



HAL
open science

Caractérisation mécanique de la respiration des hydrures pour une conception optimisée des réservoirs de stockage de l'hydrogène par voie solide

Bruno Salque

► To cite this version:

Bruno Salque. Caractérisation mécanique de la respiration des hydrures pour une conception optimisée des réservoirs de stockage de l'hydrogène par voie solide. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI026 . tel-01688042

HAL Id: tel-01688042

<https://theses.hal.science/tel-01688042>

Submitted on 19 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 LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Energétique, Science des Matériaux**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

Bruno SALQUE

Thèse dirigée par **Christophe MARTIN**
et co-encadrée par **Olivier GILLIA** et **Albin CHAISE**

préparée au sein des laboratoires **SIMaP** et **CEA/DTBH**
dans l'école doctorale **I-MEP²**

Caractérisation mécanique de la respiration des hydrures pour une conception optimisée des réservoirs de stockage de l'hydrogène par voie solide

Soutenance de thèse potentielle le **26 Juin 2017**,
devant le jury composé de :

Monsieur, Didier BOUVARD

Professeur à Grenoble INP, Université Grenoble-Alpes, SIMAP-GPM2, Président

Monsieur, David CHAPELLE

Maître de conférence, Université de Bourgogne Franche Comté, Rapporteur

Monsieur, Jérôme FORTIN

Professeur, Université de Picardie Jules Verne, Rapporteur

Monsieur, Christian LEXCELLENT

Professeur émérite, Université de Bourgogne Franche Comté, Examineur

Monsieur, Christophe MARTIN

Directeur de recherche CNRS, Université Grenoble-Alpes, SIMAP-GPM2, Direc-
teur de thèse

Monsieur, Olivier GILLIA

Responsable de laboratoire, Université Grenoble-Alpes, CEA, Co-Encadrant de
thèse



Remerciements

Ce manuscrit constitue l'aboutissement de trois ans de travail au sein de deux laboratoires, celui du DTBH au CEA Grenoble et du SIMAP, dans le groupe GPM2. Tous deux sont maintenant englobés dans l'Université Grenoble Alpes, mais chacun possède une ambiance et un rythme très différent. Je souhaite remercier le CEA national pour le financement de mes travaux à travers une bourse CFR.

Je tiens à remercier Olivier Gillia, Christophe Martin et Albin Chaise pour leur encadrement tout au long de ces trois années. Je tiens à remercier également les équipes techniques des deux laboratoires, avec principalement Thierry Portra (CEA), Benoît Sommacal (CEA) sans lesquels les bancs expérimentaux n'auraient pas été aussi évolutifs. Enfin, je souhaite saluer le travail remarquable de Sarah Loraux au secrétariat du laboratoire, pour sa bonne humeur et son accompagnement dans toutes les démarches administratives.

Dans l'environnement de travail, je souhaite remercier Jean-Benoît Denis pour m'avoir aidé à me mettre dans le bain directement. L'association AITAP, grâce à laquelle j'ai pu échanger sur l'expérience de thèse et échanger sur plusieurs thèmes, de recherche ou non. L'équipe de doctorants du SIMAP enfin, avec lesquels j'ai eu des contacts à partir de ma troisième année, avec en particulier de vifs échanges numériques avec Robin Gibaud et Etienne Guesnet.

Au cours de ces trois ans, j'ai aussi pu m'ouvrir à d'autres thématiques qui m'ont d'ailleurs orienté professionnellement vers la gestion de projet grâce à doc en boîte et autres initiatives de Grenoble INP. Les nombreuses discussions avec Patrick Malaureille, André Plisson et Philippe Chinkirch ont en effet abouti à une évolution de mes attentes professionnelles.

Je souhaite remercier tous ceux qui ont relu ma thèse avec attention, en particulier ma mère pour le temps passé à relire cet ouvrage, Robin Guichardaz pour sa relecture typographique.

Enfin, je souhaite remercier mon cercle proche d'amis et ma famille pour leur soutien tout au long de cette épreuve d'endurance, en particulier mon frère pour m'avoir supporté les derniers mois de rédaction.

Table des matières

1	Présentation de la filière hydrogène et de son stockage	23
1.1	Présentation de l'hydrogène	25
1.1.1	Contexte énergétique	25
1.1.2	L'hydrogène comme vecteur d'énergie	28
1.1.3	Production et consommation	30
1.1.4	Stockage d'hydrogène	38
1.1.5	Transport	44
1.1.6	L'hydrogène, vecteur d'énergie actuel	45
1.2	Réservoirs à hydrures : problématique et conception	49
1.2.1	Conception d'un réservoir à hydrures métalliques	50
1.2.2	Gestion des échanges thermiques	50
1.2.3	Respiration de l'hydrure	52
1.2.4	Études expérimentales	58
1.3	Modélisations de la respiration	67
1.3.1	Spécificités des milieux granulaires	68
1.3.2	Homogénéisation et calculs analytiques	70
1.3.3	Modélisation numérique de type milieux continue	72
1.3.4	Conclusion	75
2	Choix et caractérisation du matériau de travail	77
2.1	Propriétés thermochimiques de l'absorption/désorption	79
2.1.1	Hydruration et déshydruration	79
2.1.2	Diagramme PCT (Pression Composition Température) et loi de van't Hoff	81
2.1.3	PCT réelles	82
2.1.4	Cinétique chimique	84
2.2	Propriétés des différents hydrures métalliques	86
2.2.1	Les différents hydrures métalliques	86
2.2.2	Différence entre les AB_x	86
2.2.3	Structure cristallographique des $LaNi_{5-x}B_x$	88
2.2.4	Critères de choix d'un hydrure métallique	91
2.3	Choix du matériau d'étude : $LmNiCoMnAl$	93
2.3.1	Motivation du choix	93
2.3.2	Composition chimique	94
2.3.3	Propriétés PCT du matériau	95
2.3.4	Évolution granulométrique de la poudre	97
2.3.5	Morphologie des particules	102
2.3.6	Évolution de la structure interne des particules	104
2.3.7	Compression oedométrique	108

2.3.8	Bilan du choix de matériau	109
3	Étude expérimentale de la respiration sous contrainte imposée	111
3.1	Présentation du banc	113
3.1.1	Instrumentation du banc	114
3.1.2	Paramètres expérimentaux	115
3.1.3	Discussion des sources erreurs	116
3.2	Résultats expérimentaux	117
3.2.1	Matrice d'essais	117
3.2.2	Analyse d'un essai	118
3.2.3	Reproductibilité	120
3.2.4	Effet de la contrainte imposée	121
3.2.5	Évolution jusqu'à stabilisation	123
3.3	Discussion	125
3.3.1	Conclusion	129
4	Étude de la respiration d'un échantillon à volume imposé	131
4.1	Présentation du banc	133
4.1.1	Description du banc	133
4.1.2	Corrélation d'images	136
4.1.3	Mesure des contraintes générées par l'hydrure sur son conteneur	138
4.1.4	Paramètres expérimentaux	141
4.1.5	Discussion des erreurs	143
4.2	Essais BHYCYCLE sur un hydrure métallique de type AB	145
4.2.1	Conditions d'essai	145
4.2.2	Variations en fonction de la MIVD	146
4.2.3	Localisation des contraintes et évolution en fonction de la concentration en H_2	147
4.3	Campagne d'essais BHYCYCLE sur le $LmNiCoMnAl$	149
4.3.1	Procédure des essais	149
4.3.2	Matrice d'essais	150
4.3.3	Traitement des résultats sur un exemple	151
4.3.4	Évolution des contraintes axiales et radiales en fonction du nombre de cycles	155
4.4	Discussion et conclusion	157
4.4.1	Discussion	157
4.4.2	Conclusion	160
5	Simulation par éléments discrets de la respiration	161
5.1	Simulation par éléments discrets	163
5.1.1	Description de la modélisation par éléments discrets (DEM Discrete Element Method)	164
5.1.2	Introduction de clusters rigides	170
5.1.3	Respiration des clusters	173
5.1.4	Ajout d'une gravité artificielle	174
5.1.5	Modélisation des particules	176
5.1.6	Paramètres de la respiration simulée	177
5.2	Simulations avec conditions cubiques périodiques	178
5.2.1	Création d'un échantillon	178

5.2.2	Évolution des contraintes à volume imposé	181
5.2.3	Analyse d'un essai à contrainte imposée	183
5.2.4	Influence des frottements sur l'essai à contrainte imposée . . .	187
5.2.5	Influence de la contrainte appliquée	188
5.2.6	Influence de la forme des clusters	193
5.3	Conditions avec parois fixes et rigides	194
5.3.1	Simulations réalisées	194
5.3.2	Influence du frottement	196
5.3.3	Influence du rapport d'élanement	198
5.4	Conclusion	201

Bibliographie **208**

Table des figures

1.1	Évolution des sources de production d'énergie primaire dans le monde, source [IEA (2016)]. Le gaz de tourbe et gaz de schiste/pétrole de schiste sont comptabilisés avec le charbon. Les autres productions comportent la géothermie, le solaire, l'éolien etc.	25
1.2	Évolution des rejets anthropiques de CO ₂ dans l'atmosphère de différentes techniques. Tiré de [JANCOVICI (2013)].	26
1.3	Bilan de la production d'énergie électrique en France sur l'année 2015, source RTE (Réseaux de transport d'électricité).	27
1.4	Vue du tableau périodique en fonction de l'abondance supposée des matériaux sur Terre.	30
1.5	Différents puits potentiels envisagés pour extraire le dihydrogène, selon l'IEA (Agence internationale de l'énergie) [IEA (2016)].	30
1.6	Production d'hydrogène en 2004 selon [Ewan et Allen (2005)].	31
1.7	Schéma de fonctionnement de deux types d'électrolyseurs : les SOEC et électrolyseurs à PEM.	35
1.8	Approximation des capacités énergétiques massiques et volumiques de différents systèmes de stockage d'hydrogène [Gillia O. (2013)].	38
1.9	Stabilité des hydrures d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable. Tiré des travaux de thèses de [Massicot (2009)].	42
1.10	Propriétés des différents moyens de stockage de l'hydrogène, avec en illustration un réservoir pression utilisé dans la Toyota Mirai, une cuve de stockage d'hydrogène liquide de la NASA et une galette de MgH ₂ proposée par McPhy Energy.	44
1.11	Coût des différents moyens de distribution pour une centrale de production d'hydrogène d'une tonne par jour en fonction de la distance au lieu de consommation et de la demande journalière. D'après les techniques de l'ingénieur [Lefebvre-Joud, Briottet, Gillia, et Nony (2010)]/	45
1.12	Principe de fonctionnement de la station MYRTE, utilisant un dispositif de stockage d'hydrogène sous pression.	46
1.13	Principe de fonctionnement d'une Toyota Mirai. Source : Toyota.	48
1.14	Panel des applications potentielles de l'hydrogène, d'après l'AFHC [AFHYAC (2015b)].	49
1.15	Réservoir de stockage d'hydrogène par hydrures métalliques avec échangeur de chaleur intégré sous forme de plaques. L'hydrure utilisé est un type LaNi ₅ Sn. [Botzung (2008)].	52
1.16	Schéma des différentes évolutions morphologiques au cours des cycles de chargement d'un hydrure métallique avec pour conséquence la mise en contrainte du conteneur.	53

1.17	Décrépitation et gonflement de TiFeMn, observé au CEA.	54
1.18	Évolution de la granulométrie au cours des cycles de chargement d'un alliage $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ tiré des travaux de Qin [Qin (2008)].	55
1.19	Observation en coupe d'une colonne de poudre par tomographie R-X à différentes hauteurs pour différents nombres de cycles, travaux tirés de [Okumura, Ikado, et al. (2012)].	56
1.20	Évolution temporelle d'une coupe d'un crayon de combustible soumis à un fort bombardement neutronique. Au cours du temps les matériaux constitués de la gaine extérieure en zirconium et du combustible d'oxyde d'uranium se déforment d'une manière caractéristique. Des défauts apparaissent aussi nettement dans le combustible. Source CI-NAM et IRSN [Zappelli (2012)].	57
1.21	Déformation d'un réservoir cylindrique horizontal rempli à 51,5 % en volume d'hydruure de type $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ [Qin (2008)]. À gauche, une déformation plastique du réservoir est observée après 47 cycles. À droite, la déformation est tracée selon différentes positions sur le réservoir, reportées en dessous, pour un remplissage de 55,5% en volume. (a) longitudinales, (b) tangentielles.	63
1.22	Déformation d'un réservoir cylindrique vertical rempli à 51.5 % en volume d'hydruure de type $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ [Qin (2008)]. À gauche, une déformation plastique du réservoir est observée après 49 cycles. Au centre, la déformation est tracée selon différentes positions sur le réservoir, reportées à droite. (a) longitudinales, (b) tangentielles.	64
1.23	Mesure de l'incrément de déformation plastique d'un réservoir d'hydruure métallique de type AB_5 ($\text{MmNi}_{4,35}\text{Co}_{0,52}\text{Mn}_{0,12}$ rempli à 50% après deux cycles d'absorption/désorption, source [Okumura, Terui, et al. (2012)].	64
1.24	Différence d'évolution des déformations à 3/10 de la hauteur totale du réservoir au cours des cycles. [Ao, Chen, et Jiang (2005)].	66
1.25	a) Évolution du volume d'un lit de particules légèrement contraint au cours des cycles [Charlas (2013)], b) évolution de la hauteur d'une colonne de particules au cours des cycles et de l'hydrogène absorbé [Matsushita, Monde, et Mitsutake (2013)].	67
1.26	Évolution du volume d'un échantillon de $\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{Mn}_{1,33}\text{V}_{0,3}$ au cours de cycles d'absorption/désorption en fonction de la contrainte axiale appliquée. [Galvis A.R et al. (2017)].	68
1.27	Chemins de chargements mécaniques d'un cylindre de poudre dans le plan (P,Q), représentant les sollicitations en compressions isotrope (P) et en cisaillement (Q). Illustration tirée des travaux d'E. Pavier [Pavier (1998)].	70
1.28	Profils de pression après un saut de température $\Delta T > 0$, tiré de [de Gennes (1999)]. z est l'axe du silo, et H est sa hauteur.	71
1.29	Obtention des paramètres de la surface de plasticité et la droite de rupture dans un modèle de Drücker-Prager par différents essais expérimentaux ([Charlas (2013)]).	74
1.30	Résultats de l'évolution de la hauteur d'échantillon de poudre simulé en éléments finis obtenus dans la thèse de B. Charlas [Charlas (2013)].	75

2.1	Schéma des différentes phases de l'hydruration dans les métaux. Figure tirée des travaux de L. Schlapbach et A. Züttel [Schlapbach et Züttel (2001)].	80
2.2	Courbes PCT et de van't Hoff idéalisées. [Latroche (2004)].	81
2.3	Courbe PCT idéalisée avec hystérésis. Les pentes lors des phases d'absorption et de désorption sont identiques. Tirés des travaux de L. Schlapbach [Schlapbach (1992)]. La capacité réversible est alors montrée dans ces conditions de température et de pression.	83
2.4	Courbes de van't Hoff pour différents types d'alliages, tirées de [Sandrock (1999)]. Le cadre bleu correspond aux conditions facilement atteignables car proches des températures et pressions ambiantes, comprises entre 0 et 100°C et entre 1 et 10 bars.	88
2.5	Structure du LaNi ₅ de type CaCu ₅ . [Prigent (2008)].	89
2.6	Sites pouvant accueillir un atome d'hydrogène. [Prigent (2008)].	90
2.7	Vue schématique de la structure ordonnée d'une maille P6/mmm avec une capacité d'environ 6 atomes d'hydrogène par atome de Lanthane. Les symboles creux correspondent aux sites vides d'hydrogène. Dans la solution solide α , seuls les sites D3 et D2 sont occupés. Tiré de la thèse [Prigent (2008)].	90
2.8	Caractérisation par DRX du LmNiCoMnAl	95
2.9	Courbes PCT expérimentales du LmNiCoMnAl pour différentes températures.	96
2.10	Obtention des enthalpies standards de formation : tracé de la loi de van't Hoff à partir des trois courbes PCT mesurées et la courbe donnée par le fournisseur.	96
2.11	Principe de fonctionnement d'une mesure de granulométrie par diffraction laser en voie liquide.	97
2.12	Banc manuel pour cyclages d'absorption/désorption.	99
2.13	Distribution de taille des particules issues du lot initial, broyé à une taille < 1 mm.	100
2.14	Évolution de la granulométrie après une activation, correspondant au premier cycle.	101
2.15	Décrépitation et évolution de la granulométrie entre un, cinq et dix cycles.	101
2.16	Prises de vue de différentes particules après vingt cycles d'absorption/désorption, projetés sur une vitre pour obtenir des images 2D.	102
2.17	Principe de l'étude de la morphologie de particules et obtention du diamètre de référence à partir de la particule 3D.	103
2.18	Histogramme de distribution de tailles issue de l'étude morphologique d'un échantillon cyclé 20 fois.	103
2.19	Images MEB de différents échantillons avant et après cyclage.	104
2.20	Tomographie de deux particules de LmNiCoMnAl . a) Particule initiale n'ayant jamais absorbé d'hydrogène, b) particule après vingt cycles d'absorption/désorption.	105
2.21	Étapes pour obtenir une granulométrie numérique des éléments à l'intérieur de la particule métallique. Ces étapes, représentées ici sur un seul des clichés, sont appliquées à un empilement de 250 images représentant la part du volume traité.	105

2.22	Différentes vues avec coupe et visualisation des fissures de l'échantillon cyclé 20 fois.	106
2.23	Nombre d'éléments volumiques découpés pour obtenir la granulométrie en fonction du nombre d'érosions appliquée à l'image.	107
2.24	% _{volumique} des particules constituant un agrégat après 20 cycles en fonction de la taille caractéristique de chacun. La taille caractéristique de l'agrégat est de 0,001 mm ³ , soit d'une longueur caractéristique de 100 μm.	107
2.25	a) Mesure des contraintes axiales appliquées à un échantillon après 20 absorptions/désorbptions ; b) principe de mesure de compression en matrice.	108
3.1	a) photographie du banc d'essai "Comedhy", monté dans son installation ; b) schéma de principe annoté du module de test.	113
3.2	Cycles en pression et température pour l'essai med2 qui comprend 90 cycles ; a) visualisation de l'essai complet, b) zoom sur trois cycles.	119
3.3	Mesure brute : Mesure de profondeur (LVDT) au cours du temps pour l'essai med2.	119
3.4	Évolution de la contrainte axiale et du volume en fonction du temps pour l'essai med2.	120
3.5	Test de reproductibilité d'un essai à contrainte moyenne med1 et med2.	121
3.6	Évolution du volume du lit de particules en fonction du temps pour différentes contrainte axiale moyenne appliquée.	122
3.7	Expansion du lit de particules à l'état absorbé entre les cycles 40 à 55 selon différentes contraintes.	122
3.8	Densité à l'état absorbé et désorbé pour différents niveaux de contraintes, au 40 ^{ième} cycle.	123
3.9	Évolution du taux de densification/expansion du lit de particules en fonction de la contrainte axiale moyenne appliquée au cours du cyclage. Un taux de densification négatif correspond à une expansion. Données prises entre les cycles 40 et 75	124
3.10	Évolution du volume occupé par 56 grammes de LmNiCoMnAl selon les différentes contraintes imposées.	124
3.11	Évolution du volume occupé par 35 grammes de LmNiCoMnAl , contraint axialement à 12,6 kPa (essai soft0).	125
3.12	Évolution de la densité apparente d'un AB ₂ , tirée des travaux d'A. Galvis [Galvis A.R et al. (2017)].	126
3.13	Évolution du taux de densification/expansion d'un AB ₂ pris entre les cycles 40 et 75, à partir des données de densité de [Galvis A.R et al. (2017)].	126
3.14	Évolution supposée du volume d'un échantillon de même masse au cours des cycles, en fonction de la densité initiale et des contraintes de confinement σ_{zz} . En traits pleins sont tracées les tendances observées sur le LmNiCoMnAl	128
4.1	a) Photographie du banc d'essais Bhycycle ; b) schéma interne de l'enceinte de pression.	134
4.2	Cellule de cyclage pour les mesures de déformation pendant le cyclage d'hydrure métallique de type AB. [Salque et al. (2015)].	135

4.3	Cellule d'essai sous forme de nacelle, utilisée pour l'obtention de résultats sur le le LmNiCoMnAl	135
4.4	Principe de corrélation d'images : champ de déplacement selon x , sur un échantillon, évalué avec Correli, logiciel de corrélation d'images codé sous matlab [Hild F. (2008)].	136
4.5	Domaine d'intégration pour la prise de mesure de contraintes, permettant de remonter à un déplacement. Cette figure consiste en un grossissement de la zone observée sur la figure 4.4.	137
4.6	Schéma du montage de calibration de la gaine.	138
4.7	Mesures d'étalonnage. a) Tracé de la force axiale mesurée par le capteur d'effort en fonction de la différence de pression ; b) Déformations orthoradiales mesurées par corrélation d'images en fonction de la différence de pression.	140
4.8	Représentation des différents volumes mis en jeu dans la cellule d'essai.143	
4.9	Évolution temporelle de la pression d'enceinte et des contraintes radiales et axiales générées par un lit d'hydrures métalliques de type AB, d'une masse de 45 grammes, cyclé de manière monotherme à une température de 22°C. Tiré de [Salque et al. (2015)].	145
4.10	Évolution au cours des cycles des contraintes axiales et radiales, pour deux essais de même volume avec une masse introduite différente. Tiré de [Salque et al. (2015)].	147
4.11	a) Contraintes développées par un lit d'hydrures métalliques sur son conteneur en fonction du taux d'hydrogène absorbé et de la zone d'intérêt. b) Zone d'intégration des déformations pour obtenir les déformations moyennes (domaine en noir pointillé) et en bas de la cellule (domaine en blanc pointillé). Tiré de [Salque et al. (2015)]	148
4.12	Essais Bhycycle répartis selon la MIVD et le rapport d'élanement H/D.	151
4.13	Tracé au cours du temps de la température et de la pression au cours d'un essai à volume imposé.	152
4.14	Évolution de la force axiale mesurée au cours des cycles en fonction de la pression sur l'essai b. Les points de prise d'une photo indiquent les moments où la thermalisation est stable. Une photo est prise pour mesurer la contrainte radiale.	153
4.15	Évolution des contraintes axiales et radiales mesurées au cours des cycles sur l'essai b.	154
4.16	a) Évolution des contraintes radiales mesurées au cours des cycles ; b) zoom sur les vingt premiers cycles.	155
4.17	a) Évolution des contraintes axiales mesurées en fonction des cycles pour différents essais ; b) Zoom sur les 20 premiers cycles ; c) Zoom pour des niveaux de contrainte faibles.	156
4.18	Évolution des contraintes d'activation en fonction de la MIVD.	157
4.19	Évolution des contraintes d'activation en fonction du rapport d'élanement.	158
4.20	Contraintes axiales et radiales à l'activation et maximale au cours des cycles suivants selon la MIVD et le rapport H/D.	159
5.1	Contact entre deux particules simulées en DEM.	165
5.2	Vitesse relative entre deux points.	167

5.3	Représentation 2D des deux types de conditions aux limites rencontrées : parois rigides et parois périodiques. Illustration tirée de la thèse de T.Reynier [Reynier (2012)]	169
5.4	Principe du déplacement et de la rotation des clusters indéformables.	173
5.5	Comparaison entre trois variations de volume d'un cluster de forme X selon les conditions initiales.	174
5.6	Principe de la gravité fictive introduite pour l'étude quasi-statique, schématisé en 2D avec des clusters de deux particules.	175
5.7	Représentation d'une particule d'hydrure métallique sous forme de cluster de type X.	176
5.8	a) évolution de la vitesse de densification en fonction de la densité ; b) évolution de la pression de l'échantillon en fonction de la densité. .	180
5.9	Représentation de l'étape de jamming a) gaz granulaire initial (densité relative 0,05), b) échantillon compacté à 1 MPa, (densité relative 0,548).	180
5.10	Évolution du rayon et de la densité pour une boîte de volume fixe. . .	181
5.11	Évolution du nombre de contacts entre clusters pour différents coefficients de frottement entre clusters.	182
5.12	Évolution de la pression d'un échantillon initialement confiné à 1MPa au cours de cycles de dégonflement/gonflement à volume fixe, selon différents coefficients de frottements.	184
5.13	Évolution des contraintes au cours des cycles.	185
5.14	Évolution de la densité et du rayon des particules au cours des cycles, pour une pression de confinement de 100 kPa et un coefficient de frottement de 0,2.	186
5.15	Évolution du nombre de contacts entre clusters, pour une pression de confinement de 100 kPa et un coefficient de frottement de 0,2. Les valeurs maximales correspondent à la fin de phase de dilatation, les valeurs minimales à la fin de phase de contraction.	187
5.16	Évolution de la densité d'un échantillon périodique cubique simulé confiné par une contrainte de 100 kPa au cours de cycles de gonflement dégonflement.	188
5.17	Évolution des maxima et minima de densité d'un échantillon périodique cubique simulé confiné par une contrainte de 100 kPa au cours de cycles de gonflement dégonflement pour des coefficients de frottement non nuls.	189
5.18	Évolution de la densité au cours des cycles pour un frottement nul. .	189
5.19	Évolution de la densité au cours des cycles selon différents frottements.	191
5.20	Échantillon de simulation de 88 clusters issus de la morphologie de particules, après étape de jamming.	193
5.21	Évolution de la densité d'un empilement cubique périodique de clusters, issus de la morphologie de particules, placé sous une pression de confinement de 1 MPa.	194
5.22	Illustration du contour de simulation numérique, avec des conditions aux limites mixtes : périodiques selon x et parois rigides selon y et z.	195
5.23	Évolution au cours des cycles des surfaces occupées par les clusters en fonction des frottements, pour un rapport d'élanement de 5. . . .	197
5.24	Évolution des contraintes moyennes dans l'échantillon au cours du temps, en fonction des frottements, pour un rapport d'élanement de 5.	198

5.25	Évolution des surfaces occupées par les clusters en fonction du rapport d'élanement et des frottements.	199
5.26	Évolution des contraintes générées par les clusters suivant la direction périodique x en fonction des frottements et des rapports d'aspect. . .	200

Liste des tableaux

1.1	Récapitulatif des différentes unités utilisées dans le domaine de l'énergie.	25
1.2	Récapitulatif des principales propriétés physicochimiques de l'hydrogène	29
1.3	Energie minimale nécessaire pour la production d'hydrogène [Claudet (2003)] et part de la production d'hydrogène pour chacune des techniques proposées [Ewan et Allen (2005)]	31
1.4	Répartition française de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage (Source : Alphéa Hydrogène, Actualité Chimique n°347, 2014, issu de [AFHYPAC (2016)])	37
1.5	Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux sur les hydrures métalliques (partie1/3)	60
1.6	Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux sur les hydrures métalliques (partie2/3)	61
1.7	Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux sur les hydrures métalliques (partie3/3)	62
2.1	Propriétés de différents hydrures, référencés dans [Lefebvre-joud, Litten, Dam, et Ripault (2010)]. Références bibliographiques : dans l'ordre de [1] à [8] : [Liang, Huot, et Boily (1999)] [Bowman et Fultz (2002)] [de Rango et al. (2007)] [Reilly et Wiswall (1974)] [Sandrock (1999)] [Iosub, Latroche, Joubert, et Percheron-Guégan (2006)] [Kojima et al. (2006)], [Massicot (2009)]	87
2.2	Paramètres de mailles en fonction des différentes phases du LaNi_5 au $\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 6}$. ¹ Variation par rapport à l'état déshydruré de la phase précédente.	91
2.3	Critères pris en compte pour le choix d'un hydrure d'étude, tiré de F. Lefebvre-Joud [Lefebvre-joud et al. (2010)], (voir aussi le tableau 2.1)	93
2.4	Composition donnée par le fournisseur du LmNiCoMnAl	94
2.5	Cycles manuels pour étudier la granulométrie de poudre.	99
3.1	Paramètre des différents essais dans le banc Comedhy.	117
3.2	Taux de densification obtenus entre les cycles 40 et 75 pour différentes contraintes axiales appliquées.	122
3.3	Évolution des taux de densification d'un AB_2 en fonction de la contrainte axiale appliquée, à partir des données de [Galvis A.R et al. (2017)].	127
4.1	Essais réalisés pour les hydrures de type AB dans un volume de $12,5 \text{ cm}^3$. Tirés de [Salque et al. (2015)].	146

4.2	Conditions des différents essais réalisés sur le LmNiCoMnAl avec les contraintes axiales et radiales au cours de la phase d'activation à 30 bars. Les images prises par la caméra avant et après l'activation sont ajoutées.	150
5.1	Paramètres matériaux de la simulation numérique.	165
5.2	Paramètres matériaux des clusters générés.	177
5.3	Matrice d'essai des simulations dans des conditions cubiques périodiques.	178
5.4	Évolution de la densité pour un frottement nul.	190
5.5	Densité après la 20 ^{ième} phase de dilatation (dil) ou de contraction (contr). Chaque densité relative (type r) est donnée avec une précision de 0,0005. Chaque densité normalisée (type n) est donnée avec une précision de 0,1%. La densité normalisée correspond au rapport de la densité obtenue sur la densité en fin de jamming.	192
5.6	Matrice d'essai des simulations dans des conditions avec parois fixes. .	195
5.7	Évolution au cours des cycles du volume de particules, pour un rapport d'élanement de 5 (essais 2_20_100). c correspond à contraction, d à dilatation.	196

Introduction générale

Avec la croissance constante des besoins énergétiques mondiaux, l'utilisation raisonnée des ressources est passée d'une utopie à une nécessité. L'épuisement programmé des ressources fossiles et l'augmentation moyenne des températures du globe poussent l'Homme à trouver des solutions alternatives pour sa consommation d'énergie. Il est nécessaire à la fois d'atteindre une meilleure sobriété énergétique et de trouver des solutions pour stocker les excédents de production.

L'un des moyens pour stocker l'énergie consiste à convertir, via électrolyse, une énergie électrique produite en hydrogène. L'hydrogène contient, sous sa forme gazeuse, une énergie chimique facilement disponible. Cette énergie peut être utilisée directement sous forme d'énergie électrique en utilisant un système de pile à combustible. Il est aussi possible d'utiliser la combustion de l'hydrogène pour générer de l'énergie mécanique. Cependant, le problème se déplace car il faut alors stocker l'hydrogène produit. Bien que le stockage de l'hydrogène soit plus aisé que le stockage de l'électron, les défis à relever pour entreposer le gaz hydrogène sont grands. La technologie étudiée dans ces travaux consiste à stocker l'hydrogène chimiquement dans des hydrures métalliques. En réagissant avec lui, l'hydrogène est piégé dans la matrice d'un alliage métallique. L'alliage est sous forme de poudre d'une taille de particule comprise entre 8 et 20 μm . Au cours de cette réaction, trois phénomènes majeurs sont observés : la décrépitation, le gonflement des particules et des échanges thermiques. Ces travaux s'attachent essentiellement à l'étude des cycles de gonflement et dégonflement des particules, appelé respiration de l'hydrure métallique. L'objectif de cette thèse consiste à mieux mesurer l'effet de la respiration pour en comprendre les mécanismes et arriver à terme à proposer une modélisation utilisable par les ingénieurs pour dimensionner de manière fiable les réservoirs hydrogène à base d'hydrures.

Pour que l'utilisation de la technologie de stockage dans des hydrures métalliques se généralise, les efforts de recherche portent principalement sur de nouveaux alliages avec une meilleure compacité énergétique, soit une plus grande quantité d'hydrogène stockée par unité de masse du matériau. Au niveau actuel de la recherche, le coût et le poids de ces installations sont prohibitifs pour des solutions mobiles. Pour des applications stationnaires, seul le coût est un frein à une commercialisation autre que de niche. Dans ce cas, il est pertinent d'augmenter la compacité énergétique du système de stockage en optimisant le remplissage. Cette optimisation est faite en augmentant la quantité de matériau utile sans avoir besoin d'augmenter la masse du système qui l'entoure. Ceci a pour effet d'augmenter la pression mécanique qu'exerce l'hydrure sur son conteneur. Les travaux présentés dans cette thèse visent par conséquent à faire progresser les connaissances des contraintes développées par le gonflement des particules.

L'optimisation de la technologie de stockage passe en particulier par une meilleure compréhension de l'interaction de la poudre d'hydrures métalliques avec le réservoir

lors des cycles d'absorption/désorption qui conduisent au gonflement/dégonflement des particules.

L'objectif scientifique de ce travail est donc de mieux comprendre les liens entre le phénomène de gonflement des particules et les contraintes qui s'exercent sur le réservoir qui les contient. Les résultats de cette recherche assez fondamentale sur les milieux granulaires permettent d'appréhender les liens entre les contraintes macroscopiques exercées par le lit de particules, les paramètres micro-structuraux de la poudre (composition, taille, distribution de taille) et les principaux paramètres du procédé (température, pression d'hydrogène, taux de remplissage). L'objectif à long terme consiste à obtenir des lois de comportement matériaux et de rendre possible l'optimisation du système de stockage de l'hydrogène.

Deux expériences sont mises en place. La première, réalisée dans le banc d'essai Comedhy, traite des variations de densité d'un échantillon au cours de cycles de chargement/déchargement en conditions oedométriques sous une pression axiale imposée. La seconde, réalisée dans un banc d'essai Bhycycle, permet l'observation des contraintes générées par un échantillon au cours des cycles sur son conteneur. Les contraintes radiales et axiales de l'échantillon sur son environnement sont obtenues au cours des cycles. Le travail est complété par la proposition d'une modélisation du phénomène par éléments discrets. Les simulations numériques sont faites sur le code de calcul dp3D.

Ces travaux s'inscrivent dans la politique de recherche du CEA par financement CFR : formation par la recherche. Cette thèse est réalisée conjointement au sein du laboratoire de stockage de l'hydrogène LSH au CEA Grenoble et du laboratoire SIMAP de science et ingénierie des matériaux et procédés. Ils s'inscrivent à la suite des travaux de thèse de Benoît Charlas [Charlas (2013)].

Ce mémoire est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre replace le stockage solide dans son contexte. La situation énergétique mondiale est présentée à travers les différents moyens de production d'énergie primaire et le cas particulier de l'électricité. La place potentielle et actuelle de l'hydrogène est discutée. Les aspects mécaniques du stockage dans des alliages métalliques sont ensuite abordés, ainsi que les propriétés spécifiques nécessaires pour concevoir un tel réservoir. Une revue des différents travaux traitant de la mécanique des hydrures métalliques clôt ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, après un rappel bibliographique de ce que sont les hydrures métalliques, les propriétés chimiques et structurales du matériau de cette étude sont présentées. Tous les tests sur le matériau modèle d'étude, appelé pour ces travaux LmNiCoMnAl , sont réalisés au laboratoire. La caractérisation chimique consiste en deux analyses, le comportement pression-composition-température et une caractérisation DRX. La caractérisation structurale consiste en une mesure de granulométrie, une morphologie de particules, un essai de compression en matrice et une mesure par tomographie X.

Le troisième chapitre présente les résultats des analyses menées sur le banc de mesure COMEDHY. Ce chapitre débute par une présentation du banc d'essai. La campagne expérimentale menée permet d'observer l'impact d'une contrainte axiale constante sur le réarrangement de la poudre au cours des cycles. Trois ressorts différents sont utilisés pour imposer différentes pressions de confinement à l'échantillon d'hydrure métallique. Au cours des cycles, la densité du lit de particules est mesurée. Les résultats obtenus pour ces différentes conditions de pression sont comparés avec ceux de la littérature.

Le quatrième chapitre présente l'étude de l'influence du taux de remplissage

et du rapport d'élanement sur les contraintes subies par un réservoir d'hydrures. Le taux de remplissage et le rapport d'élanement sont changés indépendamment pour évaluer l'impact de chacun de ces facteurs sur les contraintes générées par le matériau hydrure sur la cellule qui le contient. Les contraintes sur les murs latéraux de la cellule sont mesurées par corrélation d'images. Ce choix est justifié dans un premier temps, puis les influences du rapport d'élanement et du taux de remplissage sont présentées.

Le cinquième et dernier chapitre traite de la simulation numérique. Les résultats d'autres travaux de simulation sur les hydrures métalliques sont discutés en premier lieu. Par la suite, le choix de la DEM et l'implémentation d'une logique de clusters indéformables est présentée. En modélisant numériquement le lit de particules et son gonflement, les influences des frottements et de la contrainte de confinement sont étudiées dans une boîte de simulation cubique périodique. Enfin, des simulations d'un échantillon dans un volume fixe avec différents rapports d'aspect sont présentées, se rapprochant alors des conditions d'un réservoir réel.

Ce manuscrit se termine par le résumé des conclusions qui peuvent être tirées de ce travail et les perspectives envisagées.

Chapitre 1

Présentation de la filière hydrogène et de son stockage

Ce chapitre introductif présente l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie et l'état de maturité des différentes solutions de stockage. Cette présentation, non exhaustive, est utilisée pour replacer l'étude proposée dans cette thèse dans le contexte plus large du stockage d'hydrogène. L'économie de l'hydrogène ne sera pas traitée dans ces travaux. Dans une première partie, les propriétés de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie sont énoncées. Ces propriétés sont restituées dans le panel énergétique mondial et comparées avec d'autres vecteurs d'énergie utilisés, comme l'électricité et les carburants carbonés. Les moyens de stocker l'hydrogène et les manières de l'utiliser sont exposées. Dans une seconde partie, les solutions de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure métallique sont décrites. Les besoins spécifiques à la conception d'un tel système sont présentés en prenant en compte en particulier la résistance aux contraintes dues à la respiration des hydrures métalliques et la gestion des échanges thermiques. Différentes études expérimentales des contraintes générées dans un réservoir d'hydrure sont présentées. Ce chapitre se termine par une revue des modélisations réalisées.

Sommaire

1.1	Présentation de l'hydrogène	25
1.1.1	Contexte énergétique	25
1.1.2	L'hydrogène comme vecteur d'énergie	28
1.1.3	Production et consommation	30
1.1.4	Stockage d'hydrogène	38
1.1.5	Transport	44
1.1.6	L'hydrogène, vecteur d'énergie actuel	45
1.2	Réservoirs à hydrures : problématique et conception	49
1.2.1	Conception d'un réservoir à hydrures métalliques	50
1.2.2	Gestion des échanges thermiques	50
1.2.3	Respiration de l'hydrure	52
1.2.4	Études expérimentales	58
1.3	Modélisations de la respiration	67
1.3.1	Spécificités des milieux granulaires	68
1.3.2	Homogénéisation et calculs analytiques	70
1.3.3	Modélisation numérique de type milieux continue	72
1.3.4	Conclusion	75

1.1 Présentation de l'hydrogène

1.1.1 Contexte énergétique

L'énergie actuellement utilisée dans le monde provient de quatre grands modes de production :

- combustion de matériaux fossiles émettant des gaz à effet de serre ;
- fission de matériaux nucléaires avec production de déchets radioactifs ;
- combustion de déchets revalorisés ou renouvelables, comme la biomasse pour utiliser un cycle court du carbone ;
- utilisation de ressources renouvelables (éolien, solaire, marin ...) ;

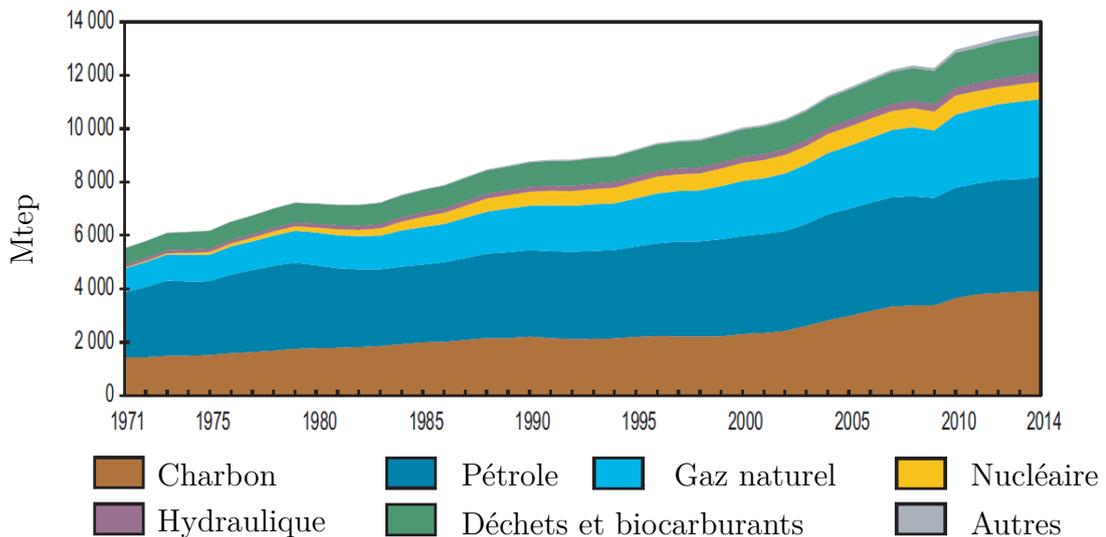


FIGURE 1.1 – Évolution des sources de production d'énergie primaire dans le monde, source [IEA (2016)]. Le gaz de tourbe et gaz de schiste/pétrole de schiste sont comptabilisés avec le charbon. Les autres productions comportent la géothermie, le solaire, l'éolien etc.

Cette production (Fig 1.1), croissante au cours du temps, montre que la consommation absolue en ressources fossiles n'a jamais décliné depuis cinquante ans. Seule la part relative du charbon et des hydrocarbures dans le mix énergétique mondial a diminué.

Nom usuel	Symbole	Valeur en Joule
Tonne équivalent pétrole	tep	41,8 GJ
Kilo-Watt-heure	kWh	3,6 MJ
Calorie	cal	4,18 J

TABLE 1.1 – Récapitulatif des différentes unités utilisées dans le domaine de l'énergie.

L'utilisation in fine de l'énergie nécessite son transport du lieu de production au lieu de consommation. Ce transport peut être fait à partir de :

- lignes hautes tensions pour transporter le vecteur électron ;
- pipelines ou camions citernes pour transporter les vecteurs gaz ou hydrocarbures liquides ;
- réseaux de chaleur, comme ceux utilisés pour valoriser la chaleur fatale de procédés industriels, par exemple pour des chauffages collectifs.

Un **vecteur énergétique** correspond à la forme donnée à la source primaire pour acheminer l'énergie. On peut donc citer différents vecteurs d'énergie, comme l'électron (électricité), le gaz comprimé ou l'essence. Pour leur compacité énergétique inégalée, les hydrocarbures sont choisis dans la majorité des applications de transport (aéronautique ...) et de stockage d'énergie (groupes électrogènes, chauffage ...). Malheureusement, leur utilisation n'est pas "verte" (Fig. 1.2) et les ressources en hydrocarbures sont limitées.

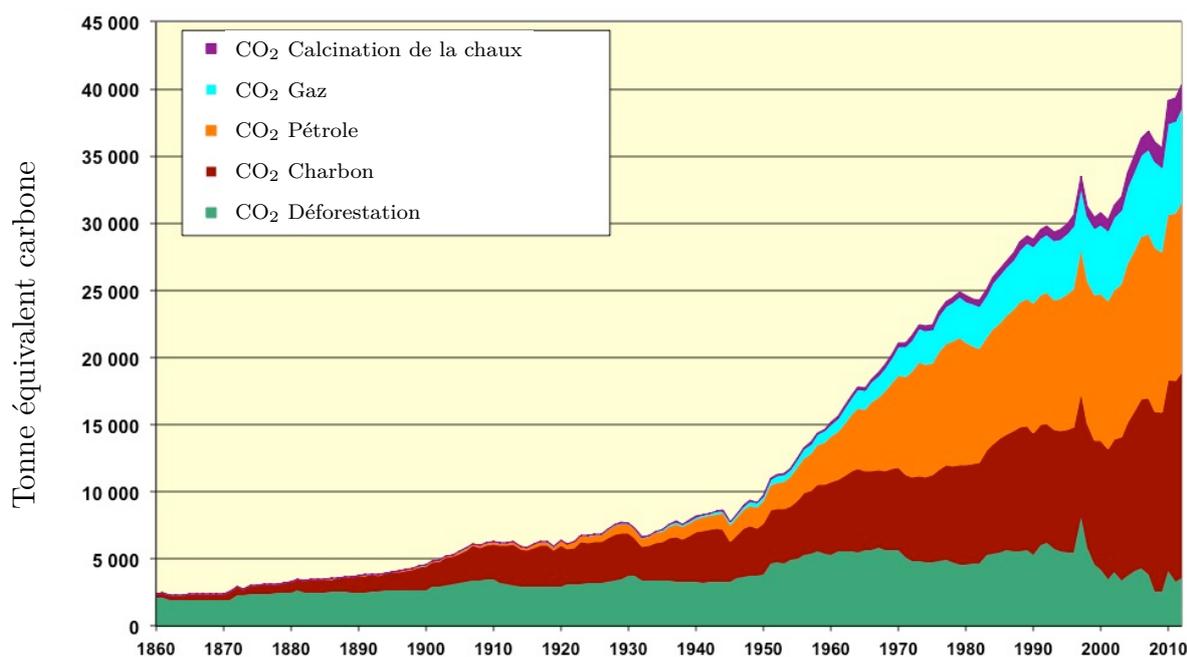


FIGURE 1.2 – Évolution des rejets anthropiques de CO₂ dans l'atmosphère de différentes techniques. Tiré de [JANCOVICI (2013)].

Pour faire face à l'épuisement des ressources en énergies fossiles, des efforts de recherche sont en cours pour générer des biocarburants. Une autre solution est de trouver un candidat pour remplacer les hydrocarbures en concevant un vecteur d'énergie répondant aux critères suivants :

- abondance ;

- impact environnemental faible ;
- grande compacité énergétique ;
- capacité à stocker l'énergie ;
- transport aisé.

En l'état actuel de la recherche sur les batteries, l'électron ne peut pas complètement remplacer les hydrocarbures. En effet, il est difficile de stocker l'énergie électrique dans une forme pour laquelle la compacité énergétique est suffisante.

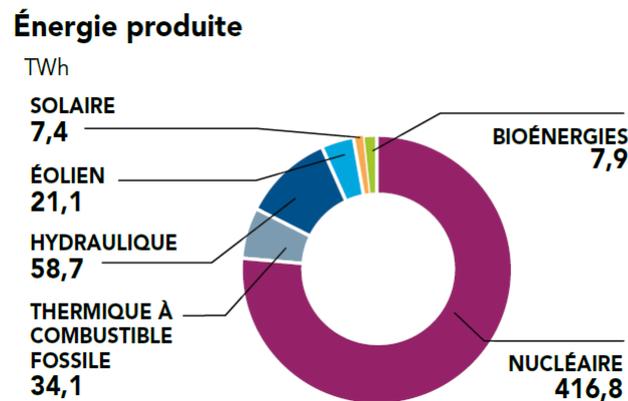


FIGURE 1.3 – Bilan de la production d'énergie électrique en France sur l'année 2015, source RTE (Réseaux de transport d'électricité).

Même si en France, la production d'électricité est couverte majoritairement par l'industrie électronucléaire, la figure 1.3 montre que la production d'électricité nécessite encore l'utilisation d'hydrocarbures. Comme la production doit être en permanence égale à la consommation, l'énergie produite est exactement égale à l'énergie consommée. Utiliser de l'énergie électrique ne peut pas permettre de remplacer les hydrocarbures dans l'état actuel de la recherche sur les batteries. En effet :

- dans le domaine des transports, par exemple, si l'on souhaite remplacer l'énergie fossile par de l'énergie électrique, il est nécessaire d'utiliser exclusivement de l'énergie électrique issue de moyens de production renouvelables. Cette dernière représente actuellement moins de 1% de l'énergie mondiale totale produite (Fig. 1.1) ;
- pour répondre aux besoins d'énergie électrique en période de pic de consommation, il est nécessaire de produire une énergie électrique issue de matériaux fossiles en utilisant des centrales à charbon, gaz ou fioul.

Pour diminuer la part d'énergie carbonée ou nucléaire dans le mix énergétique, des centrales d'énergie renouvelable sont installées. Comme l'énergie produite par

ces dernières est intermittente, il faut trouver un moyen de stocker les pics de surproduction pour pouvoir harmoniser la consommation et la production d'électricité avec un système de stockage flexible.

Le stockage d'énergie électrique par gravimétrie dans les stations de pompage et barrages (STEPS) n'est pas vraiment adapté pour ces pics imprévus de production :

- les STEPs sont déjà très fortement couplées à la production électrique nucléaire ;
- les zones géographiques pouvant accueillir une STEP sont restreintes et déjà occupées par des stations ;
- les systèmes de pompage n'ont pas été prévus pour s'adapter à une production intermittente.

Il est alors nécessaire de trouver d'autres solutions pour stocker ces surplus de production :

- consommer la ressource générée pour éviter la déstabilisation du réseau ;
- utiliser un stockage chimique avec un faible rendement.

Comme le coût d'achat de ces pics de surproduction est négatif, il vaut mieux le consommer directement que l'exporter : tout kWh consommé pendant cette période de pic devient une économie pour le fournisseur, car l'autre alternative est un export à coût négatif. Dans ces conditions, le rendement du stockage de cette énergie superflue n'est pas vraiment critique. Comme la ressource est à consommer, en valoriser un faible pourcentage est suffisant. Cette solution à faible rendement, appelée **power to gas**, permet de convertir le vecteur "électron" en un nouveau vecteur "gaz". Les gaz proposés dans cette optique sont actuellement le méthane et l'hydrogène.

1.1.2 L'hydrogène comme vecteur d'énergie

L'hydrogène, sous sa forme gazeuse (dihydrogène), contient en masse trois fois plus d'énergie qu'un gaz naturel usuel. Grâce à cette haute énergie massique récupérable, il satisfait l'un des critères pour être utilisé comme vecteur d'énergie.

Les propriétés générales du dihydrogène sont reportées sur la table 1.2. Il possède un haut pouvoir calorifique inférieur (la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible) : 120 MJ/kg contre 50 MJ/kg pour le méthane. Cette haute énergie massique est à nuancer par sa faible densité énergétique volumique : à 1 bar et 20°C, elle est de 11,36 kJ/L contre 33.5 kJ/L pour le méthane. Le dihydrogène est par contre très inflammable et explosif dans

Propriétés du dihydrogène H₂	
Masse molaire	2,016 g/mol
Masse volumique (1 bar et 293,7 K)	0,08 g/L
Masse volumique liquide (1 bar et 20,3 K)	70,8 g/L
Température de fusion (1 bar)	
	14 K (− 259,7 °C)
Température d'ébullition (1 bar)	
	20,3 K (− 253,4 °C)
Pouvoir calorifique supérieur (PCS) (1 bar et 293,7 K)	
	142 MJ/kg(39,44kWh/kg) 11,36 kJ/L
Pouvoir calorifique inférieur (PCI) (1 bar et 293,7 K)	
	120 MJ/kg(33,33kWh/kg) 9,6 kJ/L
Énergie de liquéfaction	
	14 112 kJ/kg
Énergie d'évaporation	
	445 kJ/kg
Énergie d'inflammation	
	0,025 mJ
Limite d'inflammabilité dans l'air (1 bar)	
	4 à 74,2 %
Limite de détonabilité dans l'air (1 bar)	
	18,2 à 58,9%
Chaleur massique Cp (293,7 K)	
	14,3 kJ/kg.K
Chaleur massique Cv (293,7 K)	
	10,3 kJ/kg.K

TABLE 1.2 – Récapitulatif des principales propriétés physicochimiques de l'hydrogène .

l'air, avec une très faible énergie d'activation de l'ordre d'une décharge d'électricité statique. L'utilisation de l'hydrogène nécessite donc des précautions particulières.

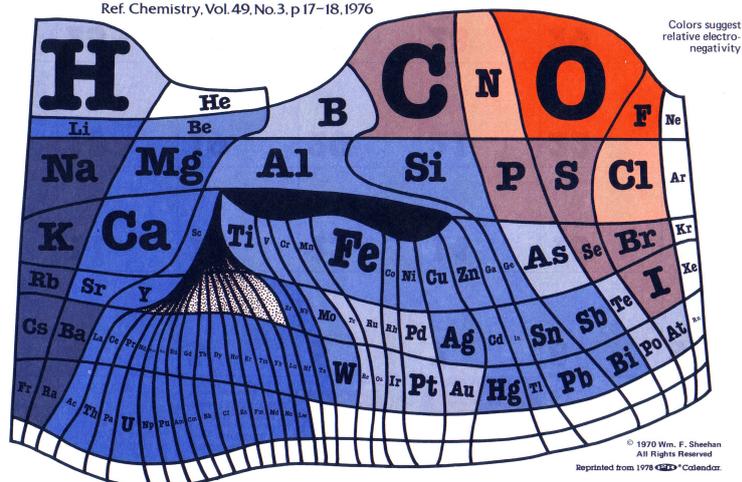
Abondance de l'hydrogène

L'hydrogène correspond à l'élément atomique le plus simple de l'univers. Il est aussi le plus abondant puisque 92% des atomes présents sont des atomes d'hydrogène. Sur Terre, l'hydrogène est souvent trouvé combiné à d'autres atomes, comme dans l'eau (H₂O) ou dans les molécules organiques (C_nH_{2n+2} pour les alcènes, par exemple). Les isotopes présents naturellement sont l'hydrogène ¹H, le deutérium (≈ 150ppm) ²H et le tritium ³H générés par décomposition atomique ou réaction avec le rayonnement cosmologique.

L'hydrogène est donc abondant sur Terre (Fig 1.4), principalement dans les océans et les hydrocarbures. Il faut cependant extraire l'hydrogène de son état lié pour pouvoir l'utiliser comme vecteur d'énergie.

The Elements According to Relative Abundance

A Periodic Chart by Prof. Wm. F. Sheehan, University of Santa Clara, CA 95053
Ref. Chemistry, Vol. 49, No. 3, p 17-18, 1976



Roughly, the size of an element's own niche ("I almost wrote squares") is proportioned to its abundance on Earth's surface, and in addition, certain chemical similarities (e.g., Be and Al, or B and Si) are suggested by the positioning of neighbors. The chart emphasizes that in real life a chemist will probably meet O, Si, Al, ... and that he better do something about it. Periodic tables based upon elemental abundance would, of course, vary from planet to planet. . . W.F.S.

NOTE: TO ACCOMMODATE ALL ELEMENTS SOME DISTORTIONS WERE NECESSARY, FOR EXAMPLE SOME ELEMENTS DO NOT OCCUR NATURALLY.

FIGURE 1.4 – Vue du tableau périodique en fonction de l'abondance supposée des matériaux sur Terre.

1.1.3 Production et consommation

Sources d'hydrogène possibles

L'hydrogène, au même titre que l'électron, est présent dans la nature sous une forme liée. Pour pouvoir l'utiliser comme vecteur d'énergie, il faut dans un premier temps l'extraire de son environnement en cassant ces liaisons. Il est présent majoritairement dans l'eau (H_2O) lié à l'oxygène ou dans les chaînes carbonées ($C_xH_yN_zO_\alpha$) lié au carbone.

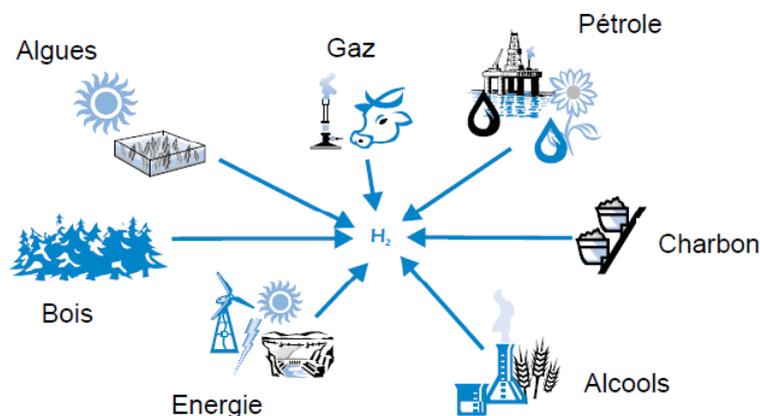


FIGURE 1.5 – Différents puits potentiels envisagés pour extraire le dihydrogène, selon l'IEA (Agence internationale de l'énergie) [IEA (2016)].

Sur la figure 1.5, les différentes sources d'hydrogène envisagées par l'IEA sont représentées. Ces sources sont diverses et facilement accessibles :

- biomasse ;
- électrolyse de l'eau à partir d'énergie électrique renouvelable ou non ;
- matières organiques fossiles.

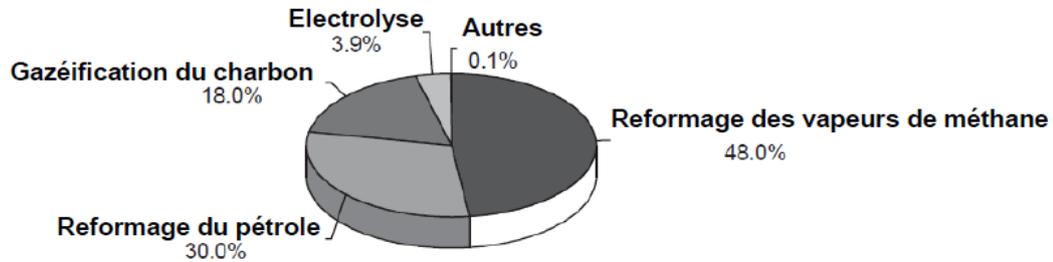


FIGURE 1.6 – Production d'hydrogène en 2004 selon [Ewan et Allen (2005)].

Malgré la diversité des sources possibles, une grande part de l'hydrogène utilisé vient des ressources fossiles. Sur le tableau 1.3 sont référencés différents procédés utilisés pour produire de l'hydrogène. La part de production dans la production globale d'hydrogène est aussi donnée pour l'année 2005, ainsi que l'énergie consommée pour produire une mole d'hydrogène.

Matière Première	Procédé	Énergie consommée (kJ/mole)	Production %
H ₂ O	Électrolyse ou dissociation thermique	282 kJ/mole	3.9
CH ₄ + H ₂ O	Reformage de l'eau	61 kJ/mole	49,0
C + H ₂ O	Réduction du gaz à l'eau	85 kJ/mole	18
C ₆ H ₉ O ₄	Gazéification de l'eau	70 kJ/mole	29,0

TABLE 1.3 – Energie minimale nécessaire pour la production d'hydrogène [Claudet (2003)] et part de la production d'hydrogène pour chacune des techniques proposées [Ewan et Allen (2005)] .

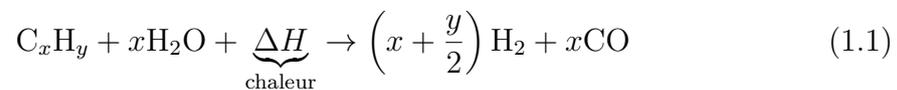
Production d'hydrogène à partir de ressources fossiles

En 2015, la part d'hydrogène produite par des ressources fossiles correspond, selon l'AFHYPAAC¹ à 95% de la production totale [AFHYPAAC (2015a)]. Cette dernière a été de 60 millions de tonnes avec :

- 11 Mt aux États-Unis d'Amérique ;
- 8,8 Mt en Europe, dont 922 kt en France.

Le vaporeformage

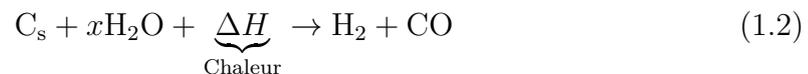
Le reformage à la vapeur est actuellement utilisé majoritairement pour la production d'hydrogène. Ce procédé a pour avantage sa maturité, son fort rendement et un coût relativement faible. Il est endothermique et nécessite un apport en énergie sous forme de chaleur au cours du procédé pour pouvoir casser les liaisons CH composant l'hydrocarbure C_xH_y



Cette réaction s'effectue à haute température (entre 700 et 900 °C) avec du nickel comme catalyseur. Elle est employée industriellement à partir de méthane pour produire de l'hydrogène. Son rendement thermique est de l'ordre de 85 % [Holladay, Hu, King, et Wang (2009)].

La gazéification

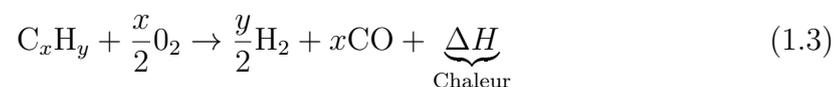
La gazéification est utilisée pour produire du gaz à partir du charbon. Son procédé est proche de celui du vaporeformage [IEA (2016)] mais nécessite l'utilisation de carbone solide dont le contenu énergétique est plus faible :



Comme le contenu énergétique est plus faible au départ, ce procédé est utilisé pour transformer une ressource de faible valeur (charbon) en une ressource plus concentrée en énergie (méthane ou hydrogène). Cette technique est moins fréquemment utilisée car elle est moins compétitive financièrement.

Le procédé d'oxydation partielle

L'oxydation partielle consiste à oxyder partiellement la chaîne C_xH_y avec de l'oxygène pour obtenir en produit du dihydrogène et du CO [Holladay et al. (2009)].



1. Association Française pour l'HYdrogène et les Piles A Combustibles.

Cette réaction se fait à haute température ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$), tout comme le reformage. Cependant cette réaction est exothermique, rendant la gestion de la température complexe. Le rendement thermique pour une oxydation partielle du méthane peut atteindre, si la température est bien contrôlée, 60 à 75 %.

L'utilisation du CO de synthèse

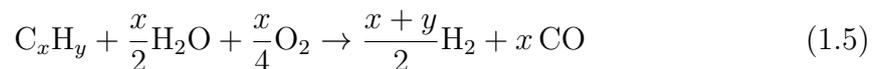
Libéré par l'oxydation partielle, le vaporeformage ou encore la gazéification, le CO de synthèse peut être utilisé pour augmenter la production d'hydrogène. Il suffit de le réinjecter avec encore plus d'eau. Il se produit alors une réaction de conversion appelée "water gas shift" :



Le CO_2 rejeté nécessite d'être piégé pour garder le bilan carbone de l'hydrogène produit le plus bas possible. Une solution possible consiste à piéger le CO_2 en sortie de chaîne, ce qui conduit à augmenter le coût de la structure, et par conséquent diminuer la rentabilité de ces méthodes de production.

Le reformage autotherme

En combinant les réactions exothermiques de l'oxydation partielle 1.3 et les réactions du vaporeformage endothermiques (1.1), il est possible d'obtenir un procédé autotherme. L'énergie thermique libérée par l'oxydation partielle alimente la réaction de vaporeformage :



Le potentiel économique de ce procédé auto-entretenu est intéressant, d'après les travaux de Holladay [Holladay et al. (2009)]. L'apport énergétique extérieur au cours du procédé de fabrication devient nul, rendant le procédé beaucoup plus rentable.

L'utilisation d'hydrogène produit selon ces procédés n'est pas envisageable pour un vecteur d'énergie vert. En effet, l'un des objectifs est de décarboner ce vecteur. Un procédé émetteur de CO_2 ne peut donc pas être envisagé si l'on veut respecter cet objectif.

Production d'hydrogène par électrolyse

L'électrolyse de l'eau a été découverte à la fin du XVIII^{ième} siècle et a été industrialisée pour la première fois en 1900. En 1939, les premiers électrolyseurs géné-

rant $10 \text{ kNm}^3/\text{h}$ ont été installés². Cette capacité de production reste dans les plus grosses installations au monde actuellement : seuls 4 à 5 % de la production d'hydrogène vient de l'électrolyse (tableau 1.3). Trois grandes technologies d'électrolyseurs existent actuellement :

- les électrolyseurs alcalins, avec de l'hydroxyde de potassium (AEC) ;
- les électrolyseurs à membrane échangeuse de proton (PEM) ;
- les électrolyseurs à haute température avec des oxydes solides (SOEC).

Ces différentes technologies se distinguent par la gamme de température, les matériaux utilisés ou encore la géométrie des cellules ou stacks.

Principe de l'électrolyse

L'électrolyse de l'eau consiste à injecter un courant électrique pour forcer la réaction de réduction de l'eau. Les couples oxydo-réducteurs en présence sont : $\text{H}_{aq}^+/\text{H}_2(g)$ de potentiel $E^0=0 \text{ V}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de potentiel $E^0=1.23\text{V}$. La réaction naturelle consiste à synthétiser de l'eau par oxydation du dihydrogène. Ici, la réaction de réduction de l'eau en ses deux constituants primaires H_2 et O_2 est forcée par l'établissement d'une différence de potentiel dans un milieu aqueux. Pour réaliser une électrolyse, trois organes sont nécessaires :

- une anode, siège de l'oxydation, à laquelle est relâché du dioxygène O_2 ;
- une cathode, siège de la réduction, à laquelle est relâché du dihydrogène H_2 ;
- un séparateur entre les deux, l'électrolyte, permettant d'assurer l'isolation électrique tout en permettant aux ions de circuler pour fermer le circuit et équilibrer les charges dans chaque compartiment.

De l'eau, sous forme liquide ou vapeur, est introduite dans ce système, permettant une réaction à l'anode qui fournit des électrons et produit le dioxygène. Á la cathode, des électrons sont consommés pour produire le dihydrogène

Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons

Les PEMEC (Proton Exchange Membran Electrolyse Cell) ou électrolyseurs acides utilisent une membrane perméable aux protons H^+ pour électrolyte. Ainsi :

- de l'eau est introduite à l'anode (Fig. 1.7) ;
- la réaction d'oxydation à l'anode transforme l'eau en dioxygène et en protons (cations H^+) selon la réaction $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$;

2. 1 Nm^3 , normo mètre cube, correspond à la quantité d'hydrogène présente dans 1 m^3 d'hydrogène pur à une température de 15° C et une pression d'une atm (101 325 Pa).

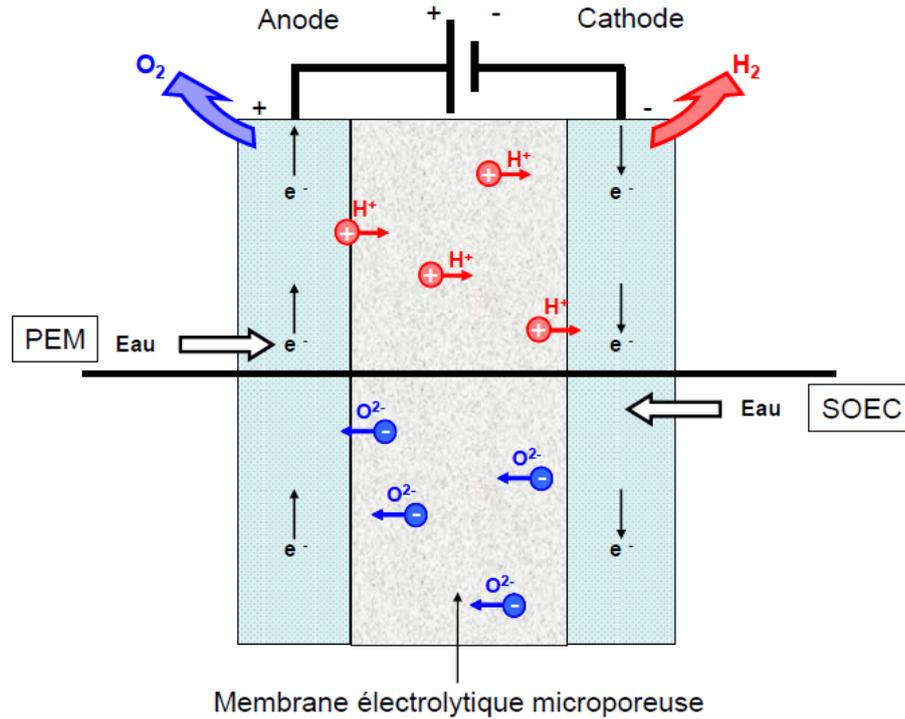


FIGURE 1.7 – Schéma de fonctionnement de deux types d'électrolyseurs : les SOEC et électrolyseurs à PEM.

- les protons traversent la membrane pour rencontrer la cathode où ils sont recombinaés pour former le dihydrogène selon la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Du fait de leur faible résistance électrique, ces électrolyseurs ont des rendements observés de 55 à 70 % pour des courants importants ($> 1600 \text{ mA/cm}^2$) [Holladay et al. (2009)]. Certains électrolyseurs AREVA de type H₂GEN/CETH₂ de 2015 peuvent produire 120 Nm³/h avec cette technologie (source [AFHYPAC (2015b)]).

Les électrolyseurs à oxydes solides

Les SOEC (Solid Oxide Electrolyse Cell) possèdent un électrolyte solide permettant de transférer des anions oxyde O^{2-} . Ainsi :

- l'eau est introduite à la cathode (Fig. 1.7) ;
- elle est dissociée sur la cathode poreuse, se séparant en $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$;
- la réaction d'oxydation à l'anode recombine les O^{2-} en dioxygène.

Ce procédé à haute température permet de remplacer une partie de l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement par de la chaleur. En effet, l'étape de dissociation de $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$ peut être obtenue grâce au chauffage seul. Ce type d'électrolyseur peut être utilisé couplé à une source importante d'énergie thermique et électrique. Par exemple, le couplage de centrales nucléaires de génération

4 avec une très haute température de fonctionnement et de SOEC peut permettre une production importante d'hydrogène.

Les électrolyseurs alcalins

Les électrolyseurs alcalins utilisent comme électrolyte un micro-poreux saturé d'une solution d'hydroxyde de potassium. Les ions circulant dans le circuit sont alors les anions HO^- .

- l'eau liquide est présente sur les deux électrodes ;
- à la cathode, l'eau se dissocie selon la réaction de réduction : $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{HO}^- + \text{H}_2$;
- à l'anode, les anions hydroxydes se recombinent selon la réaction d'oxydation $4\text{HO}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$.

Cette technologie alcaline est la seule vraiment mature à ce jour. Les modules de ces électrolyseurs sont de petite à moyenne capacité (0,5 à 800 Nm^3/h d'hydrogène) avec une température de fonctionnement située entre 80°C et 160°C. Le rendement de ce type d'électrolyseur est inférieur de 5 à 10 % à celui des PEMEC (source [AFHY PAC (2015b)]). Le coût des matières premières pour concevoir ces électrolyseurs est inférieur à celui des autres technologies. De plus, la durée de vie de cette technologie est supérieure à celle des PEMEC et SOEC.

L'avenir de la production d'hydrogène

La figure 1.5, montre que l'hydrogène peut être extrait de la biomasse, voire de gisements naturels d'hydrogène qui sont actuellement repérés par l'IFPEN³. Ces deux sources sont encore à l'étude. Les scénarii actuels selon différents acteurs sont :

- l'utilisation massive de SOEC combinées à une production nucléaire accrue pour produire une quantité massive d'hydrogène avec un faible bilan carbone ;
- l'utilisation d'électrolyseurs alcalins pendant les pics de production d'énergie intermittente.

Ces deux scénarii sous-entendent de bonnes infrastructures de transport et de stockage d'hydrogène dans le territoire concerné. De plus, pour que l'hydrogène prenne de l'ampleur dans le mix énergétique, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'acteurs consommateurs d'hydrogène.

3. IFPEN : Institut français du pétrole et des énergies nouvelles. Ces gisements sont actuellement vus comme diffus et difficiles à exploiter mais leur abondance sur tous les territoires rend l'hypothèse d'une exploitation possible. *Hydrogène Naturel, La prochaine révolution énergétique* d'Alain Prinzhofner et Eric Deville aborde ce sujet.

Consommation d'hydrogène

Usages chimiques

De nos jours, l'hydrogène est d'avantage valorisé en tant que matière première pour l'industrie chimique et pétrochimique que pour son contenu énergétique. Il est soit obtenu par production directe, soit co-produit dans des fabrications d'autres produits chimiques comme l'éthylène ou le chlore. La table 1.4 expose les différents usages de l'hydrogène en 2014 selon une étude Alphéa [AFHYPAC (2016)].

Utilisation	Quantité consommée (milliers de tonnes / an)	%
Raffinage pétrolier	544	59
Ammoniac et engrais	240	26
Industrie chimique (dont méthanol)	92	10
Métallurgie	9,2	1
Divers	36,8	4
Total	922	100

TABLE 1.4 – Répartition française de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage (Source : Alphéa Hydrogène, Actualité Chimique n°347, 2014, issu de [AFHYPAC (2016)]) .

La consommation majoritaire d'hydrogène a lieu dans l'industrie chimique pour la production d'ammoniac NH_3 ou le raffinage.

