_b = P_a + R \cdot (P_a \cdot \tan \beta + c_{dp})$ $R = \sqrt{-\frac{P_M - P_a}{Q'_M \cdot Q_M}}$

Tableau 14 – Paramètres du modèle milieu continu de la poudre

Les paramètres déterminés ici pour le matériau Ti-Cr-V permettront de réaliser une simulation du comportement mécanique de l'hydrure. Ils ne prennent néanmoins pas en compte une éventuelle évolution des caractéristiques mécaniques de la poudre liée au cyclage telle la fracturation progressive des grains d'un cycle à l'autre (cf. Chapitre 4 § 2, Chapitre 3 §5).

### 3. Simulation par éléments finis du gonflement de l'hydrure dans son conteneur

L'objectif de ces simulations est de vérifier si le modèle calibré, essentiellement à partir des essais de compression en matrice, permet de reproduire le comportement de la poudre en gonflement.

L'évolution de la hauteur de poudre puis celle de l'état moyen des contraintes issu de la simulation sont analysés.

### 3.1. Simulation du gonflement cyclique analogue à COMEDHY

L'objectif principal de ces simulations est de tester et d'analyser l'adaptabilité du modèle de Drucker-Prager/Cap à la simulation du comportement mécanique des hydrures dans les réservoirs. Pour cela, les conditions de l'un des essais réalisés dans COMEDHY ont été reproduites (cf. Chapitre 3 §1).

#### a) Paramètres du modèle

Trois simulations ont été réalisées correspondant aux trois valeurs de l'angle de Lode (Tableau 14). Pour chacun des cas, la géométrie, les conditions limites (Figure 153) et le gonflement sont modélisés de la même manière.

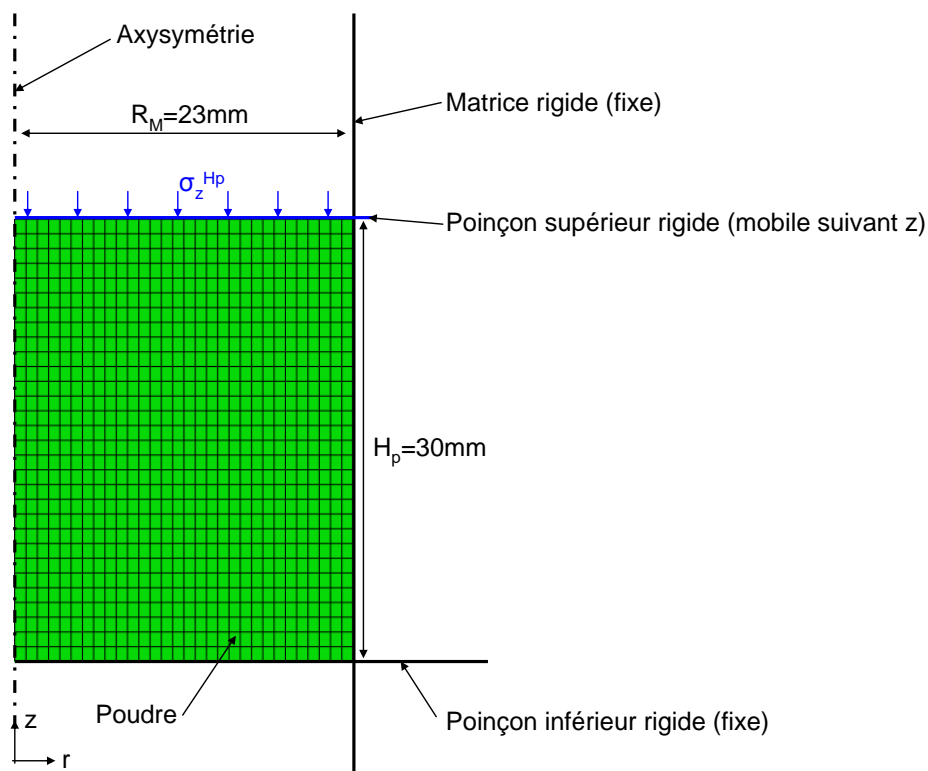


Figure 153 – Géométrie et conditions limites du modèle élément fini de COMEDHY

COMEDHY étant un cylindre, l'hydrure est représenté par un modèle axisymétrique dans le logiciel Abaqus. La demi-coupe diamétrale du volume de poudre simulé est un rectangle de hauteur  $H_p=30$  mm (hauteur initiale approximative de la poudre) et de côté  $R_M=23$  mm (le rayon de la cellule COMEDHY). Le poinçon inférieur et la matrice sont représentés par des outils rigides fixes. Le poinçon supérieur est représenté par un outil rigide mobile uniquement suivant l'axe vertical  $z$ . Sur le piston supérieur s'exerce une contrainte constante  $\sigma_z^{Hp}=0.015$  MPa représentant la contrainte exercée par le piston supérieur. La masse volumique initiale considérée pour le matériau est de  $\rho_p^0=2.2$  g/cm<sup>3</sup>, soit une densité de poudre initiale  $d_p^0=0.36$ .

Le gonflement de l'hydrure est simulé par une dilatation thermique. Le coefficient de dilatation appliqué est de  $\alpha_H=0.1$ .

La température, représentant ici l'hydruration est initialement nulle et varie par la suite entre une valeur de 1 (état H, hydruré) et une valeur de 0.5 (état U, déshydruré). Ceci correspond à des augmentations du volume d'un facteur  $k_H^H=1.33$  à l'état H et  $k_H^U=1.16$  pour l'état U, équivalentes aux conditions de variation de volume du matériau des grains dans COMEDHY pour le premier essai en cyclage lent (cf. Chapitre 3 §1). La variation de volume est ici considérée comme uniforme pour simuler une hydruration uniforme de l'hydrure. Il n'est donc pas tenu compte d'une éventuelle localisation de l'absorption liée par exemple à un gradient de température dans l'hydrure.

Les calculs ont été réalisés avec un schéma de résolution explicite utilisant une option de mass scaling pour permettre de maintenir le caractère quasistatique de la solution.

A la suite de l'application de la contrainte du piston, 10 cycles de gonflement/dégonflement sont réalisés.

### b) Evolution de la hauteur de l'hydrure au cours des cycles simulés en éléments finis

Similairement à ce qui a été réalisé expérimentalement dans COMEDHY (cf. Chapitre 3), le déplacement du piston supérieur est pris en compte comme la variation de la hauteur de l'empilement (Figure 154).

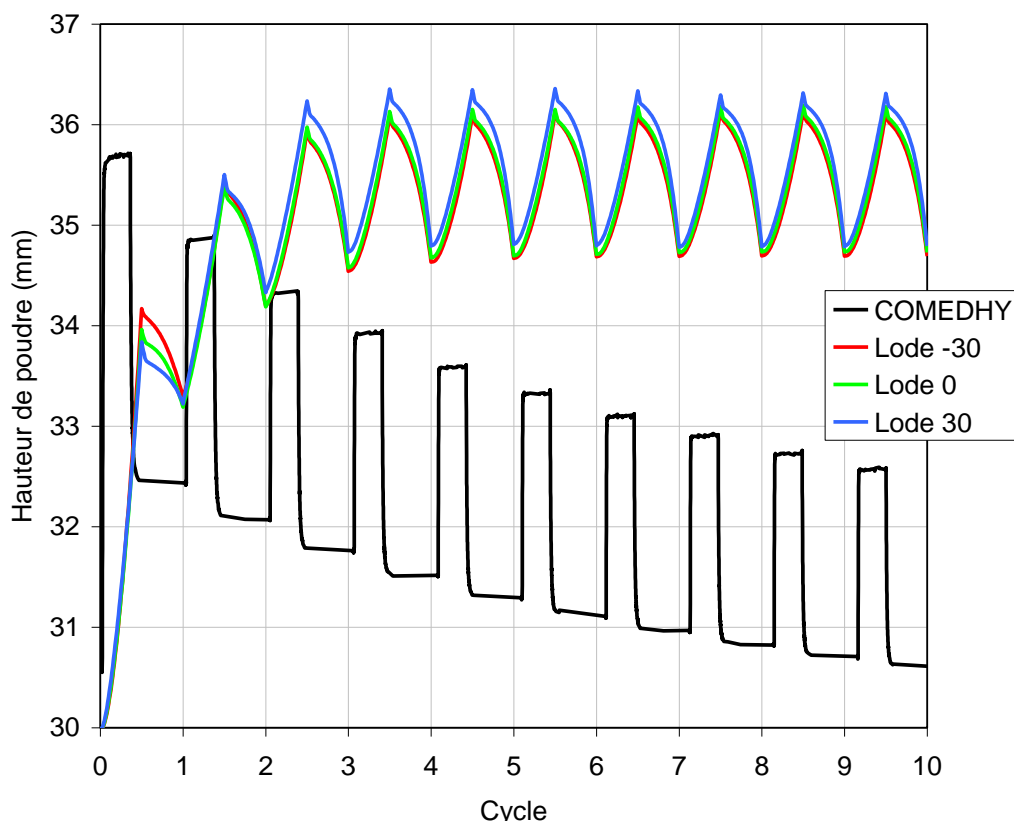


Figure 154 – Evolution de la hauteur de l'échantillon de poudre simulé en éléments finis

Les conditions de simulation donnent des résultats très similaires. L'évolution simulée de la hauteur de poudre est inversée par rapport à l'observation expérimentale (Figure 154). C'est-à-dire que la hauteur croît, principalement lors des premiers cycles, alors que d'après les mesures expérimentales elle est censée décroître (cf. Chapitre 4 §1.4). Ce résultat se rapproche de celui obtenu par X. Hu et coll. [Hu2011] avec un modèle de Shima (cf. Chapitre 1 §3.2.b).



Deux différences sont cependant à noter avec les résultats de X.Hu et coll. [Hu2011]. La poudre simulée reste au contact de la cellule, même si la séparation des interfaces de contact est autorisée dans les propriétés d'interaction (Figure 155).

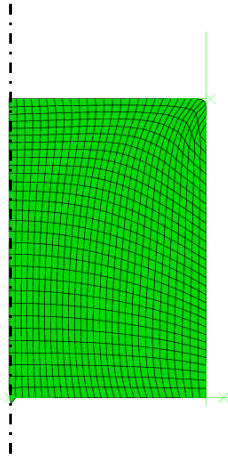


Figure 155 – Géométrie du modèle en fin de cyclage

Comme la poudre reste au contact de la paroi, il n'y a pas de changement de rayon du cylindre (Figure 155). Etant donné que la hauteur augmente et que le rayon du cylindre de poudre ne diminue pas, la densité relative de la poudre décroît dans les premiers cycles puis reste constante (Figure 156) au lieu d'augmenter comme dans COMEDHY.

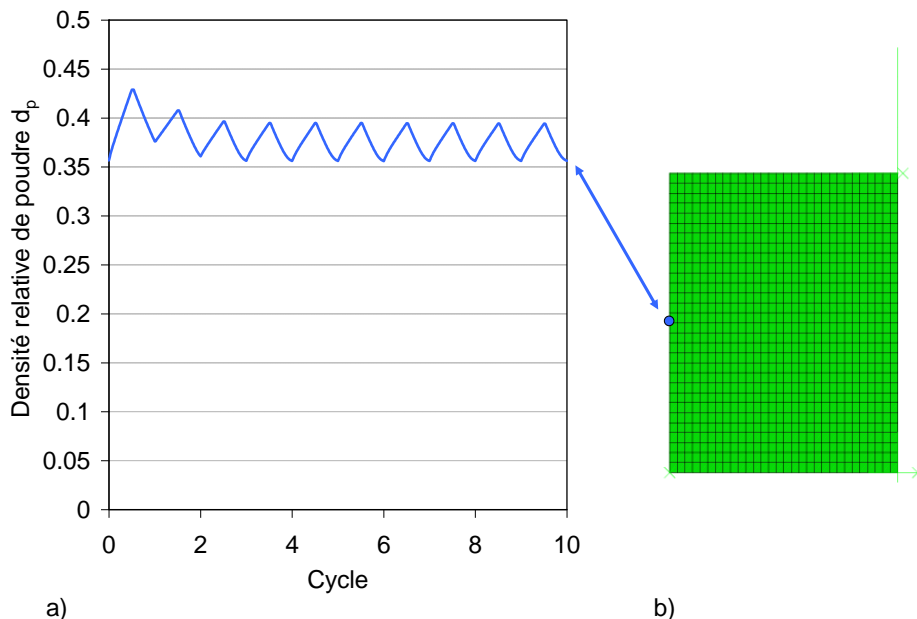


Figure 156 – Densité relative  $d_p$  au centre de l'échantillon pour le cas simulé  $\eta=30^\circ$  a) et position du point de mesure b)

L'évolution générale de densité relative d'un cycle à l'autre ne correspond pas à ce qui est mesuré expérimentalement (cf. Chapitre 3). Néanmoins, le modèle parvient tout de même à reproduire certains des phénomènes observés sur chaque cycle à savoir l'augmentation de  $d_p$  (diminution de la porosité) à l'hydruration et la diminution de  $d_p$  (augmentation de la porosité) à la déshydruration (cf. Chapitre 3 §1.5).

La diminution de la densité d'un cycle à l'autre (liée à l'augmentation de la hauteur) pourrait donc être provoquée à une trop forte diminution de  $d_p$  à la désorption. Ces variations de densités sont étroitement liées aux chemins de contraintes et aux mécanismes sollicités lors du gonflement et du dégonflement du matériau.

### c) Analyse des chemins de contraintes

Il est important de s'intéresser aux mécanismes sollicités afin de mieux comprendre les résultats de simulation et en particulier l'augmentation de la hauteur de l'échantillon (Figure 154). Etant donné la similitude des résultats pour les trois  $\eta$  considérés, seul le cas  $\eta=30^\circ$  est analysé ici.

L'évolution des contraintes est considérée au centre de l'échantillon simulé (Figure 156 - b) et présentée dans le plan  $(P, \sigma_z - \sigma_r)$  pour l'hydruration (Figure 157 - a et c) et la déshydruration (Figure 157 - b et d).

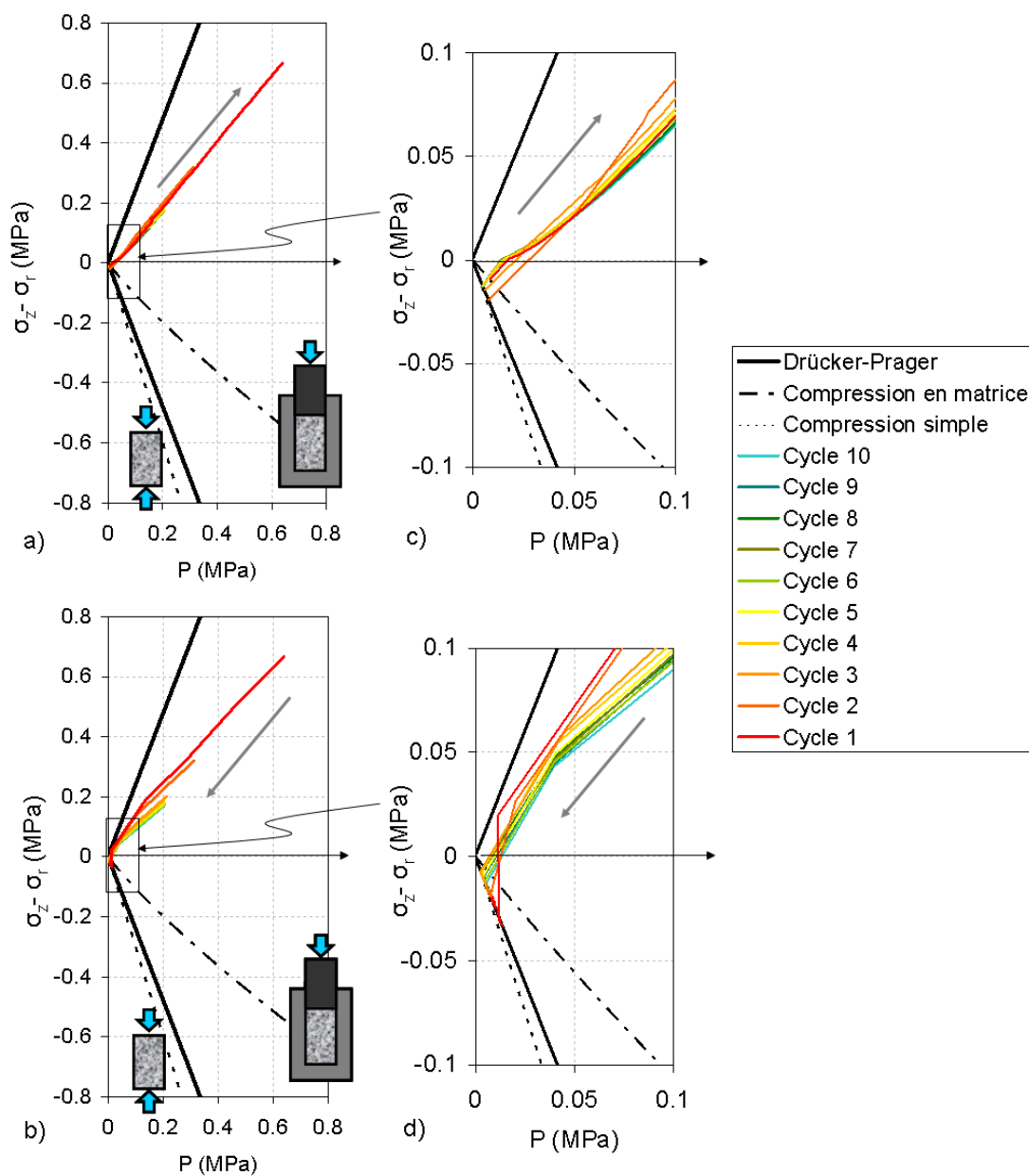


Figure 157 – Chemin des contraintes dans le repère  $(P, \sigma_z - \sigma_r)$  à l'hydruration (a et zoom en c) et à la déshydruration (b et zoom en d) superposés à la droite de Drucker-Prager et aux chemins de compression simple théorique et de compression en matrice mesuré (cf. Chapitre 4 §1.2)

Lors de l'hydruration simulée (Figure 157 – a et c), les chemins sont assez répétitifs d'un cycle à l'autre. La principale différence réside dans l'intensité au premier et au deuxième cycle par rapport aux suivants (ces derniers sont presque confondus).

L'évolution des contraintes pour l'hydruration simulée se décompose en deux étapes quel que soit le cycle. La première consiste en une évolution du chemin de contrainte vers un état isostatique (Figure 157 – c). En ce point, la contrainte induite par le gonflement sur la paroi radiale égale la contrainte exercée par le piston supérieur, c'est à dire  $\sigma_z = \sigma_r$ . Puis, alors que le gonflement continue à augmenter, les contraintes isostatique et de cisaillement augmentent toutes deux dans l'échantillon ce qui provoque la densification observée dans les simulations (Figure 156, sollicitation du Cap dans le modèle) comme dans le cas expérimental à l'hydruration (cf. Chapitre 3 §1.5).

A la déshydruration, le comportement est répétitif à partir du cycle 3 (Figure 157 – b et d). Il y a plus de différences observables dans les cycles 1 à 3 qu'à l'hydruration. Dans chacun des cas il est observable qu'assez rapidement, l'équilibre des contraintes s'oriente à nouveau vers l'état isostatique ( $\sigma_z = \sigma_r$ ) puis vient solliciter la droite de Drücker-Prager dans un comportement proche d'un essai de compression simple (Figure 157 – d). Dans cet état d'équilibre, l'effort lié au piston supérieur devient prédominant et l'effort radial est presque nul, ce qui provoque l'écoulement de la poudre par cisaillement.

La diminution de densité relative observée à la déshydruration lors des simulations (Figure 156) mais aussi lors des essais dans COMEDHY (cf. Chapitre 3 §1.5) est donc certainement causée par cet écoulement sous l'effet de ces contraintes de cisaillement. Dans les simulations néanmoins, la diminution de la densité relative à la désorption est trop importante par rapport au matériau réel. Il semble donc que la capacité du modèle à reproduire ou non le comportement de l'hydrure est fortement liée à la détermination d'une loi non-associée pour l'écoulement couplé à la droite de Drücker-Prager.

### 3.2. Bilan des simulations milieux continus

Les simulations par la méthode des milieux continus réalisées ici avec le modèle de Drücker-Prager /Cap présentent divers avantages et inconvénients.

Ni les simulations présentées ici avec Drücker-Prager/Cap ni celles réalisées par X.Hu et coll. [Hu2011] avec un modèle de Shima ne parviennent à reproduire la phénoménologie de l'hydrure en cyclage. Dans les deux cas, la hauteur de l'échantillon augmente d'un cycle à l'autre ce qui ne correspond pas à la mesure réalisée dans COMEDHY (cf. Chapitre 3 §1.4) ni aux observations expérimentales réalisées par certains auteurs (cf. Chapitre 1 §3.2).

Le modèle de Drücker-Prager /Cap utilisé ici à tout de même permis de s'affranchir du décollement de la poudre simulée par rapport à la paroi au dégonflement observé par X.Hu et coll. [Hu2011]. Ce décollement semble lié à la non prise en compte du mécanisme de cisaillement à la déshydruration par le modèle de Shima. La prise en compte du mécanisme de cisaillement dans les simulations réalisées ici, permet non seulement de reproduire le sens de l'écoulement de la poudre à la déshydruration (diminution de la densité) mais aussi les phénomènes de décroissance de la densité à la désorption (cf. Chapitre 3 §1.5).

Le modèle de Drücker-Prager / Cap semble donc plus adapté à la simulation macroscopique du gonflement cyclique d'une poudre hydrure que le modèle de Shima. Elle permet en effet de reproduire certains des mécanismes de réarrangement de l'hydrure. Néanmoins le manque de données recueillies, en particulier sur le cisaillement, ne permet pas en l'état de modéliser fidèlement la phénoménologie de l'hydrure avec le modèle approché déterminé (Figure 152). D'autre part, il n'a pas été tenu compte-ici

## Chapitre 5 :

### Approche par la mécanique des milieux continus du comportement de l'hydrure

---

de l'évolution potentielle des surfaces de charge et de leur paramètres (cohésion, angle, ...) avec le taux d'hydruration et le nombre de cycles. De plus, le comportement est ici considéré comme isotrope alors qu'il pourrait être cinématique. Enfin, il n'est pas dit que la loi d'écoulement non-associée couplée à la droite de Drücker-Prager soit adaptée à l'hydrure.

Afin de palier à ce manque d'information, plusieurs pistes ont été envisagées et entamées. La première consiste à la mise au point d'un essai biaxial sous hydrogène (cf. Chapitre 2 §4). La seconde consiste à tenter d'aborder le problème par une méthode plus microscopique, telle que la méthode des éléments discrets (cf. Chapitre 6). Ces deux méthodes ne sont pas pour nous concurrentes mais bel et bien complémentaires pour parvenir à déterminer un modèle macroscopique plus fidèle du comportement de l'hydrure.



# **Chapitre 6 :**

## **Etude numérique du comportement mécanique de la poudre par une approche discrète**

<b>1. Généralités sur la méthode des éléments discrets .....</b>	<b>183</b>
1.1. Evolution de la MED pour l'étude des milieux granulaires .....	183
1.2. Equation de mouvement .....	184
1.3. Lois de contact .....	185
1.4. Conditions de convergence .....	188
<b>2. Méthodologie adoptée pour les simulations .....</b>	<b>190</b>
2.1. Description de la méthodologie des simulations .....	190
2.2. Caractéristiques géométriques des différentes populations de particules .....	192
<b>3. Modélisation de la compression en matrice de l'hydrure pour les différentes populations de particules .....</b>	<b>196</b>
3.1. Compression en matrice d'une population monodisperse .....	196
3.2. Influence de la bidispersité sur la compression en matrice .....	197
3.3. Détermination des paramètres d'une population représentative d'agrégats monodisperses en compression en matrice	200
<b>4. Etude de l'écoulement en disque tournant des différentes populations d'éléments simulées en comparaison avec la mesure en disque tournant .....</b>	<b>205</b>
4.1. Ecoulement quasistatique en disque tournant d'une population de particules sphériques monodisperses .....	205
4.2. Influence de la bidispersité sur l'écoulement quasistatique en disque tournant de particules sphériques .....	206
4.3. Ecoulement quasistatique en disque tournant d'agrégats monodisperses .....	208
<b>5. Etude du gonflement cyclique de particules dans une cellule cylindrique .....</b>	<b>208</b>
5.1. Etude du gonflement de la population monodisperse représentative dans une cellule cylindrique .....	208
5.2. Etude du gonflement d'une population d'agrégats dans une cellule cylindrique .....	218
<b>6. Bilan des simulations .....</b>	<b>222</b>

Les approches par éléments discrets sont des approches micromécaniques établies pour traduire la nature discontinue et divisée des matériaux granulaires. Elles considèrent un ensemble de particules, le plus souvent des disques en 2D ou des sphères en 3D (pour simplifier la gestion des contacts) et aussi éventuellement sur d'autres formes plus complexes de particules [Cleary2010] [Donze2009] [Radjai2009] [Wu2003] [Zhu2007]. Le comportement de l'empilement de particules est déterminé par la résolution des équations du principe fondamental de la dynamique pour chacun des éléments distincts composant cet empilement.

L'un des avantages de ces méthodes est qu'elles permettent de traduire différents modes de réarrangement des particules au sein des milieux granulaires ce qui peut s'avérer un atout important pour comprendre le comportement de l'hydrure. Les simulations MED permettront en particulier de valider certaines hypothèses émises concernant les mécanismes liés à l'évolution de la poudre au cours du cyclage (cf. Chapitre 1 § 3 et Chapitre 4 § 2).

La reproduction la plus fidèle possible des conditions imposées par le dispositif COMEDHY est le premier objectif de ces simulations MED car cette expérience est la plus proche des conditions réelles d'utilisation de l'hydrure dans une cellule de réservoir. Ces simulations peuvent apporter des informations intéressantes sur les modes de réarrangement et les efforts appliqués sur les parois lors du cyclage des hydrures.

Cependant, pour dépasser la simple comparaison qualitative et tenter d'aboutir à des ordres de grandeurs pertinents, sur les pressions et les efforts notamment, il est nécessaire de déterminer avec soin les paramètres d'entrée de la simulation par éléments discrets comme les raideurs de contact ou encore le coefficient de frottement appliqué aux particules. Pour cela, il est intéressant d'ajuster les paramètres par rapport aux données expérimentales (cf. Annexe E)

Dans le cadre de la conception de réservoirs, les simulations réalisées visent à représenter les phénomènes présents dans le lit de poudre hydrure. Les niveaux de contraintes admissibles dans les réservoirs ne pourront pas dépasser l'ordre de la dizaine de MPa afin de ne pas engendrer de déformation permanente des cellules. Ceci correspond, dans le cadre de la compression en matrice, à un premier stade de compression à faibles efforts [German1984] où les déformations observées macroscopiquement sont dues uniquement au réarrangement dans l'empilement et non pas à une déformation plastique ou à une rupture opérée sur les grains. Un modèle de contact élastique pour décrire les interactions mécaniques entre les surfaces de particules semble donc un choix initial approprié. Les données bibliographiques (cf. Chapitre 1 § 3) et expérimentales (cf. Chapitre 4) indiquent d'autre part que la poudre hydrure est dans les conditions de fonctionnement standard du réservoir un milieu granulaire sec où la gravité et les frottements influent au premier ordre sur la morphologie de l'empilement.

A partir des essais réalisés sur le lot de poudre initial en compression en matrice (cf. Chapitre 4 §1.2) ainsi qu'en disque tournant (cf. Chapitre 4 § 1.3 et 2.3), les différents paramètres (tailles des particules, paramètres élastiques, frottement, ...) calibrant le comportement d'une population de particules sphériques monodisperses ont été déterminés. Cette population de particules propre au contexte numérique se veut représentative du comportement de la poudre suivant un ensemble de critères. Les valeurs numériques des paramètres ainsi obtenues pour la population d'éléments monodisperses ont été utilisées pour simuler la variation cyclique de volume d'un empilement de particules contenu dans

une cellule de forme cylindrique et pour des conditions analogues au dispositif COMEDHY (cf. Chapitre 3).

L'impact de la polydispersité a été analysé pour le cas de la compression en matrice et le cas du disque tournant. Pour cela, une population bidisperse a été simulée. Ses propriétés matériaux (élasticité, frottement, ...) sont basées sur celles de la population monodisperse de même que les dimensions des particules de grande taille. Les particules de petite taille peuvent virtuellement représenter des particules initialement de grande taille qui auraient été fracturées.

Le fort écart géométrique entre les particules sphériques mises en œuvre lors des simulations et les grains réels laisse cependant présager que la représentativité des échantillons composés de particules sphériques sera limitée. Une démarche similaire à celle réalisée sur les échantillons à particules sphériques a ainsi été effectuée à partir d'agrégats rigides de particules, permettant d'obtenir des formes plus complexes.

## **1. Généralités sur la méthode des éléments discrets**

### **1.1. Evolution de la MED pour l'étude des milieux granulaires**

Les problématiques pour lesquelles ces méthodes discrètes sont utilisées correspondent à des applications très diverses. Pour cette raison, plusieurs méthodes ont été développées. Initialement le concept a été introduit en mécanique des milieux granulaires par Cundall et Strack en 1979 [Cundall1979]. Dans le modèle utilisé par P.A. Cundall et O.D.L. Strack, les particules sont rigides mais peuvent s'interpénétrer. Cette première méthode est ainsi considérée comme « smooth » en opposition à d'autres méthodes dites « non-smooth », comme la dynamique des contacts introduite par Jacques Moreau et Michel Jean en 1991 [Jean1999] [Radjai2009], pour lesquelles les particules sont considérées comme indéformables et ne peuvent pas s'interpénétrer.

Depuis 1979, cette méthode a été améliorée et appliquée dans bien des domaines [Cleary2010] [Donze2009] [Radjai2009] [Wu2003] [Zhu2007]. Les améliorations ont notamment porté sur :

L'extension de la 2D à la 3D, ce qui permet d'avoir une meilleure représentation des phénomènes. Cette évolution a été rendue possible par les progrès des machines de calculs. Les modélisations numériques en 3D sont en effet bien plus coûteuses en termes de puissance de calcul nécessaire.

La géométrie a évolué de disques en 2D puis sphères en 3D à des formes plus complexes comme des agrégats de sphères appelés « clumps » [Szarf2011], des ellipses [Cleary2010] voire des polygones en 2D [NouguierLehon2003] [Szarf2011] [Wu2003] ou des polyèdres en 3D [Boon2012] [Wachs2012]. Ces améliorations ont aussi été rendues possibles par l'augmentation des puissances de calcul mais pas uniquement. En effet, la détection des contacts entre des polyèdres est autrement plus délicate que pour le cas de sphères. Les algorithmes de détection mis en œuvre nécessitent beaucoup d'astuces et les temps de calcul demeurent longs. C'est en partie pour cela que les formes sphériques restent majoritairement utilisées à ce jour.

La déformation des particules avec des méthodes telles que les éléments discrets maillés [Harthong2010]. Dans cette méthode, la principale différence est que les particules sont maillées par des éléments finis. Cette méthode est beaucoup plus exigeante en termes de puissance et temps de calcul, mais permet de représenter certains phénomènes inaccessibles avec des particules rigides comme la déformation de grain (en particulier au niveau du contact) en introduisant un modèle de comportement élastoplastique du matériau constitutif des grains. Ces méthodes dites MEFMP (Méthode Eléments Finis Multi Particule), peuvent être utilisées pour calibrer certaines lois de contact utiles aux



éléments discrets classiques [Harthong2010], [Jerier2010] ou pour identifier les surfaces de charge utiles aux modèles de la mécanique des milieux continus [Harthong2012]

Le couplage à d'autres modèles comme par exemple des modèles fluides pour décrire les interactions fluide / particule dans les sols saturés [Catalano2012] [Gras2011] [OConnor1997] [Zhao2010] ou non saturés [Scholtes2008]

La méthode des éléments discrets est de plus en plus utilisée (Figure 158), en particulier en géomécanique, génie civil et métallurgie des poudres, car elle permet de mieux comprendre et représenter certains phénomènes présents dans les milieux granulaires (réorganisation, écoulement, fracture du milieu, effort de contact, fabrique de l'empilement, chemins de chargement, ...)

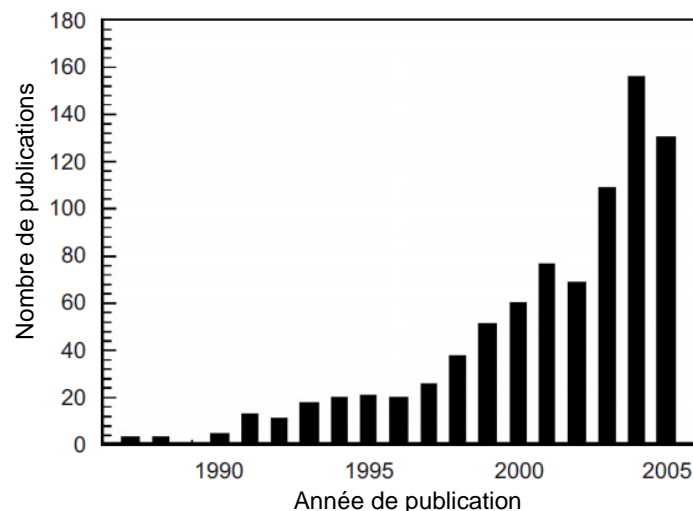


Figure 158 – Nombre de publications relatives à la méthode des éléments discrets entre 1985 et 2005 [Zhu2007]

Dans le cadre de cette étude, la méthode des éléments discrets « smooth » a été adoptée. Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel libre YADE développé au laboratoire 3SR [Yade2011a]. L'intérêt d'un logiciel libre est de pouvoir accéder au code source et y ajouter d'éventuelles fonctionnalités, comme par exemple le gonflement des particules. D'autre part, les continuelles améliorations du logiciel, son implantation aisée sur le serveur de calcul du laboratoire 3SR et la documentation conséquente et régulièrement mise à jour sont d'autres facteurs essentiels ayant appuyé le choix de ce logiciel.

## 1.2. Equation de mouvement

Au travers de la modélisation par éléments discrets, le milieu granulaire est représenté par un assemblage de particules caractérisées par leurs positions, vitesses et accélérations. Chacune de ces particules notée  $i$  est soumise à un ensemble de forces  $\Sigma F_i$  qui peuvent être des forces d'interaction à distance, comme la gravité, ou des forces de contact. Le mouvement de chaque particule, supposée être un solide indéformable, à un instant  $t$  donné est régi par le principe fondamental de la dynamique appliqué aux solides indéformables (127) :

$$[\ddot{x}_i]_t = [\Sigma F_i]_t / m_i \quad (127)$$

$\ddot{x}_i$  est l'accélération de la particule  $i$  et  $m_i$  est sa masse.

Les évolutions des positions et des vitesses des particules  $i$  sont alors déterminées par intégration sur un intervalle de temps  $\Delta t$ . Il existe plusieurs schémas d'intégration. Ces schémas sont pour la plupart explicite, c'est-à-dire que les calculs des positions et des vitesses sont basés sur les solutions de

l'incrément précédent. L'algorithme de Verlet [Allen1987] [Chareyre2003] est classiquement utilisé pour la résolution de ces équations. Les positions (129) et accélérations (127) sont calculées aux intervalles de temps  $\Delta t$  alors que les vitesses (128) sont calculées aux intervalles de temps intermédiaires  $\Delta t / 2$ .

$$[\dot{x}_i]_{t+\Delta t/2} = [\ddot{x}_i]_t \cdot \Delta t + [\dot{x}_i]_{t-\Delta t/2} = \frac{[\Sigma F_i]_t}{m_i} \cdot \Delta t + [\dot{x}_i]_{t-\Delta t/2} \quad (128)$$

$$[x_i]_{t+\Delta t} = [\ddot{x}_i]_t \cdot \frac{\Delta t^2}{2} + [\dot{x}_i]_{t+\Delta t} \cdot \Delta t + [x_i]_t = \frac{[\Sigma F_i]_t}{m_i} \cdot \frac{\Delta t^2}{2} + [\dot{x}_i]_{t+\Delta t} \cdot \Delta t + [x_i]_t \quad (129)$$

Il est à noter qu'une démarche similaire doit être effectuée sur la position angulaire, vitesse de rotation et accélération de rotation de chaque particule si elles sont prises en compte dans le calcul.

A partir des nouvelles positions des particules, les forces sont ensuite recalculées au pas de temps suivant et vont provoquer une modification numérique de l'accélération et donc de la vitesse et de la position de chaque élément particulaire (Figure 159).

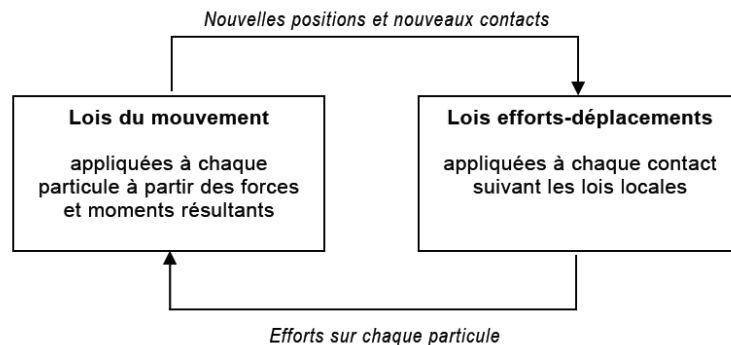


Figure 159 – Présentation schématique d'un cycle de calcul en MED [Chareyre2003]

Les simulations sont ainsi constituées d'un enchaînement de calculs sur les efforts puis les positions, vitesses et accélérations par la résolution des équations du mouvement de l'ensemble des particules (Figure 159). La recherche des contacts entre particules par des algorithmes de détection, non abordée ici, constitue aussi une étape clé de la méthode

### 1.3. Lois de contact

Le calcul des forces de contact nécessite la détermination et le choix de lois de contacts appropriées aux comportements à modéliser [KruggelEmden2007a] [KruggelEmden2007b] [Zhu2007]. Ces lois sont des fonctions analytiques liant les efforts de contact à d'autres composantes telles que la distance ou le déplacement relatif des particules en contact. Ces modèles utilisés pour calculer les efforts aux contacts sont classiquement schématisés par un ensemble de symboles signifiant les composantes prises en compte par la loi de contact. En particulier des ressorts sont utilisés pour symboliser la raideur de contact, des amortisseurs pour la viscosité de contact et des patins pour les frottements. Dans le contexte des méthodes dites « smooth », tel que mis en œuvre pour cette thèse, deux particules en contact exercent l'une sur l'autre un effort compressif si elles s'interpénètrent, c'est-à-dire si une distance normale  $U_N$  négative existe entre les particules (Figure 160).

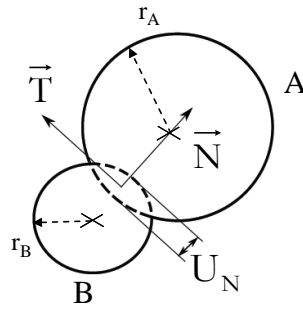


Figure 160 – Représentation de l'interpénétration lors du contact de deux sphères A et B

Les modèles de contact, qu'ils soient élastiques ou plastiques, prennent généralement en compte une loi de contact normale et une loi tangentielle reliant les efforts exercés aux déplacements. A ces lois sur les efforts peuvent aussi s'ajouter des lois sur les moments. Le modèle utilisé par les simulations numériques proposées par la suite est un modèle de contact de type linéaire élastique (Figure 161). Il constitue le modèle de base des logiciels de MED comme PFC [PFC3D2005] ou YADE [YADE2011c]. Il est inspiré du modèle de P.A. Cundall et O.D.L. Strack [Cundall1979].

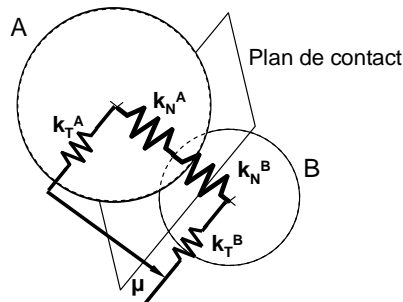


Figure 161 – Représentation schématique du modèle linéaire élastique

Le modèle utilisé prend en compte les efforts normaux et tangentiels de contact ainsi qu'une composante de frottement tangential. Les raideurs et le frottement sont représentés symboliquement en Figure 161 par des ressorts dans la direction normale ; des ressorts et un patin dans la direction tangentielle.

### a) Loi de contact normal linéaire élastique

La loi de contact normal linéaire-élastique (Figure 162) ressemble fortement à une loi de type ressort linéaire. Il s'agit d'une loi fortement simplifiée par rapport à un contact de type Hertz [Johnson1985]. La valeur de l'effort normal (130) est directement liée à l'amplitude de l'interpénétration  $U_N$  et à la raideur de contact  $k_N$ .

$$F_N = k_N \cdot U_N \quad (130)$$

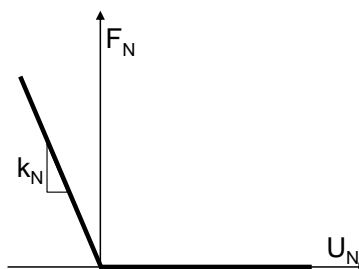


Figure 162 – Représentation schématique du modèle de contact élastique linéaire

Dans l'exemple du contact normal entre deux sphères (Figure 161), la raideur de l'interaction entre les deux éléments est déterminée par les raideurs de contact normal  $k_N^A$  et  $k_N^B$  (131) de chacune des particules A et B en contact [Cundall1973] [DiRenzo2004] [Potyondy2004]

$$k_N = \frac{k_N^A \cdot k_N^B}{k_N^A + k_N^B} \quad (131)$$

Ces raideurs étant issues des propriétés géométriques et élastiques des éléments, il est aussi possible d'exprimer la raideur de contact en fonction d'un module élastique  $M_E$  et du rayon  $r$  de chaque sphère en contact (132).

$$k_N = \frac{M_E^A \cdot 2 \cdot r_A \cdot M_E^B \cdot 2 \cdot r_B}{M_E^A \cdot 2 \cdot r_A + M_E^B \cdot 2 \cdot r_B} \quad (132)$$

Il est cependant nécessaire de préciser que dans le cadre de ce modèle, le module élastique ne représente pas le module de Young du matériau constitutif des grains mais est plus proche du module de l'empilement [YADE2011c].

Le modèle de contact linéaire utilisé par P.A.Cundall et O.D.L.Strack [Cundall1979] propose une approche simplifiée du contact par rapport à un contact de Hertz [Johnon1985]. Le fait de conserver une raideur de contact unique est moins coûteux en temps de calcul comparativement à la loi de Hertz nécessitant une mise à jour de la raideur à chaque pas de calcul. D'autre part, pour des cas où l'interpénétration entre les sphères est limité, comme des collisions par exemple, les résultats obtenus sont assez similaires [DiRenzo2004].

### b) Loi de contact tangentiel

L'effort de contact tangentiel à un instant  $t$  est lié au déplacement tangentiel entre les particules et est déterminé de manière incrémentale (133) [Mishra2003]. Le contact doit être traité incrémentalement car il présente une forte non-linéarité due au frottement (voir paragraphe suivant).

$$F_T^t = F_T^{t-1} + \Delta F_T^t \quad (133)$$

L'incrément de l'effort tangentiel est déterminé à partir du déplacement tangentiel entre les particules (134). Il est fonction de la raideur tangentielle  $k_T$  et de l'incrément de déplacement tangentiel  $\Delta U_T$  en prenant en compte l'amplitude du déplacement suivant le plan de contact.

$$\Delta F_T = k_T \cdot \Delta U_T \quad (134)$$

$$k_T = \frac{k_T^A \cdot k_T^B}{k_T^A + k_T^B} \quad (135)$$

$$k_T = 2 \cdot \frac{M_E^A r_A \lambda_T^A \cdot M_E^B r_B \lambda_T^B}{M_E^A r_A \lambda_T^A + M_E^B r_B \lambda_T^B} \quad (136)$$

Similairement à l'effort normal, la raideur tangentielle est exprimée en fonction des raideurs des particules en contact (135) définies comme fonction du rayon  $r$ , du module élastique  $M_E$  de chaque particule. A ceci s'ajoute le coefficient  $\lambda_T$  reliant les raideurs normale et tangentielle de chacune des particules en contact (136) [YADE2011c]. Ce paramètre constitue une hypothèse assez pratique pour paramétrer le comportement tangentiel par rapport au contact normal.

Si le coefficient  $\lambda_T$  est le même pour les deux particules en contact il est possible de réécrire la raideur tangentielle à partir de la raideur normale (137).

$$k_T = \lambda_T \cdot k_N \quad (137)$$

### c) Prise en compte du frottement : modèle de Coulomb

Suivant les principes de la loi de frottement de Coulomb, l'effort tangentiel augmente jusqu'à une valeur d'effort seuil pour laquelle s'initie un mouvement relatif de glissement entre les solides en contact. Le seuil de glissement est une fonction de l'effort normal (138) et du coefficient de frottement  $\mu$  lié aux particules en contact. Cette loi est fortement non linéaire.

$$|F_T| \leq |F_N| \cdot \mu \quad (138)$$

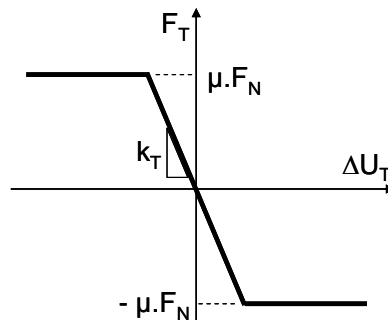


Figure 163 – Modèle de contact tangentiel linéaire intégrant la loi de Coulomb ramenée au déplacement relatif tangentiel

Le frottement à l'échelle des particules est lié aux surfaces en contact et à leur rugosité. Cependant, à l'échelle de l'empilement, l'imbrication des éléments influe aussi sur la résistance des éléments à la réorganisation et au réarrangement (Figure 164).