Usages énergétiques

L'hydrogène peut être transformé en énergie utile de deux façons différentes :

- par réaction d'oxydation dans une pile à combustible pour générer de l'électricité, dont le principe est inverse à celui des électrolyseurs (Fig 1.7) ;
- par combustion, pour générer de la chaleur ou dans un moteur à gaz.

Ces deux modes de consommation de l'hydrogène ont comme produit de l'eau. Dans le cas des combustions, des co-produits peuvent être émis comme des NO_x , dommageables pour l'environnement. Si l'on utilisait tout l'hydrogène produit en 2015 dans le monde pour le transformer en énergie, les 60 Mt produits ne correspondraient qu'à 171 Mtep, soit 1,3 % de la production totale d'énergie qui est de 13 100 Mtep. Pour son utilisation en tant que vecteur complémentaire de l'électron, il faudrait donc augmenter sa production.

Comme l'énergie produite par l'électricité renouvelable dans le monde correspond en 2014 à 524 Mtep selon [AFHYPAC (2015b)], soit 4 % de la production d'énergie électrique totale mondiale, l'utilisation de l'hydrogène produit à partir d'énergies renouvelables n'est pas envisageable actuellement à grande échelle. Pour ce scénario, il faut :

- investir massivement dans les énergies renouvelables ;
- investir massivement dans des infrastructures de production d'hydrogène ;
- investir dans des centrales à hydrogène pour remplacer les centrales fioul, gaz et charbon actuelles et pour permettre de supporter l'intermittence de la production et les pics de demande en énergie.

1.1.4 Stockage d'hydrogène

L'hydrogène est donc un vecteur d'énergie prometteur que l'on peut produire à partir d'autres énergies comme l'électricité. Il contient massivement une énergie supérieure à celle des autres gaz. Pour l'utiliser, il faut néanmoins composer avec sa faible densité volumique. En effet, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), l'équivalent énergétique d'un plein de 40 L d'essence correspond à un volume de 120 m³ d'hydrogène. Il faut par conséquent trouver des solutions efficaces de stockage pour remédier à ce problème.

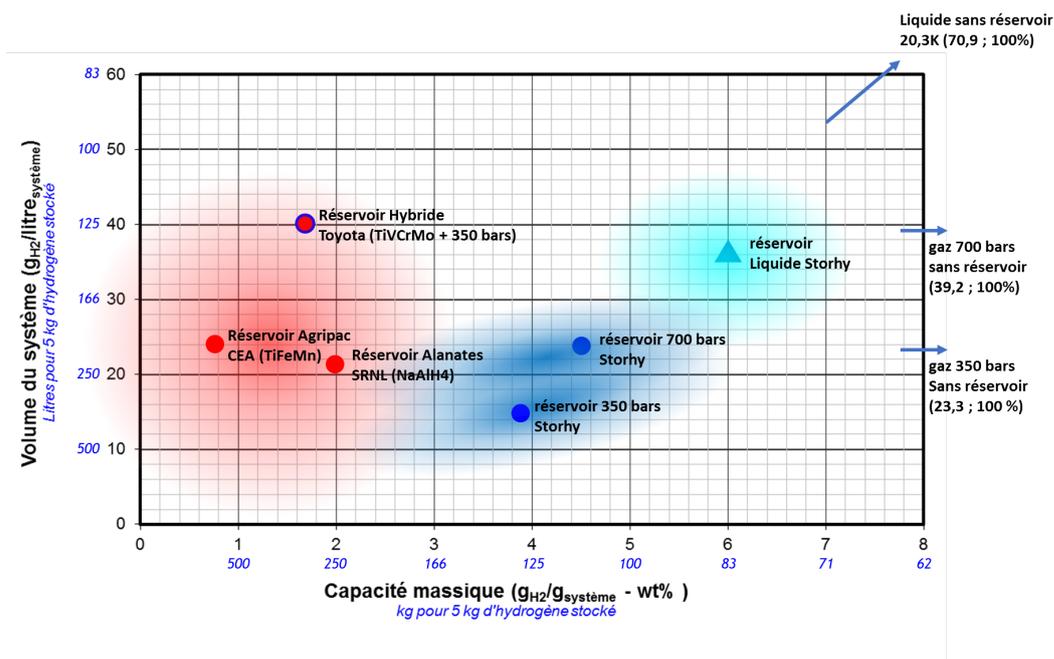


FIGURE 1.8 – Approximation des capacités énergétiques massiques et volumiques de différents systèmes de stockage d'hydrogène [Gillia O. (2013)].

Sur la figure 1.8, différentes technologies de réservoirs sont comparées entre elles à partir des critères de capacité énergétique massique et volumique. Les solutions comparées sont le stockage gazeux à 350 et 700 bars, le stockage cryogénique à l'état liquide et le stockage d'hydrogène dans des hydrures métalliques.

Pour offrir un point de comparaison, la capacité énergétique des batteries électriques est reportée dans le même graphique en hydrogène équivalent. La comparai-

son n'est cependant pas directe, puisque l'hydrogène ne délivre des électrons qu'après conversion, dont le rendement peut être faible. Par exemple, l'utilisation par une pile à combustible consomme environ 50% de l'énergie PCI de l'hydrogène. Hors du graphique, l'essence possède une capacité massique de 36 wt% et une capacité volumique de 260 g/L.

Stockage gazeux

Pour augmenter la compacité énergétique de l'hydrogène, il faut rapprocher entre elles les molécules de dihydrogène. La première solution est de rapprocher les molécules en comprimant l'hydrogène. Cette solution, déjà mature, est le moyen de stockage le plus utilisé actuellement. Pour l'usage d'hydrogène dans les laboratoires, les bouteilles de gaz B50 à 200 bars proposent un exemple de solution mature. L'hydrogène est classiquement comprimé entre 200 et 700 bars selon les applications. Par exemple, dans les réservoirs des voitures hybrides Toyota Mirai, le choix se porte sur des réservoirs de 700 bars (Fig : 1.8). La technologie est suffisamment mature pour que les risques d'accident soient minimes.

La masse volumique atteinte pour les pressions de 200 et 700 bars est respectivement de 14.5 g/L à 39.2 g/L. Le volume nécessaire pour stocker un kWh est donc compris entre 2,69 et 0,77 L/kWh, en utilisant le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène. Les carburants usuels de type essence nécessitent quant à eux un volume de l'ordre de 1 L pour 10 kWh. Pour stocker la même quantité d'énergie et avoir la même autonomie, une solution utilisant de l'hydrogène comprimé nécessite un réservoir sous pression d'une contenance au minimum quatre fois supérieure à celle d'un réservoir d'essence. Malgré ce besoin d'utiliser un volume supérieur, les avantages de ce type de stockage sont nombreux. Le remplissage d'un réservoir sous pression est rapide, de l'ordre de cinq minutes si la station de remplissage est bien adaptée avec une surpression suffisante et une bonne gestion des transferts thermiques. Cette solution rapide nécessite cependant des précautions. La technologie des réservoirs est mature et déjà utilisée dans des applications de niche. Enfin, l'hydrogène stocké sous forme gazeuse est disponible avec un débit élevé pour son usage dans une pile à combustible ou une centrale à gaz par exemple.

Par contre, le stockage sous pression nécessite la compression de l'hydrogène, coûteuse en énergie. Par exemple, l'énergie mécanique nécessaire pour comprimer un kilogramme d'hydrogène de 1 bar à 900 bar représente 8777 kJ. En prenant en compte le rendement des compresseurs d'environ 50%, cela signifie qu'il faut fournir une énergie environ égale à 15% de l'énergie calorifique stockée [Hirsher (2009)] pour réaliser son stockage.

Pour des pressions de l'ordre de 100 bars, l'hydrogène est stocké dans des réservoirs métalliques (type I) ou métalliques avec un renforcement par enroulement filamentaire autour de la virole (type II). Afin d'obtenir des réservoirs plus légers et tenant à des pressions plus importantes, leur conception a évolué vers des systèmes à enroulement filamentaire intégral autour de vesis (liners) métalliques (type III) ou polymères (type IV). Un exemple de réservoir à 700 bars est présenté dans le tableau récapitulatif 1.10. L'usage de fibre de carbone haute résistance permet d'atteindre de bonnes capacités massiques. L'avantage du liner polymère est une meilleure résistance à la fatigue mécanique, mais pose plus de problèmes de perméation et de fixations aux embases qui restent métalliques. La densité volumique d'énergie dans ce type de solution reste limitée. Elle suffit par exemple à l'industrie automobile actuellement, mais il y a un fort intérêt à développer une solution plus légère et plus compacte, impliquant une pression moindre, avec des coûts réduits. Une étude détaillée de ce type de stockage est faite par exemple par Afhyprac [AFHYPRAC (2015b)]

Stockage liquide

Pour continuer à rapprocher les atomes, il est nécessaire d'entamer un changement de phase. Suffisamment comprimé, l'hydrogène passe dans un état fluide non exploré pour le moment. Par contre, en le refroidissant aux alentours de 20,3 K (-252,85 °C), on peut augmenter la densité du stockage de manière drastique en atteignant 70,9 g/L. Le volume énergétique devient alors 0,427 L/kWh, soit un peu moins que pour le stockage haute pression. Cette valeur reste toutefois plus de trois fois supérieure à celle de l'essence. L'énergie dépensée pour obtenir cette liquéfaction correspond à environ 30% de l'énergie stockée [Sherif, Barbir, et Veziroglu (2005)]. Le stockage cryogénique nécessite une bonne isolation et un refroidissement constant. Malgré ces précautions, l'hydrogène liquide s'évapore doucement selon un phénomène appelé "boil off" à cause des fuites thermiques inévitables. Pour éviter la surpression résultant de cette évaporation dans l'enceinte, un système de valves de sécurité est installé pour libérer le surplus d'hydrogène gazeux. Les pertes dans les stockages cryogéniques sont majoritairement liées à ce relargage, plus qu'à la perméation de l'hydrogène à travers les parois. Ce type de stockage n'est pas adapté en l'état aux applications embarquées car il met l'utilisateur en présence de risques cryogéniques en plus des risques causés par la pression. Ce défi technologique peut être relevé, comme le prouvent les essais d'un réservoir à hydrogène liquide introduit dans les véhicules prototypes BMW Hydrogen 7 [Hirsher (2009)]. Cependant, le système d'isolation est volumineux et serait d'autant plus lourd si une protection

contre les agressions mécaniques devait être mise en place.

L'hydrogène à l'état liquide possède surtout un grand intérêt en tant qu'ergol : son poids est très faible. Ainsi, la densité énergétique massique de ce combustible est la plus grande existante. Cela place l'hydrogène liquide comme candidat idéal pour propulser les fusées. Les stockages liquides sont situés le plus près possible des stations de lancement d'objets spatiaux utilisant ce combustible. Une photographie d'un tel stockage est présentée à la figure 1.10.

Stockage solide

L'état de la matière dans lequel la distance entre les atomes est minimale correspond à l'état solide. Rendre solide l'hydrogène pur nécessite une très haute pression et une très basse température, ce qui ne peut pas être utilisé dans une application technologique. Dans la pratique, pour atteindre un rapprochement des atomes d'hydrogène comparable à celui atteint dans un cristal solide, il existe deux alternatives : fixer les atomes d'hydrogène sur une surface, le laissant adsorbé via des liaisons faibles ou les fixer à l'intérieur d'un solide, par réaction chimique pour créer des liaisons fortes. Dans ces deux cas, les atomes d'hydrogène sont plus proches les uns des autres que pour le cas d'hydrogène liquide et, a fortiori, dans le cas d'un hydrogène gazeux. Par abus de langage, ce type de stockage est appelé stockage solide lorsque l'hydrogène est lié à un solide.

Hydrogène adsorbé

L'hydrogène dans ce stockage par adsorption est fixé à un solide poreux grâce à des liaisons de van der Waals. Les matériaux pour ce type de stockage sont de trois types [Hirsher (2009)] :

- des matériaux à base de carbone (nanotubes, graphène ...), avec des capacités de stockage pouvant atteindre 6,9 wt% (% massique) à 77 K à 8 wt% pour des températures inférieures [Dillon,A (1997)] ;
- des polymères organiques de type polyaniline (PAni) ou polypyrrole (Ppy), avec des capacités de stockage de 6 à 8 wt% pour des faibles températures, inférieures à 0 °C ;
- des zéolites, structures d'aluminosilicates tridimensionnelles de formule chimique $M_{x/z} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] .mH_2O$ pour atteindre des capacités massiques à 77 K de 2,86 wt% ;
- des polymères de coordination constitués de parties inorganiques (ions métalliques ou oxydes métalliques) agencés avec des ligands organiques pour former

un réseau tridimensionnel rigide. Ces MOFs peuvent atteindre des capacités massiques de 4,5 wt% à 77K.

Cette méthode de stockage peut être imaginée en complément d'un stockage liquide déjà à basse température. Des efforts de recherche sont encore entrepris en ce moment pour découvrir des matériaux permettant cette adsorption réversible à des températures plus proches de l'ambiante [Yang, Jung, Kim, et Park (2012)].

Hydrogène absorbé

Un hydrure est obtenu par réaction d'un composé chimique avec l'hydrogène. Dans cette thèse, le terme matériau hydrure sera employé autant pour le métal sans hydrogène que pour l'hydrure métallique formé après absorption. La liaison entre l'hydrogène et le composé peut être de type métallique (on parle alors d'hydrures métalliques) ou covalentes/ioniques (hydrures complexes). La thermochimie du stockage dans les hydrures métalliques est abordée dans le chapitre 2. Les spécificités mécaniques sont analysées dans la partie 1.2 de ce chapitre.

Pour pouvoir être absorbé, l'hydrogène nécessite d'établir une liaison forte avec la matrice du stockage. Pour cela, il réagit avec l'élément présent dans le milieu.

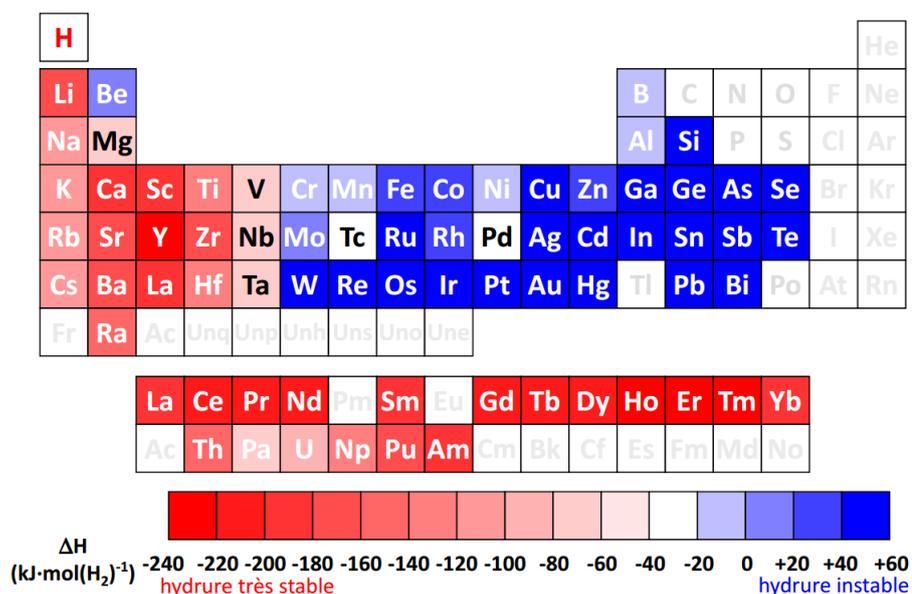


FIGURE 1.9 – Stabilité des hydrures d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable. Tiré des travaux de thèses de [Massicot (2009)].

Sur la figure 1.9 sont représentés tous les éléments pouvant réagir avec l'hydrogène selon la stabilité de leur hydrure. Il vient :

- des éléments, dits de type A, symbolisés en rouge, dont les hydrures résultants sont très stables à température et pression ambiantes. Parmi eux, on trouve

les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf et Mg ;

- des éléments, de type B, symbolisés en bleu, dont les hydrures sont très peu stables. Ils ne peuvent donc pas se former à température et/ou pression ambiantes. Parmi eux, on trouve Mn, Fe, Co, Ni, Cr ;
- d'autres éléments, grisés, ne pouvant pas servir au stockage d'hydrogène par absorption. Les conditions pour piéger l'hydrogène sur ces matériaux ou pour le libérer après réaction sont trop contraignantes.

Un mélange de composés de type A et B permet d'obtenir des composés aux propriétés intermédiaires et donc d'absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions proches des CNTP. Ces composés peuvent être métalliques (LaNi_5 , TiFe ...) ou complexes, comme $\alpha_x\text{Al}_y\text{H}_z$ ou $\alpha_x\text{B}_y\text{H}_z$ avec α un composé de type A. Dans les plus connus des hydrures complexes, le NaAlH_4 et le LiBH_4 peuvent être cités.

Chacune de ces deux familles a des avantages, avec une limite dans la capacité massique réversible pour les hydrures métalliques proches de la température ambiante située vers 6 wt%. Les hydrures complexes, quant à eux, permettent un stockage jusqu'à 20 wt% non réversible. La solution est dans ce cas méta-stable et l'hydrogène est par exemple libéré grâce à un catalyseur de type cobalt ou ruthénium. Ce procédé nécessite donc la mise en place d'un système de recyclage des produits de réaction. Des progrès technologiques sont en cours. Les alanates produisent une réaction réversible avec l'hydrogène sans avoir besoin de l'hydrolyse sous l'action du catalyseur TiCl_3 [Bogdanovic et Schwickardi (1997)]. Récemment, des réversibilités ont été montrées sur les systèmes KSi [Chotard, Tang, Raybaud, et Janot (2011)] et $\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ [Bösenberg et al. (2010)].

Comparaison des méthodes de stockage d'hydrogène

La figure 1.10 résume de manière comparative les trois modes de stockage en fonction des avantages et inconvénients évoqués précédemment. Malgré les attraits des stockages solides et liquides, la solution employée reste majoritairement de l'hydrogène gazeux comprimé entre 200 et 700 bars. Les autres modes de stockage ne sont utilisés de nos jours que pour certaines applications de niche. Le stockage par voie solide propose actuellement une solution pleine de potentiel. Il reste l'espoir de développer des stockages plus compacts, plus légers et fonctionnant dans des conditions thermodynamiques plus proches de l'ambiante, en minimisant la masse du système et les cinétiques de chargement-déchargement.

Stockage gazeux



Stockage liquide



Stockage solide



Avantages

- Commercial
- Cinétique
- Infrastructures existantes

- Commercial
- Haute capacité volumique
- Infrastructures existantes
- Cinétique

- Sécurité accrue
- Bonne capacité volumique
- Flexibilité géométrique
- Coût énergétique de remplissage bas

Inconvénients

- Sécurité (pressions) de 200 à 700 bars
- Capacité volumique
- Coût énergétique de compression pour le stockage ($\approx 12\%$)

- Sécurité (cryo et fuites)
- Pertes (évaporation)
- Coût énergétique de la liquéfaction ($\approx 30\%$)

- Capacité massique faible
- Cinétique lente
- Nécessite la gestion des échanges thermiques
- Utilisation d'autres matériaux
- Faible maturité de la technologie

FIGURE 1.10 – Propriétés des différents moyens de stockage de l'hydrogène, avec en illustration un réservoir pression utilisé dans la Toyota Mirai, une cuve de stockage d'hydrogène liquide de la NASA et une galette de MgH_2 proposée par McPhy Energy.

1.1.5 Transport

En plus de stocker l'hydrogène, il faut pouvoir le transporter facilement et à bas coût. Actuellement, ce transport peut être :

- sous forme gazeuse, par train, camion ou pipeline ;
- sous forme liquide, par train ou camion.

Pour pouvoir utiliser l'hydrogène de la même manière que l'on utilise l'électricité actuellement, il faut que le réseau de distribution soit au même niveau. Aujourd'hui, comme la demande est faible, l'hydrogène est majoritairement transporté par camions sous forme gazeuse. Des projets de transport par bateau sont à l'étude au Japon. Ayant misé sur l'hydrogène en investissant dans la technologie et les infrastructures, ce pays envisage un partenariat avec l'Australie pour produire de l'hydrogène à partir de lignite (charbon pauvre) avec captation de CO_2 . Cet hydrogène australien doit ensuite être transporté au Japon par voie maritime. Le prototype d'un tel transport est prévu pour 2020 (projet Hydrogen Road subventionné par

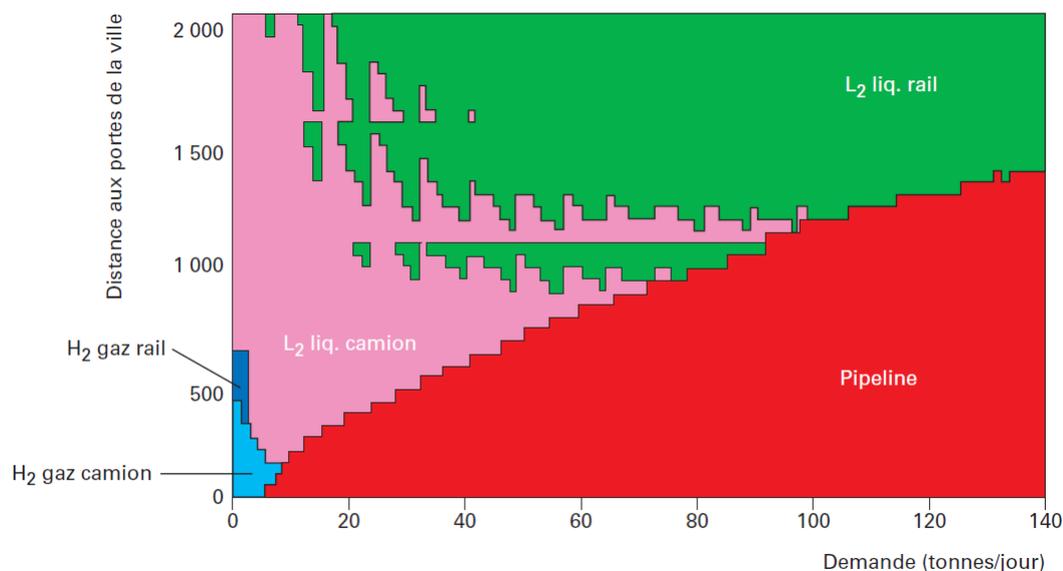


FIGURE 1.11 – Coût des différents moyens de distribution pour une centrale de production d’hydrogène d’une tonne par jour en fonction de la distance au lieu de consommation et de la demande journalière. D’après les techniques de l’ingénieur [Lefebvre-Joud et al. (2010)]/

le METI/NEDO). D’autres méthodes de transport sont aussi envisagées, grâce à l’utilisation de réactions d’hydrogénation/déshydrogénation réversibles. Un exemple de composé est le méthylcyclohexane (source [AFHYPAC (2015b)]).

Sur les sites industriels producteurs et exportateurs d’hydrogène, l’hydrogène est distribué via un réseau de pipelines. Par exemple, l’Europe de l’Ouest possède un réseau de pipelines d’hydrogène d’environ 1600 km et l’Amérique du Nord un réseau de 1150 km (source [AFHYPAC (2015b)]). L’hydrogène pourrait aussi être directement injecté dans le réseau de pipeline de gaz naturel pour un emploi similaire.

Les isotopes de l’hydrogène, tritium et deutérium, sont nécessaires à l’établissement de fusion nucléaire. Ainsi, toute technologie de stockage sûr de l’hydrogène pourrait s’appliquer ensuite aux recherches sur la fusion nucléaire, comme mentionné dans les travaux de McKillip [McKillip, Bannister, et Clark (1992)]. En stockant les isotopes radioactifs dans des réservoirs sûrs, il devient plus aisé de les transporter et de découpler le site de production du site de consommation.

1.1.6 L’hydrogène, vecteur d’énergie actuel

Dans cette partie, nous évoquons les applications dans lesquelles l’hydrogène énergie a trouvé une utilité. Il s’agit d’applications dites stationnaires et d’applications dites embarquées.

Applications stationnaires

En 2012, un démonstrateur a été installé en Corse. La plateforme MYRTE (Mission hYdrogène REnouvelable pour l'inTégration au réseau ELectrique) a pour objectif de démontrer la faisabilité du couplage entre une énergie intermittente et un stockage hydrogène, tout en alimentant en partie le territoire Corse.

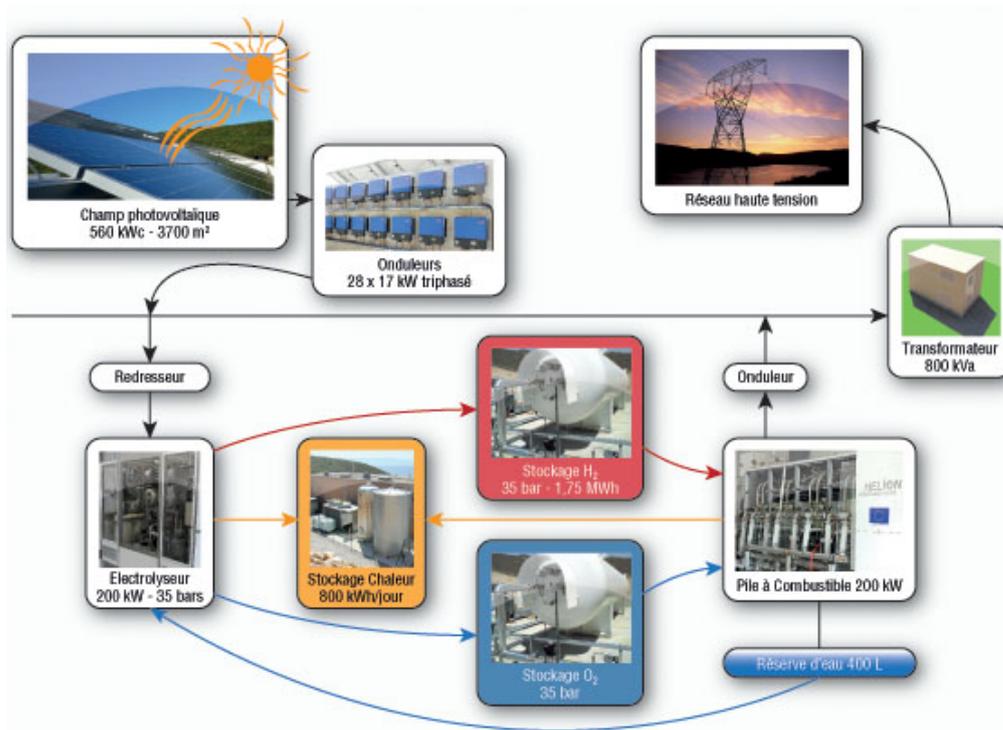


FIGURE 1.12 – Principe de fonctionnement de la station MYRTE, utilisant un dispositif de stockage d'hydrogène sous pression.

Cette station expérimentale est composée de deux parties :

- une centrale photovoltaïque avec 3700 m² de panneaux solaires pour une puissance de crête de 560 kW correspondant à la puissance maximale fournie par cette installation ;
- une installation de stockage d'hydrogène / production d'électricité composée de cuves de stockage pression, d'un électrolyseur et d'une pile à combustible.

Le couplage entre la production intermittente de la centrale et le moyen de stockage/production permet de produire une énergie adaptée à la consommation. Par exemple, cette centrale peut fournir de l'énergie la nuit. Le principe de fonctionnement est schématisé en figure 1.12.

D'autres applications stationnaires existent ou sont en préparation. McPhy énergie, par exemple, propose un système de stockage stationnaire d'énergie. Ce dernier

utilise les hydrures métalliques de type MgH_2 placés dans des stacks. Comme l'application est stationnaire, le poids du dispositif n'est pas un problème et la compacité énergétique volumique est augmentée par rapport à un stockage pression simple. La pression de stockage, très faible, inférieure à 10 bars, permet de garder une installation sûre et des compresseurs consommant peu d'énergie.

Applications embarquées

De nombreux bus et véhicules utilitaires utilisent l'hydrogène comme carburant. Ces véhicules ont pour point commun leur facilité d'accès à une station d'hydrogène souvent privée. Ainsi, plusieurs parcs d'entreprises ou de collectivités ont déjà fait le choix de s'alimenter en hydrogène. La technologie est mature mais le coût d'investissement initial est deux fois plus important que celui d'un parc thermique.

- l'utilitaire Kangoo ZE H_2 de série, produit en 2014, utilisant un couplage batteries pile à combustible (PAC) testé par la Poste (MOBIPOST et MOBILHYTEST) ;
- cinq taxis roulaient à l'hydrogène dans Paris en 2015 ;
- des bus à hydrogène sont déployés par Carpostal, conçus en 2011. Cinq bus à hydrogène ont été déployés dans le réseau français. Van Hool, constructeur belge, va déployer 21 bus à hydrogène sur la période 2015-2017 grâce au projet européen 3Emotion.

L'hydrogène est proposé dans d'autres applications de niche comme :

- l'aviation, avec le premier vol pour un quadriplace uniquement propulsé par une PAC effectuée par le HY4 en 2016 ;
- la navigation, avec des prototypes de bateaux à propulsion électrique/hydrogène.

En plus de ces applications, certains constructeurs automobiles ont fait le pari de l'hydrogène. Par exemple, Toyota a lancé la production de sa berline Miraï avec des objectifs de production de 700 véhicules en 2015 et 2000 en 2016.

Le véhicule, représenté en figure 1.13, utilise deux réservoirs de stockage gazeux à 700 bars. Ceci lui confère une autonomie d'environ 500 km. Sa commercialisation n'est pas prévue en France avant 2017 faute d'une couverture suffisante en station-services d'hydrogène. En 2015, le Danemark, l'Angleterre et l'Allemagne, déjà équipés de stations, ont pu commencer à utiliser ces véhicules. Au Japon et aux États-Unis, cette voiture est déjà proposée en location à proximité des centres de distribution d'hydrogène. Les limites de ce type de transport viennent en partie du nombre limité de stations d'approvisionnement en hydrogène. Les initiatives présentées ne concernent par conséquent qu'une minorité de véhicules, avec un faible

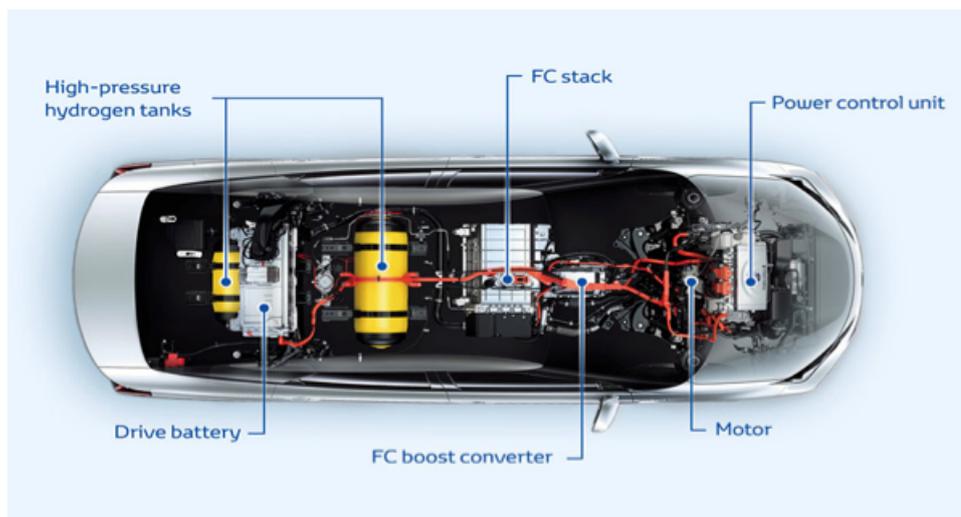
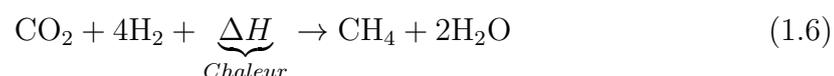


FIGURE 1.13 – Principe de fonctionnement d'une Toyota Mirai. Source : Toyota.

tirage. L'initiative de Toyota contribue à changer le cercle vicieux présent contre un cercle vertueux : comme il y a peu de stations à hydrogène, le développement de voitures à hydrogène est freiné, ce qui entraîne un besoin faible de station à hydrogène. En forçant l'ajout de voitures à hydrogène sur le marché et en libérant leurs brevets pour que d'autres constructeurs les suivent sur ce segment, Toyota espère augmenter la demande en station à hydrogène et donc la vente de voitures à hydrogène.

Utilisation comme combustible

Un autre moyen d'utiliser l'hydrogène produit à partir d'électricité renouvelable consiste à le transformer en méthane selon la réaction endothermique suivante :



En utilisant du CO_2 piégé, par exemple par la combustion de méthane dans une centrale électrique à gaz, on obtient alors un cycle court du carbone, sans impact néfaste sur l'environnement. Ainsi, le vecteur d'énergie utilisé devient le méthane. Ce dernier a pour avantages d'être déjà présent sur les réseaux de pipelines existants, de pouvoir être utilisé dans des piles à combustibles, d'être léger et facilement stockable sous forme gazeuse ou liquide (sous pression ou à $-161,5\text{ °C}$) et d'être largement moins explosif. Les inconvénients majeurs du méthane viennent du coût énergétique de sa synthèse, du carbone libéré par combustion ou dans une pile à combustible et de son impact 40 fois supérieur à celui du CO_2 sur l'effet de serre.

Bilan sur l'hydrogène pour l'énergie

L'hydrogène est donc à la fois un vecteur d'énergie potentiel et une ressource utilisée dans l'industrie chimique. Les technologies pour l'exploiter, que ce soit de manière embarquée ou stationnaire, existent déjà. Le principal frein à une révolution hydrogène vient donc du coût économique du déploiement d'infrastructures pour la production, le transport et le stockage de cette ressource. À ces facteurs économiques s'ajoute le frein psychologique à l'usage du dihydrogène, avec la crainte d'explosion et la mauvaise presse résiduelle des dirigeables allemands⁴. Sur la figure 1.14, les différentes sources d'hydrogène sont reportées ainsi que les utilisations possibles.

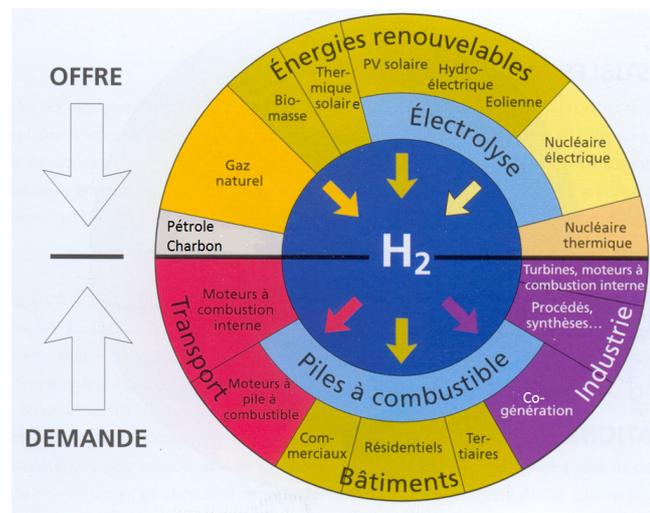


FIGURE 1.14 – Panel des applications potentielles de l'hydrogène, d'après l'AFHC [AF-HYPAC (2015b)].

1.2 Réservoirs à hydrures : problématique et conception

Dans la partie précédente, les différents modes de stockage de l'hydrogène ont été présentés succinctement. La problématique de conception d'un réservoir intégrant des hydrures qui est à l'origine de ce travail de thèse est détaillée dans cette partie. En préambule, les fonctions et contraintes de conception d'un réservoir de stockage de l'hydrogène sont évoquées. L'accent est ensuite mis sur la conception d'un réservoir intégrant des hydrures métalliques, ce qui aboutit à détailler deux phénomènes à prendre en compte pour une conception efficace, la gestion des échanges thermiques et la "respiration" de l'hydrure.

4. Le LZ 129 Hindenburg, dirigeable de la marque Zeppelin, a été détruit de manière spectaculaire le 6 mai 1937 lors de son atterrissage à Lakehurst, dans le New Jersey. Cet évènement illustre dans l'esprit collectif la dangerosité de l'hydrogène.

1.2.1 Conception d'un réservoir à hydrures métalliques

D'un point de vue global, un réservoir de stockage de l'hydrogène doit assurer plusieurs fonctions. Il doit être capable de stocker l'hydrogène issu d'une source à une certaine pression et sous un certain débit, et de le restituer à une certaine pression sous un certain débit. Les pressions et débits pour le remplissage et la vidange ne sont pas forcément les mêmes, cela dépend de l'application visée. Par exemple pour une application de mobilité, on cherchera à avoir des remplissages rapides, et une vidange bien plus lente lors de l'usage de l'hydrogène sortant du réservoir. Pour une application stationnaire de stockage journalier, la différence des débits nécessaires est souvent bien moindre. Une autre fonction est bien sûr d'assurer l'étanchéité du stockage. Il faut donc assurer l'intégrité du système de confinement de l'hydrogène, ce qui exige de maîtriser à la fois les processus de perméation et la résistance aux sollicitations mécaniques que subit l'enveloppe de confinement. Les contraintes sous lesquelles ces fonctions doivent être assurées sont l'optimisation de la masse et du volume de stockage de l'hydrogène, et bien sûr la minimisation du coût du système. Il faut aussi tenir compte des contraintes environnementales de vie du produit (température, pression, humidité, chocs, vibrations,...), et, dans une vision moderne, de l'analyse du cycle de vie, avec en particulier les questions de fin de vie et de recyclabilité.

Le propre d'un réservoir à hydrures est justement l'intégration d'un matériau pouvant absorber l'hydrogène. Le matériau est au coeur de la conception, et les performances de ce matériau font en grande partie les performances du réservoir. Il faut cependant faire très attention à cette conception au risque de voir les capacités globales du système se réduire considérablement, du fait par exemple d'un sur-dimensionnement ou sous-dimensionnement issu d'une méconnaissance du comportement du matériau, et la sécurité de fonctionnement s'effondrer, si par exemple le matériau menace l'intégrité du conteneur hydrogène. En particulier, il faut savoir gérer deux comportements majeurs du matériau hydrure : le comportement thermo-chimique, et le comportement thermo-mécanique, qui sont exposés dans les deux parties suivantes.

1.2.2 Gestion des échanges thermiques

Les réactions pour charger et décharger les hydrures en hydrogène sont respectivement exothermiques et endothermiques, précisé dans la section 2.1.1. Pour que le réservoir soit fonctionnel, il est alors nécessaire de concevoir un système d'échangeur thermique performant qui intègre au mieux l'hydrure. L'échangeur thermique a deux rôles. Le premier consiste à contrôler la température du matériau pendant le

chargement et déchargement pour un pilotage de la pression d'équilibre. Le second consiste à piloter le débit de sortie/entrée de gaz. La vitesse de chargement et de déchargement est limitée par la capacité d'échange thermique, comme vu dans la partie 2.1.4.

Une conception optimisée de l'échangeur de chaleur est alors nécessaire. Les calculs d'optimisation de dimensionnement sont réalisés par modélisation des flux thermiques sur les géométries envisagées. Par exemple dans les travaux d'A. Chaise ou de Selveraj [Chaise (2008)] [Selvaraj,NB, Chapelle,D., Perreux,D, et Figiel,H (2009)]. Bien qu'étant métalliques, les hydrures métalliques sous forme de poudre ont une faible conductivité thermique. Cette basse conductivité thermique effective, de l'ordre de $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour du MgH_2 [Kapischke et Hapke (1998)], est liée au caractère granulaire de l'hydrure. En effet, la conduction thermique effective résulte de plusieurs phénomènes simultanés :

- la conduction par le réseau de particules, importante à l'intérieur de chaque particule mais limitée aux contacts entre les particules de la chaîne. La conduction du réseau granulaire dépend alors essentiellement de la compression des particules et de la porosité de l'échantillon. Un mauvais contact entre les particules nuit à la propagation des phonons, porteurs d'énergie de la conduction ;
- la conduction par le ciel gazeux, dépendant des températures, pressions et de la composition ;
- la convection du gaz ou son absence dans le cas de pores fermés. Elle est négligeable dans un réservoir car les vitesses d'écoulement du gaz sont faibles [Chaise, A., de Rango, P., Marty , Ph., et Fruchart, D. (2010)] ;
- le rayonnement thermique, négligeable à faible température ou à faible porosité [Melka et Brian (1997)].

Cette faible conductivité thermique nuit à la cinétique globale de chargement ou déchargement du réservoir. Afin d'améliorer la distance thermique que la chaleur doit parcourir dans l'hydrure, il est courant d'y insérer des éléments plus conducteurs de la chaleur (comme des ailettes), de manière suffisamment proche les uns des autres afin d'atteindre les objectifs de cinétiques de sorption fixés par le cahier des charges de l'application visée. Il est aussi souhaitable de faire venir au plus près du matériau un fluide caloporteur qui transporte la chaleur par convection (par l'intermédiaire de tubes contenant ce caloporteur).

Sur la figure 1.15, des réservoirs avec une technologie à plaque sont présentés. Ce système permet d'évacuer la chaleur par un système d'ailettes. D'autres technologies d'échangeurs de chaleur utilisent d'autres géométries, comme, par exemple, un échangeur en spirale [Souahlia et al. (2011)].

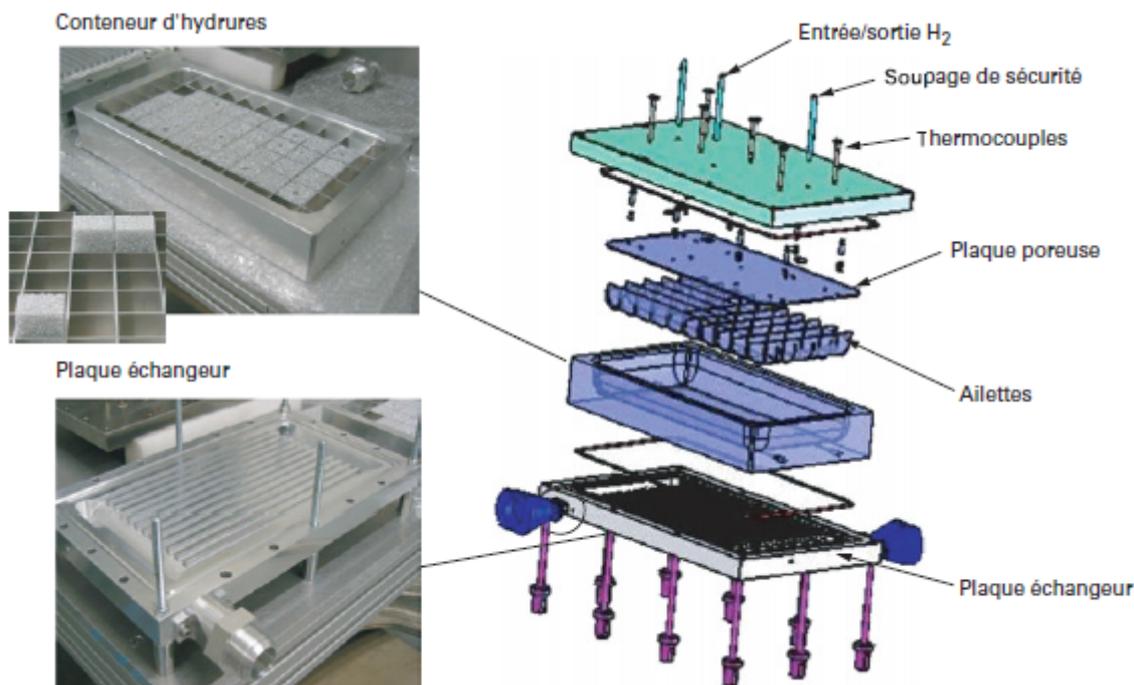


FIGURE 1.15 – Réservoir de stockage d'hydrogène par hydrures métalliques avec échangeur de chaleur intégré sous forme de plaques. L'hydrure utilisé est un type LaNi_5Sn . [Botzung (2008)].

La dernière grande catégorie de techniques utilisées pour mieux gérer les transferts thermiques consiste à modifier le matériau pour augmenter sa conductivité thermique. Par exemple, une mousse métallique peut être utilisée [Mellouli, H.Dhaou, F.Askri, A.Jemni, et S.BenNasrallah (2009)] ou du graphite peut être introduit avant un pastillage [Chaise (2008)].

1.2.3 Respiration de l'hydrure

L'absorption d'hydrogène par les hydrures métalliques s'accompagne d'un changement de leur structure cristallographique. Ce changement est développé dans le chapitre suivant 2. Celle-ci s'accompagne d'une augmentation de volume, qui peut être conséquente comme décrit dans le paragraphe suivant. Lors de l'évacuation de l'hydrogène, le volume diminue. Nous appelons cette alternance de gonflement et dégonflement la "respiration" de l'hydrure. Les conséquences de ce phénomène sont multiples et décrites dans la partie suivante. En particulier, le matériau se fragmente et la granulométrie évolue. Le matériau peut donc être vu comme un milieu granulaire dont chaque particule gonfle et dégonfle dans un volume fixé par le conteneur.

Gonflement des hydrures métalliques

Le stockage dans des hydrures métalliques implique une réaction chimique entre

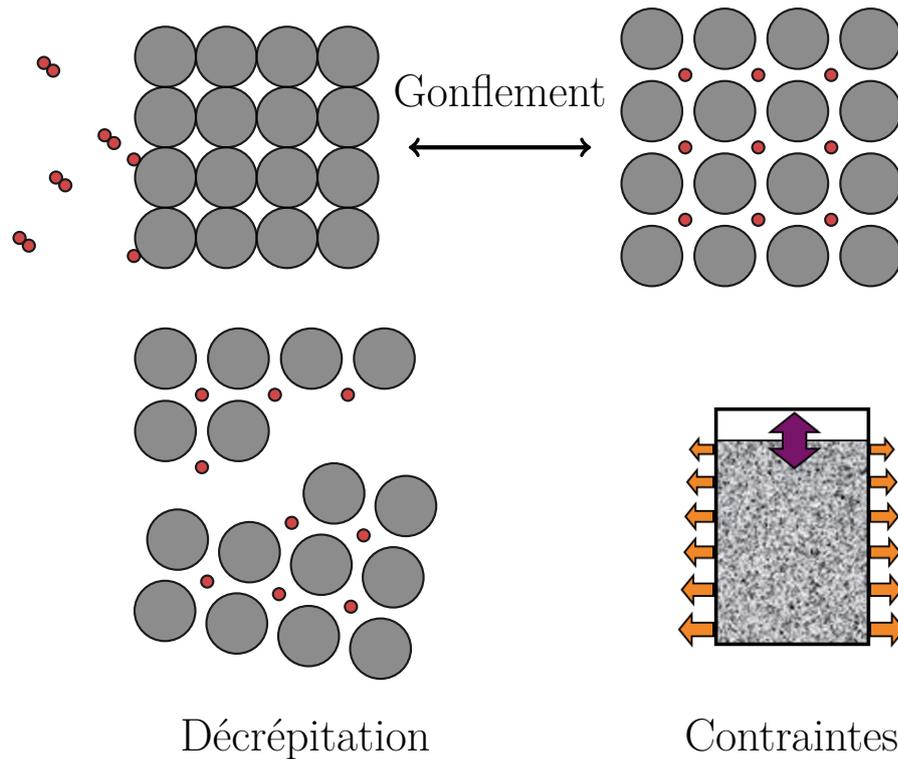


FIGURE 1.16 – Schéma des différentes évolutions morphologiques au cours des cycles de chargement d'un hydrure métallique avec pour conséquence la mise en contrainte du conteneur.

le dihydrogène et le métal pour l'accueillir. L'aspect chimique de cette réaction est traité dans la partie 2.1.1. Lorsque l'hydrogène réagit, il pénètre la matrice métallique. La maille cristalline voit alors son volume augmenter. Ce gonflement, schématisé sur la figure 1.16, est compris entre 10% et 40% du volume initial. Il dépend de la quantité d'hydrogène absorbée, avec en moyenne une augmentation du volume de maille de $2,9 \text{ \AA}^3$ par atome d'hydrogène absorbé [Griessen R. et Feenstra R. (1985)] et du matériau utilisé, pouvant aller de 17,5 à 36,15 % pour des Ti-V-Mn et Ti-V-Fe [Bratanich, Solonin, Petrishev, et Skorohod (1996)][Challet, Latroche, et Heurtaux (2007)] .

Cette variation de volume à l'intérieur des particules exerce des contraintes intragranulaires en plus des contraintes externes exercées sur chacune des particules. En effet, le changement de phase dans la matière hydrurée n'est pas homogène. De même, des hétérogénéités de composition et par conséquent de taille de maille sont aussi à l'origine des contraintes internes.

Décrépitation

Beaucoup de matériaux hydrures ont un comportement fragile. Les mouvements d'hydrogène et le gonflement différentiel entre une maille chargée et une autre dé-

chargée peut entraîner une fissuration du matériau. Une explication possible de la décrépitation est donnée dans les travaux de [Mooij et Dam (2013)]. Les particules se rompent, si bien qu’au cours des cycles d’absorption/désorption, la taille moyenne des particules diminue. Ce phénomène, appelé décrépitation, vient de la part de plus en plus importante de particules ayant clivé dans l’échantillon. La rupture et la fissuration pour les AB_5 sont entre autre traitées dans les travaux de R. Wang [Wang (1976)] et Nomura [Nomura, H., Ono, et Shinozuka (1985)]. Les ruptures pendant le gonflement d’un AB font partie d’études récentes, par exemple les travaux de P.A.T. Olsson [Olsson, Mrovec, et Kroon (2016)].

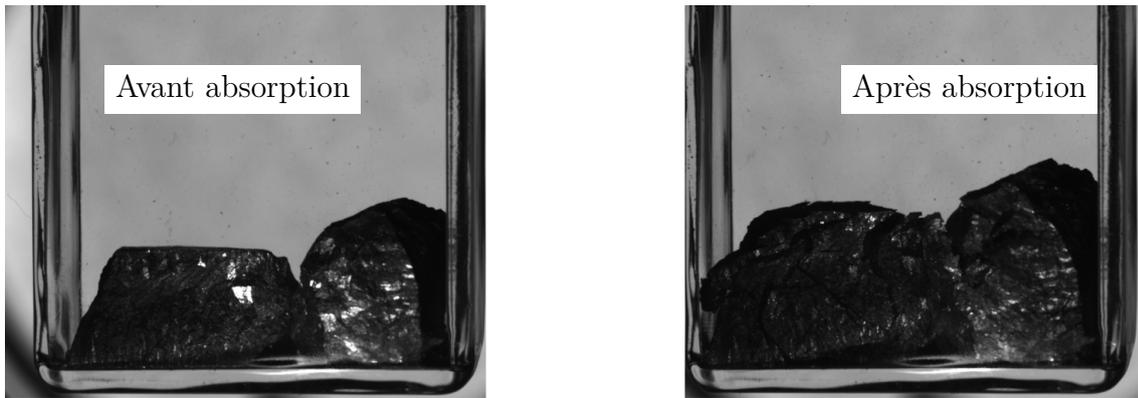


FIGURE 1.17 – Décrépitation et gonflement de TiFeMn, observé au CEA.

La figure 1.17 montre un exemple du phénomène de gonflement et de décrépitation du matériau. Partant de lingots denses, le volume global de chacun de ces lingots a augmenté. On observe aussi une fissuration. Ainsi, même si l’on introduit un matériau dense dans le réservoir, la décrépitation transforme ce dernier en un lit de particules. L’étude des contraintes générées par le gonflement doit donc prendre en compte l’aspect granulaire des hydrures métalliques.

Plus le matériau a cyclé, en absorbant et désorbant de l’hydrogène, plus la taille moyenne des particules diminue. Les travaux de Qin [Qin (2008)] présentés en figure 1.18, montrent une taille de particule moyenne la plus probable passant de $40 \mu\text{m}$ après le premier cycle à $12 \mu\text{m}$ après 100 cycles. Il faut donc prendre des précautions pour confiner la poudre résultant du cyclage.

Cette décrépitation s’observe pour tous les hydrures métalliques, avec plus ou moins d’effet. Ainsi, nous avons observé qu’un hydrure de type LaNi_5 ne nécessite qu’une étape d’activation pour casser complètement sa structure de lingot. Un TiFeMn en légère sur stoechiométrie de titane, en revanche, conserve sa structure après l’étape d’activation. La forme initiale est toujours reconnaissable après la phase d’activation sur la figure 1.17.

Le phénomène de décrépitation peut être utilisé dans le recyclage des terres rares.

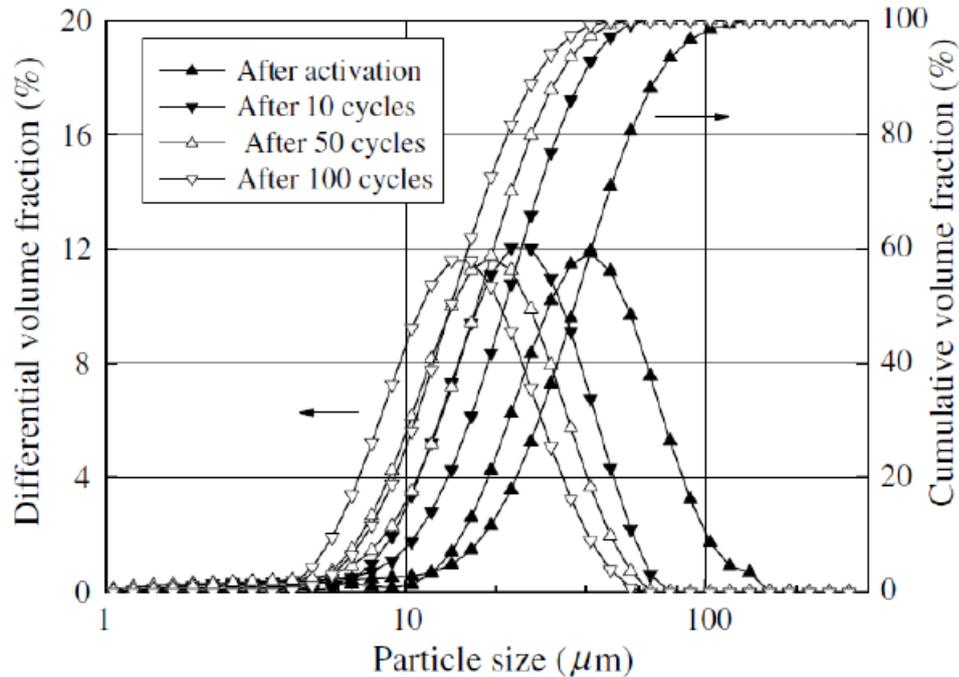


FIGURE 1.18 – Évolution de la granulométrie au cours des cycles de chargement d'un alliage $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ tiré des travaux de Qin [Qin (2008)].

Un exemple de ce recyclage a été proposé par Walton et al. [Walton et al. (2015)]. Les aimants néodyme fer bore des disques durs usés sont broyés puis décrépités. La poudre résultante est alors orientée et frittée pour former un nouvel aimant aux mêmes propriétés que l'aimant initial.

Ségrégation

La décrépitation observée dans un réservoir se couple avec la chute des particules fines vers le fond de la cuve, ne laissant que les particules de plus grands rayons dans la partie haute de l'échantillon. Cette ségrégation est analogue à l'effet noix du Brésil [Rosato, Strandburg, Prinz, et Swendsen (1987)]. M.Okumura et al. [Okumura, Ikado, et al. (2012)] ont effectué une étude par tomographie R-X d'une colonne de poudre d'hydrure. Ils ont observé pour différents nombres de cycles d'absorption/désorption la colonne de particules, d'une hauteur de 51 mm, sur trois domaines différents : la région basse, entre 0 et 1 mm, moyenne entre 7,5 et 8,5 mm et haute entre 15 et 16 mm.

Les images de tomographie X de cette étude sont présentées en figure 1.19. Elles montrent clairement que la région proche du fond du tube est plus dense et contient plus de particules fines. On appelle ségrégation cette accumulation d'un mélange de particules fines et grosses en bas d'une colonne de particules et de particules uniquement grosses en haut.

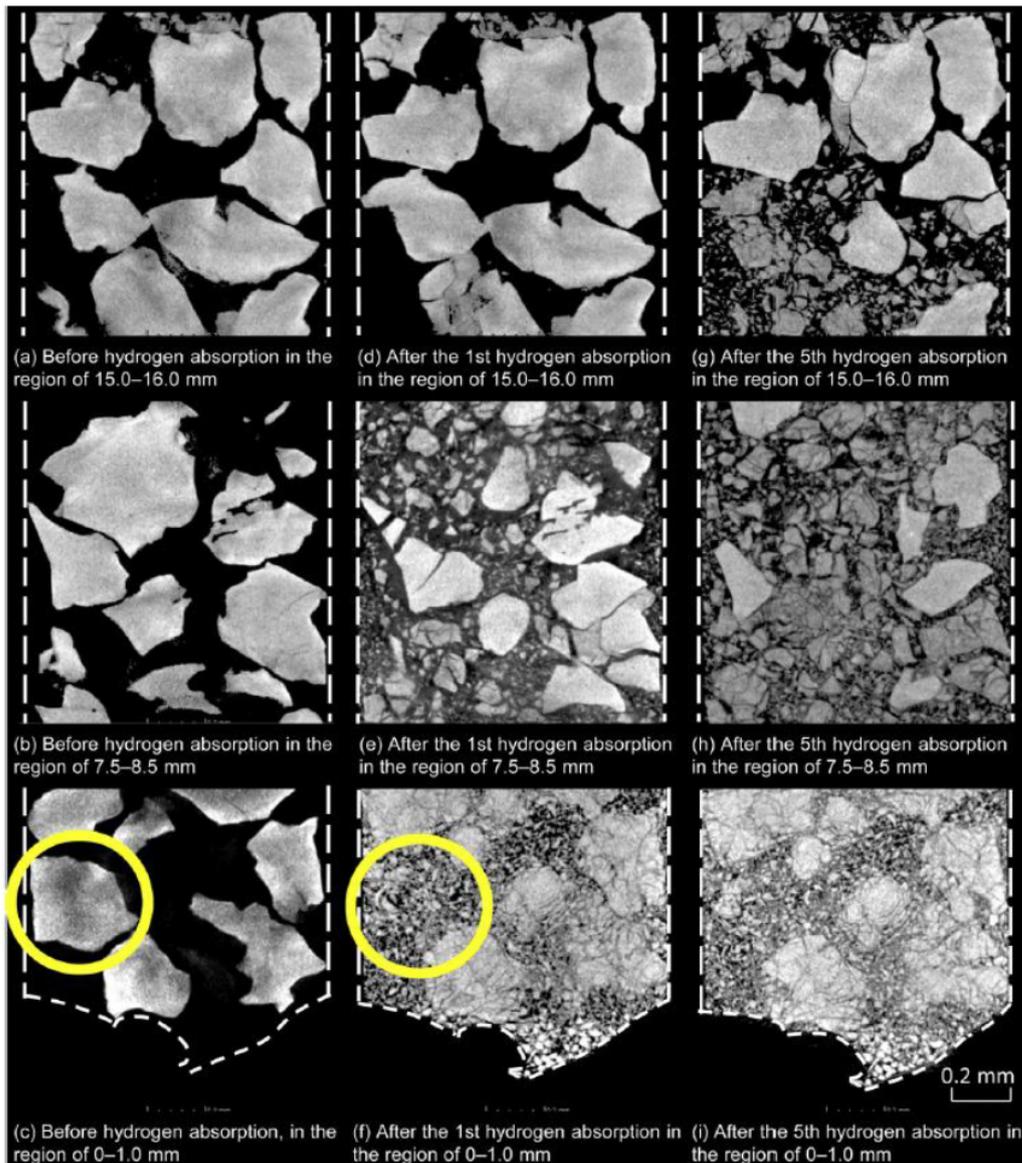


FIGURE 1.19 – Observation en coupe d’une colonne de poudre par tomographie R-X à différentes hauteurs pour différents nombres de cycles, travaux tirés de [Okumura, Ikado, et al. (2012)].

Vieillessement des hydrures

Le vieillissement des hydrures au cours des cycles est de trois types. Physiquement, la décrépitation génère une modification de forme et de taille. Chimiquement, la démixture entre les éléments A et B a lieu. La décrépitation, rend les surfaces de l’hydrure plus réactives. Cela favorise la cinétique d’échange au cours des cycles. La démixture, en revanche, diminue la capacité d’absorption des matériaux. Cette perte de capacité de désorption a été étudiée par Itoh, Lin et Wan [Itoh H., Arashima H., Kubo K., Kabutomori T., et Ohnishi K. (2005) ; H. Lin, Lin, Wu, Hsiung, et Tsai (2007) ; Wan et al. (2009)]. La pollution des matériaux au cours des cycles contribue au vieillissement du matériau. Les polluants peuvent être apportés par l’hydrogène

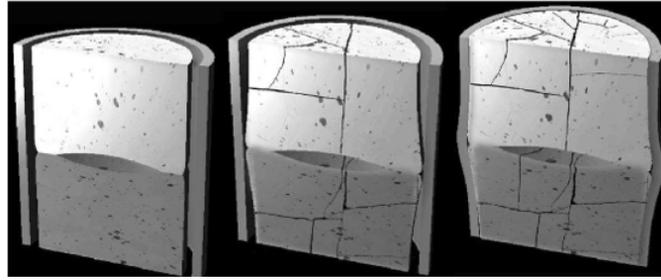


FIGURE 1.20 – Évolution temporelle d’une coupe d’un crayon de combustible soumis à un fort bombardement neutronique. Au cours du temps les matériaux constitués de la gaine extérieure en zirconium et du combustible d’oxyde d’uranium se déforment d’une manière caractéristique. Des défauts apparaissent aussi nettement dans le combustible. Source CINAM et IRSN [Zappelli (2012)].

utilisé ou présents initialement dans l’enceinte du réservoir.

Autres domaines comportant du gonflement

Plus généralement, le gonflement d’un matériau avec des caractéristiques granulaires et son interaction avec le réservoir qui le contient est une thématique qui se retrouve dans plusieurs domaines. Par exemple :

- le gonflement des pastilles de combustible nucléaire dans les crayons combustibles, illustré en figure 1.20. Les pastilles, obtenues par frittage d’oxyde d’uranium (UO_2) ont une taille de l’ordre du cm^3 . Au cours des réactions nucléaires, l’uranium fissionne et relâche en particulier des produits gazeux. Cette transformation à l’intérieur de la pastille a pour conséquence de la fissurer. Globalement, elle provoque un gonflement du volume initial de la pastille. Pour pouvoir optimiser la quantité de zirconium utilisée dans les gaines, il faut comprendre et quantifier ce gonflement. Contrairement au cas des hydrures métalliques, le matériau à l’intérieur de la gaine ne voit son volume qu’augmenter.
- le gonflement de cailloux utilisés dans un bain d’huile pour stocker de la chaleur sensible⁵. Dans un système de réseau de chaleur, l’huile caloportrice peut être en partie remplacée par un lit de cailloux. Or l’expansion thermique des cailloux est différente de celle du conteneur. Par conséquent, des contraintes, similaires à celles observées dans les hydrures métalliques, peuvent être générées par expansion thermique différentielle entre les cailloux et le conteneur. Notons que dans ce cas, c’est souvent la dilatation du conteneur qui impose un cyclage thermo-mécanique sur le lit de cailloux qui ne se dilate pas beaucoup ;
- des matériaux peuvent aussi gonfler et dégonfler au contact de l’eau. On peut

⁵. quantité de chaleur qui est échangée, sans transition de phase physique

citer les argiles. Les phénomènes mis en jeu sont alors très différents de ceux que l'on observe dans les hydrures car l'adhésion entre particules devient une force motrice importante. La dessiccation des argiles partage toutefois des similarités importantes avec le gonflement des hydrures.

La partie que nous venons de développer a permis d'exposer le phénomène de respiration, couplé à celui de décrépitation. Dans la partie suivante, nous nous intéressons à la manière dont cet aspect a été traité dans la littérature jusqu'à maintenant.

1.2.4 Études expérimentales

Un récapitulatif de différentes études expérimentales est proposé sur les tableaux 1.51.61.7. Les tableaux regroupent les principaux résultats des travaux réalisés sur les systèmes hydrogènes en suivant l'ordre chronologique. Les mentions correspondent à :

- “Cycles” indique à la fois le nombre de cycle et, le cas échéant, si les observations montrent une dépendance des contraintes générées au cours des cycles ;
- “Local.” indique si les mesures de contrainte sont faites à différentes positions du réservoir ;
- “Remplissage” correspond au taux de remplissage du réservoir ; c'est le rapport du volume de poudre introduit sur le volume total ;
- “Hydruration” correspond à l'étude ou non de la variation de contrainte avec la quantité d'hydrogène absorbée ;
- “Décrépitation” indique si des mesures de taille de particules ont été réalisées au cours de l'expérience et pas uniquement sur le lot initial ;
- “Rapport” correspond à l'étude ou non de l'influence du rapport d'élancement du réservoir ;
- “Densification” indique la tendance au cours des cycles, une densification est représentée par (+) et une expansion par (-) ;
- “NC” est utilisé quand l'information n'est pas disponible dans la publication traitée.

Une illustration de chaque dispositif expérimental est proposée. Introduisons la fraction volumique ϕ^{mat} de matériau dans le réservoir à l'instant initial, différent du taux de remplissage car ne prenant pas en compte la porosité :

$$\phi^{\text{mat}} = \frac{\text{Volume brut d'hydrure}}{\text{Volume du réservoir}} \quad (1.7)$$

Cette fraction volumique évolue, d'après [Nasako, Ito, Hiro, et Osumi (1998b)], selon la loi empirique suivante :

$$\phi^{\text{mat}} = \phi_0 \left(1 + (\beta - 1) \frac{c}{c_s} \right) \quad (1.8)$$

Avec :

$$\phi_0 = \frac{m_M}{\rho_M V} \quad \text{la fraction volumique initiale}$$

$$\beta = \frac{m_{MH} \rho_M}{m_M \rho_{MH}} \quad \text{le taux d'expansion volumique}$$

et V le volume du réservoir, c et c_s les concentrations en hydrogène (wt %) respectivement à l'instant de mesure et dans les conditions stoechiométriques, ρ les masses volumiques de l'hydrure ($_{MH}$) ou du métal ($_M$) et m la masse. Cette grandeur n'est pas clairement mesurée dans les travaux qui introduisent le taux de remplissage. Le taux de remplissage peut en effet être introduit de différentes manières. Par exemple, il peut être introduit comme le rapport du volume apparent du matériau introduit sur le volume total du conteneur. Il peut aussi prendre en compte la porosité et correspondre au volume de matériau brut introduit sur le volume du conteneur (et ainsi correspondre à la fraction volumique initiale introduite). Dans le chapitre 4, nous introduisons la notion de MIVD qui correspond au taux de remplissage.

On remarquera que, dans les matériaux étudiés, 13 travaux sur 18 portent sur un AB_5 de type $LaNi_5$. Dans ces études, seules 5 étudient les contraintes sur un grand nombre de cycles, supérieur ou égal à 100. Notre étude expérimentale, présentée au chapitre 3 étudie un comportement sur un nombre de cycle supérieur à cent. Le volume typique des échantillons est mesuré initialement. Par contre, l'évolution au cours des cycles de la granulométrie, due à la décrépiation, n'est observée que dans 7 travaux sur 18. Il n'y a donc pas d'accord sur le besoin de caractériser la poudre au cours des cycles. L'évolution du volume d'un échantillon au cours de la respiration ne permet pas d'atteindre un consensus, comme vu dans la discussion faite en partie 1.2.4.

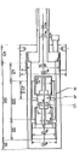
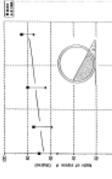
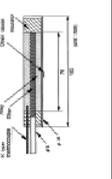
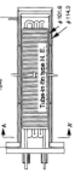
Publication	Hydruure	Cycles	Taille (mm)	Local.	Remplissage	Taux Hydr.	Décr.	Aspect	Dens.	Illustration
(Kawamura, Ono, & Mizuno, 1981)	LaNi ₅	3 oui	$\phi = 30, h = 20$	non	non	non	non	non	non	
(Qi-Dong, Jing, Chang-Ping, & Zhou, 1987)	MmNi ₅	1000	$\phi = 30, h = 500$	oui	non	non	non	non	(+)	
(McKillip et al., 1992)	LaNi _{4.25} Al _{0.75}	>12, non	N.C.	oui	oui	oui	non	non	N.C.	
(Saito, Suwa, & Kawamura, 1997)	Ti _{0.71} Zr _{0.29} Mn _{0.8} CrCu _{0.2}	180 oui	$\phi = 20, L = 150$	oui	27-65 oui	oui	oui	non	N.C.	
(Nasako et al., 1998b)	La _{0.8} Y _{0.2} Ni _{0.48} Mn _{0.2}	140, oui	$\phi = 16, L = 75$	non	45,50 oui	oui	non	non	N.C.	
(Nasako, Ito, Hiro, & Osumi, 1998a)	LaNi _{4.55} Al _{0.45}	100	N.C.	oui	non	oui	non	non	N.C.	

TABLE 1.5 – Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux sur les hydruures métalliques (partie1/3)

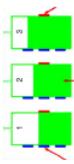
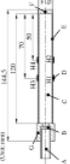
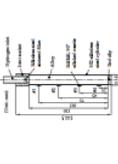
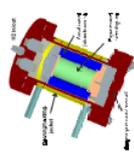
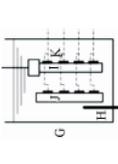
Publication	Hydruure	Cycles	Taille (mm)	Local.	Remplissage	Taux Hydr.	Décr.	Aspect	Dens.	Illustration
(Estochen & Klein, 2005)	$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	19, N.C.	$\phi = 140, L = 392$	oui	non	<0.9 oui	non	non	N.C.	
(Ao et al., 2005)	LaNi_5	40 oui	$V = 50 \text{ cm}^3$	oui	60-80 oui	<1.1 oui	non	non	N.C.	
(Qin, Chen, & Chen, 2008)	$\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$	50 oui	$\phi = 14, h = 120$	oui	non	non	oui	non	N.C.	
(Qin, 2008)	$\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$	50 oui	$\phi = 14, h = 120$	oui	oui	oui	oui	non	N.C.	
(Dedrick, Perras, & Zimmerman, 2009)	NaAlH_4	4	N.C	oui	oui	non	non	non	N.C.	
(Hu, 2011)	$\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$	50	$\phi = 14, h = 120$	oui	non	non	oui	non	N.C.	

TABLE 1.6 – Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux sur les hydruures métalliques (partie2/3)

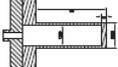
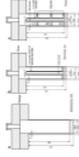
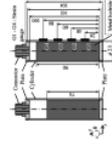
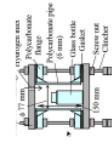
Publication	Hydrure	Cycles	Taille (mm)	Local.	Remplissage	Taux Hydr.	Décr.	Aspect	Dens.	Illustration
(C.-K. Lin, Huang, & Jhang, 2011)	Mg ₂ Ni	50	$\phi = 20, h = 67$	oui	non	oui	oui	non	N.C.	
(C.-K. Lin & Chen, 2012)	LaNi ₅	50 oui	$\phi = 20, h = 67$	oui	non	non	oui	oui	N.C.	
(Okumura, Terui, et al., 2012)	MmNi _{4.35} Co _{0.52} Mn _{0.12}	25	$\phi = 23, h = 100$	oui	oui	oui	non	non	N.C.	
(Duan et al., 2013)	TiFeMn	10 non	$\phi = 219, h = 1060$	oui	non	oui	non	non	N.C.	
(Matsushita et al., 2013)	LaNi ₅	60	$\phi = 27, h \approx 40$	non	oui	non	oui	non	(-)	
(Charlas, 2013)	TiCrV	5-500	$\phi = 12, h \approx 20$	oui	oui	non	non	oui	(+)	

TABLE 1.7 – Tableau récapitulatif des différents travaux expérimentaux sur les hydrures métalliques (partie3/3)

Contraintes sur le réservoir

Une estimation haute des contraintes qu'un échantillon peut générer sur son réservoir est obtenue à partir de la déformation d'un réservoir métallique. Dans ses travaux, McKillip [McKillip et al. (1992)] estime avoir atteint un niveau de contrainte de 70 MPa sans plastification du réservoir. Les travaux de Qin et al. [Qin (2008)] permettent de bien illustrer les risques liés à l'utilisation d'un réservoir à hydrures métalliques. Si aucune précaution particulière n'a été prise sur le taux de remplissage, ils observent une plastification de la gaine.

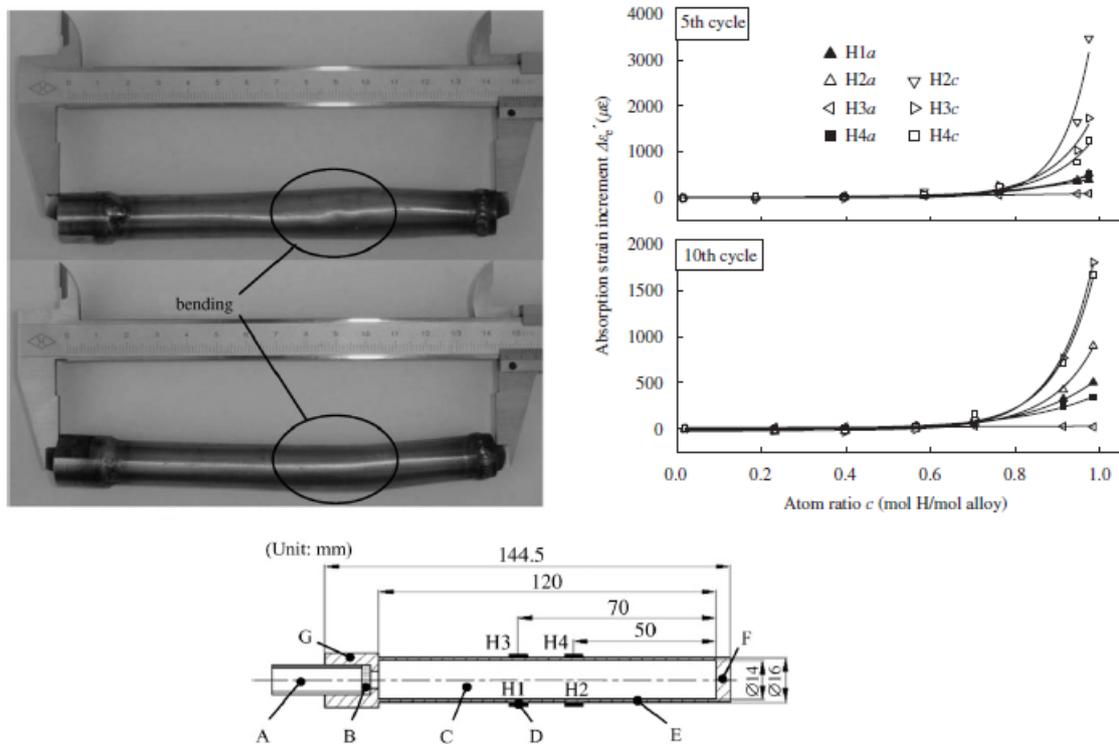


FIGURE 1.21 – Déformation d'un réservoir cylindrique horizontal rempli à 51,5 % en volume d'hydrure de type $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ [Qin (2008)]. À gauche, une déformation plastique du réservoir est observée après 47 cycles. À droite, la déformation est tracée selon différentes positions sur le réservoir, reportées en dessous, pour un remplissage de 55,5% en volume. (a) longitudinales, (b) tangentielles.

La figure 1.21 montre l'augmentation de la déformation à chaque absorption. L'effet de ces déformations est illustré par la plastification très claire du réservoir métallique. Les résultats de Qin indiquent que la déformation augmente avec la quantité d'hydrogène absorbée. De plus, la déformation tangentielle est supérieure à la déformation longitudinale et toutes deux sont plus importantes dans la partie inférieure du réservoir. Les résultats précédents ont été obtenus pour un réservoir horizontal. Qin a répété cette expérience avec le même type de réservoir orienté cette fois-ci verticalement.

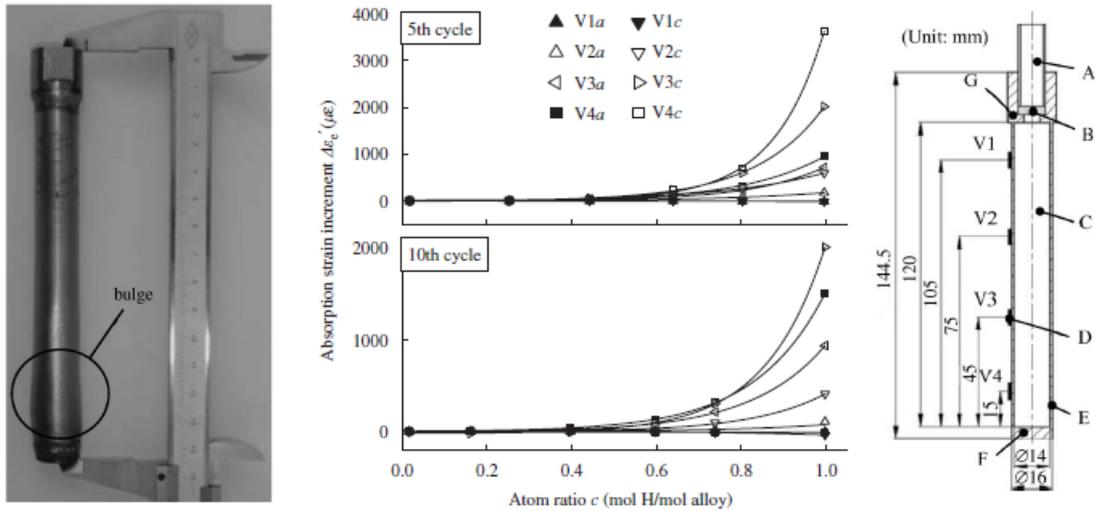


FIGURE 1.22 – Déformation d’un réservoir cylindrique vertical rempli à 51.5 % en volume d’hydrure de type $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ [Qin (2008)]. À gauche, une déformation plastique du réservoir est observée après 49 cycles. Au centre, la déformation est tracée selon différentes positions sur le réservoir, reportées à droite. (a) longitudinales, (b) tangentiels.

Le résultat de cette expérience, reporté en figure 1.22, indique que les contraintes générées par l’hydrure au cours de son gonflement sont plus importantes en bas d’un réservoir qu’en haut. Les déformations maximales mesurées pour les deux expériences sont supérieures à 0,35 % pour une concentration de 1 mol H/mol atome après seulement cinq cycles. La plastification du réservoir a lieu dès le début de l’exploitation.

Les travaux de Qin ont été complétés par ceux d’Okumura et al. [Okumura, Terui, et al. (2012)]. Ils confirment les principaux résultats de Qin quant à la localisation et l’amplitude des contraintes générées par un lit d’hydrures sur son conteneur.

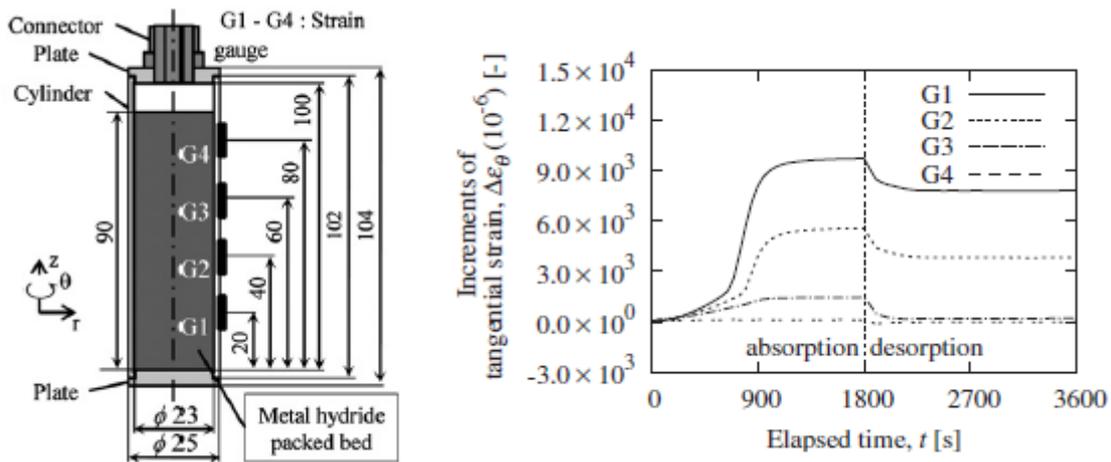


FIGURE 1.23 – Mesure de l’incrément de déformation plastique d’un réservoir d’hydrure métallique de type AB_5 ($\text{MmNi}_{4.35}\text{Co}_{0.52}\text{Mn}_{0.12}$ rempli à 50% après deux cycles d’absorption/désorption, source [Okumura, Terui, et al. (2012)].

Les mesures de déformation sur une gaine d'un réacteur cylindrique placé verticalement (Fig 1.23), montrent que :

- la déformation est plus importante dans la partie inférieure du réservoir ;
- les incréments de déformation sont suffisants pour plastifier le réservoir ;
- les déformations sont tangentielles (ε_θ) ;
- la déformation dépend du taux de remplissage du réservoir.

Les observations d'Okumura et Qin confirment qu'il est important de quantifier le comportement de la poudre lors de son gonflement pour prédire les contraintes exercées sur le réservoir. Une prédiction quantitative fiable est nécessaire pour éviter la plastification de la gaine observée dès les premiers cycles. Ces deux études, même si elles mettent bien en évidence l'influence du taux de remplissage, ne proposent pas de critère pour recommander une hauteur maximale utilisable.

Paramètres liés au gonflement

Nous avons vu plus haut que le gonflement de l'hydrure à l'intérieur d'un réservoir génère des contraintes. Les expériences décrites dans la littérature reposent sur des configurations, des protocoles et des matériaux différents. Nous tentons cependant ici de regrouper et de synthétiser les principaux paramètres qui influent sur l'apparition et sur l'amplitude de ces contraintes. Les paramètres répertoriés sont l'hydrure utilisé, le nombre de cycles de gonflement/dégonflement, la décrépitation du matériau, la taille du conteneur, le taux de remplissage, le taux d'hydruration à chaque cycle et le rapport d'élanement du conteneur, facteur purement géométrique donné par le rapport de la dimension verticale sur la plus petite dimension horizontale. En changeant ces paramètres d'entrée, différents comportements sont observés : l'apparition ou non de contraintes importantes dans le réservoir et la localisation de ces dernières et une densification ou expansion du lit de particules au cours des cycles.

[Nasako et al. (1998a, 1998b)] proposent une fraction volumique critique de 0,61 au-dessous de laquelle le réservoir ne subit pas de contraintes importantes et au-delà de laquelle d'importantes contraintes sont générées. D'autres résultats proposent de ne pas dépasser 0,4 pour assurer un facteur de sécurité.

Dans l'étude de [Ao et al. (2005)], pour un taux de remplissage $\phi^{\text{mat}} = 60\%$, la figure 1.24 montre que les contraintes n'apparaissent qu'après vingt cycles et croissent ensuite. D'autres travaux antérieurs ont permis d'observer une stabilisation des contraintes quand la taille des particules n'évolue plus et que la décrépitation s'arrête. Dans les travaux de [McKillip et al. (1992)], par exemple, la contrainte est maximale dès le premier cycle et n'évolue pas sur les onze suivants.

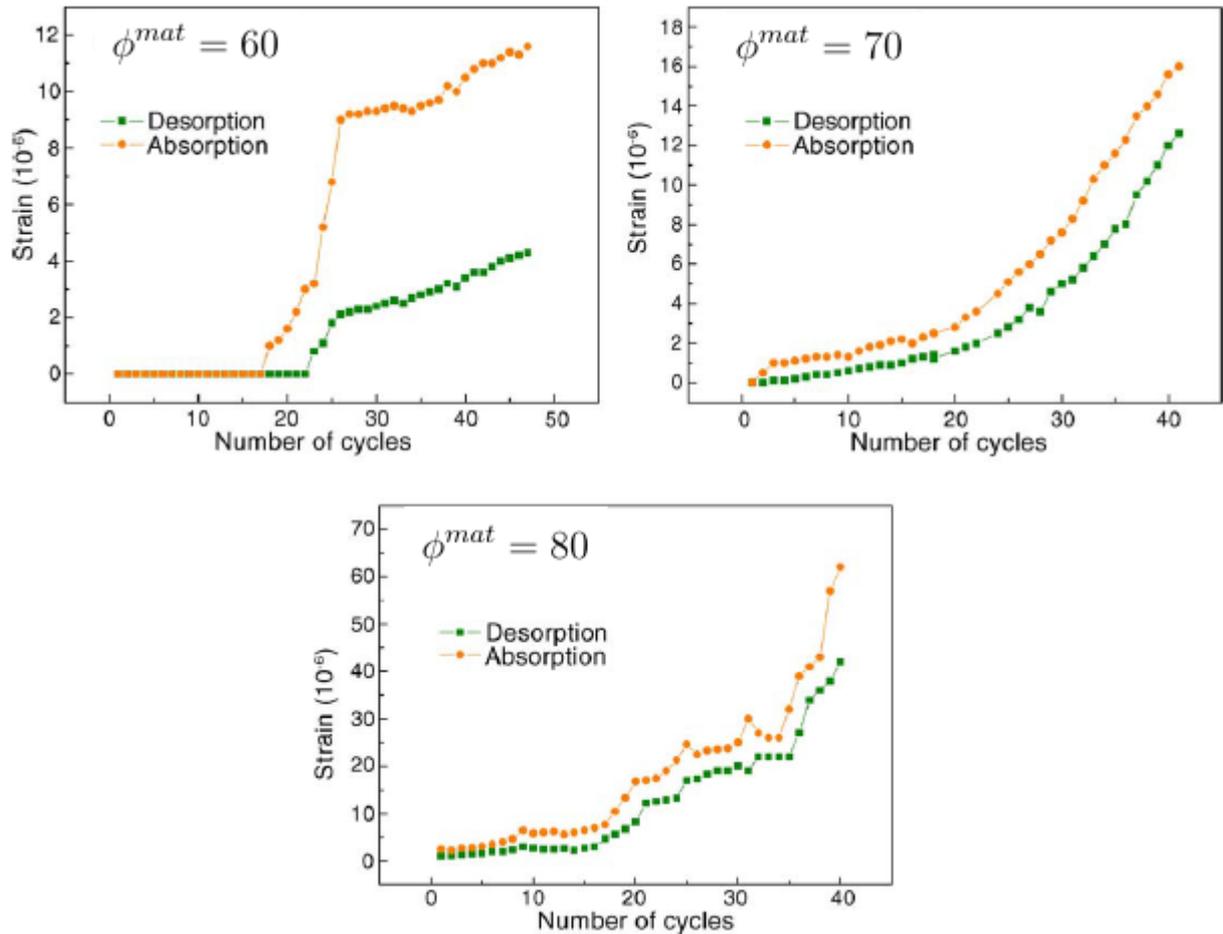


FIGURE 1.24 – Différence d'évolution des déformations à 3/10 de la hauteur totale du réservoir au cours des cycles. [Ao et al. (2005)].

Évolution du volume du lit d'hydrure au cours des cycles

Les cycles de gonflement de l'hydrure métallique induisent des réarrangements importants des particules entre elles. Dans un milieu granulaire, les réarrangements entre particules sont des événements importants qui dictent en grande partie le comportement du matériau, en particulier sa densification ou sa dilatation. Le matériau étudié ici est un matériau granulaire, même si les modifications de volume des particules lors des cycles de gonflement le placent dans une catégorie très spécifique.

Suivant l'état de contrainte, un empilement granulaire peut se densifier (en compression) ou se dilater (en cisaillement, de par sa dilatance). Pour les hydrures, les cycles de gonflement peuvent aussi générer un gain de densité, une diminution de la densité, ou ne pas avoir d'effet sur la densité. La littérature sur les hydrures propose des exemples de ces trois situations.

Au cours des cycles, deux phénomènes opposés ont été observés pour divers matériaux (Fig. 1.25) :

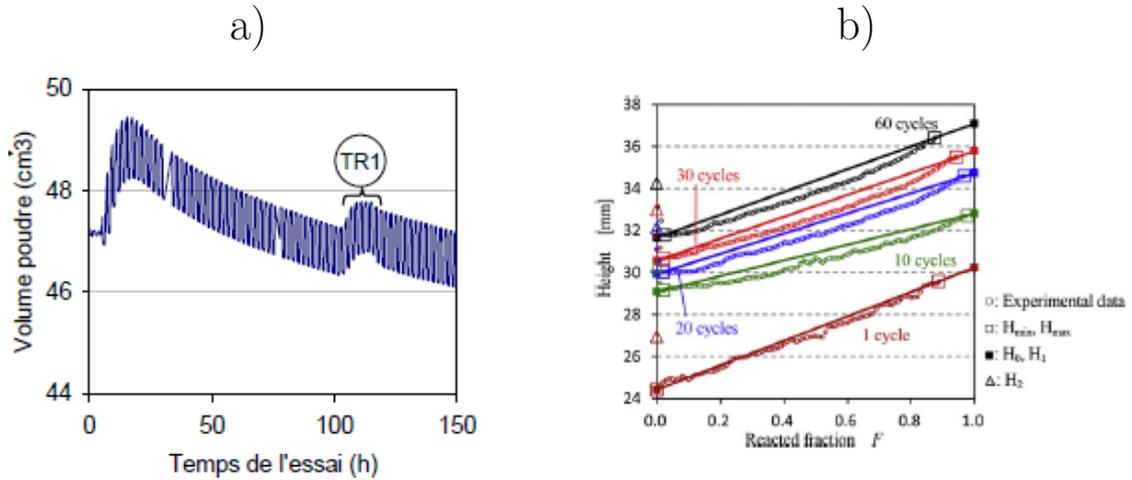


FIGURE 1.25 – a) Évolution du volume d’un lit de particules légèrement contraint au cours des cycles [Charlas (2013)], b) évolution de la hauteur d’une colonne de particules au cours des cycles et de l’hydrogène absorbé [Matsushita et al. (2013)].

- pour des hydrures de type LaNi_5 , [Matsushita et al. (2013)] observe une expansion au cours des cycles du matériau, sans aucune contrainte significative appliquée.
- pour des hydrures de type TiVFe , Charlas observe une densification du matériau au cours des cycles [Charlas (2013)]. Pour des hydrures de type MgNi_5 et donc AB_5 , Qi et al. observent une densification au cours des cycles passant de 3 à 4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ entre la première absorption et la quatrième [Qi-Dong et al. (1987)].

Pour des essais à contrainte imposée, Galvis et al. [Galvis A.R et al. (2017)] ont corrélé ces différents comportements à la valeur de la contrainte axiale. La figure 1.26, indique clairement un changement de comportement de l’hydrure en fonction de la contrainte axiale appliquée au cours du cyclage. Lorsque la contrainte axiale sur l’échantillon est faible (légèrement compressive), le comportement est dilatant. Lorsque la contrainte axiale est plus importante, le comportement est densifiant.

1.3 Modélisations de la respiration

Nous répertorions ici les travaux de modélisation sur le gonflement des hydrures, et plus généralement sur les matériaux granulaires qui subissent un gonflement. Trois types de modélisation/simulation ont été menés : modélisation analytique, simulations fondées sur la mécanique des milieux continus et simulations discrètes. L’approche analytique est basée sur les équations développées pour les silos de particules, en assimilant les hydrures à un milieu continu (section 1.3.2). Des simulations

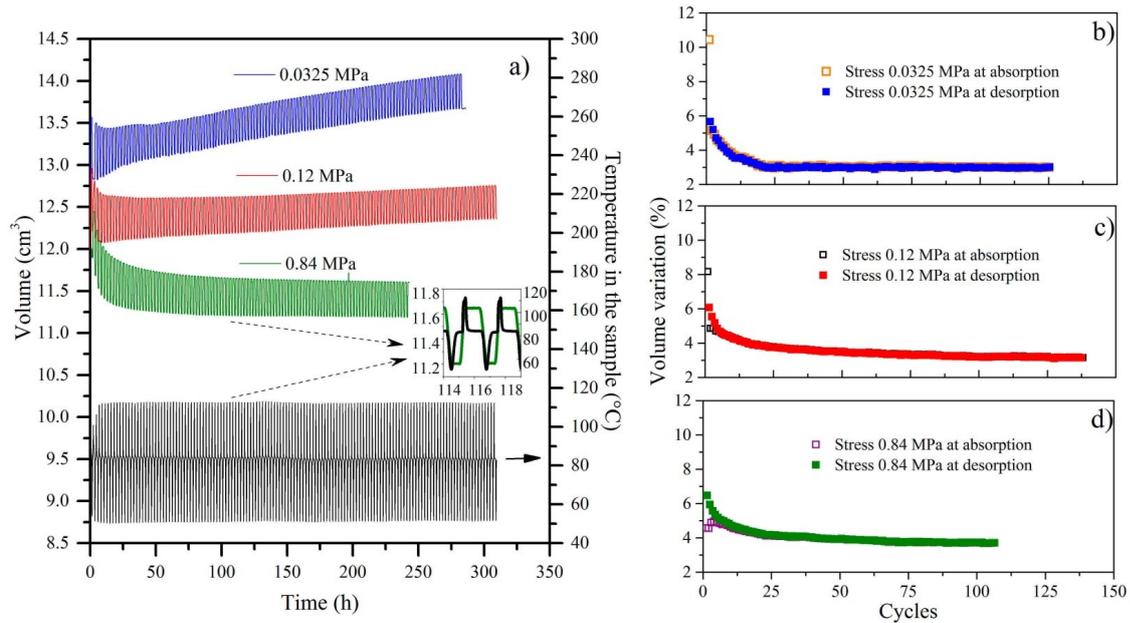


FIGURE 1.26 – Évolution du volume d'un échantillon de $\text{Ti}_{0,85}\text{Ze}_{0,15}\text{Mn}_{1,33}\text{V}_{0,3}$ au cours de cycles d'absorption/désorption en fonction de la contrainte axiale appliquée. [Galvis A.R et al. (2017)].

types éléments finis ont été mises en oeuvre en considérant l'hydrure comme un matériau continu mais dont la loi de comportement prend en compte l'aspect granulaire de la poudre (section 1.3.3). Une approche discrète (DEM, Discrete Element Method), prenant explicitement en compte le caractère granulaire de l'hydrure a aussi été développé par B Charlas ([Charlas (2013)]). Elle ne sera pas décrite ici mais sera abordée dans le chapitre 5 lors de l'utilisation de la DEM pour modéliser le gonflement.

1.3.1 Spécificités des milieux granulaires

Les milieux granulaires sont présents dans de multiples domaines. On les rencontre à des échelles allant du nanomètre au mètre. Les poudres céramiques nanostructurées avec des cristallites dont la taille est inférieure à la centaine de nanomètres sont typiquement utilisées en métallurgie des poudres. Les principes actifs mélangés aux excipients dans le domaine pharmaceutique sont des matériaux granulaires à l'échelle millimétrique. Les empilements de cailloux dans des carrières sont un exemple de milieux granulaires à une échelle beaucoup plus grande, de l'ordre de la dizaine de mètres. Le comportement d'un lit de particules emprunte des caractéristiques très différentes suivant les conditions :

- Un milieu granulaire vibré sera décrit comme un gaz granulaire, avec une température et une pression granulaire définies par les conditions d'agitation

de chaque particule. Le milieu est alors décrit comme une phase granulaire gazeuse ;

- Pour des vitesses d'écoulement plus faibles, comme l'écoulement dans un sablier, le comportement de l'empilement est proche de celui d'un liquide ;
- Pour un empilement statique, l'ensemble peut être analysé comme un solide pour sa réponse aux sollicitations extérieures. L'empilement est alors décrit comme une phase solide.

Les hydrures métalliques correspondent à un empilement monodisperse de particules dont la taille caractéristique est proche de $10 \mu\text{m}$ (comme nous l'avons exposé précédemment). Quand une particule absorbe de l'hydrogène, son volume augmente. Quand la particule désorbe l'hydrogène, son volume décroît jusqu'à atteindre son volume initial. Ce phénomène de gonflement/dégonflement est appelé "respiration de l'hydrure".

Au cours de sa respiration, le comportement d'empilement en colonne d'un lit de particules est proche de celui d'un solide déformable. Le comportement macroscopique de l'ensemble est dicté par les réarrangements, les ruptures et les frottements des particules. La majorité des particules possède une vitesse faible dans ces réarrangements. Par conséquent, la colonne de particules est analysée de manière quasi-statique, avec un empilement granulaire dans une phase solide.

L'analyse de l'influence de la respiration d'un empilement de particules d'hydrures métalliques nécessite de pouvoir faire varier au cours du temps les propriétés des particules. Par exemple, pour pouvoir simuler les cycles de compression-dilatation des hydrures, le volume de chaque particule doit pouvoir être changé au cours de la simulation.

Pour déterminer expérimentalement le comportement de la poudre statique, différents essais peuvent être menés (Fig. 1.27). Il apparaît alors que le comportement d'un empilement de particules est fortement irréversible. De plus, la réponse élastique de l'empilement n'est valable qu'après une certaine compaction préalable. La modélisation doit donc pouvoir tenir compte du côté irréversible des déformations subies par un lit de particules.

Les milieux granulaires se comportent très différemment selon qu'ils sont mouillés ou secs. Par exemple, des ponts aqueux sont trouvés dans les poudres alimentaires. Ces ponts ajoutent un caractère adhésif fort entre les particules et sont à l'origine de la création d'agglomérats. Pour simuler les hydrures métalliques, il a été choisi de les considérer comme secs et de négliger toute force adhésive. Cette approximation est justifiée par les conditions expérimentales de cycles de charge-décharge dans les réservoirs. En effet, le ciel gazeux utilisé pour charger les hydrures est constitué d'hydrogène très pur, dans lequel l'eau n'est présente que sous forme de trace. La

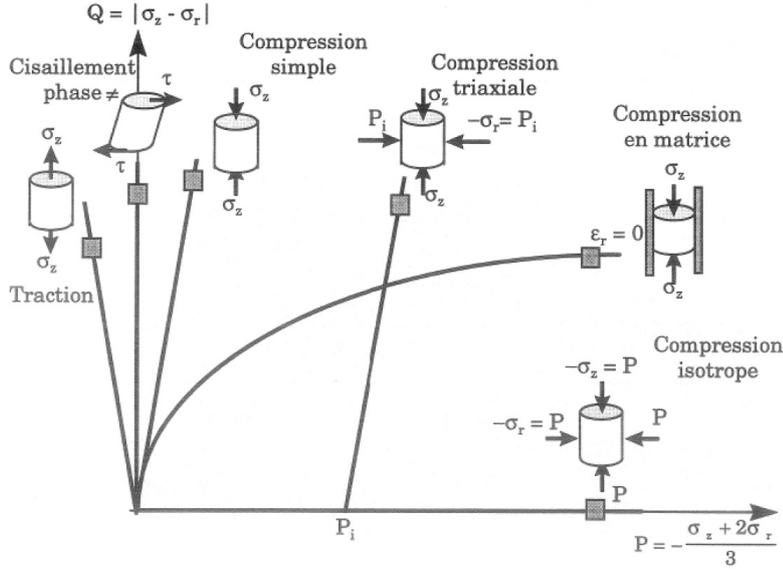


FIGURE 1.27 – Chemins de chargements mécaniques d’un cylindre de poudre dans le plan (P, Q) , représentant les sollicitations en compressions isotrope (P) et en cisaillement (Q). Illustration tirée des travaux d’E. Pavier [Pavier (1998)].

concentration en eau dans le milieu est donc trop faible pour créer des ponts entre les particules.

Par contre, des forces cohésives dites de van der Waals existent entre les particules. Ces forces sont souvent considérées comme négligeables pour des milieux granulaires avec des particules de taille intermédiaires (pas trop fines). Pour des tailles de particules en dessous de $10 \mu\text{m}$, leur effet commence à se manifester sous la forme d’une cohésion d’un milieu granulaire.

1.3.2 Homogénéisation et calculs analytiques

De Gennes a modélisé de manière analytique le gonflement de silos de particules sous l’effet de la chaleur [de Gennes (1999)]. Il développe un modèle de tranches cylindriques qui reprend des éléments importants de l’approche de [Janssen (1895)]. Dans cette méthode, le matériau granulaire est modélisé par un milieu continu. Le container est un silo cylindrique. Le modèle de Janssen [Janssen (1895)] suppose que les contraintes axiales σ_{zz} sont proportionnelles aux contraintes radiales σ_{rr} : $\sigma_{zz} = \beta\sigma_{rr}$ avec β le facteur de proportionnalité. Le modèle suppose aussi l’invariance des contraintes selon r . La contrainte axiale est donnée à l’équilibre par :

$$\sigma_{zz}^a = \rho g \lambda \left[1 - \exp\left(\frac{z - H}{\lambda}\right) \right] \quad (1.9)$$

avec ρ la masse volumique de la poudre, H la hauteur de la poudre, g la gravité et λ la grandeur caractéristique :

$$\lambda = \frac{2\mu R}{\beta} \quad (1.10)$$

avec μ le coefficient de frottement statique entre la poudre et le conteneur et R le rayon du conteneur cylindrique.

L'expansion volumique du silo est supposée négligeable devant l'expansion volumique des particules. Lorsqu'un petit incrément de température ΔT est imposé à l'empilement, les particules sont supposées gonfler sans réarrangement. L'incrément de contrainte s'écrit :

$$\Delta\sigma_{zz} = -E\alpha\Delta T = -P_0 \quad (1.11)$$

où E est le module d'Young des particules et α le coefficient de dilatation thermique. Juste après l'incrément de température, la pression dans la colonne de particules est donnée par :

$$P(t=0) = -(\sigma_{zz} + \Delta\sigma_{zz}) \quad (1.12)$$

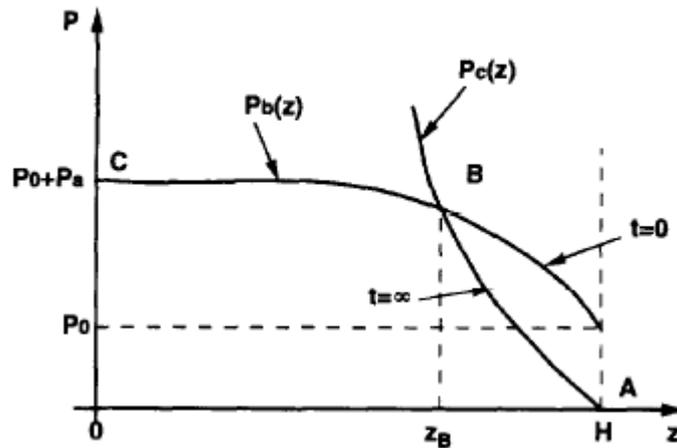


FIGURE 1.28 – Profils de pression après un saut de température $\Delta T > 0$, tiré de [de Gennes (1999)]. z est l'axe du silo, et H est sa hauteur.

Après déplacement des particules, le modèle de De Gennes conduit à une expression de la pression en fonction de l'altitude dans la colonne, comme tracé sur la figure 1.28. Sur la figure 1.28 sont représentées la solution en pression dans l'échantillon en fonction de la hauteur. La courbe P_b correspond à l'état de pression dans l'échantillon juste après l'augmentation de température. Cette dernière est représentée par la pression obtenue dans la colonne de particules pour un modèle de Janssen à laquelle s'ajoute P_0 . Cette solution présente une contrainte non nulle en haut de la colonne de grains ($z=H$). La courbe P_c correspond à la pression en haut de la colonne de grains, après mouvement des particules pour équilibrer les pressions. Ainsi,

la pression dans tout l'échantillon correspond à :

$$\begin{cases} P(z) = P_0 + P_\infty \left[1 - \exp\left(\frac{z-H}{\lambda}\right) \right] , \text{ pour } 0 < z < z_B \\ P(z) = (P_1 + P_\infty) \left[\exp\left(\frac{H-z}{\lambda}\right) - 1 \right] , \text{ pour } H > z > z_B \end{cases} \quad (1.13)$$

Avec :

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 \frac{1-\alpha}{\alpha(1+\alpha)} \\ P_\infty &= \frac{\rho g \lambda}{2 f R} \\ \lambda &= \frac{2 f R}{\alpha} \end{aligned} \quad (1.14)$$

avec z_B l'altitude où les deux solutions sont égales, λ la taille caractéristique du modèle de Jenssen et f le coefficient de friction entre les parois et les particules.

Le retour à la température initiale cause une diminution de la pression dans l'échantillon. Cette diminution vaut P_0 pour une diminution brutale de température. Dans ce cas, la pression dans l'échantillon est négative pour le haut de la colonne de grains. Une dé-cohésion dans le volume a lieu pour des hauteurs proches de la surface $z = H$. Si la transition en température est lente, la disposition des grains suivant ce modèle consiste à un retour à l'état initial sans dé-cohésion. La distribution des contraintes dans l'échantillon suit alors le modèle de Jenssen.

Cette analyse est limitée, entre autre, par l'hypothèse forte de frottements toujours activés dans la poudre et sur les contacts poudre/parois et la non prise en compte des dépendances du module d'Young du milieu granulaire en fonction de la pression de confinement P . Il montre que la pression sur le réservoir n'est pas homogène et dépend de l'altitude à laquelle on se place. Une telle approche purement analytique, dans le cas de cycles de gonflements/dégonflements successifs d'environ 20% en volume correspondant aux hydrures métalliques, semble insuffisante. En prenant par exemple un module Young de l'ordre du GPa pour le milieu granulaire, la pression maximale lors d'un gonflement de l'ordre de 20% est de 200 MPa. Cette pression très élevée vient de la non prise en compte des réarrangements des particules entre elles à l'intérieur de la colonne de grains.

1.3.3 Modélisation numérique de type milieux continue

En termes de simulation numérique du comportement mécanique d'un matériau granulaire, deux grandes familles de méthodes existent :

- les simulations par éléments finis, utilisées par exemple dans des codes de calculs industriels de type Cast3m (CEA, restreint), Aster (EDF, libre) ou

Abaqus (Dassault, commercial), qui permettent de traiter une modélisation d'un milieu continu ;

- les simulations par éléments discrets qui permettent de résoudre les problèmes de modélisations particulières.

Ici, nous décrivons la méthode de modélisation par éléments finis qui modélise le lit de particules directement via l'implémentation de lois macroscopiques sur le volume. Ces lois rendent compte du comportement d'un volume représentatif comportant un grand nombre de particules. Dans ce but, deux procédés peuvent être employés pour obtenir cette loi de comportement :

- une méthode analytique d'homogénéisation, qui permet d'obtenir une loi de comportement macroscopique à partir des données mécaniques de chaque constituant du milieu à modéliser ;
- La proposition de lois phénoménologiques représentant le comportement observé de manière expérimentale, comme par exemple le modèle de Janssen pour les silos [Janssen (1895)] présenté plus haut.

L'échantillon est discrétisé en sous-domaines bordés de noeuds par un maillage. Chaque sous-domaine possède a priori les mêmes propriétés. La modélisation intervient alors en comparant l'écart des noeuds par rapport à leur position d'équilibre et la variation de surface des sous-domaines. La position des noeuds est alors déterminée par minimisation de l'énergie élastique intégrée sur tous les sous-domaines. Pour les problèmes dépassant le domaine élastique, il faut intégrer des lois de comportement non linéaire de la partie plastique. Chaque pas de temps correspond alors à la réponse globale du maillage aux sollicitations proposées et à l'équilibrage des déformations sur le domaine entier.

Ce type de modélisation permet de comprendre les contraintes macroscopiques générées par ce matériau homogénéisé et de prendre en compte les localisations de contrainte à l'intérieur du matériau. L'information obtenue est intéressante pour notre application en ce qui concerne le dimensionnement de réservoirs. En effet, les techniques de l'ingénieur utilisent beaucoup la modélisation par éléments finis pour dimensionner ou pré-dimensionner des pièces.

L'utilisation de la méthode des éléments finis suppose l'accès à une loi de comportement pour le matériau granulaire. Contrairement à un matériau non poreux, la pression isostatique joue un rôle important pour déterminer leur domaine plastique et établir la surface de charge. Par conséquent, une simple loi de type von Mises, qui stipule que la plasticité d'un matériau continu dépend seulement de la composante de cisaillement qui lui est imposée, n'est pas valable pour un matériau granulaire. Il est nécessaire de mener des essais à différents états de contraintes comme cela est

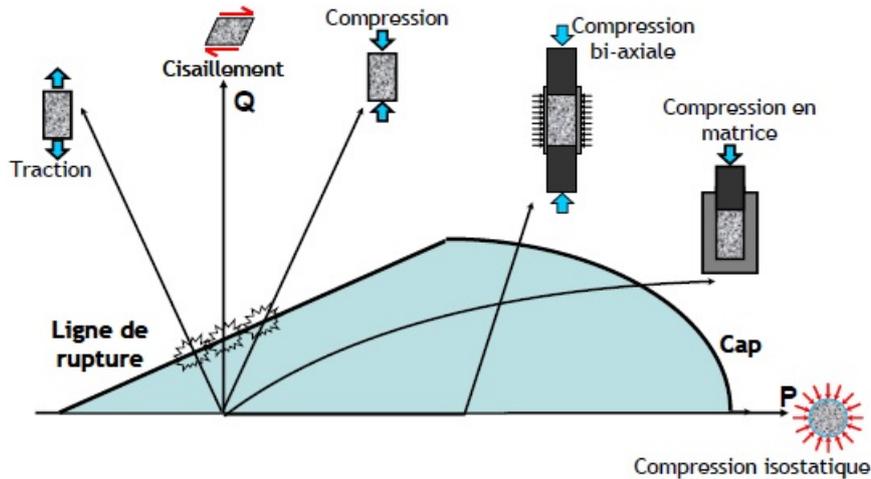


FIGURE 1.29 – Obtention des paramètres de la surface de plasticité et la droite de rupture dans un modèle de Drücker-Prager par différents essais expérimentaux ([Charlas (2013)]).

schématisé sur la figure 1.29. Au minimum, deux essais sont en général nécessaires pour calibrer le modèle. Typiquement, un essai de compression simple et un essai de compression en matrice sont réalisés.

Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour rendre compte du comportement des matériaux granulaires. Concernant le traitement de la respiration d'hydrures, Hu et al. [Hu (2011)] ont utilisé le modèle Shima et Oyane [Shima et Oyane (1976)], couplé à un modèle de dilatation thermique pour simuler le gonflement. Les paramètres du modèle de Shima et Oyane ne sont pas donnés dans l'article de Hu et al.

La simulation éléments finis avec le modèle de Shima Oyane n'est pas capable de reproduire la densification mesurée, même en ajustant au mieux les paramètres du modèle. Il se trouve que le modèle de Shima Oyane est plus employé pour modéliser des milieux granulaires avec des particules ductiles [DiMaggio et Sandler (1971)]. Pour les hydrures métalliques dont les particules sont dures, il ne semble pas pertinent d'utiliser ce modèle.

C'est pour cette raison que B. Charlas ([Charlas (2013)]) lui a préféré un modèle de Drücker-Prager cap. Ce dernier intègre dans sa surface de charge le critère de Mohr-Coulomb et une surface d'écoulement pour représenter la densification sous contraintes hydrostatiques. Pour obtenir les caractéristiques de ce modèle, il faut effectuer au minimum deux essais, un de compression isostatique et un autre soit de compression simple, soit de compression en matrice oedométrique. Dans ses travaux expérimentaux, B.Charlas a observé une densification de l'échantillon de Ti-V-Cr au cours des cycles de respiration de l'hydrure (Fig. 1.30). Bien qu'il soit plus adapté que le modèle de Shima Oyane, il ne parvient pas à reproduire le comportement observé

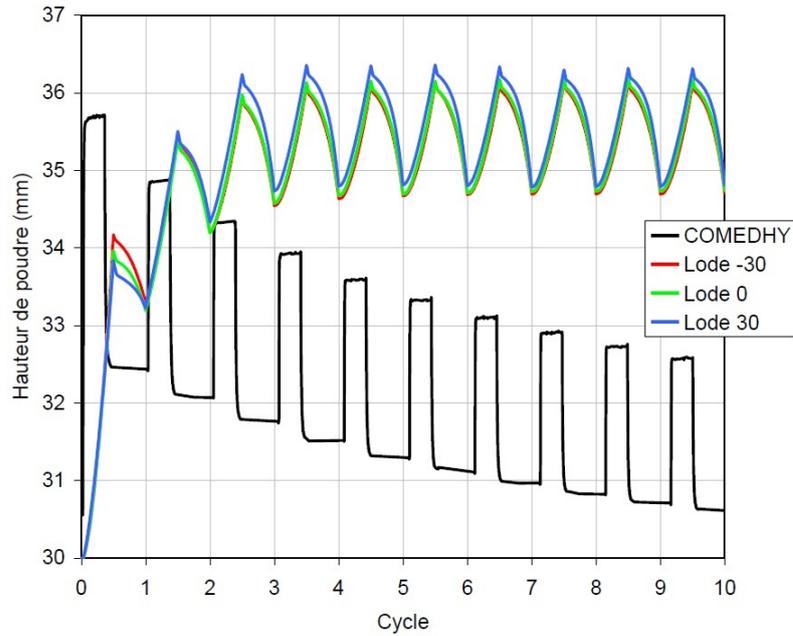


FIGURE 1.30 – Résultats de l'évolution de la hauteur d'échantillon de poudre simulé en éléments finis obtenus dans la thèse de B. Charlas [Charlas (2013)].

(Fig. 1.30) car le modèle donne plutôt un volume de matériau qui augmente.

1.3.4 Conclusion

Les contraintes générées par les hydrures métalliques ont déjà été étudiées par des mesures de dimensionnement de réacteurs. Actuellement, il n'existe pas de lois générales pour prédire les contraintes générées par la respiration des hydrures. Pour donner des outils performants et prédire la gamme de contrainte maximale de n'importe quel empilement d'hydrure métallique, il est nécessaire d'étudier la respiration. En particulier, les mécanismes qui conduisent à la densification ou à la dilatation au cours des cycles ne sont pas bien compris. Nous avons vu que certains hydrures dilatent et que d'autres densifient. Il n'y a pas pour le moment de compréhension globale sur ces observations a priori antagonistes. Il est cependant important de pouvoir anticiper ces phénomènes de dilatation ou de densification pour prévoir la durée de vie du réservoir. La théorie des milieux continus se révèle incapable de nous éclairer efficacement sur ces questions. Il s'agira donc de prendre en compte de manière explicite le caractère granulaire du matériau. Nous utiliserons donc la méthode des éléments discrets, mieux adaptée à l'étude des matériaux granulaires, pour simuler le gonflement des hydrures.

Cette thèse se propose d'améliorer notre compréhension de la respiration des hydrures. L'approche choisie consiste à comprendre, sur un matériau modèle, le comportement au cours de la respiration d'un hydrure métallique. L'approche pro-

posée correspond à une étude amont, éloignée donc des systèmes actuels mais avec l'ambition de mieux pouvoir dimensionner les réservoirs de demain. Pour caractériser le comportement de l'hydrure, le réservoir est mis de côté pour cette étude. Dans le chapitre 3, le banc COMEDHY permet de mesurer l'évolution de densité du lit au cours de la respiration sous contrainte imposée. Dans le chapitre 4, le banc d'essai BHYCYCLE permet de mesurer l'évolution des contraintes développées par l'hydrure métallique sur son environnement au cours de la respiration. Pour compléter cette démarche expérimentale et caractériser la respiration des hydrures, des simulations numériques par éléments discrets sont proposées dans le chapitre 5.

Chapitre 2

Choix et caractérisation du matériau de travail

Ce chapitre débute par la présentation des réactions physico-chimique qui accompagnent la respiration des hydrures métalliques. Les différents hydrures métalliques sont répertoriés dans une seconde partie. Les différentes compositions chimiques et le principe global d'élaboration d'un matériau de stockage d'hydrogène est présenté.

Comme dit précédemment, cette thèse s'appuie sur l'étude expérimentale d'un matériau modèle. Son choix pour étudier l'aspect mécanique de la respiration au cours des cycles d'absorption/désorption est expliqué dans la troisième partie de ce chapitre. Le choix d'un hydrure de structure proche du LaNi_5 , appelé LmNiCoMnAl de manière simplifiée, est argumenté selon les critères évoqués. Cette troisième partie se termine par la caractérisation du matériau choisi. Les propriétés structurales et chimiques du matériau sont présentées.

Sommaire

2.1	Propriétés thermochimiques de l'absorption/désorption	79
2.1.1	Hydruration et déshydruration	79
2.1.2	Diagramme PCT (Pression Composition Température) et loi de van't Hoff	81
2.1.3	PCT réelles	82
2.1.4	Cinétique chimique	84
2.2	Propriétés des différents hydrures métalliques	86
2.2.1	Les différents hydrures métalliques	86
2.2.2	Différence entre les AB_x	86
2.2.3	Structure cristallographique des $LaNi_{5-x}B_x$	88
2.2.4	Critères de choix d'un hydrure métallique	91
2.3	Choix du matériau d'étude : LmNiCoMnAl	93
2.3.1	Motivation du choix	93
2.3.2	Composition chimique	94
2.3.3	Propriétés PCT du matériau	95
2.3.4	Évolution granulométrique de la poudre	97
2.3.5	Morphologie des particules	102
2.3.6	Évolution de la structure interne des particules	104
2.3.7	Compression oedométrique	108
2.3.8	Bilan du choix de matériau	109

2.1 Propriétés thermochimiques de l'absorption/désorption

Le chapitre précédent a permis d'aborder de manière globale les problématiques liées aux hydrures métalliques. Il s'agit ici de décrire les mécanismes intervenant dans les réactions d'absorption et de désorption de l'hydrogène par l'alliage ou l'hydrure métallique.

2.1.1 Hydruration et déshydruration

Le stockage de l'hydrogène au coeur d'un matériau est rendu possible par son faible rayon atomique (37,3 pm), qui lui permet de facilement diffuser dans une matrice métallique. Pour ce faire, les atomes d'hydrogène doivent être piégés au coeur de la matrice pour éviter qu'ils ne diffusent au cours du temps. Les pièges sont constitués par les puits de potentiel dans la structure cristallographique dans lesquels l'atome d'hydrogène peut se positionner. L'accumulation d'hydrogène dans le réseau cristallin du métal conduit à un changement de phase du matériau. Ce moyen de stockage a pour atouts sa réversibilité et sa bonne capacité volumique.

La réversibilité de la réaction vient des liaisons établies entre l'atome d'hydrogène et la matrice métallique. La force de ces liaisons, de type quasi ioniques, est suffisamment faible pour permettre le relâchement de l'hydrogène. La capacité volumique élevée vient du rapprochement entre les atomes d'hydrogène. Comme ils se fixent dans les puits de potentiel d'une matrice ordonnée, la distance entre deux atomes est de l'ordre du paramètre de maille (5 Å). Ce rapprochement permet d'atteindre un stockage environ 40% plus performant quant à sa capacité volumique par rapport à de l'hydrogène liquide [Wallace, Karlcek, et Imamura (1979)]

Les différentes étapes de la réaction d'hydruration sont présentées en figure 2.1. Pour une température à laquelle l'hydrure métallique résultant est stable, les phénomènes suivants ont lieu quand un métal est mis en présence d'une pression partielle de dihydrogène :

- le métal **adsorbe** par physisorption des molécules de H_2 ;
- les molécules de H_2 se **dissocient** en surface ; c'est la chimisorption des atomes d'hydrogène ;
- les atomes d'hydrogène pénètrent la matrice métallique, pour minimiser le potentiel chimique¹, formant une phase α de solution solide d'insertion ;
- un atome d'hydrogène se place dans un site cristallographique pertinent (communément octaédrique ou tétraédrique) de la maille cristalline du métal. La **germination** de la phase β , ordonnée et plus dense en hydrogène, est initiée ;

1. Germain Gondor, dans son travail de doctorat, a écrit une analyse fine des différents potentiels chimiques mis en jeu [Gondor (2008)]

— la phase β **croît**.

L'absorption d'hydrogène s'arrête quand l'équilibre chimique est atteint entre les phases α et β ou quand le matériau est saturé en hydrogène.

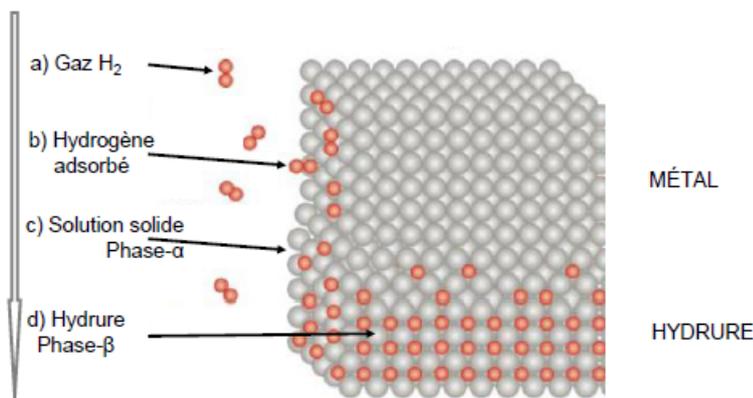


FIGURE 2.1 – Schéma des différentes phases de l'hydruration dans les métaux. Figure tirée des travaux de L. Schlappbach et A. Züttel [Schlappbach et Züttel (2001)].

L'absorption d'hydrogène dans le matériau est communément appelée **hydruration**, la désorption d'hydrogène la **déshydruration**.

La déshydruration est observée quand un hydrure métallique (phase β d'un métal hydruré) est placé dans un ciel gazeux dont la pression partielle d'hydrogène est plus faible que la pression d'équilibre. Les atomes d'hydrogène quittent alors la structure cristalline, migrent du coeur du matériau vers les parois et se recombinent pour rejoindre le ciel gazeux.

Dans les métaux, l'hydruration est exothermique et la déshydruration endothermique. Prenons M le métal et x la quantité d'hydrogène qui se combine avec le métal pour écrire l'équation simplifiée du phénomène :



Par simplification et abus de langage, les termes d'hydruration et déshydruration sont communément remplacés par ceux d'absorption et de désorption. L'alternance de plusieurs hydrurations/déshydrurations sera appelée cycle. Le gonflement dû à l'absorption suivi de la diminution de volume due à la désorption est appelée la respiration de l'hydrure, comme détaillé dans la partie 1.2.3.

2.1.2 Diagramme PCT (Pression Composition Température) et loi de van't Hoff

Les propriétés thermodynamiques des hydrures sont données par la représentation des domaines d'existence des différentes phases dans l'espace des Pressions, Composition et Températures (PCT). Les lignes ou surfaces qui séparent ces différents domaines donnent les conditions pour lesquelles les réactions d'absorption et de désorption sont à l'équilibre. Ce type de diagramme est aussi appelé "diagramme PCI" en référence au caractère Isotherme de la réaction sur les courbes tracées.

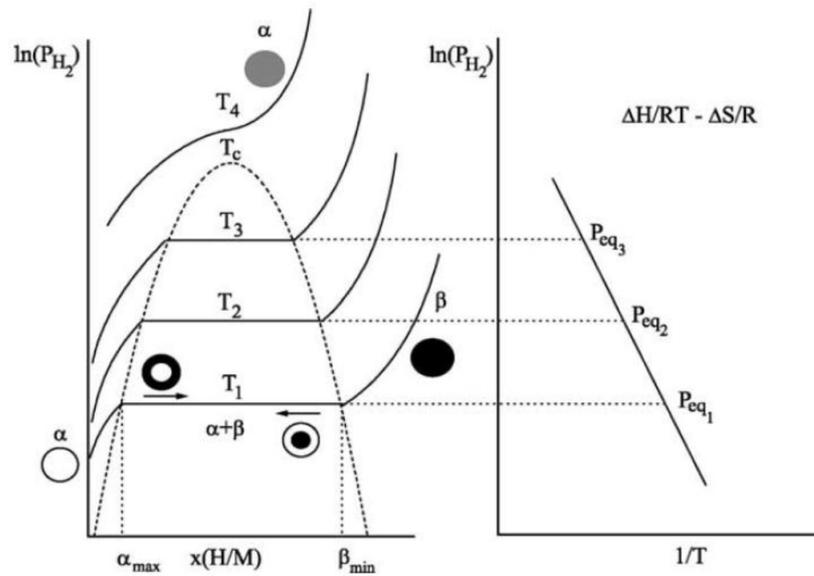


FIGURE 2.2 – Courbes PCT et de van't Hoff idéalisées. [Latroche (2004)].

Ces courbes, illustrées à la fig. 2.2, correspondent aux pressions pour lesquelles l'équilibre thermodynamique des réactions d'absorption/désorption est atteint en fonction de la composition en hydrogène du matériau et pour une température donnée. La transition de phase du premier ordre, dans les conditions isothermes de la figure 2.2, se fait à pression constante : la pression de plateau. Pour des pressions inférieures à la pression de plateau, seule la phase α désordonnée est présente. Cette dernière est d'autant plus stable que la concentration en H est importante dans l'alliage métallique. Quand la pression d'hydrogène atteint une pression critique, la phase β commence à se former, selon la réaction d'hydruration (resp. déshydruration) décrite à la section 2.1.1. Enfin, pour une pression supérieure à la pression d'équilibre, la quantité d'hydrogène stockée de manière ordonnée est maximale : le métal est saturé en hydrogène et une nouvelle phase désordonnée γ commence à se former. Au cours de la déshydruration, les étapes se déroulent dans l'ordre inverse : disparition de la phase γ , transformation de la phase β en phase α , puis disparition de la phase α pour revenir à l'alliage métallique initial.

Selon le sens de parcours de la courbe, charge² ou décharge, la localisation de la phase β est différente (Fig. 2.2). Pour la charge, correspondant à la réaction d'hydruration, la surface du métal est la première à s'ordonner en phase β . Ce schéma n'est qu'un cas particulier, puisqu'il existe aussi des hydrurations désordonnées, non homogènes ou partant du coeur du matériau [Latroche (2004)].

La pression de plateau extraite des courbes pression composition à différentes températures suit la loi de van't Hoff 2.2 :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{eq}}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.2)$$

avec

- ΔH la variation d'enthalpie de la réaction (J) ;
- ΔS la variation d'entropie de la réaction (J.K⁻¹) ;
- R la constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹) ;
- P_0 la pression d'équilibre (Pa) ;
- P_{H_2} la pression partielle d'hydrogène (Pa) ;
- T la température (K).

Ainsi, la pression de plateau peut être calculée pour une température donnée en déterminant les enthalpies et entropies de réaction.

Pour décharger un hydrure, deux procédés sont possibles : diminuer la pression partielle en hydrogène pour la rendre inférieure à la pression de plateau ou augmenter la température pour augmenter la pression de plateau au-dessus de la pression partielle en hydrogène.

2.1.3 PCT réelles

Contrairement au cas idéal, les changements de phase observés n'ont pas une variance de 1. Ainsi, la pression d'équilibre peut varier en fonction d'autres paramètres que la température dans les comportements réels. Ces derniers peuvent être regroupés en quatre grandes catégories :

- Le comportement idéal, décrit par Schlapbach [Schlapbach (1992)]. Les réactions d'absorption/désorption se font exactement à la pression d'équilibre, sans hystérésis et sans variation de pression. Les courbes PCT, semblables à celles de la figure 2.2, ne présentent ni hystérésis, ni pente, comme dans les travaux de V.Iosub [Iosub et al. (2006)] ;

2. La charge correspond à l'augmentation de la concentration en hydrogène dans le matériau.

- Un comportement purement hystérésique avec deux plateaux. On a alors deux pressions d'équilibre, $p_{\text{absorption}}$ et $p_{\text{désorption}}$ telles que $p_{\text{absorption}} > p_{\text{désorption}}$, observées par Luo [Luo, Clewley, Flanagan, Jr., et Wade (1998)];
- Un comportement réversible avec pente, sans hystérésis : la pression d'équilibre varie linéairement avec la concentration d'hydrogène dans le matériau, vu dans les travaux de Sato [Sato et Yartys (2004)];
- Un comportement hystérésique avec pente. Il est le plus souvent observé. La pente est la même à l'absorption et la désorption (selon Kapischke [Kapischke et Hapke (1998)]). Un exemple est montré en figure 2.3.

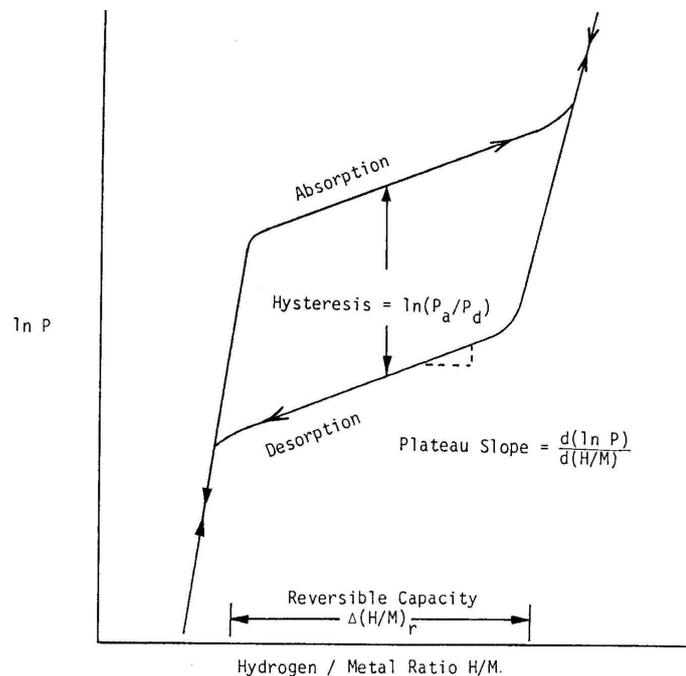


FIGURE 2.3 – Courbe PCT idéalisée avec hystérésis. Les pentes lors des phases d'absorption et de désorption sont identiques. Tirés des travaux de L. Schlapbach [Schlapbach (1992)]. La capacité réversible est alors montrée dans ces conditions de température et de pression.

En plus de ces comportements, valables pour un seul plateau, d'autres phases peuvent apparaître quand la pression en hydrogène continue d'être augmentée. Ainsi, d'autres plateaux de transition peuvent se manifester, comme ceux du TiFe, étudiés par Beeri et Lototsky ([Beeri, Cohen, Gavra, et Mintz (2003)] et [Lototsky, Yartys, Marinin, et Lototsky (2003)]).

Le jeu de paramètres obtenus expérimentalement après mesures PCT sont la température T , la pression partielle d'hydrogène gazeux P_{H_2} , la concentration d'hydrogène, c , exprimée comme le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de métal (H/M) et la présence d'hystérésis (Fig. 2.3).

Pour un hydrure réel dans des conditions de cyclage pratiques, d'autres paramètres ont une importance, comme le nombre de cycles déjà réalisés, la pureté de

l'alliage ou encore la composition du ciel gazeux avec principalement ses impuretés.

La connaissance des courbes PCT du matériau étudié et la mesure de la pression et de la température permettent une estimation de la quantité d'hydrogène absorbée dans le matériau quand l'état d'équilibre est atteint.

Dans la figure 2.3, la capacité réversible de l'hydrure caractérisée est mentionnée. Pour une application pratique, cette grandeur dépend des conditions de pression et de température du cyclage réel. Ces influences sont reportées dans les travaux de [Lefebvre-joud et al. (2010)]. En effet, les conditions opératoires réelles ne sont pas isothermes et les pressions et températures varient au cours du fonctionnement.

2.1.4 Cinétique chimique

Les réactions d'hydruration et de déshydruration ne sont pas instantanées. Ainsi, ces étapes peuvent durer entre quelques secondes et plusieurs heures, voire plusieurs jours. La cinétique de réaction d'un hydrure métallique indique la vitesse que peuvent atteindre les réactions d'absorption et de désorption. Les facteurs cinétiques déterminants dans ces réactions sont la pression partielle en hydrogène dans le ciel gazeux et la température du matériau. La vitesse de réaction, donnée par $\frac{dH/M}{dt}$, peut être donnée selon une loi d'Arrhenius, comme le rappellent F. Lefebvre-Joud et al. [Lefebvre-joud et al. (2010)] dans leur rapport :

$$\frac{d(H/M)}{dt} = C \exp(-E_a/RT) \cdot \varphi(P - P_{eq}) \quad (2.3)$$

avec C une constante de réaction, E_a l'énergie d'activation de la réaction et φ une loi strictement croissante telle que $\varphi(0) = 0$. La vitesse de réaction augmente quand l'écart entre la pression partielle et la pression d'équilibre augmente. De plus, le sens de la réaction est donné par cet écart avec une vitesse positive pour l'absorption ($\varphi(P - P_{eq}) > 0$) et négative pour la désorption ($\varphi(P - P_{eq}) < 0$). D'autres lois ont été proposées dans d'autres travaux, mais suivent ce même principe. Les travaux d'A.Chaise peuvent être cités [Chaise, A. et al. (2010)], ou d'autres propositions avec des ordres de réaction différents comme ceux de Voskulien ou Srinivasa [Voskulien et Pourpoint (2013)] et [S. Srinivasa (2012)].

Le terme de la loi d'Arrhenius en $\exp(-E_a/(RT))$ exprime le fait que la réaction peut être cinétiquement bloquée : pour une température inférieure à une température de blocage cinétique $T_{bc} \propto R/E_a$, la réaction n'aura pas lieu. De plus, toutes les réactions - d'hydruration et de déshydruration - sont accélérées quand la température croît [Lefebvre-joud et al. (2010)], tant que l'on reste loin de l'équilibre thermique. Il peut donc être nécessaire pour certains hydrures d'augmenter la température de travail dans le but d'absorber l'hydrogène, car cette augmentation permet de

franchir la barrière énergétique du blocage cinétique. Par contre, par cette élévation de température, la pression d'équilibre augmente ce qui peut avoir pour effet de faire diminuer la capacité de stockage du matériau pour une pression d'alimentation en hydrogène donnée.

Pour charger la même quantité d'hydrogène, il est nécessaire d'augmenter la pression de travail. Un compromis doit donc être trouvé entre la vitesse de chargement de l'hydrure métallique et la pression maximale de travail acceptée.

Certains éléments peuvent être ajoutés au matériau de base pour abaisser la température de blocage cinétique en réduisant l'énergie d'activation. C'est par exemple le cas de l'ajout d'aluminium dans des AB_5 . D'autres ajouts peuvent être utilisés sous forme d'inclusion ou de substitution dans la matrice mère, comme cela est présenté dans les travaux de J.B. Denis [Denis (2016)].

Toutes ces lois de cinétiques ne sont valables qu'une fois le matériau activé. Le temps nécessaire pour la première absorption est toujours plus long que celui des absorptions suivantes. Quel que soit l'écart à la pression d'équilibre initial, tant que la couche protectrice³ de l'hydrure n'a pas été contournée, la réaction d'absorption ne peut pas avoir lieu. D'autres facteurs liés à l'état de surface impactent la vitesse de réaction globale [Fernández G.E. (1998)]. Lors de la première absorption d'hydrogène dans le matériau - appelée étape d'activation du matériau - la réaction peut être très lente initialement pour démarrer brusquement. Ce phénomène n'est pas encore totalement expliqué. La décrépitation du matériau, présentée en chapitre 1, accompagne l'étape d'activation. De nouvelles surfaces à nu apparaissent grâce à la décrépitation. Ces dernières favorisent les mécanismes d'adsorption et de pénétration de l'hydrogène dans le volume du matériau.

Le blocage cinétique et la diminution de pression d'équilibre quand la température s'abaisse contribuent à stabiliser un système de stockage par hydrure, augmentant ainsi la sécurité de ces solutions. En effet, si une fuite d'hydrogène apparaît dans un système de stockage, l'hydrure commence à désorber et abaisse par conséquent sa température. Deux effets retardant le déchargement d'hydrogène ont alors lieu en abaissant la température :

- la pression d'équilibre s'abaisse, ce qui diminue la force motrice de la désorption car l'écart entre la pression extérieure et la pression d'équilibre est réduite. Cet aspect est thermodynamique ;
- comme la température est un facteur cinétique, la vitesse de réaction de désorption est ralentie par son abaissement.

3. Dans les applications de stockage, la couche protectrice nuit au bon fonctionnement du stockage. Pour accélérer l'étape d'activation, le matériau peut être broyé sous gaz inerte avant d'être introduit dans le réservoir.

Ainsi, le stockage dans les hydrures métalliques permet d'assurer une sécurité passive au système.

2.2 Propriétés des différents hydrures métalliques

2.2.1 Les différents hydrures métalliques

Intéressons-nous aux hydrures métalliques existants, dont le mécanisme de stockage par absorption d'hydrogène a été décrit précédemment. Tout d'abord, les différents composés sont inventoriés. Ensuite, la structure cristallographique du LaNi_5 est présentée. Enfin, les critères permettant de discriminer les hydrures métalliques entre eux pour une application industrielle sont exposés. Ces critères seront alors comparés aux caractéristiques demandées au matériau pour cette thèse : être un matériau **modèle** avec une chimie **très reproductible**. Il faut que les pressions et températures d'équilibre soient dans la gamme de travail des dispositifs expérimentaux présentés en chapitre 3 et 4.

2.2.2 Différence entre les AB_x

Les alliages métalliques permettant le stockage d'hydrogène peuvent être classés en plusieurs catégories [Sandrock (1999)] selon leur structure cristallographique :

- Les A, de type Mg/MgH_2 ;
- les A_2B , de type $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{NiH}_4$;
- Les AB , de type $\text{TiFe}/\text{TiFeH}_2$;
- les AB_2 , de type $\text{ZrV}_2/\text{ZrV}_2\text{H}_{5,5}$;
- les AB_5 de type $\text{LaNi}_5/\text{LaNi}_5\text{H}_6$.
- ...

Selon l'application souhaitée, les propriétés pertinentes des composés diffèrent. Par exemple, pour une application stationnaire, le poids n'est pas un critère majeur alors que pour une application embarquée, il l'est. Les conditions de température et de pression atteignables par le système sont aussi prédominantes dans le choix de l'hydrure utilisé. La différence entre les propriétés chimiques des types d'alliages permet de trouver une nuance adaptée aux conditions proposées. Aucun candidat "parfait" ne se détache dans l'état actuel de la recherche sur les matériaux hydrures pour une application proche des pressions et températures ambiantes. Sur le tableau 2.1, on constate que les alliages à forte capacité d'absorption n'ont pas une bonne cinétique et ne s'activent que difficilement. En revanche, les hydrures de type AB_5

ont une plus faible capacité d'absorption mais une bonne cinétique. Enfin, aucun des hydrures métalliques ne dépasse les 2,5% de capacité massique, ce qui les rend peu compétitifs pour les applications de stockage embarquées. MgH_2 a une capacité dépassant les 5% mais fonctionne à des températures importantes.

Hydrures et inter-métalliques	Famille	Capacité	ΔH	ΔS	Activation (1)	Cinétique (2)	Référence biblio
		réversible (% massique)	$kJ.mol^{-1}$	$J.mol^{-1} K^{-1}$			
MgH_2 (broyage)	A	5,6	-74,4	-133,5	—	—	[1]
V	A	1,9	-40,1	-140,7	—	+	[2]
MgH_2 + 5% V cobroyage à billes	A	4,9	-74,4	-133,5	—	++	[3]
TiFe premier plateau	AB	1,5	-28,1	-106	--	+	[4]
$LaNi_5$	AB_5	1,28	-30,8	-108	++	++	[5]
$LaNi_5Sn$	AB_5	1,24	-35	-107	++	++	[6]
$Ti_{1,1}CrMn$	AB_2	1,8	-22	-113	+	+	[7]
TiVFe	BCC	2,15	-43	-140	—	+	[8]

(1) ++ : facile + : moyennement facile - : moyennement difficile - : difficile
(2) ++ : rapide + : moyennement rapide - : moyennement lente - : lente

TABLE 2.1 – Propriétés de différents hydrures, référencés dans [Lefebvre-joud et al. (2010)]. Références bibliographiques : dans l'ordre de [1] à [8] : [Liang et al. (1999)] [Bowman et Fultz (2002)] [de Rango et al. (2007)] [Reilly et Wiswall (1974)] [Sandrock (1999)] [Iosub et al. (2006)] [Kojima et al. (2006)], [Massicot (2009)] .

Chaque famille présente des propriétés différentes par rapport à la cinétique, aux conditions de fonctionnement, aux pollutions, etc... Par exemple, la solution des galettes de Mg/ MgH_2 développée par McPhy Energy, nécessite une température de fonctionnement d'environ 300-340°C.

Les hydrures peuvent être modifiés par l'ajout d'autres matériaux, par exemple sous forme d'inclusions, pour améliorer leurs performances. Par exemple, le cobroyage de vanadium dans le magnésium peut être appliqué pour améliorer les vitesses de chargement du matériau ainsi constitué par rapport au matériau brut (tableau : 2.1). Ces inclusions diminuent la capacité massique réversible de l'ensemble, avec des inclusions de vanadium intimement collées au magnésium grâce au broyage énergétique. Une des voies de recherche consiste à explorer l'impact de polluants et d'inclusions sur les propriétés de stockage des hydrures.

Les comportements pour différents types d'hydrures sont reportés en figure 2.4. Les lois de van't Hoff de différents matériaux sont tracées. Le cadre bleu représente le domaine de température proche de la température ambiante (0-100 °C) et les pressions proches de la pression ambiante (1-10 bars). Les AB_5 présentent le plus

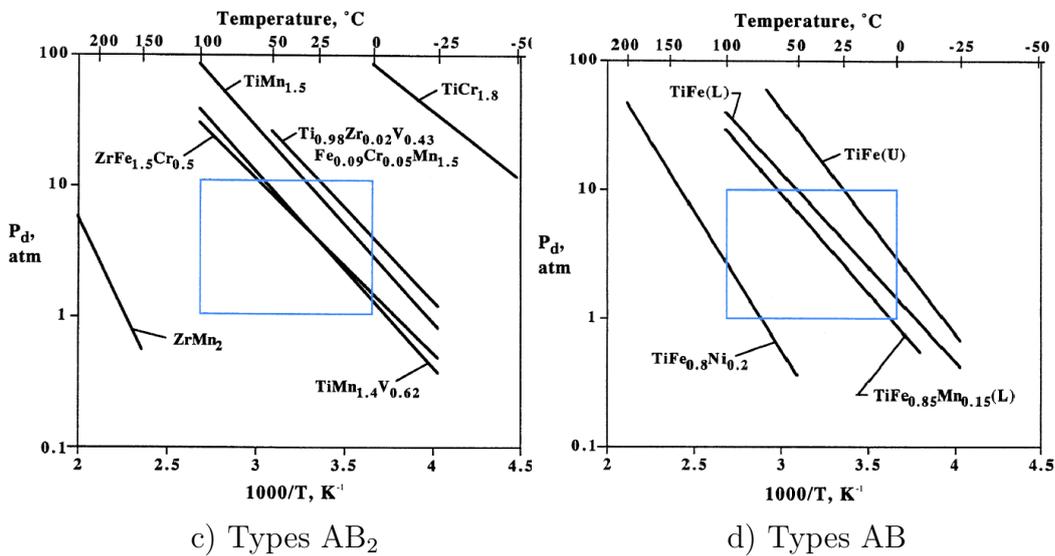
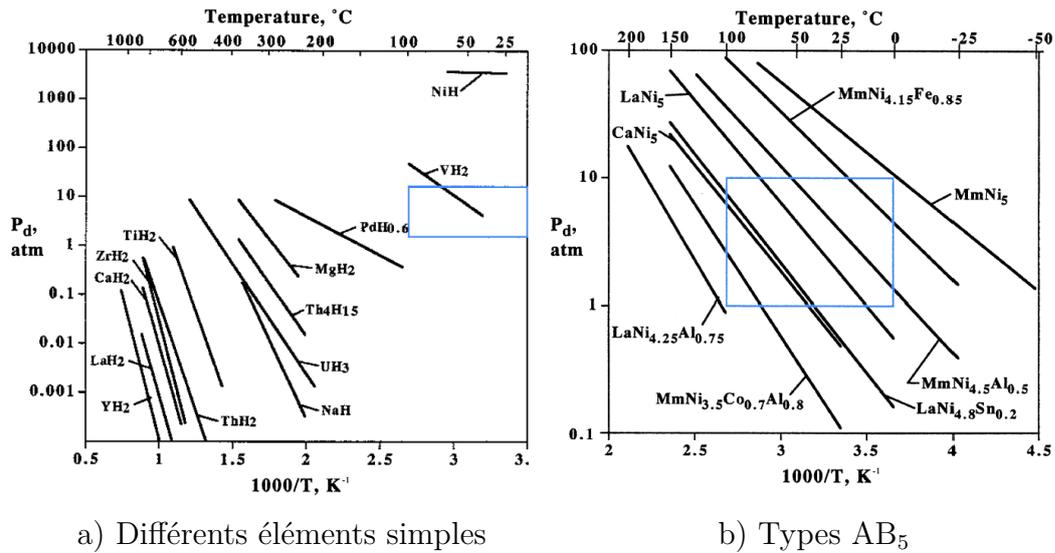


FIGURE 2.4 – Courbes de van't Hoff pour différents types d'alliages, tirées de [Sandrock (1999)]. Le cadre bleu correspond aux conditions facilement atteignables car proches des températures et pressions ambiantes, comprises entre 0 et 100°C et entre 1 et 10 bars.

de nuances pouvant être utilisées dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiante. Ceci se retrouve dans le nombre de courbes de van't Hoff parcourant le domaine bleu sur les figures 2.4. Il peut aussi être remarqué sur la figure a) que les éléments simples comme le Mg/MgH nécessitent des températures de fonctionnement bien plus hautes que la température ambiante pour être dans une gamme de pression acceptable, proche de la pression ambiante.