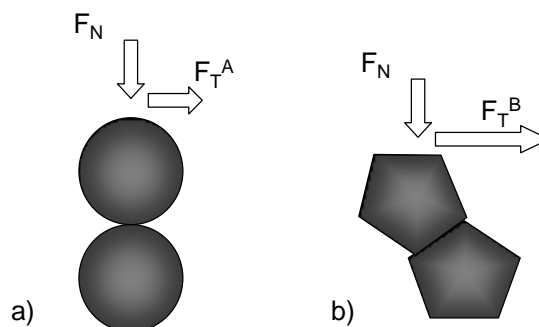


Figure 164 – Représentation schématique de l'influence de la géométrie des particules sur l'effort tangentiel

Les imbrications et les éventuels verrouillages mécaniques associés sont variables selon la géométrie des éléments en contact (Figure 164). Pour un même effort normal appliqué sur l'empilement et pour des particules d'un même matériau, il est plus facile de mettre en translation une particule sphérique (a – Figure 164) que sur qu'une particule polygonale (b – Figure 164). Pour des particules de même forme, des sphères par exemple, si la sphère sur laquelle est exercé un mouvement transverse est posée sur une autre sphère, il y aura beaucoup moins de difficulté à la translater que pour une sphère posée sur un creux entre deux autres sphères.

## 1.4. Conditions de convergence

### a) Amortissement

La plupart des lois de contact utilisées, à l'exception de certaines lois viscoélastiques ou viscoplastiques, n'incluent pas d'amortissement de la vitesse. Il est donc nécessaire d'ajouter un facteur d'amortissement artificiel parfois nommé amortissement numérique [PFC3D2005] [YADE2011c] ou amortissement non-visqueux [Chareyre2003] (la dissipation de l'énergie par l'intermédiaire des

frottements n'est en général pas suffisante). Ce coefficient permet d'améliorer la convergence des simulations numériques et d'éviter les instabilités. La mise en œuvre d'une dissipation est d'autant plus importante et nécessaire lors de simulations pour lesquelles un caractère quasistatique est recherché.

P.A. Cundall a proposé l'utilisation d'un amortissement numérique [Cundall1987] [Potyondy2004]. Cet amortissement consiste à exercer un effort amorti  $F^a$  proportionnel à la somme des efforts  $\Sigma F$  appliquée sur la particule. Par ailleurs, cet effort amorti  $F^a$  est orienté dans le sens opposé au mouvement et donc au vecteur vitesse  $v$  de la particule **(139)**.

$$F^a = -\zeta \cdot |\Sigma F| \cdot \text{sign}(v) \quad (139)$$

Le coefficient d'amortissement  $\eta$  doit être choisi judicieusement en fonction du cas analysé afin de conserver la dynamique de la simulation tout en préservant la stabilité du calcul. Si  $\eta$  est trop faible, l'énergie dissipée ne sera pas assez importante et conduira à la non-convergence du calcul. Si cette valeur est trop forte, les particules perdront considérablement de célérité et les rebonds prendront un temps « infini ». Pour les simulations réalisées dans notre étude, un coefficient d'amortissement de 0.2 correspondant à la valeur par défaut proposée par YADE a été adopté.

### b) Calcul du pas de temps

Le calcul itératif des équations de mouvement (cf. § Chapitre 6 1.2) repose sur des incréments de temps de durée  $\Delta t$ . Le choix de la valeur de l'incrément  $\Delta t$  doit être fait de manière judicieuse. En effet, si  $\Delta t$  est de valeur très faible, le temps de calcul nécessaire à la simulation sera fortement augmenté. A l'inverse si  $\Delta t$  est trop grand, les variations trop importantes de position, vitesse ou accélération à chaque incrément vont entraîner une instabilité de la réponse mécanique simulée du système.

Les cas pour lesquels le terme d'amortissement mécanique est absent de la résolution du principe fondamental de la dynamique sont les plus critiques. Dans ces cas, l'équation de mouvement a une expression de type masse-ressort **(140)** [Mishra2003] [PFC3D2005] [YADE2011c].

$$m_i \cdot \ddot{x}_i + k \cdot x_i = 0 \quad (140)$$

La période d'oscillation critique  $\Delta t^{\text{Critique}}$  pour la particule  $i$ , issue du contact avec une autre particule **(141)**, est donc similaire à la période d'un système oscillant masse-ressort [Cleary2000] [Mishra2003] [Wu2003].

$$\Delta t_i^{\text{Critique}} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m_i}{k_i}} \quad (141)$$

En considérant le contact entre deux particules de même dimension, il est possible d'exprimer le pas de temps critique en fonction du module élastique  $M_{Ei}$ , du rayon  $r$  et de la masse volumique  $\rho_i$  des particules **(142)**.

$$\Delta t_i^{\text{Critique}} = 2\pi \sqrt{\frac{\rho_i \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot r^3}{2 \cdot M_{Ei} \cdot r}} = 2\pi \sqrt{2\pi/3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{\rho_i}{M_{Ei}}} \quad (142)$$

La détermination du pas de temps critique dépend donc uniquement de la masse et de la raideur des particules. Il faut donc choisir le cas le plus contraignant, c'est-à-dire, pour des éléments de même matériau, celui de la particule de plus petite taille.

$$\Delta t_i^{\text{Calcul}} = r \cdot \sqrt{\frac{\rho_i}{M_{Ei}}} \quad (143)$$

En dynamique, le pas de temps critique est à peu près la durée d'un contact. Afin d'éviter une instabilité et de permettre une bonne intégration, le pas de temps de calcul  $\Delta t^{\text{Calcul}}$  choisi est réduit par rapport au pas de temps critique (143). Dans cette étude, le pas de temps de calcul correspond à peu près à 1/10<sup>ème</sup> du pas de temps critique.

## 2. Méthodologie adoptée pour les simulations

### 2.1. Description de la méthodologie des simulations

L'objectif majeur des simulations consiste à reproduire au mieux le comportement de gonflement-dégonflement du lit de poudre hydrure en cellule instrumentée de forme cylindrique. Pour construire complètement le modèle éléments discrets, il est alors nécessaire de déterminer les caractéristiques géométriques de l'empilement (forme et taille des éléments) ainsi que les valeurs des paramètres liés aux lois de contact des particules simulées (élasticité des particules, frottements, masse volumique).

Les caractéristiques géométriques de formes, tailles, nombre de particules et morphologie d'empilement sont des données d'entrées essentielles à la construction d'un modèle numérique de type éléments discrets. Afin de mener la campagne de simulations numériques décrite dans ce chapitre, il a été proposé une démarche pour définir trois types de populations (tailles et formes des particules) de sorte que ces populations puissent être qualifiées de représentatives au sens des simulations numériques (Figure 165). Ces trois populations se distinguent par la forme (sphères ou agrégats) et la taille des particules (population monodisperse ou polydisperse). Dans les trois cas, les dimensions des éléments ont été choisies de telle sorte que le volume de matière de l'ensemble des particules simulées corresponde au volume matière des grains réels de l'expérience simulée (cf.§ Chapitre 6 2.2.a), 2.2.b) et 2.2.c))

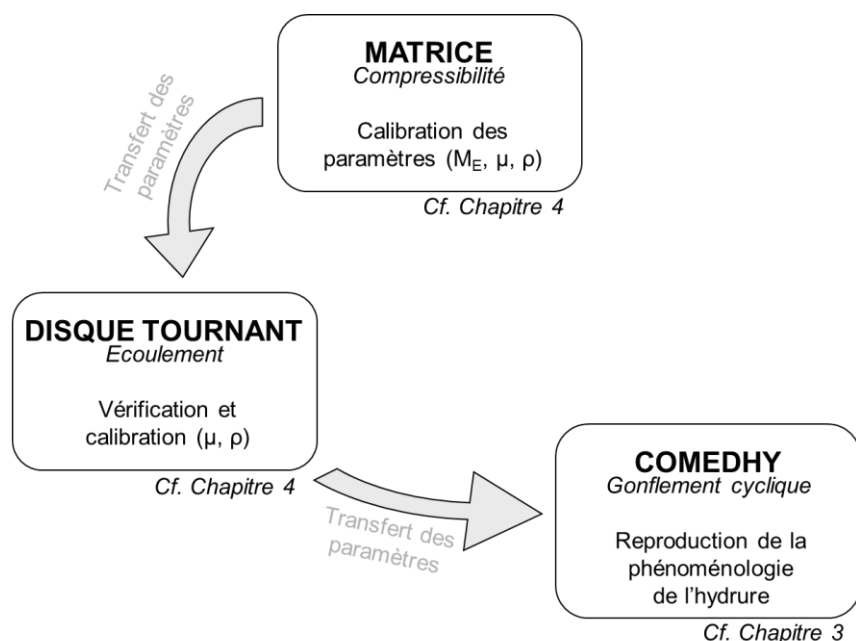


Figure 165 – Présentation schématique de la démarche de détermination des paramètres

La représentativité de ces trois types de populations se définit par un nombre de particules suffisant, des paramètres de contacts permettant de reproduire au mieux le comportement expérimental du matériau et la pertinence de la géométrie des éléments (dispersion de forme et de taille).

La fabrication de l'empilement initial peut aussi avoir une grande influence sur le comportement mécanique d'une poudre tout comme celui des particules simulées en éléments discrets [Yimsiri2011]. Pour cette étude, tous les échantillons numériques ont été obtenus par génération d'un nuage de particules soumises à aucun effort (ni contact, ni force d'interaction à distance) puis pluviation de ces particules sous l'effet de la gravité  $g$  (Figure 166).

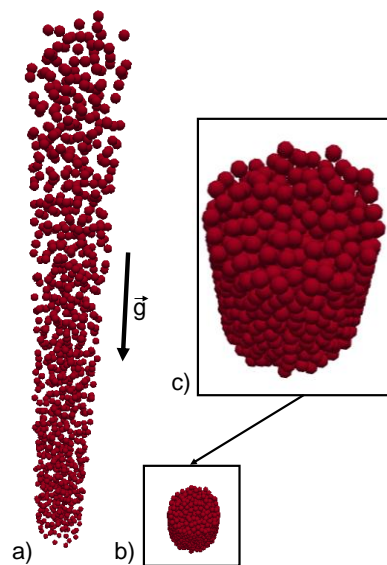


Figure 166 – Présentation d'un échantillon de 1000 sphères monodisperses après la génération (a) et après pluviation (b et zoom en c)

L'empilement obtenu initialement de cette manière possède une densité relative supérieure à celle de la poudre réelle dont les grains ne sont pas sphériques mais de forme plutôt polyédrale [Cleary2010] [DeLarrard1999] [Wouterse2008]. D'autre part, les outils de calculs, bien que de plus en plus performants, ne permettent pas nécessairement de simuler le même nombre de particules que celui du lit réel de poudre [Geng2009].

Avant de mener l'opération de recherche et de détermination des valeurs numériques des paramètres de contact à partir des données expérimentales, l'analyse du nombre de particules composant les échantillons numériques constitue un préalable important. Ainsi, il est nécessaire de tenir compte du plus petit conteneur (dispositif MATRHYX), pour que le nombre de particules soit suffisamment représentatif, et du plus grand conteneur (dispositif COMEDHY) pour que le nombre de particules ne génère pas des temps de calcul trop importants. La première étape des simulations a donc été dédiée à la détermination du nombre d'éléments minimal nécessaire aux simulations en compression en matrice (dispositif MATRHYX). Cette recherche de représentativité des échantillons numériques a été appréhendée et jugée au regard de l'existence d'un comportement asymptotique des résultats numériques en fonction du nombre d'éléments discrets mis en œuvre pour chaque type de population (cf. § Annexe E).

Par la suite, les propriétés de contact des populations de sphères monodisperses et d'agrégats, ont été recherchées (Figure 165) en se basant sur la reproduction des essais de compression en matrice



(cf. Chapitre 6 § 0 et § 3.3) et d'écoulement (cf. Chapitre 6 § 4.1 et § 4.3) réalisés sur le lot de matériau initial (cf. Chapitre 4 §1). Le cas de l'essai de compression en matrice étant le plus petit en nombre d'éléments, il est le plus adapté à la réalisation d'une recherche de paramètres d'une population de particules. Cette étude doit permettre la détermination des « paramètres matériaux » de la population représentative simulée qui seront vérifiés en disque tournant. La population de particules ainsi déterminée constitue un ensemble de particules de dimension et de propriétés « matériaux » identiques d'un cas simulé à un autre. Il s'agit alors d'une population de particules représentative du comportement mécanique de la poudre hydrure.

Dans le cas polydisperse, les valeurs des paramètres ont été basées sur celles identifiées pour la population monodisperse, ceci afin d'étudier l'effet l'influence du seul effet de fragmentation des grains sur la compression en matrice (cf. Chapitre 6 § 3.2) et d'écoulement des particules en disque tournant (cf. Chapitre 6 § 4.2).

Les paramètres ainsi déterminés pour différentes populations seront utilisés pour simuler le comportement du lit de poudre lors des cycles de gonflement-dégonflement en cellule cylindrique (Figure 165).

## 2.2. Caractéristiques géométriques des différentes populations de particules

### a) Principe de détermination de la taille des éléments de la population monodisperse de sphères

Les sphères monodisperses ont été adoptées en premier lieu car elles sont plus simples à mettre en œuvre et permettent d'avoir une première approche plus rapide avant de s'intéresser à des cas de populations plus complexes.

Comme énoncé précédemment, le volume total du matériau constitutif des grains a été déduit des conditions expérimentales et utilisé pour déterminer le rayon des particules simulées de sorte que la somme des volumes des éléments discrets  $V_{\Sigma s}$  corresponde au volume solide du cas expérimental  $V_{Mat}$  pour une masse de matériau donnée. Ce calcul se faisant à volume total de matière fixé, la taille des éléments dépend donc grandement et directement du nombre de particules souhaité pour un cas donné.

Dans le cas de la compression en matrice par exemple (cf. Chapitre 4 §1.2), environ 4.3 g de poudre était utilisé à chaque expérience. Sachant que le matériau constitutif de la poudre a une masse volumique de 6.11 g/cm<sup>3</sup>, ceci correspond à un volume de matière  $V_{Mat}$  de 703.76 mm<sup>3</sup>.

Dans le cas monodisperse, le volume de chaque sphère  $V_s$  est directement fonction du nombre  $n_s$  de sphères et du volume de matière solide  $V_{Mat}$  déterminé précédemment. Ceci permet de déterminer simplement le rayon des éléments sphériques **(144)** (Tableau 15).

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{V_{Mat}}{n_s}} \quad (144)$$

$n_s$	200	500	1000	1500	2000	10000
$r_s$ (mm)	0.944	0.695	0.552	0.482	0.438	0.256

Tableau 15 – Rayon  $r_s$  des éléments discrets en fonction du nombre de sphères  $n_s$  déterminés par comparaison au volume de matière occupé par 4.3 g de Ti-Cr-V

Une fois l'empilement obtenu pour chacun de ces échantillons numériques tous associés à une population de type mono-disperse, les simulations du comportement mécanique du lit de poudre soumis à diverses sollicitations ont pu être réalisées. Elles consistent suivant les cas à comprimer la poudre, à faire gonfler et dégonfler de manière cyclique les particules ou reproduire les rotations du disque tournant (cf. § 0, § 4.1 et § 5.1).

### b) Constitution des échantillons bidisperses

L'étude de l'influence de la polydispersité a été envisagée ici comme héritière du cas monodisperse en remplaçant une part des particules de la population monodisperse par des sphères de plus petite taille. Plus précisément, les cas polydisperses présentés sont en réalité des cas bidisperses tels que le rayon  $r_{s^g}$  des plus grosses particules correspond à celui de la population monodisperse (soit par exemple  $r_{s^g} = 0.695$  mm pour un échantillon de 500 sphères en matrice) et pour les plus petites, un rayon  $r_{s^p}$  3.75 fois plus petit (soit  $r_{s^p} = 0.185$  mm pour un échantillon de base de 500 sphères monodisperses). Ce ratio de 3.75 correspond approximativement au ratio entre les deux populations occupant majoritairement (au sens de la courbe granulométrique) le volume de la poudre hydrure Ti-Cr-V suite au cyclage lent effectué (cf. Chapitre 3 §1.6).

Le volume total des sphères par rapport aux cas monodisperses ou aux cas expérimentaux est préservé. La proportion entre les nombres  $p_{s^g}$  (grandes sphères) et  $p_{s^p}$  (petites sphères) est un paramètre inspiré de la granulométrie expérimentale, ces nombres étant déterminés de telle sorte que la somme des deux volumes  $V_{\Sigma s^g}$  et  $V_{\Sigma s^p}$  des sphères de grande et petite taille soit égale au volume de matière  $V_{Mat}$ . Le volume total de matière des particules est en effet réparti entre les 2 sous-populations constituant l'assemblage bidisperse (145).

$$V_{Mat} = n_s^g V_{\Sigma s^g} + n_s^p V_{\Sigma s^p} = n_s \frac{4\pi}{3} (p_{s^g} \cdot r_{s^g}^3 + p_{s^p} \cdot r_{s^p}^3) \quad (145)$$

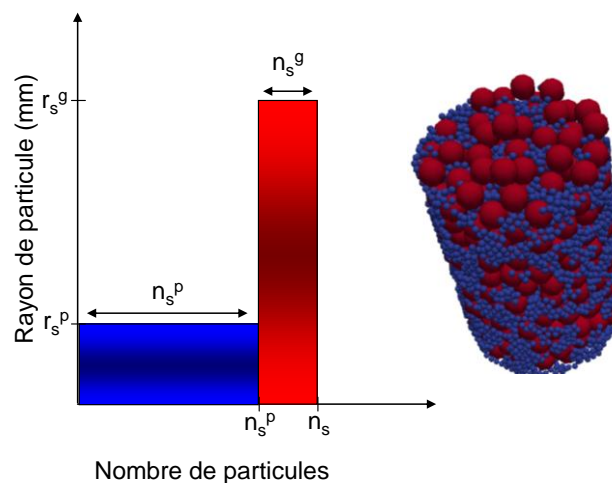


Figure 167 – Echantillon polydispersé de 5679 sphères constitué de deux sous populations ( $S^g$  et  $S^p$ ) dans une cellule de taille MATRHYX

La répartition d'un ensemble de 5679 particules réalisé de cette manière dans une cellule de taille MATRHYX est présentée en Figure 167.

Quatre cas ont été simulés présentant une proportion croissante de particules de petite taille, simulant ainsi la compression d'une poudre de plus en plus fracturée (Figure 168). Chacun des cas traités correspond à un volume total de matière de même valeur.

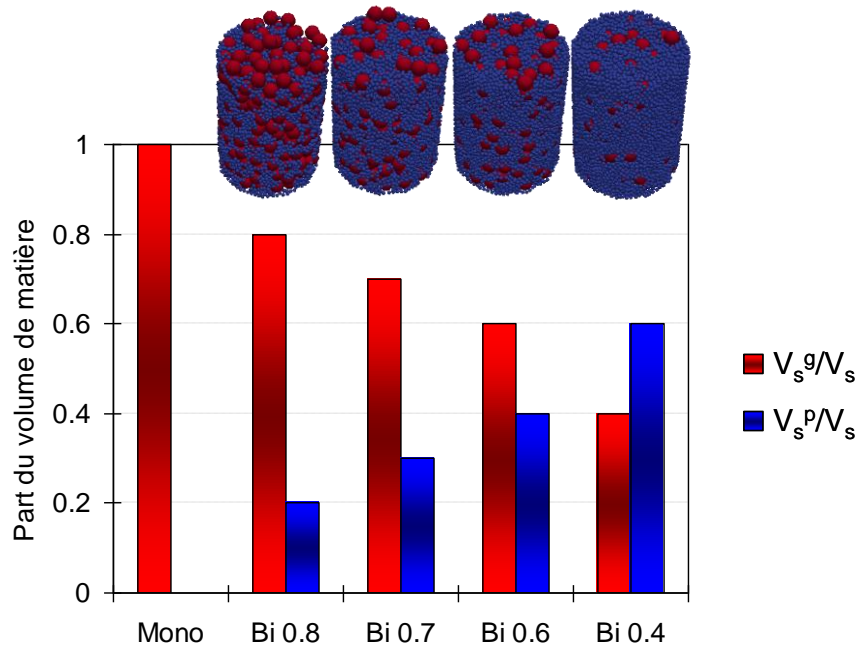


Figure 168 – Influence de la bidispersité : proportion de la somme du volume des éléments occupé par des les populations de grandes sphères ( $V_s^g/V_s$ ) et de petites sphères ( $V_s^p/V_s$ )

La proportion du volume matière des sphères occupé par les petites sphères dans les cas simulés passe progressivement de 0 pour le cas monodisperse à 0.6 pour le cas Bi 0.4 (Figure 168). Une évolution de la proportion des grosses particules en volume ( $V_s^g/V_s$ ), en nombre ( $n_s^g/n_s$ ) ainsi que du nombre total de particules  $n_s$  basé sur un échantillon monodisperse de 500 sphères est donnée en Tableau 16.

	<b>Mono</b>	<b>Bi 0.8</b>	<b>Bi 0.7</b>	<b>Bi 0.6</b>	<b>Bi 0.4</b>
$V_s^g/V_s$	1	0.8	0.7	0.6	0.4
$n_s^g/n_s$	1	0.071	0.042	0.028	0.012
$n_s$	500	5679	8268	10857	16036

Tableau 16 – Influence de la bidispersité : proportion du volume  $V_s^g$  et de la quantité  $n_s^g$  des éléments de grandes tailles par rapport à l'ensemble des éléments ( $V_s$  et  $n_s$ ) et nombre de sphères total  $n_s$  basé sur une population initiale de 500 sphères monodisperses

Si 40% du volume des particules est remplacé par des particules plus petites, le nombre de particules est multiplié par 20 environ. Le souhait d'étudier l'influence de la réduction de la taille des grains par l'introduction d'une bidispersité amène ainsi à une augmentation considérable du nombre de particules à intégrer aux modèles numériques.

### c) Formes et dimensions des particules constituant les populations d'agrégats

L'objectif principal associé à la mise en œuvre d'agrégats dans les simulations numériques est de palier à l'écart de forme entre les particules sphériques et les grains de poudre réelle fortement polyédraux. La calibration des paramètres de contact d'une population de sphères, qu'elle soit monodisperse ou polydisperse, peut potentiellement permettre de reproduire une variation de contrainte en fonction de l'évolution de la déformation à l'échelle de l'empilement, mais ne permet pas de retrouver une même densité relative initiale après pluviation. Cet écart en densité relative, qui implique un écart sur les dimensions globales de l'échantillon numérique, est directement lié à la forme des particules (forte valeur de densité relative pour les empilements de sphères). Afin d'essayer de retrouver – à valeur  $V_{Mat}$  fixée – les caractéristiques géométriques de l'empilement expérimental, nous avons utilisé des éléments constitués de 5 particules monodisperses agrégées de manière rigide (Tableau 17).


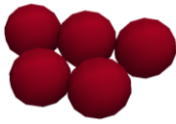


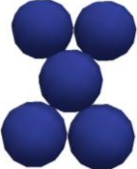
Sigle	Mono	W	$\Delta$	ж	X
Forme élément					
$r_s$ (mm)	0.695	0.407	0.407	0.407	0.407

Tableau 17 – Principales caractéristiques géométriques des éléments agrégats incluant les rayons basé sur une population monodisperse de rayon 0.695 mm

Chaque élément est constitué d'un assemblage rigide de particules sphériques nommé agrégat. Quatre types d'agrégats de 5 sphères ont été comparés. Dans chaque cas, les sphères sont de même rayon déterminé de telle sorte que la somme des volumes des sphères constituant les éléments discrets agrégés soit la même que pour les éléments sphériques présentés auparavant (cf. Chapitre 6§ 0) c'est-à-dire un volume matière similaire aux échantillons expérimentaux.

Avant la pluviation, les agrégats sont générées avec une orientation aléatoire de telle sorte que les sphères qui constituent chacun des éléments discrets soit en contact ponctuel avec ses voisins. Les variations entre les différentes morphologies d'agrégats simulés résident dans les modes d'assemblage géométrique des sphères. Pour deux des cas il s'agit d'un assemblage plan formant dans un cas un W et dans l'autre un X. Les deux autres cas constituent des assemblages 3D. Dans le cas  $\Delta$  il s'agit d'un triangle sur lequel sont ajoutées une particule de chaque côté formant un double tétraèdre.

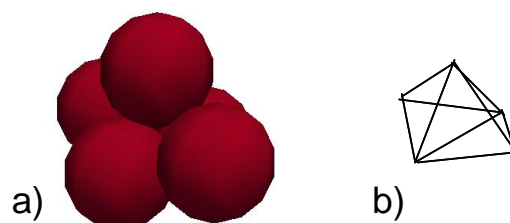


Figure 169 – Représentation de l'élément  $\Delta$  (a) et de la position des centres de cet élément (b)

Dans le dernier cas (ж), quatre sphères viennent se positionner aléatoirement autour d'une sphère centrale.

### 3. Modélisation de la compression en matrice de l'hydrure pour les différentes populations de particules

#### 3.1. Compression en matrice d'une population monodisperse

L'étude de la représentativité du comportement mécanique de la population de particules en compression en matrice a été menée en Annexe (cf. Annexe E). Les valeurs de paramètres issus de cette recherche sont regroupées dans le Tableau 18.

	$M_E$ (MPa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}$ s)	$\rho$ ( $10^{-9}$ t/mm <sup>3</sup> )	$r_s$ (mm)
<b>Mono</b>	53	0.3	0.84	0.84	748.6	<b>611</b>	0.695

Tableau 18 – Principaux paramètres de la population représentative monodisperse

Les raideurs de contact sont calculées à l'aide du module élastique  $M_E$  pour la raideur normale, ainsi que par le coefficient  $\lambda_T$  reliant la raideur normale et la raideur tangentielle de contact. L'influence du coefficient  $\lambda_T$  n'a pas été étudiée. Les coefficients de frottement sphère/outil  $\mu_{s/o}$  et sphère/sphère  $\mu_{s/s}$  ont été choisis identiques et de valeurs assez élevées pour compenser certes partiellement l'écart de forme entre les particules simulées (sphères) et les grains de poudre réelle (polyèdres). Les autres paramètres utiles à la simulation sont le pas de temps  $\Delta t$ , le rayon des éléments monodisperses  $r_s$ , et  $\rho$  la masse volumique augmentée d'un facteur 100 par rapport au matériau réel. L'influence de la variation de la masse volumique sur l'écoulement des particules est un point important vérifié lors de la simulation du cas quasistatique en disque tournant (cf. Chapitre 6 § 4.1).

Les résultats de simulation MED de la compression avec les paramètres en Tableau 18 sont comparés en Figure 170 à l'essai MATRHYX (cf. Chapitre 4 §1.2).

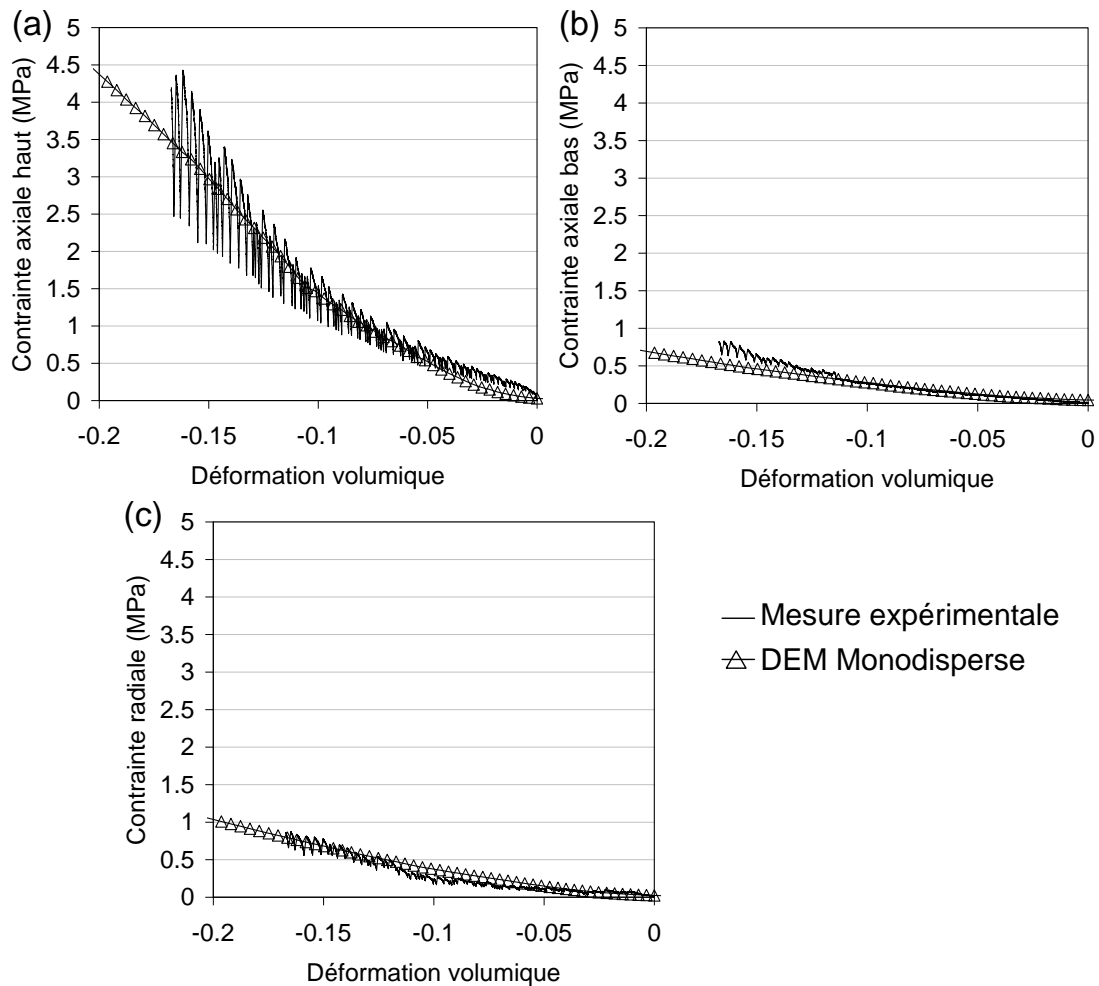


Figure 170 – Compression en matrice mesurée et simulée par une population monodisperse d'éléments discrets : évolutions comparées des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a), sur le poinçon inférieur (b), ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c)

Les paramètres choisis pour le cas des sphères monodisperses permettent une bonne concordance de l'évolution des contraintes simulées et mesurées en fonction de la déformation volumique de l'empilement (Figure 170). Il est néanmoins à noter que l'empilement est initialement bien plus dense dans le cas numérique (fraction volumique : 0.47) que dans le cas expérimental (fraction volumique : 0.38). Ceci est dû à l'écart de forme entre les particules sphériques et les grains réels polyédraux [Cleary2010] [DeLarrard1999] [Wouterse2008].

Le module élastique appliqué aux particules simulées est donc artificiellement très faible pour permettre malgré tout une même déformation volumique pour une même variation de contrainte. Mais il est probable que la plus forte valeur de densité relative de l'échantillon simulé réduise les capacités de celui-ci à se réarranger comparativement aux empilements réels étudiés lors des campagnes expérimentales (cf. Chapitre 3 et Chapitre 4).

### 3.2. Influence de la bidispersité sur la compression en matrice

Les valeurs des paramètres de la loi de contact identifiées pour la population représentative monodisperse (Tableau 18) sont appliquées à des échantillons bidisperses afin d'évaluer par comparaison les seuls effets d'une variation de la granulométrie sur le comportement mécanique lors d'une compression en matrice.

Les principaux paramètres caractéristiques des simulations présentées dans ce paragraphe sont synthétisés dans le Tableau 19.

	$M_E$ (MPa)	$\mu_{s/s}$ et $\mu_{s/o}$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta t$ (10 <sup>-5</sup> s)	$r_s^g$ (mm)	$r_s^p$ (mm)	$V_{\Sigma s}$ (mm <sup>3</sup> )	$V_{\Sigma s}^g/V_{\Sigma s}$	$V_{\Sigma s}^p/V_{\Sigma s}$	$n_s^g$	$n_s^p$
<b>Mono</b>	53	0.84	611	7.48	0.695	-	703.76	1	0	500	0
<b>Bi 0.8</b>	53	0.84	611	1.99	0.695	0.185	703.76	0.8	0.2	400	5278
<b>Bi 0.7</b>	53	0.84	611	1.99	0.695	0.185	703.76	0.7	0.3	350	7918
<b>Bi 0.6</b>	53	0.84	611	1.99	0.695	0.185	703.76	0.6	0.4	300	10557
<b>Bi 0.4</b>	53	0.84	611	1.99	0.695	0.185	703.76	0.4	0.6	200	15835

Tableau 19 – Principaux paramètres des populations bidisperses comparées à la population représentative monodisperse

Le mode de construction des populations bidisperses consiste en une substitution progressive des grandes sphères de rayon  $r_s^g$  par de petites sphères de rayon  $r_s^p$ . Dans ce cadre, le nombre total de particules  $n_s$  est ensuite déterminé afin de conserver constant le volume de la somme des sphères  $V_{\Sigma s}$  dont la valeur est fixée par l'essai expérimental de compression en matrice. Ce mode de construction faisant évoluer progressivement les fractions volumiques de chacune des deux tailles de sphère constitue ainsi une toute première approche pour aborder le thème des variations de comportement mécanique impliquées par l'existence d'une population polydisperse ou par le phénomène de décrépitation (cf. Chapitre 6 §2.2.b).

La substitution des grosses particules par des particules de plus petites tailles influe dans un premier temps, lors de la construction de l'échantillon numérique, sur la hauteur de l'empilement initial après pluviation (Figure 171).

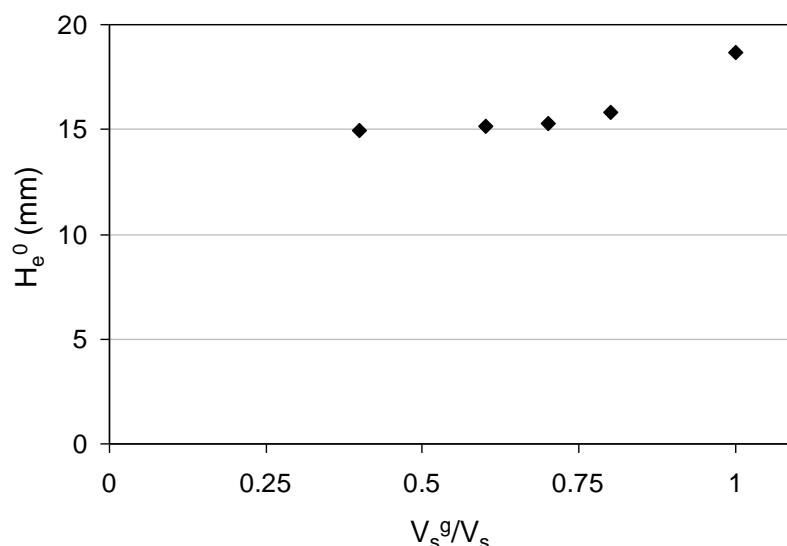


Figure 171 – Influence du rapport  $V_s^g/V_s$  sur la hauteur de l'empilement initial après pluviation

Lorsque la proportion du volume occupé par des particules de grande taille diminue, la hauteur de l'empilement après pluviation décroît significativement jusqu'à un ratio  $V_s^g/V_s$  d'environ 0.5 (Figure 171). Pour des valeurs  $V_s^g/V_s$  inférieures 0.5, la hauteur initiale de l'empilement semble ainsi constante vis-à-vis de cette fraction volumique.

Les empilements sont ensuite comprimés verticalement par le piston supérieur similairement au cas des sphères, les effets des variations de population sur le comportement mécanique pouvant être alors analysés (Figure 172).

Les temps de calculs sont fortement impactés par le cas simulé. Dans le cas Bi 0.4 par exemple, le plus contraignant, il a fallu plus de 6 jours avec 8 processeurs.

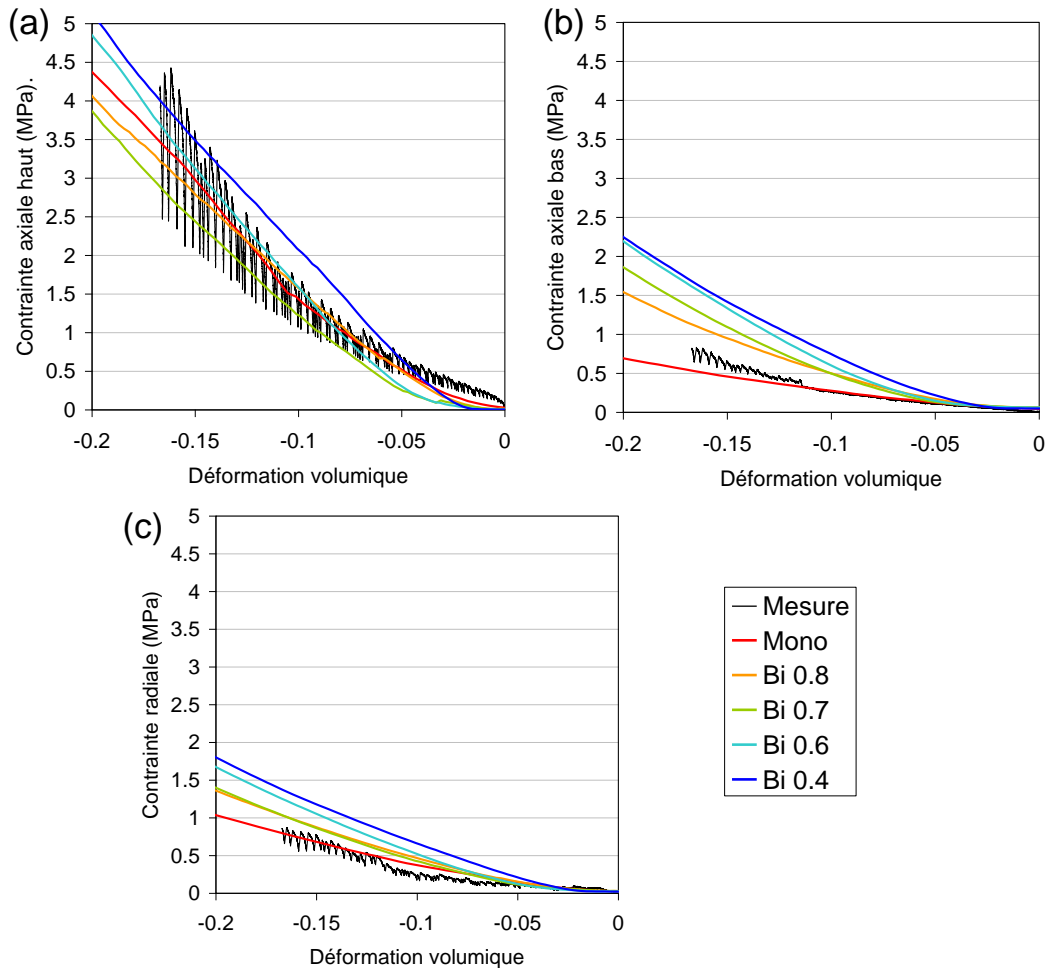


Figure 172 – Influence des différentes populations bidisperses : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c)

L'influence des différentes populations est assez significative (variation d'un facteur de l'ordre de 2) concernant les valeurs de contraintes axiales sur le poinçon inférieur (Figure 172 – b) et les contraintes radiales (Figure 172 – c). A déformation volumique fixée, plus la proportion de particules de petite taille augmente, plus les valeurs de contraintes sur le poinçon inférieur et sur la matrice sont élevées.

Concernant les évolutions de contrainte associées au poinçon supérieur, la dépendance à la population est plus faible (Figure 172 – a). Malgré une densité relative initiale plus élevée, la bidispersité semble permettre, comparativement au cas monodisperse, un réarrangement à de plus faible contrainte que le cas monodisperse pour une déformation volumique comprise entre -0.05 et 0. Il convient aussi de rappeler que la raideur de contact normal  $k_n$  des petites sphères est réduite d'un facteur de l'ordre de 3.75 par rapport aux grandes sphères, la valeur  $M_E$  étant constante pour l'ensemble des simulations.



Suite aux premiers stades de la compression, les évolutions de contrainte axiale sur le piston supérieur croissent de manière plus rapide que le cas monodisperse. Ceci est particulièrement sensible pour des ratios  $V_s^g/V_s < 0.6$ , notamment le cas Bi-04. Finalement, la valeur maximale de la contrainte du cas monodisperse atteinte pour une déformation volumique de -0.2 se trouve encadrée par les valeurs de contraintes maximales respectives aux quatre populations bidisperses.

Globalement, il faut retenir que la substitution des grosses particules par des particules de plus petite taille, par exemple lors de la fragmentation de gros grains, génère des empilements plus compacts et plus difficilement compressibles car de densités relatives plus élevées. Ce constat issu de l'analyse des résultats de simulation soutient l'hypothèse selon laquelle la fragmentation progressive des grains par décrépitation pourrait faciliter une densification progressive de la poudre accompagnée d'une augmentation des contraintes sur les parois liées au cyclage (cf. Chapitre 1 §3.2.a).

### **3.3. Détermination des paramètres d'une population représentative d'agrégats monodisperses en compression en matrice**

L'objectif premier de la mise en œuvre d'agrégats au sein des modèles numériques éléments discrets consiste à palier à l'écart de forme des particules sphériques vis-à-vis des formes observées pour les grains de la poudre réelle. L'influence de ce facteur de forme des particules étant supposée significative en termes de résultats de simulation, une démarche d'identification des paramètres ayant pour référence les courbes expérimentales a été reproduite.

Ainsi, les paramètres à déterminer pour la population représentative d'agrégats sont, comme pour la population monodisperse représentative (cf. Annexe E), la masse volumique  $\rho$  des particules, le module élastique  $M_E$  ainsi que les coefficients de frottement sphère/sphère  $\mu_{s/s}$  et sphère/outil  $\mu_{s/o}$ . A l'identification de ces valeurs numériques des paramètres matériaux s'ajoute le choix de formes d'agrégats et de rapports de taille afin de décrire des populations de particule.

Partant des résultats issus de la population monodisperse et afin de réduire les temps de calcul, la masse volumique  $\rho$  des particules agrégats a été artificiellement fixée à  $6110 \text{ g/cm}^3$  pour réduire les durées des simulations.

Considérant des formes d'agrégat plus réalistes, une valeur plausible de 0.3 a été choisie pour le coefficient de frottement sphère/sphère  $\mu_{s/s}$  et le coefficient de frottement sphère/outil  $\mu_{s/o}$ .

Les principaux paramètres restant à déterminer sont donc le module élastique  $M_E$  et la forme des agrégats de la population représentative.

#### **a) Influence de la forme des particules en compression en matrice de plusieurs populations monodisperses d'agrégats**

Les premières simulations de la compression en matrice des différentes formes d'agrégats ont été réalisées avec la valeur du module élastique  $M_E$  déterminée pour la population monodisperse, ceci afin que les effets des variations de forme des particules restent dans un premier temps le principal aspect considéré. Les principales caractéristiques des cas simulés sont résumées dans le Tableau 20.


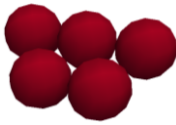


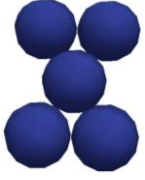
Sigle	Mono	W	$\Delta$	ж	X
Forme élément					
$\mu_{s/s}$ et $\mu_{s/o}$	0.84	0.3	0.3	0.3	0.3
$M_E$ (MPa)	53	53	53	53	53
$r_s$ (mm)	0.695	0.407	0.407	0.407	0.407

Tableau 20 – Influence de la forme des particules : principales propriétés des cas simulés

Les agrégats comportent systématiquement cinq sphères, le volume d'un agrégat composé de cinq sphères de rayon 0.407 est égal au volume d'une sphère de rayon 0.695. Les seules variations entre les cas simulés avec agrégats et la population monodisperse représentative se résument donc la forme des particules et aux valeurs des coefficients de frottement (Tableau 20).

Les valeurs de densité relative initiale simulées après pluviation sont comparées à celle de la poudre réelle lors de l'essai (Figure 173).

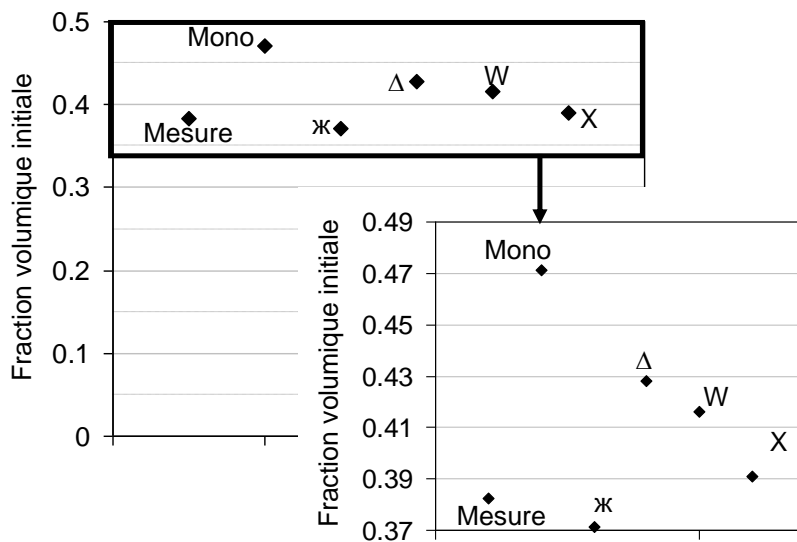
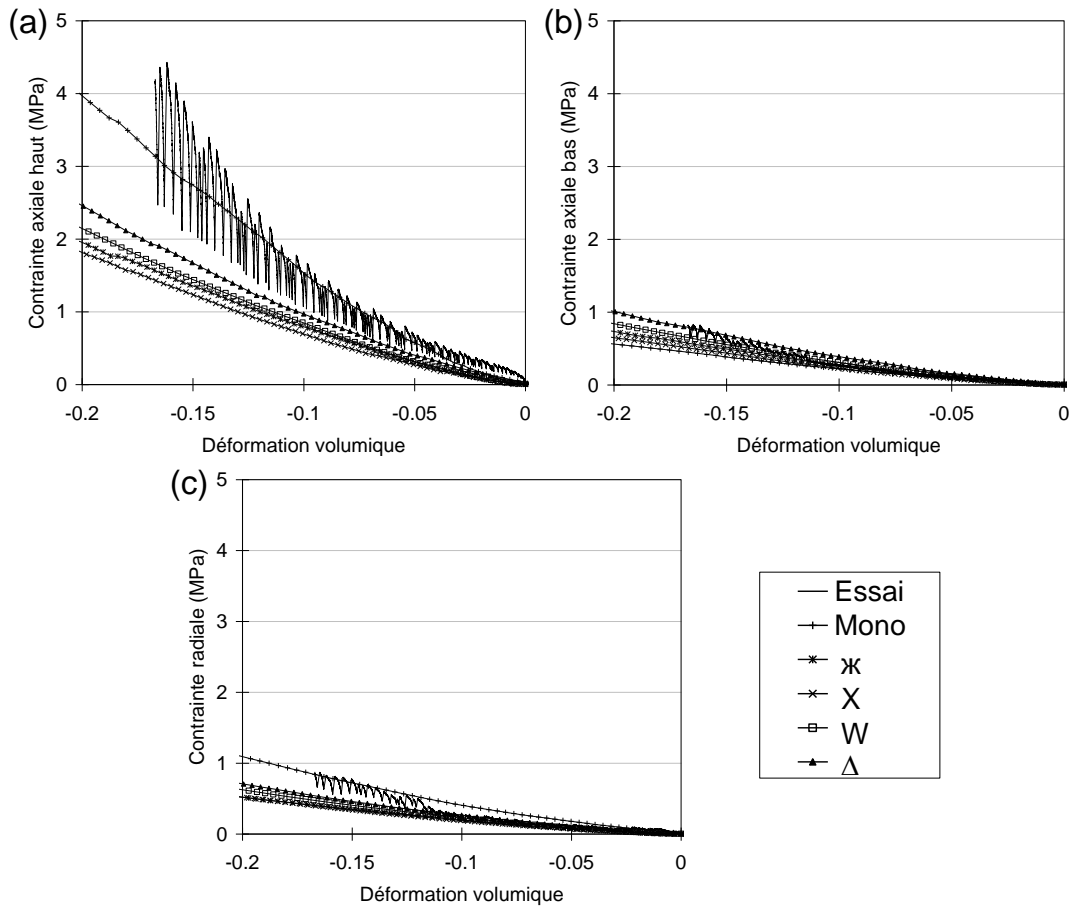


Figure 173 – Influence de la forme des particules : densité volumique des empilements dans la matrice après pluviation pour les différentes géométries d'agrégats comparativement à la mesure expérimentale et à la simulation par des sphères monodisperses

Au regard des densités initiales après pluviation (moyenne de 2 tirages) (Figure 173), il apparaît clairement que la forme des particules influe sur la part volumique de l'empilement occupée par la matière, principalement par rapport au cas monodisperse. L'adoption de particules agrégées permet de se rapprocher significativement de la densité initiale de remplissage lors des essais MATRHYX. Parmi les différentes formes testées, les éléments discrets de forme X et ж permettent de se rapprocher au mieux en termes de densité relative des conditions initiales expérimentales.