2.2.3 Structure cristallographique des $\text{LaNi}_{5-x}\text{B}_x$

Comme discuté dans la section suivante, le LmNiCoMnAl est choisi pour l'étude expérimentale de la respiration. La structure du LmNiCoMnAl est proche du LaNi_5 ,

comme le montre l'étude par DRX obtenue dans la partie suivante sur la figure 2.8. Un LaNi_5 possède une structure hexagonale de type CaCu_5 , dans le groupe d'espace $P6/mmm$ (figure 2.5). Il est donc proposé de présenter les structures cristallographiques du LaNi_5 qui s'appliquent au matériau modèle choisi, le LmNiCoMnAl . Les atomes de lanthane sont placés sur les sites 1a (0,0,0) et les atomes de nickels sont situés sur les sites 2c ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$) et 3g ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) selon la thèse de J. Prigent [Prigent (2008)]. Nous nous focalisons dans cette partie sur les hydrures de type $\text{LaNi}_{5-x}\text{B}_x$ car c'est cette famille qui a été choisie pour mener notre étude sur un matériau facile d'usage 2.3.

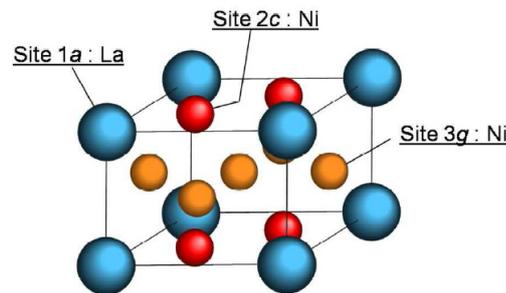


FIGURE 2.5 – Structure du LaNi_5 de type CaCu_5 . [Prigent (2008)].

Dans ces conditions structurelles, l'alliage LaNi_5 présente, à 25°C , un plateau d'absorption à 2,5 bar pour former l'hydrure LaNi_5H_6 , avec une hystérèse de 1 bar.

En fonction des composés substitués au nickel, les propriétés d'absorption de l'alliage changent. En particulier, le cobalt, Co, peut être substitué totalement au Ni et diminuer la corrosion tout en améliorant la tenue au cyclage [Adzic, Johnson, Mukerjee, McBreen, et Reilly (1997)]; l'aluminium, Al, limité à $x \approx 1,3$, abaisse la pression de plateau mais réduit les capacités d'absorption [Diaz, Percheron-Guégan, Achard, Chatillon, et Mathieu (1979)] et le manganèse, Mn, limité à $x \approx 2,1$, diminue la pression de plateau et baisse légèrement la capacité d'absorption. Les mélanges plus complexes entre les éléments permettent ainsi d'adapter l'hydrure à l'application souhaitée.

La structure cristallographique du LaNi_5 possède quatre sites d'insertion pour l'hydrogène selon [Prigent (2008)], comme illustré à la Fig. 2.6 : trois tétraédriques Ni_4 , La_2Ni_2 , $\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^c$, référencés D1, D2 et D4, et un quart de site octaédrique $\text{LaNi}_2^{3g}\text{Ni}^c$, référencé D3.

Dans la phase désordonnée (solution solide α) avec une composition en hydrogène inférieure à 0,5 atome par maille, l'hydrogène se place de manière préférentielle dans les sites D2 et D3 Fig. 2.7.

En phase β ordonnée, les atomes s'agencent selon deux mécanismes : les dépla-

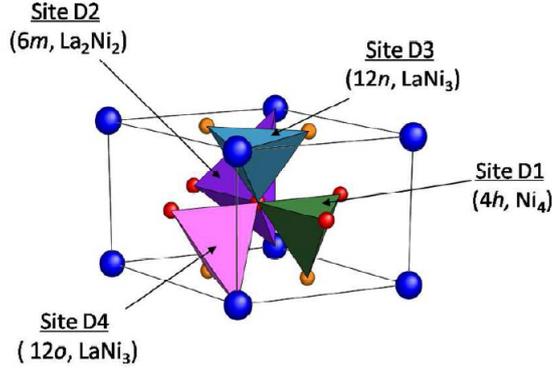


FIGURE 2.6 – Sites pouvant accueillir un atome d’hydrogène. [Prigent (2008)].

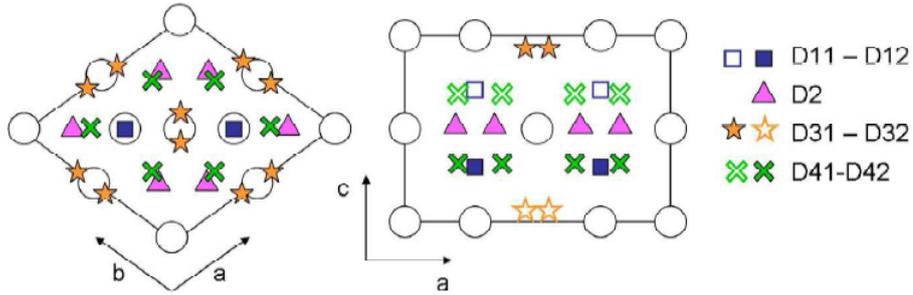


FIGURE 2.7 – Vue schématique de la structure ordonnée d’une maille P6/mmm avec une capacité d’environ 6 atomes d’hydrogène par atome de Lanthane. Les symboles creux correspondent aux sites vides d’hydrogène. Dans la solution solide α , seuls les sites D3 et D2 sont occupés. Tiré de la thèse [Prigent (2008)].

cements des atomes métalliques autour de leur position initiale (déformation anisotrope) et la mise en ordre par occupation préférentielle de certains sites par les atomes d’hydrogène.

Une description exhaustive des différents agencements peut être trouvée dans la thèse de J.Prigent [Prigent (2008)].

Le volume de maille est donné, pour la phase initiale, de :

$$V_{\text{init}} = \sqrt{2}a^3 \quad (2.4)$$

Pour la phase finale, on a la même structure supposée, donc, le rapport des volumes de maille devient :

$$\tau = \frac{V_{\text{chargé}}}{V_{\text{init}}} = \left(\frac{a'}{a}\right)^3 \quad (2.5)$$

Pour obtenir le changement de volume d’un type LaNi₅, utilisons le tableau des paramètres de mailles pour les différents états, tirés de [Ono, Nomura, Akiba, et Uruno (1985)]

Phase	a (Å) (% ¹)	c (Å) (% ¹)	V (Å ³)
α	5,01 → 5,06 (1,0)	4,00 (0,3)	86,9 → 88,5
$\alpha \rightarrow \beta$	5,06 → 5,27 (4,2)	4,00 → 4,05 (1,2)	88,5 → 97,5
β	5,27 → 5,31 (0,8)	4,05 → 4,10 (1,3)	97,5 → 100

TABLE 2.2 – Paramètres de mailles en fonction des différentes phases du LaNi_5 au $\text{LaNi}_5\text{H}_{\approx 6}$.

¹ Variation par rapport à l'état déshydruré de la phase précédente.

En utilisant le tableau 2.2 et l'expression de τ , il vient $\tau = 1,19$. La variation volumique de la maille de LaNi_5 est donc d'environ 20% avec la méthode proposée, contre 15% dans les travaux d'Ono.

Ce résultat de 20%, employé dans la suite, est cohérent avec les résultats obtenus par Nakamura et al. [Nakamura et al. (1998)] sur les hydrures de composition proche de celle du LaNi_5 .

2.2.4 Critères de choix d'un hydrure métallique

Nous venons d'en avoir un aperçu, il existe actuellement de nombreuses compositions d'hydrures métalliques référencées dans la littérature. Sur la base de cette connaissance, il est même possible d'adapter les propriétés thermodynamiques (dans une certaine gamme de pression et température) aux conditions de fonctionnement souhaitées (voir par exemple V. Iosub [Iosub et al. (2006)]). Suivant l'environnement et l'application visée, il est donc possible de choisir et d'ajuster une composition d'hydrure adaptée. Plusieurs critères sont alors à prendre en compte, nous résumons les principaux ci-après :

- **adaptation de la pression d'équilibre** en fonction de la température, donné principalement par les courbes PCT. Il faut en effet que l'hydrure puisse fonctionner dans les conditions disponibles, conditions qui dépendent de l'application visée. Généralement sont données une pression disponible et une température de la source de refroidissement pour la phase de chargement, et une pression à assurer et une température de la source de chauffe pour le déchargement. Il faut alors pouvoir charger de manière la plus complète possible l'hydrure sous les conditions disponibles pour le chargement, et, pour le déchargement, vider l'hydrure de son hydrogène de manière la plus complète possible dans les conditions de température disponible et de pression à assurer ;
- **le coût**. Ce dernier est défini à la fois par le prix du matériau de base. En effet, le coût de fonctionnement peut être diminué si l'hydrure fonctionne même avec de l'hydrogène peu pur. Par ordre de prix, des éléments les plus chers aux

moins chers : Vanadium \gg Lanthane $>$ Mm (mish métal, soit Lanthane et Cérium) $>$ Ti $>$ Fe. Le degré de pureté des matériaux initiaux influe aussi sur le prix. Ainsi, un alliage de vanadium peu pur coûte moins cher qu'un alliage conçu à partir de lanthane de haute pureté. Le coût total du matériau revient alors à la somme des coûts des précurseurs (pureté, matériau de base) et du coût des procédés d'élaboration ;

- **la résistance à la pollution.** Selon les conditions de travail de l'hydrure, il devra pouvoir résister à une dégradation de son environnement. Ainsi, l'état de surface du réservoir et la provenance de l'hydrogène de travail peuvent nécessiter un hydrure résistant aux polluants. Par exemple, un hydrure stockant de l'hydrogène produit par un électrolyseur doit résister à une pollution par l'eau. Au contraire, un système embarqué pour des applications spatiales pourra s'affranchir des problèmes de pollution en n'utilisant qu'un gaz très pur ;
- **la sécurité.** Pour toute application, la dangerosité de l'hydrure métallique est à prendre en compte. Majoritairement, les hydrures sont pyrophoriques, de par leur pulvérulence et leur état de surface très propice à l'oxydation. De plus, certains composés sont cancérigènes ;
- **la stabilité au cours des cycles** permet au matériau de tenir au vieillissement. Une bonne stabilité au cours des cycles implique que les propriétés physiques et chimiques du matériau n'évoluent que peu au cours des cycles. Le vieillissement du matériau vient de problèmes de surfaces qui se polluent (blocage cinétique) ou de démixion de l'alliage (changement des conditions d'équilibre). Les conséquences de ce vieillissement peuvent donc être une diminution de la capacité massique réversible au cours des cycles et une baisse de la cinétique de réaction ;
- **le gonflement volumique** de la maille cristalline. Pour une application de stockage, l'idéal correspond à un matériau dont la maille cristalline n'augmente pas, pour limiter les contraintes exercées par le matériau sur son réservoir ;
- **la facilité d'activation** correspond à la résistance à l'oxydation du matériau et à la difficulté à absorber pour la première fois de l'hydrogène. Cette dernière est souvent couplée avec la résistance à la pollution ;
- **les cinétiques d'absorption et de désorption** pour calibrer la durée des cycles. Selon les applications, cette cinétique peut être de l'ordre d'un jour sans poser de problème. Le cas d'un stockage saisonnier d'énergie sous forme d'hydrogène n'a par exemple pas besoin d'une cinétique rapide ;
- **l'impact environnemental** de l'hydrure est directement lié à l'impact au

cours du cycle de vie du matériau. Les possibilités de recyclage et les conditions d'extraction sont alors à prendre en compte. De plus, l'impact sur la faune et la flore en cas de rejet non maîtrisé est non négligeable ;

- **La biotoxicité.** Les terres rares et autres métaux lourds se stockent dans l'organisme. De plus, ils sont majoritairement cancérigènes ou allergènes ;
- **l'abondance.** En plus du coût, les hydrures peuvent être classés selon l'abondance de leurs constituants. Cette dernière doit être importante pour développer des applications grand public viables.

Matériau	P_{desorp} (bar) à $T=25^{\circ}\text{C}$	T_{desorb} ($^{\circ}\text{C}$) à $P=1$ bar	Activation	Cinétique	prix
MgH ₂	10^{-6}	279	—	—	€
V	2,1	10	—	+	€€€
MgH ₂ + 5% V	$\approx 10^{-6}$	279	—	++	€€
TiFe	4,1	-8	--	+	€
LaNi ₅	1,8	12	++	++	€€
LaNi ₅ Sn	0,27	55	++	++	€€
Ti _{1,1} CrMn	101	-76	+	+	€
TiVFe	0,59	34	—	+	€€

TABLE 2.3 – Critères pris en compte pour le choix d'un hydrure d'étude, tiré de F. Lefebvre-Joud [Lefebvre-joud et al. (2010)], (voir aussi le tableau 2.1) .

Chaque paramètre proposé est à mettre en regard avec les besoins réels de l'application proposée.

2.3 Choix du matériau d'étude : LmNiCoMnAl

2.3.1 Motivation du choix

Pour comprendre les mécanismes de la respiration d'un hydrure métallique, il est proposé d'étudier le comportement mécanique d'un matériau modèle. Pour ce faire, les considérations chimiques doivent pouvoir être écartées. Le matériau choisi doit répondre à des critères spécifiques aux besoins de l'expérience comme matériau modèle. Ainsi, on isole plusieurs critères dans ceux énoncés précédemment pour utiliser un matériau adapté à nos expériences. Les critères choisis sont les suivants :

- une activation simple, pour être sûr que le matériau est opérationnel pendant les cycles d'expérience ;
- une cinétique de réaction rapide, pour permettre un plus grand nombre de cycles sur le temps alloué à l'expérience ;

- une faible sensibilité aux polluants, pour pouvoir s’affranchir d’une baisse de performance au cours des cycles ;
- une bonne stabilité au cyclage, pour connaître son état en tout point de l’expérience et pouvoir négliger l’effet du vieillissement ;
- une pression d’absorption inférieure à 200 bars, idéalement proche de la pression atmosphérique pour être compatible avec les bancs expérimentaux montés au CEA ;
- une température de fonctionnement supérieure à T_{ambiante} ;
- monodispersé en taille pendant le cyclage pour pouvoir rapprocher la simulation numérique des expériences.

Contrainte supplémentaire, les hydrures candidats ne doivent pas comporter de Vanadium. Ce choix est motivé car le coût et la toxicité du Vanadium sont élevés. Un matériau formé à partir d’une base de LaNi_5 , bien référencée et résistant à la pollution, est choisi. Sa pression de désorption est de 1 bar à température ambiante (25°C), il peut être activé sans être chauffé sous 30 bars. Les cycles peuvent être réalisés pour des pressions inférieures à 8 bars en chargement, limitant ainsi la consommation en hydrogène lors des expériences qui comportent des volumes morts importants. Les risques en cas de défaut de l’expérience et de fuite sont aussi moins importants que pour des pressions plus élevées.

2.3.2 Composition chimique

Le matériau choisi est appelé, par simplification, le LmNiCoMnAl . Sa composition donnée par le fournisseur est présentée dans le tableau 2.4. Le matériau est riche en cérium et néodyme et contient des traces d’autres éléments, comme le praséodyme. Sa formule chimique est le $\text{MmNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,26}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,1}$.

Composé chimique	%(m/m)
La	$13,14 \pm 0,01$
Ce	$5,01 \pm 0,01$
Pr	$3,15 \pm 0,01$
Nd	$11,18 \pm 0,01$
Ni	$60,87 \pm 0,01$
Co	$2,76 \pm 0,01$
Mn	$3,27 \pm 0,01$
Al	$0,63 \pm 0,01$

TABLE 2.4 – Composition donnée par le fournisseur du LmNiCoMnAl .

Par rapport au LaNi_5 , le LmNiCoMnAl est moins sensible à la pollution, a des cinétiques plus stables et possède une pression d’équilibre à 25°C proche de la pression

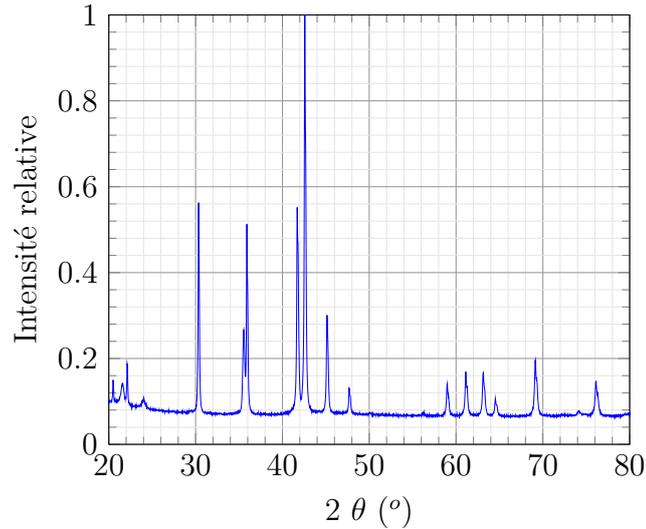


FIGURE 2.8 – Caractérisation par DRX du LmNiCoMnAl .

ambiante, comme montré dans la section suivante 2.3.3.

8 kg du matériau ont été achetés auprès du fournisseur Japan Metals & Chemicals Co Ltd, pour permettre de faire toutes les expériences avec le même lot.

Les résultats obtenus par diffraction de rayons X sur du LmNiCoMnAl sont tracés sur la figure 2.8. En utilisant la méthode EVA, comparant ainsi le spectre obtenu à une base de donnée de différents composés chimiques, il vient que le matériau a une structure cristalline proche du $\text{LaMn}_{0,2}\text{Ni}_{4,65}\text{Al}_{0,15}$ de type LaNi_5 avec une structure P6/mmm, décrite dans la partie 2.2.3.

2.3.3 Propriétés PCT du matériau

Pour étudier le LmNiCoMnAl , il faut connaître sa caractéristique d'absorption/désorption. Pour ce faire, ses caractéristiques PCT (Fig. 2.9) sont obtenues par la méthode de Sievert [Sieverts (1929)]. Un banc automatique, disponible au laboratoire (PCTpro) a permis l'obtention de ces caractéristiques.

À partir des courbes PCT de la Fig. 2.9, on calcule les pressions d'équilibre pour les différentes températures $P_{25^\circ\text{C}}^{\text{eq}} = 1,4 \pm 0,1$ bar, $P_{40^\circ\text{C}}^{\text{eq}} = 2 \pm 0,2$ bar et, enfin, $P_{60^\circ\text{C}}^{\text{eq}} = 5 \pm 0,5$ bar.

En utilisant la loi de van't Hoff :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{eq}}}{P_0}\right) = \Delta H \frac{1}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

et en traçant le logarithme de la pression d'équilibre en fonction de $1/T$, (Fig. 2.10), on obtient après régression linéaire les valeurs suivantes pour l'enthalpie et

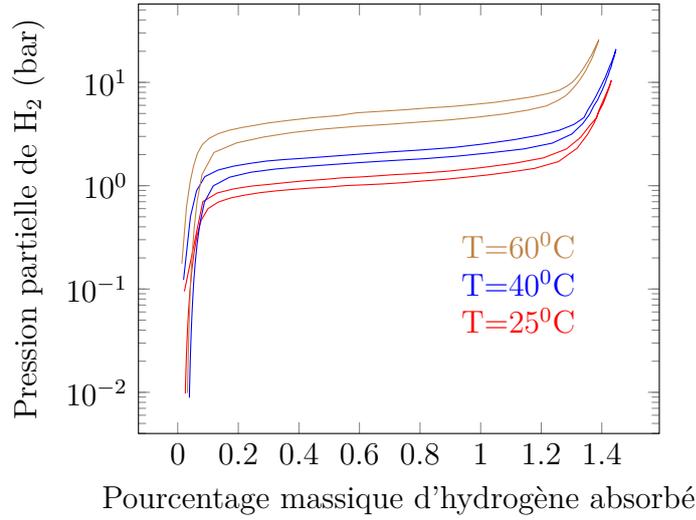


FIGURE 2.9 – Courbes PCT expérimentales du LmNiCoMnAl pour différentes températures.

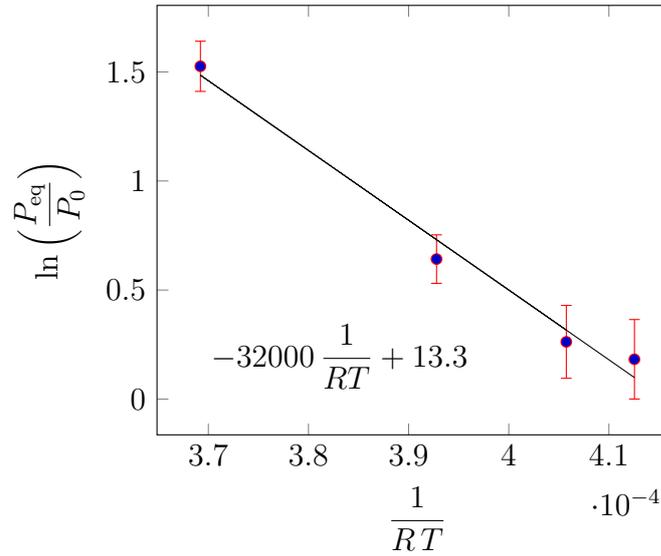


FIGURE 2.10 – Obtention des enthalpies standards de formation : tracé de la loi de van't Hoff à partir des trois courbes PCT mesurées et la courbe donnée par le fournisseur.

l'entropie de réaction :

$$\Delta H = -32 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta S = -109,7 \pm 41 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont proches des mesures sur le LaNi_5 mesurées par Hubbard dans ses travaux [Hubbard, Rawlins, Connick, Jr., et O'Hare (1983)] :

$$\Delta H_{\text{LaNi}_5} = -30,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta S_{\text{LaNi}_5} = -108 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (2.6)$$

Le matériau proposé possède donc des propriétés proches de celles du LaNi_5 ,

comme attendu.

2.3.4 Évolution granulométrique de la poudre

Pour caractériser une poudre, trois types d'éléments peuvent être présents :

- les particules, la structure la plus petite de l'échantillon ;
- les agrégats, composés d'un ensemble de particules liées fortement entre elles ;
- les agglomérats, composés d'un ensemble de particules ou d'agrégats liés faiblement entre eux, dans un ensemble légèrement cohésif.

La distribution de taille des particules dans le matériau évolue avec le temps par décrépitation du matériau. Pour pouvoir étudier et simuler un échantillon, il est donc nécessaire d'évaluer la distribution de taille au cours des cycles et de connaître son évolution. Elle a été mesurée par granulométrie laser. Le principe de fonctionnement de cette mesure, par voie liquide, est rappelé en figure 2.11.

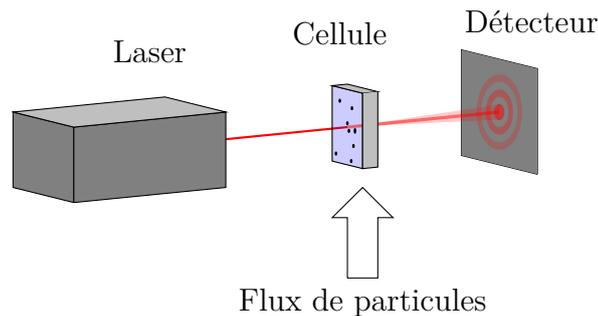


FIGURE 2.11 – Principe de fonctionnement d'une mesure de granulométrie par diffraction laser en voie liquide.

Un faisceau laser d'une longueur d'onde connue λ est projeté sur une cellule transparente, alimentée par un liquide dans lequel un fluide porteur du matériau circule. Quand une particule intercepte le faisceau, une diffraction du laser est observée sur les détecteurs. En prenant la taille caractéristique d'une sphère d et θ l'angle de la tâche d'Airy due à la diffraction, il vient :

$$\theta \leq 1,22 \frac{\lambda}{d} \quad (2.7)$$

En plaçant des détecteurs pour mesurer les différents angles de déviation et en connaissant la longueur d'onde du laser, les tailles caractéristiques présentes dans la poudre sont retrouvées. De par la taille des détecteurs, un nombre de particules selon un intervalle de taille est obtenu. À partir de ces nombres d'occurrence N_i sur chaque intervalle de centre d_i , il est possible de calculer le pourcentage volumique

de chaque taille caractéristique de particules :

$$\%volumique_i = \frac{N_i d_i^3}{\sum_j N_j d_j^3} \quad (2.8)$$

Le granulomètre utilisé est un Malvern Mastersizer 2000. Il possède en plus de sa source laser, une source bleue de longueur d'onde plus faible. En comparant les résultats selon les deux longueurs d'ondes, l'algorithme de reconstruction augmente sa précision de mesure. Pour terminer, il est doté de détecteurs pour les angles importants, pour capter la diffraction sur des objets nanométriques ainsi que des détecteurs de lumière rétro-diffusée. Ainsi, l'appareil de mesure possède une large gamme et est précis de 100 nm à 0,8 mm.

Le choix de la granulométrie en voie liquide a été motivé par les avantages de cette méthode. Peu de matériau est utilisé et un grand nombre de mesures peuvent être effectuées avec un seul prélèvement. Ainsi, moins de 0,01 grammes d'un échantillon peuvent être dédiés facilement à cette méthode destructrice, permettant d'obtenir une moyenne des tailles sur un grand nombre de particules mesurées. Pour le LmNiCoMnAl, une solution d'éthanol à 98% a été utilisée comme liquide porteur. La masse nécessaire pour une bonne mesure de l'échantillon correspond à moins de 10 μ g. Pour avoir une bonne représentativité des mesures, une masse plus importante a été utilisée, sur un grand nombre d'essais. Par rapport à une granulométrie par pluviation, les mesures sont plus précises. Les agglomérats sont par contre perdus, cassés par la circulation de fluide et les ultrasons. Certains agrégats peuvent avoir résisté au traitement.

Cette méthode ne prend pas en compte le facteur de forme des particules. Ainsi, le résultat des distributions correspond à la taille moyenne détectée. Comme les particules ne sont pas sphériques, l'information obtenue n'est pas suffisante et a été complétée par une analyse morphologique des particules.

Pour étudier l'évolution de la granulométrie, un banc de cyclage manuel, présenté en figure 2.12, est utilisé. Le banc est constitué de vannes manuelles, d'une pompe à vide primaire, de deux arrivées de gaz et d'un volume tampon. Il permet de mesurer la quantité d'hydrogène absorbée et désorbée par le matériau par une méthode volumique dit de Sievert [Gross Karl J. et al. (2012)] et d'atteindre les domaines de charge et de décharge du LmNiCoMnAl.

Trois échantillons ont été placés pour observer la granulométrie après cyclage, après respectivement 1, 5 et 10 cycles. Un échantillon initial du lot envoyé par le fournisseur complète le tout pour l'observation. Toutes les granulométries sont effectuées après une agitation par ultrasons. Cela permet de casser les agglomérats qui pourraient polluer les mesures de taille de particules. La taille des agglomérats a peu



FIGURE 2.12 – Banc manuel pour cyclages d’absorption/désorption.

de sens dans nos conditions expérimentales car le fait de verser la poudre risque de casser la plupart de ces derniers. Cette étape d’agitation sous ultrasons est nécessaire car les particules peuvent adhérer entre eux et reformer des agglomérats. Comme nous ne pouvons pas garantir que cette adhésion se produit dans l’empilement, nous préférons supprimer les agglomérats, quitte à détruire une part d’agrégats issus de l’expérience.

Le temps d’application d’ultrasons a été fixé à une minute. Un temps de sollicitation plus grand peut en effet entraîner une nouvelle formation d’agglomérats, selon des données empiriques.

Masse	nombre de cycles
3,64 g	1
4,25 g	5
7,20 g	10

TABLE 2.5 – Cycles manuels pour étudier la granulométrie de poudre.

Contrairement aux mesures post-mortem développées sur les échantillons après les expériences bhycycle et comedhy décrites respectivement dans les chapitre 4 et 3, les matériaux n’ont ici jamais été en contact avec l’oxygène pour ces observations. Après avoir subi le nombre de cycles indiqué, chaque échantillon a été placé dans l’éthanol dans une boîte à gants sous atmosphère inerte. Puis, la suspension ainsi obtenue a été injectée dans l’appareil de granulométrie laser par voie liquide.

Le lot de poudre initial est livré broyé et tamisé pour qu’aucune particule n’excède 1 mm. La distribution de taille est visible en figure 2.13. Chaque domaine de taille représente le pourcentage volumique de particules dont la taille caractéristique est comprise entre les deux valeurs aux bords de l’intervalle.

Les mesures présentées dans cette section ont été faites dans des conditions

similaires. L'échantillon placé dans le porte-échantillon possède un large volume mort pour ne pas toucher la paroi supérieure après le gonflement, pendant la respiration. L'ergodicité est supposée et chaque échantillon ne sert ici qu'une fois, sans ouverture du porte-échantillon entre cycles, suivant le même protocole :

1. pesée de l'échantillon ;
2. remplissage du porte-échantillon en boîte à gants ;
3. cyclage sous hydrogène ;
4. descente de pression puis mise sous vide ;
5. ouverture sous boîte à gants ;
6. dilution dans l'éthanol ;
7. mesures granulométriques.

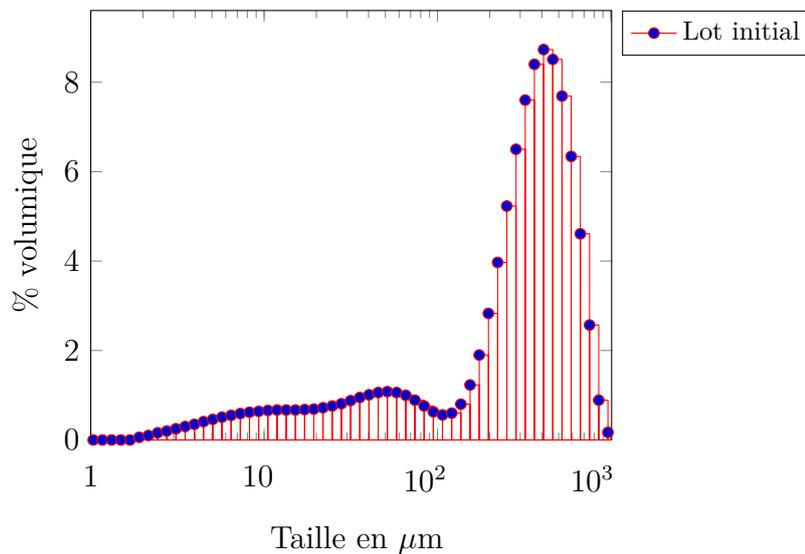


FIGURE 2.13 – Distribution de taille des particules issues du lot initial, broyé à une taille < 1 mm.

Après broyage, la poudre présente une distribution inhomogène et très peu monodisperse. La taille minimale de particule détectée par l'appareil est de l'ordre du μm et la taille maximale de l'ordre du mm. Ainsi, le broyage a permis d'avoir une large distribution polydispersée de particules de petite taille et il reste aussi quelques grosses particules.

L'impact important du premier cycle de gonflement sous hydrogène (phase d'activation) sur la distribution de taille est illustré sur la figure 2.14. La taille médiane des particules est divisée d'un facteur supérieur à dix après activation. La distribution étendue du lot initial, présentant des particules fines et grosses, est remplacée par une distribution quasi monodisperse, centrée autour d'une taille de particules

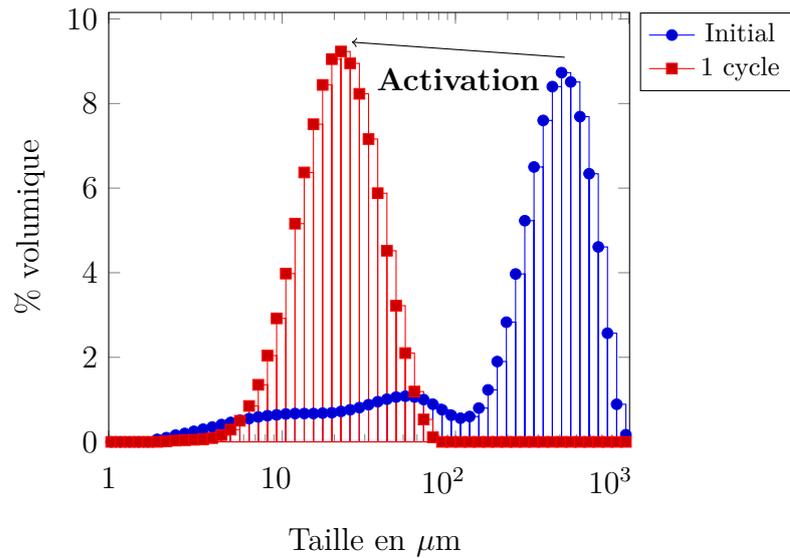


FIGURE 2.14 – Évolution de la granulométrie après une activation, correspondant au premier cycle.

de l'ordre de 20 μm . Nous avons fait attention, lors de prélèvement d'un échantillon dans le lot fourni, de bien prendre un échantillon le plus représentatif possible en taille de particules.

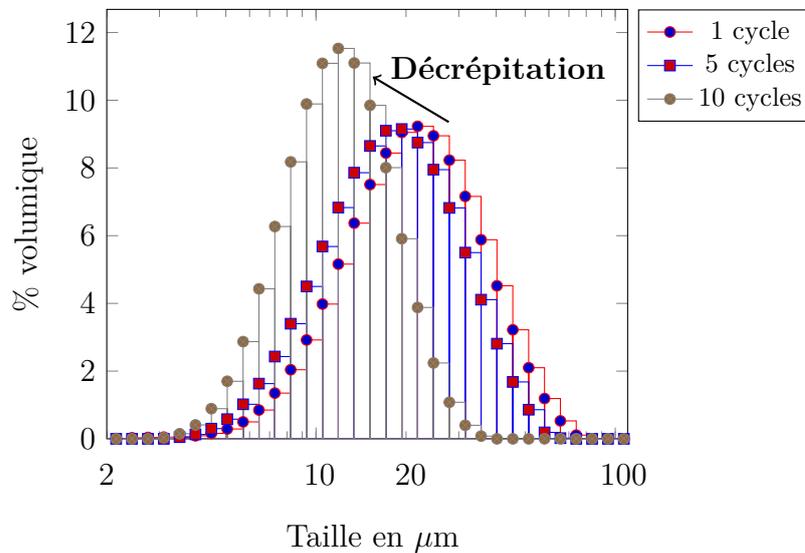


FIGURE 2.15 – Décrépiation et évolution de la granulométrie entre un, cinq et dix cycles.

Après la première phase d'activation, les cycles suivants continuent d'impacter la micro-structure. Sur la figure 2.15, l'évolution de granulométrie de poudre est repérable par le décalage vers les petites tailles du pic central. Ainsi, la poudre s'affine au cours des cycles. À l'issue de 10 cycles, la taille médiane des particules est de 12,4 μm pour une moyenne en volume de 13,4 μm .

Les granulométries effectuées sur les poudres en fin de campagne expérimentale

de plus de 100 cycles ont montré une distribution de taille supérieure à $10 \mu\text{m}$. Elles seront présentées dans le chapitre suivant en analyse d'échantillon après cyclage. Elles ne peuvent pas être comparées ici car les conditions de cyclage de l'hydrure sont différentes.

Le LmNiCoMnAl peut donc être utilisé comme un matériau modèle car la taille de particule est bien distribuée autour d'une taille caractéristique mesurée à $12 \mu\text{m}$ après une dizaine de cycles. De plus, le changement total de granulométrie et de structure des particules dès l'activation permet de s'affranchir des problèmes dus à l'élaboration initiale de l'échantillon. En effet, les contraintes de friction dues au type de remplissage et les hétérogénéités de taille de particules sont gommées dès l'activation par la rupture de tout l'édifice.

2.3.5 Morphologie des particules

Pour compléter la description des échantillons, une étude morphologique de particules a été réalisée. Une quantité connue de poudre est injectée dans un diffuseur. Le diffuseur parsème une vitre des particules de poudre, de telle sorte que les particules soient espacées et facilement isolables. Une caméra sur laquelle est montée une loupe parcourt la vitre éclairée et numérise les images en nuance de gris, de manière optique. Enfin, un algorithme fait une reconnaissance automatique de contours, délimite et analyse géométriquement les particules (Fig. 2.16).

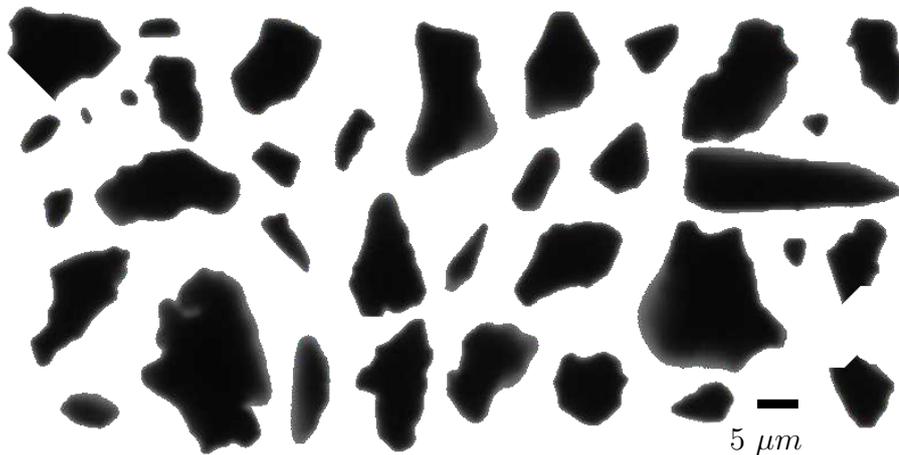


FIGURE 2.16 – Prises de vue de différentes particules après vingt cycles d'absorption/désorption, projetés sur une vitre pour obtenir des images 2D.

Comme il peut être vu sur la figure 2.16, la forme des particules est très anguleuse. Ils sont majoritairement allongés et présentent des cassures. L'approximation de particules circulaires utilisée dans la granulométrie laser est donc mise en défaut.

Grâce à la morphologie, la taille caractéristique des particules est obtenue via

le “diamètre de référence” (Fig. 2.17), défini par le diamètre d’un cercle de même surface que celle de la projection 2D.

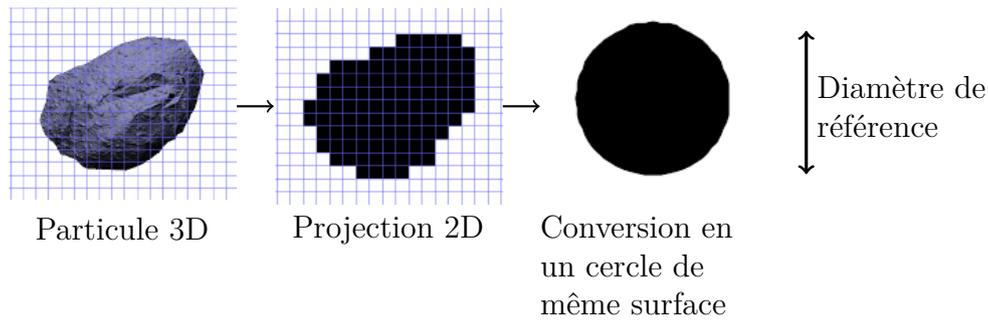


FIGURE 2.17 – Principe de l’étude de la morphologie de particules et obtention du diamètre de référence à partir de la particule 3D.

Ainsi, la distribution des diamètres équivalents peut être tracée pour obtenir la distribution de taille caractéristique des particules.

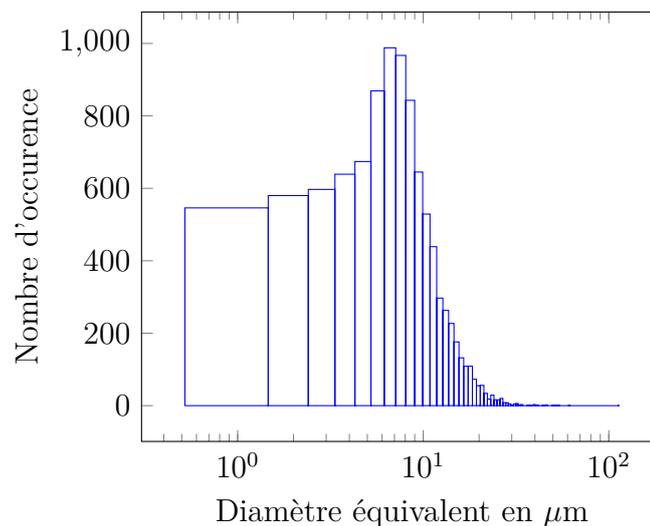


FIGURE 2.18 – Histogramme de distribution de tailles issue de l’étude morphologique d’un échantillon cyclé 20 fois.

La figure 2.18 indique que la taille la plus probable des particules est de 8 μm , soit proche de celle observée dans les mesures de granulométrie laser, bien que légèrement plus faible. La taille caractéristique des particules est de l’ordre de 10 μm .

Pour compléter ces mesures et évaluer la forme des particules, les échantillons issus de différentes expériences ont été observés au **M**icroscope **É**lectronique à **B**alayage (MEB). La figure 2.19 illustre les morphologies typiques de particules. En particulier, la forme anguleuse des particules est à nouveau confirmée. Les particules sont peu épaisses et présentent deux plans prépondérants parallèles. Cet aspect est probablement dû à un plan de clivage privilégié dans le matériau.

Sur la figure 2.19, on peut voir l’aspect très facetté et anguleux des particules.

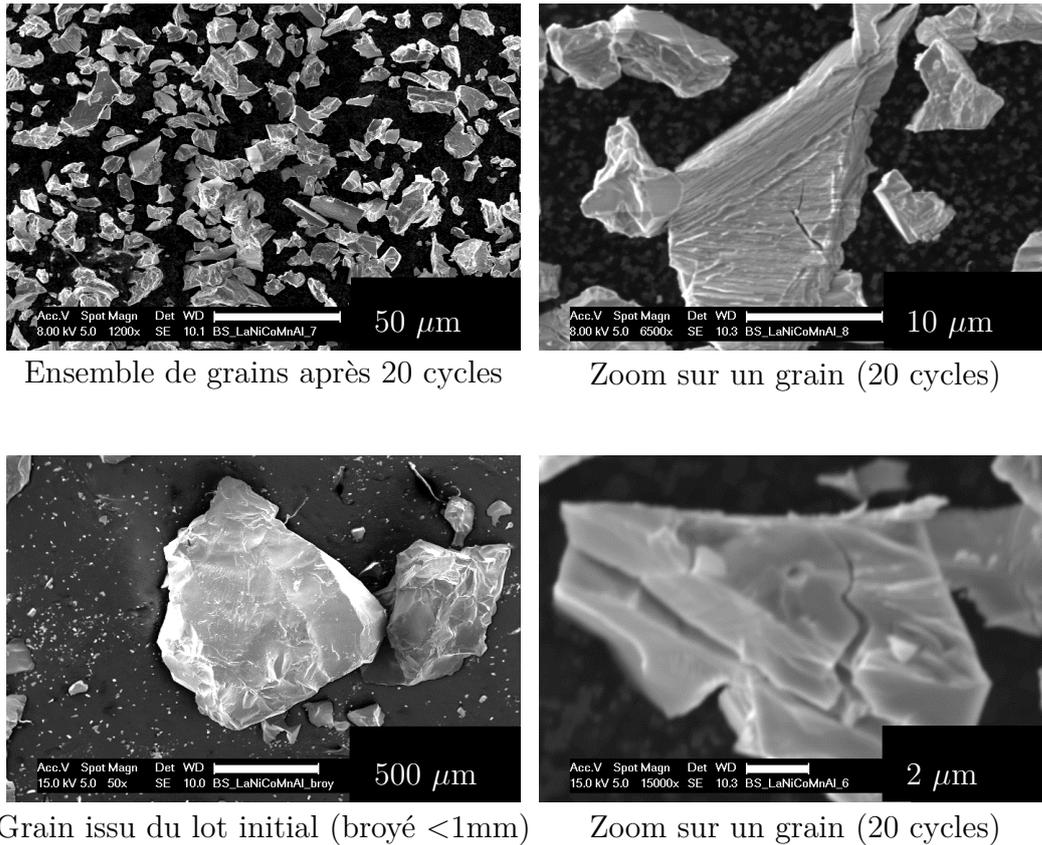


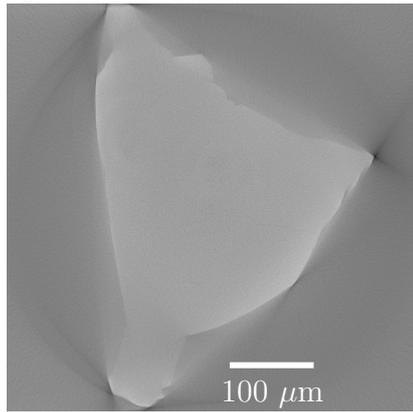
FIGURE 2.19 – Images MEB de différents échantillons avant et après cyclage.

2.3.6 Évolution de la structure interne des particules

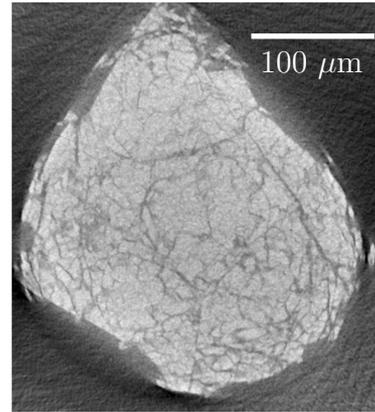
Deux échantillons ont été scannés dans un appareil de tomographie X situé au SIMAP. Le premier échantillon est pris dans le lot initial, après broyage et le second est issu d'un essai ayant subi 20 cycles. Tandis que la particule après activation n'exhibe pas de fissures, celui après 20 cycles est très clairement parcouru par de nombreuses fissures.

Des fissures apparaissent à l'intérieur de particule ayant absorbé et désorbé. L'aspect est similaire à celui d'une argile après dessiccation (Fig. 2.20). La taille caractéristique de la particule étudiée est de 0,3 mm. C'est donc un agglomérat. Ces images montrent que la décrépitation du matériau, en plus de diminuer la taille de particules (Fig : 2.15), fissure ceux-ci en profondeur. Pour pouvoir analyser les images, un post-traitement est nécessaire. Premièrement, un flou gaussien est appliqué à l'image pour diminuer les écarts de luminosité trop importants. La deuxième étape consiste à définir un seuil entre les niveaux de gris de la matière et des fissures.

Intéressons-nous à l'intérieur des particules dans une vue 3D. Sur la figure 2.22, différentes vues sont présentées. Deux vues d'ensemble, découpées par le choix du cliché, une vue en coupe et une vue présentant le réseau de fissures sont représentées.



a) Échantillon broyé



b) Échantillon après 20 cycles

FIGURE 2.20 – Tomographie de deux particules de LmNiCoMnAl . a) Particule initiale n'ayant jamais absorbé d'hydrogène, b) particule après vingt cycles d'absorption/désorption.

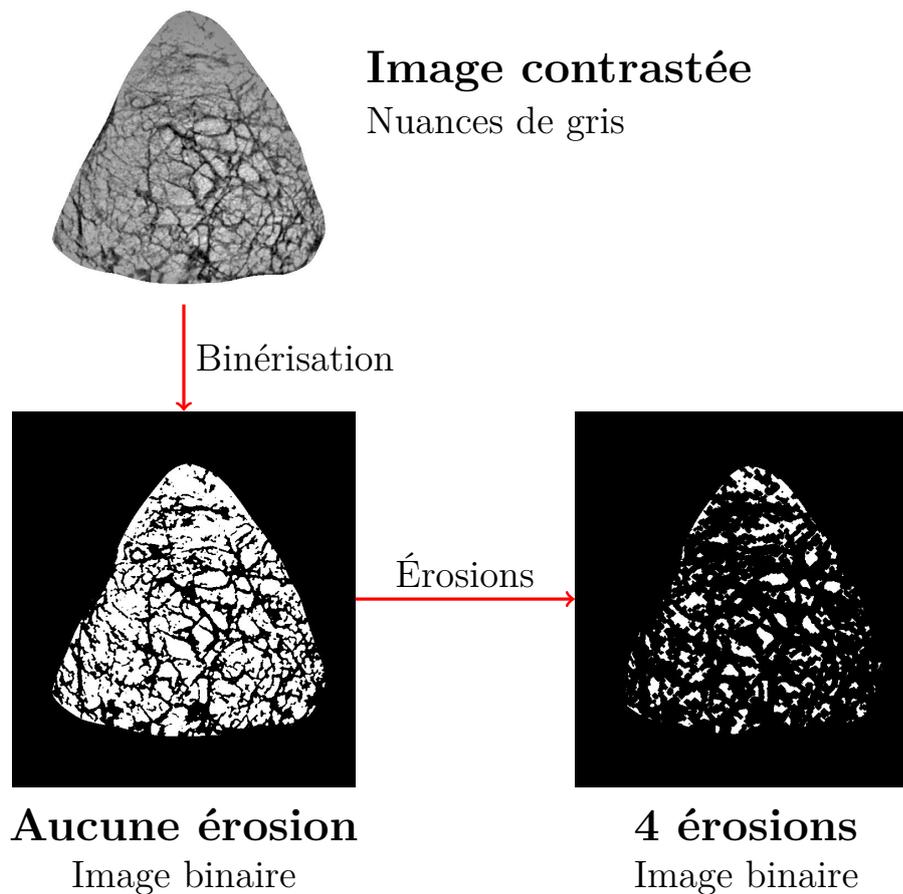


FIGURE 2.21 – Étapes pour obtenir une granulométrie numérique des éléments à l'intérieur de la particule métallique. Ces étapes, représentées ici sur un seul des clichés, sont appliquées à un empilement de 250 images représentant la part du volume traité.

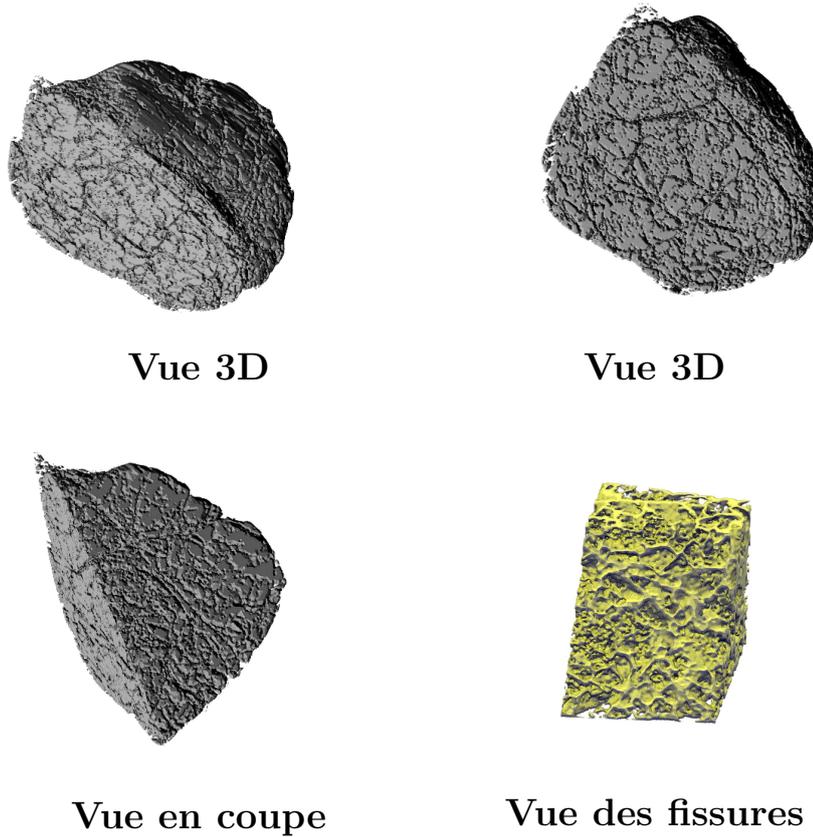


FIGURE 2.22 – Différentes vues avec coupe et visualisation des fissures de l'échantillon cyclé 20 fois.

Ces dernières sont obtenues après traitement de l'image et reconstruction 3D sous ImageJ et volume viewer. Ces images 3D sont obtenues après binarisation des images (Fig. 2.21). Ces clichés indiquent que la structure complète est très morcelée et présente un réseau de fissures dense dans tout le volume.

Utilisons la méthode développée par V.Boulos et al. [Boulos, Fristot, Houzet, Salvo, et Lhuissier (2012)] pour obtenir la taille caractéristique des constituants de la particule étudiée. Pour ce faire, on mesure le nombre de voxels⁴ $N_{\text{voxels}}(n)$ présents après n érosions volumiques suivies de n dilatations volumiques. Tout volume de taille inférieure à n^3 voxels sera détruit par les n érosions. Ils ne seront donc pas comptabilisés au rang n . Le pourcentage volumique de particules de volume n voxels est donc obtenu par :

$$\%_{\text{volumique}}^n = \frac{(N_{\text{voxels}}(n) - N_{\text{voxels}}(n+1)) \times n^3}{\sum_i N_{\text{voxels}}(i) i^3} \quad (2.9)$$

Cette méthode nécessite que les particules à étudier soient suffisamment séparés pour pouvoir les compter. Cette séparation est obtenue par des érosions des images

4. Un voxel correspond à un pixel en trois dimension

initiales. La taille caractéristique d'une particule est de $n \times 0,5 \mu\text{m}$

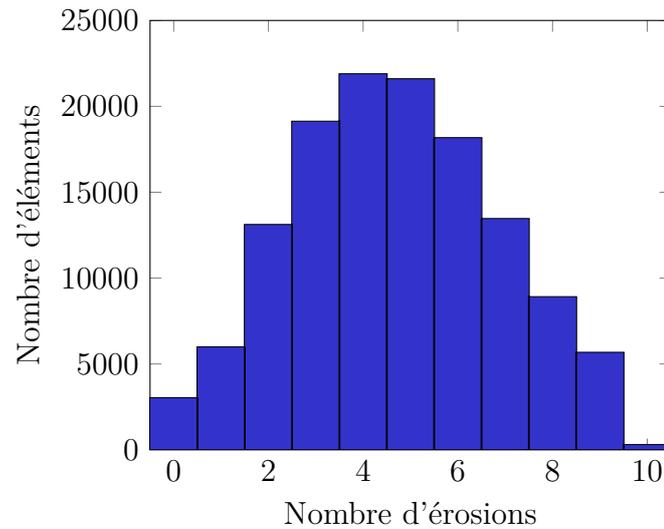


FIGURE 2.23 – Nombre d'éléments volumiques découpés pour obtenir la granulométrie en fonction du nombre d'érosions appliquée à l'image.

Il apparaît que l'utilisation de 4 érosions préalables donne le plus d'information. Les particules d'une taille inférieure à 512 voxels, soit $64 \mu\text{m}^3$ ne seront pas pris en compte. Dans notre analyse d'image et granulométrie, il faudra de plus rajouter ces 4 érosions initiales à la taille globale.

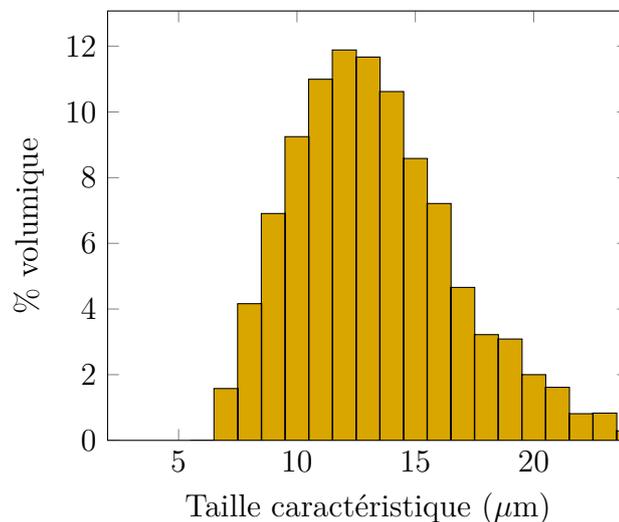


FIGURE 2.24 – $\%_{\text{volumique}}$ des particules constituant un agrégat après 20 cycles en fonction de la taille caractéristique de chacun. La taille caractéristique de l'agrégat est de $0,001 \text{ mm}^3$, soit d'une longueur caractéristique de $100 \mu\text{m}$.

La taille caractéristique des particules potentiellement détachées de celle-ci est de $12 \mu\text{m}$, (Fig. 2.24). Cette taille est comparable aux particules fines mesurées dans le granulomètre laser (Fig. 2.15) et aux mesures tirées des clichés de la morphologies de

particules (Fig. 2.18). La particule observée en tomographie X est vraisemblablement un agrégat n'ayant pas encore décrépité ou un agglomérat créé après la procédure de désactivation de l'expérience Bhycycle dont il a été tiré (voir chapitre 4). Cette vision 3D nous a permis de confirmer que :

- l'absorption d'hydrogène agit en volume sur le matériau, le fissurant en profondeur ;
- la taille caractéristique des particules dans l'échantillon est proche de $10 \mu\text{m}$;
- le matériau initial n'est pas fissuré.

2.3.7 Compression oedométrique

Des tests de compression en condition oedométriques ont été effectués sur le matériau décrépité après 20 cycles d'absorption/désorption. Le matériau est placé dans une matrice rigide, comme illustré sur la figure 2.25 b). Un effort mesuré est appliqué à un piston mobile qui permet de comprimer la poudre.

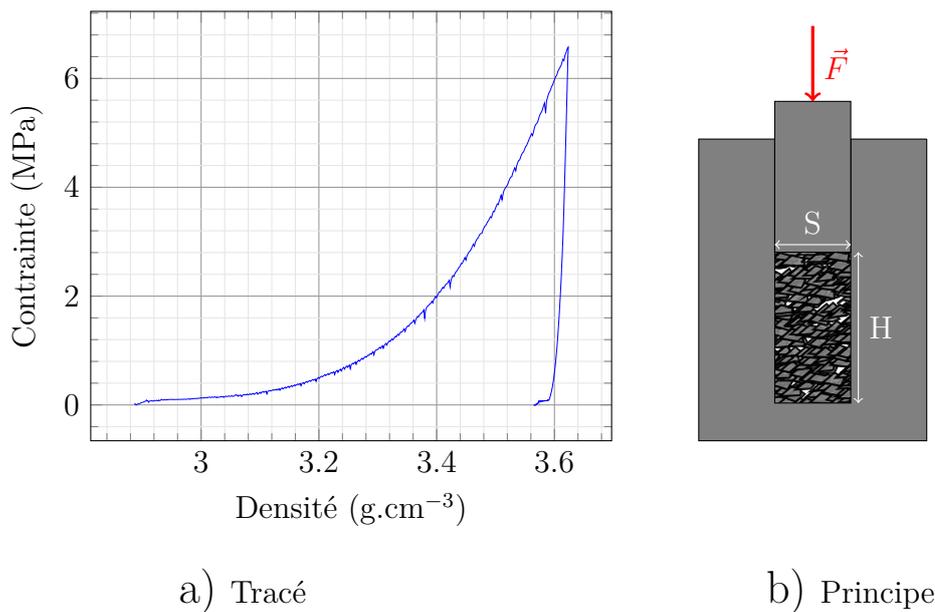


FIGURE 2.25 – a) Mesure des contraintes axiales appliquées à un échantillon après 20 absorptions/désorbptions ; b) principe de mesure de compression en matrice.

Sur la figure 2.25 a), les résultats de la compression en matrice sont tracés. Cette caractéristique donne la réponse du matériau à une sollicitation extérieure. Les grandeurs mesurées sont la densité et la contrainte, respectivement données par la masse introduite sur le volume délimité entre la matrice et le piston (SH) et la force appliquée par la machine d'essai sur le piston divisée par la surface de ce dernier (F/S).

2.3.8 Bilan du choix de matériau

Le matériau choisi, LmNiCoMnAl , répond aux critères fixés pour être utilisé comme matériau modèle. La taille de particule est proche de 10 μm . Il est monodisperse, caractérisé en taille et chimiquement. Ses propriétés de sorption sont caractérisées par les courbes PCT. Sa structure particulaire a été analysée en termes de granulométrie, et de morphologie. Il a été mis en évidence la présence d'agrégats, constitués de particules de même taille que les particules simplement détachées, grâce en particulier à une technique de tomographie.

Le LmNiCoMnAl peut être employé dans les bancs d'essais Bhycycle et Comedhy décrits dans les chapitres suivants.

Chapitre 3

Étude expérimentale de la respiration sous contrainte imposée

Ce chapitre traite de l'étude expérimentale d'un échantillon de LmNiCoMnAl sous contrainte axiale constante. Le banc COMEDHY, utilisé pour ces essais, est décrit dans un premier temps. Il a été monté en 2008 et a permis d'étudier différents matériaux. Le banc COMEDHY a été utilisé dans les travaux de B. Charlas [Charlas (2013)], dont les résultats sur un hydrure métallique de type TiVCr sont présentés au chapitre 1. Il permet de mesurer l'évolution du volume macroscopique du lit de particules au cours du cyclage. Cette évolution se fait dans une situation contrainte : le confinement de la poudre est assuré par un piston sur lequel s'applique une force exercée par un ressort. Le design présenté dans ces travaux consiste en une évolution de celui présent dans la thèse de B. Charlas. Dans une seconde partie, les évolutions de densité obtenues pendant le cyclage de LmNiCoMnAl sont présentées. Ce chapitre se clôt sur une discussion des résultats et leur comparaison avec ceux obtenus pour d'autres matériaux dans les mêmes conditions expérimentales ou d'autres mesures issues de la littérature.

Sommaire

3.1	Présentation du banc	113
3.1.1	Instrumentation du banc	114
3.1.2	Paramètres expérimentaux	115
3.1.3	Discussion des sources erreurs	116
3.2	Résultats expérimentaux	117
3.2.1	Matrice d'essais	117
3.2.2	Analyse d'un essai	118
3.2.3	Reproductibilité	120
3.2.4	Effet de la contrainte imposée	121
3.2.5	Évolution jusqu'à stabilisation	123
3.3	Discussion	125
3.3.1	Conclusion	129

3.1 Présentation du banc

Le banc est constitué d'une structure rigide résistant à une pression de 200 bars à 200°C à l'intérieur de laquelle est placée une cellule instrumentée. Cette dernière est représentative d'une cellule d'un réservoir d'hydrure, tel que celui représenté dans les techniques de l'ingénieur [Lefebvre-Joud et al. (2010)].

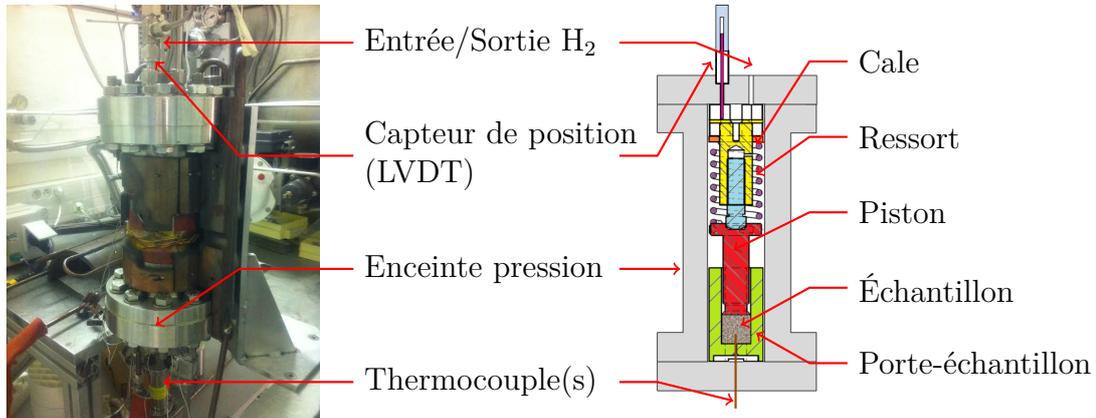


FIGURE 3.1 – a) photographie du banc d'essai “Comedhy”, monté dans son installation ; b) schéma de principe annoté du module de test.

Les différentes pièces internes au banc, schématisées sur la figure 3.1, sont :

- le porte-échantillon, correspondant à une matrice métallique d'un diamètre interne de 25 mm pour une hauteur disponible de 65 mm. Le fond est percé pour laisser passer un thermocouple dans le but de mesurer la température de l'échantillon ;
- le piston, d'une hauteur de 78 mm. La zone de contact avec la poudre est biseautée pour éviter aux particules de se bloquer entre le piston et les parois du porte-échantillon ;
- un guide pour le ressort, avec une hauteur réglable grâce à un système de vis ;
- le ressort, appliquant une force sur le piston et le couvercle.

Ce montage interne est placé dans une cellule cylindrique aux parois rigides d'épaisseur 20 mm et de diamètre 46 mm. Un filtre de maille 0,5 μm est placé sur le tuyau d'entrée/sortie de gaz, en aval des vannes d'entrée et des débitmètres de masse, pour éviter que des particules d'hydrure ne polluent le système de distribution des gaz.

Au cours de la thèse, le banc a été modifié pour réaliser des mesures conjointes avec Andrès Galvis [Galvis A.R et al. (2017)], présentées en figure 1.26 dans le chapitre 1. Ces résultats sont comparés à ceux qui sont obtenus sur le LmNiCoMnAl dans la partie consacrée à la discussion 3.3.

3.1.1 Instrumentation du banc

Les instruments de mesure de la cellule permettent de connaître la hauteur du lit de poudre, la température de l'hydrure, la température du banc et la pression de gaz dans l'enceinte. En amont du montage, des débitmètres de masse mesurent la quantité d'hydrogène introduite dans l'enceinte. En couplant la mesure de pression dans l'enceinte, la calibration des volumes et la quantité d'hydrogène introduite dans le montage, la quantité d'hydrogène stockée dans l'échantillon peut être connue.

Une régulation de température est possible grâce à une résistance chauffante branchée à un contrôleur PID (Proportional Integrator Derivator). La température à l'intérieur de l'enceinte peut ainsi être contrôlée selon la plage d'utilisation de l'hydrure. Dans le cas du LmNiCoMnAl , la température moyenne est fixée à 80°C pour assurer une désorption à 1 bar et une accélération de la réaction. Cette régulation permet de gérer le caractère exothermique de l'hydruration et endothermique de la déshydruration et de stabiliser la fin des cycles. Les mesures de température sont prises à différentes positions du banc. La température de régulation de la résistance chauffante est vérifiée par une mesure de température supplémentaire à l'intérieur du matelas isolant. La température de l'hydrure est mesurée par thermocouple introduit par un raccord étanche dans le fond de la cellule porte-échantillon, comme illustré sur le schéma de la figure 3.1. Le banc Comedhy permet de faire des mesures de température à différentes hauteurs.

Le banc est piloté par un automate programmable. Le choix des cycles est fixé selon le matériau et la plage d'utilisation. Pour le LmNiCoMnAl à 80°C , il s'agit d' :

- une montée en pression jusqu'à 30 bars à un débit de 60 NL/h ;
- une attente pendant 1 heure avec alimentation de gaz ouverte pour conserver la pression de gaz à 30 bars ;
- une descente en pression jusqu'à 1 bar à un débit de 60 NL/h ;
- une attente de 2 heures, vannes ouvertes vers l'extérieur, pour conserver cette pression de désorption légèrement supérieure à 1 bar. Cette pression de désorption est choisie pour éviter l'entrée d'impureté dans le système.

La durée totale d'un cycle est donc d'environ 4 heures. Comme une campagne expérimentale nécessite plus de 100 cycles, un essai COMEDHY représente vingt jours de cyclage. Selon les besoins de l'expérience, que ce soit pour estimer la reproductibilité ou pour obtenir une tendance lors d'un premier essai, le nombre de cycles est ajustable. La matrice expérimentale est présentée dans la partie consacrée aux résultats 3.2.

Les débits sont pilotés par une vanne de régulation en entrée. Ils sont fixés à 60 NL/h pour toutes les expériences (le débitmètre utilisé a une gamme de 0-60

NL/h). Ce choix d'un flux d'hydrogène constant et mesurable permet d'estimer la quantité d'hydrogène dans le montage à chaque instant. En combinant les conditions de température et de pression de l'enceinte avec le volume de l'enceinte, cette donnée permet de connaître la quantité d'hydrogène absorbée dans le matériau.

Théoriquement, il est possible de connaître la composition exacte du matériau à chaque instant de l'expérience grâce à ce jeu de données. En pratique, le matériau est supposé être dans un état totalement absorbé à la fin de la phase d'absorption et en phase α à la fin de la phase de désorption.

3.1.2 Paramètres expérimentaux

Le banc COMEDHY permet d'évaluer l'influence de quatre paramètres :

- la quantité d'hydrure introduite en changeant la masse introduite (m);
- la composition chimique de l'hydrure introduit. Pour ces essais, le LmNiCoMnAl a été utilisé, mais d'autres matériaux sont comparés dans des conditions similaires;
- les taux d'hydruration à chaque cycle, pilotés par le couple pression température dans l'enceinte;
- la force du ressort qui contrôle la contrainte axiale.

Ici, on s'intéressera principalement à l'influence de la contrainte axiale. Pour comprendre l'influence de la contrainte axiale sur le comportement de l'hydrure au cours de sa respiration, la masse introduite, la composition et les conditions de cycles ont été fixées pour que seule la contrainte axiale varie. Ainsi, les effets des différents paramètres sur le comportement peuvent être découplés car l'essai est réalisé dans un environnement maîtrisé et reproductible.

Les ressorts utilisés permettent d'appliquer trois contraintes axiales différentes à l'échantillon, de valeur moyenne proche de 10 kPa, 100 kPa et 1 MPa. Ces contraintes sont directement liées à la hauteur de l'échantillon et sont donc fixées par les conditions d'essai.

À 80°C, la pression d'équilibre moyenne est :

$$P_{\text{eq}} = P_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) = \exp\left(\frac{-32000}{8,31 * (273,15 + 80)} + \frac{109,7}{8,31}\right) \approx 13 \text{ bar} \quad (3.1)$$

Comme $P_{\text{eq}} = 13$ bars et que la pente du plateau d'équilibre observée sur la figure 2.9 n'est pas trop importante, la désorption est bien totale pour une pression de 1 bar. L'absorption quant à elle est également totale avec un écart de 8 bars avec la pression d'équilibre. La réaction est rapide car l'écart à l'équilibre est grand. En conservant une légère surpression dans l'expérience, les risques de contamination

chimique de l'hydrure sont diminués. Le seul moyen pour les polluants d'atteindre l'hydrure consiste à rétro-diffuser à travers les clapets anti-retours et les éventuelles micro-fuites. Comme le matériau a gardé la même capacité réversible d'absorption-désorption, nous supposons qu'il n'a pas été pollué.

3.1.3 Discussion des sources erreurs

Les appareils de mesure de ce banc expérimental sont calibrés et vérifiés tous les ans. Les appareils suivants possèdent une erreur inférieure au % : le capteur LVDT, le capteur de pression et le thermocouple.

Des erreurs plus conséquentes sont détectables dans les mesures de masse d'hydrure dans le porte-échantillon, de la concentration en hydrogène dans l'hydrure et des débitmètres massiques à fil chaud qui ne travaillent pas en régime stationnaire au cours du chargement, ce qui induit une erreur de mesure.

Un changement de pression, même graduel, peut entraîner les particules fines vers le filtre de l'évent. Cette masse ainsi enlevée sort du porte-échantillon et ne doit pas être comptabilisée : la masse d'hydrure évolue donc au cours du temps. Cette variation est négligée dans nos essais. En effet, seule une quantité de poudre d'une masse évaluée comme inférieure à 5% de la masse totale peut être retrouvée dans l'enceinte au cours du nettoyage. Aucune correction n'a pu être apportée pour cette variation, faute de moyen précis pour mesurer le moment où cette masse quitte le porte échantillon. La pesée post-mortem de l'hydrure résultant n'est précise qu'à 5%. En effet, le matériau peut parfois coller aux parois ou s'échapper pendant la phase de démontage. De plus, avant le démontage, l'hydrure est désactivé à l'air par balayage. Cette phase, très exothermique, peut aussi entraîner une partie de l'hydrure en dehors du porte-échantillon. La pesée en fin d'expérience ne comptabilise donc pas toute la masse présente au cours des cycles.