Les évolutions de contrainte simulées fonction de la déformation volumique ont aussi été comparées aux courbes expérimentales et aux résultats numériques de la population représentative monodisperse (Figure 174).



**Figure 174 – Influence de la forme des particules : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c) pour les différentes formes d'agrégats comparativement au cas monodisperse et à la mesure expérimentale**

Les contraintes axiales simulées sur le poinçon inférieur pour les populations d'agrégats sont comprises entre le résultat de la simulation monodisperse et de la mesure expérimentale (Figure 174 b). Les contraintes axiales sur le poinçon supérieur (Figure 174 a) et les contraintes radiales sur la matrice (Figure 174 c) sont quant à elle divisées par deux par rapport à la simulation monodisperse car l'assemblage est moins dense et donc le réseau de force aussi.

### **b) Adaptation du module élastique pour la compression en matrice de plusieurs populations monodisperses d'agrégats**

Les évolutions de contrainte sur le poinçon supérieur et sur la matrice en conservant le module élastique de la population monodisperse représentative étant inférieure aux mesures expérimentales, il a été choisi de doubler la valeur de ce module ( $M_E = 105$  MPa).

Les densités volumiques après pluviation des différents agrégats sont comparées à celle obtenue pour la population représentative monodisperse et à la densité de remplissage expérimentale de la poudre (Figure 175).

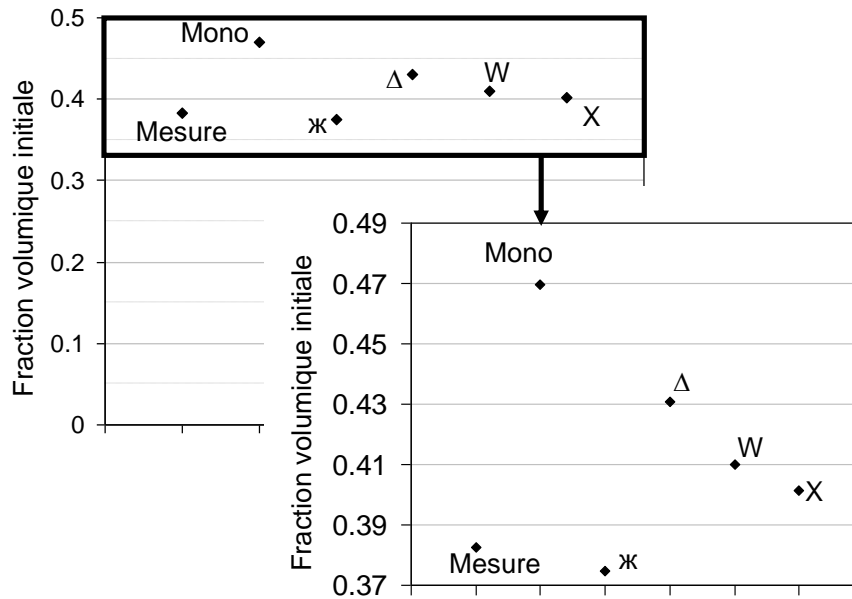


Figure 175 – Adaptation du module élastique des agrégats à 105 MPa : densité volumique des empilements dans la matrice après pluviage pour les différentes géométries d'agrégats comparativement à la mesure expérimentale et à la simulation par des sphères monodisperses

Les densités initiales après pluviage obtenues avec une valeur  $M_E$  égale à 105 MPa (Figure 175) sont légèrement différentes de celles obtenues précédemment avec une valeur de 53 MPa (Figure 173). Cependant cette variation ne peut pas être attribuée uniquement à l'écart entre les paramètres  $M_E$  car l'orientation aléatoire des éléments générés et les changements d'orientation lors de la chute des particules peuvent aussi jouer un rôle important dans l'établissement de la densité initiale obtenue en fin de pluviage. Cette remarque est d'ailleurs valable dans un contexte expérimental si les légères variations de la densité de remplissage d'une poudre aux grains polyédraux sont considérées par remplissages répétés d'une matrice donnée avec une même masse de poudre. Parmi les différentes formes adoptées, les éléments ж, constitués de 4 sphères autour d'une sphère centrale permet de se rapprocher au mieux de la valeur de densité expérimentale de remplissage.

Suite à la modification de la valeur du module élastique  $M_E$ , les évolutions de contrainte en fonction de la déformation volumique sont présentées à la Figure 176.

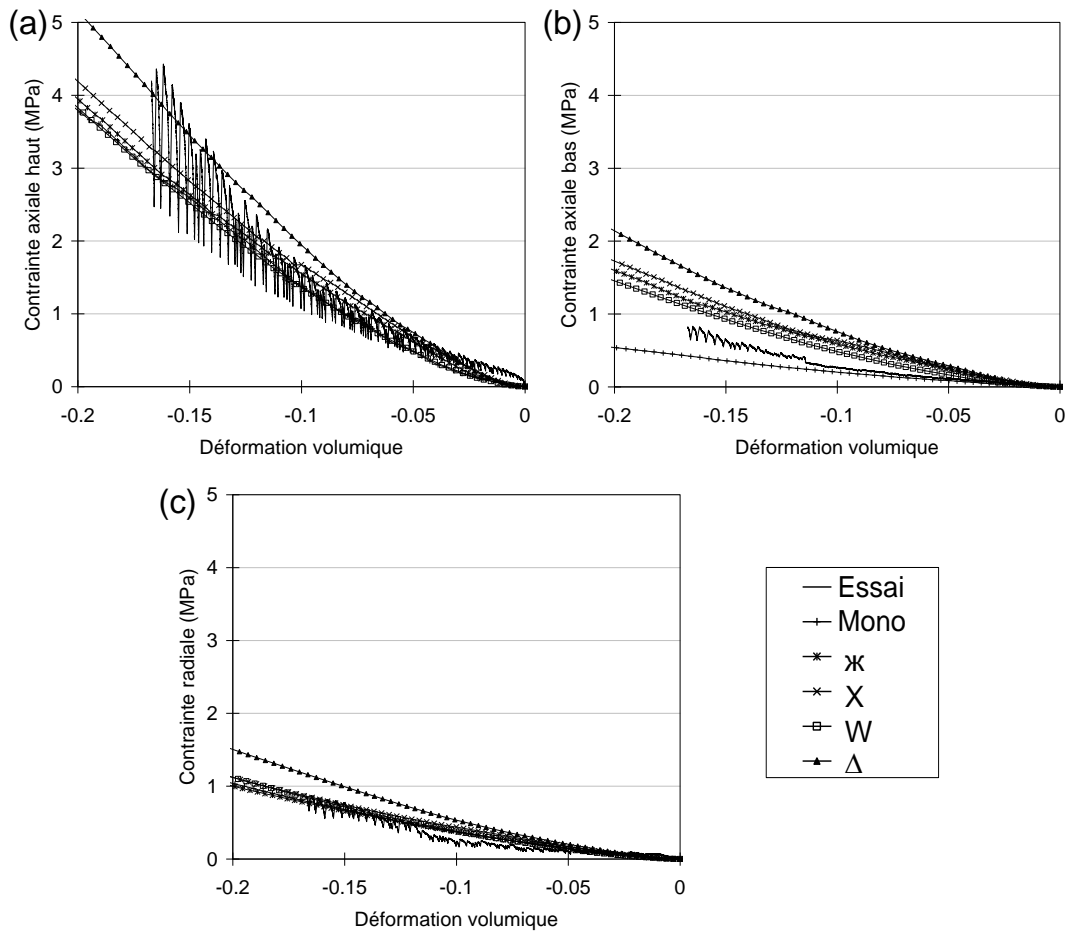


Figure 176 – Adaptation du module élastique des agrégats : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c) pour les différentes formes d'agrégats en comparaison au cas monodisperse et à la mesure expérimentale

Les contraintes axiales sur le poinçon supérieur (Figure 176 a) et radiales sur la matrice (Figure 176 c) sont superposées de manière satisfaites aux évolutions expérimentales excepté dans le cas de la forme  $\Delta$  pour laquelle les contraintes sont légèrement surestimées. Les évolutions simulées des contraintes axiales sur le poinçon inférieur sont globalement plus éloignée de la courbe expérimentale (Figure 176 b). Si l'évolution des contraintes sur le poinçon inférieur est naturellement plus faible dans le cas monodisperse (la valeur optimale de  $M_E$  étant de 53 MPa), elle est plus forte pour les différentes formes d'agrégats simulés. L'évolution la plus éloignée est celle du cas  $\Delta$  tandis que les plus proches sont les cas W et ж.

### c) Paramètres de la population représentative monodisperse d'agrégats

Les principaux paramètres de la population représentative monodisperse d'agrégats sont résumés dans le Tableau 21

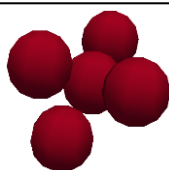
	Forme	$M_E$ (Mpa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/s}$ et $\mu_{s/o}$	$\rho$ ( $10^{-9}$ t/mm <sup>3</sup> )	$r_s$ (mm)
ж		105	0.3	0.3	611	0.407

Tableau 21 – Principaux paramètres de la population représentative monodisperse d'agrégats

Au vu de ces résultats, sur la densité initiale après pluviation et sur l'évolution des contraintes, il a été choisi pour la suite de l'étude numérique avec les agrégats de retenir principalement la forme  $\kappa$  et d'adopter un module élastique  $M_E$  de 105 MPa.

#### 4. Etude de l'écoulement en disque tournant des différentes populations d'éléments simulées en comparaison avec la mesure en disque tournant

Similairement aux essais expérimentaux DHYSCO (cf. Chapitre 4), les différentes populations numériques de particules déterminées précédemment ont été simulées dans un disque tournant.

Le disque tournant simulé n'est en réalité pas un cylindre réel mais un décagone de dimensions voisines de DHYSCO (cf. Chapitre 2 § 2.2), soit un diamètre de 50 mm et une hauteur de 18 mm.

Suite à la pluviation des particules numériques, le disque tournant est mis en rotation suivant une vitesse égale aux conditions expérimentales, soit 0.3 t/min. Dans chacun des cas simulés, 5 tours ont été réalisés. L'analyse des résultats ne porte pas sur le premier tour qui constitue la mise en place de l'échantillon numérique suite aux pluviations.

##### 4.1. Ecoulement quasistatique en disque tournant d'une population de particules sphériques monodisperses

La masse de matériau utilisée dans le protocole des essais DHYSCO étant environ 10 fois plus importante que pour l'essai MATRHYX, des échantillons numériques de 5000 sphères monodisperses ont été mis en œuvre par les modèles numériques éléments discrets dédiés au cas du disque tournant..

L'influence du coefficient de frottement sphère/sphère  $\mu_{s/s}$  sur l'écoulement en disque tournant a été testée pour trois cas de simulation avec une masse volumique de 6.11 g/cm<sup>3</sup> correspondant à une valeur réaliste pour les grains réels de poudre (Tableau 22)

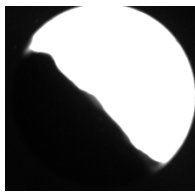
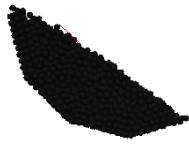
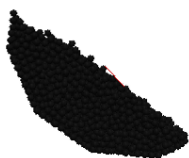

	Mesure	$\mu_{s/s}$ 0.84	$\mu_{s/s}$ 1.48	$\mu_{s/s}$ 2.0
Profil				
$\rho$ (10 <sup>-9</sup> t/mm <sup>3</sup> )	-	6.11	6.11	6.11
$\mu_{s/o}$	-	0.84	0.84	0.84
$\mu_{s/s}$	-	0.84	1.48	2.0
Avalanche	60.00 ± 0.48°	47.72 ± 0.85°	48.39 ± 0.58°	48.43 ± 0.31°
Repos	53.80 ± 0.65°	45.17 ± 0.22°	46.05 ± 0.48°	45.91 ± 0.13°

Tableau 22 – Influence du frottement sphère/sphère sur les angles d'avalanche et de repos lors de l'écoulement en disque tournant de particules sphériques monodisperses

Les valeurs testées du coefficient de frottement sphère/sphère ne semblent pas avoir d'influence significative sur les angles d'avalanche et de repos en disque tournant au regard du comportement simulé de l'échantillon numérique (Tableau 22). Les forts écarts entre les valeurs d'angles des

simulations et de la mesure ne semblent pas pouvoir être réduits. Les différences de forme entre les sphères de la population numérique et les grains polyédraux de la poudre réelle justifient à priori ces écarts.

Les valeurs de frottement définies précédemment pour la population monodisperse représentative (Tableau 18) sont maintenues pour les cas suivants. L'influence de l'augmentation artificielle de la valeur de la masse volumique réalisée pour réduire les durées des simulations (cf. Chapitre 6 § 5) a été aussi analysée pour le cas de l'écoulement quasistatique en disque tournant (Tableau 23).

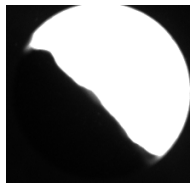
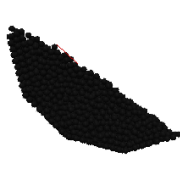
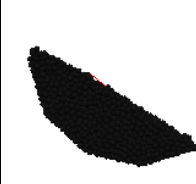
	Mesure	$\rho$ 6.11	$\rho$ 611
<b>Profil</b>			
$\rho$ ( $10^{-9}$ t/mm <sup>3</sup> )	-	6.11	611
$\mu_{s/o}$	-	0.84	0.84
$\mu_{s/s}$	-	0.84	0.84
<b>Avalanche</b>	$60.00 \pm 0.48^\circ$	$47.72 \pm 0.85^\circ$	$46.26 \pm 0.88^\circ$
<b>Repos</b>	$53.80 \pm 0.65^\circ$	$45.17 \pm 0.22^\circ$	$40.72 \pm 0.41^\circ$

Tableau 23 – Influence de la masse volumique sur les angles d'avalanche et de repos lors de l'écoulement en disque tournant de particules sphériques monodisperses

L'augmentation de la masse volumique influe visiblement sur l'écoulement quasistatique simulé en disque tournant (Tableau 23). Ainsi, pour une augmentation d'un facteur 100 de la masse volumique, l'angle d'avalanche est réduit d'environ  $1.5^\circ$ , l'angle de repos de  $4.5^\circ$  environ. Toute chose étant égale par ailleurs, l'augmentation artificielle de la masse volumique réduit logiquement les valeurs des angles obtenus par simulation. Ceci augmente encore les écarts entre les valeurs simulées et mesurées.

Malgré ce constat, une valeur de masse volumique de  $611 \text{ g/cm}^3$  a été maintenue comme paramètre d'entrée des modèles numériques. La première raison de ce choix est que les écarts entre les angles mesurés et simulés sont a priori principalement dus aux différences de formes entre les particules réelles et numériques. D'autre part, l'accélération des calculs a paru nécessaire par anticipation sur les perfectionnements prévus sur les modèles numériques, notamment sur les tailles des échantillons numériques (cf. Chapitre 6 §4.2 et §5.1), les tailles des particules (cf. Chapitre 6 §4.2) et les formes des particules (cf. Chapitre 6 §4.3 et §5.2).

## 4.2. Influence de la bidispersité sur l'écoulement quasistatique en disque tournant de particules sphériques

Expérimentalement, l'évolution granulométrique de l'hydrure liée à la décrépitation a pu être reliée à une variation de l'écoulement en disque tournant (cf. Chapitre 4 §2.3). Par ailleurs, la poudre réelle est polydisperse quel que soit le stade de décrépitation considéré. Dans ce contexte, il est intéressant d'étudier si la substitution progressive des particules de grandes tailles d'un échantillon de 5000 sphères initialement monodisperse par des particules de plus petite taille permet de simuler des tendances similaires (Tableau 24). Comme il est d'usage dans ces travaux, cette substitution est réalisée à volume total matière constant.


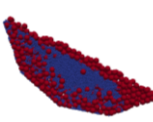
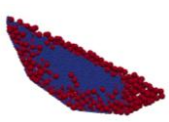
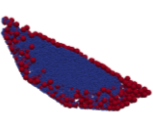
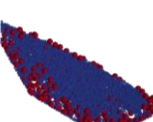
	Mono	Bi 0.8	Bi 0.7	Bi 0.6	Bi 0.4
Profil					
$\rho$ ( $10^{-9}$ t/mm <sup>3</sup> )	611	611	611	611	611
$\mu_{s/o}$ et $\mu_{s/s}$	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84
$n_s$	5000	56 790	82 680	108 570	160 360
Avalanche	46.26 ± 0.88°	41.53 ± 0.59°	41.97 ± 0.58°	41.73 ± 0.66°	40.25 ± 0.44°
Repos	40.72 ± 0.41°	35.44 ± 0.62°	36.90 ± 0.63°	36.27 ± 0.38°	36.76 ± 0.56°

Tableau 24 – Influence de la substitution partielle des sphères par de éléments de plus petite taille sur l'écoulement en disque tournant : principales caractéristiques et résultat

Contrairement aux éléments d'intuition exposés en introduction de ce paragraphe, l'augmentation progressive de la proportion de particules de plus petite taille n'entraîne pas un accroissement des angles d'avalanche et de repos obtenus par simulation mais plutôt une diminution des valeurs de ceux-ci (Tableau 24). Par ailleurs, il n'y a pas d'évolution significative des prédictions numériques entre les cas bidisperses Bi 0.8 à Bi 0.4. La raison semble être due à l'évolution de la répartition des particules grosses et petites par ségrégation. En effet, les particules de petites tailles se dirigent progressivement vers le centre de l'empilement entourées par un flux, une circulation, de particules de grande taille. Les avalanches observées alors correspondent à l'écoulement en surface des grosses particules sur un lit de petites particules (Figure 177).

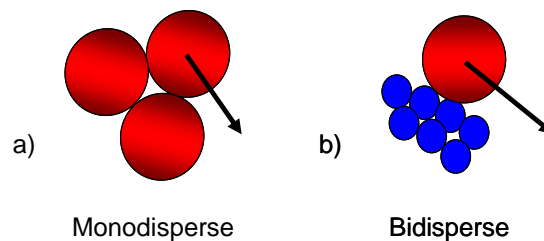


Figure 177 – Représentation schématique de l'écoulement d'une particule en disque tournant dans les cas monodisperse (a) et bidisperse (b)

La Figure 177 permet de comprendre qualitativement que l'enchevêtrement entre les particules est moins fort dans le cas bidisperse car les grosses particules roulent sur les petites. Ainsi, même si les paramètres matériaux relatifs aux contacts étaient les mêmes, les dimensions des particules vont jouer un rôle de premier ordre, comparativement au cas monodisperse, dans la réduction des angles d'avalanche et de repos. La cause de l'avalanche étant similairement le roulement des grosses particules sur les petites pour tous les cas bidisperses, ceci explique à la fois le fort écart entre le cas monodisperse et les quatre cas bidisperses mais aussi les faibles différences observées entre les quatre cas bidisperses (Tableau 24).

Ces échantillons numériques bidisperses conduisent ainsi à des résultats peu représentatifs de la réalité expérimentale (cf. Chapitre 4 §2.3) car les variations simulées des angles d'avalanche et de repos sont inversées par rapport aux mesures. Afin de mieux la reproduire, des perfectionnements sur les caractéristiques géométriques des particules semblent s'imposer soit en insérant des populations de sphères de taille intermédiaire soit en introduisant des éléments de forme plus complexes comme les agrégats.



### 4.3. Ecoulement quasistatique en disque tournant d'agrégats monodisperses

L'écoulement simulé d'un échantillon numérique monodisperse d'agrégats dans les conditions de l'essai DHYSCO a été comparé au cas des sphères monodisperse et à la mesure expérimentale réalisée sur le lot de poudre initial (Tableau 25).

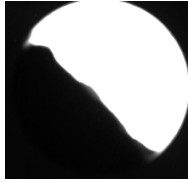
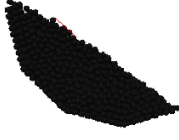

	Mesure	Mono	Agrégats ж
Profil			
$\rho$ ( $10^{-9}$ t/mm <sup>3</sup> )	-	611	611
$\mu_{s/o}$ et $\mu_{s/s}$	-	0.84	0.3
$M_E$ (MPa)	-	53	105
Avalanche	$60.00 \pm 0.48^\circ$	$46.26 \pm 0.88^\circ$	$61.40 \pm 0.86^\circ$
Repos	$53.80 \pm 0.65^\circ$	$40.72 \pm 0.41^\circ$	$54.95 \pm 0.88^\circ$

Tableau 25 – Ecoulement d'agrégats en disque tournant : principaux paramètres et angles d'avalanche et de repos résultants

Les valeurs d'angles d'avalanche et de repos simulées avec les agrégats de forme ж sont très proches des valeurs expérimentales (Tableau 25). L'adoption de particules rigides agrégées de forme ж a donc permis la validation d'un échantillon d'éléments discrets au comportement mécanique beaucoup plus représentatif du lot initial de poudre (cf. Chapitre 4 §1.3), ceci pour le cas de l'essai en disque tournant et le cas de l'essai de compression en matrice.

## 5. Etude du gonflement cyclique de particules dans une cellule cylindrique

Ce paragraphe entame l'analyse de la reproduction des phénomènes et mesures réalisés dans les conditions de l'essai COMEDHY. Les modèles numériques éléments discrets associés aux conditions COMEDHY tiennent compte des conclusions liées aux précédents résultats en termes d'échantillons numériques et de paramètres de la loi de contact. Par ailleurs, il convient d'intégrer un nouveau mécanisme à ces modèles purement mécaniques de sorte à reproduire le phénomène de gonflement-dégonflement de chaque grain de poudre lors des cycles hydruration-déshydruration.

### 5.1. Etude du gonflement de la population monodisperse représentative dans une cellule cylindrique

#### a) Paramètres de gonflement et conditions de cyclage

La description de la variation de volume des particules prend un caractère purement géométrique, ainsi le gonflement des grains n'est pas construit sur la base d'équations relevant de la description de la cinétique physico-chimique des interactions entre l'hydrure et l'hydrogène. Suivant la méthode adoptée, le caractère endothermique et exothermique des réactions n'est pas non plus décrit (cf. Chapitre 1 §2.2).

Ceci a eu pour conséquence positive de pouvoir adopter des temps de cycle de gonflement-dégonflement nettement plus courts que les temps de cycles expérimentaux réellement appliqués lors des campagnes expérimentales COMEDHY (cf. Chapitre 3). Ainsi, dans ce contexte, les temps de cycles adoptés au sein des modèles numériques éléments discrets ont pour seules spécificités de devoir maintenir un caractère quasi-statique aux simulations tout en permettant des ajustements afin d'aboutir à des durées de simulation les plus réduites possibles.

Par ailleurs, il a été supposé que toutes les particules de l'échantillon numérique subissaient simultanément un mode de variation de volume unique. Cette supposition se base sur l'hypothèse que la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans l'empilement est beaucoup plus importante que la cinétique d'hydruration. Ainsi, l'ensemble des simulations de gonflement-dégonflement cyclique a été réalisé en considérant un pas de variation de volume constant au gonflement comme au dégonflement, afin de simuler à vitesse de variation de volume  $dV_s/dt$  constant les variations de volume des particules liées à l'hydruration et la déshydruration (146).

$$V_s^i = V_s^{i+1} + \delta \cdot (dV_s/dt) \cdot \Delta t \begin{cases} \text{hydruration: } \delta = 1 \\ \text{déshydruration: } \delta = -1 \end{cases} \quad (146)$$

Pour conserver le caractère quasi-statique des simulations tout en conservant des temps de calcul raisonnables, la quantité  $dV_s/dt$  a été choisie comme la vitesse nécessaire pour faire varier de 20% le volume de chaque particule en 15 s. Le taux de variation de volume est donc fonction du volume initial  $V_0$  de chaque élément (147). Si la taille des particules est initialement différente, la vitesse de variation de volume sera différente. C'est le pourcentage de variation de volume de chaque élément qui est identique.

$$(dV_s/dt) = 0.013 \cdot V_s^0 \text{ mm}^3 / \text{s} \quad (147)$$

Les variations de volume ont été définies à partir des conditions de cyclage lent dans COMEDHY (cf. Chapitre 3 §1.1), c'est-à-dire que le volume des sphères était initialement de  $V_s^0$ , puis a oscillé entre un volume  $V_s^H$  et un volume  $V_s^U$  correspondant respectivement aux états hydruré et déshydrurés et tel que  $V_s^H > V_s^U > V_s^0$  (Figure 178).

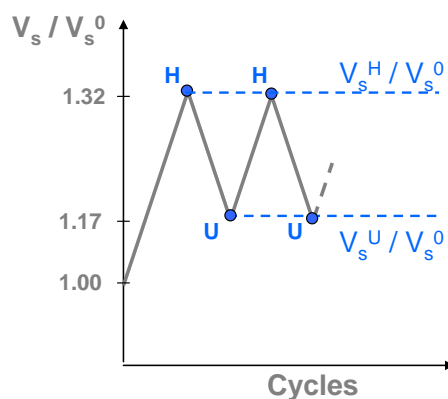


Figure 178 – Représentation schématique des variations de volume  $V_s / V_s^0$  des sphères au cours des cycles de gonflement et dégonflement simulés en élément discret

Conformément aux conditions de cyclage lent sur COMEDHY (cf. Chapitre 3 §1.1) et à la loi de gonflement définie pour le matériau (cf. Chapitre 2 §1.5), le ratio entre  $V_s^H / V_s^0$  vaut 1.32 alors que celui  $V_s^U / V_s^0$  vaut 1.17.

Aux conditions de variation de volume de chaque particule s'ajoute l'application d'une contrainte axiale constante de 0.02 MPa sur la surface supérieure de l'échantillon numérique (poinçon supérieur). Cette valeur de contrainte axiale correspond approximativement au cyclage lent de l'essai COMEDHY configuré avec un ressort de 1.67 N/mm. Les particules agrégats, dont les principaux paramètres, sont soumises à la gravité ( $9.81 \text{ m/s}^2$ ).

Dans chacun des cas simulés (Tableau 26), les paramètres géométriques (rayon des sphères) et matériau (élasticité, frottement, masse volumique) correspondant à la population représentative monodisperse ont été utilisés (Tableau 18).

Sur la base des paramètres (taille de particules, élasticité, ...) définis en Tableau 21, six modèles numériques ont été construits. Chacun de ces modèles numériques se distingue par la mise en œuvre d'un échantillon numérique particulier (Tableau 26).







Cas	500R5	500R7	1000R7	1000R10	2000R10	10000R23
Empilement initial						
$R_M$	5	7	7	10	10	23
$n_s$	500	500	1000	1000	2000	10000
$H_e^0$	18.45	9.50	18.05	9.06	17.35	16.11
$H_e^0/R_M$	3.69	1.36	2.58	0.91	1.74	0.70

Tableau 26 – Principaux paramètres des différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses

Le nombre d'éléments et le rayon de la cellule cylindrique sont progressivement augmentés en partant d'un cas correspondant à l'échantillon de MATRHYX (Tableau 18 – 500R5) jusqu'à des dimensions correspondant à l'échantillon COMEDHY (Tableau 18 – 10000R23). Les volumes réels de matériau mis en œuvre lors des essais MATRHYX et COMEDHY ont donc été reproduits respectivement pour les échantillons 500R5 et 10000R23.

## b) Evolution du volume de l'empilement

Similairement au cas expérimental, le volume de l'empilement évolue au cours des étapes successives de gonflement et dégonflement des particules. La comparaison des différents cas simulés (Tableau 26) peut permettre de discerner une éventuelle influence du nombre d'éléments, du rayon de la cellule ou du rapport entre la hauteur initiale de l'échantillon  $H_e^0$  et le rayon de la matrice  $R_M$ . Etant donné que le volume total occupé par l'empilement  $V_e$  est différent selon l'échantillon numérique considéré, un rapport  $V_e/V_e^0$  est introduit pour mener l'analyse des variations de volume. Cette évolution correspond à la variation du volume de l'empilement  $V_e$  par rapport au volume initial  $V_0^e$  après pluviation (Figure 179).

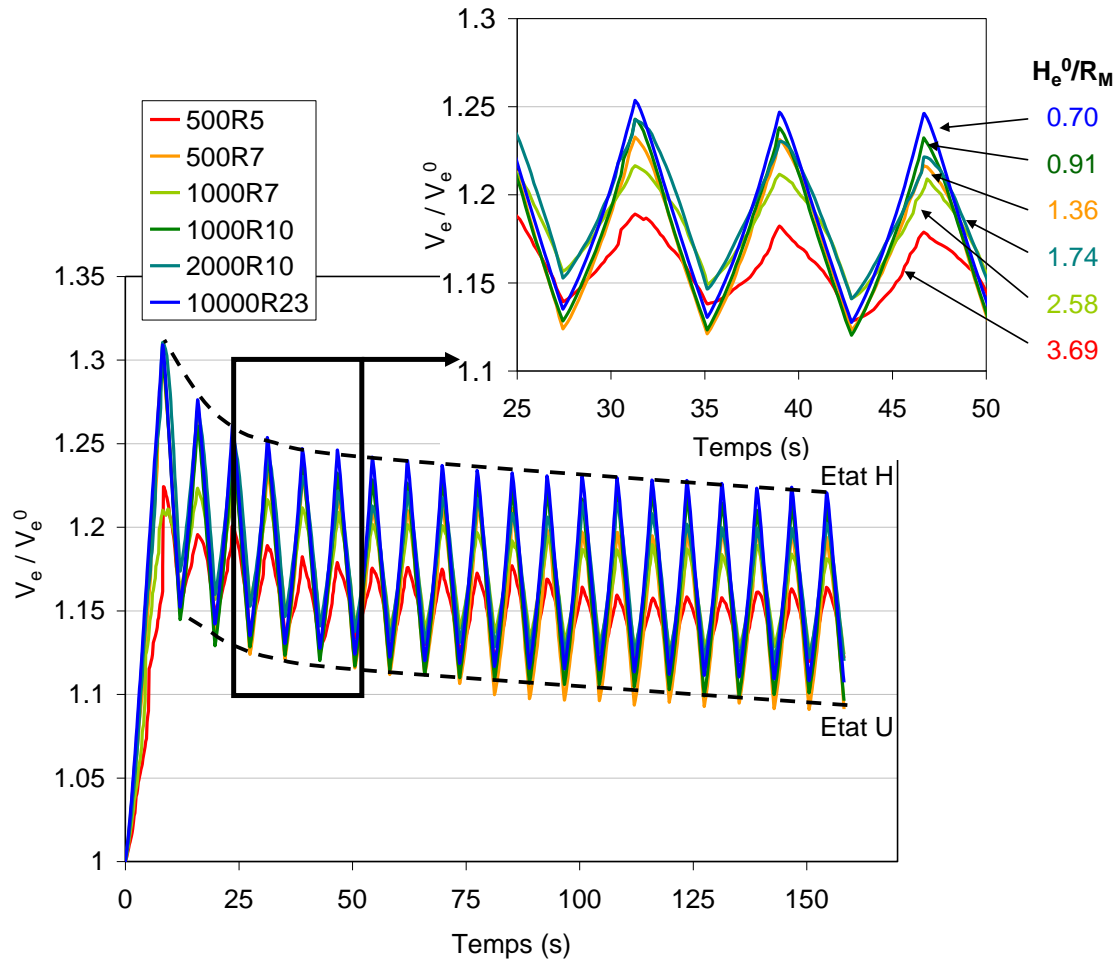


Figure 179 – Evolution du ratio  $V_e/V_e^0$  au cours du cyclage pour les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses

En termes de tendance globale, les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses (Figure 179) présentent tous une diminution progressive, au cours des cycles, du volume de l'empilement. Cette tendance est apparente aussi bien pour la courbe enveloppe passant par les pics de l'état U ou la courbe enveloppe passant par les pics de l'état H (Figure 178). En cela, la phénoménologie rejoint celle observée expérimentalement sur COMEDHY (cf. Chapitre 3).

Parallèlement, les différents cas simulés se distinguent par l'amplitude des variations de volume au cours de chaque cycle de gonflement/dégonflement (voir agrandissement en Figure 179). Cette dépendance ne semble pas directement liée au nombre  $n_s$  de particules ni au rayon  $R_M$  de la matrice mais plutôt au ratio entre la hauteur initiale de l'empilement après pluviage  $H_e^0$  et le rayon de la matrice  $R_M$ . Ainsi, plus ce ratio est important, plus l'amplitude de variation de volume est faible au sens de la quantité  $V_e/V_e^0$ .

Cette dépendance des amplitudes de variation de volume pour un cycle donné au facteur d'élongement  $H_e/R_M$  est vraisemblablement liée à une contribution variable du frottement de la poudre sur la paroi de la cellule lors du gonflement. Pour analyser cette dépendance, les résultats de simulation ont été traités de sorte à extraire la contrainte due au frottement suivant une direction verticale des particules en contact avec la cellule (Figure 180).

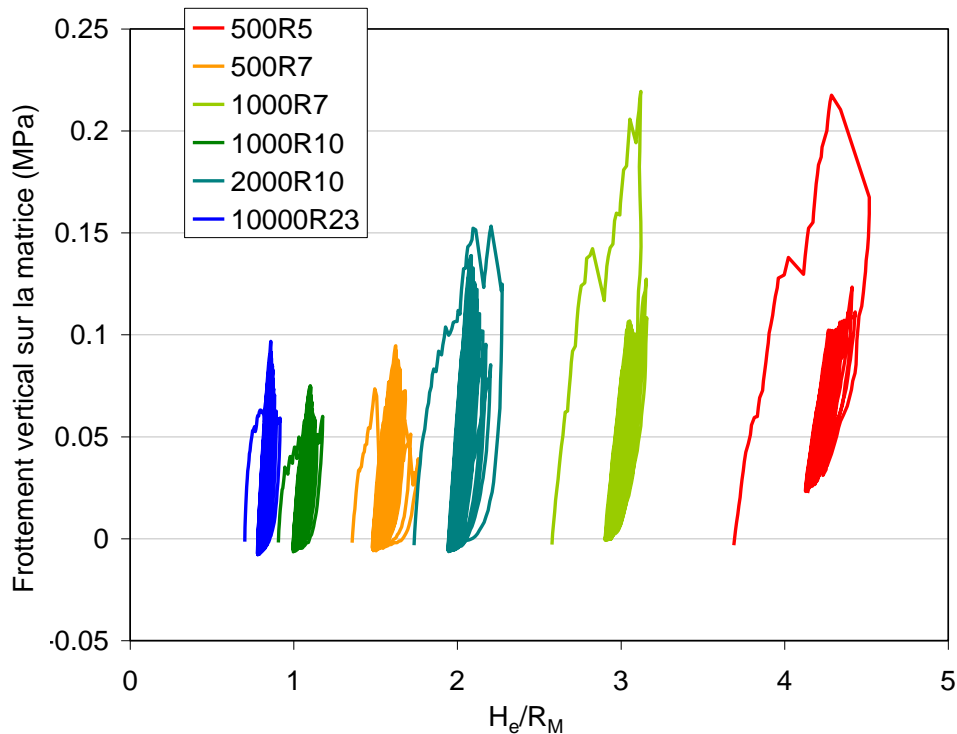


Figure 180 – Influence du ratio  $H_e/R_M$  sur la résultante verticale de l'effort moyen dû au frottement sur la surface interne de la matrice au cours du cyclage pour les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses

L'augmentation du ratio  $H_e/R_M$  entraîne une hausse de la proportion des particules en contact frottant avec la paroi de la cellule (Figure 180) pour  $H_e/R_M > 1.5$ . L'effort induit par le frottement entraîne une augmentation de la résistance de l'empilement aux variations de volume de celui-ci au sein de la cellule. En effet, étant donné la géométrie de la cellule et similairement aux conditions expérimentales dans COMEDHY (cf. Chapitre 3), les variations de volume ne peuvent se produire que verticalement dans la partie supérieure de la cellule.

### c) Evolution des contraintes radiales au cours de la simulation du cyclage d'une population de sphères monodisperse

L'impact du rapport d'élancement  $H_e^0/R_M$  a été observé précédemment sur la contrainte de frottement (Figure 180). Dans le cadre d'une étude destinée à la prédiction du comportement de l'hydrure et à la conception de réservoirs, il est indispensable d'étudier aussi l'impact du rapport d'élancement sur l'effort radial exercé par les particules lors de l'hydruration simulée (Figure 181).

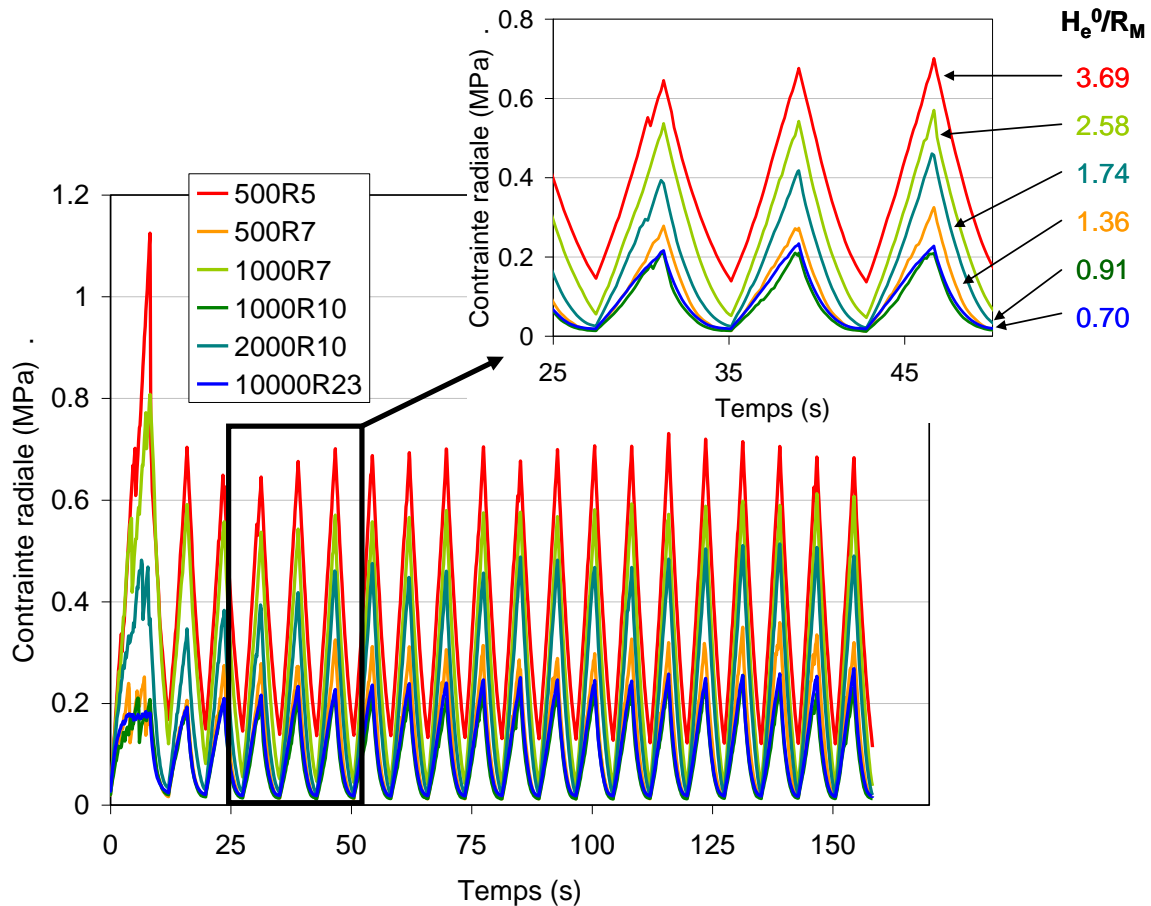
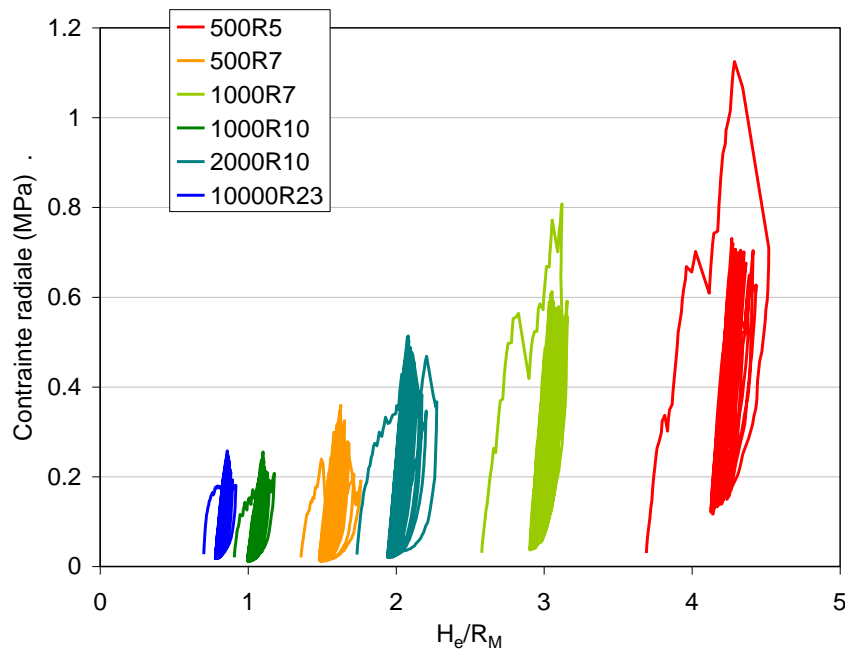


Figure 181 – Evolution de la contrainte radiale moyennée au cours du cyclage pour les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses

Dans chaque cas simulé, l'évolution des contraintes est similaire pour tous les cycles à l'exception du premier cycle. Pour celui-ci, la contrainte est supérieure à la contrainte des autres cycles pour un ratio  $H_e^0/R_M > 1.75$  alors qu'elle est voisine de la contrainte des cycles suivants pour  $H_e^0/R_M < 1.75$ . Il est d'autre part remarquable qu'en dessous d'un rapport  $H_e^0/R_M$  de 1, l'évolution des contraintes radiales ne semble plus dépendre du rapport  $H_e^0/R_M$ .

De même que pour les variations de hauteur et de porosité, la contrainte radiale est fortement influencée par le ratio  $H_e/R_M$  (Figure 181 et Figure 182).



**Figure 182 – Influence du ratio  $H_e/R_M$  sur la contrainte radiale moyennée sur la cellule cylindrique due au gonflement des particules au cours du cyclage pour les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses**

L'augmentation du ratio  $H_e/R_M$  dans des configurations élancées induit donc une hausse des contraintes radiales dues au gonflement des particules lors de l'hydruration simulée. Cette augmentation semble liée au fait que l'augmentation de la surface de contact entre les sphères et la paroi de la cellule provoque une augmentation de la surface et donc de la résistance au gonflement radial et vertical (frottement) de l'empilement de poudre. Les grains gonflent donc au détriment de la porosité et exerce alors un effort plus important sur les parois de la cellule cylindrique.

Ainsi donc, d'après ces résultats de simulation, l'élancement des empilements de particules influe sur les contraintes exercées radialement par le gonflement de l'hydrure, peut-être plus que le pourcentage d'espace de libre dilatation. L'augmentation de l'élancement et conséquemment des frottements provoque un accroissement des contraintes radiales moyenne. Mais les frottements influencent aussi la répartition verticale des contraintes radiales, c'est ce que nous montre la Figure 183.

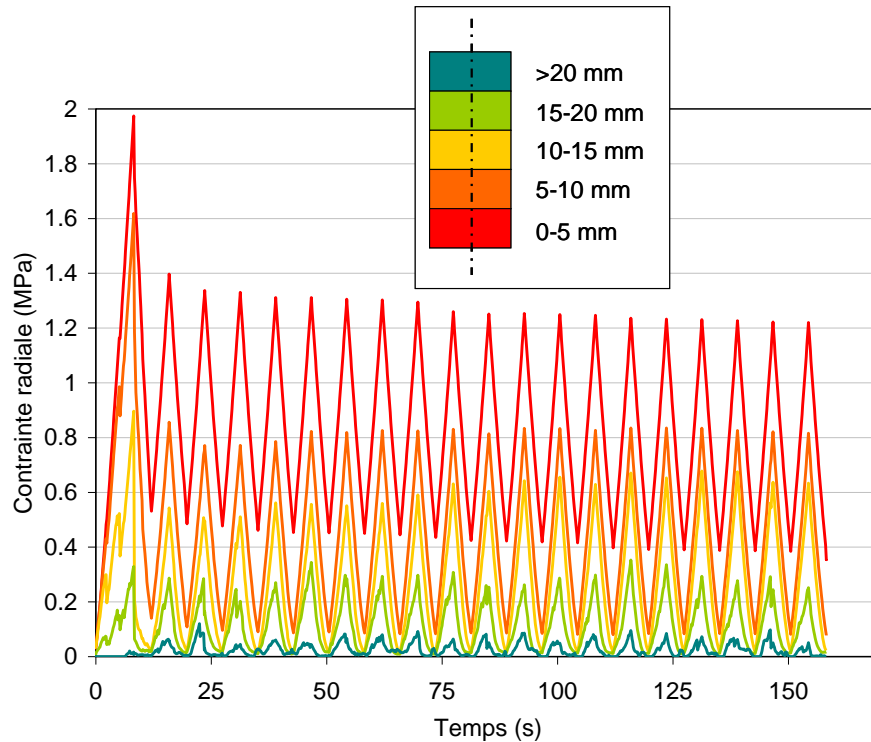


Figure 183 – Répartition de la contrainte radiale sur la cellule suivant la hauteur dans le cas simulé 500R5 de gonflement cyclique de sphères monodisperses

La discrétisation suivant la hauteur de la répartition des contraintes radiales exercées par les particules en gonflement cyclique permet de mettre en évidence une variation de celles-ci suivant la hauteur (Figure 183). Comme énoncé dans la bibliographie lors de mesures expérimentales (cf. Chapitre 1 §3.2), les contraintes sont plus importantes dans le fond de la cellule et décroissent pour des positions verticales plus élevées. Il y a donc une localisation des contraintes dans le fond du réservoir. Il est donc important de renforcer les parois dans le fond des cellules.

Il est de plus remarquable de constater ici que les contraintes ne redescendent plus à 0 dans le fond du conteneur (ce qui correspond aussi à certains résultats expérimentaux de la littérature visibles dans le Chapitre 1 §3.2)

#### **d) Evolution de la porosité au cours de la simulation du cyclage d'une population de sphères monodisperse**

Lors des simulations, la variation du volume de chaque sphère est toujours la même au cours des cycles. Autrement dit, les volumes  $V_s^U$  et  $V_s^H$  propres à chaque particule ne changent pas d'un cycle à l'autre. Ainsi les variations simulées du volume total occupé par l'empilement sont obligatoirement liées à une évolution cyclique de la porosité (Figure 184).



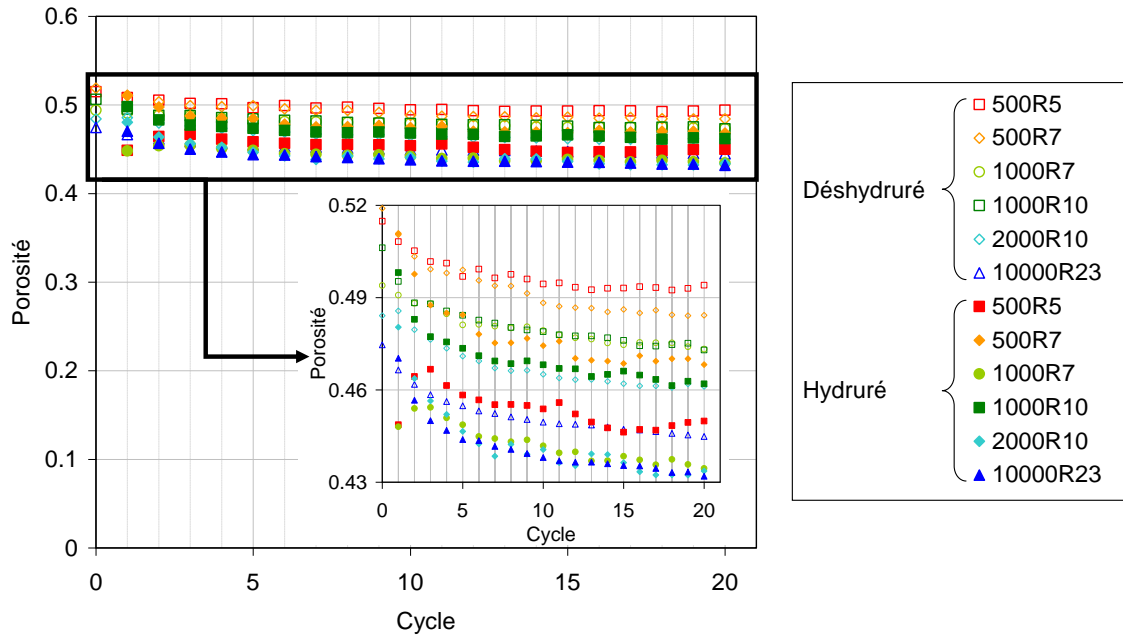


Figure 184 – Evolution de la porosité au cours du cyclage pour les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses

Lors du cyclage simulé, la porosité du lit de particules dans la cellule cylindrique est plus élevée dans le cas déshydruré que dans le cas hydruré (Figure 184). Il y a donc une diminution de la porosité lors de l'expansion simultanée des volumes de chaque particule et une augmentation de la porosité lors du mouvement inverse (Figure 185).

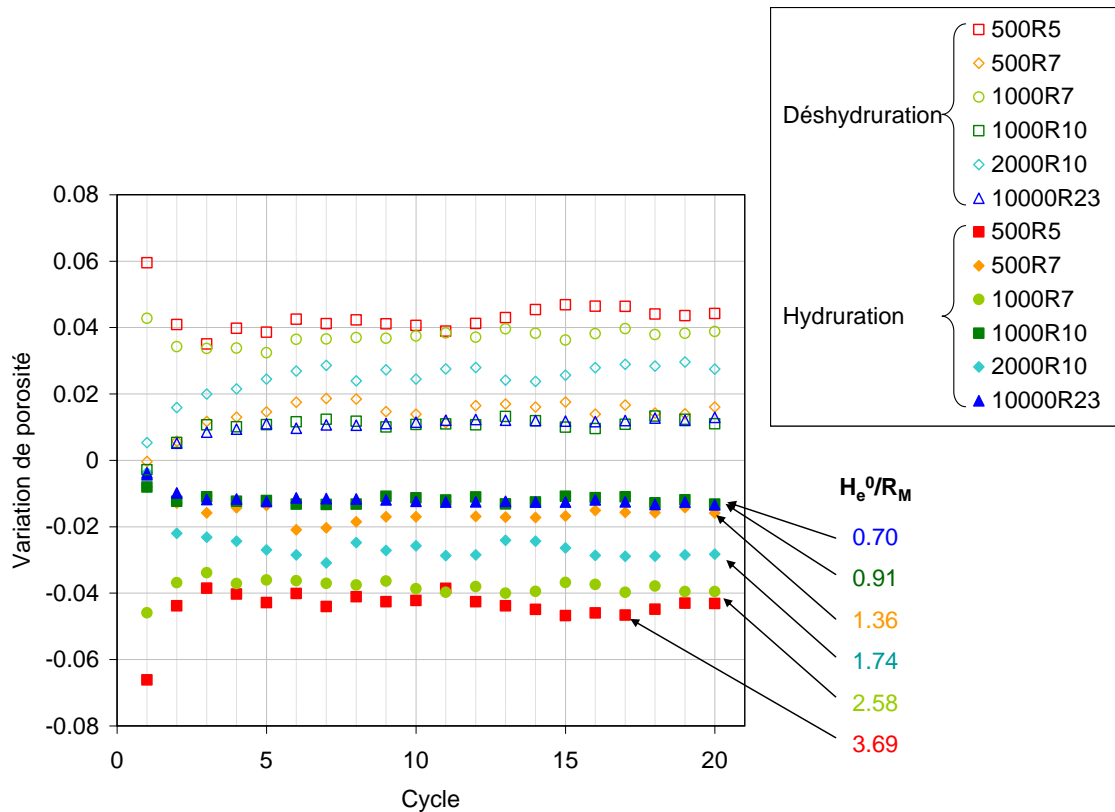


Figure 185 – Evolution de la variation de porosité au cours du cyclage pour les différents cas simulés de gonflement cyclique de sphères monodisperses

Ces résultats sur les variations de porosité prédites par les simulations (Figure 185) viennent confirmer certaines conclusions de la campagne expérimentale menée avec le dispositif COMEDHY. En particulier, elles confirment une augmentation de la porosité à l'hydruration et respectivement une diminution de la porosité à la déshydruration pour chacun des cycles.

La variation de porosité semble être influencée par le rapport  $H_e^0/R_M$  entre la hauteur de l'empilement initial et le rayon de la matrice tout comme la contrainte et l'amplitude de variation de volume. Un ratio  $H_e^0/R_M$  important entraîne une augmentation des efforts liés au frottement (Figure 180), une diminution de l'amplitude des variations de volume (Figure 179) et une augmentation de l'amplitude des variations de porosité (Figure 185). Ce résultat montre que l'augmentation du frottement sur les parois et la diminution de la variation de volume de l'empilement, oblige les particules à s'épandre vers l'intérieur de l'empilement au dépend de la porosité. Ceci est confirmé par le fait que pour un ratio  $H_e^0/R_M < 1$  la variation de porosité dans l'empilement est similaire d'un cas à l'autre.

Il semble difficile de comparer l'évolution de la porosité, étant donné le fort écart entre la porosité associée à des échantillons numériques composés de sphères et celle obtenue suite au dépouillement des mesures avec la poudre réelle. Par contre, la comparaison de la variation de porosité peut être menée avec plus de lisibilité (Figure 186).

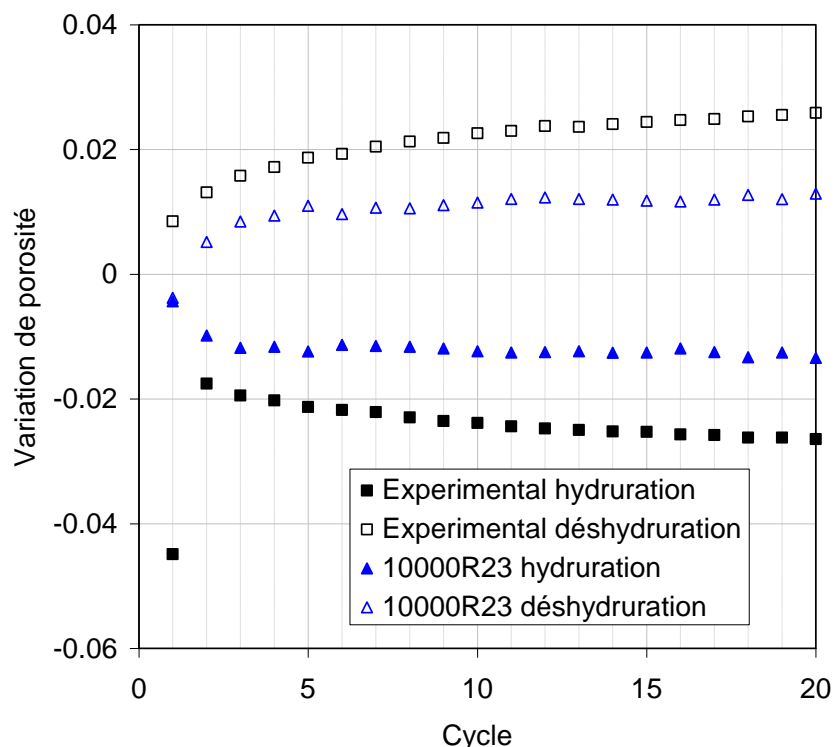


Figure 186 – Evolution comparée de la variation de porosité entre l'essai expérimental en cyclage lent avec ressort de raideur 1.67 N/mm et la simulation du gonflement cyclique de sphères monodisperses 10000R23

En Figure 186 sont comparés l'évolution du cas simulé 10000R23, correspondant aux dimensions COMEDHY avec les mesures extraites des premiers cycles de l'essai en cyclage lent avec un ressort de faible raideur (cf. Chapitre §1.5). Globalement, la variation de porosité dans le cas des sphères est environ deux fois plus faible que pour les essais expérimentaux. La variation de volume (Figure 179) est par contre assez proche de celle imposée (Figure 178). Ainsi donc, dans le cas de la simulation, la variation de volume des grains conduit plus à une variation de volume de l'empilement qu'à une variation de porosité. Ceci peut être dû au fait qu'à cause de la forme sphérique des éléments,

l'échantillon simulé a initialement déjà une très faible porosité, ce qui empêche une réduction plus importante au cours des cycles. Mais la forme sphérique des particules facilite aussi l'écoulement des particules (Tableau 23) ce qui peut permettre d'expliquer que la variation de volume de l'empilement numérique soit plus importante et donc sa variation de porosité plus faible.

### **e) Bilan**

Les simulations avec les sphères monodisperses permettent de reproduire certaines phénoménologies observées expérimentalement comme un tassement progressif du volume total occupé par le lit de poudre au cours du cyclage et l'augmentation, respectivement la diminution, de la porosité à l'hydruration, respectivement la déshydruration.

Ces prédictions numériques cohérentes avec les tendances majeures identifiées lors des campagnes de mesure (cf. Chapitre 3) permettent de démontrer qualitativement l'influence de certains paramètres. En particulier, le rapport d'élanement  $H_e/R_M$  s'avère être un élément clef qui influe sur l'évolution de la variation de volume de l'empilement et de la porosité ainsi que sur l'intensité des contraintes et leur répartition verticale. Il semble néanmoins qu'en dessous d'un rapport d'élanement  $H_e/R_M$  de 1 il n'y ait plus d'influence sur l'évolution de la variation de porosité (Figure 185), des contraintes de frottement (Figure 180) ainsi que des contraintes radiales (Figure 181 et Figure 182).

Ces simulations ne permettent cependant pas de reproduire l'accumulation progressive des contraintes et déformations liées au cyclage telles que rapportées dans la littérature (cf. Chapitre 1 §3.2.b). L'écart de hauteur d'empilement pour un même volume de matière est important. D'autre part, la variation de porosité simulée semble constante dès le cycle 5, alors qu'elle continue à évoluer dans COMEDHY (Figure 186). Il en est de même pour l'évolution des contraintes qui semble peu varier d'un cycle à l'autre (Figure 181). Ces écarts peuvent être liés à celui entre les empilements expérimentaux et simulés et/ou à la non prise en compte dans les simulations de la réduction de la taille des particules par décrépitation. Par contre la simulation permet de simuler une paroi réellement rigide, ce qui n'est pas le cas des mesures de contraintes réalisées dans la bibliographie.

## **5.2. Etude du gonflement d'une population d'agrégats dans une cellule cylindrique**

### **a) Variation de volume des agrégats**

Les conditions de cyclage pour le cas des agrégats sont les mêmes que pour le cas des sphères monodisperses (cf. Chapitre 6 §5.1.a). Il faut néanmoins introduire la variation de volume un peu différemment. En effet, la simple variation de volume des sphères ne suffit pas. Il faut aussi faire évoluer la distance entre les sphères de sorte à produire une homothétie à l'échelle de l'agrégat (Figure 187).

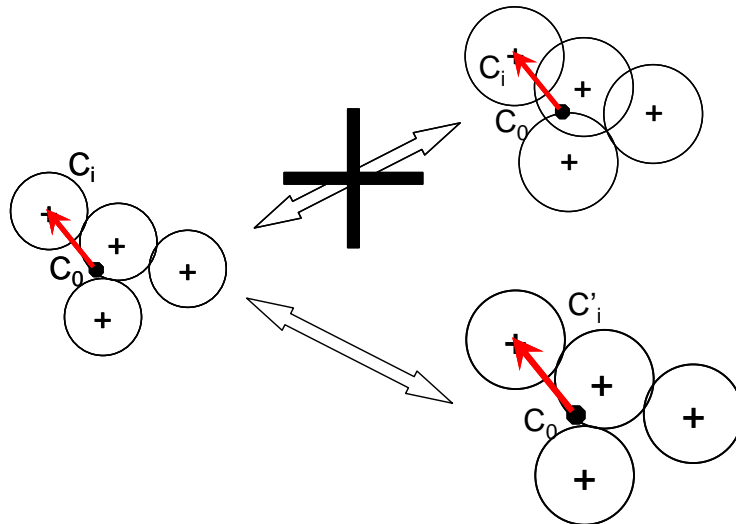


Figure 187 – Présentation schématique du principe de gonflement des agrégats

Lorsque le volume des particules est multiplié par un coefficient  $k_V$ , le rayon des sphères constituant l'agrégat est ainsi multiplié par un coefficient  $k_R$  tel que :

$$k_R = \sqrt[3]{k_V} \quad (148)$$

De même, la distance entre le centre de l'agrégat  $C_0$  et les centres des sphères  $C_i$  doit évoluer pour préserver la forme de l'agrégat :

$$\overrightarrow{C_0 C'_i} = k_R \cdot \overrightarrow{C_0 C_i} \quad (149)$$

La combinaison de l'augmentation du volume des sphères et du déplacement proportionnel de la distance entre les grains permet ainsi de réaliser un gonflement homothétique des agrégats permettant de préserver leur forme quelle que soit la variation de volume.

### b) Simulation d'un échantillon d'agrégats en cellule cylindrique

Il n'a pas été possible de réaliser des simulations sur un empilement correspondant à la taille de l'échantillon COMEDHY pour des questions de délais. Les simulations de gonflement cyclique dans le cas des sphères monodisperses ont montré l'importance du rapport  $H_e/R_M$  (par exemple en Figure 185). Un cas présentant un ratio  $H_e/R_M$  initial voisin du cas expérimental de cyclage lent avec un ressort de faible raideur a donc été choisi.

Il s'agit d'un échantillon de 1000 agrégats (composé chacun de 5 sphères) contenu dans une matrice de rayon  $R_M=10$  mm. Le ratio  $H_e/R_M$  initial est alors de 1.12 contre 1.33 pour le cas expérimental. L'évolution comparée des variations de porosité est assez similaire dans les deux cas (Figure 188).

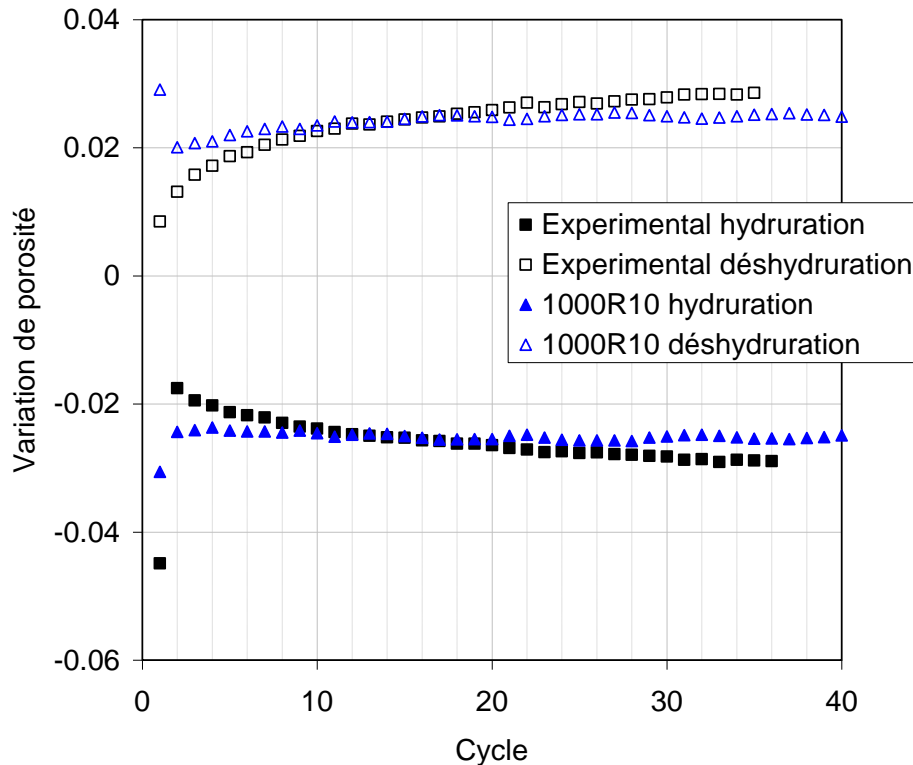


Figure 188 – Gonflement cyclique d'une population d'agrégats dans une cellule cylindrique : évolution comparée de la variation de porosité entre l'essai expérimental en cyclage lent avec ressort de raideur 1.67 N/mm et la simulation du gonflement cyclique d'agrégats 1000R10

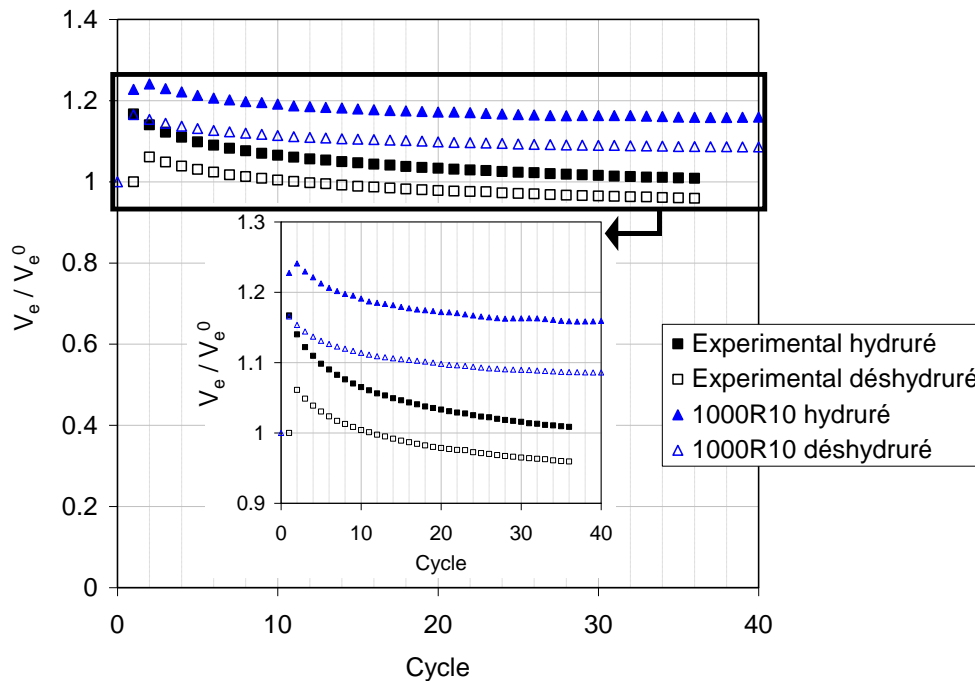
Contrairement au cas précédent sur les sphères monodisperses (Figure 186), le gonflement des agrégats entraîne ici une variation de porosité simulée voisine de la mesure expérimentale (Figure 188). La forme choisie et l'adaptation du gonflement pour les agrégats ont permis de s'approcher fortement du comportement de l'hydrure réel.

Cependant, l'évolution de la variation de porosité n'est pas tout à fait la même. Initialement, la variation est plus importante pour les agrégats. La variation de volume des particules simulées se réalise donc proportionnellement plus au dépend de la porosité que pour la poudre réelle au cours des premiers cycles. Ceci indique que les particules simulées s'écoulent plus difficilement que la poudre au sein de la cellule cylindrique lors des variations de volume cycliques. La forme des agrégats choisie est donc initialement plus contraignante que celle des grains.

Assez rapidement, la variation de porosité semble évoluer de manière constante pour les particules simulées alors qu'elle augmente en amplitude pour la poudre. L'amplitude de variation de la porosité de la poudre rejoint progressivement celle des particules simulées puis la dépasse, que ce soit à l'hydruration et à la déshydruration. Il semble donc que le réarrangement progressif de l'hydrure réduise la capacité de celui-ci à s'écouler. Les essais en disque tournant ont montré que l'angle d'avalanche augmente lorsque la taille des particules diminue à cause de la décrépitation (cf. Chapitre 4 §2.3). Ceci peut expliquer partiellement la réduction de la capacité de l'hydrure à s'écouler auquel peut s'ajouter une augmentation de l'enchevêtrement des particules lié à l'effort exercé par le piston et le ressort auquel s'ajoute les forces de réaction au gonflement de la poudre des parois de la cellule.

Alors que la variation de porosité lors du gonflement et du dégonflement est presque symétrique en simulation, ce n'est pas le cas de la mesure expérimentale qui s'accompagne d'une variation de porosité plus importante à l'hydruration qu'à la déshydruration au cours des premiers cycles

principalement. L'empilement est densifié plus vite dans le cas expérimental. Cette affirmation peut être observée sur l'évolution du volume de poudre dans la cellule (Figure 189).

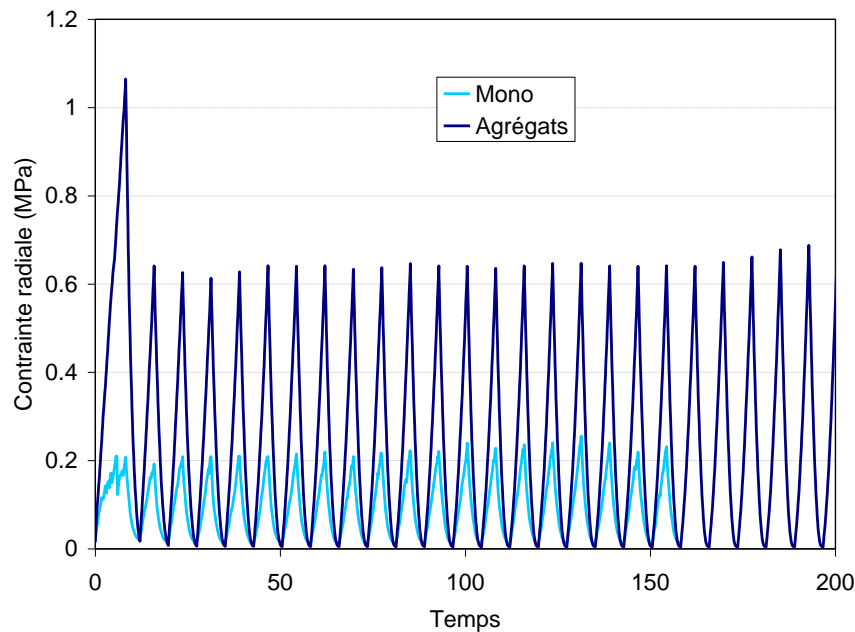


**Figure 189 – Gonflement cyclique d'une population d'agrégats dans une cellule cylindrique : comparaison du ratio  $V_e/V_e^0$  avec l'essai expérimental en cyclage lent avec ressort de raideur 1.67 N/mm**

Etant donné que le volume initial n'est pas le même, le ratio  $V_e/V_e^0$  est utilisé. Il représente le ratio du volume de l'empilement avec l'empilement initial d'agrégats pour la simulation et de poudre pour la mesure expérimentale (Figure 189).

L'observation réalisée sur les simulations monodisperses (cf. Chapitre 6 §5.1) se vérifie ici. Le réarrangement de la poudre et sa densification est plus rapide dans le cas expérimental que pour les particules simulées. Ceci peut être lié à la non prise en compte du phénomène de décrépitation lors des simulations.

L'évolution des contraintes sur la paroi entre le cas monodisperse et le cas des agrégats a été comparé en Figure 190.



**Figure 190 – Comparaison de la contrainte radiale moyennée pour les agrégats et les sphères monodisperses dans le cas 1000R10**

L'utilisation de particules agrégées donne lieu à des contraintes radiales trois fois plus importantes sur les parois de la cellule (Figure 190).

Malgré une phénoménologie similaire, la non prise en compte de la décrépitation et la forme adoptée pour les particules semblent maintenir un écart entre le comportement numérique et le comportement expérimental du matériau en gonflement cyclique.

Ces simulations ont tout de même permis de souligner l'importance du phénomène de décrépitation dans le comportement du matériau, ce qui n'est pas du tout pris en compte par les modèles de la mécanique des milieux continus (cf. Chapitre 5) mais qui pourrait être représenté par une fracturation des éléments agrégats pour des simulations en éléments discrets. D'autre part, la réduction progressive des capacités de réarrangement traduite par une augmentation de la variation de porosité au dépend de la variation de volume total à l'échantillon fait envisager une augmentation de l'imbrication des grains.

## 6. Bilan des simulations

La modélisation du comportement de l'hydrure par la méthode des éléments discrets a été réalisée avec un modèle de contact simplifié. Différentes populations d'éléments discrets ont été simulées, à savoir des sphères monodisperses, des sphères bidisperses et des agrégats constitués de sphères agrégées pour former des éléments de formes variées. Dans un premier temps, la reproduction des résultats de mesure de l'essai de compression en matrice a été utilisée afin de déterminer et calibrer les paramètres « matériaux » des populations numériques. Il apparaît que l'utilisation de sphères ne permet pas de reproduire les partitions de volume dans l'empilement entre la matière et la porosité et d'atteindre ainsi une même densité relative initiale (Figure 220). Les valeurs numériques des paramètres introduites dans les modèles ont donc été déterminés afin de reproduire les variations de contrainte correspondant à une variation de déformation fixée (Tableau 18).

Les mêmes paramètres ont été utilisés pour la simulation des populations bidisperses en substituant une partie des grosses particules par des particules de petite taille alors que pour les agrégats, une démarche similaire mais plus succincte a abouti à de nouveaux paramètres (Tableau 21). La bidispersité a permis d'obtenir des empilements de densité relative plus élevée et donc plus difficilement compressibles. Plus la proportion de petites particules augmentait, plus la variation de contrainte liée à une variation de déformation fixée était importante (Figure 172). Les mises en œuvre d'agrégats ont permis d'obtenir des empilements de densités relatives inférieures au cas des sphères et plus proches des échantillons expérimentaux (Figure 175). La forme en  $\chi$  a été choisie pour la poursuite des simulations avec les éléments discrets (Tableau 21) car la fraction volumique résultante après pluviation est la plus proche de l'expérimental (Figure 175).

Les trois types de populations ont ensuite été utilisés dans une simulation reproduisant les essais en disque tournant sur le lot initial (cf. Chapitre 4 §1.3 et Chapitre 6 §4) afin de vérifier si les paramètres utilisés permettaient de s'approcher du comportement de la poudre en écoulement quasistatique. Les sphères monodisperses ne permettent pas de reproduire le comportement des grains de formes polyédrales à l'écoulement (Tableau 22, Tableau 23) à cause de l'écart de forme trop important influant sur la capacité de l'empilement à s'écouler (Figure 164). De même, la bidispersité présentant une proportion croissante de sphères de petite taille ne permet pas de traduire l'augmentation progressive de l'angle d'avalanche et de l'angle de repos lié à la fracturation des grains par décrépitation (cf. Chapitre 6 §4.2). Les avalanches sont en effet uniquement liées à l'écoulement des grosses particules sur celles de plus petite taille (Figure 177, Tableau 24).

L'adoption d'agrégats permet au contraire d'obtenir des angles d'avalanche et de repos proches de la mesure réalisée sur le lot initial de poudre (Tableau 25).

Seul le gonflement dans le cas des sphères monodisperse et des agrégats de forme  $\chi$  a été simulée. Dans le cas monodisperse, étant donné l'écart de forme et de fraction volumique important entre les sphères simulées et les grains de poudre expérimentaux, la représentativité de la simulation reste limitée. Néanmoins, une part du comportement phénoménologique observé expérimentalement est reproduite, notamment un tassement progressif de l'empilement lié au cyclage. Le sens de la variation de porosité est également reproduit. D'autre part, le rapport d'élancement  $H_e/R_M$  s'avère être un élément clé de l'évolution de la variation de volume de l'empilement, de la porosité ainsi que de l'intensité et de la répartition verticales des contraintes. En particulier, un rapport d'élancement  $H_e/R_M$  supérieur à 1 semble conduire à une augmentation des contraintes de frottement (Figure 180) ainsi que des contraintes radiales (Figure 181 et Figure 182). L'augmentation des contraintes et de la variation de porosité semblent d'autre part corrélées (Figure 180, Figure 181, Figure 182, Figure 184 et Figure 185).

Faute de temps, la simulation du gonflement d'agrégats n'a pas pu être simulée sur un nombre de grains aussi important ni sur des cas aussi nombreux. Seul un cas a été simulé et analysé dans des proportions  $H_e/R_M$  proches des essais dans COMEDHY. L'adoption d'éléments formés de particules agrégées a permis de s'approcher des partitions volumiques expérimentales. Ces simulations ont permis de mettre en lumière la réduction progressive de la capacité du matériau à s'écouler dans la cellule provoquant une augmentation de la variation de porosité (Figure 188) à laquelle s'ajoute une augmentation des contraintes radiales sur les parois de la cellule (Figure 190).

La non prise en compte de la fracturation des grains entraîne cependant un écart important dans l'évolution du volume de l'échantillon numérique par rapport à l'échantillon de poudre réel. Parmi les hypothèses développées, il est plausible en effet que la diminution de la taille moyenne des particules



## Chapitre 6 :

### Etude numérique du comportement mécanique de la poudre par une approche discrète

---

au cours des cycles implique une diminution progressive de la hauteur totale de l'échantillon de poudre. D'autre part la forme adoptée pour éléments discrets de ces simulations aboutit à un échantillon plus verrouillé mécaniquement au sens où cette forme induirait une réduction du potentiel de réarrangement.

Les simulations élément discret ont permis de valider certaines hypothèses émises concernant le réarrangement des grains lors du cyclage de l'hydrure mais ces simulations ne permettent pas encore de représenter fidèlement son comportement. Il faudrait adopter des formes d'éléments encore plus similaire à la réalité des grains d'hydrure, éventuellement augmenter le nombre de sphères constituant chaque agrégat (en diminuant respectivement la taille) et introduire la fragmentation des grains due à la décrépitation.

## Conclusion générale et perspectives

Le développement de réservoirs hydrure fiables et efficaces est essentiel pour l'avenir de la filière hydrogène. La bonne gestion des aspects thermiques comme des phénomènes liés au gonflement-dégonflement des poudres hydrures est indispensable. En effet, des déformations plastiques de parois, voire la rupture de celles-ci, dans une enceinte confinant la pression d'hydrogène ou dans l'échangeur de chaleur ne sont pas tolérables.

Même si le phénomène de gonflement-dégonflement des hydrures est connu, peu d'analyses ou de modélisations du comportement mécanique de l'hydrure ont été présentées jusqu'à maintenant. Il y a manifestement une forte carence en ce domaine pour les hydrures.

Cette thèse se veut une contribution à ces exigences. Pour cela, les travaux menés ont été articulés en premier lieu autour de la caractérisation et de l'analyse expérimentale de la poudre hydrure. Puis le comportement mécanique a été modélisé par deux approches différentes considérant la poudre simulée comme un milieu continu (à l'échelle macroscopique) dans un cas et comme un ensemble de particules distinctes (méthode des éléments discrets) dans le second cas.

La grande majorité des quelques études sur l'impact du gonflement des hydrures issues de la bibliographie se limitent à la déformation du conteneur. Au contraire, les dispositifs expérimentaux conçus, développés et/ou utilisés dans le cadre de cette thèse sont majoritairement dédiés au comportement de la poudre. Ils ont donné lieu à de nombreux résultats sur le comportement mécanique d'un hydrure intermétallique Ti-Cr-V.

L'apport expérimental le plus conséquent a consisté en l'analyse des cycles gonflement-dégonflement de l'hydrure sous hydrogène dans la cellule instrumentée du dispositif expérimental COMEDHY (cf. Chapitre 3). Ces mesures montrent par exemple que les variations de volume à l'échelle globale de l'échantillon pendant l'hydruration (~4-17%) sont inférieures à celles des grains de poudre (~17-35%) car une part de l'augmentation de volume de chaque grain est encaissée par une diminution de la porosité intergranulaire de l'empilement. Ainsi l'hydruration entraîne une augmentation de la fraction volumique solide de l'empilement à l'échelle de l'échantillon et inversement la déshydruration entraîne une diminution de cette fraction volumique. Le cyclage en hydrogène entraîne finalement un tassement progressif du lit de poudre hydrure dans la cellule instrumentée qui s'accompagne d'une réduction progressive de l'amplitude de la variation de volume de l'empilement, ceci alors que le taux d'hydruration et l'amplitude de la variation de volume de la matière constitutive des grains sont constants. Cette phénoménologie a pu être confirmée par la simulation éléments discrets notamment. L'application d'un effort de confinement plus important par un ressort plus raide n'a pas fortement influencé la densification comparativement aux taux d'hydruration maximaux et réversibles des cycles.

Outre le réarrangement d'une population de grains donnée, il convient de considérer que la granulométrie de l'hydrure décroît par décrépitation au cours des cycles sous hydrogène. L'étude de l'évolution granulométrique pour des lots cyclés dans diverses conditions a révélé que le seul critère du nombre de cycles ne suffisait pas à expliquer la diminution de la taille des grains liée à la décrépitation. Le taux d'hydruration maximal et l'hydrogène absorbé de manière réversible lors des cycles semblent être beaucoup plus influents que le nombre de cycle. Ainsi, une poudre cyclée peu de fois mais de manière complète en termes de taux d'hydruration peut enregistrer une réduction plus rapide des tailles de grains comparativement à un protocole comportant de nombreux cycles associés à une hydruration

partielle. La diminution de la taille des particules liée à la décrépitation induit des variations de la résistance à l'écoulement de la poudre hydrure. Ceci se traduit par une augmentation de l'angle de repos  $\theta_R$  et de l'angle d'avalanche  $\theta_A$  de l'hydrure, mesurés par le dispositif DHYSCO.

D'autres études expérimentales ont pu être menées. En particulier, plusieurs essais de compression en matrice à faibles efforts ont été réalisés dans le dispositif MATRHXYX, en comprimant la poudre par un piston de manière monotone ou alternée. Ces essais permettent d'obtenir des courbes de compressibilité de la poudre hydrure en configuration de confinement en matrice, c'est-à-dire la capacité qu'a la poudre à se densifier sous l'effet d'un effort connu. De plus, et par analogie avec la poudre gonflant de manière cyclique dans une cellule, un lot de poudre a été sollicité de manière cyclique en compression latérale uniaxiale avec le dispositif CUBHY. La visualisation de l'évolution du profil de la poudre a mis en évidence le fait qu'un effort de faible valeur peut suffire à déformer un lit de poudre de faible hauteur. Dès la première compression, le lit de poudre se déforme de manière permanente. A la décompression, une partie de la poudre s'écoule dans l'espace libéré par le piston mobile. Si en proportion, le premier cycle de compression est le plus influent, le profil de la poudre continue d'évoluer au cours des cycles suivants. De manière similaire pour l'hydrure, il est donc important de ne pas réduire l'analyse au comportement mécanique lié à un faible nombre de cycles.

L'ensemble de ces données expérimentales constitue une bonne base de données mais reste cependant incomplète pour modéliser fidèlement le comportement de l'hydrure. Pour dépasser la simple caractérisation de quelques phénomènes et aboutir à des modèles prédictifs il faudrait notamment pouvoir réaliser des mesures de contraintes mécaniques sous différents niveaux de chargement en hydrogène. Ces mesures seront atteignables avec le dispositif BHYCYCLE conçu et fabriqué dans le cadre de cette thèse. Nous n'avons pas à ce jour pu obtenir de résultats, mais ce dispositif existant constitue un apport technique et scientifique qui aidera certainement à mieux caractériser le comportement mécanique des hydrures en conditions réelles. Malgré ces manques, deux pistes de modélisation du comportement de l'hydrure ont été explorées en utilisant la base de données expérimentale et en fixant des hypothèses sur les paramètres manquants.

La première approche de modélisation, macroscopique et de type milieu continu, a été réalisée par le modèle de Drücker-Prager/Cap classiquement mis en œuvre dans les matériaux granulaires. Par cette approche, la poudre est considérée dans son ensemble comme un milieu continu au comportement élasto-plastiques. Avec le peu de données accessibles pour ajuster le modèle, le bilan de ces simulations par éléments finis est mitigé. Au premier abord, les simulations réalisées dans cette thèse ne semblent pas plus permettre de représenter le comportement de l'hydrure que celles réalisées par X. Hu et coll. [Hu2011] avec un modèle de Shima, car dans les deux cas la hauteur de l'échantillon croit au lieu de décroître. Néanmoins, le modèle de Drücker-Prager/Cap a permis de reproduire l'augmentation de la fraction volumique de l'empilement à l'hydruration et respectivement la diminution à la déshydruration. Le modèle de Drücker-Prager/Cap semble donc plus adapté à la simulation macroscopique du gonflement cyclique d'une poudre hydrure que celui de Shima du fait des mécanismes que ces modèles permettent respectivement de représenter. Néanmoins, l'insuffisance des données recueillies, principalement sur le cisaillement, et la non-prise en compte d'une éventuelle évolution du modèle avec le taux d'hydruration et/ou le nombre de cycles ne permettent pas en l'état de modéliser fidèlement la phénoménologie de l'hydrure observée.

L'approche par la méthode des éléments discrets est un autre type de modélisation. Elle permet de représenter la poudre par un ensemble de particules en contact, ce qui permet une analyse en prenant

réellement en compte des phénomènes comme le réarrangement intergranulaire, prépondérant dans notre cas.

Le gonflement d'empilements de sphères monodisperses et d'agrégats rigides d'une certaine forme (x) ont été simulés. Dans le cas monodisperse, étant donné l'écart de forme et de fraction volumique important entre les sphères simulées et les grains de poudre réels, la représentativité de la simulation reste limitée. Néanmoins, une part du comportement phénoménologique observé expérimentalement est reproduite, notamment un tassement progressif de l'empilement lié au cyclage et le sens de la variation de porosité. D'autre part, le rapport d'élancement He/RM s'avère être un élément clef de l'évolution de la variation de volume de l'empilement au cours des cycles, de la porosité ainsi que de l'intensité et de la répartition verticale des contraintes. En particulier, un rapport d'élancement He/RM supérieur à 1 semble conduire à une augmentation des contraintes de frottement ainsi que des contraintes radiales, corrélées à une augmentation des variations de porosité à l'hydruration et à la déshydruration dans l'échantillon simulé.

Faute de temps, la simulation du gonflement d'agrégats n'a pas pu être faite sur un nombre de grains aussi important ni sur des cas aussi nombreux. Seul un cas a été simulé et analysé dans des proportions He/RM proches des essais dans COMEDHY. L'adoption d'éléments formés de particules agrégées a permis de s'approcher des partitions volumiques expérimentales ainsi que des variations de porosité au cours du cyclage. D'autre part, ces simulations ont mis en évidence la réduction progressive de la capacité du matériau à s'écouler dans la cellule provoquant une augmentation de la variation de porosité à laquelle s'ajoute une augmentation des contraintes radiales sur les parois de la cellule. La non prise en compte de la fracturation des grains semble cependant entraîner un écart important dans l'évolution du volume de l'échantillon numérique par rapport à l'échantillon de poudre. D'autre part la forme des éléments aboutit à un échantillon plus verrouillé mécaniquement.

Les simulations éléments discrets ont permis de valider certaines hypothèses émises concernant les modes de réarrangement des grains lors du cyclage par gonflement-dégonflement des grains mais ne permettent pas encore de représenter fidèlement les détails du comportement de l'hydrure.

Les différents résultats de cette thèse et l'analyse de la bibliographie permettent d'identifier les phénomènes et mécanismes activés par la respiration du matériau lors du cyclage sous hydrogène. En particulier, et à l'échelle d'un cycle, sont observés :

- à l'hydruration, une augmentation de la densité relative de l'empilement provoquée par le gonflement des grains et pouvant aller jusqu'à former un comprimé cohésifs de poudre (de faible cohésion néanmoins)
- à la déshydruration, une diminution de la densité relative qui s'accompagne d'une éventuelle rupture du comprimé formé et d'un ré-écoulement des grains. Ces effets sont notamment dus au dégonflement des grains et à la présence de sollicitations mécaniques en cisaillement dues soit à la gravité, soit à une charge appliquée par un piston

Ces deux mécanismes opposés mais non symétriques induisent une réversibilité partielle du comportement du lit de poudre dans la cellule d'un point de vue macroscopique aboutissant à un tassement progressif de la poudre. La part d'irréversibilité du comportement sur chaque cycle est provoquée en particulier par :

- une diminution de la granulométrie de l'hydrure par décrépitation entraînant notamment un changement de la dispersion des tailles de grains
- un réarrangement de grains de l'empilement vers un état plus compact

- l'influence du frottement entre la poudre et les parois des cellules (défini ici comme un effet de cliquet) qui contrarie les mouvements de la poudre (augmentation de la hauteur de l'échantillon au gonflement et diminution au dégonflement) ce qui génère des contraintes tangentielles aux parois latérales de la cellule. Ce mécanisme est d'autant plus présent si les réservoirs ont un fort rapport d'élanement hauteur/largeur.

Le tassement progressif de la poudre diminue la capacité de la porosité à encaisser une part du gonflement et rend la poudre plus difficile à réarranger. Ces observations expliquent l'augmentation progressive des contraintes sur les parois au fur et à mesure des cycles.

De plus, les évolutions de la densité relative de la poudre et des efforts sur les parois ne sont pas homogènes. Dans des conteneurs élancés verticalement par exemple, la densité relative de la poudre et les contraintes varient suivant la hauteur avec un maximum en bas et un minimum en haut de l'échantillon. Ceci est notamment provoqué par :

- le mécanisme de cliquet (comme défini ci-dessus)
- une ségrégation des grains de poudre, les plus fines particules migrant vers le bas sous l'effet de la gravité, la densité en bas augmentant de ce fait plus fortement
- une présence significativement plus importante de petites particules (suite à la décrépitation) en bas de l'empilement, induite par la ségrégation et/ou par une localisation de la fracturation

Ainsi, quel que soit le rapport d'élanement, il convient de tenir compte des phénomènes de décrépitation et de ségrégation. Pour des cellules à fort rapport d'élanement, l'influence du frottement de la poudre sur les parois de la cellule joue également un rôle de premier ordre.