Les débitmètres présentent une hystérèse rendant la mesure exacte d'hydrogène à l'intérieur de l'hydrure incertaine selon cette méthode. Pour y remédier, la quantité d'hydrogène est mesurée à partir des courbes PCT et des conditions P et T à l'équilibre.

La contrainte axiale réelle est directement reliée à l'allongement du ressort. Celui-ci est bien connu en cas de fonctionnement normal et mesuré par le biais du capteur LVDT avec une erreur de l'ordre de 1%. Cependant, il est arrivé que le ressort se bloque à l'intérieur du dispositif, pour les essais utilisant un ressort très rigide. La contrainte axiale, donnée par l'allongement du ressort est sans doute un peu différente de la contrainte appliquée à cause des frottements à l'intérieur du dispositif. Nous avons négligé ces frottements. Il existe un autre cas limite, lorsque l'ensemble

piston et guide pour le ressort arrive en butée sur le couvercle. Dans ce cas, les mesures de contrainte sont faussées. Elles augmentent très rapidement mais leur mesure est bloquée.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Matrice d'essais

Les essais Comedhy permettent d'observer l'influence des contraintes axiales sur le réarrangement dans le lit de particules au cours de cycles de respiration de l'hydrogène. Initialement, le matériau introduit est sous forme broyée d'une taille inférieure à 1 mm. Les premiers cycles sous hydrogène contribuent à activer le matériau. Trois ressorts différents permettent de choisir la contrainte imposée à l'échantillon. Pour chaque ressort, deux essais ont été réalisés.

Essai	Masse (g)	Nombre de cycles	Raideur (N.mm ⁻¹)	Volume initial V (cm ³)	Température (°C)
hard1	56,98	141	20,7	12,5	80
hard2	56,95	123	20,7	12,3	80
med1	55,10	118	1,96	12,3	90
med2	56,05	90	1,96	12,3	90
soft1	56,03	102	0,28	12,3	80
soft0	35,20	350	0,28	7,4	80

TABLE 3.1 – Paramètre des différents essais dans le banc Comedhy.

Chaque essai (Tab. 3.1) est représenté par un nom d'essai correspondant à la rigidité du ressort :

- hard pour le ressort le plus rigide $K_{\text{hard}} = 20,7 \text{ N.mm}^{-1}$;
- med pour le ressort de raideur moyenne $K_{\text{med}} = 1,96 \text{ N.mm}^{-1}$;
- soft pour le ressort le plus souple $K_{\text{soft}} = 0,28 \text{ N.mm}^{-1}$.

À ce nom est accolé un numéro, 1 ou 2 pour les essais dans lesquels la masse introduite est proche et 0 pour le cyclage long avec une masse introduite plus faible. Pour permettre une comparaison entre les essais, les conditions thermodynamiques des cycles sont proches pour tous : ils sont isothermes, la phase d'absorption dure deux heures, à 30 bars et suivie d'une phase de désorption d'une heure à 1 bar.

La température est mesurée au coeur de l'échantillon. Les compositions à 30 bars et 1 bar sont très proches pour des températures de 80 ou de 90 °C. Ainsi, la pression d'équilibre varie de 9,1 à 12,3 bars sur cette plage de température. Le contenu en hydrogène dans le matériau est donc très proche pour les pressions de travail dans les deux cas. Le choix d'une température élevée est motivé par l'accélération des

cinétiques de réaction avec la température (voir figure 2.1.4) et l'augmentation de la pression de désorption pour ne pas forcer un pompage au vide de l'échantillon.

Les essais sont répétés, avec des conditions initiales et de cyclage analogues, pour vérifier la reproductibilité des résultats. Les indices 1 et 2 correspondent à l'ordre chronologique d'essais analogues. Pour le ressort souple, l'essai 1 a vu le piston entrer en contact avec le couvercle de l'expérience. Par conséquent, il n'est pas valable sur toute sa durée. La reproductibilité exacte de cet essai n'a donc pas été testée. En revanche, un autre essai avec le ressort souple, pour lequel l'expansion est la plus importante, a été conduit avec un remplissage à 60% de l'essai précédent, pour observer la limite d'expansion possible.

L'étape d'activation est intégrée au cyclage. Ainsi, les premiers cycles permettent d'activer et de décrépiter le matériau.

3.2.2 Analyse d'un essai

Les grandeurs mesurées au cours d'un essai sont l'écart entre le piston supérieur et le couvercle du réservoir, mesuré par la tige du capteur LVDT, la pression à l'intérieur de l'enceinte, le débit d'hydrogène introduit ou extrait dans l'enceinte de test et la température au coeur de l'échantillon. À ces grandeurs s'ajoutent les grandeurs mesurées avant l'essai : la masse introduite, la hauteur initiale de l'échantillon, les courbes PCT du matériau et la raideur du ressort utilisé.

A partir de ces deux jeux de données, on calcule les différentes grandeurs. Le volume du lit de particules est directement tiré des mesures LVDT et de la hauteur initiale de l'échantillon. La densité du lit de particules est obtenue en divisant la masse introduite sur le volume. La contrainte axiale subie est calculée à partir de la longueur du ressort, et donc de la mesure LVDT. La composition en hydrogène du matériau est obtenue à partir des courbes PCT et des mesures de température et pression.

Pour expliciter la méthode de dépouillement des mesures, prenons le cas de l'essai med2. Cet essai n'a pas connu d'accident pendant toute sa durée. Ses conditions initiales sont :

- masse introduite = 56,05 g ;
- température de cyclage = 90 °C ;
- ressort moyen $K_{\text{med}} = 1,96 \text{ N.mm}^{-3}$;
- volume initial = 12,3 cm³ ;
- densité initiale = 4,56 g.cm⁻³ ;
- contrainte axiale initiale = 96,8 kPa ;

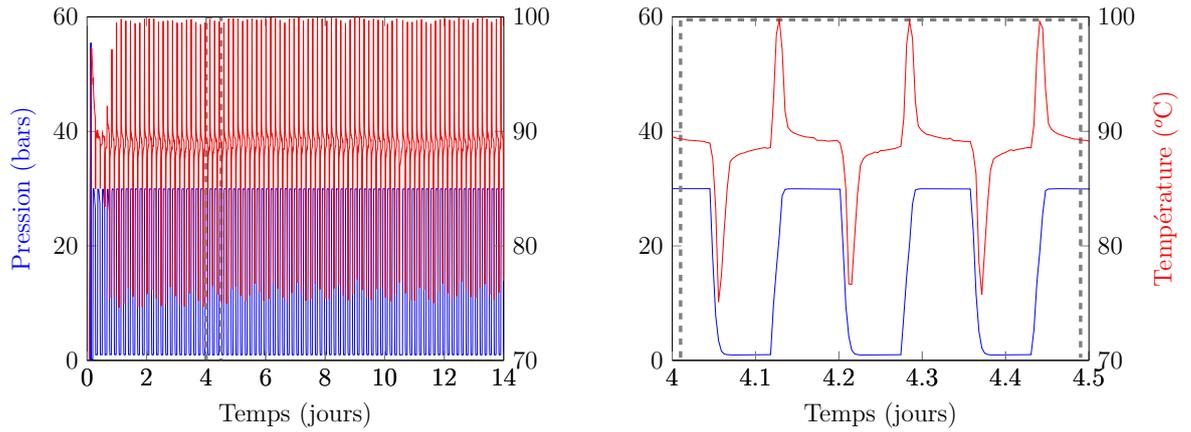


FIGURE 3.2 – Cycles en pression et température pour l'essai med2 qui comprend 90 cycles ; a) visualisation de l'essai complet, b) zoom sur trois cycles.

Le cyclage monotherme est tracé en figure 3.2. Les caractères exothermique de l'absorption et endothermique de la désorption sont repérés par les pics croissants ou décroissants de la température qui caractérisent nettement les réactions. Après un pic, la température revient assez vite proche de 89°C , signe d'un retour à l'équilibre.

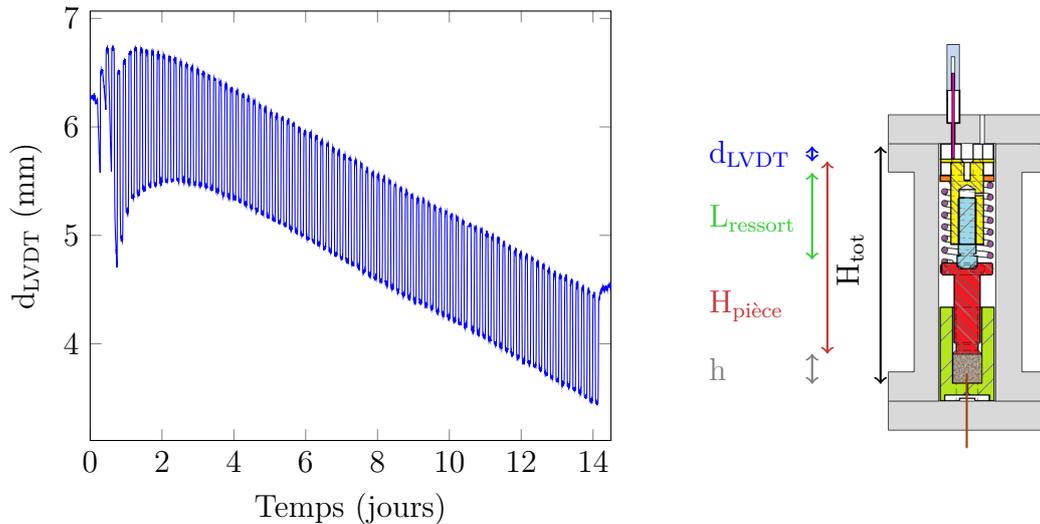


FIGURE 3.3 – Mesure brute : Mesure de profondeur (LVDT) au cours du temps pour l'essai med2.

Sur la figure 3.3, l'évolution de la cote mesurée par le capteur LVDT d_{LVDT} est représentée. Cette mesure brute nécessite un post-traitement pour en tirer la hauteur du lit de particules, qui permet d'obtenir le volume de l'échantillon et la longueur du ressort dont l'on peut déduire la contrainte axiale subie par l'échantillon. L'écart à la position initiale est donnée par $d(t) = d_{\text{LVDT}}(t) - d_{\text{LVDT}}(t = 0)$. Le volume du lit de particules et la contrainte axiale exercée par le ressort sont obtenues à partir

de :

$$V = S \times (h_{\text{init}} - d) \qquad \sigma_{zz} = -\frac{K(L_{\text{ressort}} - L_0)}{S} \quad (3.2)$$

avec L_{ressort} la longueur du ressort, L_0 la longueur à vide du ressort, S la surface du porte-échantillon et K la raideur du ressort, ici $K = K_{\text{med}}$ (Tableau 3.1).

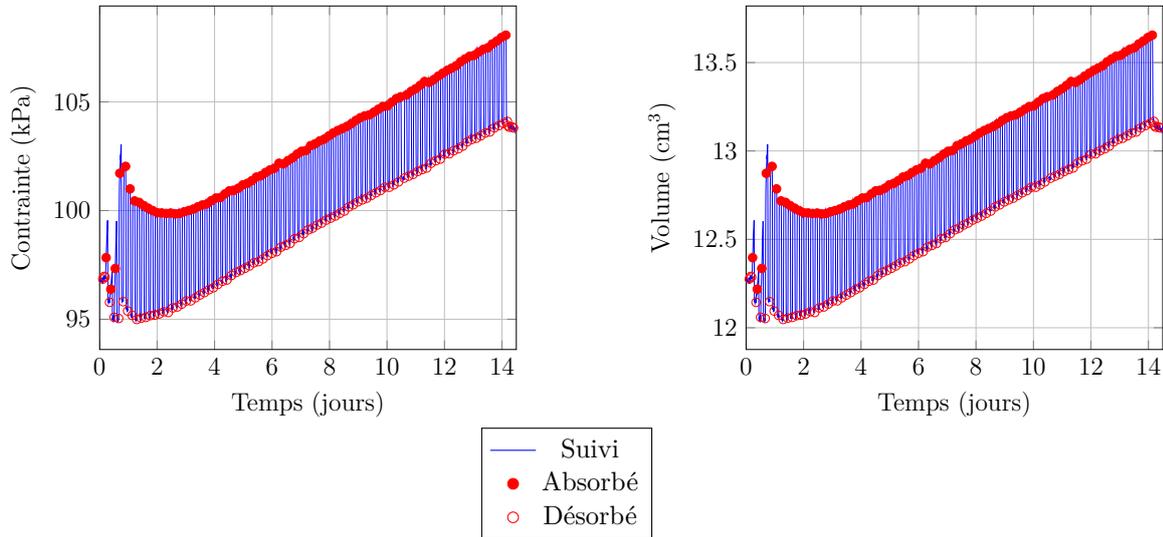


FIGURE 3.4 – Évolution de la contrainte axiale et du volume en fonction du temps pour l'essai med2.

La contrainte imposée est de 100 kPa en moyenne (figure 3.4). La variation de contrainte entre chaque phase du cycle est inférieure à 5%. Le volume de l'échantillon suit la même évolution que la contrainte puisque le ressort est dans sa gamme linéaire d'allongement (Eq. (3.2)).

3.2.3 Reproductibilité

Pour tester la reproductibilité, les essais utilisant la même raideur de ressort ont été doublés (indices 1 et 2 du tableau 3.1).

La figure 3.5 montre l'évolution du volume pour les essais med1 et med2. Ces courbes montrent qu'un décalage apparaît très vite entre les deux volumes, de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^3$. Ceci se fait lors des premiers cycles, puis les deux courbes montrent la même évolution. Le taux d'accroissement du volume est similaire entre les deux essais ($0,08 \text{ cm}^3/\text{jour}$ pour med1, $0,088 \text{ cm}^3/\text{jour}$ pour med2) et le volume atteint dans les deux essais est proche. Au cours des cycles, les deux échantillons suivent une évolution très proche. Ainsi, même si les expériences COMEDHY présentent une dispersion inévitable et difficile à caractériser de manière précise (deux essais seulement), nous considérons qu'elles sont représentatives.

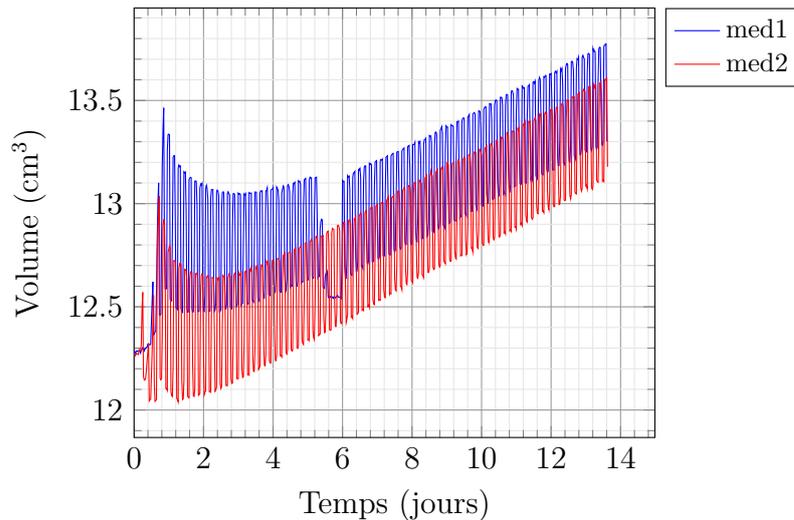


FIGURE 3.5 – Test de reproductibilité d’un essai à contrainte moyenne med1 et med2.

En conclusion, il semble que la manière dont les premiers cycles se font, période pendant laquelle le plus gros de la décrépitation se fait, donne au matériau un arrangement volumique assez variable, mais ensuite les variations sont identiques. Ceci peut aussi être remarqué sur les courbes figure 3.10.

3.2.4 Effet de la contrainte imposée

Nous analysons trois essais pour lesquels les contraintes appliquées sont de 16, 100 et 920 kPa. La comparaison est effectuée entre les cycles 10 et 40. Les dix premiers cycles de mise en place et d’activation de la poudre sont écartés, bien que tracés pour en voir l’évolution.

La figure 3.6 indique que le taux d’augmentation du volume par cycle croît avec la contrainte appliquée. La donnée brute du volume mesurée peut être affinée en considérant la densité en normalisant le volume par la masse.

La figure 3.7 montre l’évolution de la densité entre les cycles 40 et 75. Étudier à partir du 40^{ième} cycle permet de s’affranchir de la décrépitation. La densité évolue de manière affine décroissante au cours des cycles pour tous les essais, ce qui permet d’utiliser la pente des droites obtenues comme grandeur caractéristique de l’essai.

Sur la figure 3.8 sont tracées les densités atteintes au quarantième cycle en fonction de la contrainte appliquée. Le tableau 3.2 liste les pentes des droites de la figure 3.7.

La pente qui caractérise l’évolution de la densité au cours des cycles pour une contrainte appliquée donnée est un critère intensif et reproductible. Elle est plus intéressante à utiliser que la simple densité. En effet deux essais similaires peuvent présenter un écart significatif pour les densités des échantillons tandis que les pentes

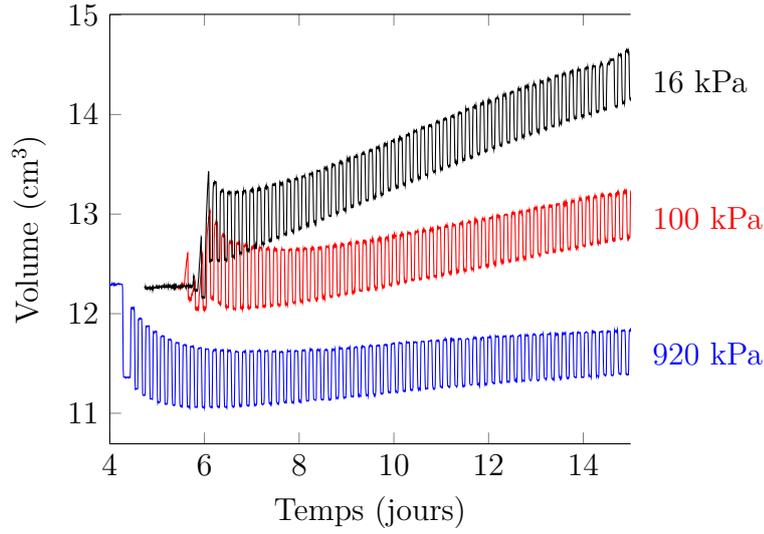


FIGURE 3.6 – Évolution du volume du lit de particules en fonction du temps pour différentes contraintes axiales moyennes appliquées.

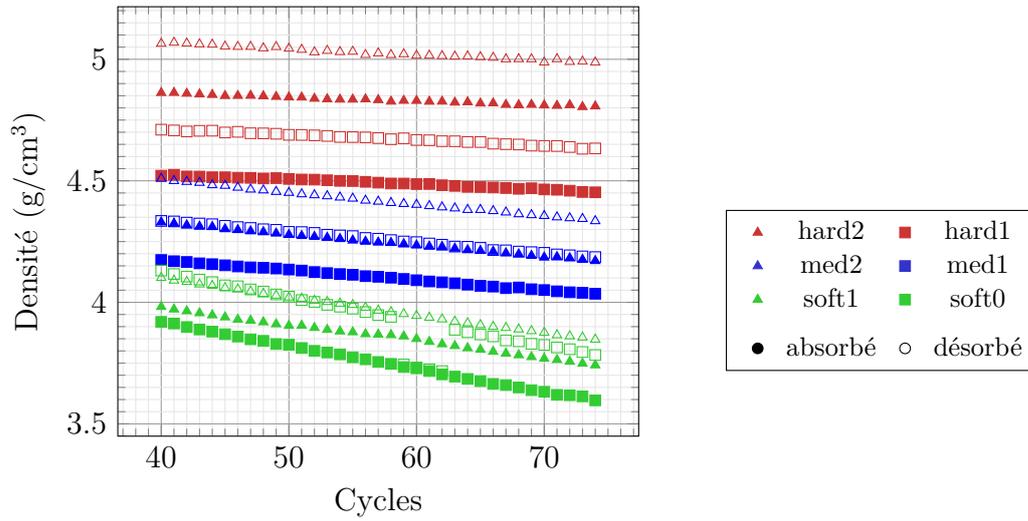


FIGURE 3.7 – Expansion du lit de particules à l'état absorbé entre les cycles 40 à 55 selon différentes contraintes.

Essai	Contrainte axiale moyenne (kPa)	Taux d'évolution de densité absorbée ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{cycle}^{-1}$)	Taux d'évolution de densité désorbée ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{cycle}^{-1}$)	Écart en densité abs-des($\text{g}/\text{cm}^{-3}\cdot\text{cycle}^{-1}$)
hard1	849	$-2,05 \pm 0,2$	$-2,27 \pm 0,2$	0,18
hard2	771	$-1,65 \pm 0,1$	$-2,38 \pm 0,2$	0,19
med1	106	$-4,14 \pm 0,4$	$-4,53 \pm 0,5$	0,16
med2	104	$-4,58 \pm 0,4$	$-4,96 \pm 0,5$	0,17
soft1	18,6	$-6,85 \pm 0,6$	$-7,47 \pm 0,7$	0,11
soft0	12,6	$-9,53 \pm 0,9$	$-10,1 \pm 1,0$	0,20

TABLE 3.2 – Taux de densification obtenus entre les cycles 40 et 75 pour différentes contraintes axiales appliquées.

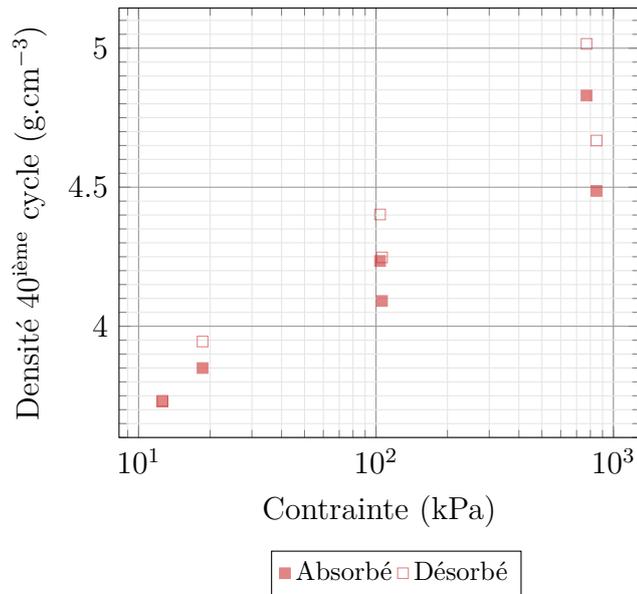


FIGURE 3.8 – Densité à l'état absorbé et désorbé pour différents niveaux de contraintes, au 40^{ème} cycle.

sont semblables.

La figure 3.9 regroupe des taux de densification ou d'expansion pour les différents essais. On remarque que le taux d'expansion diminue quand les contraintes croissent. Pour les essais à même hauteur de poudre, la relation entre le taux d'expansion et le logarithme des contraintes axiales est linéaire. Quand la hauteur de poudre initiale est divisée par deux (cas soft0), le taux de densification est plus important. Il est possible que la surface de frottement plus restreinte sur cet essai permette à la poudre de se réarranger plus aisément.

3.2.5 Évolution jusqu'à stabilisation

La densité de stabilisation de l'essai nécessite une analyse particulière. Sur les essais de type 1 et 2, avec une masse introduite comparable, la stabilisation n'est pas observée même après plus de cent cycles.

Ainsi, que ce soit pour le volume maximum en fin d'absorption ou minimum en fin de désorption, aucun comportement asymptotique ne ressort de tous ces essais (Fig3.10). Sur l'essai soft1, l'échantillon arrive en buté après cent cycles. La dilatation du lit de poudre très peu contraint ayant été beaucoup plus grande que prévue, seul le début de cet essai est pertinent. Pour observer la possibilité de stabilisation de l'évolution au cours des cycles, un essai particulier, soft0, a été mis en place. Pour celui-ci, la quantité de poudre initiale a été grandement diminuée (passant de 56g à 35g) et le temps de mesure a été doublé. Le nombre de cycles a été augmenté à 350.

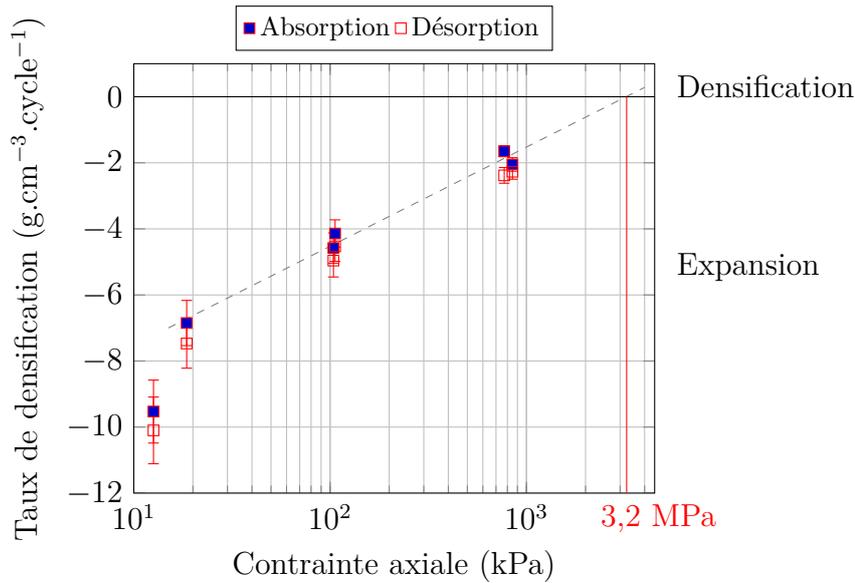


FIGURE 3.9 – Évolution du taux de densification/expansion du lit de particules en fonction de la contrainte axiale moyenne appliquée au cours du cyclage. Un taux de densification négatif correspond à une expansion. Données prises entre les cycles 40 et 75 .

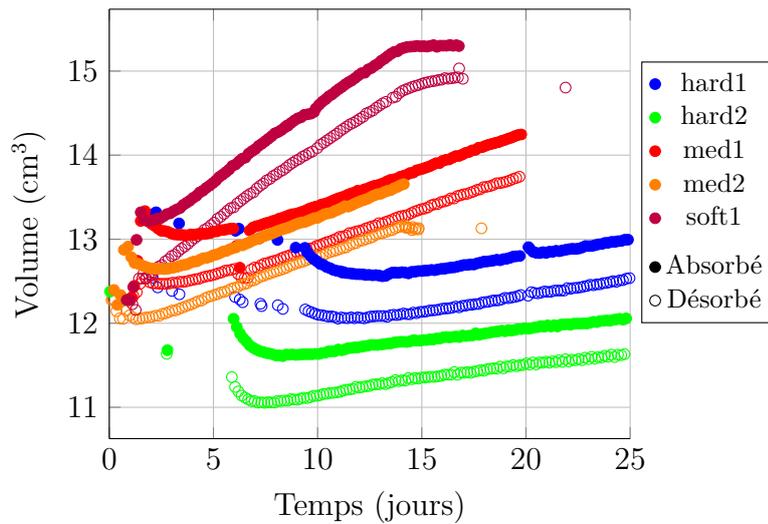


FIGURE 3.10 – Évolution du volume occupé par 56 grammes de LmNiCoMnAl selon les différentes contraintes imposées.

Sur la figure 3.11, il peut être remarqué que les volumes maximaux et minimaux se stabilisent au bout de 300 cycles environ. Au cours des cycles, après les dix cycles de décrépitation importants de la poudre, la forme de la courbe est une arc-tangente d'équation :

$$V = 9,445 + 0,02206 * (\arctan(c - 60)/50,4) \quad (3.3)$$

où V est le volume de l'échantillon et c le nombre de cycles. La pente prise entre les cycles 40 et 75 est directement donnée par le taux de densification proposé.

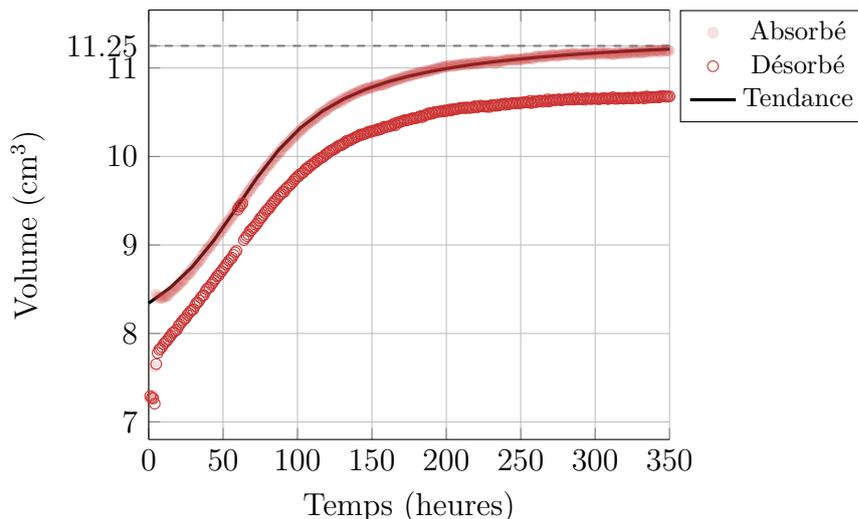


FIGURE 3.11 – Évolution du volume occupé par 35 grammes de LmNiCoMnAl , contraint axialement à 12,6 kPa (essai soft0).

3.3 Discussion

Comme discuté à la section 1, deux types de comportement pour un lit d'hydrures métalliques au cours de cycles d'adsorption/désorption ont été observés (Fig. 1.25). Dans leurs travaux ([Charlas (2013)], [Qi-Dong et al. (1987)]), Charlas et Qi-Dong ont observé une densification au cours des cycles, tandis que [Matsushita et al. (2013)] a observé une dilatation.

Nos résultats, qui indiquent une dilatation au cours des cycles, sont donc plus proches qualitativement de ceux de Matsushita. Comme l'a observé A. Galvis dans ses expériences (Fig. 1.26), il est possible de passer d'un comportement dilatant à un comportement densifiant en appliquant une contrainte axiale suffisamment élevée. On remarque que sur un diagramme linéaire-log, les points obtenus pour une pression supérieure à 20 kPa s'alignent (ligne pointillée de la figure 3.9). Dans notre cas, nous n'avons pas identifié expérimentalement la contrainte axiale critique pour laquelle le comportement global passe de dilatant à densifiant. Cependant, on peut extrapoler à partir des mesures obtenues pour estimer cette contrainte critique à 3,2 MPa. Pour toutes les contraintes axiales supérieures à 20 kPa, le volume initial de matériau est le même. Par contre, pour la plus faible des contraintes axiales (essai soft0), le volume est beaucoup plus faible. La valeur du taux de densification est donc à analyser avec précautions car la hauteur de l'échantillon est différente. Ainsi, il est à séparer des autres points. Les différents taux de densification obtenus par les travaux d'A. Galvis sur un AB₂, dans [Galvis A.R et al. (2017)], sont reportés sur la figure 3.13.

Sur la figure 3.12, les densités apparentes de ses échantillons sont tracées en

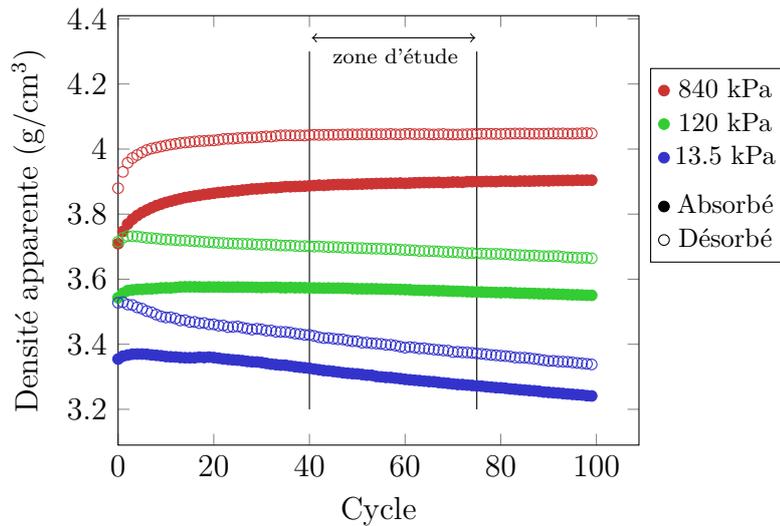


FIGURE 3.12 – Évolution de la densité apparente d'un AB_2 , tirée des travaux d'A. Galvis [Galvis A.R et al. (2017)].

fonction des cycles. Les tendances sont bien similaires à celles observées dans nos échantillons avec une densité plus élevée quand la contrainte axiale appliquée est plus grande.

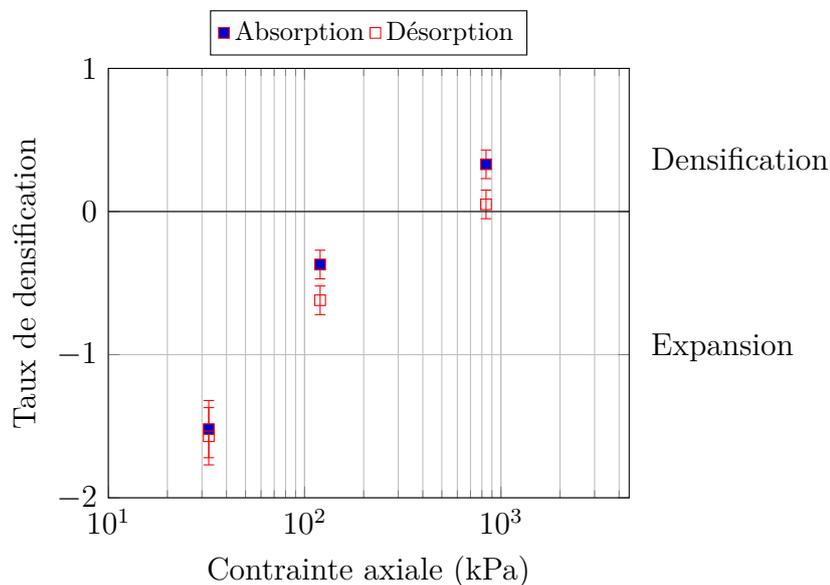


FIGURE 3.13 – Évolution du taux de densification/expansion d'un AB_2 pris entre les cycles 40 et 75, à partir des données de densité de [Galvis A.R et al. (2017)].

La contrainte critique à laquelle le comportement de l'hydure passe de dilatant à densifiant semble être proche de 800 kPa (Fig. 3.13). De plus, la relation entre le logarithme de la contrainte axiale et le taux de densification n'est pas linéaire dans ce cas.

Les résultats observés sur l' AB_2 sont qualitativement proches de ceux obtenus

Contrainte axiale moyenne (kPa)	Taux d'évolution de densité absorbée ($\text{g.cm}^{-3}.\text{cycle}^{-1}$)	Taux d'évolution de densité désorbée ($\text{g.cm}^{-3}.\text{cycle}^{-1}$)	Écart en densité abs-des(g/cm^{-3})
840	$+0,33 \pm 0,1$	$+0,05 \pm 0,1$	0,25
120	$-0,37 \pm 0,1$	$-0,62 \pm 0,1$	0,30
13,5	$-1,52 \pm 0,2$	$-1,57 \pm 0,2$	0,05

TABLE 3.3 – Évolution des taux de densification d'un AB_2 en fonction de la contrainte axiale appliquée, à partir des données de [Galvis A.R et al. (2017)].

pour le LmNiCoMnAl , le taux de densification des états absorbés et désorbés augmente avec la contrainte axiale et le taux de densification des états absorbés est toujours supérieur à celui des états désorbés.

L'écart de densité entre les états absorbés et désorbés se réduit dans toutes les expériences réalisées. Ce comportement pourrait être causé par un vieillissement du matériau absorbant moins d'hydrogène au cours des cycles. Les mesures de quantité absorbée peuvent permettre cependant d'écarter cette hypothèse. A. Galvis a proposé pour expliquer ce comportement, que le changement de volume des particules est de mieux en mieux absorbé par le milieu granulaire (i.e. par la porosité) au fur et à mesure des cycles [Galvis A.R et al. (2017)].

Densité cible

Les mesures effectuées par B.Charlas [Charlas (2013)], A. Galvis [Galvis A.R et al. (2017)] et celles présentées dans ce chapitre montrent que le volume d'un lit d'hydrures métalliques, sous contrainte ou non, tend au cours des cycles vers un volume cible même si cette limite ne semble pas claire pour certains échantillons. Cette évolution, monotone, semble donc indiquer qu'il existe une **densité cible**. L'évolution à chaque cycle de la densité semble être d'autant plus rapide que l'écart à la densité cible est important. Pour notre étude, nous pouvons raisonner en volume ou en densité. La densité cible, atteinte quand le volume cible est atteint, dépend de la contrainte appliquée au matériau. Par exemple, sur la figure 3.11) ce volume cible apparaît clairement. La densité cible dépend de surcroît du matériau : l'influence du matériau est mise en évidence en comparant les figures 3.12 et 3.10, obtenues respectivement à partir d'un AB_2 et du LmNiCoMnAl .

Afin d'expliquer cet effet, nous avons tenté une similitude avec la compression d'un gaz. Cette tentative est bien sûr une approximation grossière de la réalité complexe des hydrures mais a le mérite de proposer un cadre simple pour éclairer nos résultats. Nous assimilons la respiration de l'hydrure métallique à une agitation du milieu granulaire, soit, pour schématiser, nous l'assimilons à une *température* de la respiration \tilde{T} , différente de la température granulaire usuelle, proportionnelle à l'énergie cinétique des particules dans un milieu granulaire vibré. Cette température

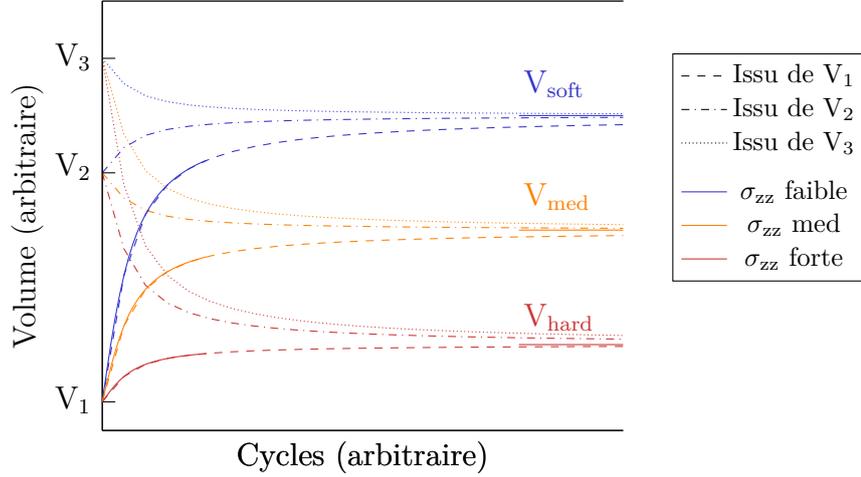


FIGURE 3.14 – Évolution supposée du volume d'un échantillon de même masse au cours des cycles, en fonction de la densité initiale et des contraintes de confinement σ_{zz} . En traits pleins sont tracées les tendances observées sur le LmNiCoMnAl .

correspond à une énergie interne à l'empilement.

La *pression* mécanique du lit d'hydrure \tilde{p} est liée à cette *température*. La pression tend à faire évoluer le volume de l'ensemble. Au cours des cycles, la contrainte mécanique, σ_{zz} , appliquée par le piston de confinement, est opposée à cette *pression* granulaire. L'expression de cette pression est donnée par $\tilde{p} = f(\rho_{\text{apparent}}, \tilde{T})$, avec f une fonction croissante avec \tilde{T} et ρ_{apparent} . La densité apparente ρ_{apparent} est donnée par le rapport de la masse introduite sur le volume du lit de particules. À l'équilibre, on obtient :

$$\sigma_{zz} = \tilde{p} \quad (3.4)$$

Cette égalité suggère que quel que soit l'état initial de la poudre, la densité atteinte après un grand nombre de cycles ne dépendra que de la contrainte extérieure appliquée.

Cette approche permet l'intuition que l'état initial de la poudre n'a pas d'impact sur la densité atteinte après un grand nombre de cycles. Ainsi, une même masse de matériau après un grand nombre de cycle sous la même contrainte occuperait le même volume. Cette tendance est observée sur les essais med1 et med2. Par ailleurs, nous nous attendons à ce que la *pression* du lit de particules dépende du matériau, de la surface de contact avec le réservoir, des frottements, de la forme des particules etc.. non pris en compte dans le modèle simple proposé.

Si la *pression* granulaire \tilde{p} est inférieure à la contrainte de confinement σ_{zz} , le volume de l'échantillon diminue. Si, au contraire, $\tilde{p} > \sigma_{zz}$, le volume de l'échantillon augmente jusqu'à ce que les pressions s'équilibrent.

Sur la figure 3.14 sont tracées les différentes tendances que nous avons envisagées. Si le volume initial, pris après activation, est inférieur au volume cible, alors le lit d'hydrure augmente son volume pour atteindre sa densité cible. Cette augmentation est d'autant plus rapide que l'écart entre le volume initial et le volume final est important. Les trois volumes initiaux proposés correspondent aux observations suivantes :

- V_1 est plus faible que les volumes cibles pour les trois contraintes choisies. Dans ce cas, similaire à celui observé pour le LmNiCoMnAl (Fig. 3.10), la densité diminue au cours des cycles avec une augmentation de volume d'autant plus importante que la contrainte appliquée est faible ;
- V_2 , supérieur à V_1 est inférieur au volume cible à basse contrainte. Dans ce cas, proche de celui observé par A. Galvis (Fig. 3.13), la densité augmente avec une diminution du volume pour les cas de contraintes supérieures à une contrainte seuil et diminue pour une contrainte inférieure à ce seuil ;
- V_3 , supérieur aux volumes cibles pour les trois contraintes choisies. Dans ce cas, analogue aux observations de B. Charlas (Fig. 1.25), la densité augmente pour une faible contrainte par une diminution de volume au cours des cycles.

En s'intéressant aux pentes initiales, on obtient bien une information sur l'écart entre le volume initial et le volume cible : plus ce dernier est important, plus la pente à l'origine est grande. Notre analyse est très simplifiée car l'étape d'activation n'est pas prise en compte et seule l'évolution au cours des cycles après cette phase est étudiée. En effet, pour tous les matériaux observés, le volume après activation est largement supérieur au volume initial.

3.3.1 Conclusion

En conclusion de cette partie, un lit de matériau hydrure décrépité voit son volume évoluer au cours des cycles jusqu'à une stabilisation après un nombre de cycle qui peut être important. Quand une contrainte lui est appliquée, le volume occupé par un échantillon est d'autant plus grand que la contrainte qui lui est appliquée est faible.

Le volume final peut être supérieur, égal ou inférieur au volume atteint après l'étape d'activation. Sur le LmNiCoMnAl , seule une réduction du taux de d'augmentation de volume a été observée. Un AB_2 voit son volume diminuer au cours des cycles sous une contrainte suffisante.

L'effet de la contrainte appliquée sur la densité atteinte après un grand nombre de cycles sera retrouvé qualitativement avec les simulations discrètes, dans la partie

5.2.5. Dans cette discussion, l'existence de la densité cible et ses différentes dépendances ont été montrées. La variation du taux de densification avec la contrainte appliquée a pu être mesurée pour le LnNiCoMnAl . Enfin, les résultats ont été comparés avec ceux de la littérature et une grande variabilité due au matériau utilisé a été mise en évidence.

Chapitre 4

Étude de la respiration d'un échantillon à volume imposé

Ce chapitre débute par la présentation du banc BHYCYCLE. Ce dispositif permet de connaître les contraintes exercées par un hydrure sur les parois qui l'entourent. Une méthode de corrélation d'images est utilisée pour mesurer les déformations d'une gaine élastique contenant l'hydrure au cours de sa respiration. En seconde partie, les mesures réalisées sur un hydrure de type AB sont présentées. Dans la troisième partie, une étude plus détaillée est menée sur le LmNiCoMnAl . L'apparition des contraintes est suivie sur un grand nombre de cycles. Une étude sur l'influence de deux paramètres qui semble important est ensuite menée, l'influence du rapport d'élançement du conteneur et du taux de chargement du conteneur hydrure est étudié. Dans la dernière partie, une discussion sur l'ensemble des résultats expérimentaux issus de ce chapitre est présentée.

Sommaire

4.1	Présentation du banc	133
4.1.1	Description du banc	133
4.1.2	Corrélation d'images	136
4.1.3	Mesure des contraintes générées par l'hydrure sur son conteneur	138
4.1.4	Paramètres expérimentaux	141
4.1.5	Discussion des erreurs	143
4.2	Essais BHYCYCLE sur un hydrure métallique de type AB	145
4.2.1	Conditions d'essai	145
4.2.2	Variations en fonction de la MIVD	146
4.2.3	Localisation des contraintes et évolution en fonction de la concentration en H ₂	147
4.3	Campagne d'essais BHYCYCLE sur le LmNiCoMnAl	149
4.3.1	Procédure des essais	149
4.3.2	Matrice d'essais	150
4.3.3	Traitement des résultats sur un exemple	151
4.3.4	Évolution des contraintes axiales et radiales en fonction du nombre de cycles	155
4.4	Discussion et conclusion	157
4.4.1	Discussion	157
4.4.2	Conclusion	160

4.1 Présentation du banc

Les mesures obtenues grâce au banc COMEDHY, présentées dans le chapitre 3, ont permis de mesurer l'évolution du volume de poudre sous l'effet d'un effort appliqué. Une autre façon de caractériser mécaniquement un hydrure consiste à le soumettre à des conditions aux limites différentes. Pour étudier les contraintes générées par un hydrure dans un volume fixe, se rapprochant ainsi du comportement observé dans un réservoir à hydrures, il faut utiliser un autre dispositif. Le banc expérimental BHYCYCLE permet d'étudier l'évolution des contraintes axiales et radiales exercées par le matériau sur les parois d'un contenant cylindrique de révolution. Comme dans l'expérience COMEDHY, de nombreux phénomènes sont susceptibles d'intervenir dans le réarrangement des particules :

- la décrépitation ;
- la ségrégation des particules de tailles différentes due à la gravité ;
- l'entraînement des particules par un flux d'hydrogène ;
- les contraintes issues de la respiration ;
- les contraintes générées par le confinement.

Dans ces conditions, seuls deux grandeurs sont étudiées avec ce banc : l'effet sur les contraintes générées de la densité apparente et de la forme du conteneur.

4.1.1 Description du banc

Ensemble du banc

Le banc d'essais BHYCYCLE est représenté en figure 4.1. Il est constitué d'une enceinte métallique de 5,7 litres pouvant supporter une pression de travail de 80 bars à température ambiante. Deux arrivées distinctes de gaz sont pilotées par un automate programmable avec une entrée d'Hydrogène et une entrée d'Argon. Dans nos expériences, l'entrée d'Argon est elle aussi alimentée en Hydrogène. Ces deux entrées permettent de générer une différence de pression entre une cellule d'essai scellée et l'enceinte, utilisée pour la calibration de la gaine 4.1.3. Les pressions de l'enceinte et de l'échantillon sont mesurées par des capteurs de pression Keller d'une gamme de 0-60 bars. Le contrôle des vannes est pneumatique, avec une sécurité mécanique en plus de logicielle. Les débits de gaz entrant et sortant sont mesurés par des débitmètres de type Brooks avec un petit débit (30 mL/min) pour l'entrée sur le volume d'échantillon et un débit plus important de (30 L/min) pour l'entrée sur le volume de l'enceinte. Une caméra CCD, est utilisée pour prendre les clichés utilisés par la corrélation d'images. Sa résolution est de 2592x1944 avec des capteurs CMOS

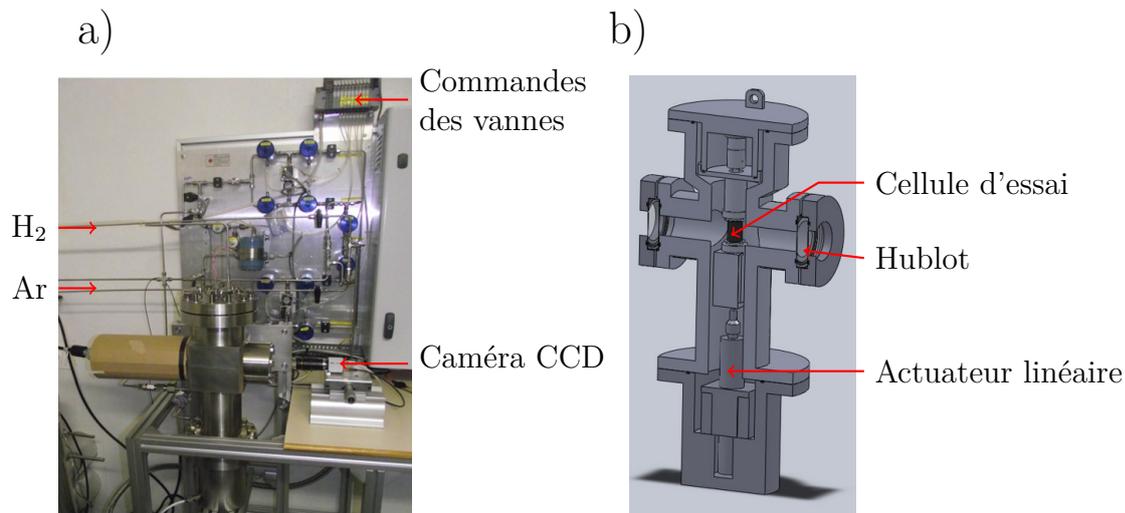


FIGURE 4.1 – a) Photographie du banc d'essais Bhycycle ; b) schéma interne de l'enceinte de pression.

(monochromes). Sa distance focale est de 50 mm et son ouverture est comprise entre $f2,8$ et $f16$. Des thermocouples sont présents à l'intérieur de l'enceinte. Enfin, ce banc instrumenté accueille une cellule d'essai.

Cellule d'essai

La cellule d'essais cylindrique est constituée de trois éléments : la gaine cylindrique et les deux pistons. La gaine plastique est en PETG. Elle est souple et transparente. Le piston supérieur est connecté à une des alimentations de gaz, à travers un poral pour éviter que de la poudre d'hydrure ne pénètre le circuit de gaz. Mécaniquement, le piston est lié au couvercle de l'enceinte sous pression. Le piston inférieur est en cuivre. Sa température est mesurée par un thermocouple au cours des essais. Il est vissé sur un capteur d'effort d'une gamme comprise entre 0 et 1000 N.

La cellule a évolué au cours de ces travaux. Pour les résultats préliminaires sur un hydrure de type AB (paragraphe 4.2), la cellule repose sur un plateau de hauteur variable grâce à un actionneur linéaire. La cellule est reportée en figure 4.2. Cette disposition ajoute une incertitude portant sur les efforts mesurés par le capteur de force et sur la hauteur fixée de la cellule. En effet, la flexion possible de la tige de l'actionneur linéaire et le rattrapage de jeu dans son vérin électrique rendent la structure peu rigide.

Pour les essais sur le LmNiCoMnAl , la cellule d'essai est placée dans une nacelle suspendue au couvercle, comme illustré sur la figure 4.3. Cette structure rigide, de type nacelle, permet d'assurer une hauteur de cellule constante au cours de l'essai.

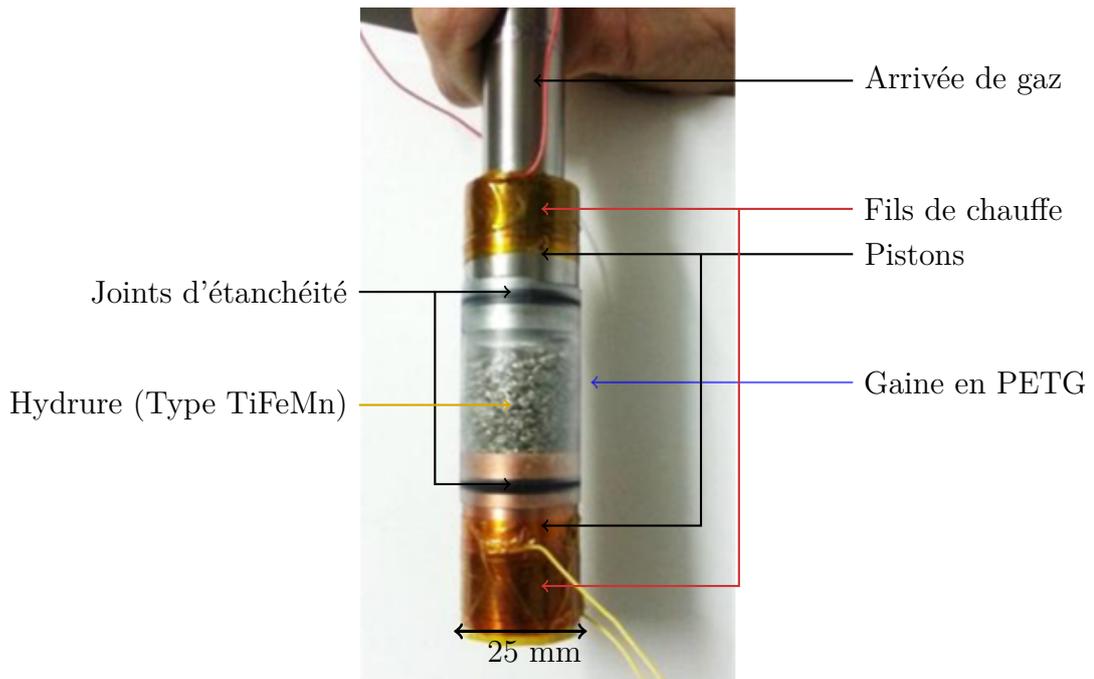


FIGURE 4.2 – Cellule de cyclage pour les mesures de déformation pendant le cyclage d'hydrure métallique de type AB. [Salque et al. (2015)].

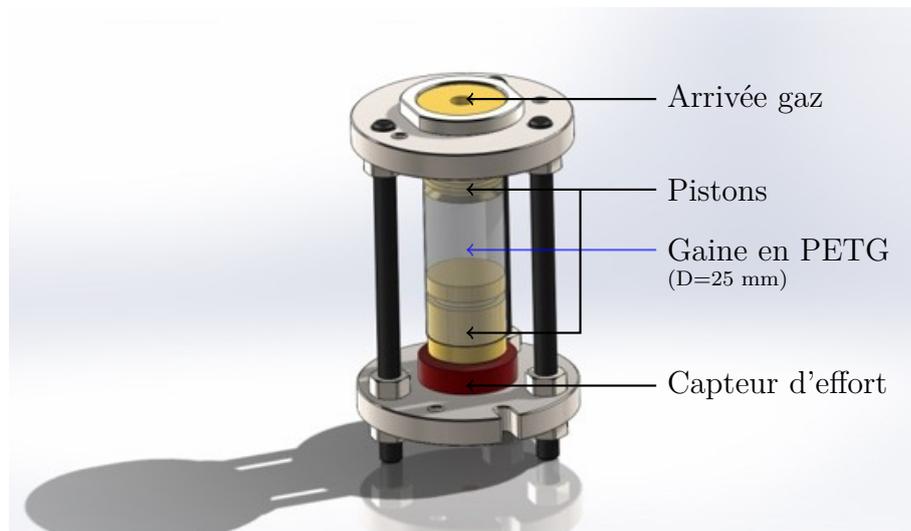


FIGURE 4.3 – Cellule d'essai sous forme de nacelle, utilisée pour l'obtention de résultats sur le le LmNiCoMnAl .

Le diamètre intérieur de la cellule d'essai est donné par la taille des gaines PETG choisies. Ce diamètre est de 25 mm. Ce design permet de gagner en rigidité et ainsi de fixer une hauteur d'échantillon fixe et connue. Cette cellule permet le réglage du rapport d'élançement défini comme le rapport entre la hauteur de la cellule et son diamètre. C'est en effet un paramètre dont les effets ont été examinés. Il est introduit plus en détail au paragraphe 4.4.1.

4.1.2 Corrélation d'images

La corrélation d'images est une technique pour mesurer le champ de déplacement d'une surface d'une image déformée par rapport à une image de référence. On suppose donc que toute différence entre l'image de référence et l'image déformée provient du seul effet du champ de déplacement de la structure observée. Les déformations de la gaine sont mesurées par cette technique, dont le choix est motivé par :

- une approche non perturbative de l'échantillon ;
- une visualisation possible des inhomogénéités ;
- un appareil de mesure entièrement en dehors de la zone hydrogène, les jauges de déformations pouvant avoir un comportement erratique sous hydrogène ;
- une précision de mesure permettant de détecter une déformation de l'ordre du demi pixel.

Pour pouvoir effectuer une bonne corrélation d'images, selon [Hild F. (2008)], il faut utiliser un mouchetis aléatoire présentant des motifs facilement reproduits. Un algorithme, basé sur une méthode perturbative, analyse la déformation de ces motifs, sous réserve que la distorsion des motifs reste faible pendant les déformations. Enfin, la caméra doit être assez résolue pour pouvoir détecter les modifications et déplacements des motifs.

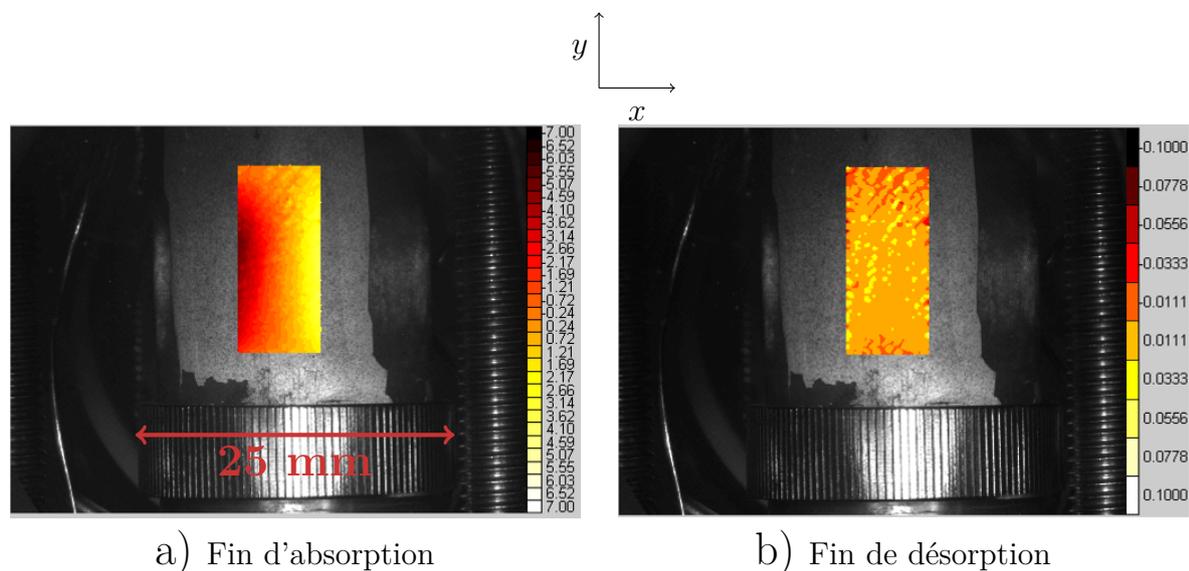


FIGURE 4.4 – Principe de corrélation d'images : champ de déplacement selon x , sur un échantillon, évalué avec Correli, logiciel de corrélation d'images codé sous matlab [Hild F. (2008)].

En figure 4.4, deux mesures sont présentées. Sur le cliché a), en fin d'absorption, on observe un dégradé de déformation selon x , avec une zone rouge foncée à l'extrême

gauche de la zone d'intérêt, puis jaune clair sur l'extrême droite. Ce dégradé observé correspond à un gradient de déplacement de la gaine cylindrique. Un zoom de ce dégradé est représenté sur la figure 4.5. Sur la figure b), en fin de désorption, on voit que les déplacements mesurés sont faibles et homogènes. La gaine n'est donc plus sous contrainte après désorption.

Pour remonter à la contrainte interne, selon r , les déformations mesurées sont intégrées sur un domaine d'intérêt, placé au centre de la zone d'intérêt, sur la génératrice du cylindre. Cette intégration représente une jauge de déformation virtuelle permettant de sommer les déformations de chaque motif et de réduire le bruit résultant. Comme on peut le voir sur la figure 4.5, les inhomogénéités de déformation peuvent être mesurées à partir des cartes de déformations en changeant le domaine d'intégration des déplacements.

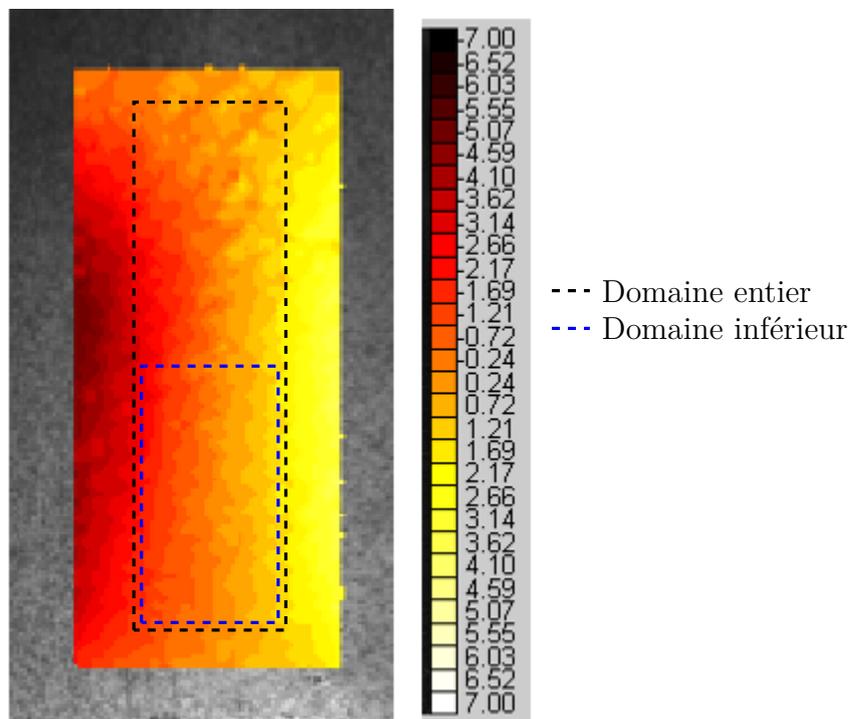


FIGURE 4.5 – Domaine d'intégration pour la prise de mesure de contraintes, permettant de remonter à un déplacement. Cette figure consiste en un grossissement de la zone observée sur la figure 4.4.

Pour réaliser ces mesures, plusieurs hypothèses sont faites :

1. Une caméra unique est utilisée, pour des raisons d'économie de la fenêtre de visée. L'image obtenue est donc purement 2D. La fenêtre de visée sur le cylindre est assimilée à un plan. Cette approximation est acceptable car la zone d'intérêt est prise à proximité de la génératrice, au milieu du cylindre ;
2. Les déplacements de la gaine se rapprochant de la caméra sont indissociables d'une expansion de la gaine grossissant les motifs. Pour remédier à ce problème,

il est supposé que les déplacements et déformations lors de la calibration sont les mêmes que lors des essais ;

3. le mouchetis est supposé aléatoire et parfait (proche de la réalité) ;
4. les mouvements relatifs de la caméra par rapport à l'échantillon sont supposés inexistant. Dans les faits, des mouvements de l'échantillon sont observés et sont numériquement enlevés en supprimant les mouvements de corps rigide.

4.1.3 Mesure des contraintes générées par l'hydrure sur son conteneur

L'hydrure au cours de sa respiration applique une contrainte sur la gaine. Le but de la corrélation d'image est d'évaluer la composante radiale de cette contrainte. La contrainte axiale développée par l'hydrure sur les pistons inférieurs et supérieurs est obtenue par mesure directe de la force reçue par le piston inférieur.

Étalonnage de la gaine

Pour exploiter les résultats des mesures, la gaine est étalonnée avant chaque jeu de tests.

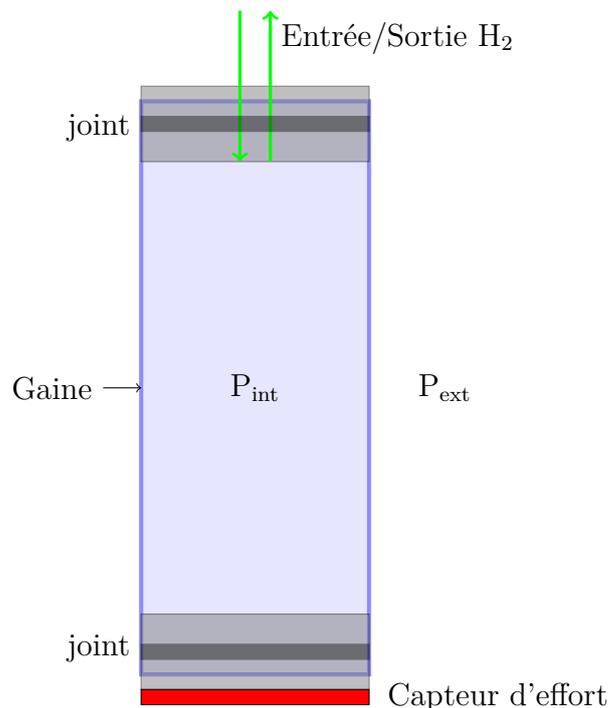


FIGURE 4.6 – Schéma du montage de calibration de la gaine.

Le schéma de la figure 4.6 présente la cellule préparée pour la calibration. La calibration s'effectue comme suit :

- la cellule est scellée grâce à deux joints d'étanchéité ;

- une image de référence est prise par la caméra quand la différence de pression entre l'intérieur de la cellule et l'intérieur de l'enceinte dans laquelle baigne la cellule est nulle ;
- une différence de pression est appliquée entre l'intérieur et l'extérieur de la gaine par introduction d'un gaz dans la cellule ;
- une image de la surface de la gaine est obtenue. Elle est comparée à l'image de référence par corrélation d'images pour connaître la déformation de la gaine en fonction de la différence de pression de gaz ;
- par mesure directe de force, la pression interne est vérifiée grâce à la relation $f_{\text{axiale}} = \Delta P \times S$.

On peut donc établir une relation entre contrainte interne (ici réalisée par l'application d'une différence de pression de gaz) et déformation de la surface de la gaine. C'est cette donnée qui sert de calibration. Ainsi, lorsque l'on mesure une déformation de la gaine, on peut directement la relier à une pression appliquée sur sa paroi intérieure. Dans les tests avec hydrure, la pression d'hydrogène est équilibrée entre l'intérieure et l'extérieure de la gaine. La déformation mesurée de la gaine est alors directement reliée à la pression appliquée par le granulaire hydrure sur l'intérieur de la gaine, suivant la formule :

$$\sigma_{\text{rr}}(r = R_{\text{int}}) = \frac{1}{k} \cdot \varepsilon_x(R = R_{\text{ext}}) \quad (4.1)$$

où $\sigma_{\text{rr}}(r = R_{\text{int}})$ est la pression mécanique exercée par le granulaire sur le rayon intérieur de la gaine (R_{int}), $1/k$ est une grandeur homogène à un module élastique et ε_x est la déformation mesurée sur le diamètre extérieur de la gaine selon l'axe x . Cette dernière correspond à la projection selon l'axe x , dans le plan d'observation, de la déformation orthoradiale $\varepsilon_{\theta\theta}$ de l'extérieur de la gaine. Cet axe est reporté sur la figure 4.4.

Les résultats d'étalonnage des différentes gaines sont reportés en figure 4.7. Deux tendances sont constatées :

- il existe une quasi-linéarité de la déformation en fonction de la différence de pression, et ce pour les domaines de faible pression ;
- l'endommagement de la gaine après expérience la laisse étanche mais diminue sa rigidité. Ainsi, une même contrainte causera une plus grande déformation sur une gaine usée que sur une gaine neuve ;
- toutes les gaines neuves ont un comportement proche.

Les mesures de force montrent une pente similaire pour toutes les gaines. La droite de l'effort axial ne passe pas par l'origine car les joints d'étanchéité ap-

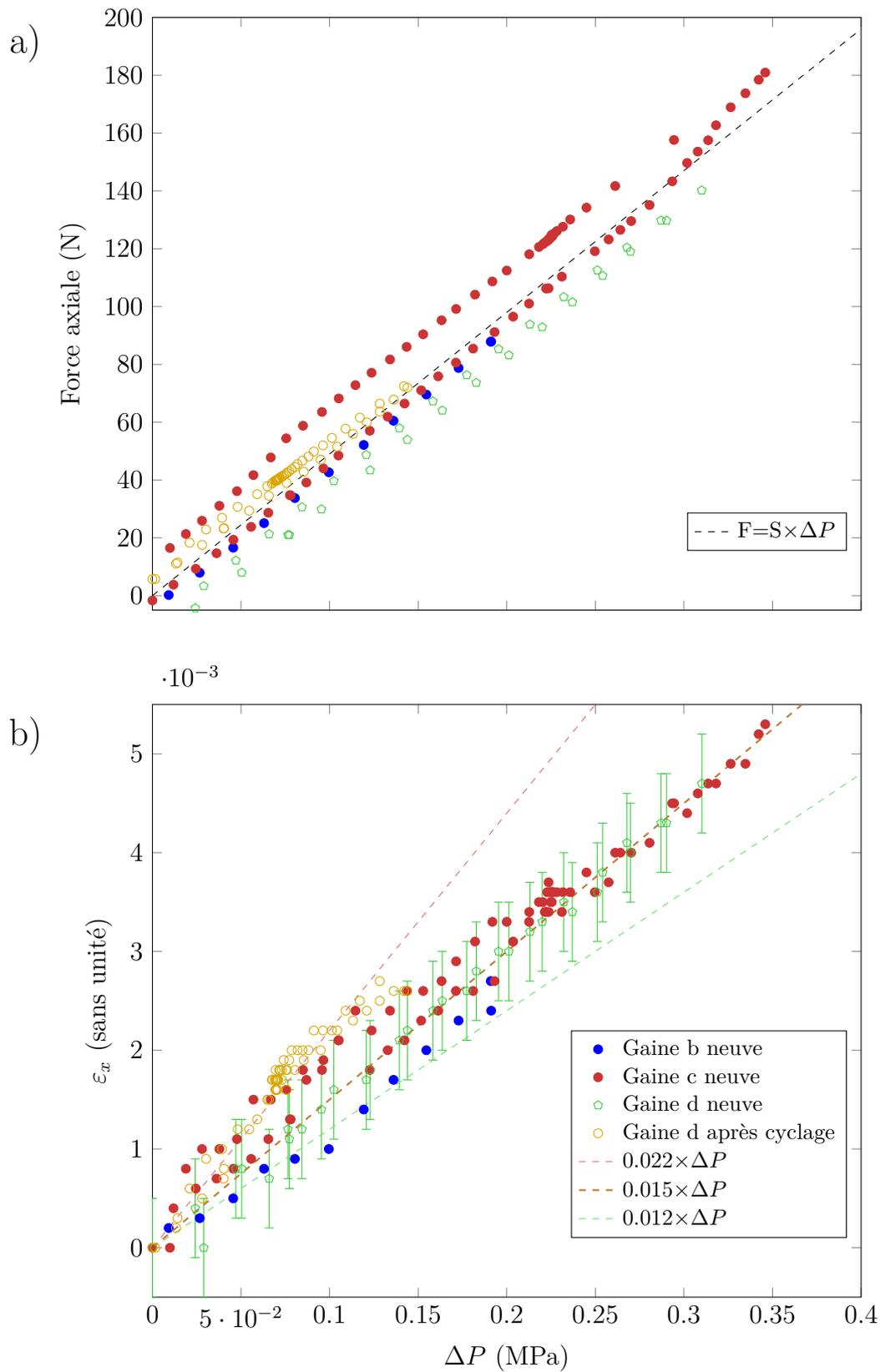


FIGURE 4.7 – Mesures d'étalonnage. a) Tracé de la force axiale mesurée par le capteur d'effort en fonction de la différence de pression ; b) Déformations orthoradiales mesurées par corrélation d'images en fonction de la différence de pression.

pliquent un effort de friction sur la cellule. Le coefficient directeur est donné par $S = 490 \text{ mm}^2$, proche de la surface théorique de 483 mm^2 .

Pour différentes gaines, la relation entre la déformation orthoradiale de la gaine et la différence de pression suit une loi monotone, quasi linéaire. On fait donc l'hypothèse que la gaine se déforme élastiquement. Pour dépouiller les résultats, on suppose une évolution linéaire des déformations avec la différence de pression (et donc la contrainte radiale) :

$$\varepsilon_x = k \times \Delta P \quad (4.2)$$

avec $k = 1,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,2 \cdot 10^{-2} \text{MPa}^{-1}$ pour une gaine neuve.