Cette thèse a donc été exploratoire pour l'analyse du comportement mécanique des hydrures en cyclage et se termine sur de nombreuses ouvertures. Le caractère nouveau consiste en l'introduction de la mécanique des milieux granulaires pour optimiser la conception d'un réservoir à hydrure, en assurer son intégrité, gagner en durée de vie, en compacité et efficacité. D'autre part, le dispositif BHYCYCLE ouvre sur des mesures encore plus pertinentes et permettra d'étudier l'influence du taux d'hydruration et de chemins de chargement mécanique divers. Ceci permettra en particulier de déterminer des modèles de mécanique des milieux continus plus prédictifs du comportement de l'hydrure. Parallèlement, l'amélioration des modèles discrets, notamment par la prise en compte de la décrépitation, constituent des pistes de compréhension importantes du comportement mécanique de l'hydrure lié au cyclage en hydrogène.

En lien avec la thèse, il s'est agit parallèlement, pour l'ensemble des partenaires du projet MODERNHY-T, de proposer des parades aux phénomènes néfastes observés en élaborant des géométries d'échangeurs adaptées à la fois aux comportements thermique et mécanique de l'hydrure. Plusieurs brevets devraient prochainement être déposés à ce sujet. La finalisation de ce projet sera de pouvoir proposer des règles de dimensionnement dans le but de pouvoir rédiger des normes de conception comme pour toute technologie mature. Le produit technologique final est un démonstrateur qui sera réalisé sous la forme d'un module de stockage (200g H<sub>2</sub>) qui sera testé en conditions d'utilisation représentative d'une application embarquée, subissant en particulier des chargements rapides en quelques minutes.

## Bibliographie

- [Abaqus2012], Abaqus 6.12 Documentation, Dassault Systèmes, 2012
- [AFH<sub>2</sub>2011], Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (et quelques comparaisons avec le gaz naturel), AFH<sub>2</sub>, Memento de l'hydrogène, Fiche 1.2, 2011
- [Akiba1998], Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution, Akiba E., Iba H., *Intermetallics* 6, pp.461-470, 1998
- [Aldas2002], A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed, Kemal Aldas, Mahmut D. Mat, Yuksel Kaplan, *International Journal of Hydrogen Energy* 27, pp.1049–1056, 2002
- [Alefeld1978], Hydrogen in Metals II, Alefeld G., Völkl J., *Topics in Applied Physics*, Volume 29, 1978
- [Allen1989], Computer Simulation of Liquids, M.P. Allen, D.J. Tildesley, pp.78-82, 1987
- [Andreotti2011], Les milieux granulaires : Entre fluide et solide, B. Andreotti, Y. Forterre, O. Pouliquen, *EDP Sciences*, 2011
- [Ao2005], A study on wall stresses induced by LaNi<sub>5</sub> alloy hydrogen absorption–desorption cycles, Ao B.Y., Chen S.X., Jiang G.Q., *Journal of Alloys and Compounds* 390, pp.122–126, 2005
- [Baker2009], Unsaturated soil mechanics: Critical review of physical foundations, R. Baker, S. Frydman, *Engineering Geology* 106, pp.26–39, 2009
- [Bonneyfoy2001], Modélisation du comportement de poudres métalliques et céramiques en compression, V. Bonneyfoy, Thèse, 2001
- [Botzung2008a], Conception et Intégration d'un stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques, M.Botzung, Thèse, 2008
- [Botzung2008b], Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides, Botzung M., Chaudourne S., Gillia O., Perret C., Latroche M., Percheron-Guegan A., Marty P., *International Journal of Hydrogen Energy* 33, pp.98–104, 2008
- [Bowman2002], Metallic hydrides I: Hydrogen storage and other gas-phase applications, R.C. Bowman Jr., B. Fultz, *MRS Bulletin* 27, pp.688–693, 2002
- [Bratanich1996], Dilatation investigation of porous intermetallics samples during reversible hydrogenation, T. Bratanich, S. Solonin, V. Petrishev, V. Skorohod, *International Journal of Hydrogen Energy* 21, pp.1115–1120, 1996
- [Brewin2008], Modelling of Powder Die Compaction, Brewin P.R., Coube O., Doremus P., Tweed J.H. (Eds.), *Engineering Materials and Processes*, 1st Edition, 2008
- [Calveti2010], Discrete numerical investigation of the ratcheting phenomenon in granular materials, Calveti F., di Prisco C., *C. R. Mécanique* 338, pp.604–614, 2010
- [Catalano2012], The DEM-PFV model, E. Catalano, Thèse, 2012
- [Chaise2009], Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite, A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès, S. Garrier, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp.8589–8596, 2009
- [Chaise2010], Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank, A. Chaise, P.deRango, Ph.Marty, D.Fruchart, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp.6311–6322, 2010
- [Challet2007], Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC (Ti<sub>0.355</sub>V<sub>0.645</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> alloys with M= Mn, Fe, Co, Ni (x = 7, 14 and 21), S. Challet, M. Latroche, F. Heurtaux, *Journal of Alloys and Compounds* 439, pp.294–301, 2007
- [Chapelle2009], Optimal design of a Type 3 hydrogen vessel: Part I—Analytic modelling of the cylindrical section, D. Chapelle, D. Perreux, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, pp.627–638, 2009
- [Charbonnier2006a], Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène, Charbonnier J., Thèse, 2006

- [Charbonnier2006b], Matériau intermétallique pulvérulent pour le stockage réversible de l'hydrogène, Charbonnier J., de Rango P., Fruchard D., Miraglia S., Rivoirard S., Natalia S., Brevet FR 06 01615, 2006
- [Chareyre2003], Modélisation du comportement d'ouvrages composites sol-géosynthétique par éléments discrets - Application aux ancrages en tranchées en tête de talus, B.Chareyre, Thèse, 2003
- [Charlas2010], Numerical analysis of a metal hydride powder bed under swelling or lateral compaction by the Discrete Element Method, B. Charlas, P. Doremus, O. Gillia, D. Imbault, World Powder Metallurgy Congress & Exhibition Florence, Italy, PM2010 - Proceedings, vol.1 pp.463-470, 2010
- [Charlas2012a], Analyse des phénomènes de gonflement/dégonflement cyclique d'un milieu granulaire hydrure lors du stockage/déstockage de l'hydrogène, B. Charlas, P. Doremus, O. Gillia, D. Imbault, Proceedings du 7ème congrès Sciences et Technologies des Poudres STP2012, Toulouse, 2012
- [Charlas2012b], Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles, B. Charlas, O. Gillia, P. Doremus, D. Imbault, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 21, pp.16031-16041, 2012
- [Charlas2013], Comparative experimental investigation of a hydride bed swelling and shrinking during hydrogen absorption/desorption cycles under different compressive stress, B. Charlas, A. Chaise, O. Gillia, P. Doremus, D. Imbault, Journal of Alloys and Compounds, in press, 2013
- [Cleary2010], DEM prediction of industrial and geophysical particle flows, P.W.Cleary, Particuology 8, pp.106–118, 2010
- [Cho1999], The hydrogen storage characteristics of Ti–Cr–V alloys, Cho S.W., Hana C.S., Parka C.N., Akiba E., Journal of Alloys and Compounds 288, pp.294–298, 1999
- [Cho2001], Isotope effect on structural transitions of Ti Mn V H (D ) and 1.0 0.9 1.1 X X Ti Cr V H (D ) with hydrogenation, Sung-Wook Cho, Hirotohi Enoki, Toshiki Kabutomori, Choong-Nyeon Park, Etsuo Akiba, Journal of Alloys and Compounds 319, pp.196–203, 2001
- [Cleary2000], DEM simulation of industrial particle flows : case studies of dragline excavators, mixing in tumblers and centrifugal mills, P.W. Cleary, Powder Technol. 109 (2000) 83-104, 2000
- [Cocks2001], Constitutive modelling of powder compaction and sintering, A.C.F. Cocks, Progress in Materials Science 46, pp.201-229, 2001
- [Cocks2007], Constitutive modelling of powder compaction – I.Theoretical concepts, A.C.F. Cocks, I.C. Sinka, Mechanics of Materials 39, pp.392–403, 2007
- [Courrech2003], Wall effects on granular heap stability, S. Courrech du Pont, P. Gondret, B. Perrin, M. Rabaud, Europhys. Lett., 61 (4), pp.492–498, 2003
- [Cundall1979], A discrete numerical model for granular assemblies, Cundall P.A., Strack O.D.L., Géotechnique, vol. 29(1), pp.47–65, 1979
- [Cundall1987], Distinct element models of rock and soil structure, Cundall P.A., Brown ET, editor. Analytical and computational methods in engineering rock mechanics. London: Allen and Unwin, 1987
- [Dedrick2009], Wall pressure exerted by hydrogenation of sodium aluminum hydride, Daniel E. Dedrick, Yon E. Perras, Mark D. Zimmerman, SAND2009-3812, 2009
- [DeGennes1999], Thermal expansion effects in a silo, P.G.deGennes, C. R. Académie des Sciences de Paris, t. 327, Serie II b, pp.267-274, 1999
- [DeLarrard1999], Concrete mixture-proportioning - A scientific approach, F.deLarrard, Modern Concrete Technologist Series, No9, E&FN SPON, Londres, 1999
- [Delenne2002], Milieux granulaires à comportement solide - Modélisation, analyse expérimentale de la cohésion, validation et applications, Delenne J.Y., Thèse, 2002
- [DeRango2007], Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development, P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, Ph. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina, Journal of Alloys and Compounds 446–447, pp.52–57, 2007

- [Dillon1997], Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J., Nature, vol 386, 1997
- [DiMaio2005], Modelling particle contacts in Distinct Element simulations: Linear and Non-linear Approach, Di Maio F.P., Di Renzo A., Chemical Engineering Research and Design, 83(A11): pp.1287–1297, 2005
- [DiRenzo2004], Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in DEM-based granular &ow codes, Di Renzo A., Di Maio F.P., Chemical Engineering Science 59, pp.525 – 541, 2004
- [Divoux2008], Creep Motion of a Granular Pile Induced by Thermal Cycling, Thibaut Divoux, Herve Gayvallet, Jean-Christophe Geminard, PHYSICAL REVIEW LETTERS, N°101, 148303, 2008
- [Donze2009], Advances in discrete element method applied to soil, rock and concrete mechanics, in: state of the art of geotechnical engineering, F.V. Donzé, V. Richefeu, S.-A. Magnier, Electronic Journal of Geotechnical Engineering (2009), 2009
- [DosSantos2002], Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary TiCr(2-x)V(x) compounds with  $0.0 < x < 1.2$ , dos Santos D.S, Bououdina M., Fruchart D., Journal of Alloys and Compounds 340, pp.101–107, 2002
- [Dreissigacker2010], Thermo-mechanical analysis of packed beds for Irge-scale storage of high temperature heat, Dreissigacker V, Müller-Steinhagen H, Kunft S, Heat and Mass transfer 46, pp.1199-1207, 2010
- [Estochen2004], Metal hydride wall stress measurements on a four inch short (fish) bed, E.G.Estochen, J.E.Klein, WSRC-MS-2004-0074, 2004
- [Ewan2005], A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, Ewan B.C.R., Allen R.W.K., International Journal of Hydrogen Energy 30, pp.809 – 819, 2005
- [Felix2002], Ecoulements de milieux granulaires en tambour tournant Étude de quelques transitions de régime Application à la ségrégation, Gwenaëlle FELIX, Thèse, 2002
- [Flueckiger2011], An integrated thermal and mechanical investigation of molten-salt thermocline energy storage, S. Flueckiger, Z. Yang, S.V. Garimella, Applied Energy 88, pp.2098–2105, 2011
- [Forterre2008], Flow of dense Granular Media, Y.Forterre, O.Pouliquen, Annu. Rev. Fluid Mech., 2008, Vol.40, Pages 1–24, 2008
- [Frachon2002], Modélisation et simulation numérique de la compression en matrice de poudres métalliques, A.Frachon, Thèse, 2002
- [Gabet2008], Triaxial behaviour of concrete under high stresses: Influence of the loading path on compaction and limit states, T. Gabet, Y. Malécot, L. Daudeville, Cement and Concrete Research 38, pp.403–412, 2008
- [Gao2010], Single-particle investigation on the activation process of a hydrogen storage alloy, Feng Gao, Yifu Yang, Jun Liu, Huixia Shao, International Journal of Hydrogen Energy 35, pp.1273 – 1279, 2010
- [Garner2011], Swelling and creep observed in AISI 304 fuel pin cladding from three MOX fuel assemblies irradiated in EBR-II, F.A. Garner, B.J. Makenas, S.A. Chastain, Journal of Nuclear Materials 413, pp.53–61, 2011
- [Geindreau1996], Modélisation Du Comportement Viscoplastique Des Poudres Métalliques. Simulation À L'aide D'un Matériau Analogique., C.Geindreau, Thèse, Université Grenoble I - Joseph Fourier, 1981
- [Geng2009], Simulation of granular material behaviour using DEM, Geng Y., Yu H.-S., McDowell G., Procedia Earth and Planetary Science 1, pp.598–605, 2009
- [German1984], Powder Metallurgy science, R.M. German, 1984
- [Gillia2011], Hydrogen Storage Tank having Metal Hydrides, Gillia O., Chaise A., Elie M., Planque M., Brevet WO 2011/058053 A1, 2011
- [Gillia2013], Technologies de stockage de l'hydrogène, Gillia O., Clefs CEA 61, Les énergies bas carbone, 2013
- [Gras2011], DEM and experimental analysis of the water retention curve in polydisperse granular media, J.-P. Gras, J.-Y. Delenne, F. Soulié, M.S. El Youssofi, Powder Technology 208, pp.296–300, 2011
- [Griessen1985], Volume changes during hydrogen absorption in metals, Griessen R., Feenstra R., J. Phys. F: Met. Phys. 15, pp.1013-1019., 1985



- [Guerin2008], Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium, Guerin Y., Henckes J., Techniques de l'ingénieur, BN3620, 2008
- [Hahne1998], Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen: Experimental investigation, Hahne E., Kallweit J., International Journal of Hydrogen Energy 23, No2, pp.107 – 114, 1998
- [Halene1987], Hydrogen Storage, C. Halene, Brevet US 4.667.815, 1987
- [Harthong2009], Modeling of high-density compaction of granular materials by the Discrete Element Method, B. Harthong, J.F. Jérier, P. Dorémus, D. Imbault, F.V. Donzé, International Journal of Solids and Structures 46, pp.3357–3364, 2009
- [Harthong2010], Modelisation du comportement des poudres metalliques a l'echelle du grain, Harthong B., Thèse, 2010
- [Harthong2012], The study of relations between loading history and yield surfaces in powder materials using discrete finite element simulations, B.Harthong, D.Imbault, P.Doremus, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 60, pp.784–801, 2012
- [Hartl2011], Numerical investigation of particle shape and particle friction on limiting bulk friction in direct shear tests and comparison with experiments, Johannes Härtl, Jin Y. Ooi, Powder Technology 212, pp.231–239, 2011
- [Hocine2010], Analysis of intermetallic swelling on the behaviour of a hybrid solution for compressed hydrogen storage - Part I: Analytical modelling, A. Hocine, D. Chapelle, L.M. Boubakar, A. Benamar, A.Bezazi, Materials and Design 31, pp.2435-2443, 2010
- [Holladay2009], An overview of hydrogen production technologies, Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., Catalysis Today 139, pp.244–260, 2009
- [Hu2011], Mechanism Analysis on Stress Accumulation in Cylindrical Vertical-Placed Metal Hydride Reactor, X. Hu, Z. Qi, F. Qin, J. Chen, Energy and Power Engineering, 2011, 3, 490-498, 2011
- [Hueckel2001], Expansive clays as two-phase, deformable reacting continua: concepts and modeling options, Hueckel T., Loret B., Gajo A., Proc. of the Workshop on Chemo-mechanical Coupling in Clays: From Nanoscale to Engineering Applications, Balkema Pub., pp. 105–120, 2001
- [IEA2006], Hydrogen Production and Storage: R&D Priorities and Gaps, Int. Energy Agency, 2006
- [Iosub2006], Optimisation of  $MmNi_5-xSn_x$  ( $Mm=La, Ce, Nd$  and  $Pr, 0.27 < x < 0.5$ ) compositions as hydrogen storage materials, V. Iosub, M. Latroche, J.-M. Joubert, A. Percheron-Guégan, International Journal of Hydrogen Energy, Vol 31, Issue 1, pp.101–108, 2006
- [Itoh2005], Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti–Cr–V alloys, Itoh H., Arashima H., Kubo K., Kabutomori T., Ohnishi K., Journal of Alloys and Compounds 404–406, pp.417–420, 2005
- [Janssen1895], Versuche über Getriededruck in Silozellen, H.A. Jansen, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 39, pp.1045-1049, 1895
- [Jean1999], The non-smooth contact dynamics method, Jean M., Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 177, pp.235-257, 1999
- [Jiang2011], A note on the Mohr–Coulomb and Drucker–Prager strength criteria, H.Jiang, Y.Xie, Mechanics Research Communications 38, pp.309–314, 2011
- [Johnson1985], Contact Mechanics, Johnson, K.L, Cambridge University Press, 1985
- [Kabutomori1995], Hydrogen absorption properties of Ti–Cr–A (A =V, Mo or other transition metal) B.C.C. solid solution alloys, Kabutomori T., Takeda H., Wakisaka Y., Ohnishi K., Journal of Alloys and Compounds 231, pp.528-532, 1995
- [Kamegawa2003], P rotium absorption–desorption properties of Ti–Cr–Mo bcc solid solution alloys, A.Kamegawa, T.Tamura, H.Takamura, M.Okada, Journal of Alloys and Compounds 356–357, pp.447–451, 2003
- [Kapischke1997], Measurement of the effective thermal conductivity of a Mg–MgH<sub>2</sub> packed bed with oscillating heating, J. Kapischke, J. Hapke, Experimental Thermal and Fluid Science 17, pp.347-355, 1997
- [Kawamura1981], Stress induced in metal hydrogen powder by hidriding reaction, M.Kawamura, S.Ono, Y.Mizuno, Proceedings of the Miami Internationa Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 1981

- [Khvostov2011], A model for fission gas release and gaseous swelling of the uranium dioxide fuel coupled with the FALCON code, G. Khvostov, K. Mikityuk, M.A. Zimmermann, Nuclear Engineering and Design 241, pp.2983–3007, 2011
- [Kim2002], Near net shape processing of a sintered alumina component: adjustment of pressing parameters through finite element simulation, H.G. Kim, O. Gillia, P. Doremus, D. Bouvard, International Journal of Mechanical Sciences 44, pp.2523–2539, 2002
- [Kirkpatrick1962], Structures of the Intermediate Phases Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> and Ni<sub>10</sub>Hf<sub>7</sub>, Kirkpatrick M.E., Smith J.F., Larsen W.L., Acts Cryst. 15, 894, 1962
- [Kojima2006], Development of metal hydride with high dissociation pressure, Y. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa, M. Kimbara, Journal of Alloys and Compounds 419, pp.256–261, 2006
- [Kozicki2008], A new open-source software developed for numerical simulations using discrete modeling methods, Kozicki J., Donzé F.V., Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 197, pp.4429–4443, 2008
- [KruggelEmden2007a], An analytical solution of different configurations of the linear viscoelastic normal and frictional-elastic tangential contact model, H. Kruggel-Emden, E. Simsek, S. Rickelt, S. Wirtz, V. Scherer, Powder Technology 171, pp.157–173, 2007
- [KruggelEmden2007b], An analytical solution of different configurations of the linear viscoelastic normal and frictional-elastic tangential contact model, H. Kruggel-Emden, S.Wirtz, V. Scherer, Chemical Engineering Science 62, pp.6914 – 6926, 2007
- [Kumar2012], Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti<sub>2</sub>CrV alloy, Kumar A., Shashikala K., Banerjee S., Nuwad J., Das P., Pillai C.G.S., International Journal of Hydrogen Energy 37, pp.3677–3682, 2012
- [Kuriwa2010], Effects of V content on hydrogen storage properties of VeTieCr alloys with high desorption pressure, Takahiro Kuriwa, Takahiro Maruyama, Atsunori Kamegawa, Masuo Okada, International Journal of Hydrogen Energy 35, pp.9082 – 9087, 2010
- [Langohr2004], A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons, D. Langohr, Thèse, 2004
- [Lanier2001], Mécanique des milieux granulaires, J. Lanier, Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermes Science Publications, 2001
- [Latroche2004], Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage, Latroche M., Journal of Physics and Chemistry of Solids 65, pp.517–522, 2004
- [Lee2002], Densification behavior of aluminum alloy powder under cold compaction, S.C. Lee, K.T. Lim, International Journal of Mechanical Sciences 44, pp.1295–1308, 2002
- [LefebvreJoud2010], Matériaux de la filière hydrogène : Stockage et transport, LefebvreJoud F., Briottet L., Gillia O., Nony F., Techniques de l'ingénieur, N1206, 2010
- [Lemaignan2010], Matériaux pour le nucléaire, C. Lemaignan, Techniques de l'ingénieur, N1280, 2010
- [Leuenberger2005], Pharmaceutical powder technology : from art to science: the challenge of the FDA's Process Analytical Technology initiative, Leuenberger H., Lanz M., Advanced Powder Technol., Vol. 16, No. 1, pp.3–25, 2005
- [Levin2004], Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, Levin D.B., Pitt L., Love M., International Journal of Hydrogen Energy 29, pp.173 – 185, 2004
- [Liang2000], Hydrogen storage in mechanically milled Mg–LaNi<sub>5</sub> and MgH<sub>2</sub>–LaNi<sub>5</sub> composites, G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Journal of Alloys and Compounds 297, pp.261–265, 2000
- [Lin2007], Cyclic hydrogen absorption–desorption characteristics of TiCrV and Ti<sub>0.8</sub>Cr<sub>1.2</sub>V alloys, H.C. Lin, K.M. Lin, K.C. Wu, H.H. Hsiung, H.K. Tsai, International Journal of Hydrogen Energy 32, pp.4966 – 4972, 2007
- [Lin2011], Effects of cyclic hydriding–dehydriding reactions of Mg<sub>2</sub>Ni alloy on the expansion deformation of a metal hydride storage vessel, Lin C.K., Huang S.M., Jhang Y.H., Journal of Alloys and Compounds 509, pp.7162–7167, 2011

- [Lin2012], Effects of cyclic hydriding dehydriding reactions of LaNi<sub>5</sub> on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations, Lin C.K., Huang S.M., Jhang Y.H., *Renewable Energy* 48, pp.404-410, 2012
- [MacDonald2007], Experimental and numerical analysis of dynamic metal hydride hydrogen storage systems, Brendan D. MacDonald, Andrew M. Rowe, *Journal of Power Sources* 174, pp.282–293, 2007
- [Maeland1984a], Hydride formation rates of B.C.C. group V metals, Maeland A.G., Libowitz G.G., Lynch J.P., *Journal of the Less Common Metals*, Volume 104, Issue 1, pp.133–139, 1984
- [Maeland1984b], Hydride formation rates of titanium-based b.c.c. solid solution alloys, Maeland A.G., Libowitz G.G., Lynch J.P., *Journal of the Less Common Metals*, Volume 104, Issue 2, pp.361–364, 1984
- [Massicot2009], Étude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène, Massicot B, Thèse, 2009
- [Mazzolai2008], Hydrogen-storage capacities and H diffusion in bcc TiVCr alloys, G. Mazzolai, B. Coluzzi, A. Biscarini, F.M. Mazzolai, A. Tuissi, F. Agresti, S. Lo Russo, A. Maddalena, P. Palade, G. Principi, *Journal of Alloys and Compounds* 466, pp.133–139, 2008
- [McKillip1992], Stress analysis of hydride bed vessels used for tritium storage, S.T.McKillip, C.E.Bannister, E.A.Clark, *Fusion Technology*, vol.21, pp.1011-1016, 1992
- [Melka1997], L'isolation thermique par les matériaux granulaires, S. Melka, J.J. Brian, *Revue Generale de Thermique* 36, pp.345-353, 1997
- [Mellouli2009], Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger, S.Mellouli, H.Dhaou, F.Askri, A.Jemni, S.BenNasrallah, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp.9393 – 9401, 2009
- [Metcalf1996], Pattern formation during mixing and segregation of flowing granular materials, Guy Metcalfe, Mark Shattuck, *Physica A* 233, pp.709-717, 1996
- [Metzger2011], All the Brazil nuts are not on top: Vibration induced granular size segregation of binary, ternary and multi-sized mixtures, Metzger M.J., Benjamin B.R., Glasser J., *Powder Technology* 205, pp.42–51, 2011
- [Miksic2008], Étude des propriétés mécaniques et acoustiques d'un milieu granulaire sous chargements cycliques, Miksic A., Thèse, 2008
- [Miraglia2007], Hydrogen-induced structural transformation in TiV<sub>0.8</sub>Cr<sub>1.2</sub> studied by in situ neutron diffraction, S. Miraglia, D. Fruchart, N. Skryabina, M. Shelyapina, B. Ouladiaf, E.K. Hlil, P. de Rango, J. Charbonnier, *Journal of Alloys and Compounds* 442, pp.49–54, 2007
- [Miraglia2012], Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC Ti<sub>1-x</sub>V<sub>1-y</sub>Cr<sub>1+x+y</sub> alloys, S. Miraglia, P. de Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, N. Skryabina, *Journal of Alloys and Compounds* 536, pp.1–6, 2012
- [Mishra2003], A review of computer simulation of tumbling mills by the discrete element method: Part I—contact mechanics, B.K. Mishra, *Int. J. Miner. Process.* 71, pp.73– 93, 2003
- [MontesHernandes2002], Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images, G.Montes-Hernandes, Thèse, 2002
- [MontesHernandes2005], A simplified method to evaluate the swelling capacity evolution of a bentonite barrier related to geochemical transformations, G. Montes-Hernandes, B. Fritz, A. Clement, N. Michau, *Applied Geochemistry* 20, pp.409–422, 2005
- [Myasnikov2004], Honeycomb hydrogen storage structure, V. Myasnikov, B. Huang, R. Young, S.R. Ovshinsky, *Brevet US 6.709.497 B2*, 2004
- [Nakamura1998], Lattice expanding behaviour and degradation of LaNi<sub>5</sub>-based alloys, Nakamura Y., Sato K., Fujitani S., Nishio K., Oguro K., Uehara I., *Journal of Alloys and Compounds* 267, pp.205–210, 1998
- [Nasako1998a], Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy, Nasako K., Ito Y., Hiro N., Osumi M., *Journal of Alloys and Compounds* 264, pp.271–276, 1998

- [Nasako1998b], Relaxation of internal stress generated in hydrogen absorbing alloy vessels, Nasako K., Ito Y., Hiro N., Osumi M., *International Journal of Hydrogen Energy* Vol.23, N°10, pp.921–929, 1998
- [Nedderman1992], Statics and kinematics of granular Materials, R.M. Nedderman, Cambridge University Press, 1992
- [NouguierLehon2003], Influence of particle shape and angularity on the behaviour of granular materials: a numerical analysis, C. Nouguier-Lehon, B. Cambou, E. Vincens, *Int. Journal of Numerical and Analytical Methods Geomechanics* 27, pp.1207–1226, 2003
- [OConnor1997], Discrete Element Modeling of Sand Production, R.M. OConnor, J.R. Torczynski, D.S. Preece, J.T. Klosek, J.R. Williams, *Int. J. Rock Mech. & Min. Sci.* 34:3-4, paper No. 231., 1997
- [Okada2002], Ti–V–Cr b.c.c. alloys with high protium content, M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura, A. Kamegawa, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332, pp.511–516, 2002
- [Okumura2012a], Pulverization mechanism of hydrogen storage alloys on microscale packing structure, M.Okumura, A.Ikado, Y.Saito, H.Aoki, T.Miura, Y.Kawakami, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, pp.10715–10723, 2012
- [Okumura2012b], Investigation of wall stress development and packing ratio distribution in the metal hydride reactor, M.Okumura, K.Terui, A.Ikado, Y.Saito, M.Shoji, Y.Matsushita, H.Aoki, T.Miura, Y.Kawakami, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, pp.6686–6693, 2012
- [Ono1980], The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium, Ono S., Nomura K, Ikeda Y., *Journal of the Less Common Metals*, Volume 72, Issue 2, pp.159–165, 1980
- [Pavier1998], Caractérisation du comportement d'une poudre de fer pour le procédé de compression en matrice, E. Pavier, Thèse, 1998
- [Peisl1978], Lattice strains due to hydrogen in metals, Peisl H., *Topics in Applied Physics* 28, p.53, 1978
- [Peron2009], Discrete element modelling of drying shrinkage and cracking of soils, H. Peron, J.Y. Delenne, L. Laloui, M.S. El Youssoufi, *Computers and Geotechnics* 36, pp.61–69, 2009
- [PFC3D2005], PFC3D, Theory and Background, Version 3.1, Itasca Consulting Group, 2005
- [Potyondy2004], A bonded-particle model for rock, Potyondy D.O., Cundall P.A., *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 41, pp.1329–1364, 2004
- [Pouliquen2004], Ecoulements granulaires secs, O.Pouliquen, HDR, 2004
- [Qin2008a], The hydriding–dehydriding characteristics of La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Ni<sub>4.8</sub>Mn<sub>0.2</sub> and their influences in the surface strain on small-scale, thin-wall and vertical containers, F.Qin, J.Chen, Z.Chen, *Materials and Design* 29, pp.1926–1933, 2008
- [Qin2008b], Pulverization, expansion of La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Ni<sub>4.8</sub>Mn<sub>0.2</sub> during hydrogen absorption–desorption cycles and their influences in thin-wall reactors, F.Qin, L.H.Guo, J.P.Chen, Z.J.Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, pp.709–717, 2008
- [Radjai2009], Contact dynamics as a nonsmooth discrete element method, Radjai F., Richefeu V., *Mechanics of Materials* 41, pp.715–728, 2009
- [Rahmoun2009], Friction effect on stresses in ensiled granular media, J. Rahmoun, O. Millet, J. Fortin, *Computers and Geotechnics* 36 (2009) 1113–1124, 2009
- [Reilly1974], Formation and Properties of Iron Titanium Hydride, J.J. Reilly, R. H. Wiswall, Jr., *Inorganic Chemistry*, Vol. 13, No. 1, pp.218-222, 1974
- [Revolution2010], Revolution Powder Analyzer User Manual, 2010
- [Roux2007a], Géométrie et propriétés élastiques des matériaux granulaires, Roux J.N., Emam S., Sharifipour M., Dano C., 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique Grenoble, 2007
- [Saito1997], Influence of expansion of metal hydride during hydriding–dehydriding cycles, T.Saito, K.Suwa, T.Kawamura, *Journal of Alloys and Compounds* 253-254, pp.682-685, 1997
- [Sandrock1999], A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Gary Sandrock, *Journal of Alloys and Compounds* 293–295, pp.877–888, 1999

- [Schlapbach2001], Hydrogen-storage materials for mobile applications, Schlapbach L., Andreas Z., *Nature*, vol 414, 2001
- [Schneider2003], Compaction and Yield behavior of granular materials, L.C.R. Schneider, Thèse, 2003
- [Scholtes2008], Modélisation Micro-Mécanique des Milieux Granulaires Partiellement Saturés, Scholtès L., Thèse, 2008
- [Schuh2002], Enhanced densification of zinc powders through thermal cycling, C.A. Schuh, D.C. Dunand, *Acta Materialia* 50, pp.1349–1358, 2002
- [Selvaraj2009], Modelling the evolution of temperature inside LaNi<sub>4.78</sub>Sn<sub>0.22</sub> storage tank during refueling, N.B. Selvaraj, D. Chapelle, D. Perreux, H. Figiel, *Materials and Design* 30, pp.954–957, 2009
- [Shang2012], Constitutive model calibration for powder compaction using instrumented die testing, C. Shang, I.C. Sinka, J. Pan, *Experimental Mechanics* 52, pp.903–916, 2012
- [Sherif2005], Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology, Sherif S.A., Barbir F., Veziroglu T.N., *Solar Energy* 78, pp.647–660, 2005
- [Shima1976], Plasticity theory for porous metals, S. Shima, M. Oyane, *International Journal of Mechanical Sciences*, Volume 18, Issue 6, pp.285–291, 1976
- [Sinka2007], Constitutive modelling of powder compaction – II. Evaluation of material data, I.C. Sinka, A.C.F. Cocks, *Mechanics of Materials* 39, pp.404–416, 2007
- [Singh2007], Effects of mechanical milling on hydrogen storage properties of Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> alloy, Binod Kumar Singh, Gunchoo Shim, Sung-Wook Cho, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, pp.4961 – 4965, 2007
- [Smilauer2010a], Cohesive Particle Model using the Discrete Element Method on the Yade Platform, Václav Šmilauer, Thèse, 2010
- [Souahlia2011], Experimental and comparative study of metal hydride hydrogen tanks, A. Souahlia, H. Dhaou, F. Askri, M. Sofiene, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pp.12918 –12922, 2011
- [Szarf2011], Polygons vs. clumps of discs: A numerical study of the influence of grain shape on the mechanical behaviour of granular materials, Szarf K., Combe G., Villard P., *Powder Technology* 208, pp.279–288, 2011
- [Takeshita2000], Reversible hydrogen absorption and desorption achieved by irreversible phase transition, H.T. Takeshita, T. Kiyobayashi, H. Tanaka, N. Kuriyama, M. Haruta, *Journal of Alloys and Compounds* 311, pp.L1–L4, 2000
- [Tanaka2004], Fission gas release and swelling in uranium–plutonium mixed nitride fuels, K. Tanaka, K. Maeda, K. Katsuyama, M. Inoue, T. Iwai, Y. Arai, *Journal of Nuclear Materials* 327, pp.77–87, 2004
- [Tang2011], Desiccation and cracking behaviour of clay layer from slurry state under wetting–drying cycles, C.S. Tang, Y.J. Cui, B. Shi, A.M. Tang, C. Liu, *Geoderma* 166, pp.111–118, 2011
- [Toussaint2001], Etude expérimentale et simulation numérique de la mise en forme par compression et frittage de poudres, F. Toussaint, Thèse, 2001
- [Verhelst2009], Hydrogen-fueled internal combustion engines, Verhelst S., Wallner T., *Progress in Energy and Combustion Science* 35, pp.490–527, 2009
- [Wachs2012], Grains3D, a flexible DEM approach for particles of arbitrary convex shape — Part I: Numerical model and validations, A. Wachs, L. Girolami, G. Vinay, G. Ferrer, *Powder Technology* 224, pp.374–389, 2012
- [Wan2009], A study on crystal structure and chemical state of TiCrVMn hydrogen storage alloys during hydrogen absorption-desorption cycling, Wan C., Ju X., Qi Y., Fan C., Wang S., Liu X., Jiang L., *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp.8944–8950, 2009
- [Williamson2011], Enhancing the ABAQUS thermomechanics code to simulate multipellet steady and transient LWR fuel rod behavior, R.L. Williamson, *Journal of Nuclear Materials* 415, pp.74–83, 2011
- [Wouterse2008], Random packing of colloids and granular matter, A. Wouterse, Thèse, 2008

- [Wu2003], Experimental and numerical investigations of powder transfer, C.Y. Wu, A.C.F. Cocks, O.T. Gillia, D.A. Thompson, *Powder Technology* 138, pp.216–228, 2003
- [Wu2004], A thermo-hydro-mechanical constitutive model and its numerical modelling for unsaturated soils, W. Wu, X. Li, R. Charlier, F. Collin, *Computers and Geotechnics* 31, pp.155–167, 2004
- [YADE2011a], Yade Using and Programming, V. Šmilauer, A. Gladky, J. Kozicki, C. Modenese, J. Stránský, *Yade Documentation* (V. Šmilauer, ed.), The Yade Project, 1st ed., 2011
- [YADE2011b], Yade Reference Documentation, V.Šmilauer, E. Catalano, B. Chareyre, S. Dorofeenko, J. Duriez, A. Gladky, J. Kozicki, C. Modenese, L. Scholtès, L. Sibille, J. Stránský, and K. Thoeni, *Yade Documentation* (V. Šmilauer, ed.), The Yade Project, 1st ed., 2011
- [YADE2011c], Yade Dem Formulation, V. Šmilauer, B. Chareyre, *Yade Documentation* (V. Šmilauer, ed.), The Yade Project, 1st ed., 2011
- [Yamamoto2001], Deformation of LaNi<sub>5</sub> by uniaxial compression and hydrogenation, T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, *Intermetallics* 9, pp.987–991, 2001
- [Yartys2003], Unusual effects on hydrogenation: anomalous expansion and volume contraction, V.A. Yartys, O. Isnard, A.B. Riabov, L.G. Akselrud, *Journal of Alloys and Compounds* 356–357, pp.109–113, 2003
- [Ye1999], Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A. G., Colbert D., Smith K. A., Smalley R. E., *Applied Physics Letters* 74, Nb 16, 1999
- [Yimsiri2011], Effects of soil fabric on behaviors of granular soils: Microscopic modeling, S. Yimsiri, K. Soga, *Computers and Geotechnics* 38, pp.861–874, 2011
- [Yukawa2002], Alloying effects on the hydriding properties of vanadium at low hydrogen pressures, Yukawa H., Teshima A., Yamashita D., Ito S., Yamaguchi S., Morinaga M., *Journal of Alloys and Compounds* 337, pp.264–268, 2002
- [Zhu2007], Discrete particle simulation of particulate systems: Theoretical developments, H.P. Zhu, Z.Y. Zhou, R.Y. Yang, A.B. Yu, *Chemical Engineering Science* 62, pp.3378 – 3396, 2007
- [Zhao2010], Numerical simulation of hydrodynamics in downers using a CFD–DEM coupled approach, Y. Zhao, Y. Ding, C. Wu, Y. Cheng, *Powder Technology* 199, pp.2–12, 2010
- [Zwigl1997], A non-linear model for internal-stress superplasticity, Zwigl P., Dunand D.C., *Acta mater.* Vol. 45, No. 12, pp.5285-5294, 1997
- [Zwigl2001], Internal-Stress plasticity in titanium by cyclic alloying/dealloying with hydrogen, Zwigl P., Dunand D.C., *Journal of Material Processing Technology* 117, pp.409-417, 2001



## Liste des notations

### ***Symboles grecs***

Symbole	Signification
$\alpha$ -BCC	Hydrure de phase $\alpha$ et de structure BCC
$\alpha_T$	Coefficient de dilatation thermique
$\beta$	Angle de la droite de Drücker-Prager
$\beta_0$	Angle de la droite de Drücker-Prager pour $\eta=0^\circ$
$\beta_{30}$	Angle de la droite de Drücker-Prager pour $\eta=30^\circ$
$\beta_{-30}$	Angle de la droite de Drücker-Prager pour $\eta=-30^\circ$
$\beta$ -FCC	Hydrure de phase $\beta$ et de structure FCC
$\beta_T$	Coefficient de transmission de contraintes
$\Delta t$	Pas de temps (s)
$\Delta t^{\text{Calcul}}$	Pas de temps de calcul (s)
$\Delta t^{\text{Critique}}$	Pas de temps critique (s)
$\Delta V_{\text{ech}}^{H \rightarrow U}$	Variation de volume de l'échantillon de poudre à la déshydruration ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{ech}}^{H(k) \rightarrow U(k+1)}$	Variation de volume de poudre à la déshydruration au cycle k ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{ech}}^{H(k) \rightarrow H(k+1)}$	Variation de volume de l'échantillon entre deux états hydrurés successifs k et k+1 ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{ech}}^{U \rightarrow H}$	Variation de volume de l'empilement à l'hydruration ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{ech}}^{U(k) \rightarrow H(k)}$	Variation de volume de l'empilement à l'hydruration au cycle k ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{ech}}^{U(k) \rightarrow U(k+1)}$	Variation de volume de l'empilement entre deux états déshydrurés successifs k et k+1 ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{Mat}}^{H(k) \rightarrow H(k+1)}$	Variation de volume de matière entre deux états hydrurés successifs k et k+1 ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{Mat}}^{H \rightarrow U}$	Variation de volume de matière à la déshydruration ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{Mat}}^{U(k) \rightarrow U(k+1)}$	Variation de volume de matière entre deux états déshydrurés successifs k et k+1 ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\text{Mat}}^{U \rightarrow H}$	Variation de volume de matière à l'hydruration ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\chi}^{H(k) \rightarrow H(k+1)}$	Variation de volume de la porosité entre deux états hydrurés successifs k et k+1 ( $\text{cm}^3$ )
$\Delta V_{\chi}^{H \rightarrow U}$	Variation de volume de la porosité à la déshydruration ( $\text{cm}^3$ )



## Liste des notations

---

$\Delta V\chi^{U(k)\rightarrow U(k+1)}$	Variation de volume de la porosité entre deux états déshydrurés k et k+1 (cm <sup>3</sup> )
$\Delta V\chi^{U\rightarrow H}$	Variation de volume de la porosité à l'hydruration (cm <sup>3</sup> )
$\varepsilon_p$	Déformation moyenne
$\varepsilon_q$	Déformation déviatoire
$\varepsilon_r$	Déformation radiale
$\varepsilon_r^e$	Déformation radiale élastique
$\varepsilon_r^h$	Déformation radiale liée à l'hydruration
$\varepsilon_r^p$	Déformation radiale plastique
$\underline{\underline{\varepsilon_{pr}}}$	Tenseur des déformations dans les directions principales
$\varepsilon_v$	Déformation volumique
$\varepsilon_v^e$	Déformation volumique élastique
$\varepsilon_v^h$	Déformation volumique liée à l'hydruration
$\varepsilon_v^p$	Déformation volumique plastique
$\varepsilon_z$	Déformation axiale
$\varepsilon_z^e$	Déformation axiale élastique
$\varepsilon_z^h$	Déformation axiale liée à l'hydruration
$\varepsilon_z^p$	Déformation axiale plastique
$\dot{\varepsilon}^p$	Incrément de déformation plastique
$\dot{\varepsilon}_r^p$	Incrément de déformation plastique en direction radiale
$\dot{\varepsilon}_p^p$	Incrément de déformation plastique en direction $\varepsilon_p$
$\dot{\varepsilon}_Q^p$	Incrément de déformation plastique en direction $\varepsilon_q$
$\dot{\varepsilon}_z^p$	Incrément de déformation plastique en direction axiale z
$\zeta$	Coefficient d'amortissement de la vitesse d'une particule en DEM
$\eta$	Angle de Lode décrivant la forme de Mohr Coulomb dans le plan déviatoire
$\theta$	Angle de tas d'une poudre (°)
$\theta_A$	Angle d'avalanche d'une poudre (°)
$\theta_R$	Angle de repos d'une poudre (°)
$\lambda$	Coefficient de Janssen
$\lambda_T$	Coefficient reliant les raideurs normale et tangentielle d'un contact

$\mu$	Coefficient de frottement interne de Coulomb
$\mu_{p/o}$	Coefficient de frottement poudre / outil
$\mu_{s/o}$	Coefficient de frottement sphère / outil
$\mu_{s/s}$	Coefficient de frottement sphère / sphère
$\nu_p$	Coefficient de Poisson de la poudre
$\rho_i$	Masse volumique (ou densité) d'une particule i (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_{Mat}^0$	Masse volumique (ou densité) initiale du matériau des grains (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_{Mat}$	Masse volumique (ou densité) du matériau des grains (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p^0$	Masse volumique (ou densité) initiale de la poudre (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p$	Masse volumique (ou densité) de la poudre (g/cm <sup>3</sup> )
$\sigma_i$	Contrainte normale en direction i (MPa)
$\sigma_M$	Contrainte moyenne (MPa)
$\sigma_r$	Contrainte radiale pour sollicitation cylindrique ou sphérique (MPa)
$\sigma_r^{h/2}$	Contrainte radiale à mi-hauteur (MPa)
$\sigma_z$	Contrainte axiale (MPa)
$\sigma_z^b$	Contrainte axiale sur le piston inférieur (MPa)
$\sigma_z^e$	Contrainte axiale élastique (MPa)
$\sigma_z^h$	Contrainte axiale sur le piston supérieur (MPa)
$\sigma_z^{h/2}$	Contrainte axiale à mi-hauteur (MPa)
$\sigma_{rz}$	Contrainte exercée axialement par la poudre sur les parois sous l'influence des frottements (MPa)
$\underline{\underline{\sigma_c}}$	Tenseur des contraintes en coordonnées cartésiennes
$\sigma_m$	Contrainte moyenne (MPa)
$\underline{\underline{\sigma_{pr}}}$	Tenseur des contraintes dans les directions principales
$\sigma_r$	Contrainte radiale (MPa)
$\sigma_r^e$	Contrainte radiale élastique (MPa)
$\sigma_z$	Contrainte axiale (MPa)
$\sigma_z^e$	Contrainte axiale élastique (MPa)
$\sigma_z^{Hp}$	Contrainte axiale en haut de la hauteur de poudre $H_p$ (MPa)
$\Sigma F$	Somme des efforts (N)

$\Sigma V_s$	Somme des volumes des sphères (mm <sup>3</sup> )
$\tau$	Contrainte de cisaillement (MPa)
$\varphi_{mc}$	Angle de frottement interne de Mohr-Coulomb
$\chi$	Porosité
$\chi^H$	Porosité à l'état hydruré
$\chi^U$	Porosité à l'état déshydruré

### ***Symboles romains***

Symbole	Signification
$a_z$	Coefficient pour le calcul de la contrainte axiale approchée dans COMEDHY
BCC	Structure cristalline cubique centrée (CC)
$c_{dp}$	Cohésion pour le modèle de Drücker-Prager (MPa)
$c_{mc}$	Cohésion pour le modèle de Mohr-Coulomb (MPa)
D	Diamètre des particules (mm)
D	Diamètre de la matrice ou de la cellule
$d_e$	Densité relative de l'empilement
$d_e^0$	Densité relative initiale de l'empilement
$D_M^V$	Granulométrie moyenne d'une poudre basée sur le volume des particules (mm)
$D_M^n$	Granulométrie moyenne d'une poudre basée sur le nombre de particules (mm)
DP	Drücker-Prager
$d_p^0$	Densité relative initiale de la poudre
$dV_s/dt$	Vitesse de variation de volume des sphères (mm <sup>3</sup> /s)
E	Module de Young (MPa)
$E_a$	Energie d'activation de l'hydrure (kJ/K/mol(H <sub>2</sub> ))
$E_p$	Module de Young de la poudre (MPa)
$E^{p_H}$	Energie potentielle par pixel (J)
$E^{p_{pix}}$	Energie potentielle par pixel (J)
$F^a$	Effort d'amortissement sur une particule en DEM(N)
FCC	Structure cristalline cubique face centrée (CFC)
$F_e$	Surface de charge, limite du domaine des contraintes élastiques
$F_N$	Effort normal (N)