La différence de pression n'a pas dépassé 4 bars dans les étapes de calibration. Les joints d'étanchéité ne permettent pas d'atteindre une différence de pression plus forte pour notre montage.

En cas d'endommagement de la gaine, avec un étalonnage post mortem, le coefficient k augmente pour atteindre $k_{\text{usé}} = 2,010^{-2} \pm 0,210^{-2} \text{MPa}^{-1}$.

D'autres tests sur la gaine ont montré que la température a une influence. En se réchauffant, la gaine polymère s'assouplit. Si elle est laissée sous un faible chargement (< 2 bars, soit $0,2 \text{ MPa}$) pendant 12 heures à température ambiante, aucun fluage n'est observé. En revanche, pour un chargement supérieur à $0,2 \text{ MPa}$, on observe l'apparition de fluage à température ambiante.

L'étalonnage permet d'exploiter les mesures via la corrélation d'images. La précision au pixel de l'appareil de mesure est dégradée par les inhomogénéités et l'incertitude sur l'élasticité de la gaine. L'incertitude sur la mesure de contraintes radiales internes de la gaine, σ_{rr} est inférieure à 20%. En effet, les différentes pentes observées avec ou sans endommagement de la gaine permettent de majorer l'erreur par cette valeur.

4.1.4 Paramètres expérimentaux

Le banc BHYCYCLE permet d'ajuster différents paramètres indépendamment :

- m la masse de poudre de matériau introduite dans le dispositif : ici, l'alliage pas encore activé ;
- H la hauteur de la cellule ;
- les pressions d'hydrogène d'absorption et de désorption à chaque cycle ;
- le temps d'absorption et le temps de désorption de chaque cycle ;

Pour étudier l'influence de paramètres reproductibles, deux grandeurs sont introduites : la MIVD, comme **M**asse **I**ntroduite sur **V**olume **D**isponible, homogène à

une masse volumique, et le rapport d'élancement sans dimension que nous détaillons ci-dessous.

Définition de la MIVD

La MIVD est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{MIVD} = \frac{m}{\underbrace{HS}_{\text{volume disponible}}} \quad (4.3)$$

avec H la hauteur du réservoir et S sa surface. Elle intègre globalement les volumes de matériau, de porosité et les éventuels espaces de respiration au-dessus du lit d'hydrure. Elle peut être utilisée en vue d'optimiser la quantité de matériau hydrure dans un réservoir. C'est une grandeur "ingénieur" intensive. Pour augmenter la capacité volumique de stockage d'un réservoir, il faut augmenter la MIVD.

La hauteur apparente moyenne de poudre dans le volume disponible peut être obtenue à partir de la MIVD, en supposant une porosité connue et constante sur les échantillons. La hauteur apparente est alors donnée par :

$$h_{\text{apparent}} = H \frac{\mathbf{MIVD}}{\underbrace{\rho_{\text{metal}} (1 - \phi)}_{\text{masse volumique du lit de poudre}}} \quad (4.4)$$

avec ρ_{metal} la masse volumique du matériau brut, ϕ la porosité de l'empilement. La variation du h_{apparent} initial vient du changement dans la porosité de l'empilement. La hauteur apparente ne peut pas être utilisée comme paramètre d'entrée car elle dépend de la manière de verser, du tassement de la poudre et de la forme de la surface libre.

Définition du rapport d'élancement

L'autre paramètre que l'on peut faire varier est la hauteur disponible H. Le rapport d'élancement, H/D , dépend directement de la hauteur disponible à l'échantillon. Le rapport d'élancement joue un rôle important dans les stockages de granulaires. En effet, l'apparition ou non de voûtes de particules dans un silo est directement relié au rapport d'élancement, comme montré dans les travaux de [Janssen (1895)]. Il est donc pertinent de l'analyser.

La figure 4.8 illustre les différents paramètres cités précédemment. En posant $S = \pi D^2/4$, les volumes mis en jeu au cours du cyclage sont :

- le volume interne de la gaine, $V = H \times S$;
- le volume du lit de particules, $V_{\text{lit}} = h_{\text{apparent}} \times S$;
- le volume du matériau, $V_{\text{mat}} = m \times \rho_{\text{metal}}^{-1}$;

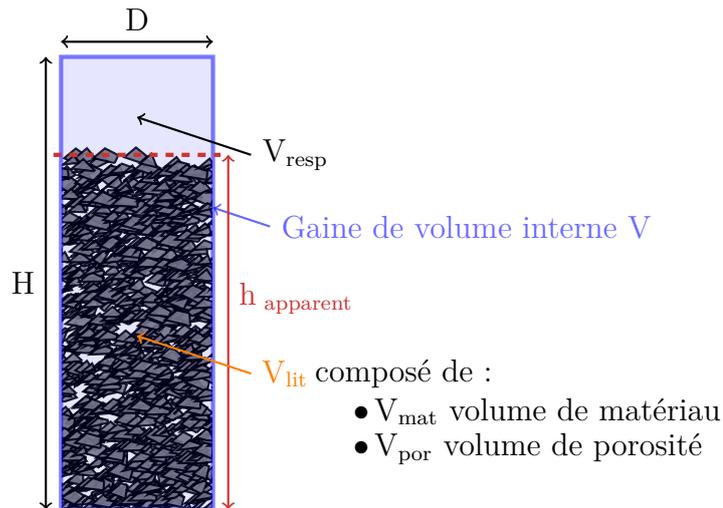


FIGURE 4.8 – Représentation des différents volumes mis en jeu dans la cellule d’essai.

- le volume des porosités, $V_{\text{por}} = V_{\text{lit}} - V_{\text{mat}}$;
- le volume libre de respiration, $V_{\text{resp}} = V - V_{\text{lit}}$.

4.1.5 Discussion des erreurs

Les débitmètres sont utilisés pour obtenir la quantité d’hydrogène dans l’enceinte à chaque instant. Bien que calibrée et vérifiée, la valeur donnée par ces appareils n’est pas fiable dans le sens où leur utilisation dans le cas du chargement/déchargement d’hydrures se déroule dans des conditions transitoires de débit et de pression, alors que l’étalonnage est réalisé dans des conditions stables de débit et de pression. La quantité d’hydrogène absorbée par le matériau est donc calculée sans utiliser les valeurs de débit. Le recalage par rapport à la courbe d’absorption PCT connue du matériau (figure 2.9) a été préféré. Les mesures de température et de pression dans l’enceinte sont comparées avec les résultats des courbes PCT. Cette méthode permet de remonter à la concentration en hydrogène dans le matériau.

Les thermocouples sont précis à 0,05 °C et les capteurs de pression sont calibrés et vérifiés, avec une erreur annoncée de 0,01 bar.

Les sources d’erreur sur les contraintes sont dues :

- aux incertitudes du capteur d’effort pour la mesure des contraintes axiales ;
- à l’endommagement de la gaine pour la mesure des contraintes radiales.

Le capteur d’effort est calibré à température ambiante. Cette calibration est faite à partir de masses pesées préalablement 0,01 g par des balances de précision. La mesure de force, dans les conditions du banc, est de 1 N. La plus grosse erreur

sur la mesure de force provient de la sensibilité du capteur d'effort à la température. Pour éviter ces variations purement thermiques, une correction en température serait nécessaire. Pour les études de cycles, cette correction est minime car les mesures sont prises après thermalisation de l'ensemble, pour des cycles monothermes. Nous avons donc évité de faire cette correction en choisissant de mesurer la force toujours à la même température.

La caméra en elle-même n'est pas source d'erreur, mais elle ne doit rigoureusement pas être déplacée pendant l'acquisition de tous les cycles, dont la durée cumulée est de l'ordre d'un mois. Le contrôle du post-traitement et de la corrélation d'images montre une mesure impossible pour des déplacements inférieurs à 10^{-4} . Pour obtenir les contraintes radiales, la calibration préalable (Fig. 4.7) est utilisée. Elle présente une erreur de 20%, beaucoup plus importante que celle qui est due à la mesure. Plusieurs cas de figures se présentent :

- les contraintes internes dans la gaine causent une déformation inférieure à 10^{-4} . Dans ce cas, aucune information sur les contraintes mesurées n'est possible sauf une borne supérieure pour les contraintes de l'ordre de 0,05 MPa ;
- les contraintes internes sont suffisantes pour causer une déformation mesurable, l'erreur sur les contraintes radiales mesurées devient alors 20%.
- la contrainte maximale de plastification de la gaine, estimée à 2 MPa, est atteinte ; comme la mesure ne prend pas en compte une déformation plastique, la contrainte indiquée est supérieure à la contrainte reçue par la gaine. Pour vérifier que la gaine n'a pas plastifié, une mesure de déformation est faite dans l'état désorbé du matériau. Si la gaine plastifie, une déformation résiduelle est observée après le retour élastique de la gaine.

Les erreurs sur la pesée des masses sont faibles, de l'ordre de 0,01 g. En revanche, une perte de matériau est observée quand la cellule est démontée. Cette perte est de l'ordre de 10 % de la masse initialement présente dans la cellule, pour les essais pesés en sortie d'expérience. Un dépôt d'hydrure est toujours remarqué sur la partie inférieure de la nacelle. Le moment où la perte de masse s'opère n'a pas pu être déterminé précisément. Il semblerait que cette dernière ait lieu à l'étape de désactivation uniquement, avec la mise sous air du matériau et les changements brutaux de pression de la procédure de désactivation. Pour cette raison, les erreurs sur la MIVD sont asymétriques. La limite supérieure de la MIVD peut être sous-estimée en mesurant une hauteur de gaine plus haute qu'en réalité, avec une incertitude de l'ordre de 5%. La limite inférieure est donnée par une hauteur de gaine mesurée inférieure à la réalité, avec uniquement 90% de la masse présente. Dans ce cas, l'erreur inférieure sur la MIVD est de l'ordre de 14%.

4.2 Essais BHYCYCLE sur un hydrure métallique de type AB

La partie qui suit présente les résultats obtenus sur un hydrure de type AB. La composition précise ne peut être donnée car ce point fait l'objet d'un contrat de non divulgation signé par le CEA. Le comportement caractérisé grâce à l'équipement BHYCYCLE peut néanmoins être présenté. Il a fait d'ailleurs l'objet d'une présentation à la conférence MH2014 et d'une publication [Salque et al. (2015)].

4.2.1 Conditions d'essai

Pour mettre en place la cellule contenant l'hydrure métallique, la cellule est préparée de manière analogue à l'essai en pression, vu sur la figure 4.6. Seule différence, l'hydrure est introduit et le joint supérieur d'étanchéité n'est pas installé. Ce choix est motivé pour aider à la mise en place de l'échantillon et éviter de fausser la mesure de contrainte axiale appliquée par l'hydrure.

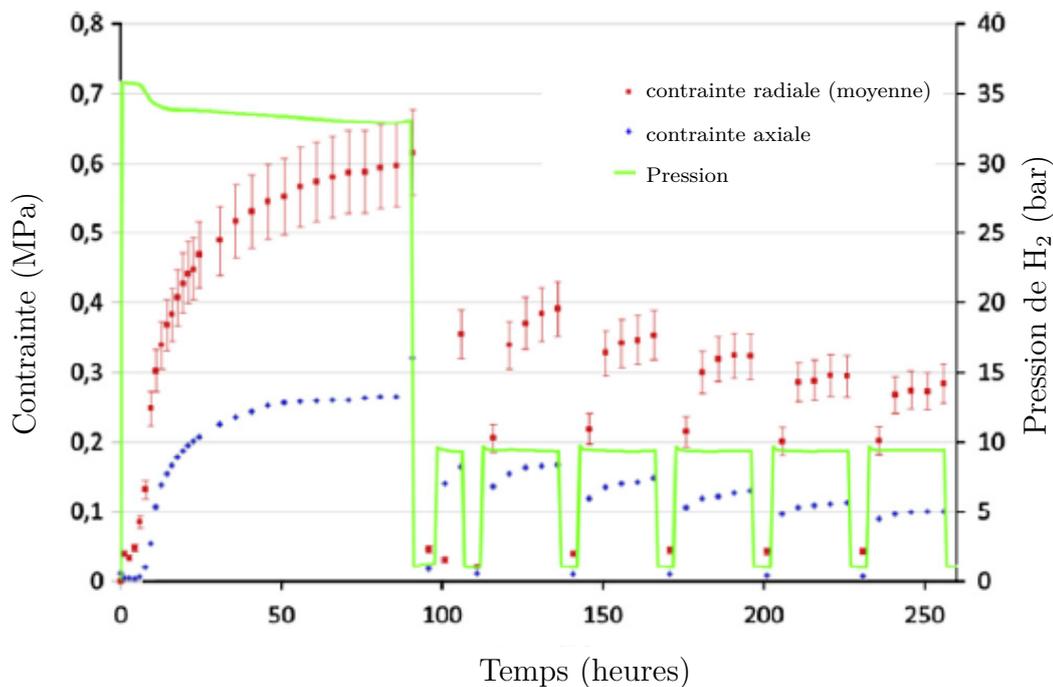


FIGURE 4.9 – Évolution temporelle de la pression d'enceinte et des contraintes radiales et axiales générées par un lit d'hydrures métalliques de type AB, d'une masse de 45 grammes, cyclé de manière monotherme à une température de 22°C. Tiré de [Salque et al. (2015)].

Les échantillons ont été activés sous 30 bars d'hydrogène. Les cycles suivants sont à température ambiante avec une pression d'absorption de 9 bars et une pression de désorption de 1 bar. Sur la figure 4.9 est représentée l'évolution des contraintes radiales et axiales, définies dans la partie 4.1.3, pour les sept premiers cycles de respiration d'un échantillon de 45 grammes dans un volume de 12,5 cm³. On observe

un niveau de contrainte à l'activation bien supérieur à celui qui est atteint au cours des cycles et une diminution des contraintes au cours des cycles.

On pourrait croire que ces contraintes bien plus fortes lors de l'activation sont dues au fait que sous 30 bars, l'absorption est plus forte. Dans les faits, il n'en est rien car selon les propriétés de l'hydrure, la pression de 9 bars suffit à charger entièrement l'hydrure (la pression de 30 bars est initialement seulement utilisée pour accélérer l'activation, étape de temps variable). Nous retenons donc que les contraintes créées à l'activation peuvent être bien plus importantes que celles existant par la suite.

4.2.2 Variations en fonction de la MIVD

Pour comprendre l'influence de la MIVD, deux autres essais ont été réalisés dans un même volume de 12,5 cm³.

Masse (g)	MIVD g.cm ³	σ_{zz} activation (MPa)	σ_{rr} activation (MPa)
46,8	3,74	0,40	1,2
45,0	3,60	0,28	0,6
28,0	2,24	0,00	< 0,1

TABLE 4.1 – Essais réalisés pour les hydrures de type AB dans un volume de 12,5 cm³. Tirés de [Salque et al. (2015)].

L'ensemble des essais réalisés dans ces conditions est reporté en tableau 4.1. Pour l'essai avec une masse introduite de 28 grammes, la poudre n'a jamais touché le piston supérieur, les contraintes axiales sont restées nulles et les déformations mesurées ont indiqué un niveau de contrainte inférieur à 0,05 MPa.

La figure 4.10 présente l'évolution des contraintes radiales et axiales au cours du temps. Sur cette figure, on constate que les contraintes radiales sont supérieures aux contraintes axiales. Le fait que les particules frottent fortement entre elles et empêchent un comportement homogène peut expliquer cet écart. Des voûtes se créent, empêchant alors les particules de presser sur les parois supérieures et inférieures. Quand la MIVD augmente, la contrainte à l'activation et après le premier cycle augmente. Enfin, sur l'essai avec une masse introduite de 45 g, le matériau a été cyclé jusqu'à 6 cycles. Nous constatons que les contraintes diminuent au cours des cycles.

La relaxation des contraintes au cours des cycles peut être causée par différents phénomènes. Nous avons pu écarter l'hypothèse d'un assouplissement de la gaine dans ces expériences. La diminution des contraintes axiales au cours des cycles peut venir d'une réorganisation du matériau. Le volume que l'échantillon souhaite occuper à l'état absorbé diminue au cours des cycles. En assimilant l'empilement à

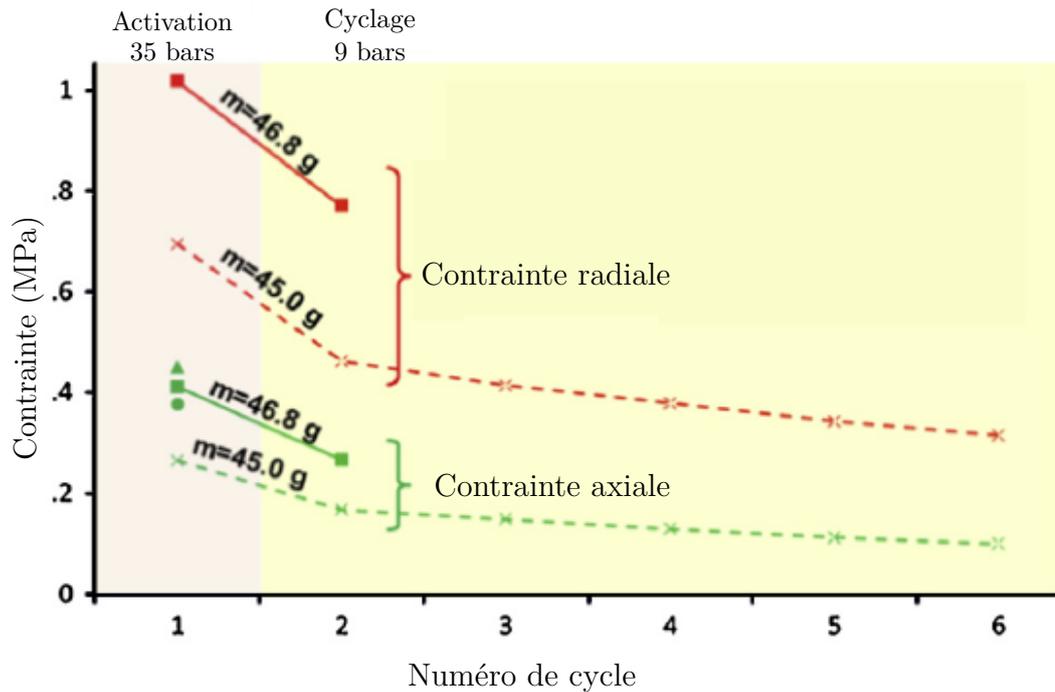


FIGURE 4.10 – Évolution au cours des cycles des contraintes axiales et radiales, pour deux essais de même volume avec une masse introduite différente. Tiré de [Salque et al. (2015)].

un matériau homogène compressible, la contrainte nécessaire à le contenir diminue alors. Cette diminution de volume vers laquelle tend le matériau indique une diminution de la porosité au cours des cycles. Par conséquent, l'empilement semble s'être densifié. Cette explication est à coupler avec une diminution des contraintes radiales observées. Comme la mesure des contraintes radiales est liée aux déformations de la gaine, cette diminution indique que la section de la gaine n'augmente pas au cours des cycles. Une autre cause possible de la diminution des contraintes au cours des cycles correspond à une meilleure organisation des particules. Ces derniers utilisent mieux l'espace libre de la porosité qui absorbe alors le gain de volume dû à l'absorption d'hydrogène. Ainsi, les chaînes de forces sont moins nombreuses et les arc-boutements moins présents.

4.2.3 Localisation des contraintes et évolution en fonction de la concentration en H_2

Des mesures ont pu être réalisées à différents taux de chargement du matériau. Le résultat est montré sur la figure 4.11. Il est aussi possible, grâce à la corrélation d'images, d'analyser les déformations sur plusieurs zones d'intérêt différentes (figure 4.5).

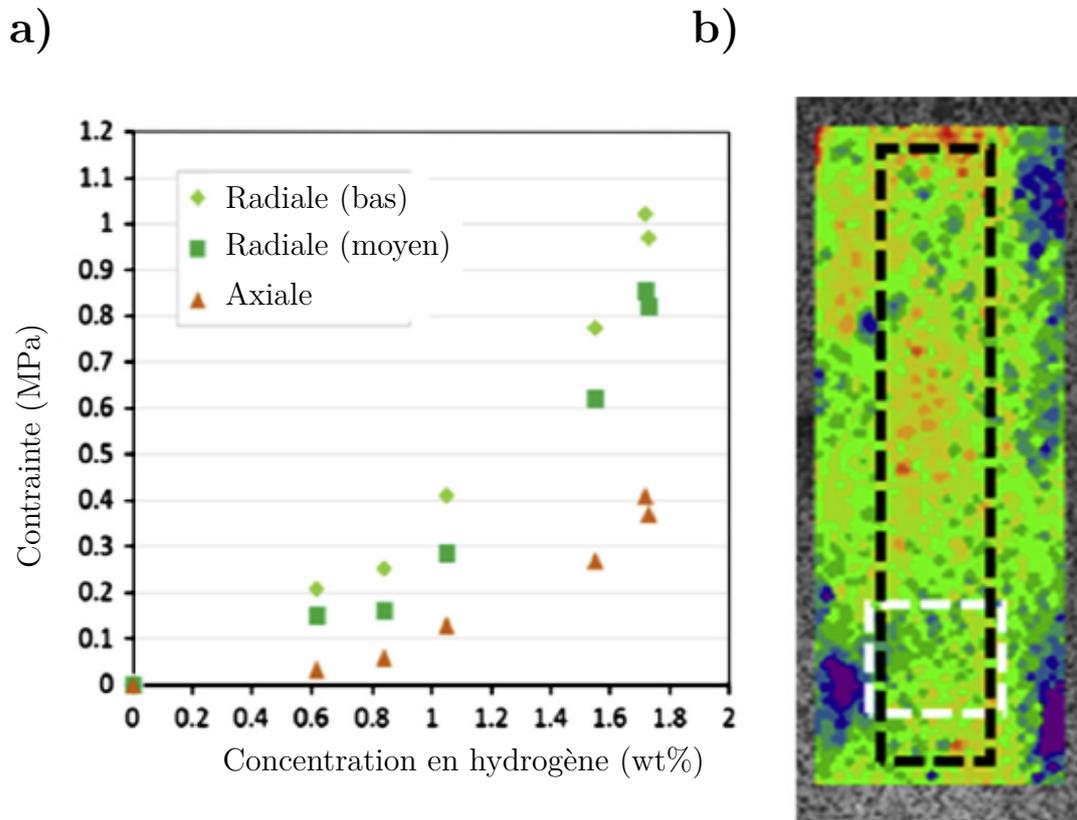


FIGURE 4.11 – a) Contraintes développées par un lit d’hydrures métalliques sur son conteneur en fonction du taux d’hydrogène absorbé et de la zone d’intérêt. b) Zone d’intégration des déformations pour obtenir les déformations moyennes (domaine en noir pointillé) et en bas de la cellule (domaine en blanc pointillé). Tiré de [Salque et al. (2015)]

Sur cette figure, (Fig 4.11), nous constatons :

- une augmentation des contraintes appliquées par le matériau sur la gaine en fonction de la concentration en hydrogène ;
- des contraintes radiales plus fortes sur le bas de la cellule d’essai pour toutes les concentrations en hydrogène.

Il est intéressant de noter la forme de la courbe de croissance de la contrainte en fonction du taux de chargement en hydrogène. Plus le chargement en hydrogène est important, plus la contrainte est importante, ceci en forme de loi puissance ou exponentielle. Cette forme n’est pas sans rappeler la forme d’une courbe de compression d’une poudre comme celle présentée sur la figure 2.25 du chapitre 2. Le taux de chargement de l’hydrure peut être vu comme un chargement mécanique activant le caractère compressible du milieu granulaire hydrure. Cette courbe est en quelque sorte la courbe de compressibilité de l’hydrure dans un volume fini sous l’effet du gonflement des particules du matériau hydrure. Par ailleurs, nous mesurons bien ici des contraintes plus fortes en bas du conteneur. C’est un comportement

important qu'il faudra réussir à expliquer et à modéliser.

4.3 Campagne d'essais BHYCYCLE sur le LmNiCoMnAl

L'ensemble des essais réalisés sur Bhycycle a pour objectif d'étudier l'impact de la forme du conteneur et du taux de remplissage. La forme du conteneur est étudiée à travers l'évolution du rapport d'élanement. Comme le diamètre intérieur de toutes les gaines est de 25 ± 0.5 mm, le rapport d'élanement est changé lorsque la hauteur allouée à l'échantillon change. Le taux de remplissage est représenté par la MIVD. Pour une hauteur donnée, la MIVD peut être changée indépendamment du rapport d'élanement en modifiant la masse introduite. Ces deux paramètres sont indépendants car pour une même hauteur de cellule, plusieurs MIVD peuvent être étudiées et vice versa.

On s'attend à des contraintes radiales importantes pour un rapport d'élanement élevé, causées par l'apparition de voûtes. De plus, on s'attend à ce que les contraintes axiales et radiales augmentent avec le taux de remplissage. En effet, plus de matériau présent dans un même volume impliquent un volume à contenir plus important et, de ce fait, une augmentation des contraintes dans toutes les directions.

4.3.1 Procédure des essais

L'alliage LmNiCoMnAl est stocké à l'air. Chaque essai vient du même lot, caractérisé dans le chapitre 2. Pour chaque essai, les étapes de mise en place sont :

- pesée de la poudre introduite dans la cellule (m) ;
- mise sous vide dynamique pendant 24 heures ;
- deux balayages sous gaz neutre (Argon) au minimum ;
- activation sous 30 bars d'hydrogène ;
- cyclage entre une pression d'absorption P_{abs} et le vide, à température de la pièce, pour un nombre de cycles voulus ;
- désactivation de l'échantillon par succession de mises sous vide et de remontées en pression, par paliers croissants successifs, à l'air.

L'étape de désactivation, qui met en contact l'hydrure avec l'air, peut causer une chauffe du matériau et de la gaine qui le contient. De plus, le changement de pression lors de la mise sous vide est brutal et peut entraîner la poudre hors de la cellule.

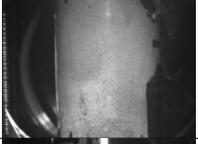
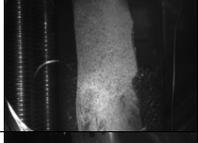
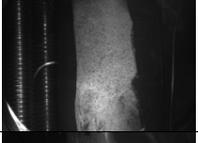
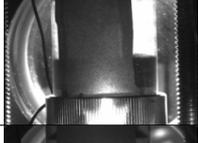
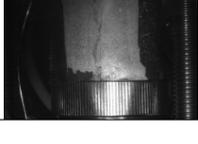
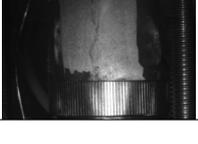
Essai	Masse (g)	Hauteur (mm)	MIVD ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	σ_{ax} (MPa) (activ)	σ_{rad} (MPa) (activ)	Gaine	Cellule en état initial	Cellule en état absorbé
a ₁	15.2	11.2	2.7	0.58	0.18	a*		
a ₂	23	10	4.7	2.54	1.17	a*		
b	71.7	36	4.0	0.41	0.28	b		
c	53.3	31	3.5	0	0.12	c		
d ₁	57.7	32	3.6	0	0.1	d		
d ₂	65.8	40	3.4	0.06	0	d		
e ₁	25.2	24	2.1	0	0	e		
e ₂	35.0	22	3.2	0	0.3	e		
e ₃	46	18	5.2	0.94	1.64	e		

TABLE 4.2 – Conditions des différents essais réalisés sur le LmNiCoMnAl avec les contraintes axiales et radiales au cours de la phase d'activation à 30 bars. Les images prises par la caméra avant et après l'activation sont ajoutées.

4.3.2 Matrice d'essais

Les différents essais sont nommés selon la gaine utilisée. Ils sont répertoriés dans le tableau 4.12. Chaque essai nécessite approximativement un mois d'expérience. Les essais sont répartis dans le plan MIVD et H/D dans la figure 4.2. Le point est centré sur la masse initiale de l'échantillon et les barres d'erreurs correspondent à

l'estimation de perte de masse possible.

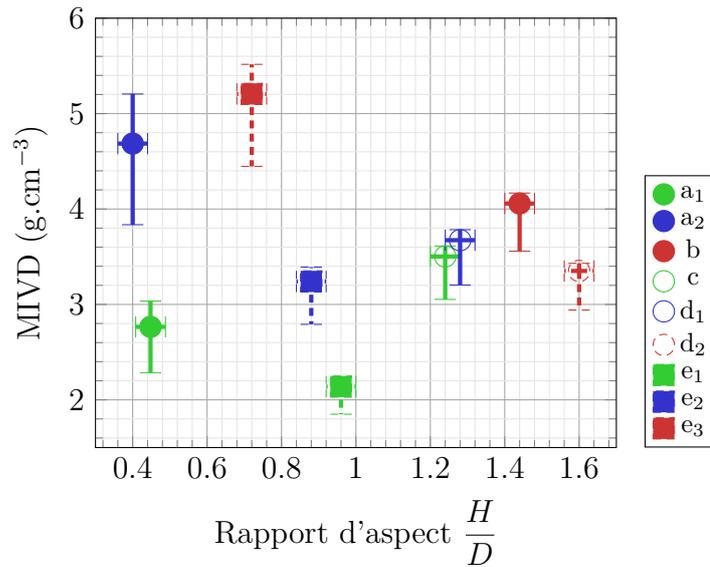


FIGURE 4.12 – Essais Bhycycle répartis selon la MIVD et le rapport d'élanement H/D .

Dans le tableau 4.12 sont reportés les paramètres des différents essais. Les numéros sont rangés par ordre chronologique. Pour cette raison, les premiers essais d'une gaine sont réalisés avec un plus faible chargement en hydrure que les suivants, pour limiter au maximum l'usure de la gaine. Après un essai suscitant de grandes contraintes, la gaine est changée.

4.3.3 Traitement des résultats sur un exemple

Pour illustrer le traitement d'un essai, l'essai b est choisi. Son état initial, tiré du tableau 4.2 est le suivant :

- une masse introduite m de 71,7 g ;
- une hauteur H de 36 mm ;
- une MIVD de 4,05 $\text{g}\cdot\text{cm}^3$;
- un rapport d'élanement de 1,44 ;
- une pression d'activation de 30 bars ;
- une pression d'absorption de 6 bars ;
- une désorption sous vide dynamique.

Cet essai est choisi car le rapport signal bruit des mesures est important.

Conditions de cyclage

Les conditions de cyclage, après la phase d'activation, sont reportées en figure 4.13. On y voit apparaître la température de cyclage monotherme, correspondant à

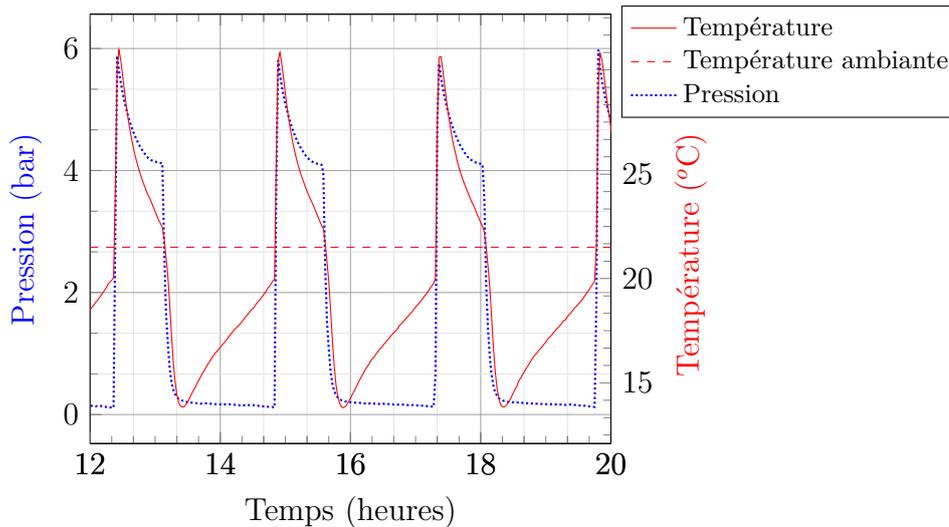


FIGURE 4.13 – Tracé au cours du temps de la température et de la pression au cours d'un essai à volume imposé.

la température ambiante, de 21 °C et la pression de l'enceinte en début d'absorption et en fin d'absorption. Cette dernière décroît de 6 à 4,2 bars. Cette pression est bien supérieure à la pression de plateau du LmNiCoMnAl , de 1,2 bars à 21 °C, d'après les courbes PCT.

En fin d'absorption, l'hydrure est bien chargé en hydrogène. Le cyclage consiste en deux phases :

1. la phase d'absorption

- une montée en pression rapide jusqu'à la pression de consigne de 6 bars ;
- une attente de 40 minutes, sans nouvel apport d'hydrogène dans l'enceinte.

2. une phase de désorption :

- une descente en pression jusqu'à 1 bar en 20 minutes ;
- la mise sous vide de l'enceinte, avec une attente de 1h40.

Les durées d'attente pour les phases d'absorption et de désorption sont issues d'un compromis entre le temps nécessaire à la thermalisation complète de l'échantillon et la réduction du temps d'un cycle. Pour chaque essai, la pression de consigne d'absorption et les temps d'attente sont évalués pendant l'activation. Le temps d'attente correspond au temps nécessaire à la température pour se rapprocher de la température ambiante. Pour choisir la quantité d'hydrogène introduite pour la phase d'absorption, il a été choisi de fixer une pression d'hydrogène plus élevée quand la masse augmente. Après absorption, la pression finale est supérieure à la pression d'équilibre pour tous les essais.

Évolution au cours des cycles

Au cours du temps, les pressions températures, débits et la force axiale sont mesurés. L'évolution temporelle de la contrainte radiale nécessite un traitement d'autant plus lourd que le nombre de photos est important. Les clichés ne sont pris que pour les points stabilisés thermiquement en fin d'absorption et en fin de désorption.

Sur la figure 4.14, la force axiale mesurée est tracée en fonction de la pression dans l'enceinte.

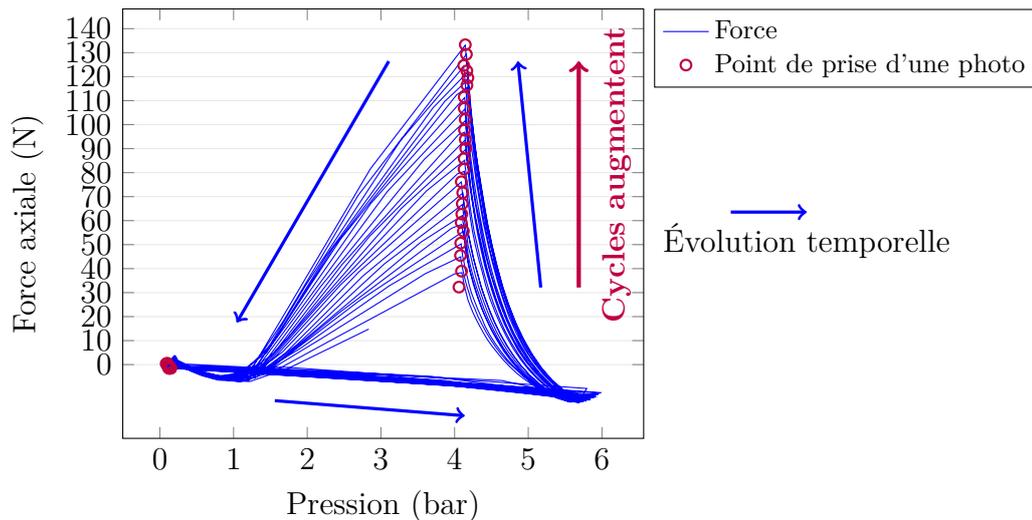


FIGURE 4.14 – Évolution de la force axiale mesurée au cours des cycles en fonction de la pression sur l'essai b. Les points de prise d'une photo indiquent les moments où la thermalisation est stable. Une photo est prise pour mesurer la contrainte radiale.

On observe :

- une diminution de la mesure de force axiale au cours de la montée en pression. Cette dernière vient de la sensibilité du capteur à la température, l'attente de thermalisation permet de s'affranchir de ce biais, de l'ordre de 2 N.K^{-1} ;
- une augmentation de la force mesurée en fin de thermalisation en fin de chargement au cours des cycles ;
- une force axiale mesurée nulle pour les états désorbés ;
- une légère augmentation de la pression en fin d'absorption au cours des cycles. Cette dernière peut être due à une absorption plus rapide au cours de la montée en pression ou à une diminution de la quantité d'hydrogène absorbée.

Les points repérés sur la figure 4.14 correspondent aux instants pour lesquels les mesures de contraintes par cycle sont faites. Les points se chevauchent pour les états désorbés : le même état de contrainte et de pression nulle est atteint à chaque désorption. Au cours de la respiration, sur cet essai, le lit de particules à l'état

désorbé ne touche plus le piston supérieur. Comme le matériau ne presse plus sur les pistons, la contrainte axiale s'annule.

Sur la figure 4.15 sont tracées les contraintes radiales, mesurées à partir de la corrélation d'images et les contraintes axiales obtenues par division de la force axiale mesurée par la surface du piston. Ces dernières sont obtenues selon les valeurs d'éta-lonnage trouvées dans la figure 4.7 :

$$\sigma_{zz} = \frac{F}{S} = \frac{F}{0,0491} \text{ MPa} \tag{4.5}$$

$$\sigma_{rr} = \frac{\varepsilon_x}{0,015} \text{ MPa}$$

Dans cette configuration, les contraintes radiales sont supérieures aux contraintes axiales. Au cours des cycles, les contraintes radiales et axiales augmentent. Un léger endommagement de la gaine est observé sur les images prises. Des zones plus opaques apparaissent sur la gaine. L'endommagement est sans doute lié à l'augmentation des contraintes radiales pour l'état désorbé et correspond alors à un biais de mesure, pris en compte dans nos barres d'erreur avec l'incertitude sur l'élasticité de la gaine. Il est aussi possible que des contraintes radiales résiduelles soient appliquées par l'échantillon désorbé.

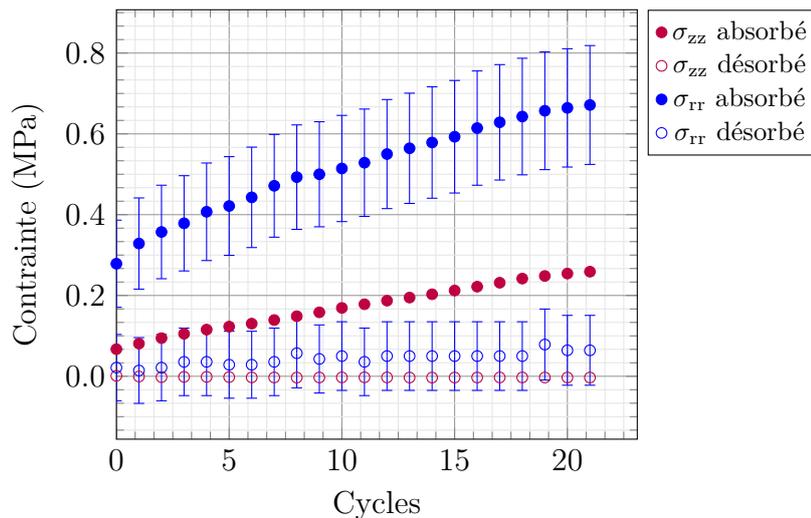


FIGURE 4.15 – Évolution des contraintes axiales et radiales mesurées au cours des cycles sur l'essai b.

4.3.4 Évolution des contraintes axiales et radiales en fonction du nombre de cycles

En appliquant un traitement analogue à tous les essais, des comportements distincts sont mis en évidence.

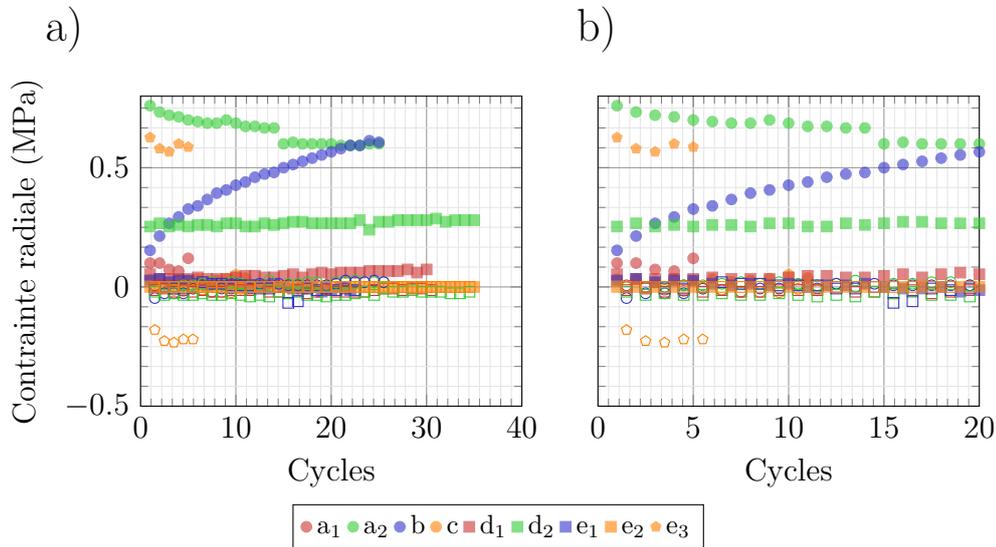


FIGURE 4.16 – a) Évolution des contraintes radiales mesurées au cours des cycles ; b) zoom sur les vingt premiers cycles.

En s'intéressant aux vingt premiers cycles, la figure 4.16 permet de montrer les différents comportements. Trois comportements distincts sont observés par rapport à l'évolution de la contrainte radiale :

1. le premier, majoritaire, correspond à une absence d'évolution de la contrainte radiale mesurée au cours des cycles. Le niveau atteint reste constant. C'est le cas par exemple de l'essai d_2 (carrés verts sur la figure 4.16) ou des essais pour lesquels la contrainte radiale n'est pas mesurable ;
2. le second, observé sur l'essai a_2 (ronds verts sur la figure 4.16), correspond à une diminution des contraintes au cours des cycles ;
3. le troisième, observé sur l'essai b (ronds bleus sur la figure 4.16) , présenté à la section précédente, correspond à une augmentation des contraintes au cours des cycles.

En plus de ces comportements au cours des cycles, l'essai e_3 voit la gaine se rétracter à la désorption. Ce phénomène doit venir du matériau plastique de la gaine et d'une potentielle rétractation dûe au refroidissement de la gaine. Le niveau de contrainte radiale de ce dernier correspond à celui de l'essai a_2 . Ce changement de comportement remet en cause la reproductibilité de ces expériences. Malgré un

environnement contrôlé, les évolutions des différents essais divergent sans raison apparente.

Sur les essais avec un nombre de cycles plus élevé, (fig :4.16), on observe une évolution des contraintes au bout d'un certain temps. Par exemple, l'essai d_1 montre une augmentation des contraintes radiales. Cette différence entre les essais n'a pour le moment pas d'explication, puisque que des essais proches en conditions initiales, comme c et d_1 , présentent deux comportements différents. L'essai c conserve une contrainte radiale inobservable au cours des cycles alors que les contraintes augmentent au cours des cycles pour d_1 .

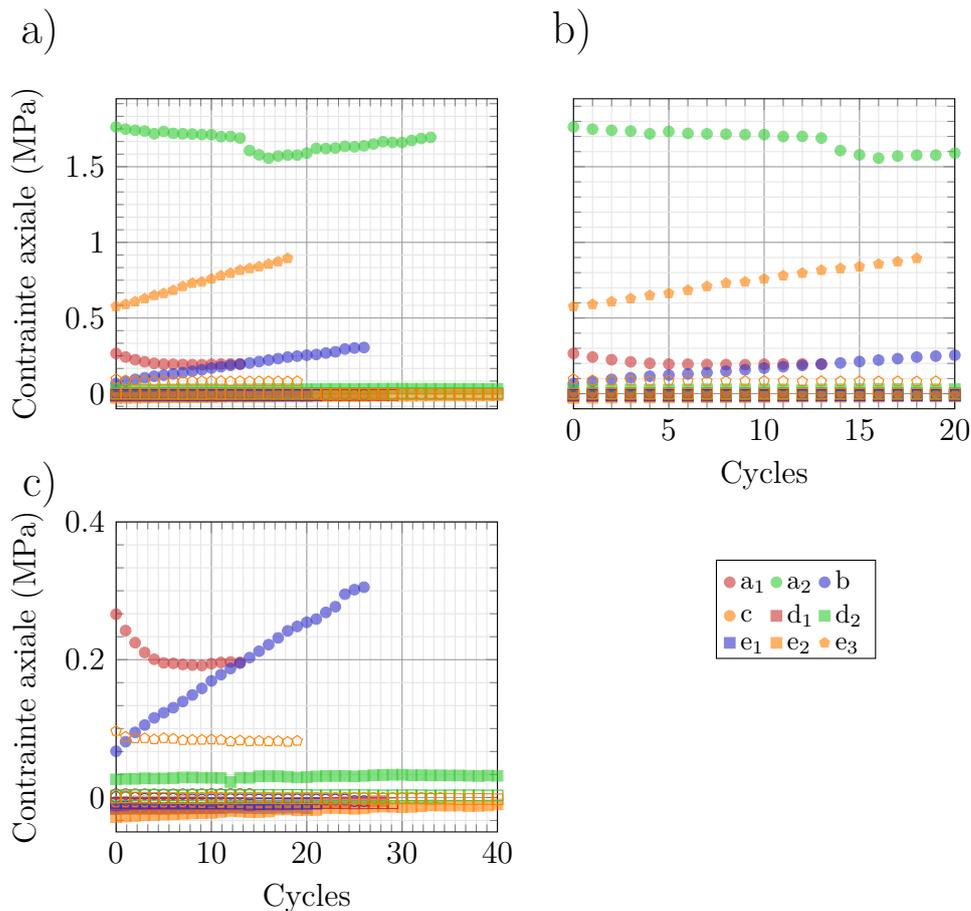


FIGURE 4.17 – a) Évolution des contraintes axiales mesurées en fonction des cycles pour différents essais ; b) Zoom sur les 20 premiers cycles ; c) Zoom pour des niveaux de contrainte faibles.

La mesure des contraintes axiales est reportée pour les premiers cycles sur la figure 4.17. Les contraintes axiales sont mesurables uniquement sur quatre essais, les a_1 , a_2 , b et e_1 . Pour les autres, la contrainte mesurée est de l'ordre de grandeur du bruit du capteur. Pour l'essai b , la contrainte axiale augmente graduellement. Les comportements sont donc similaires selon les contraintes radiales et axiales, avec les mêmes tendances. Pourtant, alors que le matériau est issu du même lot, dans

le même environnement, les contraintes qu'il exerce augmentent ou diminuent au cours des cycles. Ce changement de comportement n'est pas expliqué actuellement. Potentiellement, le remplissage ou la granulométrie initiale des échantillons peuvent causer un tel changement.

4.4 Discussion et conclusion

4.4.1 Discussion

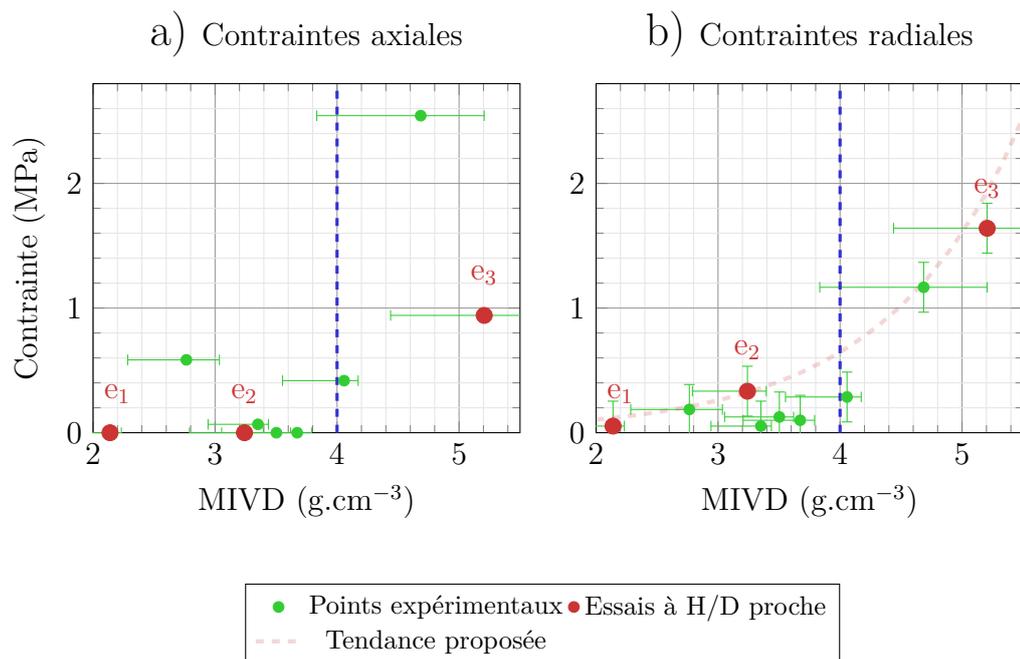


FIGURE 4.18 – Évolution des contraintes d'activation en fonction de la MIVD.

Dans la situation présentée, les MIVD intermédiaires peuvent développer ou non des contraintes. En analysant seulement les essais e_1 , e_2 et e_3 , pour lesquels le rapport d'élanement est comparable, on voit que les contraintes radiales maximum augmentent avec la MIVD (Fig 4.18). la tendance, représentée sur la figure 4.18 b) peut être comparée à une courbe de compaction de poudre.

Sur la figure 4.19, le rapport d'élanement ne semble pas jouer un rôle précis dans l'évolution des contraintes. Avec un rapport d'élanement de l'ordre de 0,4, d'autres essais avec une MIVD plus faible ont montré des contraintes générées nulles. L'évolution ne semble donc pas dépendre du rapport d'élanement sur la plage de rapport d'élanement étudiée.

Sur la figure 4.20 sont représentés tous les essais selon la contrainte obtenue pendant les cycles et à l'activation. La non reproductibilité des essais est apparent dans l'évolution des contraintes au cours des cycles. La seule indication donnée par

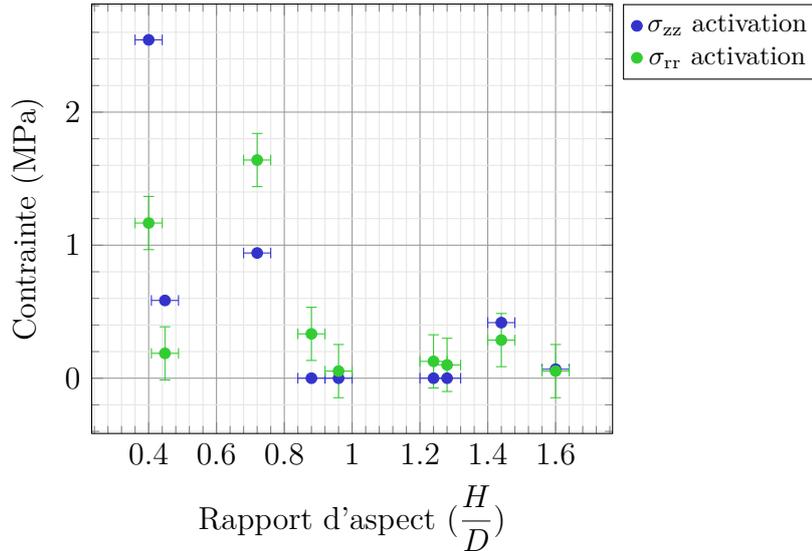


FIGURE 4.19 – Évolution des contraintes d’activation en fonction du rapport d’élanement.

ces essais vient d’une MIVD limite de 4 g.cm^{-3} à ne pas dépasser pour éviter de générer des contraintes importantes.

Plusieurs comportements n’ont pas été compris dans ces essais. L’essai a_1 présente une contrainte axiale importante à l’activation. Au cours des cycles suivants, elle diminue pour atteindre un niveau de contrainte faible après quelques cycles. La forte contrainte axiale à l’activation pour ce cas (a_1) s’explique peut être par le fait que la configuration est un volume disponible très aplati (très faible H/D). Une mauvaise répartition du matériau sur la surface du porte échantillon (hauteur inégale) peut entraîner un contact plus fort et localisé à l’endroit de plus haute hauteur de poudre. La poudre ne s’écoulant pas comme un liquide, elle ne se répartit pas facilement sous l’effet de la contrainte, et un effet de type arc-boutement localisé à l’endroit de plus forte hauteur initial pourrait expliquer les fortes contraintes enregistrées. L’évolution après quelques cycles est cohérente avec celle observée sur les autres essais à faible MIVD.

L’évolution au cours des cycles des contraintes radiales est différente selon les essais. Elle est parfois croissante, (sur les essais b et c) d’autres fois décroissante (sur les essais a_2 , e_3 et a_1) et constante sur les autres essais. La contrainte axiale, quand elle est mesurée, est décroissante selon un essai (a_1), croissante selon les essais a_2 , b , c) et constante selon l’essai d_2 . L’état initial du tas, présumé sans importance, pourrait être une explication à ces changements. Les essais n’ont pas pu être reproduits exactement dans les mêmes conditions. Des tests de reproductibilité seraient nécessaires. Des conditions initiales de masse versée et de volume disponible proches ont conduit à des résultats différents sur le niveau de contrainte mesuré. Par exemple, les essais c et d_1 ont une MIVD proche et un rapport d’élanement similaire,

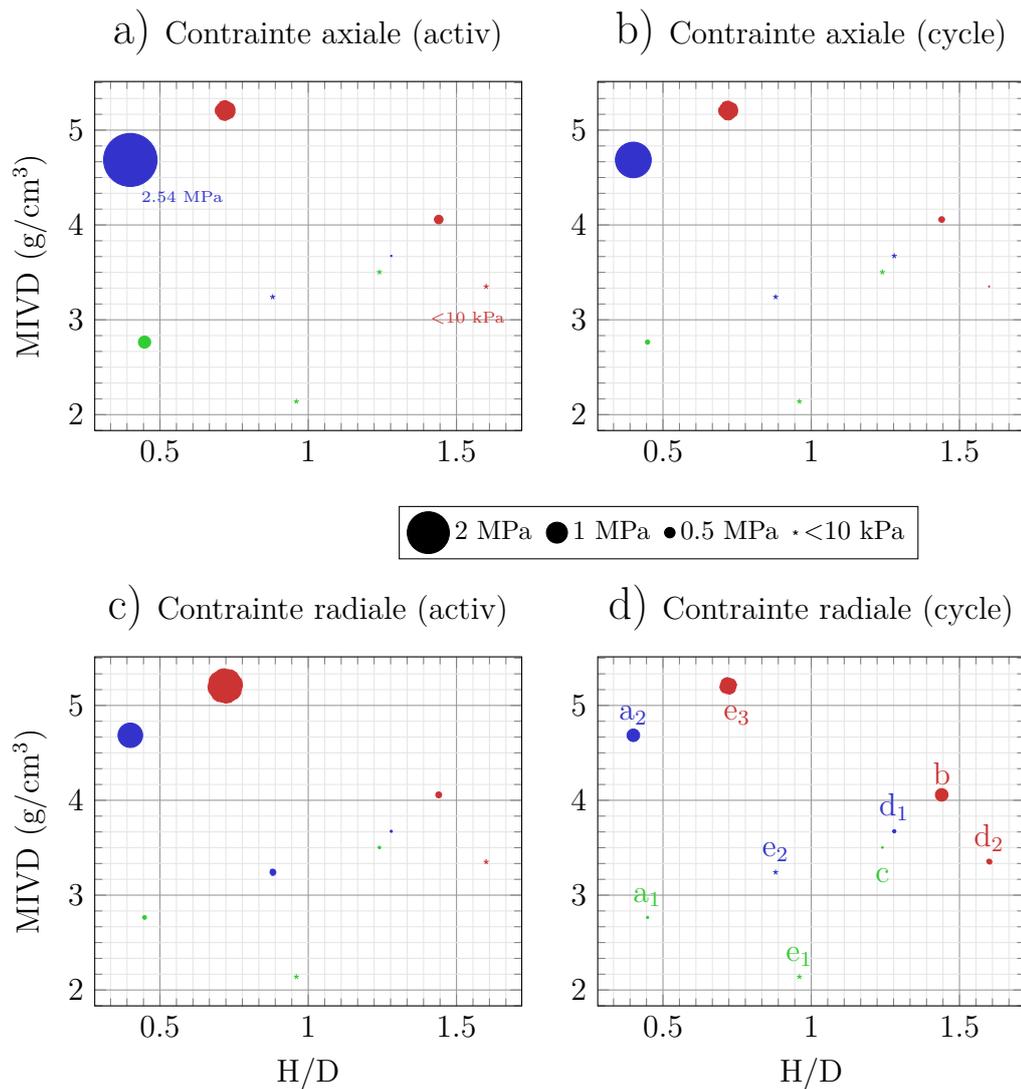


FIGURE 4.20 – Contraintes axiales et radiales à l’activation et maximale au cours des cycles suivants selon la MIVD et le rapport H/D.

mais ont conduit à une contrainte différente. Il est nécessaire de conduire plusieurs essais dans les mêmes conditions pour s’assurer des résultats obtenus. Comme chaque essai dure un mois, il n’était pas envisageable de faire une campagne permettant des moyennes stochastiques.

Il faudrait peut être aussi plus faire attention à la granulométrie initiale de la poudre introduite, pour conserver la notion de matériau modèle. Cette granulométrie est en effet très dispersée (cf. section 2.3.4) et bien que nous ayons essayé de prélever des échantillons représentatifs dans le lot initial, le contrôle n’était pas excellent. Une étude en tamisant le matériau granulaire initial apporterait sans doute une réponse à cette question. Il faut tout de même savoir que le tamisage initial des poudres fait monter leur prix de manière significative et que la décrépitation change nécessairement la granulométrie au bout de quelques cycles. Ce facteur concernant

l'inhomogénéité de la poudre initial et son éventuel impact significatif sur son comportement mécanique et respirant est donc un réel problème industriel. Il ne peut en aucun cas être éludé aussi facilement qu'avec un simple tamisage de la poudre initiale.

4.4.2 Conclusion

Les différentes mesures de ce chapitre, bien que discutables, ont permis d'affirmer et de quantifier l'influence du taux de remplissage pour une certaine gamme de rapports d'aspects. Il a été constaté que la MIVD a un effet direct sur les contraintes générées par le cyclage. Si le réservoir est rempli à une MIVD supérieure à 4 g.cm^{-3} , les contraintes développées à l'activation sont importantes. En revanche, le lien direct entre rapport d'aspect et contraintes générées n'a pas été découvert dans ces conditions expérimentales. Les contraintes développées par le matériau sur son environnement dépend aussi du matériau utilisé, comme vu en comparant les résultats préliminaires et ceux sur le LmNiCoMnAl .

Chapitre 5

Simulation par éléments discrets de la respiration

Dans ce chapitre, la respiration des hydrures est analysée au moyen d'une modélisation numérique par éléments discrets (Discrete Element Method, DEM) grâce au code dp3D. Ce code est principalement développé par Christophe Martin au SIMAP et est principalement orienté vers la simulation de procédés liés à la métallurgie des poudres. Par exemple, le frittage ou la compression de poudres peuvent être modélisés. dp3D est également utilisé pour simuler le comportement à la rupture et la ténacité de matériaux poreux. Différents matériaux liés à l'énergie ont déjà été étudiés grâce à ce code de calcul : les pastilles de combustible nucléaire, les électrodes céramiques poreuses ou la thermoélectricité. D'autres applications plus éloignées des thématiques naturelles du laboratoire SIMAP ont aussi utilisées le code comme la modélisation de la densification des névés en Antartique.

Comme brièvement présenté au chapitre 1, le choix de la méthode des éléments discrets est justifié par le caractère granulaire et discret du matériau étudié ici. Les principales motivations de cette partie numérique sont discutées dans ce chapitre en présentant les principes généraux de la DEM. Les lois utilisées et leur pertinence sont justifiées pour la méthode par éléments discrets proposée. Les paramètres matériau introduits sont présentés. L'emploi de clusters indéformables pour modéliser des particules non sphériques est décrit. L'introduction nécessaire de la respiration des particules (et des clusters) est détaillée en exposant les ajouts implémentés dans le code initial. Deux types de simulation sont ensuite réalisés. Le premier type de simulation a pour objectif d'analyser le comportement à l'intérieur même des échantillons, loin des parois, en utilisant une boîte cubique périodique. Le second utilise une boîte périodique selon un axe et des parois rigides suivant les deux autres pour simuler l'influence des parois sur le réarrangement.

Sommaire

5.1	Simulation par éléments discrets	163
5.1.1	Description de la modélisation par éléments discrets (DEM Discrete Element Method)	164
5.1.2	Introduction de clusters rigides	170
5.1.3	Respiration des clusters	173
5.1.4	Ajout d'une gravité artificielle	174
5.1.5	Modélisation des particules	176
5.1.6	Paramètres de la respiration simulée	177
5.2	Simulations avec conditions cubiques périodiques	178
5.2.1	Création d'un échantillon	178
5.2.2	Évolution des contraintes à volume imposé	181
5.2.3	Analyse d'un essai à contrainte imposée	183
5.2.4	Influence des frottements sur l'essai à contrainte imposée	187
5.2.5	Influence de la contrainte appliquée	188
5.2.6	Influence de la forme des clusters	193
5.3	Conditions avec parois fixes et rigides	194
5.3.1	Simulations réalisées	194
5.3.2	Influence du frottement	196
5.3.3	Influence du rapport d'élançement	198
5.4	Conclusion	201

5.1 Simulation par éléments discrets

Dans les chapitres expérimentaux, l'influence de facteurs géométriques (rapport H/D), de remplissage (MIVD) (chapitre 4) et des sollicitations externes (contrainte axiale appliquée) (chapitre 3) ont été étudiées. Deux types de sollicitation ont été appliqués : imposer les contraintes macroscopiques aux limites de l'échantillon et imposer le volume et donc les limites géométriques à l'échantillon. Dans toutes les situations expérimentales, la gravité est présente et joue un rôle.

Cette approche expérimentale a nécessité l'élaboration de deux bancs distincts pour étudier un jeu donné de facteurs. Pourtant, les paramètres expérimentaux ne peuvent pas être aisément découplés. Par exemple, le frottement inter-particulaire est fixe. Pour mieux comprendre les facteurs déterminants conduisant aux comportements de densification ou d'expansion, observés dans le chapitre 3, la simulation numérique est un outil complémentaire pertinent et adapté. Elle doit permettre :

- un contrôle indépendant de chaque paramètre d'entrée ;
- l'exploration d'un grand nombre de conditions différentes ;
- l'observation de l'évolution de paramètres microstructuraux (nombre de contacts entre particules par exemple) ;
- une analyse fine des principaux mécanismes qui conduisent au comportement macroscopique du matériau.

La modélisation du milieu particulaire dans ce chapitre propose d'analyser ces facteurs sur un matériau modèle qui respire suivant des cycles simples de gonflement/dégonflement et donc de dilatation/contraction. Cette modélisation s'appuie sur les données d'entrée parcellaires obtenues expérimentalement. Elle utilisera des hypothèses simplificatrices comme un taux de gonflement identique pour toutes les particules. Les coefficients de frottement des particules entre elles ou entre les particules et les parois sont constants et identiques dans l'empilement. La décrépitation n'est pas prise en compte dans les simulations proposées.

Malgré ses atouts pour le dimensionnement et malgré les résultats convaincants pour des systèmes granulaires simples (modèle de Janssen), la modélisation type milieu continu ne nous permet pas actuellement de modéliser la respiration des hydrures, comme vu au chapitre 1. La prise en compte du caractère granulaire du matériau hydrure via une loi de comportement macroscopique est indirecte, de même que celle de la dilatation ou de la contraction en volume. Les propriétés allouées aux paramètres de la loi de comportement et à ceux qui régissent la manière dont le matériau gonfle et dégonfle (par dilatation thermique par exemple), vont directement impacter le comportement final du matériau. La microstructure des particules (leur taille, distribution de taille et morphologie) n'est pas modélisée. Il

est possible d'adapter les lois de comportement pour reproduire les observations expérimentales au détriment de la robustesse des lois obtenues. La validité d'un tel modèle, en dehors du domaine direct dans lequel il a été établi, est difficile à affirmer. Comme l'objectif est de prédire les comportements pour optimiser le taux de remplissage, l'obtention de lois qualitatives par élément discret devrait à terme permettre d'avancer vers l'établissement d'un modèle de remplissage.

5.1.1 Description de la modélisation par éléments discrets (**DEM Discrete Element Method**)

Contrairement à la modélisation par éléments finis, la DEM modélise le comportement individuel de chaque particule dans son mouvement newtonien pour obtenir le comportement global d'un milieu granulaire. Les forces appliquées à chaque particule sont issues des contacts avec les autres particules et de champs de force à longue distance, comme la gravité. À chaque pas de temps, la somme des forces de contact est calculée pour obtenir l'accélération des particules, leur vitesse et leur position, comme détaillé dans les travaux de C.L. Martin [Martin, Bouvard, et Shima (2003)] et à la section suivante 5.1.1. Cette méthode, à l'origine utilisée par les géophysiciens et introduite par Cundall [Cundall et Strack (1979)], a étendu son champ d'application avec l'amélioration des machines de calcul. En science des matériaux, elle peut être utilisée, par exemple, dans la modélisation du frittage [C. L. Martin, Bouvard, et Delette (2006)] ou [S. Martin et al. (2014)] ou pour simuler des matériaux poreux (électrodes des piles à combustible à oxyde solide) [Reynier (2012)]. Les structures générées par la DEM peuvent aussi être post-traitées pour calculer les propriétés fonctionnelles des matériaux. Ces dernières peuvent être des propriétés de conduction électrique ou ionique (optimisation d'architectures [Roussel (2015)]) ou de conduction thermique ([Haddad, Guessasma, et Fortin (2014)]). Récemment, au delà des seuls matériaux à caractère granulaire, les méthodes DEM ont permis de simuler des matériaux continus. Par exemple la DEM a été employée pour simuler l'indentation et la fissuration de matériaux fragiles de type silice [André, Jebahi, Iordanoff, Charles, et Néauport (2013)] ou le flambage [Kumar, Rommel, Jauffrès, Lhuissier, et Martin (2016)]. Mais la respiration des hydrures fait bien appel aux aspects granulaires du matériau. Elle est donc particulièrement bien adaptée à une simulation de type éléments discrets.

Principe de la modélisation par éléments discrets (DEM)

Paramètres matériaux

Les propriétés attribuées à une particule simulée sont reportées dans le tableau

Module d'Young	E
Module de poisson	ν
Coefficient de frottement	f
Densité	ρ

TABLE 5.1 – Paramètres matériaux de la simulation numérique.

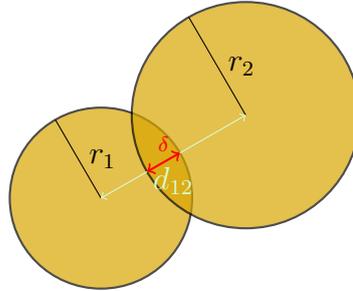


FIGURE 5.1 – Contact entre deux particules simulées en DEM.

5.1. A ces dernières s'ajoutent les conditions de liaison entre particules (adhésion, liaisons établies initialement, ruptures de liaisons) non traitées dans ces travaux. Le matériau de toutes les particules est choisie identique.

Contact entre les particules

Prenons pour chaque particule i ses coordonnées de la forme suivante :

$$\underline{X}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

La distance entre deux particules i et j est obtenue à partir du vecteur $\underline{X}_{ij} = \underline{X}_j - \underline{X}_i$ et donnée par :

$$d_{ij} = \|\underline{X}_i - \underline{X}_j\| = \|\underline{X}_{ij}\| \quad (5.2)$$

De nombreuses lois de contact sont disponibles pour la DEM. Par exemple, les simulations de cette étude utilisent une loi de type Hertz-Mindlin, décrite entre autres dans les travaux de [Renzo et Maio (2004)]. La force normale de répulsion, Hertzienne, est donnée par

$$F_n = \frac{4}{3} E^* r_{ij}^{*1/2} |\delta_{ij}|^{3/2} \quad (5.3)$$

avec δ_{ij} l'indentation entre deux particules i et j comme représentée en Fig 5.1

donnée par

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{pour } d_{ij} > r_i + r_j \\ r_i + r_j - d_{ij} & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.4)$$

E_{ij}^* le module d'Young réduit, en utilisant les données du tableau 5.1 :

$$\frac{1}{E_{ij}^*} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_j^2}{E_j} \quad (5.5)$$

et r_{ij}^* le rayon réduit :

$$r_{ij}^* = \frac{r_i r_j}{r_i + r_j} \quad (5.6)$$

Suivant les lois de contact de Coulomb, la contrainte tangentielle ne peut dépasser $\mu_{ij} F_n$, où μ_{ij} est le coefficient de frottement interparticulaire. Dans les simulations de cette étude, le modèle de Hertz-Mindlin est utilisé. Les contacts sont supposés élastiques selon :

$$F_t = \begin{cases} -k_t \underline{\Delta}_t & \text{pour } k_t |\underline{\Delta}_t| < \mu_{ij} F_n \\ -\frac{\underline{\Delta}_t}{|\underline{\Delta}_t|} \mu_{ij} F_n & \text{pour } k_t |\underline{\Delta}_t| \geq \mu_{ij} F_n \end{cases} \quad (5.7)$$

où $\underline{\Delta}_t$ est le déplacement tangentiel relatif accumulé au contact entre les particules i et j . La raideur tangentielle k_t est donnée par :

$$k_t = 8 G^* a \quad (5.8)$$

où a est le rayon de contact :

$$a = \sqrt{r_{ij}^* \delta_{ij}} \quad (5.9)$$

et G^* est le module de cisaillement réduit donné par l'équation :

$$\frac{1}{G^*} = \frac{2 - \nu_i}{G_i} + \frac{2 - \nu_j}{G_j} \quad \text{avec} \quad G_i = \frac{E_i}{2(1 + \nu_i)} \quad (5.10)$$

Dans la loi tangente de Hertz-Mindlin, Eq. (5.7), le déplacement relatif des deux particules intégré depuis le temps de contact $\underline{\Delta}_t$ est obtenu par l'équation :

$$\underline{\Delta}_t = \int_{t_c}^t \underline{v}_{c, \text{relatif}} dt \quad (5.11)$$

t_c le temps initial du contact

avec une vitesse relative au contact correspondant à la vitesse de glissement du point de contact $\underline{v}_{c, \text{relatif}} = \underline{v}_{c, j} - \underline{v}_{c, i}$.

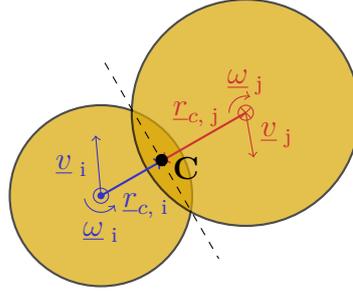


FIGURE 5.2 – Vitesse relative entre deux points.

La vitesse relative au contact est obtenue par :

$$\underline{v}_{c, \text{rel}} = \underline{v}_j - \underline{v}_i + \omega_j \wedge \underline{r}_{c, j} - \omega_i \wedge \underline{r}_{c, i} \quad (5.12)$$

où \underline{r}_c est la distance entre le centre de la particule et le contact (figure 5.2). Ainsi, à chaque pas de temps, toutes les forces sont calculées sur tous les contacts selon les relations (5.4) et (5.7).

Application des lois de mouvement

Les forces calculées sont utilisées pour déterminer le déplacement à chaque pas de temps. Le déplacement et la vitesse de chaque particule sont déterminés dans dp3D par un algorithme de type Verlet en vitesse. Détaillée dans les travaux de D. André, [André (2012)], cette méthode est dynamique explicite. Une comparaison des différents algorithmes (Runge-Kutta, leapfrog, Gear et Verlet vitesse) peut être trouvée dans les travaux d' E.Rougier et al. [Rougier, Munjiza, et John (2004)]. La résolution explicite est obtenue par l'algorithme :

$$\begin{aligned} \dot{\underline{X}}(t + dt) &= \dot{\underline{X}}(t) + \frac{1}{2} (\ddot{\underline{X}}(t) + \ddot{\underline{X}}(t + dt)) \\ \underline{X}(t + dt) &= \underline{X}(t) + dt \dot{\underline{X}}(t) + \frac{1}{2} dt \ddot{\underline{X}} \end{aligned} \quad (5.13)$$

avec \underline{X} la position, $\dot{\underline{X}}$ la vitesse, $\ddot{\underline{X}}$ l'accélération, t le temps et dt le pas de temps.