## Liste des notations

---

$F_R$	Effort radial (N)
$F_T$	Effort tangentiel (N)
$F_Z$	Effort axial sur l'axe z (N)
$G_e$	Surface potentielle, limite du domaine des déformations élastique
$G$	Gonflement de l'hydrure
$g$	Gravité (9.81 m/s <sup>2</sup> )
$H/M$	Nombre d'atomes d'hydrogène par atome de métal
$H_A$	Taux d'hydrogène absorbé
$H_{ech}$	Hauteur de l'empilement (mm)
$H_{ech}^0$	Hauteur initiale de l'empilement (mm)
$H_{pix}$	Hauteur de poudre correspondant à un pixel (m)
$I$	Matrice identité
$I_1$	Premier invariant du tenseur des contraintes (MPa)
$I_2$	Deuxième invariant du tenseur des contraintes (MPa <sup>2</sup> )
$I_3$	Troisième invariant du tenseur des contraintes (MPa <sup>3</sup> )
$J_2$	Deuxième invariant du déviateur des contraintes (MPa <sup>2</sup> )
$J_3$	Troisième invariant du déviateur des contraintes (MPa <sup>3</sup> )
$k_0$	Coefficient de loi cinétique d'absorption (s <sup>-1</sup> )
$k_R$	Coefficient multiplicateur du rayon
$k_V$	Coefficient multiplicateur du volume
$k_V^h$	Coefficient de dilatation volumique lié à l'hydruration
$M_E$	Module élastique d'une particule (MPa)
$MED$	Modélisation par Eléments Discrets (noté aussi DEM : Discrete Element Modeling)
$m_H$	Masse de poudre hydrure (g)
$m_{pix}$	Masse de poudre correspondant à un pixel (kg)
$n_{Cy}$	Nombre de cycles
$n^d$	Nombre de particule d'une population de diamètre d
$n_s$	Nombre de sphères
$n_s^g$	Nombre de sphères de grande taille
$n_s^p$	Nombre de sphères de petite taille
$P$	Contrainte hydrostatique définie à partir du premier invariant (MPa)

## Liste des notations

---

$P_a$	Transition entre la droite de Drücker-Prager et le Cap (MPa)
$P_{atm}$	Pression atmosphérique (1 bar)
$P_b$	Intersection du Cap et de l'axe isostatique, modèle de Drücker-Prager/Cap (MPa)
$P_b^0$	$P_b$ initial défini pour un calcul, modèle de Drücker-Prager/Cap
$P_b^{Min}$	$P_b$ minimal déterminé par $P_a=0$ , modèle de Drücker-Prager/Cap
$P_{eq}$	Pression d'équilibre de l'hydrure (bar)
$P_M$	Contrainte hydrostatique de compression en matrice (MPa)
$p_s^g$	Proportion de sphères de grande taille
$p_s^p$	Proportion de sphères de petite taille
$Q$	Contrainte déviatoire définie à partir du deuxième invariant du déviatoire (MPa)
$Q_M$	Contrainte déviatoire de compression en matrice (MPa)
$R$	Constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol/K)
$R_C$	Excentricité du Cap, modèle de Drücker-Prager/Cap
$R_M$	Rayon de la matrice (mm)
$r_g$	Rayon d'une sphère de grande taille dans le cas bidisperse (mm)
$r_{gr}$	Rayon d'un grain (mm)
$r_p$	Rayon d'une sphère de petite taille dans le cas bidisperse (mm)
$r_s$	Rayon d'une sphère (mm)
$r_s^g$	Rayon d'une sphère de grande taille (mm)
$r_s^p$	Rayon d'une sphère de petite taille (mm)
$S$	Déviateur des contraintes
$S^g$	Sous-population de particules de grande taille
$S^p$	Sous-population de particules de petite taille
$V_{Abs}$	Quantité d'hydrogène contenue (absorbée) dans l'hydrure (NL)
$V_{Cel}$	Quantité d'hydrogène contenue dans la cellule (NL)
$V_{ech}$	Volume de l'empilement (cm <sup>3</sup> )
$V_{ech}^0$	Volume de l'empilement initial (cm <sup>3</sup> )
$V_{ech}^{H(k)}$	Volume de l'empilement à l'état hydruré au cycle k (cm <sup>3</sup> )
$V_{ech}^{H(k+1)}$	Volume de l'empilement à l'état déshydruré au cycle k+1 (cm <sup>3</sup> )
$V_{ech}^{U(k)}$	Volume de l'empilement à l'état déshydruré au cycle k (cm <sup>3</sup> )
$V_{ech}^{U(k+1)}$	Volume de l'empilement à l'état déshydruré au cycle k+1 (cm <sup>3</sup> )

## Liste des notations

---

VER	Volume Élémentaire Représentatif
$V_{\text{Mat}}$	Volume de l'empilement occupé par la matière ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\text{Mat}}^0$	Volume initial de l'empilement occupé par la matière ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\text{Mat}}^{\text{H}}$	Volume de l'empilement occupé par la matière hydrurée ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\text{Mat}}^{\text{U}}$	Volume de l'empilement occupé par la matière déshydrurée ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\Sigma s}^{\text{d}}$	Volume matière de l'ensemble des sphères de diamètre $d$ ( $\text{cm}^3$ )
$V_s$	Volume d'une sphère ( $\text{cm}^3$ )
$V_s^0$	Volume initial de la sphère ( $\text{mm}^3$ )
$V_s^{\text{d}}$	Volume d'une sphère de diamètre $d$ ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\text{sph}}^{\text{g}}$	Volume d'une sphère de grande taille ( $\text{cm}^3$ )
$V_s^{\text{H}}$	Volume d'une sphère dans l'état hydruré ( $\text{mm}^3$ )
$V_s^{\text{i}}$	Volume d'une sphère à l'instant $i$ ( $\text{mm}^3$ )
$V_s^{\text{p}}$	Volume d'une sphère de petite taille ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\Sigma s}$	Volume de la somme des sphères ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\Sigma s}^{\text{g}}$	Volume de la somme des sphères de grande taille ( $\text{cm}^3$ )
$V_{\Sigma s}^{\text{p}}$	Volume de la somme des sphères de petite taille ( $\text{cm}^3$ )
$V_s^{\text{U}}$	Volume d'une sphère dans l'état déshydruré ( $\text{mm}^3$ )
$V_{\chi}$	Volume de la porosité ( $\text{cm}^3$ )
$x_{\text{H}}$	Quantité d'hydrogène absorbée (wt% ou mass%)
Z	Nombre de coordination : nombre de contacts / particule



## ANNEXE A : Logiciel d'analyse de l'angle d'écoulement en disque tournant

Les mesures de l'angle de la poudre réalisées avec l'appareil Revolution (cf.) sont habituellement dépouillées à l'aide du logiciel APR (Analyseur de Poudre Revolution) accompagnant la machine. Cependant, aucune des méthodes utilisées par le logiciel APR ne correspondait réellement aux observations réalisées sur la poudre hydrure sous différents états. En particulier, ces méthodes ne semblent pas tenir compte des effets de bord. D'autre part, elles ne tiennent pas compte du fait que les avalanches observées ont généralement été initiées localement par des amas de poudre de pente plus importante.

Un logiciel d'analyse, PuF (Powder under Fall) a été réalisé avec l'aide de William Euvrard Quéré via le logiciel Labview. Ce logiciel permet d'extraire les angles à partir d'une suite d'images au format avi extraites grâce au logiciel APR.

### 1. Méthodes utilisée par le logiciel APR

Les résultats sont dépouillés par le logiciel APR (Analyseur de Poudre Revolution) accompagnant la machine par analyse d'image en se basant sur l'énergie potentielle de la poudre en mouvement. Grâce à cela, de nombreuses analyses, outre la mesure de l'angle de la poudre, peuvent être réalisées comme par exemple le calcul de l'énergie d'avalanche. Chaque image est binarisée, c'est-à-dire mise en noir et blanc et comparée à un masque correspondant à la zone de mesure du disque tournant (Figure 191).

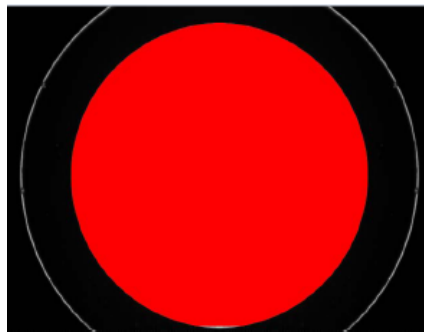


Figure 191 – Masque du disque tournant vide (en rouge) [Revolution2010]

Après la binarisation et en tenant compte du masque, le profil de poudre au sein du disque tournant correspond aux pixels noircis de l'image. L'énergie potentielle de la poudre hydrure analysée  $E_H^P$  dans chaque image est en fait la somme des énergies potentielles représentée par chaque pixel  $E_{pix}^P$  définie à partir de la masse  $m_{pix}$  et de la hauteur  $H_{pix}$  de chaque pixel (1).

$$E_H^P = \sum E_{pix}^P = g \cdot \sum m_{pix} \cdot H_{pix} \quad (150)$$

Une variation brutale de l'énergie potentielle de la poudre correspond à une avalanche.

L'angle de la poudre est calculé par le logiciel APR à partir du point central sur le bord de la poudre jusqu'au sommet de la bordure de poudre ou sur toute la longueur de la surface de la poudre (Figure 192).



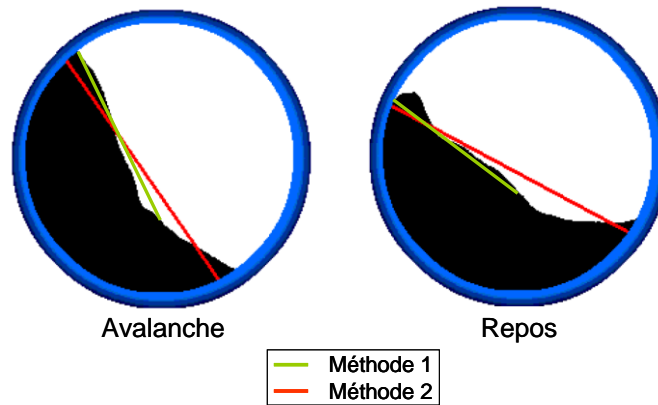


Figure 192 – Méthodes de mesure des angles d’avalanche et de repos sur le logiciel APR

Sachant que beaucoup de poudres ont une surface irrégulière lors de l’écoulement en disque tournant et que l’avalanche peut être localisée, il est préférable d’adopter la première méthode. Quelle que soit la méthode utilisée pour calculer l’angle, les angles d’avalanche et de repos correspondent respectivement à des maxima et minima énergétique pour la poudre.

## 2. Méthode utilisée par le logiciel PuF (Powder under Fall)

Similairement à ce qui est effectué par le logiciel APR, les images sont tout d’abord binarisées et une zone de mesure circulaire exceptant les bords est définie par l’opérateur (Figure 193).

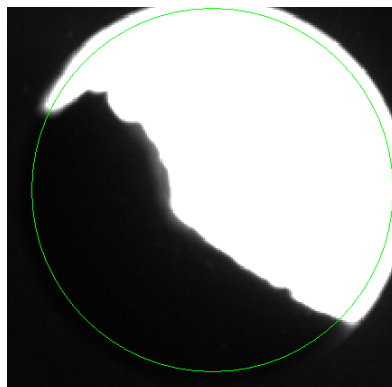


Figure 193 – Sélection de la zone de mesure

Les 2/3 gauche de la zone de mesure sont ensuite définis comme zone d’analyse car c’est à cet endroit que se trouve l’avalanche. Il n’est donc pas utile de balayer toute l’image. La zone d’analyse est ensuite balayée de haut en bas, colonne par colonne pour détecter la frontière entre les pixels blancs et les pixels noirs. Il en résulte une suite de points correspondant au profil de la poudre (Figure 194).

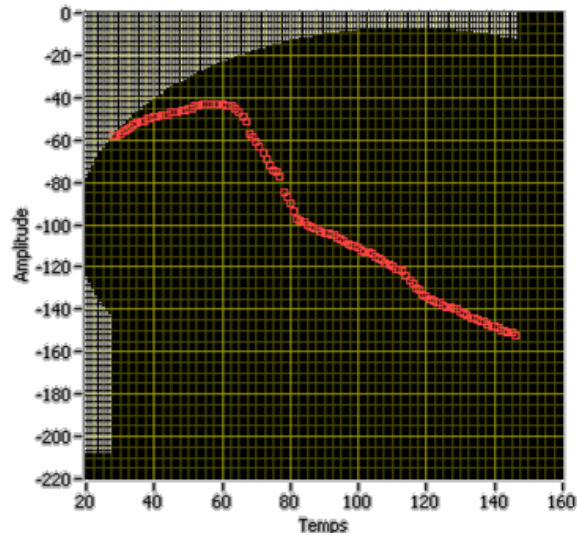


Figure 194 – Visualisation du profil de la poudre

A partir du profil de poudre, la pente est déterminée en chaque point comme la dérivée moyenne sur un intervalle de plusieurs points (changeable par l'utilisateur) avant et après celui-ci. L'angle de la poudre recherché ici correspond à l'angle de la pente la plus importante (Figure 195).

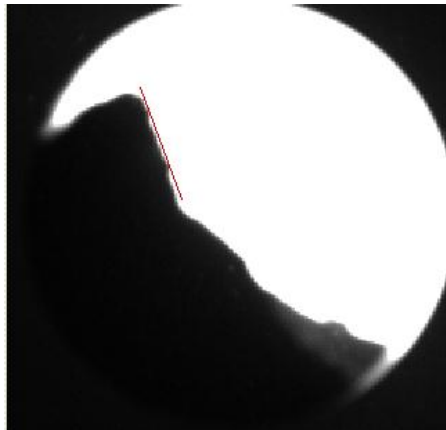


Figure 195 – Pente maximale du profil de poudre

L'angle de la pente maximale du profil de chaque image est ensuite récupéré (Figure 196).

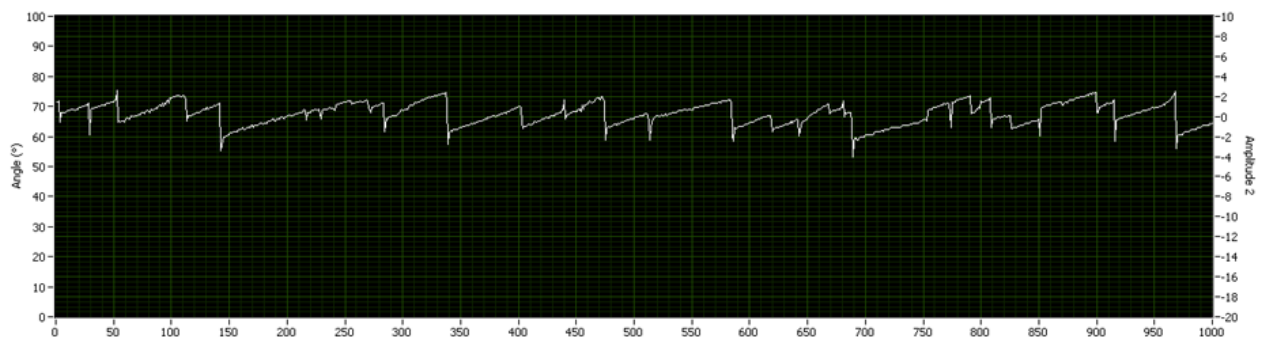


Figure 196 – Evolution de l'angle de pente maximale du profil de poudre

Il est ainsi possible de visualiser l'évolution de l'angle de la pente max et de déterminer ainsi les avalanches. Ces dernières sont détectées en calculant la dérivée de l'angle de pente en fonction du temps (ou des images). Il est donc important de récupérer des images à intervalle constant. Lorsque la

dérivée est grande en valeur absolue et de signe négatif, c'est qu'il y a une chute de poudre (Figure 197).

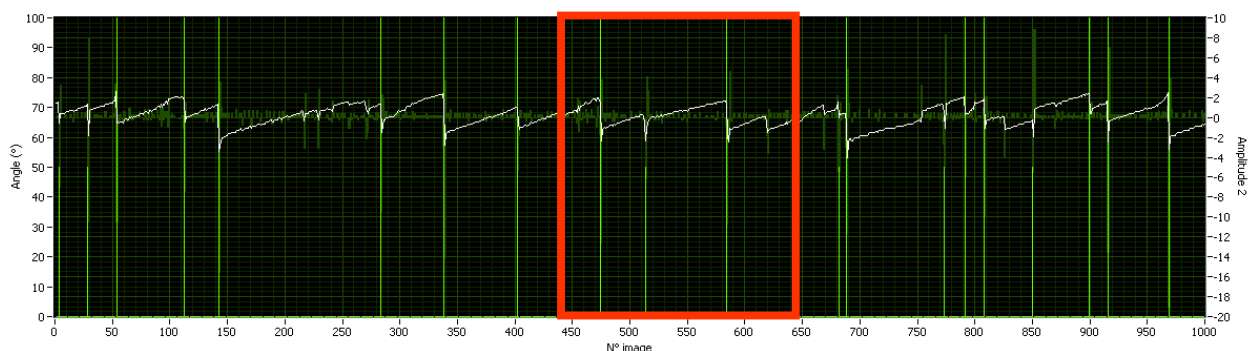


Figure 197 – Détermination des avalanches

Les lignes vertes en Figure 197 représentent les chutes qui sont détectées. L'amplitude de la dérivée donne l'amplitude de la chute. Plusieurs seuils sont ensuite définis pour affiner la mesure et ne détecter que les chutes importantes.

Lorsqu'une chute est détectée, il est nécessaire d'en vérifier la pertinence. En particulier, seules les variations de grande amplitude sont prises en compte. Il y a d'autre part des variations peu pertinentes à ne pas prendre en compte (cf Figure 198 au milieu).

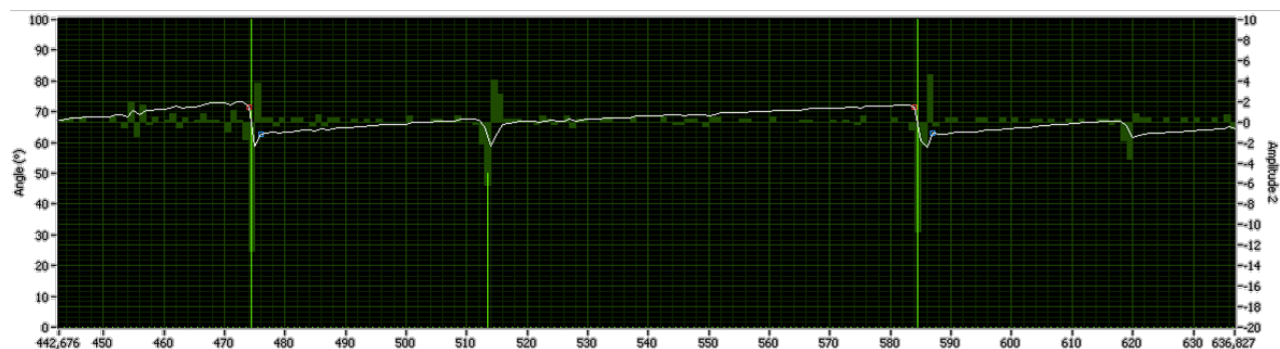


Figure 198 – Affinage des détections d'avalanche (zoom de l'encadré rouge en Figure 197)

A chaque chute prise en compte, les angles d'avalanche et de repos sont recherchés à proximité de la chute. Pour cela, les points stables à proximité de l'avalanche sont recherchés (

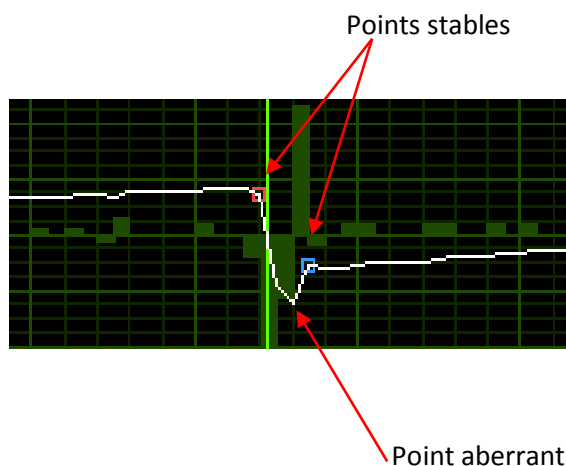
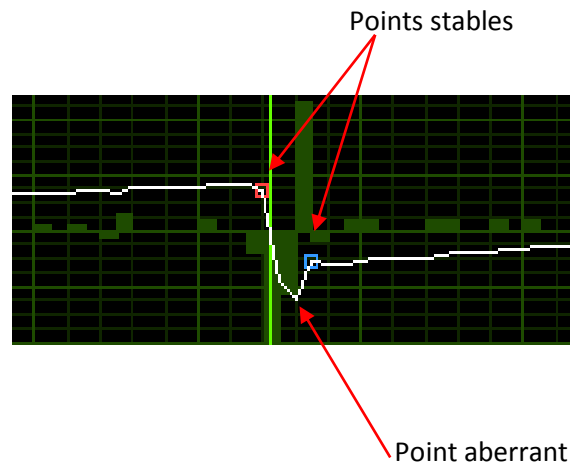


Figure 199). Ces points stables sont dans un intervalle de faible variation, c'est-à-dire qu'ils possèdent une dérivée faible par rapport au temps.



**Figure 199 – Détection des points stables à proximité de l'avalanche**

Les deux points stables ainsi obtenus correspondent aux angles d'avalanche et de repos. Ces angles ne sont pris en compte que si leur écart est supérieur à une valeur seuil définie par l'utilisateur pour ne prendre en compte que les avalanches importantes.

Après le déclenchement de l'avalanche, la stabilisation de l'empilement n'est pas immédiate et donne lieu à l'enregistrement de points aberrants. Afin d'éliminer ces points, un critère de stabilité est défini par un second seuil. Pour que le point soit considéré comme stable il faut que sa dérivée soit inférieure à un pourcentage de l'amplitude de la chute. Ce pourcentage est le seuil %.

Cette méthode d'analyse permet de détecter des angles d'avalanche et de repos localisés lors d'écoulements dans un disque tournant. Il est à noter que cette méthode est à priori aussi adaptée non seulement aux écoulements en disque tournant mais aussi pourquoi pas au cône de Hall et au pan incliné. Le logiciel ainsi créé sera mis à disposition d'autres équipes ou laboratoires pour lequel il peut être employé, en particulier le LITEN / DTBH / LTB (Laboratoire des Technologies de la Biomasse).

## ANNEXE B : Etalonnage des jauges COMEDHY

Quelques auteurs ont constaté une évolution des contraintes sur les parois des conteneurs d'hydrure liée au cyclage d'absorption et désorption (cf. Chapitre 1 §3.2.b). Le dispositif COMEDHY permet de mesurer l'évolution du gonflement de la poudre qu'il est possible de comparer à la variation de volume théorique du matériau (cf. Chapitre 2 § 1.5). Afin de combiner les deux mesures, huit jauges ont été collées sur les parois de la cellule :

- 4 jauges (J1 à J4) à mi-hauteur (J1 à J4 : 0 mm/centre de la cellule)
- 2 jauges (J5 et J6) en bas à 30 mm de la mi-hauteur
- 2 jauges (J7 et J8) en haut à 45 mm de la mi-hauteur

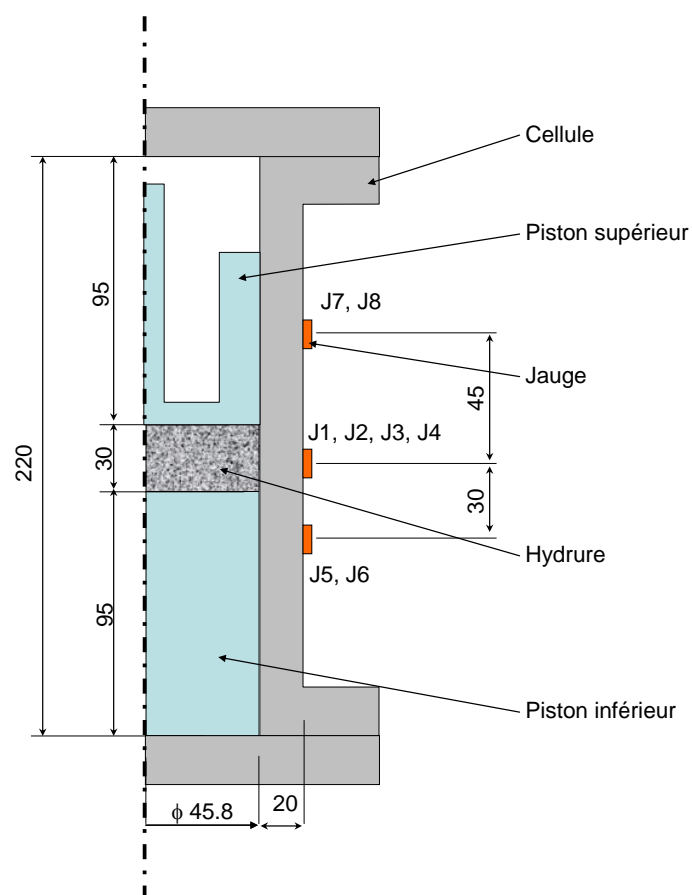


Figure 200 – Présentation schématique de la position des jauges J1 à J8 sur les parois de COMEDHY

Les jauges ainsi disposées permettent de mesurer la déformation de la paroi due à la pression de gaz et au gonflement de l'hydrure. Les jauges sont proches de l'enveloppe de thermorégulation et sont donc influencées par la température de celle-ci. La température de la jauge varie donc peu au cours d'un essai mais la mesure réalisée peut être influencée par la dilatation de la cellule liée à la température de celle-ci ou au gradient de température dans l'épaisseur. Deux thermocouples sont donc disposés sur la paroi entre les jauges pour déterminer la température de celles-ci (Figure 201).

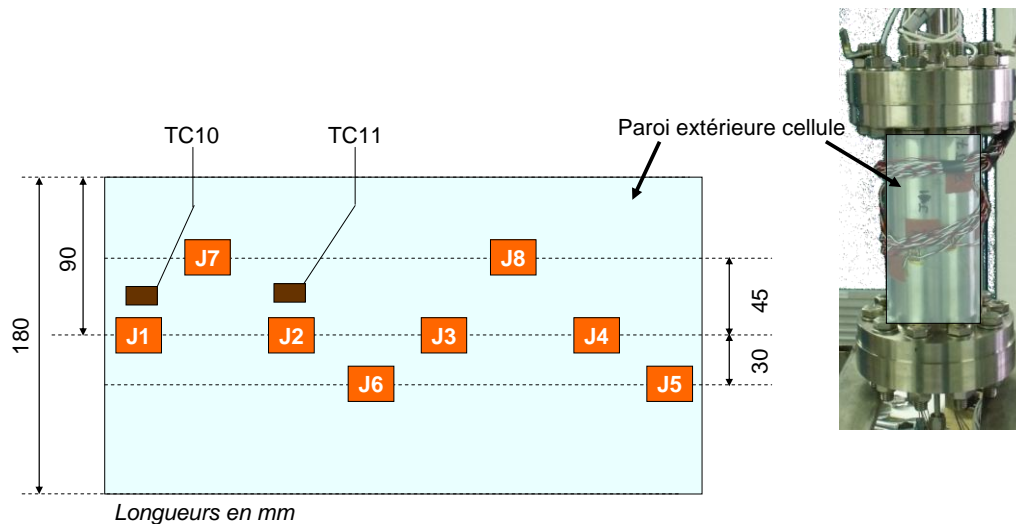


Figure 201 – Représentation schématique de la disposition des jauges et des thermocouples sur un développé de la paroi externe de COMEDHY.

Les jauges sont toutes orientées orthoradialement afin de mesurer la contrainte enveloppe de la cellule dans le sens transverse. L'objectif de ces jauges de déformation est de mesurer la déformation induite par le gonflement de l'hydrure et de remonter ainsi à la contrainte radiale due à l'hydruration.

Ces jauges sont néanmoins sensibles à la température et vont aussi mesurer la déformation exercée par la pression de gaz, et celle due aux gradients thermiques dans l'épaisseur de la paroi. Pour isoler la variation de déformation de la cellule induite par l'hydrure lors de l'hydruration et de la déshydruration, il est nécessaire de déterminer pour chaque hauteur une loi d'évolution (151) en fonction de la pression  $p$  dans le module et la température  $T$  de la paroi.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + g(f_T(T), f_p(h)) \quad (151)$$

L'étalonnage des jauges a eu pour objectif de déterminer cette loi d'évolution pour pouvoir par la suite extraire les déformations liées à l'absorption et quantifier la contrainte exercée par l'hydrure.

## 1. Etalonnage des jauges

Les essais mis en place ont permis de mesurer à la fois l'influence de la température des jauges et de la pression de gaz dans la cellule les faisant évoluer de manière dissociée (Figure 202).

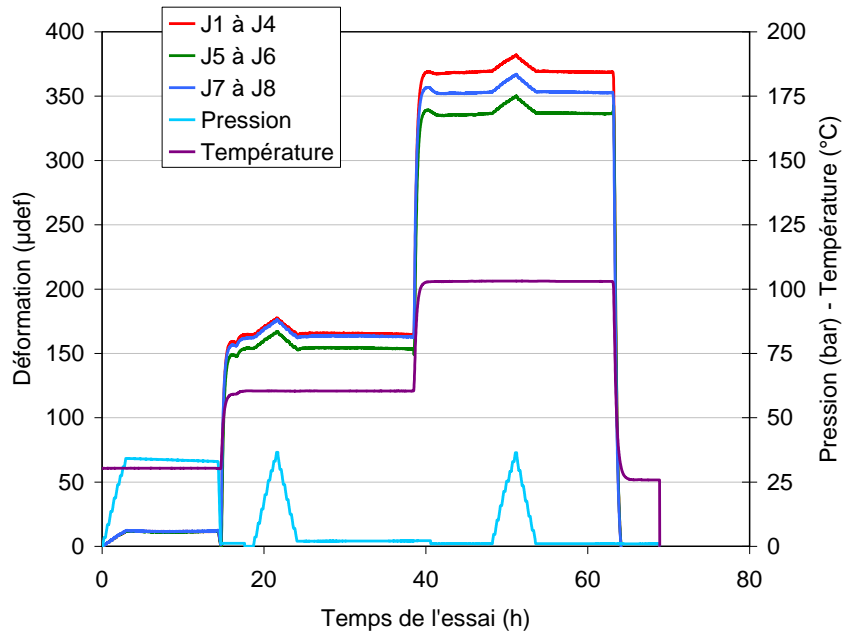


Figure 202 – Mesure de déformation des jauges en fonction de la température et de la pression

Trois paliers de température (30°C, 60°C, 100°C) ont été adoptés successivement. Dans chaque cas, à température fixée, la pression a été augmentée puis réduite entre 0 bar et 35 bars.

Il est à noter que les jauges ont une valeur initiale  $\varepsilon_0$  non nulle liée essentiellement à la mise en place des jauges et à la manipulation de la cellule COMEDHY. Afin de s'affranchir de cette valeur initiale pour pouvoir mesurer la variation du signal des jauges en fonction de la température et de la pression, cette valeur est fixée pour chacune des jauges à  $\varepsilon_0=0$ .

### 1.1. Déformation en fonction de la pression

En réalisant la moyenne des mesures de jauges à même hauteur ainsi que de la température des jauges et que la pression d'hydrogène, il est possible de visualiser l'évolution de la pression à différentes températures (Figure 203).

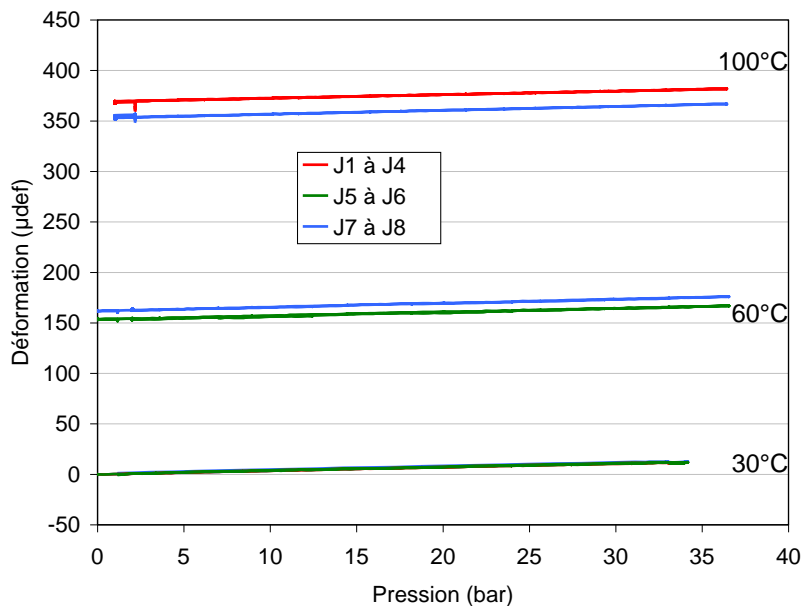


Figure 203 – Evolution de la variation de déformation en fonction de la pression à différentes températures

Dans la Figure 203 les évolutions de la variation de déformation en fonction de la pression sont linéaires et parallèles quelle que soit la température et la hauteur des jauges considérée. Ceci implique que la loi d'évolution de la déformation soit de la forme :

$$\varepsilon = g(f_T(T), f_P(p)) = f_P(p) + f_T(T) \quad (152)$$

Dans cette équation  $f_P(p)$  est de la forme :

$$f_P(p) = a_P \cdot p \quad (153)$$

A 30°C par exemple, l'évolution de la déformation en fonction de la pression est de :

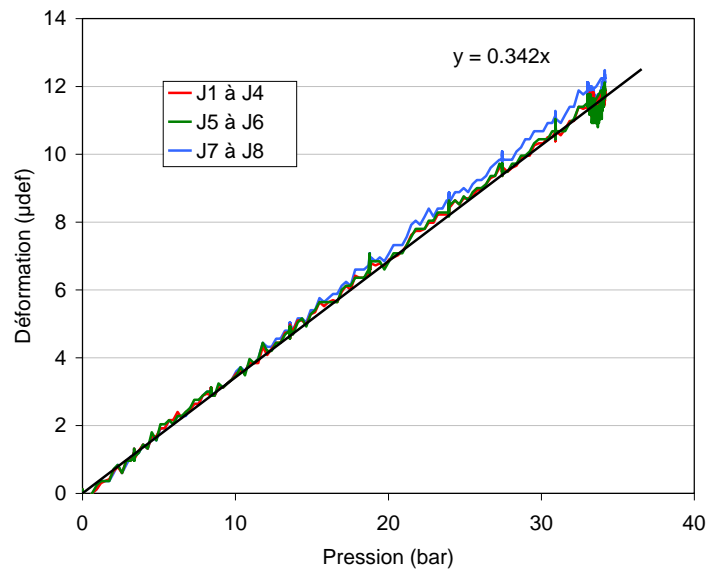


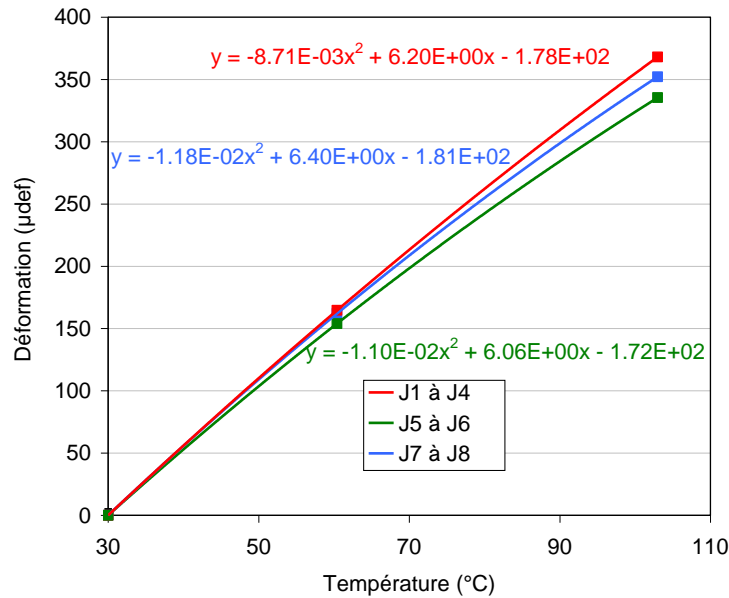
Figure 204 – Evolution de la variation de déformation en fonction de la pression d'hydrogène à une température de 30°C

Le coefficient  $a_P$  reliant la déformation à la pression (153) vaut donc  $a_P = 0.342$ .

## 1.2. Déformation fonction de la température

Les points d'équilibre en température permettent de tracer une évolution de la déformation fonction de la température (Figure 205).





**Figure 205 – Déformation de la paroi de la cellule à l'équilibre en température**

Les points d'équilibre en température (Figure 205) ont été pris pour des pressions différentes (0 à 1 bar). La déformation liée à la pression a été prise en compte dans la détermination de la déformation liée à la pression, en se basant sur les résultats précédents (153).

L'évolution de la déformation liée à la pression de gaz dans le réservoir et la température des jauges s'écrit pour les différents groupes de jauges :

$$\varepsilon_{1,2,3,4} = 0.342 \times P - 8.70 \cdot 10^{-3} \times T^2 + 6.20 \times T - 178 \quad (154)$$

$$\varepsilon_{5,6} = 0.342 \times P - 1.10 \cdot 10^{-2} \times T^2 + 6.06 \times T - 172 \quad (155)$$

$$\varepsilon_{7,8} = 0.342 \times P - 1.18 \cdot 10^{-2} \times T^2 + 6.40 \times T - 181 \quad (156)$$

## 2. Vérification des modèles

Afin de vérifier les modèles, les mesures (Figure 202) ont été comparées à la déformation obtenue en se basant sur les pressions et températures de l'essai (Figure 206).

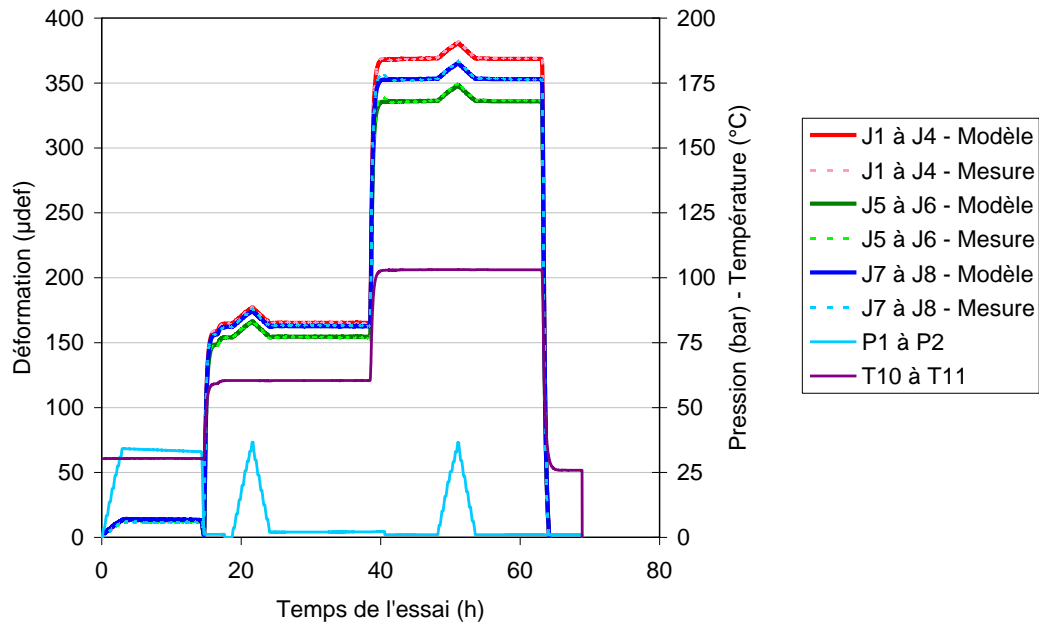
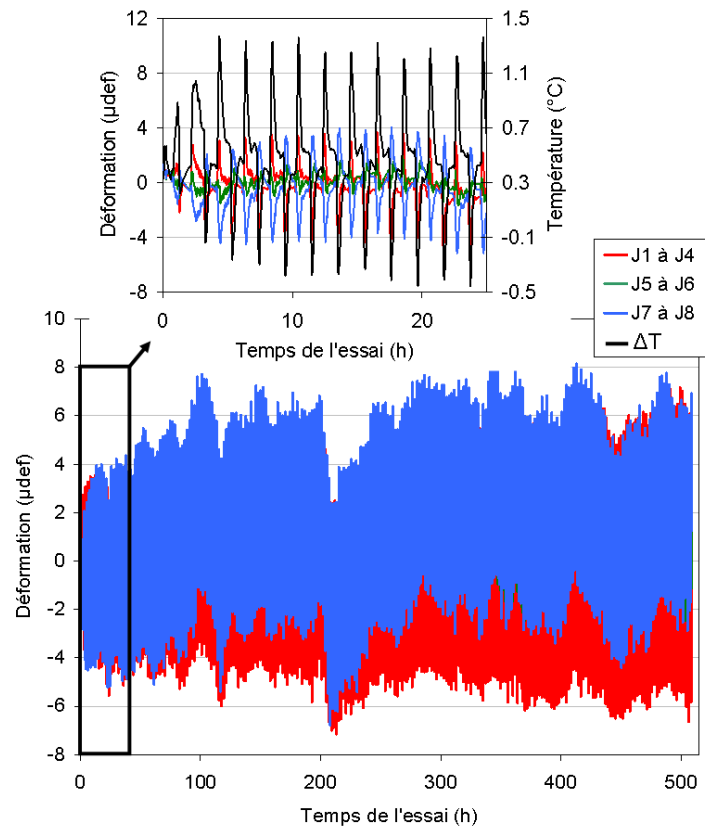


Figure 206 – Comparaison des évolutions de déformations des modèles et issues de l'essai basées sur la pression de cellule et la température des jauges mesurées lors de l'essai

La reproduction par les modèles de déformation de l'essai est conforme à ce qui a été mesuré expérimentalement (Figure 206). Ces modèles de déformation pourraient être utilisés afin de remonter à la déformation de la cellule COMEDHY et permettre ainsi d'isoler la déformation liée à l'hydruration du matériau hydrure.

### 3. Mesure de variation de déformation liée à l'hydruration

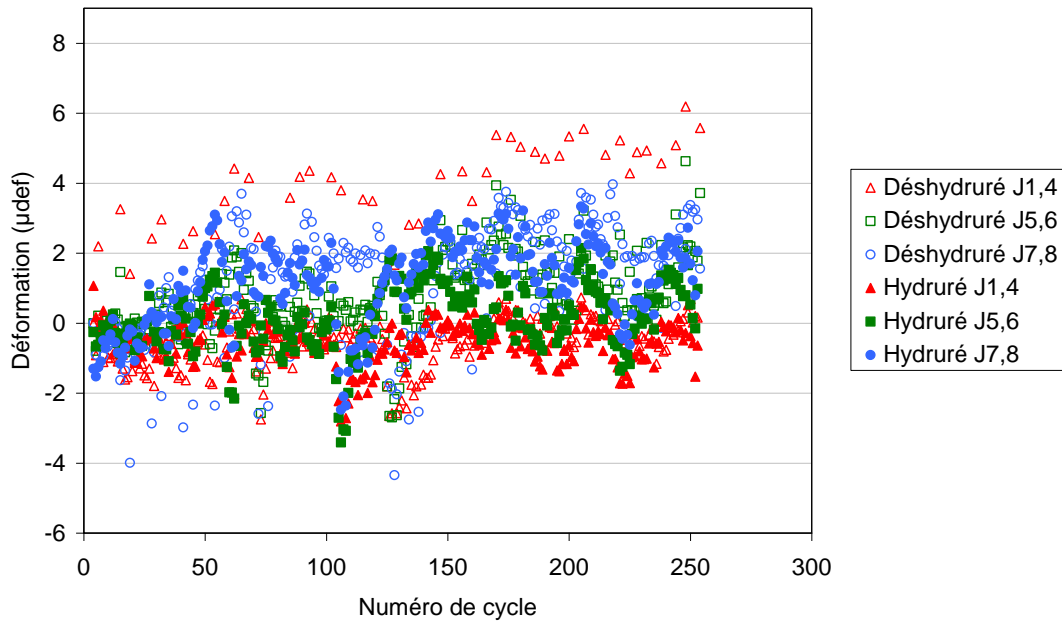
Une mesure a été réalisée sur l'essai en cyclage rapide avec un ressort de 22.5 N/mm (cf. Annexe C) et a permis d'établir l'évolution de la déformation au cours du cyclage (Figure 207)



**Figure 207 – Evolution de la déformation des jauges et du gradient de température dans l'épaisseur au cours des 25 premières heures de cyclage rapide avec un ressort de 22.5 N/mm**

Il est difficile de lire l'évolution sur l'ensemble des cycles (Figure 207). De plus, il semble que l'évolution ne soit pas toujours explicable et cohérente, en particulier aux abords de 200h de cyclage. Un zoom sur les premiers cycles permet d'observer que la déformation en dynamique semble particulièrement dépendante du gradient de température  $\Delta T$  dans la paroi.

Il est difficile de relier directement le gradient de température dans l'épaisseur de la paroi et la déformation des jauges car alors que la source de chaleur à l'extérieur (le thermorégulateur) est répartie sur l'ensemble de la hauteur, la source de chaleur à l'intérieur de la cellule (l'hydrure) est localisée à mi-hauteur. Afin de s'affranchir des écarts liés au gradient, il est possible de se limiter aux points d'équilibre aux états hydruré H et déshydruré U (cf. Chapitre 3) respectivement (Figure 208).



**Figure 208 – Evolution de la mesure de déformation aux états d'équilibre U et H en cyclage rapide avec un ressort de 22.55 N/mm**

Il semble difficile de pouvoir interpréter la variation de déformation même à l'équilibre. L'épaisseur de la paroi et la localisation de la déformation amènent à des évolutions proches du bruit du signal des jauges qu'il est difficile d'interpréter.

## ANNEXE C : Influence de la raideur du ressort sur le gonflement de l'hydrure en cyclage rapide

Similairement à ce qui a été réalisé en cyclage lent (cf. Chapitre 3 §2), une comparaison des résultats de cyclage dans COMEDHY avec un effort axial différent en cyclage rapide a aussi été réalisée.

Pour cela, en plus de l'essai de cyclage rapide présenté au Chapitre 3 (cf. Chapitre 3 §3), un second essai a été réalisé en suivant les mêmes conditions de cyclage. La seule différence réside dans l'utilisation d'un ressort de raideur 22.55 N/mm contre 1.67 N/mm précédemment. Une masse de 105.82 g de Ti-Cr-V +Zr-Ni a été cyclée 250 fois dans COMEDHY (Tableau 27).

		Expérience (+250 cycles)
Numéro de cycle	1-5	6-255
Description cycle	Fournisseur	Cyclage
$P_{ini} / T$	-	1 bar / 30°C
$P_{max} / T$	-	40 bar / 30°C
$P_{fin} / T$	-	1 bar / 30°C

Tableau 27 – Histoire du matériau utilisé en cyclage rapide avec un ressort de 22.55 N/mm

La présence d'une fuite non constante au cours des cycles rend difficile l'évaluation de la quantité d'hydrogène absorbée et donc du volume occupé par les grains. Seules les variations de la contrainte exercée par le poinçon supérieur et du volume de la poudre seront donc considérés. Il est néanmoins tenu compte du fait que le taux d'hydruration est vraisemblablement proche de celui observé précédemment en cyclage rapide (cf. Chapitre 3 §3).

### 1. Variations de volume de l'hydrure au sein de la cellule

Similairement à ce qui a été réalisé pour le cyclage lent (cf. Chapitre 3 §2), l'évolution du volume  $V_e$  de la poudre hydrure en cyclage rapide avec deux ressorts de raideur et (1.67 N/mm et 22.55 N/mm) différente a pu être comparée (Figure 209).

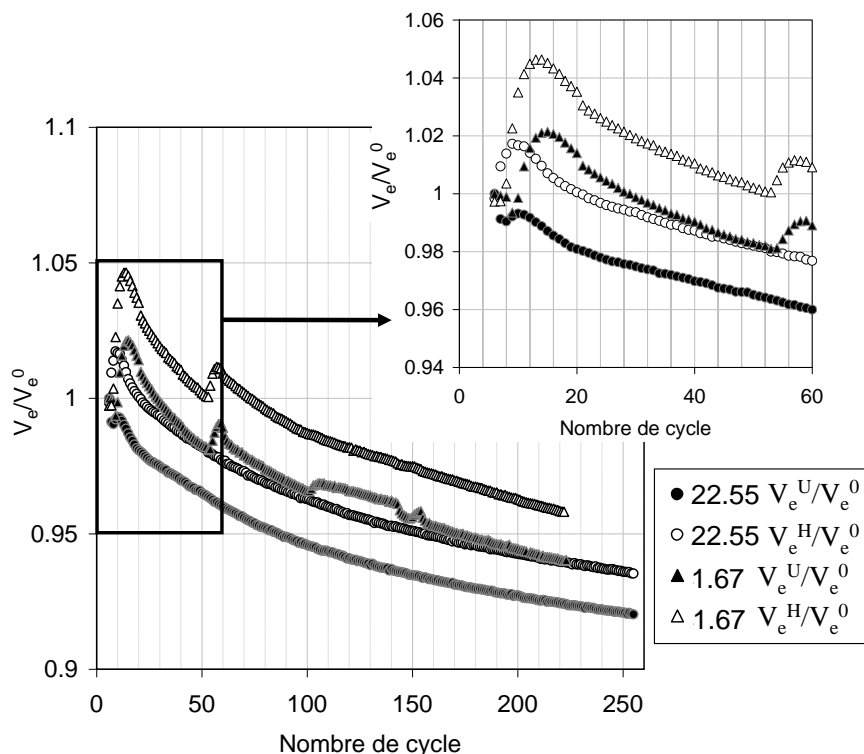


Figure 209 – Comparaison en cyclage rapide de l'influence du changement de ressort sur l'évolution de  $V_e/V_e^0$

La comparaison entre l'évolution de  $V_e/V_e^0$  sous l'influence du ressort (1.67 n/mm et 22.55 N/mm) est plus aisée pour les cycles 6 à 50 (encadré en Figure 209) car après le cycle 50, les arrêts répétés de la thermorégulation perturbent l'évolution du volume de poudre.

Similairement à ce qui a été observé en cyclage lent (cf. Chapitre 3 §2) l'utilisation d'un ressort plus raide engendre un empilement plus dense en début de cyclage. L'échantillon utilisé avec le ressort de 1.67 N/mm n'a commencé à absorber qu'au cycle 8 ce qui provoque un léger décalage des courbes d'évolution des deux échantillons.

Malgré ces deux décalages (compacité et hydruration décalée), l'évolution de  $V_e/V_e^0$  est similaire dans les deux cas, ce qui laisse à penser qu'il en est de même pour les conditions d'hydruration qui n'ont cependant pas pu être déterminées précisément avec le ressort le plus raide.

En particulier, au cours premiers cycles  $k$  d'hydruration / déshydruration dans la cellule cylindrique  $V_e^{U(k)}/V_e^0$  est plus grand que  $V_e^{H(k)}/V_e^0$ , ce qui s'accompagne d'une décroissance de  $V_e^{U(k)}/V_e^0$  d'un cycle à l'autre. Cela signifie que la variation de volume de la poudre est négative alors que le matériau constitutif des grains gonfle. Cette différence est certainement liée à la surface du lit de poudre qui n'est pas nécessairement plane à l'origine. Le premier cycle semble permettre que la surface de la poudre se soit égalisée. En effet, dès les cycles suivants, la variation de volume  $U \rightarrow H$  est à nouveau positive (Figure 210).

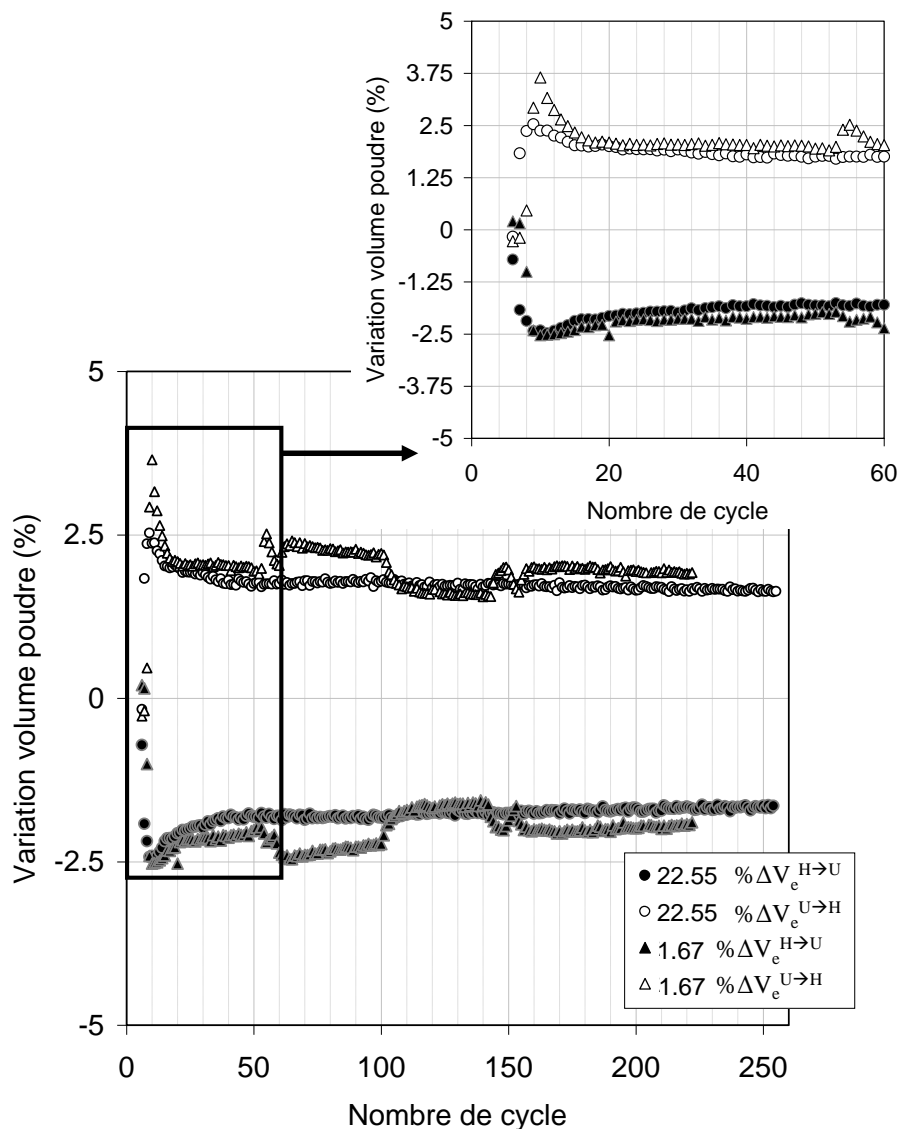


Figure 210 – Comparaison en cyclage lent et en cyclage rapide de l'évolution de la variation du volume du lit de poudre hydrure dans la cellule COMEDHY avec un ressort de 22.5 N/mm

Sur les 50 premiers cycles, les variations de volume à l'hydruration ( $\% \Delta V_e^{U \rightarrow H}$ ) et à la déshydruration ( $\% \Delta V_e^{H \rightarrow U}$ ) diffèrent peu pour les deux échantillons (Figure 210). Il semble néanmoins que la variation de volume de poudre a une amplitude plus importante pour le ressort de plus faible raideur, tout comme ce qui a pu être observé en cyclage lent (cf. Chapitre 3 §2). Mais la fuite observée dans le cas du ressort le plus raide pourrait aussi être la cause de ce léger décalage. L'utilisation d'un ressort de raideur plus importante semble ainsi plus influencer sur la densité initiale de l'échantillon que sur son évolution au cours des cycles en cyclage rapide.

L'évolution de la variation de volume au cours des tout premiers cycles d'hydruration dans les deux cas (variation négative puis positive de  $\% \Delta V_e^{U \rightarrow H}$ ) semble confirmer l'hypothèse d'un profil de la surface de l'hydrure non plan initialement et réarrangé grâce au mouvement des grains induit lors de leur gonflement (Figure 210).

Par la suite, le volume de la poudre  $V_e^U(k)$  semble croître d'un cycle à l'autre ce qui semble lié à une faible déshydruration au cours des premiers cycles. En effet, le matériau ne fait que se charger partiellement et progressivement et ne se déshydrure que peu. Il y a ainsi un gonflement progressif des

grains, mais aussi un tassement de l'empilement par réarrangement. L'effet du réarrangement ne compense que partiellement l'autre ce qui explique que  $V_e^{U(k)} < V_e^{U(k+1)}$  au cours des premiers cycles (Figure 209).

Après cela, le volume de la poudre à l'état hydruré et à l'état déshydruré en cyclage rapide décroissent tous deux presque parallèlement ce qui laisse présager au cours de chaque cycle une variation de volume de poudre similaire à l'hydruration et à la déshydruration (Figure 209, Figure 210).

## 2. Evolution de la contrainte au sein du lit de poudre

Les deux essais ont été réalisés avec des ressorts de raideur et longueur à vide différente (1.67 N/mm pour 87 mm et 22.55 N/mm pour 61 mm). Les contraintes induites par le cyclage lent et le cyclage rapide dépendent de la variation de hauteur de l'empilement qui induit une compression plus ou moins importante du ressort (Figure 211).

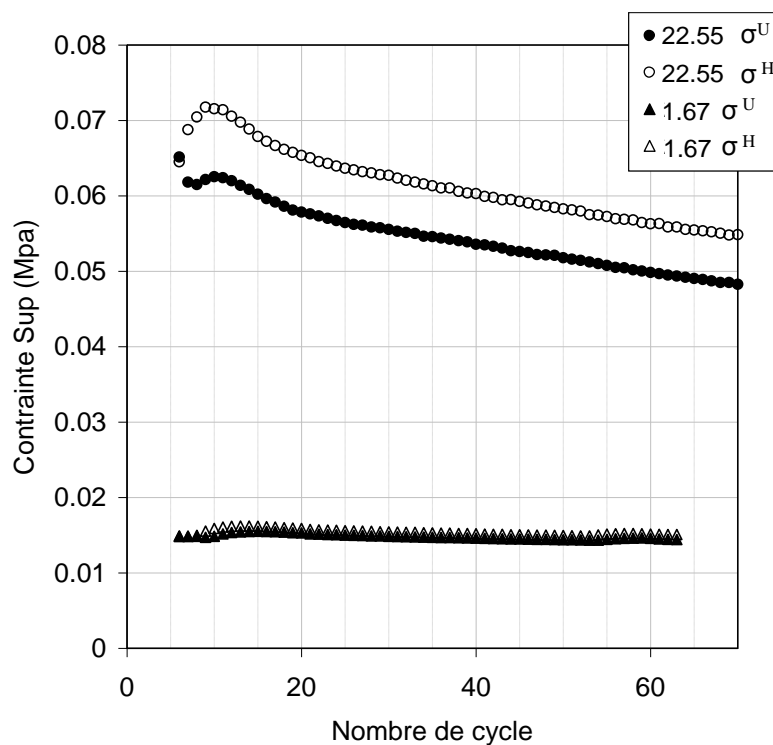


Figure 211 – Variation de la contrainte en MPa exercée par le piston supérieur avec un ressort de 22.5 N/mm sur l'hydrure contenu dans la cellule COMEDHY en cyclage rapide pour deux ressorts de raideur différente (1.67 N/mm et 22.55 N/mm)

L'écart observé sur la contrainte induite (Figure 211) entre les échantillons avec chacun des ressorts est légèrement plus faible qu'en cyclage lent. De même, l'écart entre  $\sigma^U$  et  $\sigma^H$  est plus faible en cyclage rapide qu'en cyclage lent. Ceci est d'autant plus marqué pour le ressort de forte raideur.

La contrainte supérieure étant majoritairement liée au ressort, il s'agit d'une contrainte fluctuante grandement dépendante de la hauteur de poudre. Le plus faible taux d'hydruration en cyclage rapide provoque un plus faible gonflement et donc une plus faible fluctuation de la contrainte entre les états U et H.



### **3. Bilan**

Le changement de ressort influe sur la contrainte exercée par le piston supérieur sur la poudre hydrure. L'utilisation d'un ressort plus raide engendre un empilement des grains initial plus compact dans la cellule. En cela, les résultats obtenus en cyclage rapide diffèrent peu de ceux obtenus en cyclage lent. La principale différence réside dans la fluctuation moins importante de la contrainte liée à une plus faible variation du volume de poudre liée à la réduction de l'hydruration en cyclage rapide par rapport au cyclage lent.

Par contre, l'influence du changement de ressort sur l'évolution des variations de  $V_e^{U \rightarrow H}$ ,  $V_e^{H \rightarrow U}$  et  $V_e(k \rightarrow k+1)$  semble réduite par rapport au cyclage lent et se limite aux cycles 6 à 16.

## ANNEXE D : Etude de la compression latérale cyclique de billes de plomb dans une cellule carrée

### 1. Propriétés du lot de billes de plomb

Le lot de billes de plomb utilisé ici consiste en un ensemble de billes de taille voisine constituées d'un alliage de plomb chromé (Figure 212).



Figure 212 – Lot de billes de plomb utilisé pour la compression latérale en cellule cubique

La masse moyenne des billes a été déterminée en mesurant la masse de 20 billes tirées aléatoirement dans l'échantillon de billes (Figure 213 et Tableau 28).

N° bille	Masse (g)
1	0.2902
2	0.2824
3	0.266
4	0.244
5	0.2163
6	0.2753
7	0.2411
8	0.2219
9	0.2632
10	0.2803
11	0.2227
12	0.2087
13	0.2298
14	0.2629
15	0.2559
16	0.2826
17	0.2524
18	0.2608
19	0.2644
20	0.2588

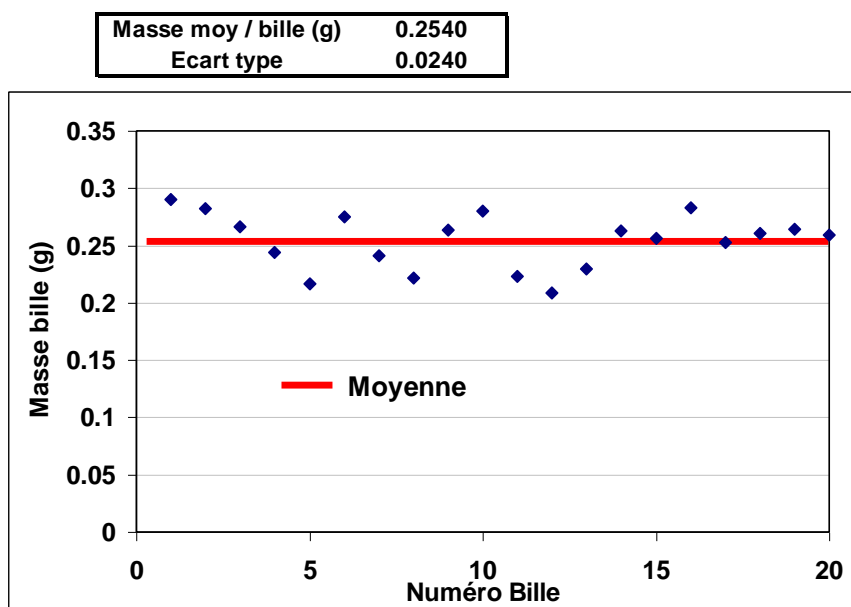


Tableau 28 – Masse de 20 billes tirées aléatoirement

Figure 213 – Détermination de la masse moyenne des billes

La masse moyenne des billes déterminée ainsi est de  $0.254 \pm 0.024$  g (Figure 213 et Tableau 28). En se basant sur cette estimation, il est possible d'estimer le nombre de billes utilisées pour un essai à partir de la masse de l'échantillon.

La masse volumique du matériau a été déterminée en mesurant dans une éprouvette graduée l'augmentation du niveau de l'eau dû à l'ajout de billes dans une éprouvette graduée remplie d'eau (Tableau 29).

Masse (g)	Cumul Masse (g)	Volume (mL)	Variation V (mL)	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )
0	0	150	0	
99.29	99.29	160	10	9.93
108.88	208.17	170	20	10.41
144.49	352.66	184	34	10.37
165.64	518.3	198	48	10.80
232.15	750.45	220	70	10.72
242.36	992.81	242	92	10.79
<b>Moyenne (g/cm<sup>3</sup>)</b>				<b>10.50</b>
<b>Ecart type</b>				<b>0.34</b>

Mesuré

Tableau 29 – Mesure de la masse volumique des billes de plomb

La masse volumique du matériau ainsi mesurée est de  $10.50 \pm 0.34$  g/cm<sup>3</sup> (Tableau 29), ce qui est assez proche de la masse volumique du plomb (11.35 g/cm<sup>3</sup>).

## 2. Cyclage à vide de CUBHY

Plusieurs cycles de compression à vide de CUBHY ont été réalisés afin de déterminer la part de l'effort mesuré lié au frottement statique entre les différentes pièces de CUBHY et au caractère hyperstatique du montage (Figure 214).

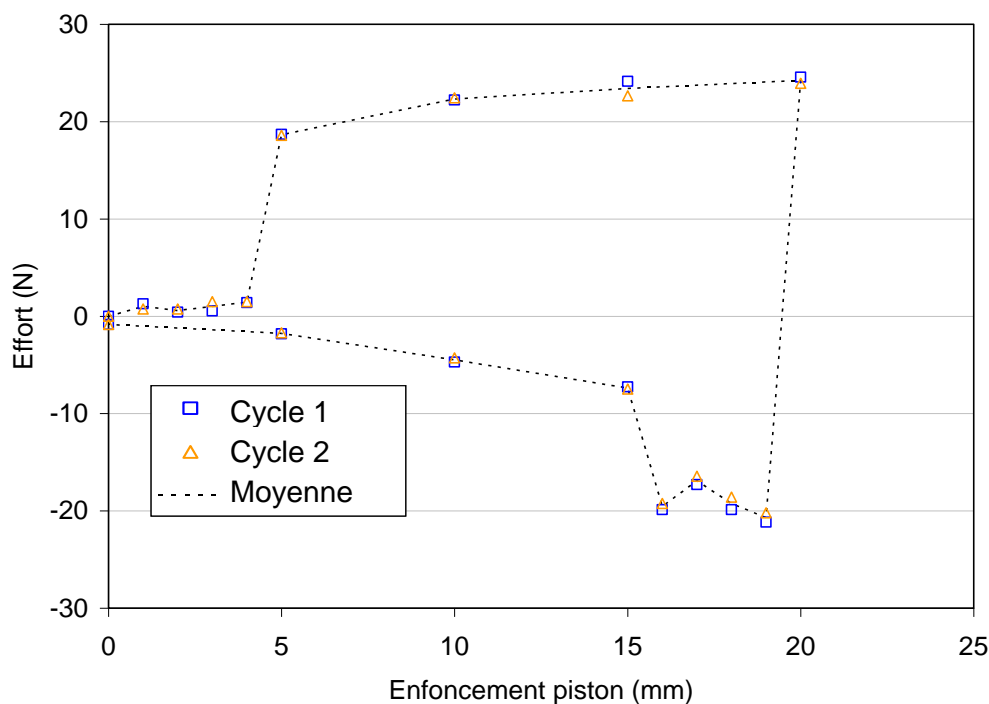


Figure 214 – Efforts liés à la machine déterminés sur deux cycles successifs

Sur deux cycles successifs, la reproductibilité des mesures de l'effort est très bonne (Figure 214) mais il semble difficile de pouvoir exprimer analytiquement l'évolution de l'effort en lien avec le déplacement du

piston. D'autre part les efforts sont assez importants. Une force de 25 N est en effet supérieure au poids de 2.5 kg de poudre. Ces efforts parasites risquent donc de rendre la mesure de l'effort inutile.

### 3. Compression latérale cyclique des billes de plomb dans CUBHY

Un lot de 322.455 g de billes de plomb a été utilisé pour réaliser un essai de compression latérale cyclique sur CUBHY (cf. Chapitre 2 §2.3). Ceci représente, d'après les propriétés des billes définies ici environ 1270 +/- 8 billes. Trois cycles successifs ont été réalisés dans CUBHY (Figure 215 et Figure 216).

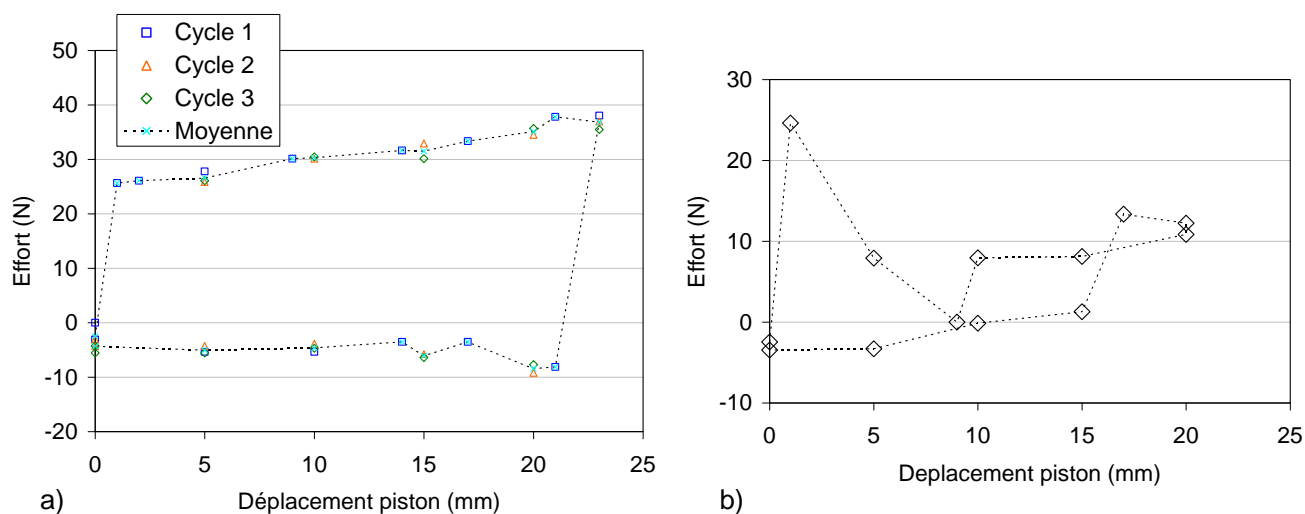


Figure 215 – Evolution de l'effort mesuré sur le piston lors de la compression cyclique du piston sans prise en compte des efforts liés à la machine (a) et avec correction des efforts liés à la machine (b)

Les efforts mesurés sur CUBHY lors du cyclage sont du même ordre de grandeur que les frottements (Figure 215 a). Il est donc difficile de se fier à l'effort résultant en extrayant les efforts liés à la machine (Figure 215 b). Il semble donc difficile d'exploiter en l'état les mesures d'effort sur ce dispositif. L'évolution du profil de l'empilement de bille peut par contre être intéressante à observer (Figure 216).

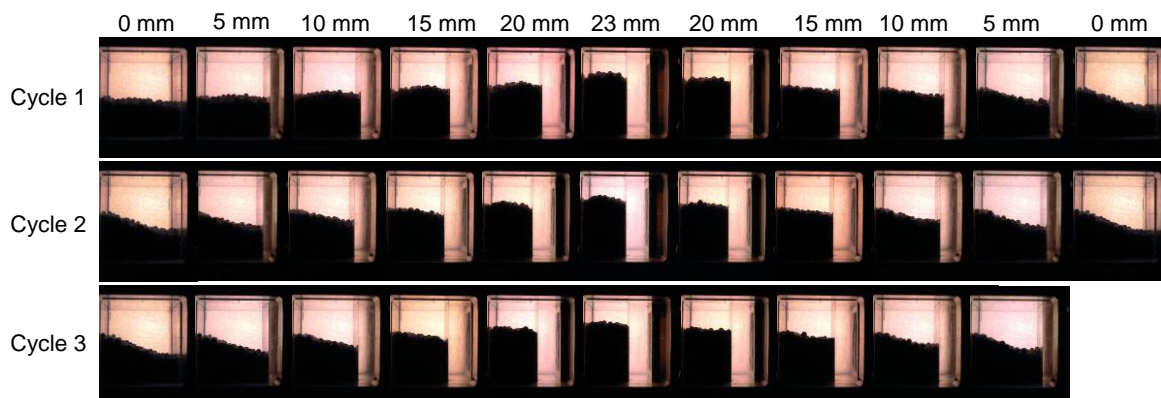


Figure 216 – Evolution du profil de l'échantillon de billes lors d'une compression cyclique

Lors de chacun des cycles, le profil des billes prend progressivement une forme de dôme qui s'écoule à la compression formant une pente qui est conservée au cycle suivant. Le premier cycle est différent des suivants, principalement à la compression, étant donné que le profil initial de poudre était plat. Mais il n'y a que peu de variation entre le deuxième et le troisième cycle. Il semble aussi que la pente de la

poudre en fin de cycle augmente légèrement d'un cycle à l'autre. Elle est de  $21.5^\circ$  pour le premier cycle et de  $24.8^\circ$  pour le second cycle.

Il serait intéressant d'améliorer le dispositif de mesure de l'effort et d'étudier l'influence de la hauteur initiale de l'échantillon de billes car ce dispositif et ces essais avec des billes pourraient peut-être constituer un cas test intéressant pour la modélisation par éléments discrets.

## ANNEXE E : Recherche des paramètres d'une population de sphères monodisperse

### 1. Recherche de la taille des particules de la population représentative monodisperse

La représentativité de la population numérique de particules est la plus critique dans le cas où le volume de poudre est le plus petit, ce qui correspond à l'essai en matrice. Le transfert des propriétés géométriques des particules d'un cas simulé à l'autre suppose en effet que, dans le cas où le nombre d'éléments est le plus restreint, le nombre d'éléments peut s'avérer trop faible pour que les résultats soient réellement significatifs. La détermination d'un ensemble géométrique représentatif consiste à évaluer dans ce cas le nombre de particules à partir duquel la réponse numérique sera stable. Ceci revient donc à déterminer les dimensions des éléments et donc les caractéristiques géométriques des particules constituant la population représentative.

	$M_E$ (Mpa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ (10 <sup>-7</sup> s)	$n_s$	$r_s$ (mm)	$\Sigma V_s$ (mm <sup>3</sup> )
<b>MM200</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	1.855	200	0.944	704.75
<b>MM500</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	1.365	500	0.695	703.09
<b>MM1000</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	1.085	1000	0.552	704.54
<b>MM1500</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	0.945	1500	0.482	703.59
<b>MM2000</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	0.861	2000	0.438	703.95
<b>MM10000</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	0.503	10000	0.256	702.76

Tableau 30 – Recherche d'un ensemble représentatif : paramètres de calcul

Pour déterminer l'ensemble représentatif pour le cas de la géométrie de la matrice (cf. Chapitre 2§2.1), il faut comparer des cas mettant en jeu des nombres  $n_s$  de particules différents. La détermination de la taille des éléments constituant la population représentative a donc été réalisée par simulation de l'essai en matrice MATRHXYX (cf. Chapitre 4 §1.2) pour 6 cas allant d'une population de 200 à 10000 sphères (Tableau 30). Dans ce tableau,  $M_E$  représente le module élastique des particules utilisé pour déterminer la raideur normale,  $\lambda_T$  est le coefficient reliant la raideur normale et la raideur tangentielle de contact,  $\mu_{s/o}$  et  $\mu_{s/s}$  sont respectivement les coefficients de frottement sphère/outil et sphère/sphère. Les paramètres  $r_s$  et  $\Sigma V_s$  sont les paramètres géométriques et représentent respectivement le rayon et la somme des volumes des sphères. Dans chaque cas, la somme des volumes des sphères, assimilé au volume de matière des grains lors de l'expérience, est approximativement identique.  $\Delta t$  est le pas de temps utilisé pour les simulations.

Pour le choix des paramètres matériaux, la valeur de 0.3 a été choisie pour les coefficients de frottement particule/particule et particule/outil. De même, un  $\lambda_T$  de 0.3 a été adopté. Le module élastique initial des particules  $M_E$  est choisit arbitrairement comme le module de Young issue de l'expression (88), déterminée au Chapitre 4 §1.2, pour une la densité de l'hydrure, 6,17 g/cm<sup>3</sup>. Il est à noter cependant que  $M_E$  ne correspond pas au module physique de Young du matériau réel comme le confirme la suite (cf. Annexe E§2). L'ajustement de ce paramètre fera l'objet d'une démarche comparative aux mesures expérimentales (cf. Annexe E§3).

Les calculs ont tous été effectués sur un CPU pour un même déplacement du poinçon supérieur de 10 mm à vitesse constante (0.1 mm/s) d'une hauteur initiale fixée de 25 mm (hauteur supérieure à la hauteur initiale  $H_0$  des particules) à une hauteur finale de 15 mm.

Le premier point sur lequel influe le nombre de particules est le temps de calcul (Figure 217), d'autant plus que l'incrément de temps dépend de la taille des éléments (cf. Chapitre 6 1.4.b)). Sur la Figure 217, les temps de calcul, exprimés en échelle logarithmique, augmentent considérablement avec le nombre de particules.

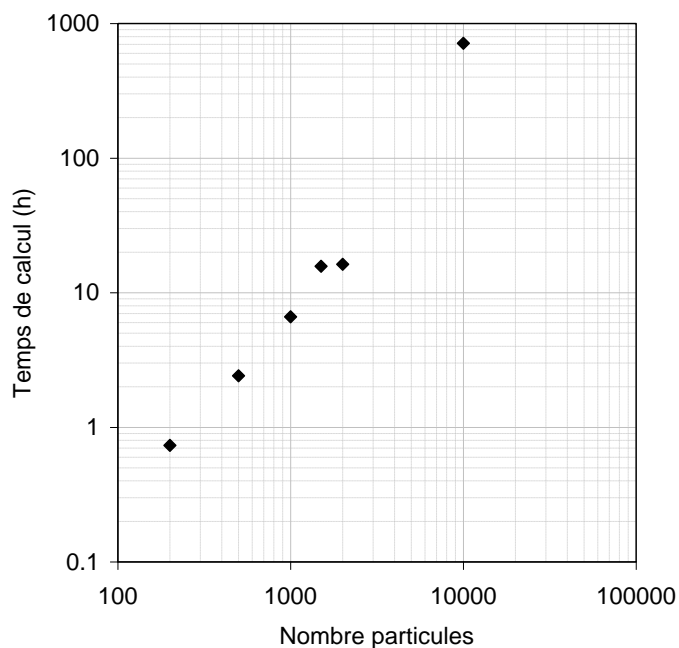
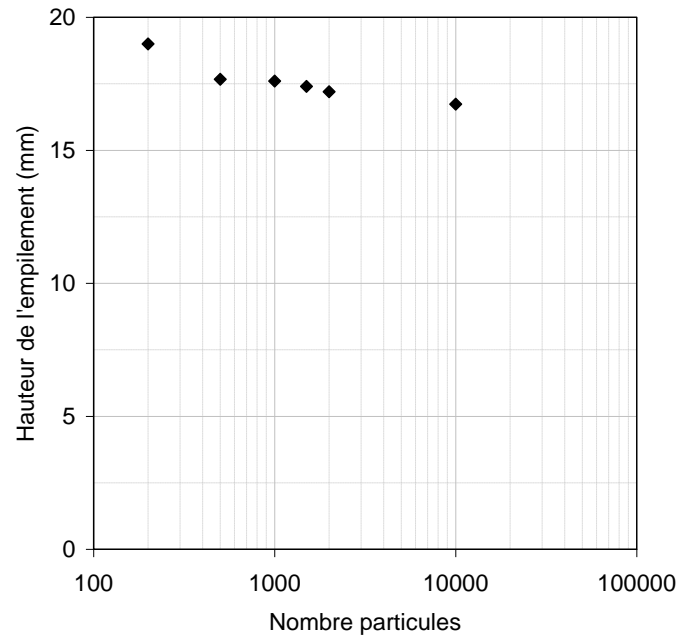


Figure 217 – Influence du nombre de particules composant l'échantillon numérique (volume total des particules constant) sur le temps de calcul en compression uniaxiale

Le nombre de particules influe aussi sur la hauteur initiale de l'empilement numérique (obtenu par pluviation d'un nuage de particules). Comme le volume de matière associé aux empilements est pratiquement constant, cela induit une différence du nombre de particules sur les densités relatives des échantillons numériques (Tableau 31, Figure 218).

$n_s$	200	500	1000	1500	2000	10000
$H_e^0$ (mm)	19.00	17.67	17.60	17.40	17.20	16.73
$d_e^0$	0.472	0.507	0.510	0.515	0.521	0.536

Tableau 31 - Recherche d'un ensemble représentatif monodisperse : hauteur et densité relative initiale relative en fonction du nombre de particules composant l'échantillon numérique



**Figure 218 – Influence du nombre de particule sur la hauteur de l'empilement initial en compression uniaxiale**

La hauteur initiale avant compression diminue lorsque le nombre de particules augmente (et le diamètre de la population concernée diminue). Cette variation semble d'autant plus importante pour les petits nombre de particules (entre 200 et 500 particules en Figure 218). Cette diminution de hauteur est naturellement corrélée à l'augmentation de la densité relative du lit de poudre dans la matrice en fonction du nombre d'éléments (Tableau 31). Ce résultat montre qu'il y a un effet de bord lié à la taille des particules. Sur la hauteur de l'échantillon initial, l'influence de la taille des particules sur la hauteur (Figure 218) paraît très forte entre 200 et 500 particules puis semble diminuer à partir de 500 particules. A partir de 500 sphères l'effet de bord devient moins important.

La hauteur est dans chacun des cas de simulation beaucoup plus faible que pour l'essai expérimental étant donné l'écart de forme entre les particules simulées sphériques et les grains réels polyédraux. Les sphères forment en effet naturellement un empilement plus compact [Cleary2010] [Wachs2012] (16.73mm à 19.00 mm contre ~26 mm lors des essais).

L'objectif étant d'étudier l'évolution des niveaux de contraintes mécaniques sur les parois de cellules de réservoir, il est indispensable de comparer les efforts sur la matrice et les poinçons (Figure 219) pour déterminer l'échantillon représentatif vis-à-vis du comportement mécanique simulé en matrice.



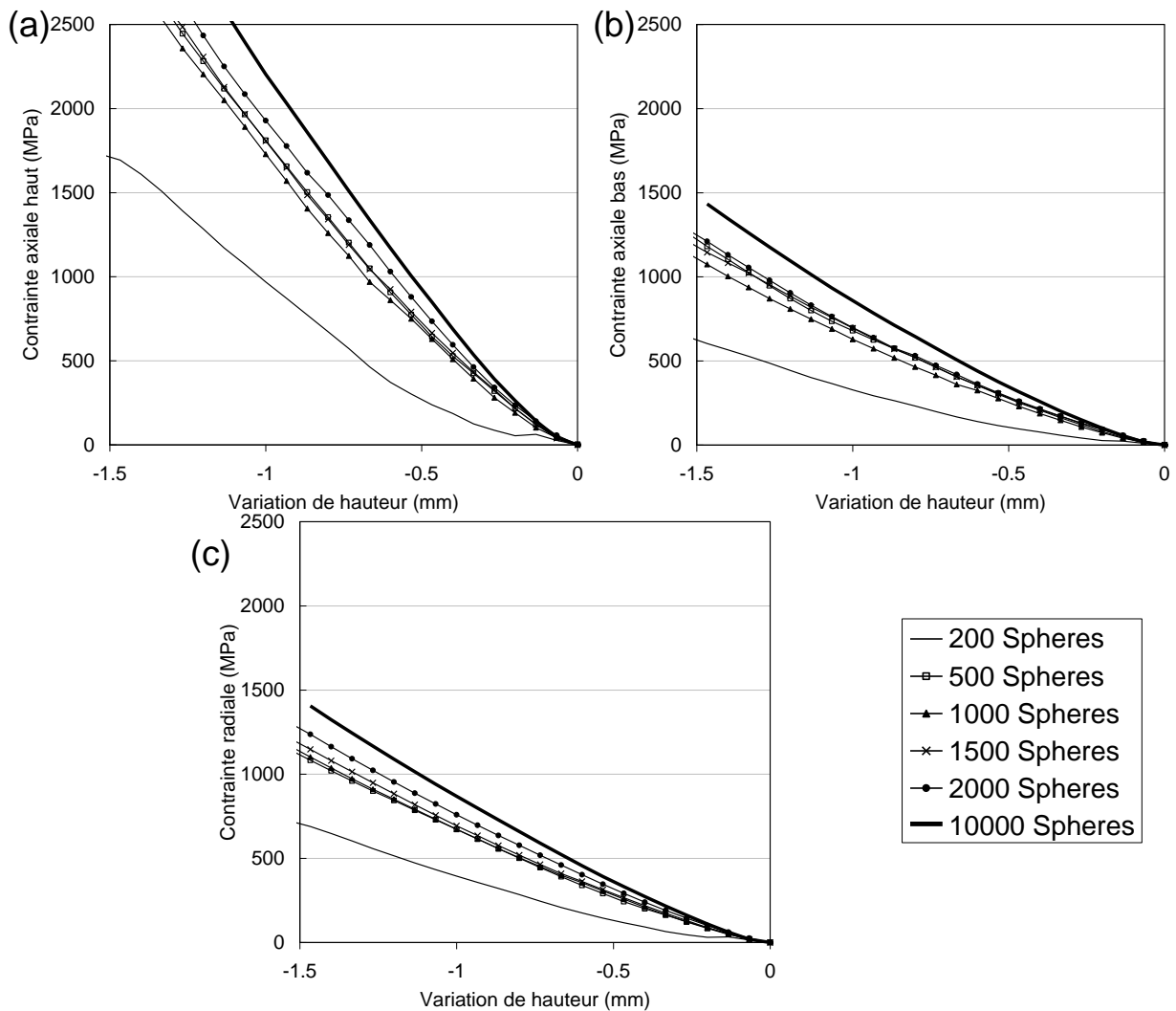


Figure 219 – Recherche d'un ensemble représentatif : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c) en fonction de la hauteur de l'empilement, pour différents nombre de particules, lors d'un essai numérique de compression en matrice.

D'après les résultats des différentes simulations, (Figure 219), il apparaît que l'influence du nombre de particules sur les contraintes est beaucoup plus marquée de 200 à 500 sphères qu'au-delà de 500 sphères.

Sachant que le cas de COMEDHY conduira à simuler en cyclage un échantillon numérique à peu près 25 fois plus important en termes de nombre de particules et que la prise en compte de la bidispersité induit elle aussi une augmentation considérable du nombre de sphères (cf. § 2.2.b), il est judicieux de choisir l'ensemble représentatif le plus petit du cas de la compression en matrice de sorte à pour réduire au maximum les temps de calcul pour les cas les plus conséquents. Finalement, un échantillon de 500 sphères a été choisi comme ensemble représentatif pour simuler l'essai de compression en matrice. La population monodisperse dite représentative de la poudre est définie par un rayon  $r_s=0.695$  mm.

## 2. Comparaison avec la mesure expérimentale

La comparaison des résultats numériques avec la mesure expérimentale doit permettre de calibrer les paramètres d'entrée des modèles éléments discrets. Cette comparaison a été réalisée avec un échantillon numérique initial MM500 (Figure 220).

Les mesures issues des essais de compression de l'hydrupe peuvent être exprimées comme des courbes de type hauteur-force ou après traitement densité-contrainte. En effet dans le contexte de la compression des poudres, il est classique de caractériser celles-ci notamment avec des courbes dites de compressibilité (densité-contrainte). Etant donné que la densité initiale est plus forte pour l'échantillon numérique (0.507) que pour la poudre (0.379), il paraît judicieux d'analyser l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation volumique de l'empilement (Figure 220) ce qui évite un décalage d'origine à l'instant initial entre les courbes expérimentale et simulée.

Intégrant l'échantillon numérique MM500 comme une des conditions initiales fixées aux modèles éléments discrets (Tableau 32), l'opération de calibration des paramètres de la loi de contact se résume en une recherche de valeurs numériques de sorte que pour une variation de déformation volumique donnée, la courbe simulée se superpose au mieux à la courbe expérimentale. Cette comparaison va déterminer au travers de la loi de contact les valeurs numériques des paramètres matériaux de la population d'éléments fixée comme représentative.

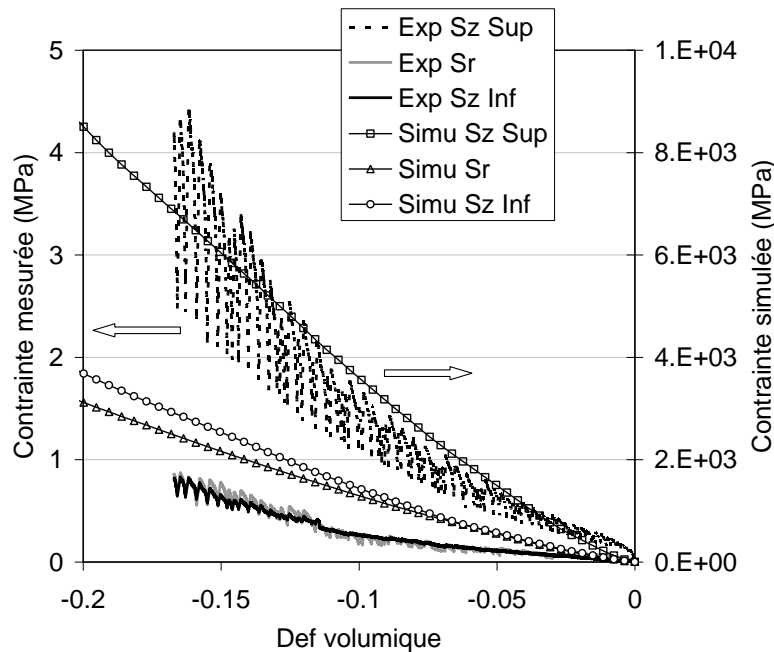


Figure 220 – Comparaison des mesures expérimentales (échelle gauche) avec le cas simulé MM 500 (échelle droite)

	$M_E$ (Mpa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}s$ )	$n_s$	$r_s$ (mm)	$\Sigma V_s$ ( $mm^3$ )
<b>MM500</b>	158 000	0.3	0.3	0.3	1.365	500	0.695	703.09

Tableau 32 – Principaux paramètres de l'échantillon numérique MM500

Les trois évolutions de contraintes simulées sur les outils sont très différentes de celles enregistrées lors de l'expérience ce qui impose l'utilisation de deux échelles différentes pour les contraintes mesurées et simulées (Figure 220). Si les rapports entre la contrainte axiale sur le piston supérieur et les contraintes sur le piston inférieur et la matrice sont similaires, l'ordre de grandeur de la réponse numérique en contraintes (Figure 220) est beaucoup plus élevé, d'un rapport 1000, pour une même variation de déformation. La valeur de la raideur élastique déclarée au contact normal entre les particules est donc beaucoup trop importante. Ceci peut être expliqué partiellement par le fait que la densité initiale de l'empilement numérique est nettement plus importante comparativement à l'expérience. Autrement dit, le potentiel de réarrangement au sein de l'échantillon numérique composé de sphères est nettement plus faible (positions relatives assez fortement verrouillées) comparativement

à l'empilement composé après remplissage par les grains de la poudre réelle. Une contrainte moyenne plus importante est donc requise pour produire une même variation de déformation volumique moyenne à l'échelle de l'échantillon.

D'autre part, le module élastique  $M_E$ , utilisé pour le calcul des raideurs dans le cas du modèle de Cundall, ne correspond pas au module de Young du matériau constitutif des grains [YADE2011c]. Il est constaté numériquement qu'il se rapproche plus du module de Young spécifique de l'empilement. Le module élastique  $M_E$  simulé doit donc être bien plus faible que le module de Young du matériau constitutif des grains de poudre d'hydrure.

Il est donc nécessaire d'étudier l'impact du module élastique  $M_E$  sur les évolutions des contraintes pour définir les paramètres descriptifs des contacts au sein de la population monodisperse préalablement choisie comme représentative.