L'accélération est quant à elle obtenue par la deuxième loi de Newton :

$$\ddot{\underline{X}} = \frac{\sum_{\text{particules}} \vec{F}}{m} \quad (5.14)$$

où m est la masse de la particule. Un facteur d'amortissement γ_f est introduit :

$$\ddot{\underline{X}} = \frac{\sum_{\text{particules}} \vec{F} - \gamma_f \dot{\underline{X}}}{m} \quad (5.15)$$

afin d'assurer la dissipation d'énergie, nécessaire à la convergence vers la solution d'équilibre (simulations quasi-statiques).

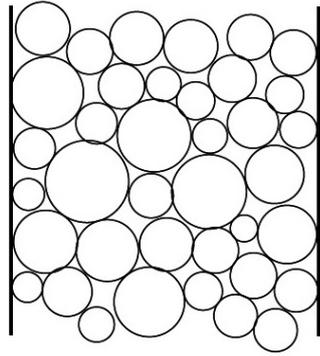
Conditions aux limites

Une boîte de simulation nécessite d'être bornée. Les conditions aux limites permettent de fixer le comportement des frontières du domaine de simulation. Deux types de frontières seront utilisées ici :

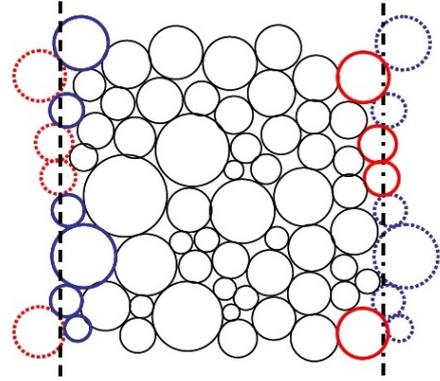
- **les conditions aux limites fixes** consistent à rajouter aux bords de la boîte de simulation des murs d'une rigidité donnée. Les murs plans par exemple se comportent comme une particule de rayon infini. Ainsi, la force de répulsion du mur est donnée par l'équation (5.4) et la force tangentielle par les lois (5.7) avec $r_{\text{mur}} \rightarrow \infty$. Avec de telles conditions, les particules sont confinées dans le volume de la boîte de simulation. Cette solution est utilisée pour déterminer les effets de bords possibles. Dans le cas de stockage dans un réservoir, les murs simulés permettent d'étudier l'influence des parois et les contraintes exercées par la poudre sur son conteneur. Les propriétés des parois sont à fixer, avec les mêmes choix que pour le matériau (Tableau :5.1). Un exemple est donné en figure 5.3 ;
- **les conditions périodiques** consistent à mettre en contact les particules qui sont au bord de la face périodique avec les particules de la face opposée. Ces conditions permettent de représenter le matériau granulaire sans effets de bord. Les particules à la frontière périodique sont en contact avec d'autres particules. Il est possible d'utiliser conjointement des conditions de parois rigides et des conditions périodiques, en ayant par exemple des conditions périodiques suivant un seul axe. Dans la pratique, les conditions périodiques consistent à recalculer la distance entre deux particules modulo la taille de la boîte périodique. Par exemple, pour une condition périodique selon l'axe x , le vecteur \underline{X}_{ij} est recalculé en utilisant la taille de la boîte périodique dans la direction x : L_x :

$$\begin{cases} \text{Si } (x_j - x_i > 0,5 L_x) & \text{alors } x_j - x_i = x_j - x_i - L_x \\ \text{Si } (x_j - x_i < -0,5 L_x) & \text{alors } x_j - x_i = x_j - x_i + L_x \end{cases} \quad (5.16)$$

Les bords de la boîte de simulation (périodique ou parois rigides) peuvent être déplacés lors de la simulation afin de procéder à un essai à déformation imposée ou à un essai à contrainte imposée. Dans le cas d'un essai à contrainte imposée, l'erreur entre la contrainte mesurée et la contrainte visée est utilisée pour calculer le déplacement à imposer à la boîte de simulation au pas de temps suivant. Ainsi,



Conditions parois rigides



Conditions parois périodiques

FIGURE 5.3 – Représentation 2D des deux types de conditions aux limites rencontrées : parois rigides et parois périodiques. Illustration tirée de la thèse de T.Reynier [Reynier (2012)]

les parois peuvent être fixes ou mobiles.

Ces différentes possibilités permettent d'adapter les simulations selon les phénomènes étudiés. Par exemple, l'expérience Comedhy (chapitre 3) peut être modélisée à partir de conditions oedométriques selon le cylindre et contrôlées en contraintes selon l'axe Z. D'un autre côté, Bhycycle (chapitre 4) nécessite d'utiliser des conditions avec des parois fixes.

Choix du pas de temps

Le pas de temps critique est déterminé par l'échelle de temps la plus petite des phénomènes simulés. Le temps critique donné par la rigidité des contacts et la masse des clusters, par exemple, est donné par la période d'oscillation de deux particules en contact élastique [O'Sullivan et Bray (2004)]. Il existe également un pas de temps critique donné par les déformations imposées à la boîte de simulation ou encore à la gravité.

$$\Delta t_{\text{critique}}^{\text{elast}} \propto \sqrt{\frac{m}{k_n}} \quad , \quad \Delta t_{\text{critique}}^{\text{def}} \propto \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{et} \quad \Delta t_{\text{critique}}^{\text{grav}} \propto \sqrt{\frac{m}{g}} \quad (5.17)$$

Le pas de temps utilisé est donné par l'équation :

$$\delta t = f_p \min(\Delta t_{\text{critique}}) \quad (5.18)$$

Où f_p est un facteur de sécurité inférieur à 1. Typiquement de l'ordre de 0,1 ou 0,001. Pour éviter un temps de calcul prohibitif, il est intéressant d'augmenter le pas

de temps dt . Une solution, adoptée dans le code dp3D, consiste à renormaliser les masses. Cette méthode est acceptable dans le cas d’une simulation quasi-statique, où les effets inertiels peuvent être négligés. Elle est décrite dans [Thornton et Antony (2000)], et consiste à multiplier les masses inertielles d’un facteur (de l’ordre de 10^{12} pour des particules sub-millimétriques). Cette méthode permet d’augmenter $\Delta t_{\text{critique}}^{\text{elast}}$. Les déplacements et les forces restent inchangés avec cette méthode. Mais il s’agit de vérifier qu’en effet la simulation a été réalisée en condition quasi-statique. La formulation de l’équation (5.18) montre qu’une autre solution pour augmenter le pas de temps $\Delta t_{\text{critique}}^{\text{elast}}$ consiste à diminuer artificiellement la rigidité des contacts k_n . Dans ce cas, les contraintes macroscopiques sont modifiées. C’est cette solution qui avait été adoptée par B. Charlas [Charlas (2013)].

Calcul des contraintes

Lorsque des conditions périodiques sont utilisées, le tenseur des contraintes est calculé en utilisant l’expression proposée par Dantu [Dantu (1968)] et par Christoffersen et al. [Christoffersen, Mehrabadi, et Nemat-Nasser (1981)] :

$$\sigma_{\text{pq}} = \frac{1}{V} \left(\sum_{\text{contacts}} d_{ij} F_n n_p n_q + \sum_{\text{contacts}} d_{ij} F_t n_p t_q \right) \quad (5.19)$$

où V est le volume de la boîte périodique, F_n et F_t sont respectivement les forces de contact normale et tangentielle (Eqs. (5.4) et (5.7)) sur les contacts des particules i et j . \vec{n} est le vecteur normal au contact et d_{ij} est la distance centre à centre entre les deux particules formant le contact ($d_{ij} = r_i + r_j - \delta_{ij}$).

Lorsque des objets bornent la boîte de simulation, il est possible de les utiliser (en calculant la somme des forces de contact qui s’appliquent sur eux) pour obtenir le tenseur des contraintes. Il s’agit alors de définir correctement la surface de l’échantillon sur laquelle on calcule la contrainte à partir des forces de contact.

5.1.2 Introduction de clusters rigides

Le code dp3D utilise des clusters de particules pour lesquels les contacts entre les particules du cluster transmettent des forces (et peuvent se rompre). Afin de gérer le gonflement et la contraction des particules d’hydrures nous avons implémenté dans dp3D une logique alternative basée sur des clusters rigides (souvent dénommés clump [Stahl et Konietzky (2011)]). Les particules à l’intérieur d’un cluster rigide ne transmettent pas de force entre elles, seulement avec les particules des autres clusters rigides en contact. Le comportement d’un cluster rigide se définit en trois grandes étapes :

- calcul des forces de contact et des moments appliqués au cluster ;
- translation du centre de masse du cluster selon les sollicitations extérieures ;
- rotation du cluster autour du centre de masse selon les moments.

La première étape est analogue au cas où une particule est modélisée par une sphère unique. Elle utilise le code initial de dp3D pour la détection des contacts, l'évaluation des forces et des moments sur chaque particule. Après cette étape, chaque particule se voit donc attribuer une force globale \underline{F}_i et un moment \underline{M}_i .

Ainsi, la première étape de l'algorithme du Verlet utilise la force totale : $F_G = \sum_{i \in \text{clus}} \underline{F}_i$ pour le déplacement du centre de masse du cluster α :

$$\underline{X}_G^\alpha(t + dt) = \underline{X}_G^\alpha(t) + d\underline{X} \quad (5.20)$$

où \underline{X}_G^α (noté aussi simplement \underline{X}_G dans la suite) est le centre de masse du cluster α obtenu par :

$$\underline{X}_G^\alpha = \frac{1}{\text{Masse cluster}} \sum_{i \in \alpha} \underline{X}_i \times \frac{4\pi\rho r_i}{3} \quad (5.21)$$

et où $d\underline{X}$ est obtenu de façon analogue à ce qui a été écrit pour une sphère (Eq. (5.13)).

La matrice d'inertie \underline{I}^α du cluster α est calculée à partir des masses m_i et des rayons r_i des sphères composant le cluster α et des composantes suivantes :

$$\underline{D}^i = \begin{cases} D_x^i &= (y_i - y_G^j)^2 + (z_i - z_G^j)^2 \\ D_y^i &= (x_i - x_G^j)^2 + (z_i - z_G^j)^2 \\ D_z^i &= (x_i - x_G^j)^2 + (y_i - y_G^j)^2 \end{cases} \quad (5.22)$$

ainsi que les termes extra diagonaux suivants :

$$\underline{E}^i = \begin{cases} E_{xy}^i &= (x_i - y_G^j)(y_i - x_G^j) \\ E_{yz}^i &= (y_i - z_G^j)(z_i - y_G^j) \\ E_{zx}^i &= (z_i - x_G^j)(x_i - z_G^j) \end{cases} \quad (5.23)$$

La matrice d'inertie \underline{I}^α du cluster α est alors calculée à chaque pas de temps par :

$$\underline{I}^\alpha = \begin{bmatrix} \sum_{i \in \text{clus}} m_i \left(D_x^i + \frac{2r_i^2}{5} \right) & \sum_{i \in \text{clus}} m_i E_{xy}^i & \sum_{i \in \text{clus}} m_i E_{zx}^i \\ \sum_{i \in \text{clus}} m_i E_{xy}^i & \sum_{i \in \text{clus}} m_i \left(D_y^i + \frac{2r_i^2}{5} \right) & \sum_{i \in \text{clus}} m_i E_{yz}^i \\ \sum_{i \in \text{clus}} m_i E_{zx}^i & \sum_{i \in \text{clus}} m_i E_{yz}^i & \sum_{i \in \text{clus}} m_i \left(D_z^i + \frac{2r_i^2}{5} \right) \end{bmatrix} \quad (5.24)$$

Les moments sont obtenus par la relation :

$$\underline{M} - \underline{W} = \underline{I} \dot{\underline{\omega}} \quad (5.25)$$

avec

$$\underline{W} = \begin{cases} \omega_y \omega_z (I_{zz} - I_{yy}) + \omega_z \omega_x I_{yz} - \omega_y \omega_x I_{zy} - \omega_x \omega_y I_{zx} + \omega_x \omega_z I_{yx} \\ \omega_z \omega_x (I_{xx} - I_{zz}) + \omega_x \omega_y I_{zx} - \omega_z \omega_y I_{xz} - \omega_y \omega_z I_{xy} + \omega_y \omega_x I_{zy} \\ \omega_x \omega_y (I_{yy} - I_{xx}) + \omega_y \omega_z I_{xy} - \omega_x \omega_z I_{yx} - \omega_z \omega_x I_{yz} + \omega_z \omega_y I_{xz} \end{cases} \quad (5.26)$$

Comme les calculs sont considérés quasi-statiques, une solution approximative à partir des termes uniquement diagonaux est envisageable. Les termes extra-diagonaux ont une importance quand les vitesses mises en jeu sont importantes, principalement via les effets gyroscopiques. Dans nos conditions avec des faibles vitesses, la solution linéaire donnée en ne tenant pas compte des effets gyroscopiques est suffisante. Pour l'obtenir, et ainsi s'affranchir de N calculs d'optimisation à chaque pas de temps, il faut fixer les termes extra-diagonaux de la matrice d'inertie \underline{I} à 0 et rendre nul le vecteur \underline{W}

Cette approximation est acceptable dans notre cas. En effet, les effets gyroscopiques sont négligeables du fait de la faible vitesse angulaire des particules. Le chemin vers l'équilibre est proche de celui emprunté en ajoutant les termes extra-diagonaux à l'équation. Ainsi, en choisissant de supprimer tous les termes non diagonaux, il faut connaître les moments des forces appliquées à chaque particule pour pouvoir trouver sa rotation. Pour engager la rotation des particules du cluster autour du centre de masse, il faut utiliser les moments de chaque force appliquée à chaque particule, reportée au centre de masse selon la formule de Varignon :

$$\underline{M}_{F/Q} = \underline{M}_{F/O} + \underline{QO} \wedge \underline{F} \quad (5.27)$$

Pour un cluster α , son moment cinétique \underline{M}^α est obtenu par :

$$\underline{M}^\alpha = \sum_{i \in \text{clust}} \underline{M}^i + \left(\underline{X}^i - \underline{X}_G^\alpha \right) \wedge \underline{F}_i \quad (5.28)$$

L'axe de rotation est défini par $(\underline{X}_G^\alpha, \underline{M}^\alpha)$ et l'angle est donné par la relation :

$$d\theta = \|\dot{\underline{\omega}}\| dt \quad (5.29)$$

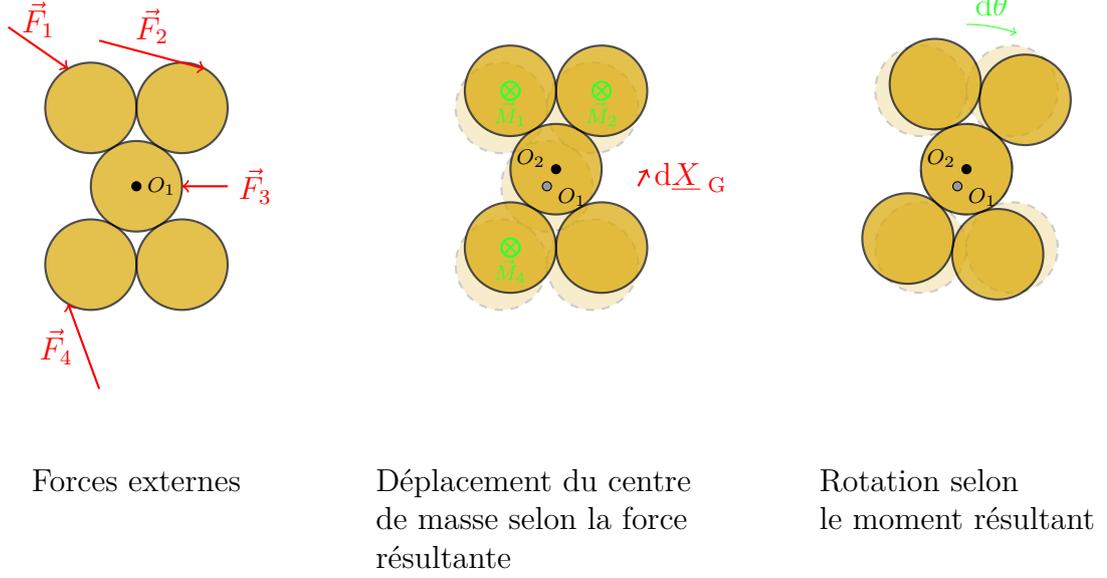


FIGURE 5.4 – Principe du déplacement et de la rotation des clusters indéformables.

avec :

$$\underline{\dot{\omega}} = \begin{pmatrix} \frac{|M_x^\alpha| - \gamma_f |M_x^\alpha|}{I_{xx}} \\ \frac{|M_y^\alpha| - \gamma_f |M_y^\alpha|}{I_{yy}} \\ \frac{|M_z^\alpha| - \gamma_f |M_z^\alpha|}{I_{zz}} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Les étapes décrites dans cette section sont schématisées en figure 5.4.

5.1.3 Respiration des clusters

Pour modéliser les particules métalliques dont la morphologie peut être complexe, il est nécessaire d'aller au-delà d'une simple sphère. Pour ce faire, la particule est modélisée comme un cluster constitué d'un ensemble de sphères. Par ailleurs, pour simuler la respiration des hydrures, ces agrégats doivent pouvoir se dilater ou se contracter jusqu'à 20% en volume. Cette augmentation ou diminution en volume est imposée de manière homothétique, comme le propose B. Charlas [Charlas (2013)]. Cette dilatation est donnée par le taux de variation du volume V , $\dot{\tau}$ ou par le taux de variation du rayon de chaque sphère $\dot{\epsilon}$

$$\dot{\tau} \times dt = \frac{V(t+dt) - V(t)}{V(t)} \quad \dot{\epsilon} \times dt = \frac{r_i(t+dt) - r_i(t)}{r_i(t)} \quad (5.31)$$

avec $\dot{\tau} = 3\dot{\epsilon}$.

Pour chaque sphère composant le cluster, le déplacement au cours du gonflement

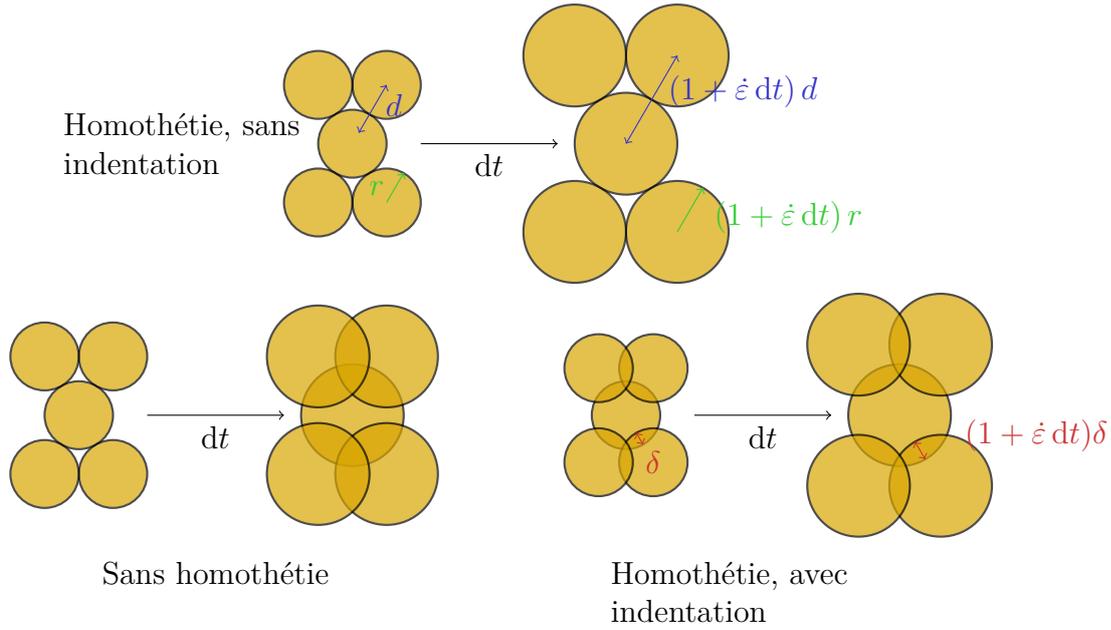


FIGURE 5.5 – Comparaison entre trois variations de volume d’un cluster de forme X selon les conditions initiales.

est obtenu par :

$$\underline{X}_i^{\text{après}} = \underline{X}_i^{\text{avant}} + (\underline{X}_i^{\text{avant}} - \underline{X}_G^{\text{avant}}) \times \dot{\varepsilon} \times dt \quad (5.32)$$

Justifions l’utilisation de l’homothétie. Sur la figure 5.5, l’évolution sans homothétie avec seulement une augmentation du rayon des particules est illustrée. La forme du cluster n’est pas conservée. Même si l’on ne calcule pas les forces à l’intérieur du cluster, il a été choisi de modéliser la respiration avec une indentation initiale nulle. Comme illustré sur la figure 5.5, une indentation initiale non nulle change au cours des cycles, tout en laissant au cluster la même forme.

5.1.4 Ajout d’une gravité artificielle

Pour augmenter le pas de temps de la simulation, la masse inertielle est artificiellement augmentée par rapport à la masse gravitationnelle comme discuté précédemment. Cette renormalisation des masses inhibe tout mouvement de particules dus à la gravité.

Pour les conditions non-périodiques et pour les échantillons qui présentent une surface libre, il est pourtant nécessaire de prendre en compte de manière simplifiée l’équivalent d’une force de gravitation qui tend à déplacer les particules avec peu ou pas de contacts vers le bas de la boîte de simulation. En effet, l’étape de contrac-

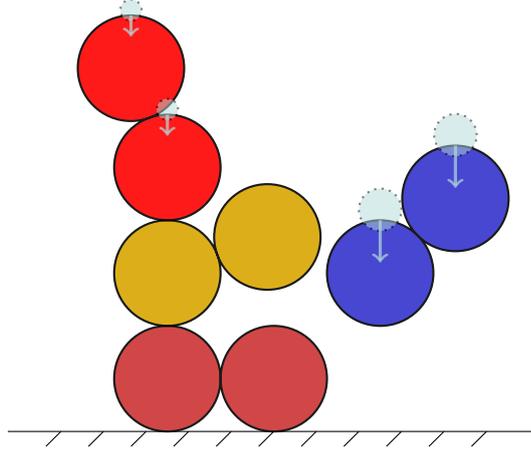


FIGURE 5.6 – Principe de la gravité fictive introduite pour l'étude quasi-statique, schématisé en 2D avec des clusters de deux particules.

tion des particules conduirait sans force de gravité à une diminution du nombre de contacts entre les particules. Pour pouvoir étudier des réarrangements et non pas une respiration en apesanteur, il faut assurer qu'une force verticale s'exerce pendant les phases de contraction et de dilatation.

Cette "gravité" permet d'ajouter une direction privilégiée au ré-arrangement. Une force verticale est donc rajoutée artificiellement au centre de masse du cluster. La norme de cette force est inférieure ou égale à la force causée par un contact élastique avec une particule fictive. Plus le nombre de contacts du cluster est élevé, plus la norme de cette force est faible. Cette force fictive doit devenir très faible lorsque le nombre de contact du cluster dépasse 4 afin de simuler sa stabilisation aux contacts des autres particules. L'évolution de la norme de cette force par rapport au nombre de contacts suit une évolution du type :

$$F_z = F_n(\beta(z_{\text{cluster}})r) \quad (5.33)$$

où F_n est la force de Hertz (Eq. (5.3)) pour un rayon de contact a (Eq. (5.9)) égal à $\beta(z_{\text{clusters}})r$. La fonction β est donnée par la relation :

$$\beta(z_{\text{cluster}}) = \left(\frac{1}{2} \varepsilon_h (1 + \tanh(-(z_{\text{cluster}} - z_{\text{limite}}))) + \varepsilon_l \right)^{1/2} \quad (5.34)$$

où $\varepsilon_h = 10^{-4}$, $\varepsilon_l = 10^{-7}$, $z_{\text{limite}} = 4$. Avec ces paramètres, la décroissance de la force est rapide avec le nombre de contacts. La norme de la force exercée sur un cluster isolé (sans contact) est égale, au maximum, à la force d'une particule fictive de même rayon et de même module d'élasticité dont le rayon de contact vaut $10^{-2}r$. Lorsque z_{cluster} devient grand, la force F_z tend vers la valeur de la force Hertzienne qu'exercerait une particule avec un rayon de contact de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}r$, soit une

force relativement faible. La force exercée est divisée d'un facteur d'environ 8 quand le nombre de contacts du cluster augmente de 4 à 5 et de 16 quand le nombre de contacts du cluster augmente de 5 à 6.

Ces forces sont représentées sur la figure 5.6. Ce schéma simplifié permet de mettre en évidence les deux propriétés de cette gravité fictive : les forces générées par les particules fictives sont verticales et diminuent rapidement avec le nombre de contacts de chaque cluster. Ces forces ne sont pas appliquées quand les conditions sont périodiques selon l'axe z .

5.1.5 Modélisation des particules

Les particules sphériques monomodales ne permettent pas de simuler les hydrures métalliques. Leur forme parfaitement sphérique offre trop de possibilités de réarrangements par rapport à la réalité. L'échantillon peut aussi cristalliser au cours de cycles de gonflement/dégonflement. Pour remédier partiellement à ces problèmes, les modélisations de cette étude utilisent des clusters indéformables. Deux types de forme de clusters ont été étudiés.

La première forme de cluster, représentée en figure 5.7, correspond à un agencement plan de cinq particules.

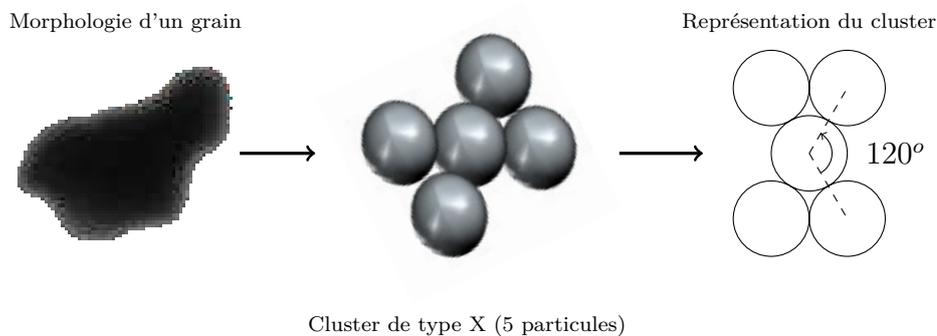


FIGURE 5.7 – Représentation d'une particule d'hydrure métallique sous forme de cluster de type X.

Les particules obtenues de cette façon seront appelés clusters de type X par la suite. La taille caractéristique est de $3 \mu\text{m}$ sur une diagonale du cluster, chaque particule ayant un rayon de $0,5 \mu\text{m}$. Cette échelle correspond aux particules les plus fines dans un échantillon décrépité. Cette forme très approximative permet de rendre compte de la forme en plaquette des grains décrépités.

La seconde forme de cluster est directement issue de la morphologie de particule. Une sélection de clichés est tirée des mesures de morphologie de particules (Fig. 2.16). Chacun de ces clichés est utilisé après avoir été transformé d'une image en niveau de gris en une image binaire. Une plaquette 3D d'une hauteur de $3 \mu\text{m}$ est

Nom Grandeur	Symbole	Valeur
Module d'Young	E	100 GPa
Coefficient de Poisson	ν	0,3
Limite élastique	σ_{elmax}	$3 \cdot 10^{10}$ GPa

TABLE 5.2 – Paramètres matériaux des clusters générés.

extrudée de la surface décrite par l'ombre d'une particule. Le cluster est obtenu en ne sélectionnant d'un empilement dense cristallisé de sphères que les particules présentes dans ce volume. La dernière étape pour générer le cluster issu d'un cliché consiste à supprimer toutes les particules avec six contacts, ne pouvant entrer en contact avec d'autres clusters. Ce procédé crée une plaquette de trois particules de haut et d'une surface proche des particules réelles. Quarante-vingt huit clusters différents ont été ainsi générés. L'empilement de ces derniers est étudié dans la section 5.2.6.

5.1.6 Paramètres de la respiration simulée

Pour toutes nos simulations, les propriétés mécaniques des particules sont fixées (tableau 5.2). Le choix du module d'Young est motivé par le module d'Young obtenu analytiquement pour le LaNi_5 par exemple dans les travaux de C.Dong [Dong (2008)]. La limite élastique est choisie arbitrairement élevée pour ne pas invoquer les modules de plasticité de dp3D. Les clusters sont donc considérés purement élastiques. Les travaux de simulation de B. Charlas utilisaient quant à eux des particules pour lesquelles le module d'Young était fixé à 53 MPa [Charlas (2013)] pour gagner en temps CPU. Ses simulations conduisaient donc à des contraintes sous-évaluées.

Les cycles se découpent en trois étapes :

1. une étape de contraction des clusters, de telle sorte que leur volume diminue de 16,7 % ;
2. une étape où aucune variation de volume n'est imposée qui permet de s'assurer que les réarrangements entre clusters sont complets ;
3. une étape de dilatation pendant laquelle les clusters reviennent à leur volume initial, gagnant 20% en volume.

La variation de volume imposée correspond à une variation de rayon de $1, 2^{1/3} \approx 1,063$. Ce gonflement simulé est typique du gonflement observé dans les matériaux hydrure compris entre 15% et 30% (chapitre 1). Toutes les simulations sont menées pour se rapprocher au maximum de conditions quasi-statiques. Aucun comportement dynamique n'est observé. Pour garantir la validité de cette hypothèse, l'énergie

Conditions	Pression	Nombre de particules	Type	Coefficient frottement
Pression	10 kPa	25000	5000 clusters X	0 – 0,5; 0,05; 0,25,
Pression	100 kPa	25000	5000 clusters X	0 – 0,5; 0,15
Pression	1 MPa	25000	5000 clusters X	0 – 0,5; 0,25
Pression	10 MPa	25000	5000 clusters X	0 – 0,5; 0,15
Pression	1 MPa	29283	88 clusters morpho	0; 0,2; 0,5
Volume	1 MPa	25000	5000 clusters X	0 – 0,5
Volume	1 MPa	29283	88 clusters morpho	0; 0,2; 0,5

TABLE 5.3 – Matrice d’essai des simulations dans des conditions cubiques périodiques.

cinétique moyenne des clusters est contrôlée au cours des cycles.

5.2 Simulations avec conditions cubiques périodiques

La modélisation dans un cube périodique d’un échantillon permet d’analyser les comportements au coeur du lit de particules. Deux types de chargement sont étudiés : le premier consiste à imposer à la boîte de simulation des parois périodiques immobiles. Ce cas permet d’observer l’évolution des contraintes développées par le lit de particules dans un réservoir de volume fixe. Le second type de chargement impose des contraintes macroscopiques. Dans ce cas, la position des parois périodiques est modifiée pour obtenir la contrainte visée. Ce cas permet d’observer l’évolution de la densité d’un lit de particules dans un environnement contraint par une pression de confinement.

Les différents essais dans des boîtes cubiques périodiques sont reportés dans le tableau 5.3. Les coefficients de frottement entre particules sont compris entre 0 et 0,5.

5.2.1 Création d’un échantillon

La préparation d’un échantillon initial se fait en deux étapes. La première consiste à générer un gaz de clusters répartis aléatoirement dans l’espace de la boîte de simulation. Les clusters n’ont pas de contact entre eux à cette étape. L’algorithme de génération est le suivant :

- Une position aléatoire est tirée à l’intérieur de la boîte de simulation. Si une particule est en contact avec la sphère d’influence d’un cluster centrée en cette position, elle est abandonnée. La sphère d’influence correspond à une sphère dont le diamètre est la distance maximale entre deux particules à l’intérieur

d'un cluster. Si la position tirée est validée, un nouveau cluster est généré, centré sur la position tirée, avec une orientation spatiale aléatoire. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le dernier cluster soit placé. La densité obtenue à cette étape, et pour cette géométrie de clusters est de 0,05. Un exemple de gaz de clusters obtenu à cette étape est donné à la figure 5.9 a).

- Le gaz de clusters est densifié (jamming, [Martin et Bordia (2008)]). Cette étape est réalisée en appliquant une déformation isostatique à la boîte de simulation. La vitesse de déformation imposée est proportionnelle à l'erreur entre la pression calculée et la pression visée P_v :

$$\dot{\epsilon} \propto \dot{\epsilon}_0 \times \frac{P_v - P}{P_v} \quad (5.35)$$

avec $\dot{\epsilon}_0$ une vitesse de déformation donnée. Pour dp3D, cette dernière est de $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-4}\text{s}^{-1}$ et le coefficient de proportionnalité est 1/2.

Les pressions visées sont 10 kPa, 100 kPa, 1 MPa, et 10 MPa pour les essais référencés dans le tableau 5.3. Lorsque la pression calculée se rapproche de la pression visée, la vitesse de densification devient extrêmement faible et tout déplacement d'une particule tend à augmenter la pression dans la boîte. Pendant cette phase préparatoire, les forces de frottement sont supprimées et seules les forces de répulsion élastique des contacts sont prises en compte. Pour un empilement monomodal de sphères, la densité atteinte par ce procédé est de 0,635 pour une pression de 100 kPa [Martin et Bordia (2008)], donc en accord avec la densité d'un empilement aléatoire compact. Dans notre cas, la phase de jamming est stoppée lorsque la vitesse de densification est inférieure à 10^{-9}s^{-1} . L'évolution de la vitesse de densification et l'évolution de la densité de l'empilement aléatoire compact en fonction de la pression sont tracées sur la figure 5.8 pour une étape typique de jamming. On remarque une augmentation très claire de la densité relative lorsque la pression augmente de trois ordres de grandeur. Elle reste cependant inférieure à la densité d'un empilement aléatoire compact.

L'échantillon obtenu par cette méthode est représenté sur la figure 5.9 b). Il correspond à l'état initial des cyclages compactés sous 1 MPa (section 5.3). Les vitesses de chaque cluster sont réinitialisées à zéro ainsi que le déplacement tangentiel relatif entre les clusters. La seule énergie disponible pour le réarrangement de l'échantillon est l'énergie élastique stockée par les forces normales de Hertz causées par l'indentation des sphères entre elles. Ces indentations garantissent la pression dans l'échantillon (Eq. (5.19)).

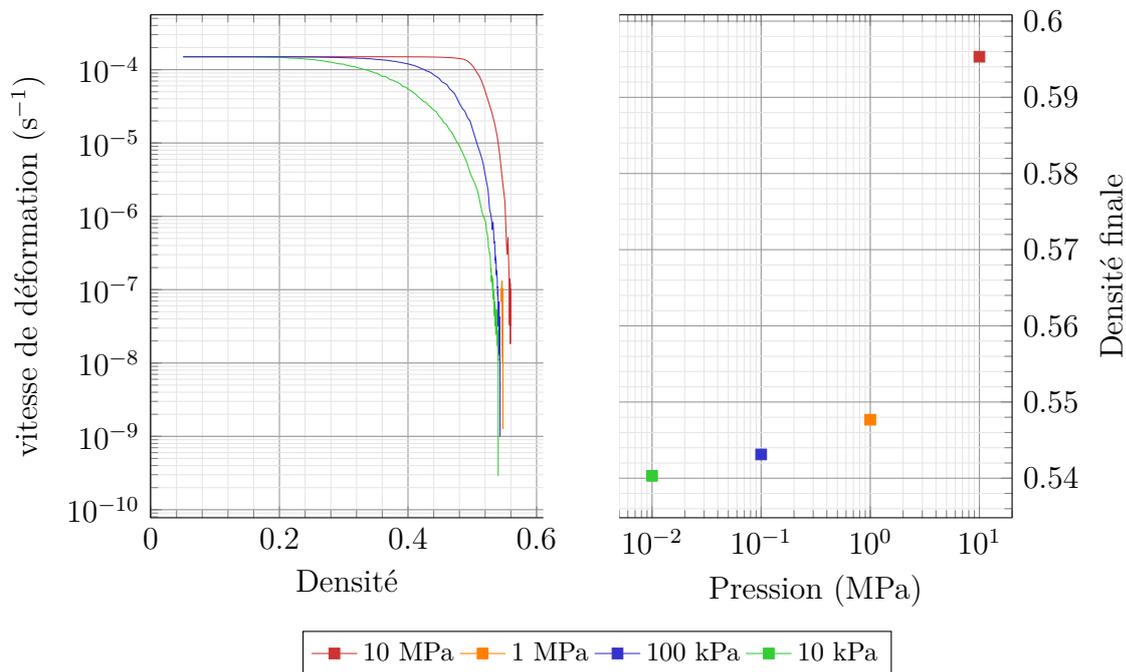


FIGURE 5.8 – a) évolution de la vitesse de densification en fonction de la densité; b) évolution de la pression de l'échantillon en fonction de la densité.

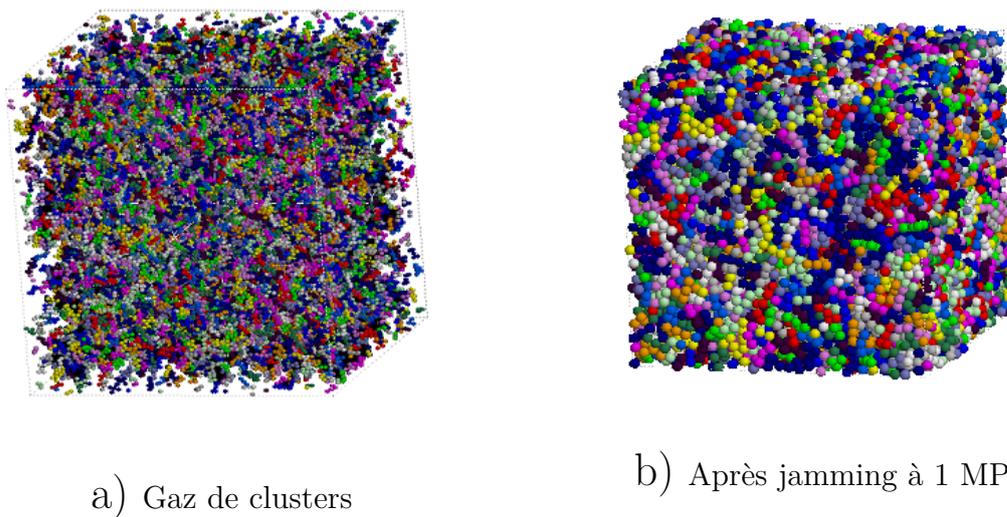


FIGURE 5.9 – Représentation de l'étape de jamming a) gaz granulaire initial (densité relative 0,05), b) échantillon compacté à 1 MPa, (densité relative 0,548).

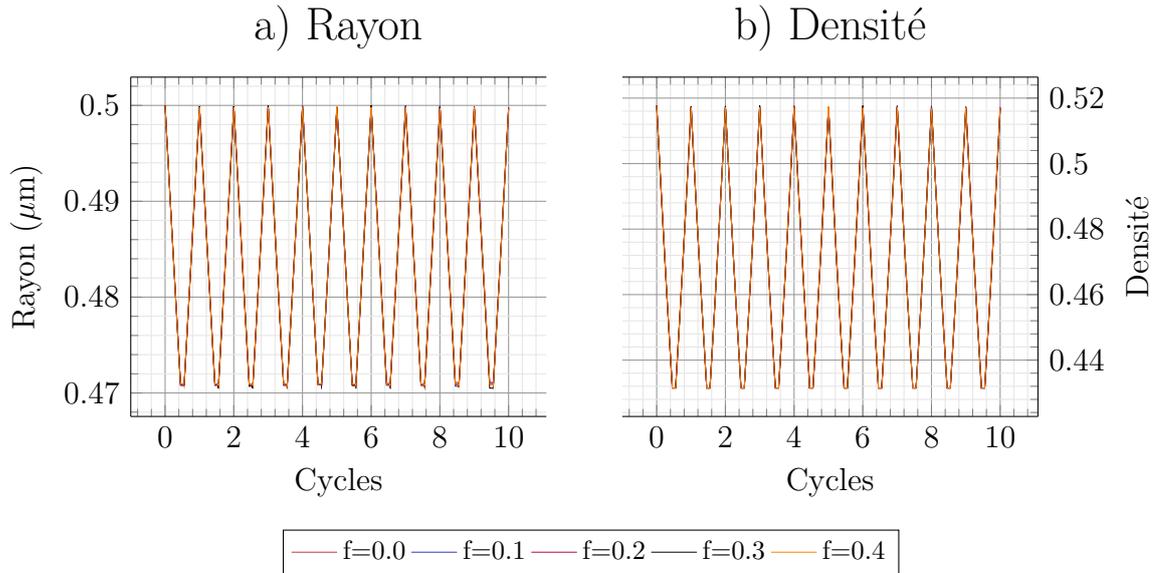


FIGURE 5.10 – Évolution du rayon et de la densité pour une boîte de volume fixe.

5.2.2 Évolution des contraintes à volume imposé

Pour cet essai, le volume de la boîte périodique reste constant. Les contraintes diminuent (lors de l'étape de contraction) et augmentent (lors de l'étape de gonflement). Deux grandeurs d'intérêt sont observables : le nombre de contacts par particule et les contraintes moyennes. Comme le volume de la boîte est fixe, la densité calculée par le rapport du volume des clusters sur le volume de la boîte varie comme l'évolution du rayon des clusters au cours des cycles. Cette évolution est reportée en figure 5.10. Quel que soit le coefficient de frottement, l'évolution de la densité suit celle du rayon des particules.

L'échantillon est initialement confiné par une étape de jamming avec frottement nul et sous une pression de 1 MPa comme décrit à la section précédente. Le cyclage correspond à une répétition des trois phases suivantes, repérables sur la figure 5.10 :

1. Une phase de décroissance du rayon des particules, appelée phase de contraction. Pendant cette dernière, la densité décroît ;
2. Une phase d'attente à rayon constant, utilisée pour s'assurer de l'équilibre des forces et de la réalisation des réarrangements. Cette phase n'est pas vraiment nécessaire pour la situation à volume fixe, mais prendra son sens dans les études à contrainte imposée (section suivante 5.2.3) ;
3. Une phase de croissance du rayon des particules au cours de laquelle la densité augmente.

Pour les conditions de volume fixe, dix cycles de contraction-attente-dilatation sont simulés.

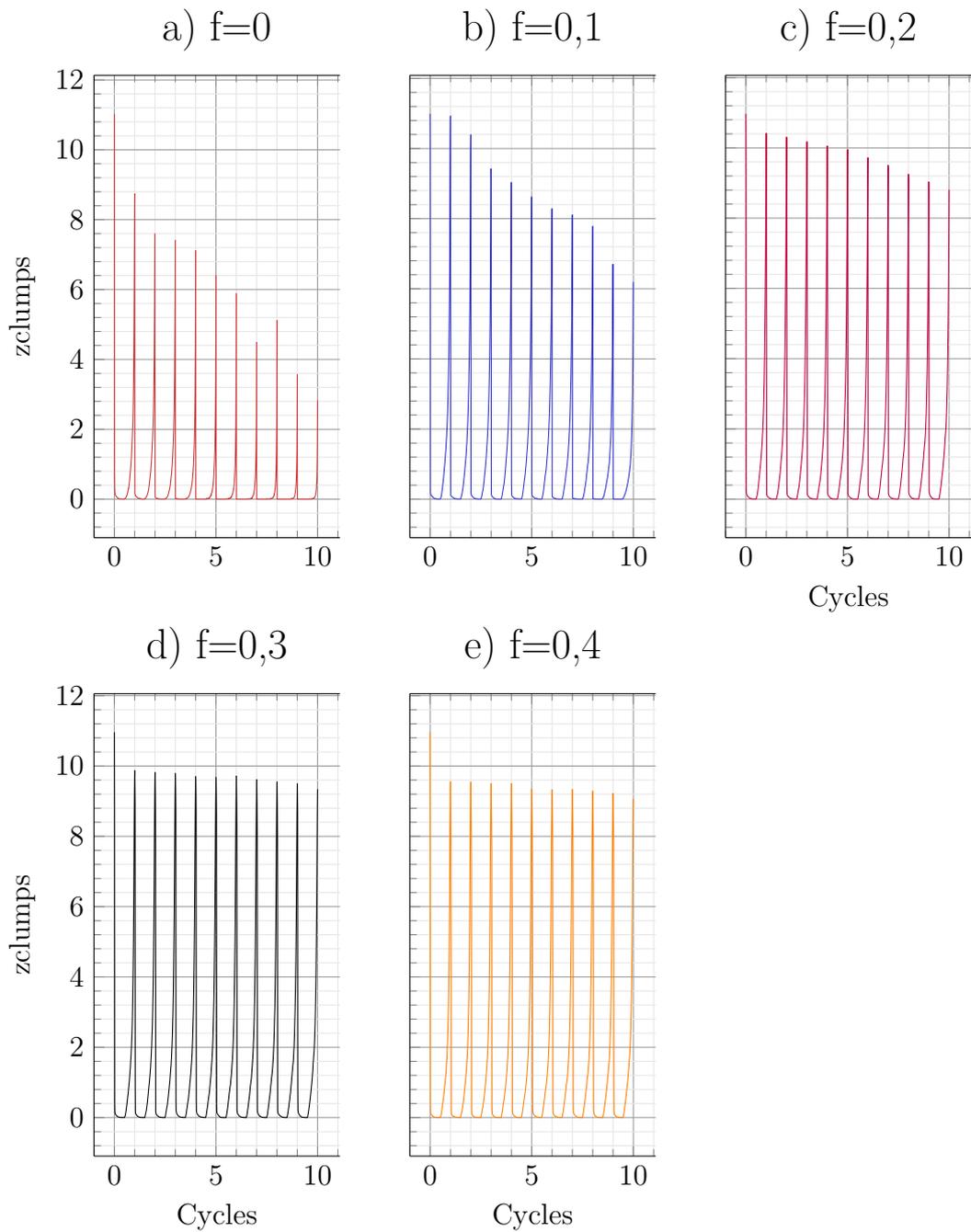


FIGURE 5.11 – Évolution du nombre de contacts entre clusters pour différents coefficients de frottement entre clusters.

La diminution du volume des clusters cause une perte de contact entre ces derniers, comme on peut le voir sur la figure 5.11, et ce quel que soit le coefficient de frottement. De plus, on peut voir sur la figure 5.11a) une diminution du nombre de contacts entre clusters au cours des cycles quand le frottement interparticulaire est nul. En augmentant le coefficient de frottement, cette décroissance s'atténue. Les figures c),d) et e) montrent un retour à un nombre de contacts supérieur à 9 après chaque phase de dilatation. Un coefficient de frottement élevé inhibe les réarrangements, ce qui explique la variation faible du nombre de contacts au cours des cycles. Inversement, lorsque les réarrangements sont maximisés (frottement nul), les clusters ont la possibilité de trouver des positions diminuant les forces de contact et le nombre de contacts.

La perte totale de contact entre les clusters correspond à une pression nulle dans l'échantillon. Pour cette raison, à chaque phase de fin de contraction, la pression s'annule quelle que soit la contrainte. Les frottements jouent un rôle dans les réarrangements possibles. Les pressions diminuent à chaque cycle pour des frottements faibles (Fig. 5.12, a) b) et c)). En revanche, lorsque le coefficient de frottement est supérieur à 0,2, la pression après chaque cycle excède la pression initiale de confinement de 1 MPa (Fig. 5.12 d) et e)). Ce changement de comportement est symptomatique du rôle d'un frottement élevé qui limite les possibilités de réarrangement.

La diminution de pression au cours des cycles observée dans le cas du frottement nul indique que l'échantillon n'a pas atteint une densité maximale grâce au jamming effectué. Il est donc possible d'utiliser cette méthode de gonflement/dégonflement des clusters pour augmenter la densité de l'échantillon, au risque de créer une cristallisation de l'arrangement.

5.2.3 Analyse d'un essai à contrainte imposée

L'autre moyen d'étudier le réarrangement des particules est de contrôler les contraintes macroscopiques dans l'échantillon au cours de la respiration. Ainsi, trois forces motrices existent pour modifier la densité de l'empilement. La première, déjà présente pour les simulations à volume constant, repose sur le changement de volume des particules. Quand ces dernières gonflent, la densité augmente. Quand, au contraire, le volume des particules diminue, la densité diminue. La seconde force motrice vient de la variation de volume de la boîte contenant les particules pour assurer une contrainte constante. Quand le volume de la boîte augmente, la densité diminue et, quand il diminue, la densité augmente. La troisième force motrice, la plus intéressante, est le réarrangement entre les clusters. La densité de l'échantillon est la résultante de ces trois mécanismes.

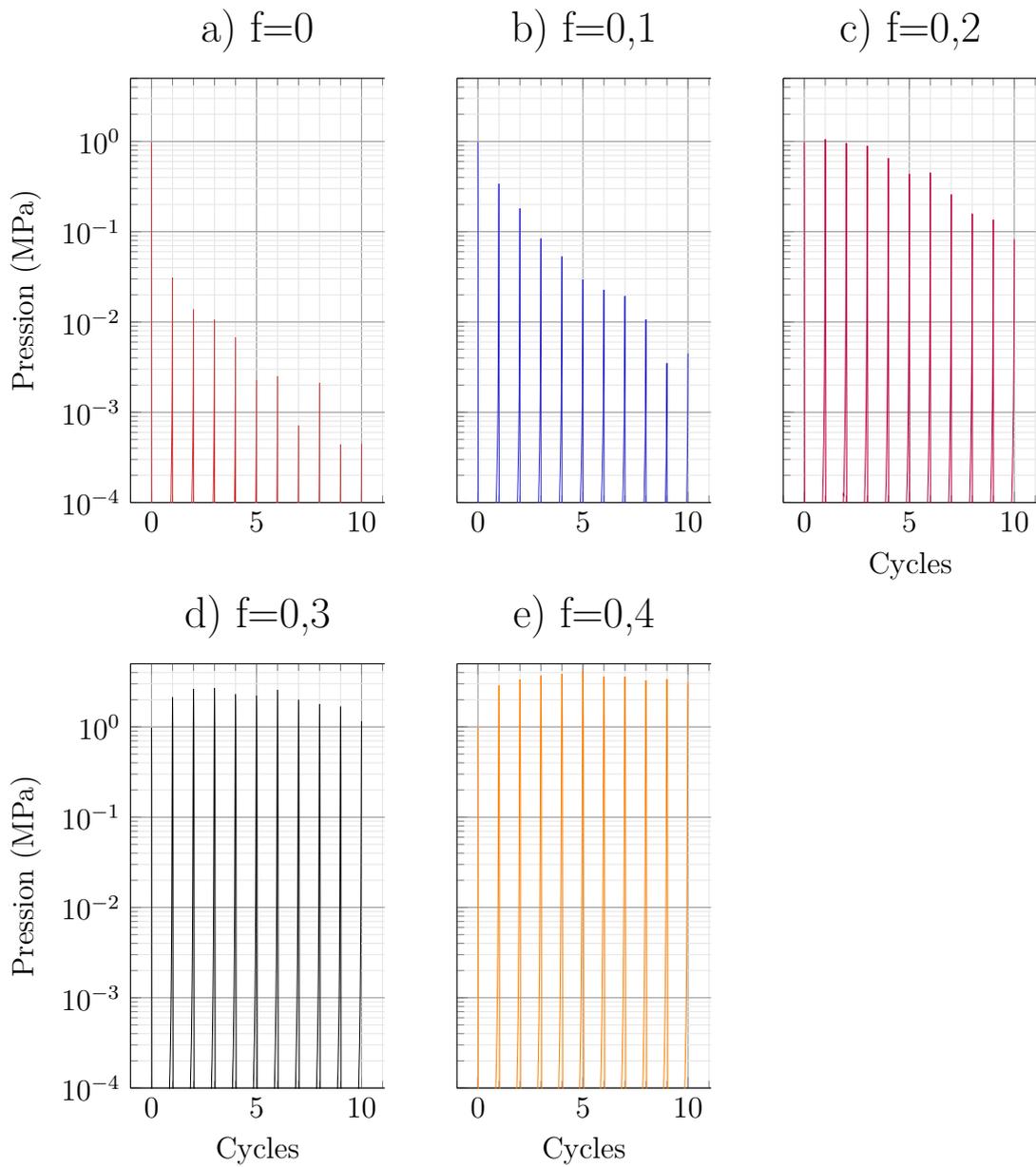


FIGURE 5.12 – Évolution de la pression d'un échantillon initialement confiné à 1MPa au cours de cycles de dégonflement/gonflement à volume fixe, selon différents coefficients de frottements.

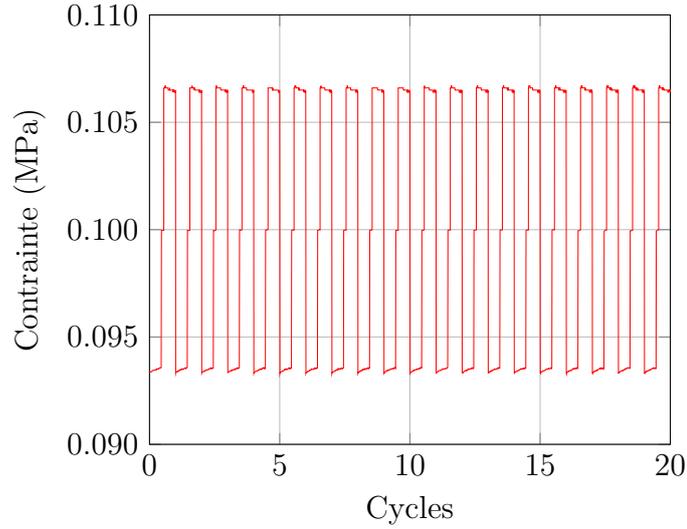


FIGURE 5.13 – Évolution des contraintes au cours des cycles.

L'évolution de l'indentation géométrique des particules peut aussi modifier la densité de l'empilement. Elle est maximale pour les simulations réalisées avec une contrainte de confinement de 10 MPa. Dans cette condition, nous avons observé que le rapport entre l'indentation et le rayon atteint 0,012 (le module d'Young est de 100 GPa). La contribution de l'indentation aux changements de volume dans l'échantillon est donnée par :

$$\frac{\delta}{r} \leq 0,012 \quad \frac{\delta V_{\text{indentation}}}{V_{\text{clusters}}} = \frac{3}{4} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \leq 1,1 \cdot 10^{-4} \quad (5.36)$$

La contribution de l'indentation à la densité est donc de l'ordre de 10^{-4} de la densité calculée avec le volume des clusters seuls. Pour une densité initiale de 0,6 et pour la contrainte de confinement la plus grande (10 MPa), les variations de densité dues à l'indentation sont donc surestimées de $6 \cdot 10^{-5}$. Même pour la plus grande contrainte imposée, cette erreur est négligeable par rapport aux variations de densité calculées. L'indentation entre les particules joue donc un rôle négligeable.

La simulation avec une pression de confinement de 100 kPa et un coefficient de frottement de 0,2 permet d'illustrer la méthode et les différentes grandeurs analysées pour ce type d'essai. La contrainte et le coefficient de frottement sont intermédiaires par rapport aux autres simulations réalisées.

Au cours du cycle, la contrainte moyenne de l'échantillon selon xx , yy et zz reste proche de la consigne de 100 kPa comme le montre la figure 5.13. Pendant la phase de contraction des clusters, la contrainte de confinement est légèrement inférieure à la consigne. Pendant la phase de dilatation, la contrainte est légèrement supérieure. Pour assurer cette contrainte moyenne, la boîte de simulation diminue de volume au

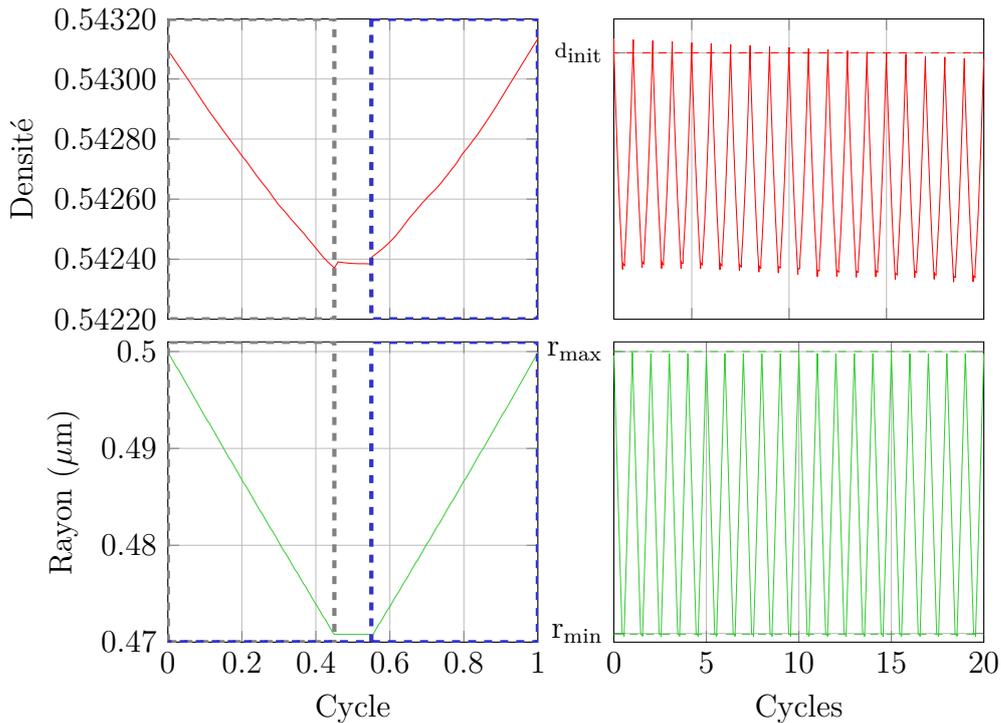


FIGURE 5.14 – Évolution de la densité et du rayon des particules au cours des cycles, pour une pression de confinement de 100 kPa et un coefficient de frottement de 0,2.

cours de la phase de contraction des clusters et augmente de volume au cours de la phase de dilatation.

Les évolutions de la densité et du rayon d'une particule sont tracées sur la figure 5.14. L'axe des abscisses des figures est discrétisée en cycles. Chacun peut être découpé en trois phases distinctes décrites dans la section 5.1.6.

La première phase est une phase de contraction des clusters. Pendant cette phase, le volume de la boîte et le volume des clusters diminuent. Une diminution de densité de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$ est observé. Il s'ensuit une phase de stabilisation pendant laquelle la densité n'évolue pas. Le cycle se termine par la dilatation des clusters. Le rayon de chaque particule augmente pour atteindre sa valeur initiale de $0,5 \mu\text{m}$. Vingt cycles sont ainsi simulés.

La densité au cours des cycles diminue. L'écart entre la densité initiale et la densité à la fin du 20^{ième} cycle est de $1,1 \cdot 10^{-5}$. Cet écart est uniquement causé par les réarrangements de clusters dans l'échantillon.

Sur la figure 5.15, l'évolution du nombre de contacts des clusters au cours des cycles est tracé. Contrairement au cas à volume fini, les clusters sont maintenus en contact au cours des cycles. Le nombre de contacts à l'état dilaté ne change pas au cours des cycles ($\approx 11,6$). Une légère diminution du nombre de contacts est observé en fin de phase de contraction des clusters au cours des cycles (≈ 11). Cette

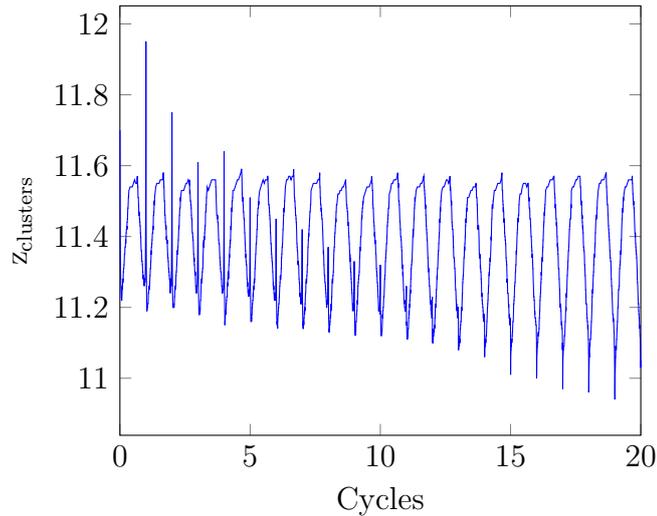


FIGURE 5.15 – Évolution du nombre de contacts entre clusters, pour une pression de confinement de 100 kPa et un coefficient de frottement de 0,2. Les valeurs maximales correspondent à la fin de phase de dilatation, les valeurs minimales à la fin de phase de contraction.

diminution du nombre de contacts est liée à la diminution de densité au cours des cycles.

5.2.4 Influence des frottements sur l’essai à contrainte imposée

Dans l’exemple précédent, utilisé pour illustrer les principales évolutions d’un empilement lors de l’essai à contrainte imposée, le coefficient de frottement est fixé à 0,2. Le coefficient de frottement a été modifié pour comprendre son influence sur l’évolution de la densité au cours des cycles.

Les frottements ne sont pas pris en compte lors de l’étape de jamming de l’échantillon. Une première diminution de densité est observée sur la figure 5.16 pour les frottements supérieurs à 0,2. Elle s’explique par le fait que la compaction d’un empilement de clusters est moins facile quand le frottement augmente.

On peut distinguer trois comportements distincts pour l’évolution de la densité au cours des cycles observée dans la figure 5.16 :

- pour un frottement nul, la densité augmente à la fois lors des phases de contraction et de dilatation. Comme observé dans les simulations à volume fixe, l’échantillon peut encore se densifier. Les dilatations/contractions des clusters couplées à la pression exercée par la boîte de simulation conduisent à densifier l’échantillon. Cette densification poursuit l’étape de jamming en permettant un réarrangement encore plus efficace ;
- Pour des coefficients de frottement de 0,1 et 0,2, l’évolution de densité au cours des cycles est quasi nulle, avec une diminution de la densité au cours de

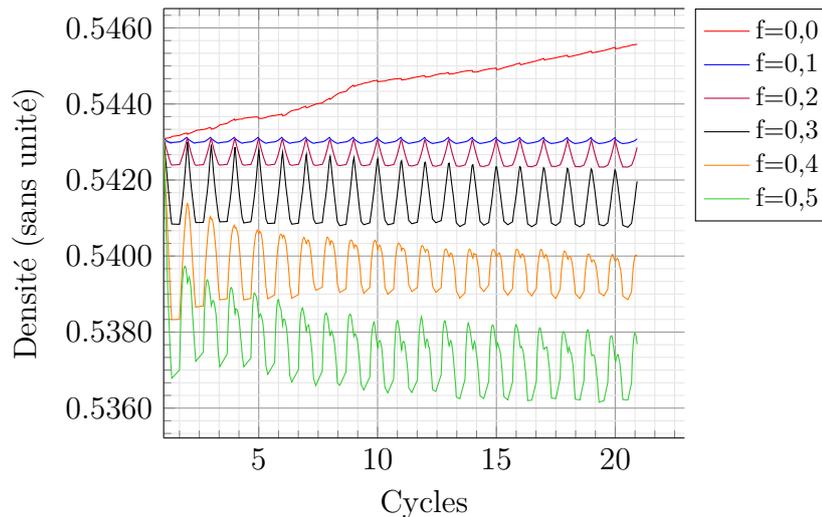


FIGURE 5.16 – Évolution de la densité d’un échantillon périodique cubique simulé confiné par une contrainte de 100 kPa au cours de cycles de gonflement dégonflement.

la contraction et une augmentation au cours de la dilatation. Le réarrangement des clusters au cours des cycles est alors négligeable ;

- Quand le coefficient de frottement est supérieur à 0,2, la densité décroît par rapport à la densité initiale. De plus, même après 20 cycles, l’empilement n’est manifestement pas stabilisé et on peut s’attendre à une diminution de la densité pour un plus grand nombre de cycles.

L’évolution au cours des cycles des densités en fin de chaque phase est tracée en figure 5.17. L’évolution au cours des cycles est d’autant plus grande que le frottement est important. Pour le frottement maximum étudié, de 0,5, la densité décroît de 0,539 à 0,537 en vingt cycles. L’écart entre la densité en fin de contraction et en fin de dilatation est d’autant plus grand que les frottements augmentent. Bien que faible, l’écart confirme bien la tendance attendu sur le rôle des frottements.

5.2.5 Influence de la contrainte appliquée

L’évolution avec les frottements a montré que le comportement global de l’échantillon change quantitativement avec le coefficient de frottement. Dans cette section nous étudions le rôle de la contrainte appliquée. Pour un frottement nul, l’échantillon gagne en densité au cours des cycles. Plus la pression de confinement est grande, plus la densité atteinte est élevée. Sur la figure 5.18, l’évolution de la densité est tracée selon les différentes pressions de confinement. La densité de l’empilement augmente quand la pression augmente.

Le jamming obtenu par cette méthode est plus efficace que celui décrit dans la section 5.2.1. Pour étudier les réarrangements à l’intérieur de l’échantillon, il n’est

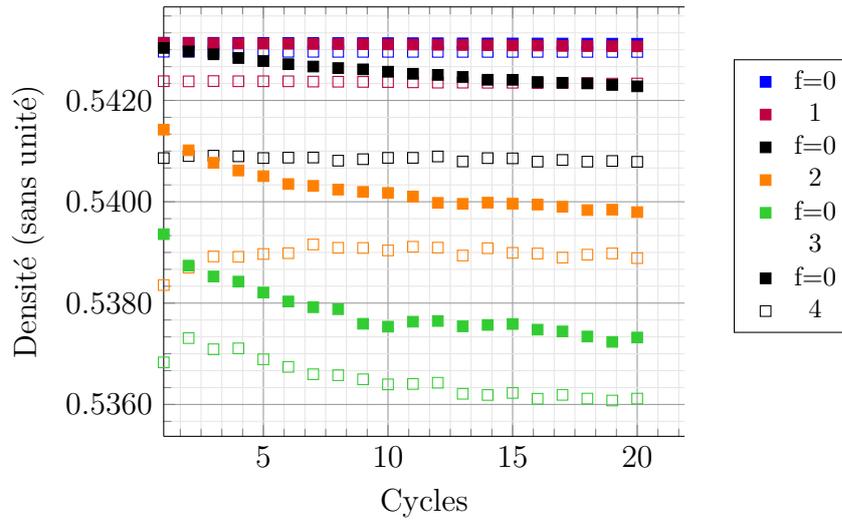


FIGURE 5.17 – Évolution des maxima et minima de densité d'un échantillon périodique cubique simulé confiné par une contrainte de 100 kPa au cours de cycles de gonflement dégonflement pour des coefficients de frottement non nuls.

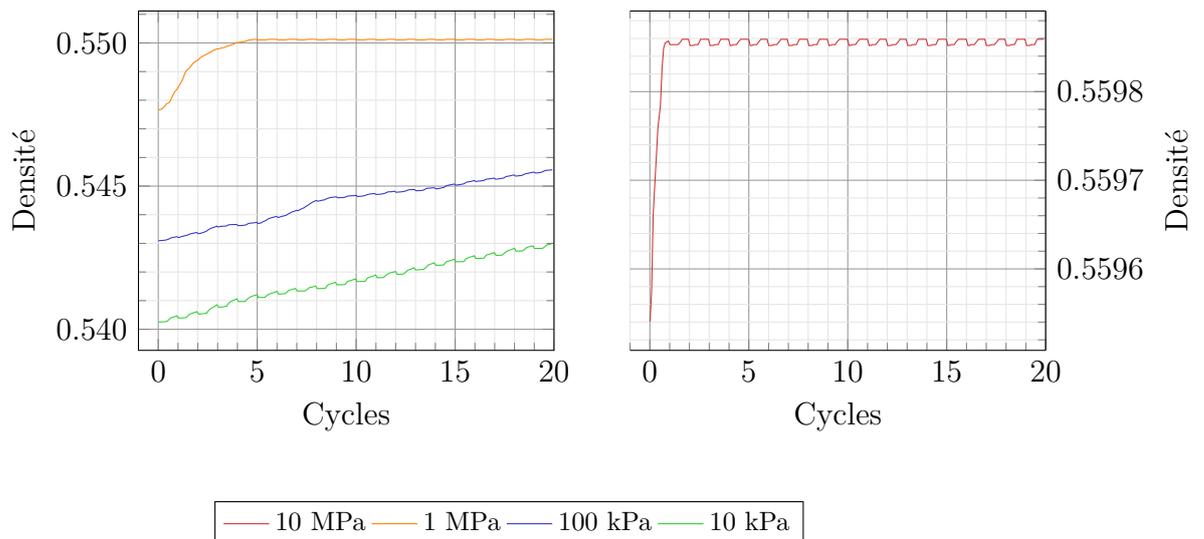


FIGURE 5.18 – Évolution de la densité au cours des cycles pour un frottement nul.

Pression de confinement	Densité	Cycle avant stabilisation
10 MPa	0,55986	1
1 MPa	0,5501	5
100 kPa	>0,5459	>20
10 kPa	>0,5430	>20

TABLE 5.4 – Évolution de la densité pour un frottement nul.

néanmoins pas nécessaire d'avoir l'état le plus dense possible pour commencer les simulations. Les réarrangements ont lieu dans un état comparable pour tous les essais.

Sur la figure 5.19 sont reportées les densités en fin de phase de dilatation, par des carrés pleins, et les densités en fin de phase de contraction, par des carrés vides. Chaque jeu de courbes présente l'évolution de la densité au cours des cycles selon un frottement choisi, pour les quatre niveaux de pression de confinement étudiés.

Pour une contrainte de 10 MPa, le comportement est sensiblement le même quel que soit le coefficient de frottement (Fig. 5.19). L'écart entre la densité à l'état absorbé et l'état désorbé augmente avec le coefficient de frottement mais aucune évolution n'est observée au cours des cycles. Le comportement de l'échantillon est totalement guidé par la pression de la boîte. Les réarrangements sont forcés par l'environnement.

L'écart entre la densité à l'état absorbé et désorbé est très faible pour un frottement de 0,1 (Fig. 5.19 a)). Quelle que soit la contrainte initiale, l'échantillon reste à densité obtenue après le jamming initial et ce pour toute pression de confinement. L'écart entre la densité en fin de contraction et en fin de dilatation est faible. Contrairement au cas sans frottement, aucune densification n'est observée.

Quand on augmente le coefficient de frottement à 0,2 et 0,3 (Fig. 5.19 b), c)), la densité de l'état en fin de dilatation reste constante, égale à celle obtenue en fin de jamming. La densité en fin de contraction, en revanche, est sensiblement plus faible que pour un frottement de 0,1. L'écart entre les deux densités augmente quand le frottement augmente. Les comportements à différentes contraintes ne sont pas différenciables à ces niveaux de frottement.