### 3. Influence du module élastique

L'ordre de grandeur de la réponse numérique en contrainte étant 1000 fois plus important que les mesures, il a été choisi de diviser la valeur initiale du module d'élasticité numérique initial (échantillon numérique MM500 ici renommé  $M_E 158\ 000$ ) par un coefficient de l'ordre de  $10^3$ . Les différents cas simulés issus de cette première tentative de variation du module élastique sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 33).

	$M_E$ (Mpa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}s$ )	$n_s$	$r_s$ (mm)	$\Sigma V_s$ (mm <sup>3</sup> )
<b><math>M_E</math> 158 000</b>	<b>158 000</b>	0.3	0.3	0.3	<b>1.365</b>	500	0.695	703.09
<b><math>M_E</math> 158</b>	<b>158</b>	0.3	0.3	0.3	<b>43.2</b>	500	0.695	703.09
<b><math>M_E</math> 79</b>	<b>79</b>	0.3	0.3	0.3	<b>61</b>	500	0.695	703.09
<b><math>M_E</math> 53</b>	<b>53</b>	0.3	0.3	0.3	<b>74.8</b>	500	0.695	703.09

Tableau 33 – Liste des paramètres associés à la variation du module élastique pour le cas de la population monodisperse : paramètres des simulations

Le Tableau 33 présente les principaux paramètres utilisés pour les simulations. Les raideurs normale et tangentielle sont calculées à partir du module élastique  $M_E$  et du coefficient  $\lambda_T$  reliant la raideur normale et la raideur tangentielle de contact. Les frottements sphère/outil et sphère/sphère correspondent aux coefficients  $\mu_{s/o}$  et  $\mu_{s/s}$ . Les paramètres  $r_s$  et  $\Sigma V_s$  représentent le rayon et la somme des volumes des sphères. Il est à noter que la réduction des propriétés élastiques influe directement et favorablement sur la valeur de l'incrément de temps  $\Delta t$  (cf. ). Le temps de calcul réduit donc fortement pour les cas où le module d'élasticité est faible (Figure 221).

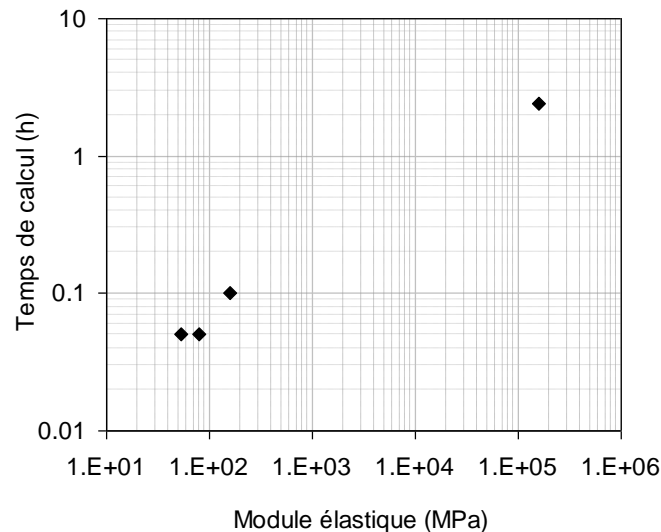


Figure 221 – Influence du module élastique de la population monodisperse : temps de calcul sur 1 CPU

Le changement d'ordre de grandeur du module élastique influence légèrement la hauteur et la densité de l'empilement initial, ceci s'explique par le mode d'obtention de l'empilement qui consiste en une génération spatialement aléatoire suivie d'une pluviométrie (Figure 166) activant les contacts simulés entre les sphères (Tableau 34).

$M_E$	158 000	158	79	53
$H_e^0$ (mm)	17.67	18.12	18.21	18.00
$d_e^0$	0.507	0.492	0.492	0.497

Tableau 34 – Influence du module élastique de la population monodisperse : hauteur et densité initiale

La hauteur moyenne  $H_e^0$  de l'empilement initial après pluviométrie entre les différents cas simulés est de  $17.89 \pm 0.32$  mm. La réduction d'ordre de grandeur du module élastique semble avoir entraîné une augmentation de la hauteur de l'empilement. Mais il est difficile de définir une influence claire du module élastique sur la hauteur, car celle-ci augmente entre  $M_E=158$  MPa et  $M_E=79$  MPa alors qu'elle diminue entre  $M_E=79$  MPa et  $M_E=53$  MPa.

Les niveaux de contraintes sont quant à eux proportionnellement modifiés par la variation du module élastique. L'ordre de grandeur des contraintes expérimentales est retrouvé en considérant un paramètre élastique 1000 à 3000 fois plus petit que la valeur initialement testée de 158 000 MPa du module élastique initial (Figure 222).

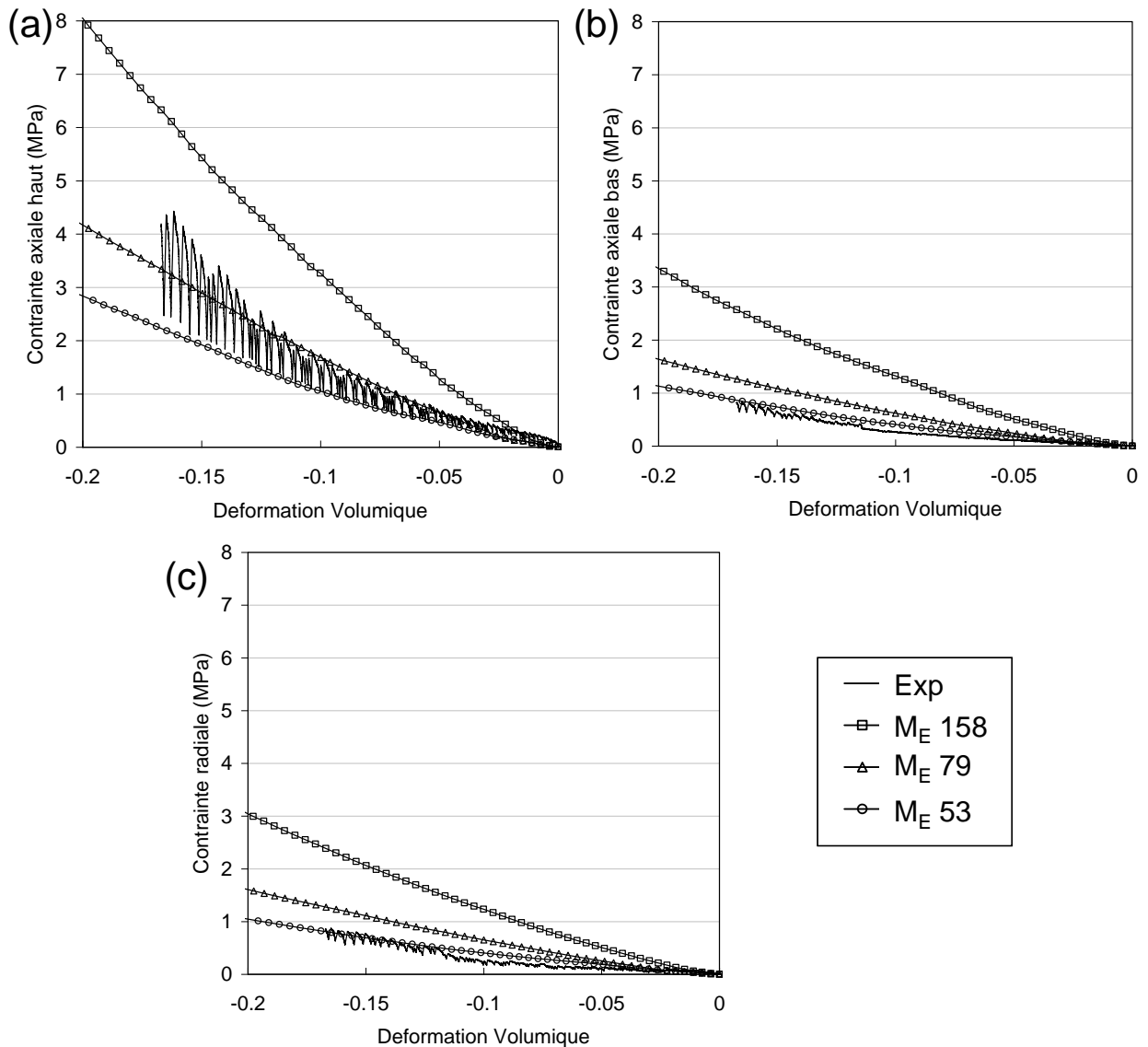


Figure 222 – Influence du module élastique : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c) pour différents modules élastiques

D'après les résultats de la simulation, la valeur de 75 MPa conduit à une contrainte axiale sur le piston supérieur (Figure 222 – a) plus proche de la mesure. Les contraintes axiales sur le piston inférieur (Figure 222 – b) et les contraintes radiales sur la matrice (Figure 222 – c) issues du calcul sont néanmoins plus proches de l'expérience pour le cas simulé avec un module élastique de 53 MPa.

Il est connu expérimentalement, que l'écart entre les contraintes sur les poinçons inférieur et supérieur augmente avec les frottements. D'autre part, l'augmentation du coefficient de frottement devrait permettre d'obtenir un empilement initial légèrement moins dense et ainsi de prendre en compte dans une certaine proportion l'écart de forme entre les particules sphériques et les grains réels polyédraux (cf. § 4. Il a donc été choisi de fixer une valeur de 53 MPa du module élastique et d'ajuster ensuite le coefficient de frottement afin de mieux représenter les effets sur le piston inférieur et la matrice.

#### 4. Influence des coefficients de frottement

Les niveaux et évolutions des contraintes simulées reproduisent de manière satisfaisante les courbes expérimentales suite à un calage de la valeur du module élastique. Il reste cependant un écart

important entre les valeurs de densités volumiques initiales expérimentale et simulée. D'autre part, les mesures expérimentales ont montré en particulier l'importance des frottements de la poudre sur les parois de la matrice en particulier. Pour ces raisons il est intéressant d'analyser l'influence des paramètres liés aux phénomènes de frottements vis-à-vis des résultats de simulation.

Dans ce cadre il est possible de faire évoluer les frottements de 3 manières différentes. La première consiste à faire évoluer uniquement le frottement sphère / sphère, la deuxième à faire évoluer uniquement le frottement sphère / outils et la dernière à faire évoluer simultanément ces deux paramètres. Etant donné l'écart géométrique entre les grains réels et les éléments discrets du modèle, le coefficient de frottement numérique appliqué est susceptible d'être fortement supérieur au coefficient simple de frottement tel qu'il est classiquement défini.

### a) Influence du frottement sphère / sphère

Il est possible d'analyser uniquement l'influence du frottement entre les particules en laissant constant le frottement particule/matrice ( $\mu_{s/o}=0.3$ ). Pour cela, des calculs utilisant différents coefficients de frottement  $\mu_{s/s}$  pour le contact sphère/sphère ont été réalisés (Tableau 35).

	$M_E$ (MPa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}s$ )	$n_s$	$r_s$ (mm)	$\Sigma V_s$ (mm <sup>3</sup> )
$\mu_{s/s}$ <b>0.3</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	53	0.3	0.3	<b>0.3</b>	74.8	500	0.695	703.09
$\mu_{s/s}$ <b>0.84</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	53	0.3	0.3	<b>0.84</b>	74.8	500	0.695	703.09
$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	53	0.3	0.3	<b>1.48</b>	74.8	500	0.695	703.09

Tableau 35 – Influence du frottement inter-particule : paramètres des simulations

Il est intéressant de noter que valeurs des coefficients de frottement  $\mu_{s/s}$  choisis, à savoir 0.3, 0.84 et 1.48, correspondent respectivement à des angles de frottement de 17°, 40°, et 56°. Si la première valeur de 0.3 est proche des coefficients de frottement classiquement répertoriés dans les tables et abaques pour les matériaux métalliques, les valeurs de 0.84 et 1.48 sont nettement moins classiques. L'utilisation d'un coefficient de frottement de 0.3 sur des sphères simulées ne permet pas en effet de représenter les modes d'empilement et de réarrangement d'un milieu granulaire composé de grains polyédraux [Cleary2010] [Wachs2012]. Il est donc nécessaire d'augmenter artificiellement ce paramètre de sorte à tenter de compenser les effets induits par les écarts de forme des particules réelles et simulées.

Le coefficient de frottement inter-particulaire influence légèrement la hauteur de l'empilement initial après pluviation et permet ainsi d'atteindre une densité relative initiale légèrement plus faible (Tableau 36). L'influence du coefficient de frottement sphère/sphère  $\mu_{s/s}$  semble néanmoins plus importante entre 0.3 et 0.84 qu'entre 0.84 et 1.48.

Frottement	$\mu_{s/s}$ <b>0.3</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	$\mu_{s/s}$ <b>0.84</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>
$H_e^0$ (mm)	18.00	18.40	18.60
$d_e^0$	0.497	0.483	0.480

Tableau 36 – Influence du frottement inter-particule : hauteur  $H_e^0$  et densité  $d_e^0$  initiale après pluviation

Le coefficient de frottement inter-particulaire seul n'influence cependant pas les évolutions des contraintes sur les trois outils. Ces évolutions restent sensiblement identiques dans les trois cas comparés (Figure 223).

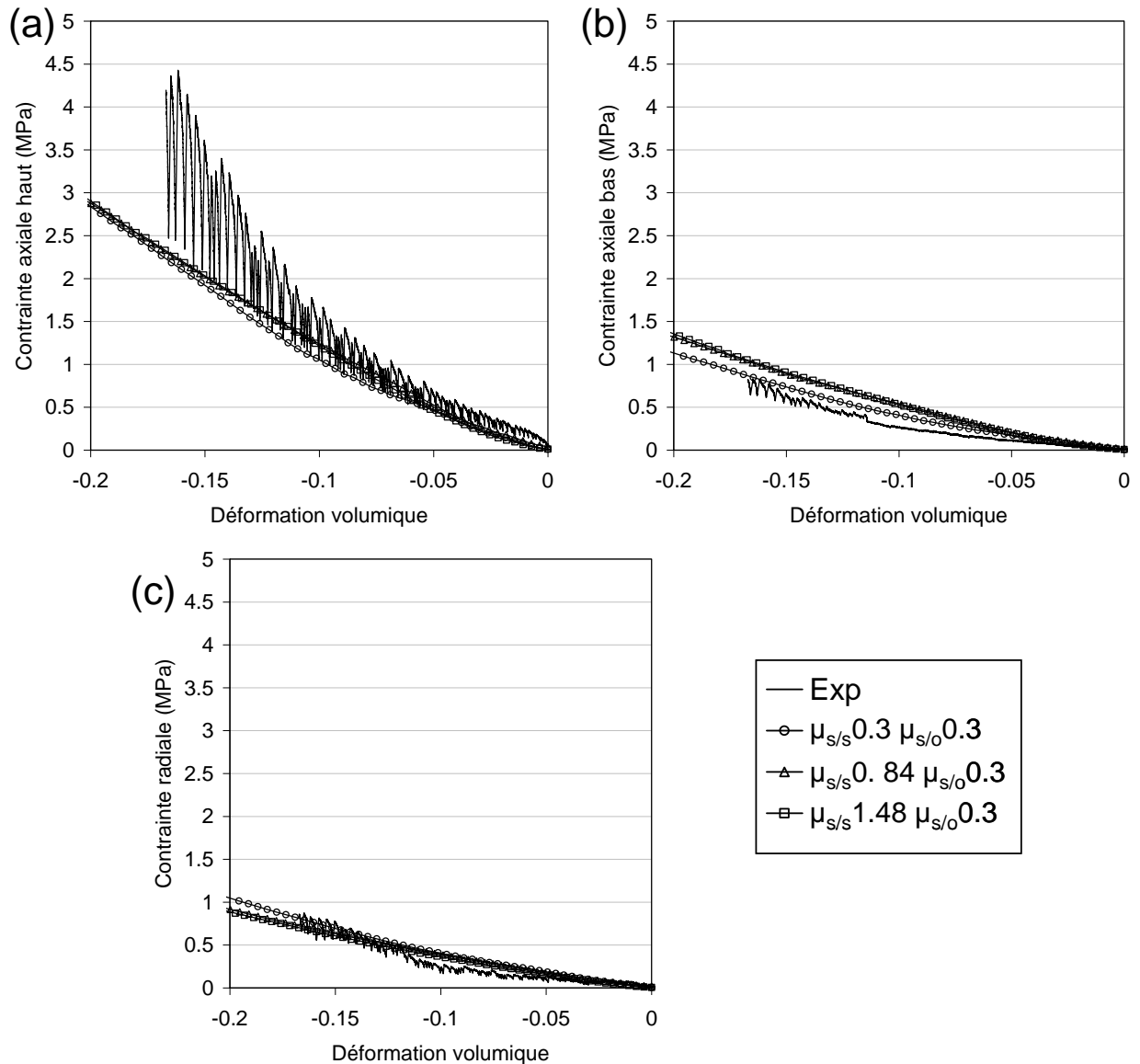


Figure 223 – Influence du coefficient de frottement inter-particulaire : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c)

Les variations appliquées au coefficient de frottement sphère / sphère influence donc légèrement la hauteur initiale du lit de particules dans la matrice simulée mais n'influence pas de manière significative les contraintes simulées. Ce paramètre semble donc influencer plus la formation de l'empilement initial des sphères que le comportement de l'échantillon numérique en cours de compression. Le coefficient de frottement sphère/outil peut cependant introduire un écart entre les contraintes sur les poinçons supérieur et inférieur, comme il a été observé expérimentalement pour le frottement poudre outil (cf. Chapitre 4 §1.2).

### b) Influence du frottement sphère / outil

L'influence du frottement poudre / outil, a été observée expérimentalement. Numériquement, il est possible de changer le coefficient de frottement sphère / outil pour voir son influence. Les valeurs de coefficients choisies sont les mêmes que pour l'étude d'influence du frottement sphère / sphère (Tableau 37). Le coefficient de frottement sphère/sphère est fixé à la valeur  $\mu_{s/s}=1.48$ .

	$M_E$ (MPa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}s$ )	$n_s$	$r_s$ (mm)	$\Sigma V_s$ ( $mm^3$ )
$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	53	0.3	<b>0.3</b>	1.48	74.8	500	0.695	703.09
$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.84</b>	53	0.3	<b>0.84</b>	1.48	74.8	500	0.695	703.09
$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>1.48</b>	53	0.3	<b>1.48</b>	1.48	74.8	500	0.695	703.09

Tableau 37 – Influence du frottement sphère / outil : paramètres des calculs

Le Tableau 37 présente les principaux paramètres utilisés pour ces simulations, ainsi seul le paramètre  $\mu_{s/o}$  change. Il représente le coefficient de frottement entre les éléments sphériques et les parois de la matrice. Similairement au cas précédent, la hauteur de poudre initiale augmente avec le coefficient de frottement. L'influence du coefficient de frottement est aussi plus sensible entre 0.3 et 0.85 qu'entre 0.84 et 1.48 (Tableau 38).

Frottement	$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.84</b>	$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>1.48</b>
$H_e^0$ (mm)	18.60	19.07	19.27
$d_e^0$	0.480	0.469	0.465

Tableau 38 – Influence du frottement sphère /outil : hauteur  $H_e^0$  et densité  $d_e^0$  initiales après pluviation.

Dans le cas présent, les valeurs de frottements particule / paroi sélectionnées ont un effet significatif sur l'évolution des contraintes axiales simulées (Figure 224).



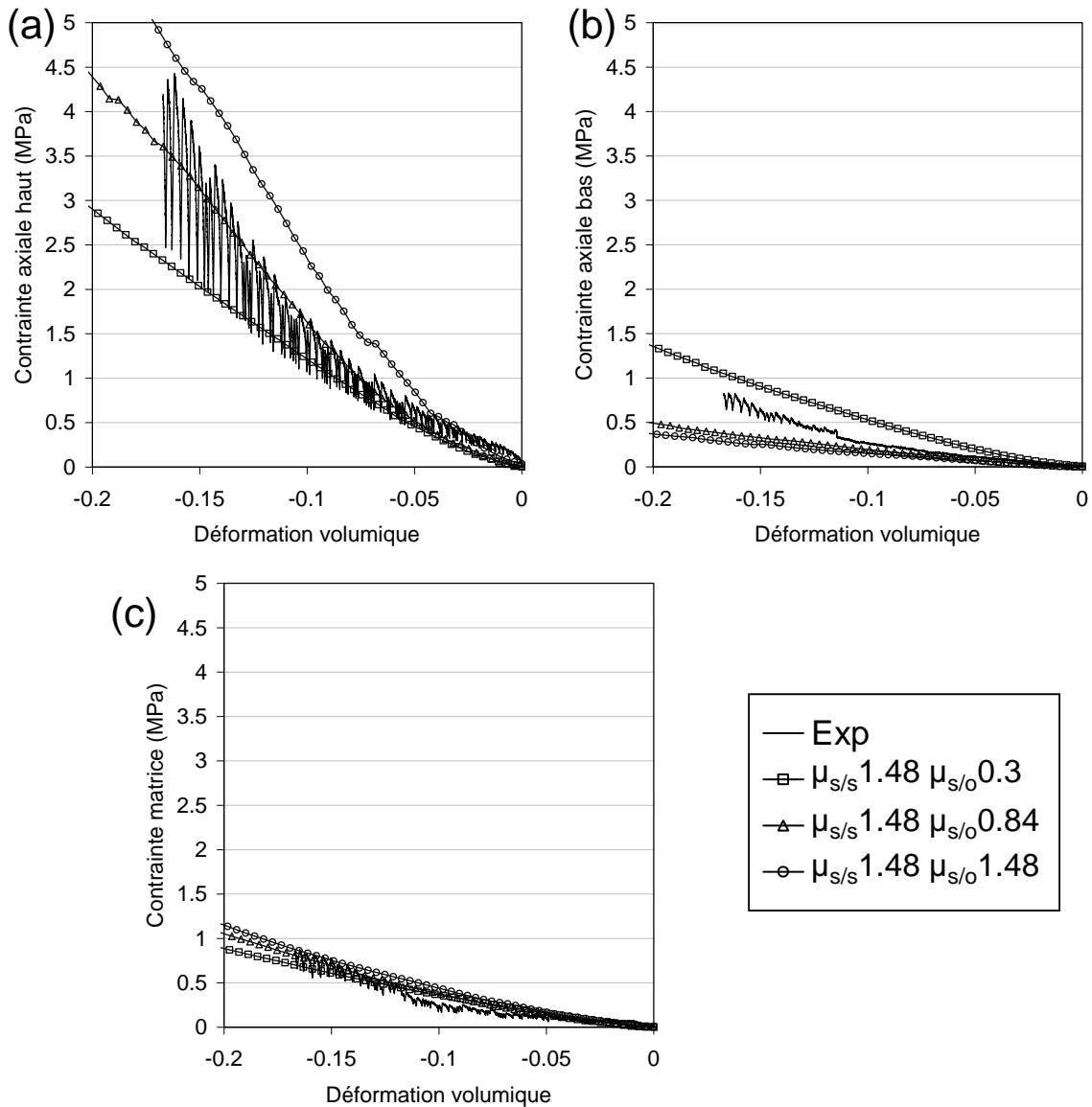


Figure 224 – Influence du frottement sphère / outil : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c)

Sur le poinçon inférieur (Figure 224 - b), les contraintes sont divisées par trois lorsque le coefficient de frottement passe de 0.3 à 0.84 puis semblent diminuer plus faiblement entre 0.84 et 1.48. Les contraintes axiales sur le poinçon supérieur (Figure 224 - a) évoluent progressivement avec le coefficient de frottement. Les contraintes radiales (Figure 224 - c) ne sont pas influencées par le coefficient de frottement.

### c) Influence combinée du frottement sphère/sphère et du frottement sphère/outil

L'influence de l'augmentation combinée des coefficients de frottement particule / particule et particule / paroi a été étudiée pour compléter l'analyse au travers des modèles numériques de l'influence des coefficients de frottement dans le cas de la compression en matrice (Tableau 39).

	$M_E$ (MPa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}s$ )	$n_s$	$r_s$ (mm)	$\Sigma V_s$ ( $mm^3$ )
$\mu_{s/s}$ <b>0.3</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	53	0.3	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>	74.8	500	0.695	703.09
$\mu_{s/s}$ <b>0.84</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.84</b>	53	0.3	<b>0.84</b>	<b>0.84</b>	74.8	500	0.695	703.09
$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>1.48</b>	53	0.3	<b>1.48</b>	<b>1.48</b>	74.8	500	0.695	703.09

Tableau 39 – Influence combinée du frottement sphère / sphère et du frottement sphère / outil : paramètres des simulations

Le Tableau 39 présente les principaux paramètres des trois simulations proposées ici. En particulier, le frottement sphère/sphère  $\mu_{s/s}$  et sphère/outil  $\mu_{s/o}$  prennent successivement et simultanément les valeurs 0.3, 0.84 et 1.48. Les autres paramètres n'évoluent pas d'un cas à l'autre.

Les propriétés de l'empilement initial (Tableau 40) et l'évolution des contraintes (Figure 225) sont similaires à l'étude d'influence du frottement sphère / outil.

Frottement	$\mu_{s/s}$ <b>0.3</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.3</b>	$\mu_{s/s}$ <b>0.84</b> $\mu_{s/o}$ <b>0.84</b>	$\mu_{s/s}$ <b>1.48</b> $\mu_{s/o}$ <b>1.48</b>
$H_e^0$ (mm)	18.00	19.07	19.27
$d_e^0$	0.497	0.471	0.465

Tableau 40 – Influence combinée du frottement sphère / sphère et du frottement sphère / outil : hauteur  $H_e^0$  et densité  $d_e^0$  initiales après pluviation

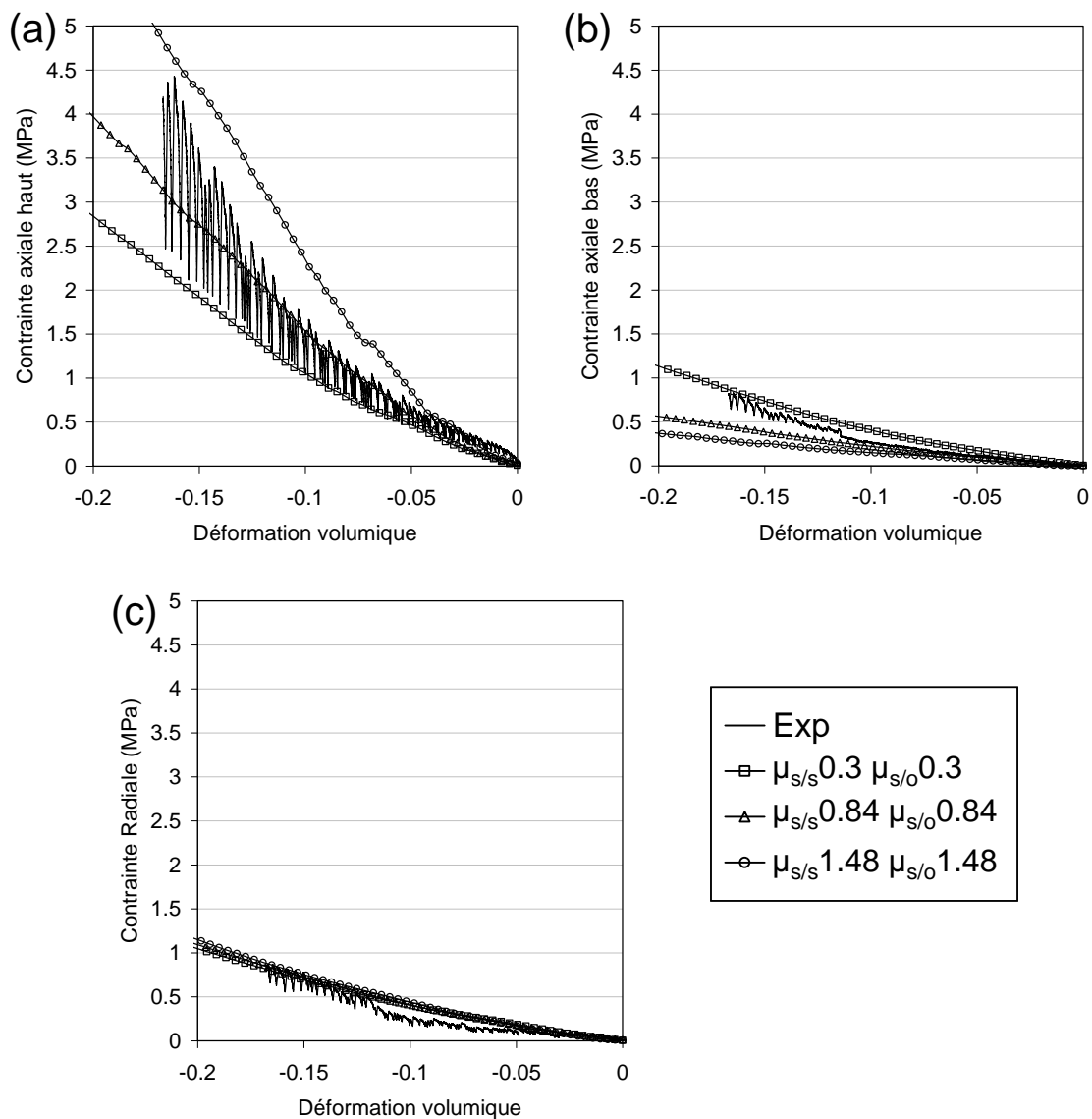


Figure 225 – Influence combinée de l'augmentation du frottement sphère / sphère et du frottement sphère / outil : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c)

Suite à cette étude paramétrique, les valeurs de coefficients de frottement retenues sont égaux et de valeur 0.84 (soit un angle de frottement de 40°). La poursuite d'une recherche de valeurs plus optimales des coefficients de frottement pour ajuster la densité relative initiale semble illusoire étant donné l'écart important subsistant entre les densités expérimentale et simulée. A ce stade, il n'est cependant pas exclu que l'étude des écoulements propre au contexte du disque tournant conduise à augmenter la valeur du frottement sphère / sphère, ce qui n'affectera pas le calage des courbes de contrainte en compression en matrice.

## 5. Influence de la masse volumique des particules

Etant donné la relation reliant l'incrément de temps  $\Delta t$  critique à la masse volumique du matériau constitutif des particules (cf. § 1.4.b)), il est possible de réduire significativement les durées des simulations en adoptant des valeurs de masse volumique plus élevées que la valeur réelle. Cet aspect traité à l'occasion du cas de la compression en matrice est particulièrement important au regard de l'ensemble des simulations MED réalisé au cours de cette thèse.

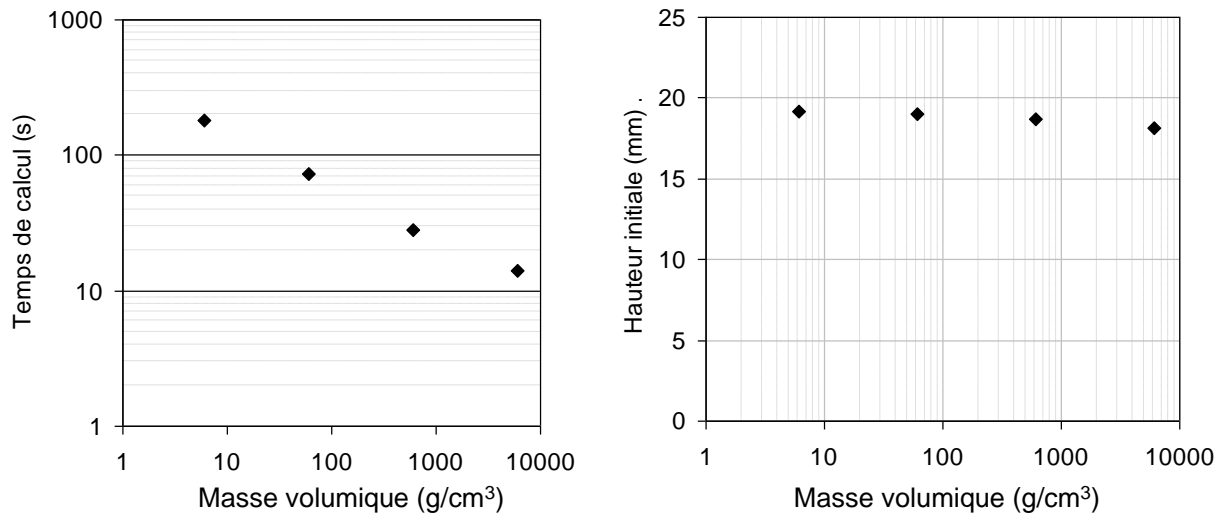
L'objet de ce paragraphe consiste donc en l'analyse de l'influence de la masse volumique sur la taille du pas de temps critique et finalement les temps nécessaires pour réaliser les simulations. Il est cependant nécessaire de s'assurer que cette variation n'influe pas significativement sur les évolutions des contraintes dans l'empilement et sur le comportement à l'écoulement. Différents ordres de grandeur ont été testés allant de  $10^0$  à  $10^3$  (Tableau 41).

	$M_E$ (MPa)	$\lambda_T$	$\mu_{s/o}$	$\mu_{s/s}$	$\Delta t$ ( $10^{-7}s$ )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$r_s$ (mm)
$\rho$	53	0.3	0.84	0.84	74.9	<b>6.11</b>	0.695
$\rho \times 10$	53	0.3	0.84	0.84	236.7	<b>61.1</b>	0.695
$\rho \times 100$	53	0.3	0.84	0.84	748.6	<b>611</b>	0.695
$\rho \times 1000$	53	0.3	0.84	0.84	2367	<b>6110</b>	0.695

Tableau 41 – Influence de la masse volumique des particules : paramètres des simulations

Le Tableau 41 présente les principaux paramètres des simulations comparées. Seule la masse volumique  $\rho$  des particules est un paramètre variable.

Etant donné que la masse volumique des particules intervient dans la détermination de la taille de l'incrément minimal de calcul (cf. 1.4.b)), le temps de calcul est fortement impacté (Figure 226).



**Figure 226 – Influence de la masse volumique : temps de calcul (gauche) et hauteur de l’empilement après pluviation (droite)**

L’augmentation de la masse volumique permet de réduire de manière conséquente les temps de calcul (Figure 226 – gauche), par exemple les temps de calculs sont divisés par 10 si la masse volumique est divisée par 100. Il est donc de ce point de vue très avantageux de pouvoir augmenter artificiellement la masse des éléments discrets.

La masse volumique influe légèrement sur la hauteur et donc sur la densité relative initiale de l’empilement (Figure 226 – droite). La diminution de la hauteur de l’empilement initial lors de l’augmentation de la masse volumique du matériau est néanmoins faible. La variation de la masse volumique influe aussi directement sur la contrainte axiale appliquée au piston inférieur et sur la contrainte radiale moyenne (Figure 227). Il est important de vérifier si cette influence peut être négligée.

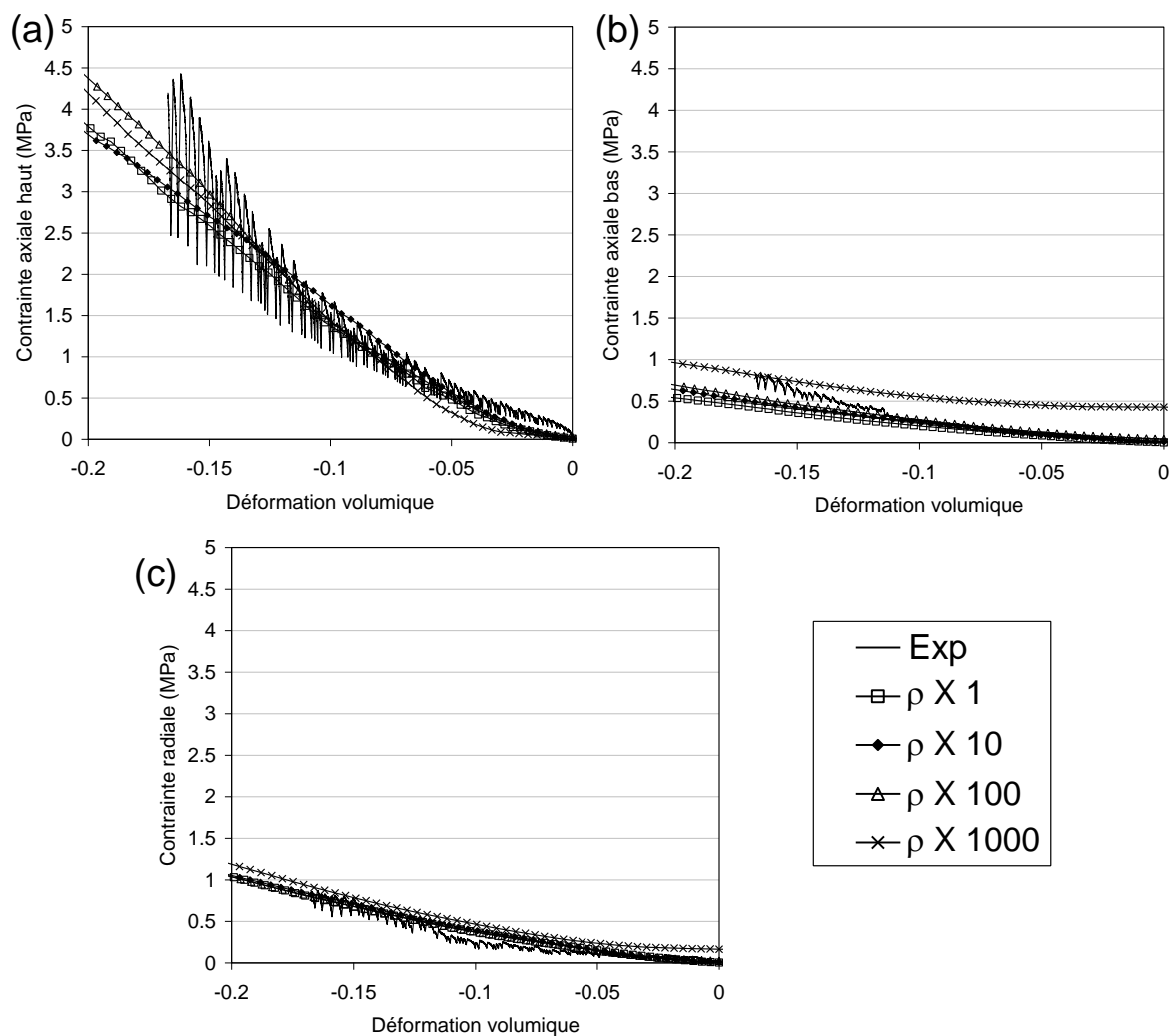


Figure 227 – Influence de la masse volumique : évolutions des contraintes axiales sur le poinçon supérieur (a) et le poinçon inférieur (b) ainsi que des contraintes radiales sur la matrice (c)

Concernant la contrainte moyenne appliquée au piston supérieur (Figure 227 - a), la variation de masse des éléments discrets n'induit que peu de changements sur l'évolution des contraintes en fonction de la variation de déformation. L'influence la plus notable est relevée pour le piston inférieur (Figure 227 - b) sur lequel s'exerce l'essentiel de l'action de pesanteur des particules. L'augmentation de la masse des sphères induit aussi une augmentation des contraintes radiales sur la matrice (Figure 227 - c) par transmission de contrainte axiale/radiale dans l'empilement. Le poids de l'échantillon numérique varie ainsi de 0.042 à 42 N ce qui correspond à une contrainte axiale (répartie sur les parois de la matrice et le poinçon inférieur) comprise de  $5.37 \cdot 10^{-4}$  à 0.537 MPa qui est portée majoritairement par le poinçon inférieur mais aussi par la paroi (effet silo [Janssen1895]).

Parmi les quelques valeurs testées, seul le cas d'une augmentation de la masse volumique du Ti-Cr-V par un facteur 1000 ( $6110 \text{ g/cm}^3$ ) produit des écarts significatifs par rapport aux courbes expérimentales. Une réduction d'échelle sur les contraintes exercées sur le piston inférieur (Figure 228) permet de mieux appréhender l'impact des variations de masse volumique sur les résultats de simulation.

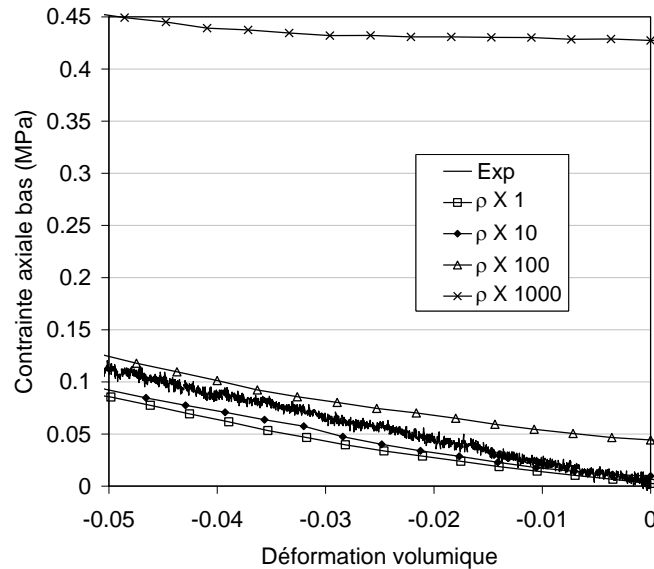


Figure 228 – Influence de la masse volumique : évolutions des contraintes axiales sur le piston inférieur

Suite à la pluviation, à déformation volumique nulle, la contrainte appliquée au piston inférieur est initialement affectée par l'action du poids total des particules (Figure 228). La contrainte induite par le poids des billes sur le piston inférieur change d'ordre de grandeur avec la masse volumique et varia ainsi de  $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$  avec une masse volumique correspondant au matériau réel à 0.43 MPa pour une masse volumique multipliée par 1000. Pour un facteur de 100, la contrainte initiale liée à la pesanteur est environ 18 fois plus importante que dans le cas  $\rho \times 1$ . Cependant, au vu de l'évolution de la contrainte lors des premiers instants de la compression, et compte tenu du gain de temps potentiel pour les simulations (incrément de temps multiplié par 10 cf. § 1.4.b), un tel facteur multiplicatif de la contrainte peut être acceptable vis-à-vis de la compression en matrice. Il est néanmoins nécessaire, avant d'éventuellement accroître la masse des éléments, de prendre en compte l'influence de ce paramètre sur l'écoulement des particules en simulant par exemple le disque tournant.

# Résumé

La raréfaction des combustibles fossiles et la prise en compte de plus en plus importante des enjeux environnementaux incite à rechercher de nouvelles pistes de production, stockage et transport de l'énergie. Le développement de la filière hydrogène dépend des améliorations de chacun de ces principaux maillons qui sont la production, le stockage, la distribution et l'utilisation de l'hydrogène.

Cette thèse se consacre au stockage de l'hydrogène par absorption dans des matériaux solides pulvérulents composés d'hydrures intermétalliques. Les performances de ce type de stockage dépendent grandement de la gestion des échanges de chaleurs imposés par le caractère exothermique de la réaction d'hydruration (absorption d'hydrogène par le matériau) et respectivement le caractère endothermique de la réaction de déshydruration (désorption d'hydrogène par le matériau). Cette nécessité a guidé la conception des réservoirs vers une architecture interne cellulaire. Si la thermique des réservoirs est très étudiée, les mécanismes de gonflement-dégonflement cycliques des hydrures lors de l'absorption et la désorption d'hydrogène sont assez peu abordés dans la littérature. Pourtant, les interactions mécaniques de la poudre hydrure sur les parois des cellules peuvent remettre en cause l'intégrité du réservoir. La mécanique des milieux granulaires constitue ainsi un apport essentiel à l'analyse et à terme à la prédiction du comportement mécanique du lit de poudre hydrure au sein du réservoir.

Cette thèse présente en premier lieu la caractérisation expérimentale du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique Ti-Cr-V à différents états de cyclage sous hydrogène en cellule instrumentée en incluant l'analyse des mécanismes de gonflement-dégonflement. L'analyse du comportement mécanique est abordée par une approche de type mécanique des milieux granulaires basée principalement sur la méthode des éléments discrets (DEM). Ces travaux ont permis d'identifier les caractéristiques et le comportement mécanique de l'hydrure (granulométrie, compression en matrice, écoulement) ainsi que l'évolution de paramètres liés au cyclage. Les effets du mécanisme de réarrangement opérant lors du cyclage à l'échelle des grains d'hydrure ont pu être identifiés expérimentalement. En particulier, la variation de volume cyclique du matériau entraîne un tassement progressif du lit de poudre, une diminution de la porosité et une augmentation des niveaux de contraintes. Ce comportement a été reproduit numériquement par des simulations impliquant des particules discrètes de formes sphériques et de formes agrégées complexes.

**Stockage hydrure, Hydrogène, Mécanique des granulaires, Poudre, Stockage d'énergie, Gonflement de granulaires**

## Abstract

It is harder and harder to find fossil fuels and it becomes therefore more and more expensive. Furthermore the environmental impacts of energy are more and more taken into account. For those reasons new solutions to produce, store, transport energy are currently researched and/or developed. Among those solutions, hydrogen system could be a good solution depending and how its main parts (production, storage, supply and use) are improved.

This PhD is relative to hydrogen storage in intermetallic hydride compounds. Hydrogen tanks using these kind of materials have to allow good thermal control of the hydride powder especially because of the exothermicity of the hydriding and endothermicity of the unhydriding reaction. That's why the internal architecture of these vessels are often cellular, the cell walls playing the role of a thermal conductor. If the thermal aspects relative to these tanks are often studied, it is not the case of the mechanical phenomenon induced by the swelling and shrinking of the grains during absorption and desorption of hydrogen by the material. However, the mechanical interaction between the powder and the cell walls could endanger the tank.

This PhD consists of two main parts. The first part is a mechanical study of the behavior of a Ti-Cr-V compound while the second is a mechanical modelling and analysis mainly by the Discreted Elements Method (DEM). Thanks to this work the main features and mechanical properties of the hydride (granulometry, matrix compaction, granular flow, powder density ...) and their evolution due to cycling were measured. The influence of hydride grains rearrangement induced by hydride breathing were analysed experimentally. It led to a progressive densification of the powder bed in instrumented cells that resulted in a decrease of porosity and an increase of stresses on cell walls. This effect was reproduced in discrete elements simulations of spherical and clump particles.

**Hydrid storage, Hydrogen, Mechanic of granular media, Powder, Energy storage, Granular swelling**