Pour un frottement de 0,4 (Fig. 5.19 d)), l'échantillon se réarrange au cours des cycles pour les niveaux de pression de 1 MPa, 100 kPa et 10 kPa. L'écart entre la densité de l'état en fin de contraction et celle en fin de dilatation diminue au cours des cycles. Pour une pression de 1 MPa, une légère diminution de la densité en fin de dilatation est observée. Cette évolution est graduelle au cours des cycles. Toutes

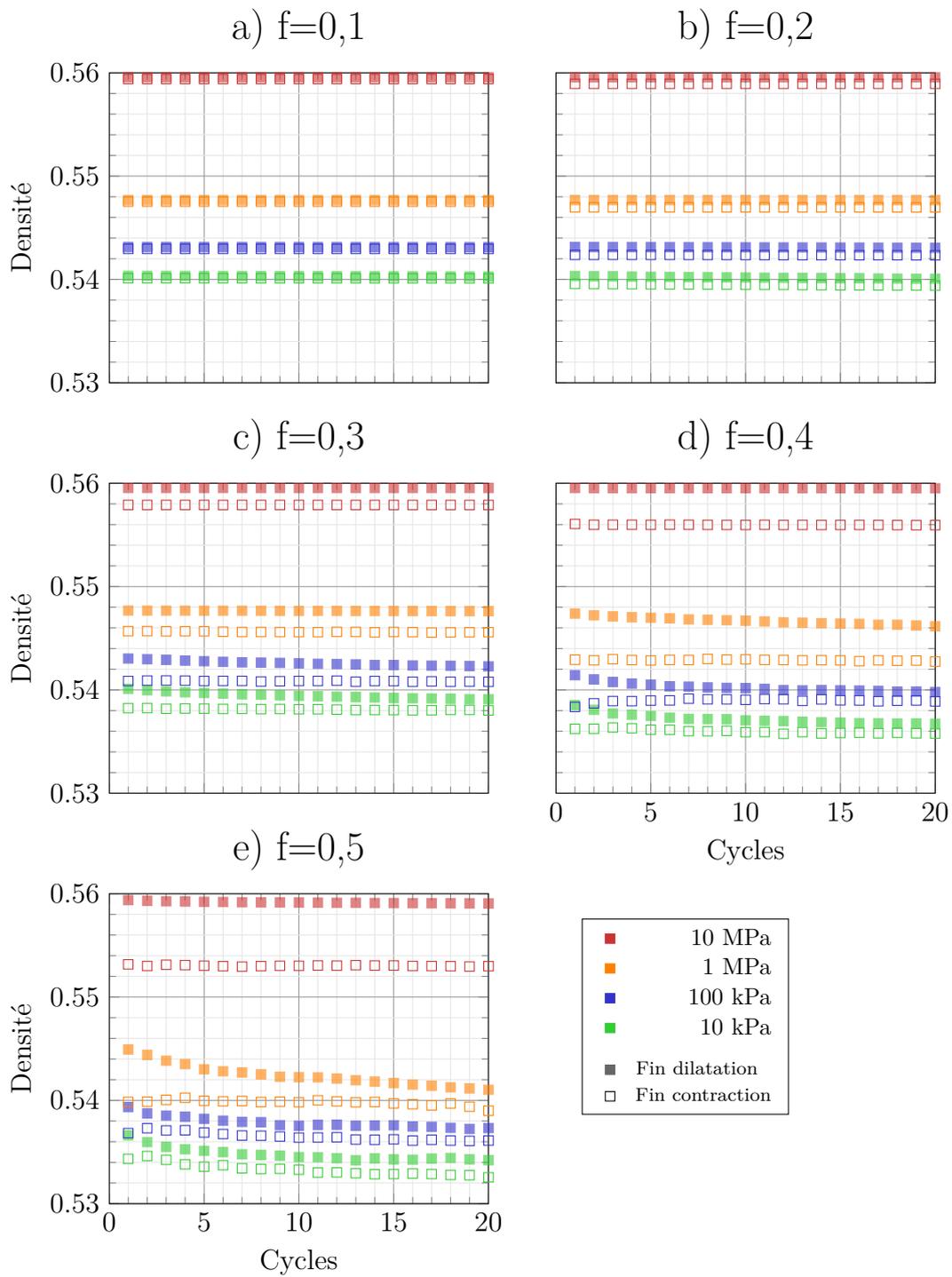


FIGURE 5.19 – Évolution de la densité au cours des cycles selon différents frottements.

les évolutions pour des frottements supérieurs à 0,3 sont reportées dans le tableau 5.5. Pour des pressions de 10 kPa et 100 kPa, la densité en fin de dilatation est plus faible que la densité de fin de jamming dès le premier cycle et continue de décroître au cours des cycles. L'écart entre la densité dilatée et contractée décroît au cours des cycles pour les trois pressions. Ces tendances restent les mêmes mais sont accentuées pour un frottement de 0,5, avec une diminution de densité marquée dès le premier cycle pour les états peu contraints.

Essai	phase	type	Densité fin jamming (f=0)	Densité cycle 20 f=0,3	Densité cycle 20 f=0,4	Densité cycle 20 f=0,5
10 MPa	dil	r	0,5695	0,5695	0,5695	0,5695
	dil	n	1	1	1	1
	contr	a	0,5695	0,5580	0,5560	0,5525
	contr	n	1	0,980	0,976	0,970
1 MPa	dil	r	0,5480	0,5480	0,5460	0,5415
	dil	n	1	1	0,996	0,988
	contr	a	0,5480	0,5460	0,5425	0,5390
	contr	n	1	0,996	0,990	0,984
100 kPa	dil	r	0,5415	0,5410	0,5400	0,5380
	dil	n	1	0,999	0,997	0,993
	contr	a	0,5415	0,5405	0,5395	0,5360
	contr	n	1	0,998	0,996	0,990
10 kPa	dil	r	0,5400	0,5395	0,5360	0,5340
	dil	n	1	0,999	0,992	0,988
	contr	a	0,5400	0,5380	0,5360	0,5325
	contr	n	1	0,996	0,993	0,986

TABLE 5.5 – Densité après la 20^{ième} phase de dilatation (dil) ou de contraction (contr). Chaque densité relative (type r) est donnée avec une précision de 0,0005. Chaque densité normalisée (type n) est donnée avec une précision de 0,1%. La densité normalisée correspond au rapport de la densité obtenue sur la densité en fin de jamming.

Avec pour état initial un échantillon densifié par jamming, une diminution de densité de l'état dilaté est observée au cours des cycles quand la pression de confinement est inférieure ou égale à 1 MPa. Une stabilisation de la densité en fin de contraction est observée pour tous les essais simulés. Cette stabilisation est majoritairement monotone mais peut suivre une augmentation de densité, comme pour l'essai 100 kPa avec un frottement de 0,4 ou pour les évolutions des simulations à 10 et 100 kPa lors des deux premiers cycles pour un frottement de 0,5.

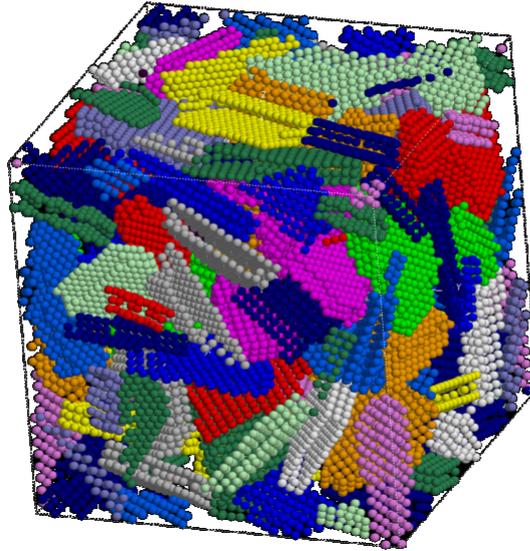


FIGURE 5.20 – Échantillon de simulation de 88 clusters issus de la morphologie de particules, après étape de jamming.

5.2.6 Influence de la forme des clusters

Pour étudier l'influence de la forme des clusters, une série de clusters a été générée à partir des clichés de la morphologie de particules selon le procédé décrit en section 5.1.5.

Un échantillon issu de ces clusters est représenté en figure 5.20. Les clusters sont positionnés dans la boîte de simulation de manière compacte après un jamming. Les clusters sont creux pour optimiser le temps de calcul et pour éviter de garder en mémoire des particules qui n'influent pas sur le comportement du cluster. Les densités proposées pour ces échantillons ne sont donc pas physiques. Seule l'évolution de densité est pertinente.

Sur la figure 5.21, les évolutions de densité en fonction des différents coefficients de frottement sont représentées. Pour le frottement nul, les clusters glissent les uns contre les autres au cours des cycles. Cette évolution montre qu'après le jamming initial, la densité de l'échantillon est maximale. Quand les frottements sont ajoutés, la densité diminue fortement sur le premier cycle puis continue de décroître faiblement au cours des cycles. Qualitativement, les évolutions observées pour ces clusters dont la morphologie est plus réaliste sont très similaires à celles observées pour les clusters de type X.

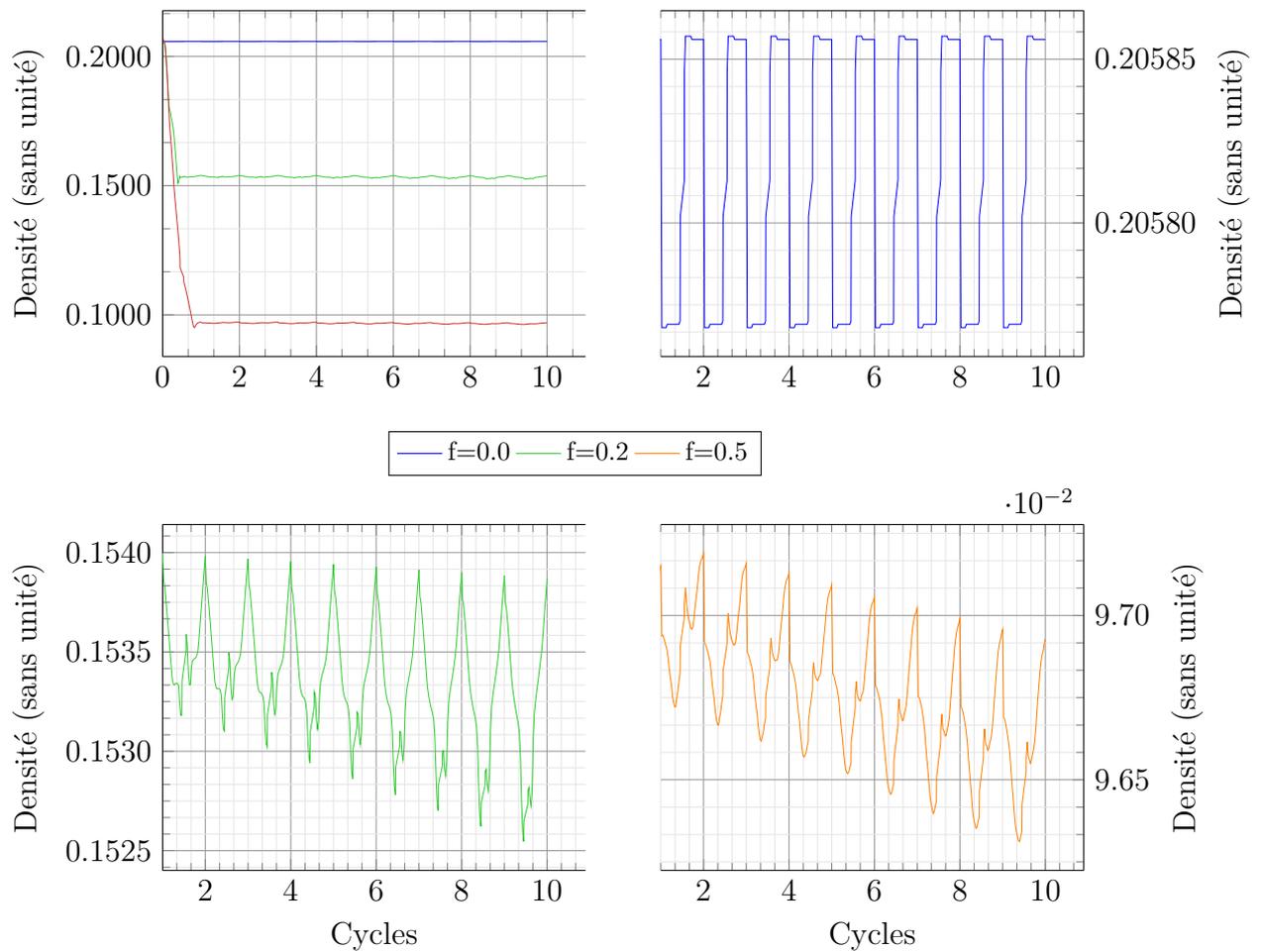


FIGURE 5.21 – Évolution de la densité d’un empilement cubique périodique de clusters, issu de la morphologie de particules, placé sous une pression de confinement de 1 MPa.

5.3 Conditions avec parois fixes et rigides

5.3.1 Simulations réalisées

Pour étudier l’influence des parois sur le réarrangement de particules et ajouter une surface libre, il est nécessaire de changer la géométrie de travail. Les clusters utilisés dans ces simulations sont de type X.

Pour limiter le nombre de particules dans la boîte et étudier l’influence des parois, l’échantillon généré est périodique selon la direction x (Fig. 5.22), tandis que des parois rigides bornent la boîte de simulation suivant les axes y et z . Le volume de la boîte est fixé. Les dimensions de la boîte suivant la condition périodique (x) et suivant les parois (y et z) sont donc constantes. La gravité fictive (figure 5.6) est introduite sur ces essais. Le coefficient de frottement entre parois et particules est, pour ces essais, égal au coefficient de frottement entre deux particules.

Nous définissons le rapport d’élanement comme le rapport entre les dimensions de la boîte suivant les directions y et z (la dimension suivant x n’a a priori pas

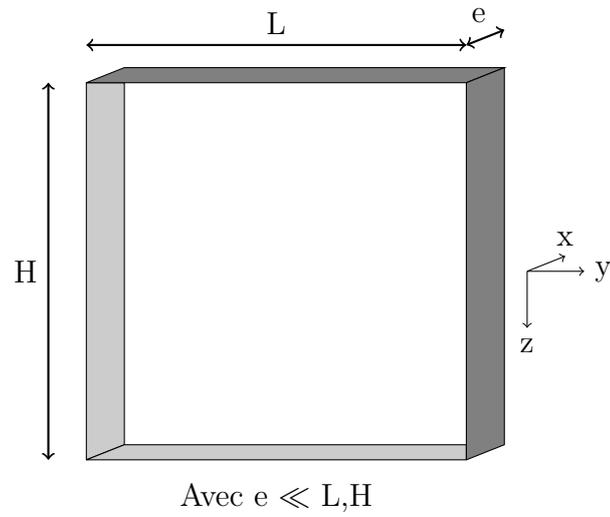


FIGURE 5.22 – Illustration du contour de simulation numérique, avec des conditions aux limites mixtes : périodiques selon x et parois rigides selon y et z .

Dimension boîte x_y_z	Nombre de clusters	Nombre de cycles	Coefficient frottement	Contraction finale, $f=0,5$	Dilatation finale, $f=0,5$
2_20_100	5000	20	0 ; 0,2 ; 0,5		
5_50_100	2500	10	0,01 ; 0,2 ; 0,5		
1_10_10	2500 ; 5000	15	0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5		

TABLE 5.6 – Matrice d’essai des simulations dans des conditions avec parois fixes.

Frottement	c_1	d_1	c_{10}	d_{10}	c_{20}	d_{20}
$f=0$						
$f=0,2$			6 ^{ième} 	6 ^{ième} 		
$f=0,5$						

TABLE 5.7 – Évolution au cours des cycles du volume de particules, pour un rapport d'élanement de 5 (essais 2_20_100). c correspond à contraction, d à dilatation.

d'effet à cause de la périodicité). Trois rapports d'aspects sont étudiés : 1,2 et 5. Les différents essais sont répertoriés dans le tableau 5.6. Le dernier cycle pour chaque simulation est représenté, vu de face, dans le tableau 5.6.

5.3.2 Influence du frottement

Dans cette section, l'essai avec un rapport d'élanement de 5 est étudié. Il correspond à la géométrie 2_20_100, soit un rapport d'aspect de 5 entre la hauteur et la largeur. Trois frottements différents, de 0, 0,2 et 0,5 sont testés. Les conclusions obtenues pour cette géométrie ne sont pas représentatives des deux autres géométries. Cependant, la méthode et les grandeurs présentées sont identiques pour toutes les simulations. Les contraintes sont calculées en utilisant l'équation de Dantu (Eq. (5.19)).

L'évolution du volume du lit de particules est visualisée dans le tableau 5.7. Les simulations pour $f=0,2$ n'ont pas été finalisées après le septième cycle. On remarque que pour un frottement nul, la surface libre de l'empilement reste quasiment plane ou légèrement convexe. Pour des frottements non nuls, elle prend la forme d'un V, liée aux frottements entre les particules et les parois de normale y .

Comme les conditions sont périodiques selon la direction x (normale au plan

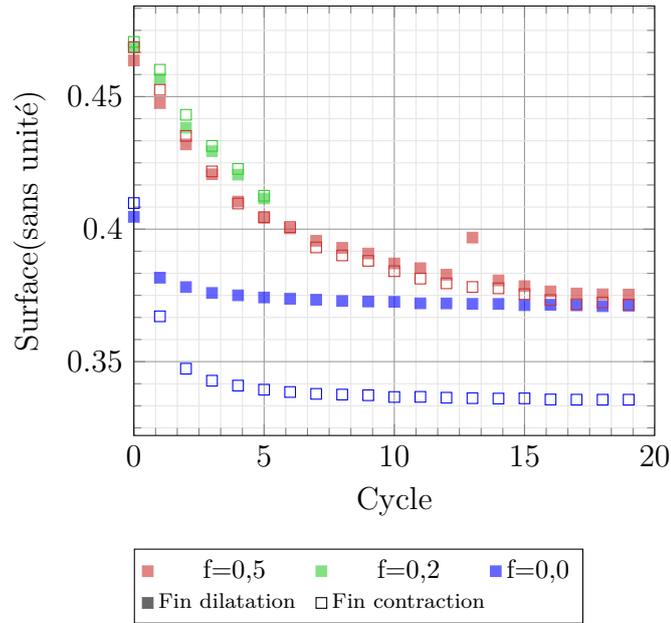


FIGURE 5.23 – Évolution au cours des cycles des surfaces occupées par les clusters en fonction des frottements, pour un rapport d'élongement de 5.

de vue), seule la surface occupée par l'échantillon selon les directions y et z est pertinente. La surface est donnée par :

$$S = \int_{y=0}^{y=L} h(y)dy \quad (5.37)$$

avec $h(y)$ l'altitude du plus haut cluster sur une tranche d'épaisseur dy .

En traçant l'évolution de la surface S sur la figure 5.23, on observe une diminution de sa valeur au cours des cycles. Cette diminution montre que la gravité introduite joue son rôle pour donner une direction privilégiée au réarrangement. Pour un frottement nul, l'écart entre la surface occupée en fin de contraction et en fin de dilatation est grand. Cette diminution est marquée pour les premiers cycles et très faible ensuite. L'empilement contracté possède une surface clairement plus faible qu'à l'état dilaté. Le comportement pour un frottement de 0,2 est très similaire à celui pour un frottement de 0,5. Dans ce cas, la surface diminue de manière monotone au cours des cycles. Il y a très peu de différence entre l'état dilaté et contracté.

Pour un frottement nul, la figure 5.24 montre que le niveau de contrainte, de l'ordre de 0,2 MPa en fin de dilatation, n'évolue pas au cours des cycles. Au contraire, pour les frottements non nuls, on observe une augmentation de la contrainte au cours des cycles. Pour un frottement de 0,5, cette contrainte atteint des niveaux élevés, de l'ordre de 100 MPa. L'évolution sur six cycles avec un frottement de 0,2 est un ordre de grandeur en dessous du cas $f=0,5$. La contrainte est mesurée ici suivant

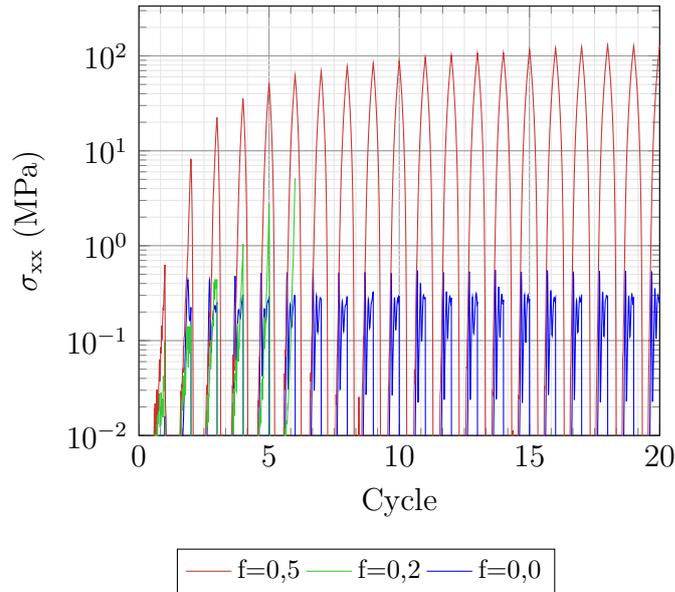


FIGURE 5.24 – Évolution des contraintes moyennes dans l'échantillon au cours du temps, en fonction des frottements, pour un rapport d'élanement de 5.

la direction périodique. On peut cependant considérer qu'elle est représentative de ce que le container devrait subir. Cette figure montre donc l'effet important du coefficient de frottement (et donc des possibilités de réarrangement des grains) sur les contraintes subies par le container.

5.3.3 Influence du rapport d'élanement

Dans cette section, les surfaces S et contraintes σ_{xx} sont analysées selon les rapports d'aspect. Toutes les simulations n'ont pas été conduites avec le même nombre de cycles, mais permettent néanmoins de tracer des évolutions qualitatives. Pour les rapports d'aspect H/L les plus faibles (1 et 2), la figure 5.25 montre que la surface de l'empilement évolue faiblement (sauf pour un frottement nul). La figure 5.26 montre que dans ce cas, les contraintes n'évoluent quasiment pas non plus. Pour le rapport d'élanement le plus élevé ($H/L = 5$), les surfaces diminuent (ce qui correspond à une densification de l'empilement). Cette densification se traduit par une augmentation de la contrainte. Par contre, quand le frottement est nul, les contraintes n'évoluent pas quelle que soit l'évolution de la surface de l'empilement.

Le niveau de contrainte augmente avec le rapport d'élanement. Sur la figure 5.26 on remarque que, pour un coefficient de frottement de 0,5, au dixième cycle, les contraintes sont de 30 MPa pour un rapport d'élanement de 1, 90 MPa pour un rapport d'élanement de 2 et 100 MPa pour un rapport d'élanement de 5.

Il semble donc qu'une augmentation de contrainte sur le réservoir nécessite la conjonction de deux facteurs : densification de l'empilement et frottements non nuls.

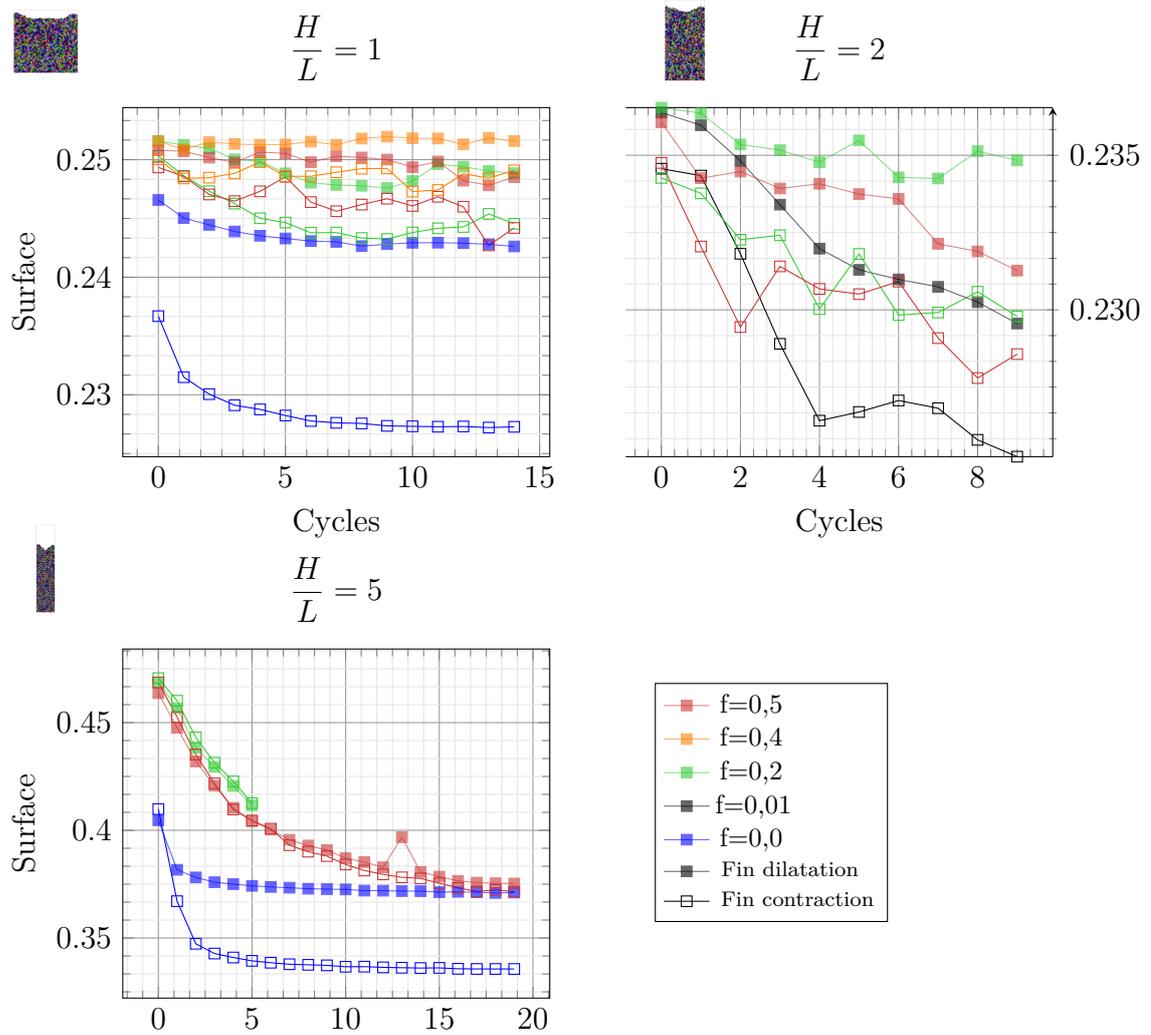


FIGURE 5.25 – Évolution des surfaces occupées par les clusters en fonction du rapport d'élanement et des frottements.

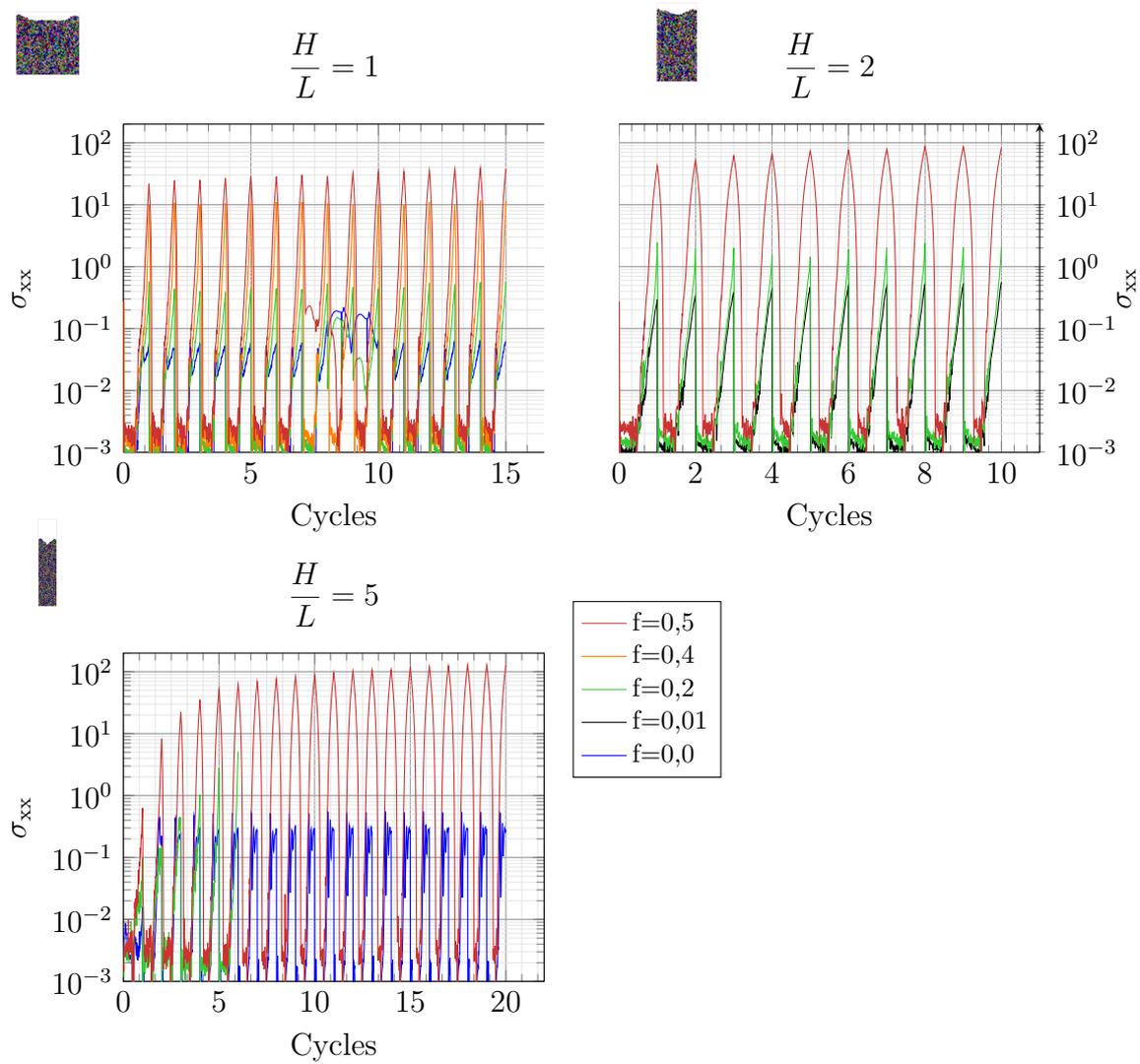


FIGURE 5.26 – Évolution des contraintes générées par les clusters suivant la direction périodique x en fonction des frottements et des rapports d'aspect.

La densification de l'empilement est favorisée par un rapport de forme élevé. Dans la pratique, le frottement entre particules ou entre particules et parois n'est jamais nul. La densification de l'empilement conduit alors à une augmentation des contraintes.

5.4 Conclusion

Les simulations numériques présentées reposent sur des approximations importantes : morphologie simplifiée des grains, distribution monomodale de taille, décrépitation négligée, nombre réduit de cycles, gravité artificielle, ... Ces approximations rendent impossible une comparaison quantitative avec les résultats expérimentaux. Par contre, les simulations permettent de mettre en lumière l'importance des réarrangements entre les particules (coefficient de frottement), le rôle de la contrainte macroscopique exercée sur l'empilement et l'influence de la forme du container.

Le frottement entre les particules est un paramètre difficile à appréhender expérimentalement. On peut cependant raisonnablement considérer qu'il est compris entre 0 et 0,5 et qu'en tout cas il est non nul. La littérature sur l'effet des frottements décrit souvent une influence faible du coefficient de frottement dès lors qu'il est non nul. En d'autres termes, une augmentation du coefficient de frottement de 0,2 à 0,5 a beaucoup moins d'effet qu'une augmentation du coefficient de frottement de 0 à 0,2 d'après les travaux de [Silbert, Ertas, Grest, Halsey, et Levine (2002)]. Nos simulations n'échappent pas à cette règle pour l'évolution de la densité au cours des cycles ou pour l'évolution de la surface libre pour les essais non périodiques. Par contre, les contraintes subies par le container dans l'essai à volume imposé sont très nettement diminuées lorsque le coefficient de frottement est diminué de 0,5 à 0,2 (Fig. 5.26). Cet effet important du coefficient de frottement pointe donc vers des pistes d'optimisation pour diminuer les contraintes sur les parois par l'ajout d'un lubrifiant qui soit compatible avec l'apport d'hydrogène et avec les températures de service.

La contrainte macroscopique appliquée à l'empilement joue aussi un rôle comme vu expérimentalement (Fig. 3.9). Pour un coefficient de frottement de 0,5 (sans doute le plus proche de la réalité), tous les échantillons numériques dilatent (très peu) sauf celui soumis à une contrainte de 10 MPa pour lequel la densité est quasi-stable (Fig. 5.19). Cette tendance est en accord qualitatif avec les données expérimentales mais les amplitudes de variation de densité obtenues numériquement sont bien plus faibles que celles observées. Par ailleurs la notion de densité cible que nous avons proposée au chapitre 3 n'est que partiellement validée par les simulations qui semblent converger vers des densités qui dépendent de la contrainte appliquée. Il reste que l'un des ingrédients importants qui manque dans la simulation est sans doute la décrépita-

tion qui joue un rôle dans l'évolution de la distribution de taille des particules avec l'apparition de particules fines. Les simulations montrent que l'histoire des échantillons et en particulier l'étape initiale de jamming ont une influence sur la densité des échantillons pour une contrainte appliquée donnée (figure 5.8). Les densités en fin de dilatation sont toujours supérieures aux densités en fin de contraction. Sur la figure 5.19, par exemple pour le frottement de 0,5, la courbe de fin de dilatation correspond à l'état chargé du matériau. La courbe de fin de contraction correspond quant à elle à l'état désorbé du matériau.

Les simulations indiquent qu'un rapport d'élançement faible est favorable pour diminuer les contraintes subies par le container (pour un coefficient de frottement de 0,5 par exemple, Fig. 5.26). Cette influence du rapport d'élançement n'a pas pu être mise en évidence expérimentalement. Il est en effet difficile de le découpler de l'influence de la MIVD. La tendance indiquée par les simulations numériques est cohérent si l'on admet que le réarrangement des grains joue un rôle primordial dans la diminution des contraintes. Il est probable que le faible nombre de grains dans la simulation exacerbe l'influence du rapport d'élançement par rapport à la réalité expérimentale.

Conclusion et perspectives

Conclusion

La filière hydrogène connaît un essor remarquable avec le développement d'applications embarquées comme les voitures, bus ou camions à hydrogène. De tels véhicules entrent en circulation principalement en Europe, au Japon et aux États-Unis. Pour développer ces technologies hydrogène, il est nécessaire de développer des réservoirs fiables et optimisés. La technologie de réservoirs de stockage solide à hydrures métalliques ne semble cependant pas optimale dans l'état de la technologie actuelle et si de nouveaux matériaux de stockage sont trouvés, ils seront vraisemblablement de type granulaire. Au cours de leurs cycles d'absorption/désorption, si leur volume change, ils seront susceptibles d'être en partie décrits par cette recherche. Bien que réalisée sur le LmNiCoMnAl , l'aspect fondamental de la recherche menée ici peut être transposé à d'autres domaines. Ces travaux permettent de faire progresser le niveau de connaissance sur la phénoménologie complexe du gonflement/dégonflement d'un matériau granulaire.

Les hydrures métalliques, bien que compris sur l'aspect métallurgique et thermodynamique, restent mystérieux selon bien des aspects et leur étude potentielle est vaste. La cinétique de réaction, les transferts thermiques et l'évolution du matériau ne sont pas étudiés dans ces travaux. Cette thèse se veut en effet une approche essentiellement mécanique de la respiration. Pour ce faire, trois axes différents ont été développés. Deux sont expérimentaux, avec tout d'abord l'étude de la respiration d'hydrure dans un environnement dont la contrainte axiale est imposée par un ressort. Le second axe consiste à placer l'échantillon dans un volume fixe et à observer les contraintes axiales et radiales au cours de la respiration. Le dernier axe d'étude s'appuie sur des simulations numériques par éléments discrets.

Quand un échantillon de LmNiCoMnAl est placé dans un environnement contraint à moins de 1MPa, sa densité augmente au cours des cycles. Des contraintes de 10, 100 et 1000 kPa ont été appliquées sur l'échantillon par différents ressorts. Le taux de diminution de densité par cycle se réduit quand la contrainte augmente. Il est alors envisagé une contrainte à partir de laquelle la densité augmente au cours des cycles.

Cette proposition est supportée par l'observation sur d'autres matériaux d'une densification au cours des cycles. Un échantillon d'AB₂, dans les mêmes conditions expérimentales voit sa densité augmenter au cours des cycles pour une contrainte appliquée de 1 MPa. Une diminution de densité est observée quand la contrainte de confinement est de 10 kPa. Nous supposons que cette différence de comportement vient de la morphologie différente des particules. La densité d'un lit d'hydrures soumis à une contrainte tend vers une **densité cible** qui semble dépendre du matériau et de la contrainte appliquée. La manière de tendre vers cette densité cible peut être par densité croissante ou décroissante. Les simulations numériques sous contrainte imposée ont montré l'influence des frottements sur cette densité cible.

Placé dans un volume fixe, l'échantillon exerce des contraintes sur ce volume quand il absorbe de l'hydrogène. Différents taux de remplissage et différents rapports d'aspect du volume ont été étudiés. Le lien direct entre rapport d'élançement et contrainte mesurée n'a pas été établi dans ces travaux. En revanche, pour un même rapport d'élançement, les contraintes développées par un échantillon au cours de son cyclage augmentent avec la quantité de matériau introduite. Quand la masse de matériau introduite par unité de volume du réservoir excède 3,8 g.cm⁻³, les contraintes développées par l'échantillon sont supérieures à 0,5 MPa.

Les simulations numériques de type périodique ont montré l'importance du couplage entre contrainte et réarrangement des particules par le jeu du coefficient de frottement. Pour un haut niveau de contrainte externe de 10 MPa, la densité n'évolue pas, quel que soit le coefficient de frottement entre les particules. En revanche, pour des niveaux de contrainte faibles, on observe une légère diminution de la densité pour des coefficients de frottement élevés. Ces simulations entièrement périodiques ne permettent pas de prendre en compte le frottement particules / parois. Il est intéressant de constater que les variations de densité pour ce type de simulation restent faibles.

Au contraire, les simulations qui intègrent des parois révèlent des variations de densité plus marquées. Pour des frottements non nuls, on observe une densification marquée pour un grand rapport d'élançement du conteneur. Le frottement aux parois est un facteur prédominant dans le comportement global d'un échantillon au cours de la respiration.

Perspectives

Les études expérimentales et numériques traitées dans cette thèse ont un point commun : le temps nécessaire pour obtenir un point. Chaque essai pour les bancs Comedhy et Bhycycle dure un mois. Les simulations numériques non périodiques

nécessitent un temps de calcul de l'ordre de deux semaines pour dix cycles. Le premier pas pour enrichir les résultats obtenus consiste à augmenter le nombre d'essais dans des conditions de travail similaires. La reproductibilité médiocre des essais à volume imposé est clairement un point dur soulevé par nos données expérimentales. Augmenter le poids statistique de chaque point serait intéressant. En plus d'augmenter le nombre d'essais pour mieux comprendre les phénomènes, il est souhaitable d'augmenter le temps des mesures. Ainsi, les évolutions sur un plus grand nombre de cycles peuvent être observées. Les densités cibles pressenties sur les expériences Comedhy, à contrainte imposée, pourraient ainsi être confirmées ou infirmées. Les paramètres H/D et MIVD nécessitent aussi d'être étudiés sur une gamme plus importante.

Le choix de la corrélation d'images pour mesurer les contraintes ajoute un grand degré d'incertitude. Pour améliorer et fiabiliser ce moyen de mesure, il pourrait être couplé avec des jauges de déformation placées sur la gaine. De plus, pour limiter les erreurs, un nouveau banc expérimental avec un meilleur angle de vue peut être développé. Dans ces conditions, une observation stéréoscopique de la gaine pourrait être réalisée. Il est possible d'utiliser le banc Bhycycle pour réaliser des essais biaxiaux. Dans cette configuration, la gaine utilisée est très souple et son diamètre est obtenu par mesure du profil rétro-éclairé.

L'influence de l'état initial a été écartée dans les résultats proposés. A priori, cette approximation est valide. Pourtant, la divergence de résultats, pour des conditions de remplissage proches, observée dans les essais Bhycycle peut indiquer qu'un paramètre n'est pas suffisamment contrôlé. L'état initial pourrait causer différents comportements. La manière de verser la poudre et la granulométrie initiale exacte de chaque échantillon peuvent potentiellement changer l'évolution de densité au cours des cycles. Cette influence peut être une piste d'explication de la différence des comportements. Une étude morphologique au cours des cycles pourrait permettre de mieux comprendre les différences de densité entre l'état initial et l'état final.

Pour aller plus loin dans la compréhension de la densité cible, il serait possible d'utiliser les simulations numériques cubiques périodiques avec un état de contrainte initial différent. Il est prévu que l'échantillon évoluera vers une densité cible quelque soit la condition initiale en contrainte de l'empilement. Cette évolution pourrait être prouvée, pour pouvoir valider numériquement l'existence des densités cibles repérées expérimentalement.

Les essais pour caractériser le matériau peuvent être complétés. En plus d'une compression en matrice, des essais triaxiaux sont souhaitables au cours des cycles. Réussir à réaliser une compression en cours de cyclage permettrait d'obtenir une loi phénoménologique pour les matériaux respirants. Changer la contrainte appliquée

au cours des cycles sur un échantillon est dans tous les cas intéressant. Par exemple, changer le niveau de contrainte appliqué sur un échantillon après stabilisation à sa densité asymptotique peut valider la dépendance de cette dernière. L'influence de l'état initial pourrait alors être mieux comprise dans ce cas.

Pour la première fois, une image tomographique 3D d'un agrégat après décrépitation a été réalisée. Dans ces travaux, seule la taille des particules qui composent cet agrégat est étudiée. Les particules issues de cet agrégat après décrépitation ont donc la taille des particules obtenue par l'étude tomographique. Comprendre la décrépitation et l'évolution de la taille des grains en fonction des conditions de cyclage peut être utilisé pour compléter la vision du comportement des hydrures métalliques. Pour pouvoir valider les données numériques, il est nécessaire de connaître exactement la variation de volume des grains lors de leur absorption d'hydrogène. Pour ce faire, une expérience inaboutie a été tentée lors de ces travaux, sans résultat. Avec cette donnée, il est possible de revenir à la porosité de l'empilement et à ses variations lors du cyclage. En comparant les données expérimentales de porosité en fin d'absorption et de désorption avec les simulations cubiques périodiques à contrainte imposée, il devient possible de valider ou non le modèle utilisé. Si la porosité est plus faible en fin d'absorption qu'en fin de dilatation pour un essai à contrainte imposée, alors les résultats obtenus numériquement représentent en partie la réalité.

Numériquement, les observations faites nous ont montré que l'influence des parois est grande sur les réarrangements. Il est nécessaire de rechercher l'effet d'un coefficient de frottement différent entre particules et entre particules et parois pour découpler clairement les deux effets. Le principe de clusters indéformables utilisé semble pertinent pour étudier les hydrures. Pour augmenter le réalisme des simulations, la forme des clusters doit cependant évoluer. Par exemple, l'influence de la décrépitation peut être observée avec des agrégats constitués de clusters indéformables. Au cours du temps, les agrégats peuvent être brisés pour simuler la décrépitation. La visualisation tomographique X de l'intérieur des grains peut servir à générer ce type de structure. L'évolution des clusters doit aussi aller vers une distribution de taille multimodale. À long terme, les simulations DEM pourraient mener à une loi de comportement macroscopique du matériau. En changeant la taille de la boîte pour permettre aux particules de toucher la paroi supérieure, l'influence de la MIVD peut aussi être étudiée numériquement. Les états proposés dans ces travaux correspondent tous à des MIVD faibles, pour lesquelles les contraintes axiales subies par l'échantillon sont quasi nulles.

Technologiquement, il faut maintenant s'intéresser à la mise en forme des matériaux. Même avec une loi de comportement du matériau granulaire libre, il est possible de changer sa structure. Il peut par exemple être compacté sous forme de

pastille avec des additifs. Ainsi, sa cohésion et sa taille peuvent rester constantes au cours des cycles, tout en améliorant la conductivité thermique du système. Quel que soit le choix de la mise en forme du matériau, il est nécessaire de mettre au point des essais mécaniques simples, sous hydrogène ou non, pour pouvoir caractériser le comportement macroscopique global du matériau.

Bibliographie

- Adzic, G., Johnson, J., Mukerjee, S., McBreen, J., & Reilly, J. (1997). Function of cobalt in {AB₅H_x} electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 253–254, 579–582. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583889602988X> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02988-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02988-X)
- AFHYPAC. (2015a). *L'hydrogène en france ... en 2015*. Consulté sur http://www.afhypac.org/documents/divers/AFHYPAC_Hydrogene-en-France-en-2015.pdf
- AFHYPAC. (2015b). *Tout savoir sur ...* Consulté sur <http://www.afhypac.org/documentation/tout-savoir/>
- AFHYPAC. (2016). *Mémento de l'hydrogène, fiche 1.3*. Consulté sur <http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%201.3%20-%20Production%20et%20consommation%20d%27hydrog%C3%A8ne%20rev.%20fev2016%20PM.pdf>
- André, D. (2012). *Modélisation par éléments discrets des phases d'ébauchage et de doucissage de la silice* (Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1). Consulté sur <http://www.theses.fr/2012BOR14501> (Thèse de doctorat dirigée par Iordanoff, Ivan Mécanique et ingénierie Bordeaux)
- André, D., Jebahi, M., Iordanoff, I., Charles, J.-l., & Néauport, J. (2013). Using the discrete element method to simulate brittle fracture in the indentation of a silica glass with a blunt indenter. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 265, 136–147. doi: 10.1016/j.cma.2013.06.008
- Ao, B., Chen, S., & Jiang, G. (2005, mars). A study on wall stresses induced by lan₅ alloy hydrogen absorption–desorption cycles. *Journal of Alloys and Compounds*, 390(1-2), 122–126. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838804010692> doi: 10.1016/j.jallcom.2004.05.092
- Beeri, O., Cohen, D., Gavra, Z., & Mintz, M. (2003, mars). Sites occupation and thermodynamic properties of the ticr_{2-x}mn_xh₂ (0 ≤ x ≤ 1) system : statistical thermodynamics analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 352(1-2), 111–122. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838802011556> doi: 10.1016/S0925-8388(02)01155-6

- Bogdanovic, B., & Schwickardi, M. (1997). Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J. Alloys and Compounds*, 253.
- Botzung, M. (2008). *Conception et intégration d'un stockage d'hydrogène sur hydrures métalliques* (Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Joseph Fourier). Consulté sur http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/048/44048709.pdf
- Boulos, V., Fristot, V., Houzet, D., Salvo, L., & Lhuissier, P. (2012, octobre). Investigating performance variations of an optimized gpu-ported granulometry algorithm. In *Design and architectures for signal and image processing (dasip), 2012 conference on* (p. 1-6). Karlsruhe, Germany. Consulté sur <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00787861>
- Bowman, R. C., & Fultz, B. (2002, 9). Metallic hydrides i : Hydrogen storage and other gas-phase applications. *MRS Bulletin*, 27, 688–693. Consulté sur http://journals.cambridge.org/article_S0883769400021990 doi: 10.1557/mrs2002.223
- Bratanich, T., Solonin, S., Petrishev, V., & Skorohod, V. (1996). Dilatation investigation of porous intermetallics samples during reversible hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21.
- Bösenberg, U., Ravnsbæk, D. B., Hagemann, H., D'Anna, V., Minella, C. B., Pistidda, C., ... Dornheim, M. (2010). Pressure and temperature influence on the desorption pathway of the $\text{libh}_4 + \text{mgh}_2$ composite system. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 15212-15217.
- Chaise, A. (2008). *Experimental and numerical study of magnesium hydride tanks* (Theses, Université Joseph-Fourier - Grenoble I). Consulté sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00351465>
- Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., & Fruchart, D. (2010, juin). Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(12), 6311–6322. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319910005380> doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.057
- Challet, S., Latroche, M., & Heurtaux, F. (2007). Hydrogenation properties and crystal structure of the single bcc, $\text{ti}_{0.355}\text{v}_{0.645}(100-x)\text{m}_x$ with $\text{m}=\text{mn,fe,co,ni}(x=7,14 \text{ and } 21)$. *Journal of Alloys and Compounds*, 439.
- Charlas, B. (2013). *Étude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène* (Thèse de doctorat, Université de Grenoble). Consulté sur https://www.yade-dem.org/w/images/8/89/These_BenoitCharlas.pdf

- Chotard, J.-N., Tang, W. S., Raybaud, P., & Janot, R. (2011). Potassium silanide (ksih₃) : A reversible hydrogen storage material. *Chemistry – A European Journal*, 17(44), 12302–12309. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201101865> doi: 10.1002/chem.201101865
- Christoffersen, J., Mehrabadi, M. M., & Nemat-Nasser, S. (1981, June). A micro-mechanical description of granular material behavior. *Journal of Applied Mechanics*, 48, 339–344.
- Claudet, G. (2003). *Mémento de l'hydrogène* (Rapport technique). Grenoble : CEA. Consulté sur <http://www.afh2.org/uploads/memento/biohydrogene.pdf>
- Cundall, P. A., & Strack, O. D. L. (1979). A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechnique*, 29(1), 47-65. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47> doi: 10.1680/geot.1979.29.1.47
- Dantu, P. (1968). Etude statistique des forces intergranulaires dans un milieu pulvérulent. *Géotechnique*, 18(1), 50-55. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1680/geot.1968.18.1.50> doi: 10.1680/geot.1968.18.1.50
- Dedrick, D. E., Perras, Y. E., & Zimmerman, M. D. (2009, June). *Wall pressure exerted by hydrogenation of sodium aluminum hydride* (Vol. SAND2009-3812). Consulté sur <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2009/093812.pdf>
- de Gennes, P. (1999). Thermal expansion effects in a silo. *C.R. Académie des Sciences de Paris*, 327, Série IIb.
- Denis, J.-b. (2016). *Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système ti-v-fe* (Theses). Université Paris Est.
- de Rango, P., Chaise, A., Charbonnier, J., Fruchart, D., Jehan, M., Marty, P., ... Skryabina, N. (2007, octobre). Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447, 52-57. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838807001685> doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.108
- Diaz, H., Percheron-Guégan, A., Achard, J., Chatillon, C., & Mathieu, J. (1979). Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4(5), 445 - 454. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319979901046> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90104-6](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(79)90104-6)
- Dillon, A. B., Jones, K. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*. Consulté sur <http://www.nature.com/nature/journal/v386/n6623/abs/386377a0.html>
- DiMaggio, F., & Sandler, I. (1971). Material model for granular soils. *J. Eng. Mech. Div.*, 96, 935-950.

- Dong, C. (2008). First-Principles Calculations of Elastic Properties of LaNi 5 Compound. *Chin.Phys.Letter*, 25(8), 2950–2953. Consulté sur <http://cpl.iphy.ac.cn/fileup/PDF/2008-0701.pdf>
- Duan, W., Du, J., Wang, Z., Niu, Y., Huang, T., Li, Z., ... Wu, Z. (2013, février). Strain variation on the reaction tank of high hydrogen content during hydrogen absorption-desorption cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2347–2351. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912026493> doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.011
- Estochen, E. G., & Klein, J. E. (2005). *Metal hydride wall stress measurements on a four-inch short (fish) bed* (Vol. 48). American Nuclear Society.
- Ewan, B., & Allen, R. (2005, juillet). A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8), 809–819. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319905000364> doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.02.003
- Fernández G.E., R. D. e. M. G. (1998, juin). Hydrogen absorption kinetics of mmni4.7al03. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12), 1193–1196.
- Galvis A.R, Chaise A., Iosub V., Salque B., Fernandez J.F., & Gillia O. (2017). Stress effect on the swelling / shrinking behavior of an ab2 alloy during hydrogenation cycles. *Journal of Alloys and Compounds*.
- Gillia O. (2013). *Technologies de stockage de l'hydrogène*.
- Gondor, G. (2008). *Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir* (Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté). Consulté sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00782271>
- Griessen R., & Feenstra R. (1985). Volume changes during hydrogen absorption in metals. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 15.
- Gross Karl J., Carrington Russel K., Barcelo Steven, Karkamkar Abhi, Purewal Justin, Zhou Hong-Cai, ... Chandra Dhanesh (2012, Feb). *Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials* (Rapport technique). H2 Technology consulting. Consulté sur https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/best_practices_hydrogen_storage.pdf
- Haddad, H., Guessasma, M., & Fortin, J. (2014). Heat transfer by conduction using DEM – FEM coupling method. *Computational Materials Science*, 81, 339–347. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.033> doi: 10.1016/j.commatsci.2013.08.033
- Hild F., R. S. (2008, April). *A software for finite-element displacement field measurements by digital image correlation* (Rapport technique). LMT-Cachan.

- Consulté sur <http://w3.lmt.ens-cachan.fr/PDFs/HILD.2008.7.pdf>
- Hirsher, M. (Ed.). (2009). *Surface and dynamic properties, applications*. WILEY-VCH. Consulté sur [http://www.ese.iitb.ac.in/~pratibha/images/Hirscher%20M.%20\(ed.\)%20Handbook%20of%20Hydrogen%20Storage%20\(Wiley,%202009\).pdf](http://www.ese.iitb.ac.in/~pratibha/images/Hirscher%20M.%20(ed.)%20Handbook%20of%20Hydrogen%20Storage%20(Wiley,%202009).pdf)
- Holladay, J., Hu, J., King, D., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244 - 260. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004100> doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
- Hu, X. (2011). Mechanism analysis on stress accumulation in cylindrical vertical-placed metal hydride reactor. *Energy and Power Engineering*, 03(04), 490-498. Consulté sur <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/epe.2011.34059> doi: 10.4236/epe.2011.34059
- Hubbard, W. N., Rawlins, P. L., Connick, P. A., Jr., R. E. S., & O'Hare, P. (1983). The standard enthalpy of formation of LaNi_5 the enthalpies of hydriding of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 15(8), 785 - 798. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021961483901453> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90145-3](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614(83)90145-3)
- IEA. (2016). *Key world energy statistics*. International Energy Agency. Consulté sur <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics.html>
- Iosub, V., Latroche, M., Joubert, J.-M., & Percheron-Guégan, A. (2006). Optimisation of $\text{MmNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($\text{mm}=\text{La, Ce, Nd}$ and Pr , $0.27 < x < 0.5$) compositions as hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(1), 101 - 108. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905000352> doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.004>
- Itoh H., Arashima H., Kubo K., Kabutomori T., & Ohnishi K. (2005). Improvement of cyclic durability of bcc structured Ti-Cr-V alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406.
- JANCOVICI, J.-M. (2013). *Manicore*. Consulté sur <https://www.manicore.com/documentation/serre/GES.html>
- Janssen. (1895). Versuche über getreidedruck in silozellen. *Verein Deutscher Ingenieure Zeitschrift*, 39.
- Kapischke, J., & Hapke, J. (1998). Measurement of the pressure-composition isotherms of high-temperature and low-temperature metal hydrides. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 18(1), 70 - 81. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177798100079> doi:

- [http://dx.doi.org/10.1016/S0894-1777\(98\)10007-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0894-1777(98)10007-9)
- Kawamura, M., Ono, S., & Mizuno, Y. (1981). Stress induced in metal hydrogen powder bed by hydriding reaction. *Proceedings of the Miami International Symposium* . . . Consulté sur <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Stress+induced+in+metal+hydrogen+powder+bed+by+hydriding+reaction#0>
- Kojima, Y., Kawai, Y., Towata, S.-i., Matsunaga, T., Shinozawa, T., & Kimbara, M. (2006, août). Development of metal hydride with high dissociation pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 419(1-2), 256–261. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838805015379> doi: 10.1016/j.jallcom.2005.08.078
- Kumar, R., Rommel, S., Jauffrès, D., Lhuissier, P., & Martin, C. L. (2016). International Journal of Mechanical Sciences Effect of packing characteristics on the discrete element simulation of elasticity and buckling. *International Journal of Mechanical Sciences*, 110, 14–21. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2016.02.009> doi: 10.1016/j.ijmecsci.2016.02.009
- Latroche, M. (2004). Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2–3), 517 - 522. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369703004402> doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2003.08.037>
- Lefebvre-Joud, F., Briottet, L., Gillia, O., & Nony, F. (2010). Matériaux de la filière hydrogène : Stockage et transport. *Techniques de l'ingénieur*, 33, 1–16.
- Lefebvre-joud, F., Liten, I.-c. C. E. A., Dam, I.-c. C. E. A., & Ripault, L. (2010). Matériaux de la filière hydrogène stockage et transport. *Techniques de l'ingénieur*, 1–16.
- Liang, G., Huot, J., & Boily, S. (1999). Hydrogen storage properties of the mechanically milled mgh 2–v nanocomposite. *Journal of Alloys and . . .*, 291, 295–299. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838899002686>
- Lin, C.-K., & Chen, Y.-C. (2012, décembre). Effects of cyclic hydriding–dehydriding reactions of lani5 on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations. *Renewable Energy*, 48, 404–410. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148112003515> doi: 10.1016/j.renene.2012.05.024
- Lin, C.-K., Huang, S.-M., & Jhang, Y.-H. (2011, juin). Effects of cyclic hydriding–dehydriding reactions of mg2ni alloy on the expansion deformation of a metal hydride storage vessel. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(25), 7162–7167. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/>

S0925838811008590 doi: 10.1016/j.jallcom.2011.04.038

- Lin, H., Lin, K., Wu, K., Hsiung, H., & Tsai, H. (2007). Cyclic hydrogen absorption–desorption characteristics of tierv and ti0.8cr1.2v alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32.
- Lototsky, M., Yartys, V., Marinin, V., & Lototsky, N. (2003). Modelling of phase equilibria in metal–hydrogen systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 356–357, 27 - 31. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803000951> (Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002)) doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00095-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00095-1)
- Luo, S., Clewley, J., Flanagan, T. B., Jr., R. B., & Wade, L. (1998). Further studies of the isotherms of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{H}$ for $x= 0- 0.5$. *Journal of Alloys and Compounds*, 267(1–2), 171 - 181. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838897005367> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00536-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00536-7)
- Martin, C., & Bordia, R. (2008, Mar). Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles. *Phys. Rev. E*, 77, 031307. Consulté sur <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.031307> doi: 10.1103/PhysRevE.77.031307
- Martin, C. L., Bouvard, D., & Delette, G. (2006). Discrete element simulations of the compaction of aggregated ceramic powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11), 3379–3387. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01249.x> doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01249.x
- Martin, C. L., Bouvard, D., & Shima, S. (2003, avril). Study of particle rearrangement during powder compaction by the Discrete Element Method. *Journal of Mechanics Physics of Solids*, 51, 667-693. doi: 10.1016/S0022-5096(02)00101-1
- Martin, S., Guessasma, M., Léchelle, J., Fortin, J., Saleh, K., & Adenot, F. (2014). Simulation of sintering using a Non Smooth Discrete Element Method . Application to the study of rearrangement. *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE*, 84, 31–39. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.11.050> doi: 10.1016/j.commatsci.2013.11.050
- Massicot, B. (2009). *Étude du système fe-ti-v et de ses applications au stockage de l'hydrogène* (Theses, Université Paris-Est). Consulté sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00442963>
- Matsushita, M., Monde, M., & Mitsutake, Y. (2013, juin). Experimental formula for estimating porosity in a metal hydride packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(17), 7056–7064. Consulté sur <http://linkinghub>

- .elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913008537 doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.005
- McKillip, S., Bannister, C., & Clark, E. (1992). Stress analysis of hydride bed vessels used for tritium storage. *Fusion Technology*, 21, 1011–1016. Consulté sur http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:23051860
- Melka, S., & Brian, J. (1997). L'isolation thermique par les matériaux granulaires. *Revue Generale de Thermique*, 36.
- Mellouli, S., H.Dhaou, F.Askri, A.Jemni, & S.BenNasrallah. (2009). Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34.
- Mooij, L., & Dam, B. (2013). Hysteresis and the role of nucleation and growth in the hydrogenation of mg nanolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2782.
- Nakamura, Y., Sato, K., Fujitani, S., Nishio, K., Oguro, K., & Uehara, I. (1998). Lattice expanding behaviour and degradation of LaNi_5 based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 267(1–2), 205 - 210. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838897005033> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00503-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00503-3)
- Nasako, K., Ito, Y., Hiro, N., & Osumi, M. (1998a). Relaxation of internal stress generated in hydrogen absorbing alloy vessels. *International journal of hydrogen energy*, 23(10), 921–929. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319997001584>
- Nasako, K., Ito, Y., Hiro, N., & Osumi, M. (1998b, janvier). Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 264(1–2), 271–276. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838897002466> doi: 10.1016/S0925-8388(97)00246-6
- Nomura, K., H., H. U., Ono, S., & Shinozuka, H. S. S. (1985). Effects of lattice strain on the hysteresis of pressure-composition isotherms for the LaNi_5H_2 system. *J. Less-Common Met.*, 107, 221–230.
- Okumura, M., Ikado, A., Saito, Y., Aoki, H., Miura, T., & Kawakami, Y. (2012, juillet). Pulverization mechanism of hydrogen storage alloys on micro-scale packing structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14), 10715–10723. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912009159> doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.061
- Okumura, M., Terui, K., Ikado, A., Saito, Y., Shoji, M., Matsushita, Y., ... Kawakami, Y. (2012, avril). Investigation of wall stress development and packing ratio distribution in the metal hydride reactor. *International Journal of Hydrogen*

- Energy*, 37(8), 6686–6693. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912001930> doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.097
- Olsson, P., Mrovec, M., & Kroon, M. (2016). First principles characterisation of brittle transgranular fracture of titanium hydrides. *Acta Mater.*, 118, 362–373.
- Ono, S., Nomura, K., Akiba, E., & Uruno, H. (1985). Phase transformations of the $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ system. *Journal of the Less Common Metals*, 113(1), 113 - 117. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508885901535> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90153-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(85)90153-5)
- O’Sullivan, C., & Bray, J. D. (2004, 03). Selecting a suitable time step for discrete element simulations that use the central difference time integration scheme. *Engineering Computations*, 21(2/3/4), 278-303. Consulté sur https://www.researchgate.net/publication/241224401_Selecting_a_suitable_time_step_for_discrete_element_simulations_that_use_the_central_difference_time_integration_scheme doi: 10.1108/02644400410519794
- Pavier, E. (1998). *Caractérisation du comportement d’une poudre de fer pour le procédé de compression en matrice* (Thèse de doctorat, INP Grenoble). Consulté sur <http://www.theses.fr/1998INPG00421>
- Prigent, J. (2008). *Study of the substituted compounds $\text{LaNi}_5\text{-}x\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au}$) and their hydrogen sorption properties* (Theses, Université Paris Sud - Paris XI). Consulté sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00442613>
- Qi-Dong, W., Jing, W., Chang-Ping, C., & Zhou, Y. (1987). An investigation of the mechanical behaviour of hydrogen storage metal beds on hydriding and dehydriding and several methods of preventing the damage of hydride containers caused by the expansion of hydrogen storage metals. *Journal of the Less-Common Metals*, 131.
- Qin, F. (2008, janvier). Pulverization, expansion of $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ during hydrogen absorption–desorption cycles and their influences in thin-wall reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2), 709–717. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319907006313> doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.10.029
- Qin, F., Chen, J., & Chen, Z. (2008, décembre). The hydriding–dehydriding characteristics of $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ and their influences in the surface strain on small-scale, thin-wall and vertical containers. *Materials & Design*, 29(10), 1926–1933. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026130690800109X> doi: 10.1016/j.matdes.2008.04.024
- Reilly, J. J., & Wiswall, R. H. (1974, janvier). Formation and properties of iron

- titanium hydride. *Inorganic Chemistry*, 13(1), 218–222. Consulté sur <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50131a042> doi: 10.1021/ic50131a042
- Renzo, A. D., & Maio, F. P. D. (2004). Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in dem-based granular flow codes. *Chemical Engineering Science*, 59(3), 525 - 541. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250903005414> doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2003.09.037>
- Reynier, T. (2012). *Fabrication and control of the structure of a fuel cell based on scandia-stabilized zirconia* (Theses, Université Grenoble Alpes). Consulté sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00864066>
- Rosato, A., Strandburg, K., Prinz, F., & Swendsen, R. (1987). Why the brazil nuts are on top : Size segregation of particulate matter by shaking. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1038–1040.
- Rougier, L., Munjiza, A., & John, N. W. M. (2004). Numerical comparison of some explicit time integration schemes used in dem, fem/dem and molecular dynamics. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 61(6).
- Roussel, D. (2015). *Optimal microstructure architecture design of porous electrodes for solid oxide fuel cells* (Theses, Université Grenoble Alpes). Consulté sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01206854>
- Saito, T., Suwa, K., & Kawamura, T. (1997). *Influence of expansion of metal hydride during hydriding–dehydriding cycles*. doi: 10.1016/S0925-8388(96)02893-9
- Salque, B., Chaise, A., Iosub, V., Gillia, O., Charlas, B., Dupuis, C., & Guenoux, L. (2015). Measure of the hydride breathing while cyclically absorbing and desorbing hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, Supplement 1, S353 - S356. Consulté sur [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814029831](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814029831) (Supplement Issue : Proceedings from the 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems : Fundamentals and Applications, 2014 (MH2014)) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.112>
- Sandrock, G. (1999). A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295, 877 - 888. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838899003849> doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)
- Sato, M., & Yartys, V. A. (2004). Hydrogen absorption–desorption characteristics of the LaNi₅Sn intermetallic compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 373(1–2), 161 - 166. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803011587> doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.027>

- Schlapbach, L. (Ed.). (1992). *Surface and dynamic properties, applications* (Vol. 67). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001, November). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, *414*, 353-358.
- Selvaraj, NB, Chapelle, D., Perreux, D., & Figiel, H. (2009). Modelling the evolution of temperature inside $\text{LaNi}_{4.78}\text{Sn}_{0.22}$ storage tank during refueling. *Materials and Design*, *30*.
- Sherif, S., Barbir, F., & Veziroglu, T. (2005). Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology. *Solar Energy*, *78*(5), 647 - 660. Consulté sur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X05000332> (Solar Hydrogen) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2005.01.002>
- Sieverts, A. (1929). Absorption of gases by metals. *Zeitschrift für Metallkunde*, *21*, 37-46.
- Silbert, L., Ertas, D., Grest, G., Halsey, T., & Levine, D. (2002). Geometry of frictionless and frictional sphere packings. *Phys. Rev. E.*, *65*, 31304.
- Sjima, S., & Oyane, M. (1976). Plasticity theory for porous metals. *Int. J. Mech. Sci.*, *18*, 285-291.
- Souahlia, A., Dhaou, H., Askri, F., Sofiene, M., Jemni, A., & Ben Nasrallah, S. (2011). Experimental and comparative study of metal hydride hydrogen tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*.
- S. Srinivasa, M. (2012, janvier). Heat and mass transfer in solid state hydrogen storage : A review. *Journal of Heat Transfer*, *134*(134).
- Stahl, M., & Konietzky, H. (2011). Discrete element simulation of ballast and gravel under special consideration of grain-shape , grain-size and relative density. *Granular Matter*, *13*(4), 417-428. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1007/s10035-010-0239-y> doi: 10.1007/s10035-010-0239-y
- Thornton, C., & Antony, S. (2000, avril). Quasi-static shear deformation of a soft particle system. *Powder Technology*, *109*(1-3), 179-191. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591099002351> doi: 10.1016/S0032-5910(99)00235-1
- Voskuilen, T. G., & Pourpoint, T. L. (2013, juin). Phase field modeling of hydrogen transport and reaction in metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(18), 7363-7375. Consulté sur <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913009427> doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.049
- Wallace, W. E., Karlcek, R. F., & Imamura, H. (1979). Mechanism of hydrogen absorption by LaNi_5 . *The Journal of Physical Chemistry*, *83*(13), 1708-1712.

doi: 0022-3654/79/2083-1708\\$01.00/O

- Walton, A., Yi, H., Rowson, N. A., Speight, J. D., Mann, V. S. J., Sheridan, R. S., ... Williams, A. J. (2015). The university of birmingham (live system) the use of hydrogen to separate and recycle neodymium – iron – boron-type magnets from electronic waste. *Journal of Cleaner Production*, *104*, 236–241. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.033> doi: 10.1016/j.jclepro.2015.05.033
- Wan, C., Ju, X., Qi, Y., Fan, C., Wang, S., Liu, X., & Jiang, L. (2009). A study on crystal structure and chemical state of ticrvmn hydrogen storage alloys during hydrogen absorption-desorption cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*.
- Wang, R. (1976). Crack formation and fracture of LaNi_5 during hydrogenation. *Mater. Res. Bull.*, *11*, 81-84.
- Yang, S. J., Jung, H., Kim, T., & Park, C. R. (2012). Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials. *Progress in Natural Science : Materials International*, *22*(6), 631 - 638. Consulté sur [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007112001335](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007112001335) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.006>
- Zappelli, A. (2012). *La simulation numérique au cœur des centrales nucléaires*. Consulté sur <http://nanosciences.cinam.univ-mrs.fr/index.php?page=centrale>

RÉSUMÉ

L'hydrogène est une solution chimique de stockage d'énergie électrique intéressante. En effet, l'hydrogène produit devient un vecteur d'énergie utilisable de différentes façons. Pour développer l'industrie hydrogène, sa production, son stockage et sa consommation doivent être étudiés et optimisés.

Cette thèse traite du stockage solide d'hydrogène dans des hydrures métalliques. Dans cette technologie, l'hydrogène est piégé à l'intérieur d'un matériau métallique selon une réaction chimique réversible exothermique. L'hydrogène peut être libéré selon la réaction inverse, endothermique. Les performances de ce stockage sont liées au choix du matériau, à la gestion des transferts thermiques et au système utilisé. Ses grands avantages sont sa compacité énergétique et la sécurité d'un tel stockage. L'inconvénient majeur vient du poids du système. Lors de l'absorption de l'hydrogène dans le matériau, ce dernier augmente de volume. Pour pouvoir dimensionner les réservoirs à hydrures métalliques, il est nécessaire de connaître les contraintes générées par ce gonflement. Le confinement du matériau dans une enceinte étanche doit être garanti. Le cyclage entre les étapes de gonflement/dégonflement dûs aux stockage/dé-stockage de l'hydrogène dans un hydrure métallique est appelé la respiration de l'hydrure.

Ce travail de recherche commence par rappeler l'état de l'art sur l'hydrogène et les hydrures métalliques. Dans le second chapitre, le matériau sélectionné, LmNiCoMnAl , est caractérisé. Les deux chapitres suivants présentent l'étude expérimentale de la respiration en conditions oedométriques à contrainte imposée et dans un volume fixe. Le chapitre cinq présente les travaux de simulation numérique par éléments discrets. Les grains, modélisés sous forme de clusters, sont placés dans différentes conditions aux limites avec différents coefficients de frottement.

Les résultats des expériences complètent les travaux précédents sur d'autres matériaux. Contrairement au Ti-Cr-V , le LmNiCoMnAl voit sa densité diminuer au cours de la respiration pour les contraintes de confinement utilisées. Le taux de décroissance de la densité diminue quand la contrainte de confinement augmente. Quand l'échantillon est placé dans un volume fixe, les contraintes développées par le matériau augmentent avec la quantité de matériau introduite dans le volume. La simulation numérique a permis de montrer qu'une dédensification est observée pour des niveaux de contrainte intermédiaires quand le coefficient de frottement augmente, confirmant l'hypothèse que les paramètres matériaux ont une importance dans le comportement macroscopique des hydrures métalliques pendant la respiration.

Mots-clés : hydrogène, hydrure métallique, milieux granulaires, stockage solide, simulation par éléments discrets

ABSTRACT

Hydrogen can be used as a storage for electric energy. Hydrogen may become an energy vector, which could be used and transported easily. For the hydrogen sector to develop and mature, production, storage and consumption should be researched and optimized.

This PhD is dedicated to hydrogen solid storage in metal hydride. This technology consists in using a reversible and exothermic chemical reaction between an alloy and hydrogen. The hydrogen is captured inside the metal lattice and can be released through the endothermic opposite reaction. The main factors which impact the performance of this technology are the choice of material, the heat flow management and the system used. Its main advantages lay on safety and energy compactness. Its main drawbacks come from the weight of the system. When the material absorb hydrogen, its volume increases. To contain this material in an airtight environment, it is mandatory to know how stress develop on the container that contains the material. The cycles of dilatation and contraction of the material, when it is loading or unloading hydrogen, is called breathing.

This research begins with a large spectrum presentation of hydrogen. Then comes a chemical and structural characterization of the material : LmNiCoMnAl . Its Composition-Temperature-Pressure characteristics are given. The material exhibits granular properties and is structurally characterize using laser grain sizing, shape measurement and X-Ray tomography. The typical length scale of LmNiCoMnAl particles is 20 micrometers. The third and fourth chapters are concerned with the experimental behavior. A sample is placed in a stress controlled environment where its density is measured during cycling. The other experiment places a sample in a fixed volume. In that case, the stress exerted on the material is recorded and measured during cycling. In the last chapter, numerical simulations using the Discrete Element Method are used. The material is modeled by X shaped clusters and studied with different friction parameters and boundary conditions.

Following other works done on other materials, these experiment showed a different behavior of LmNiCoMnAl compared to Ti-Cr-V . During breathing, LmNiCoMnAl exhibits a decrease in density even when submitted to a relatively large stress. The rate at which the density decreases is lowered when the confinement pressure increases. When the material is placed in a fixed volume, the stress increases with increasing poured mass. Numerical simulations show a decrease in density when the friction parameter is high enough. It validates the hypothesis that material parameters play a major role in the macroscopic behavior of metal hydride during breathing.

Keywords : Hydrogen, metal hydride, granular matter, solid storage, Discrete Element Method