



**HAL**  
open science

# Stockage solide réversible de l'hydrogène : Étude et modélisation du comportement de la particule isolée de composés intermétalliques lors de l'absorption

Ludovic Bebon

► **To cite this version:**

Ludovic Bebon. Stockage solide réversible de l'hydrogène : Étude et modélisation du comportement de la particule isolée de composés intermétalliques lors de l'absorption. Mécanique [physics]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD031 . tel-04149745

**HAL Id: tel-04149745**

**<https://theses.hal.science/tel-04149745v1>**

Submitted on 4 Jul 2023

**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 DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT  
UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ  
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

ÉCOLE DOCTORALE N° 37

SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR ET MICROTECHNIQUES

Doctorat de Mécanique

PAR

Ludovic BEBON

**Stockage solide réversible de  
l'hydrogène:  
Étude et Modélisation du  
comportement de la particule isolée de  
composés intermétalliques lors de  
l'absorption**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 02 juillet 2021

Composition du Jury :

Patricia de Rango	DR CNRS, Institut Néel	Présidente
Frédéric Donzé	Pr, Univ. Grenoble Alpes, IsTerre	Rapporteur
Maximiliano Melnichuk	Chercheur CEAN, Bariloche Atomic Center, Argentine	Rapporteur
Olivier Gillia	Ingénieur-Chercheur, CEA Liten	Examineur
Dominique Perreux	Pr, Univ. Bourgogne Franche-Comté, FEMTO-ST	Examineur
Frédéric Thiébaud	Pr, Univ. Bourgogne Franche-Comté, FEMTO-ST	Examineur
Anne Maynadier	MCF, Univ. Bourgogne Franche-Comté, FEMTO-ST	Co-Directrice
David Chapelle	MCF HDR, Univ. Bourgogne Franche-Comté, FEMTO-ST	Co-Directeur





## Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Mme. Patricia De Rango d'avoir présidé le jury de thèse. Je remercie M. Maximiliano Melnichuk et M. Frédéric Donzé pour la lecture approfondie de ces travaux et leurs rapports. Je remercie également M. Olivier Gillia, M. Dominique Perreux et M. Frédéric Thiébaud pour leur participation à mon jury de thèse.

Un grand merci à David Chapelle et Anne Maynadier, mes directeurs de thèse, pour leur confiance et pour tout ce que j'ai pu apprendre à leur côté.

Merci à MAHYTEC de m'avoir fourni les échantillons d'intermétalliques et de m'avoir invité lors de la mise en forme de ces matériaux si particuliers.

Je veux également dire merci aux personnes qui m'ont aidé lors des campagnes expérimentales, en particulier Pierrick Malécot pour la tomographie aux rayons X, et Xavier Gabrion et Thomas Jeannin pour leur savoir faire avec les machines de traction.

Merci aux personnes des services communs de FEMTO-ST et au secrétariat du Département de Mécanique Appliquée : Vincent Tissot pour son aide à la conception et pour la fabrication, le service informatique avec Clément, Vugar et Adrien pour les multiples réinstallations de la machine, Christine, Isabelle et Delphine qui rendent les tâches administratives et autres ordres de mission presque faciles.

J'ai pu pendant ces années découvrir l'enseignement et j'en profite pour remercier les équipes pédagogiques de l'IUT Besançon-Vesoul qui m'ont accueilli pour mes premiers TP de l'autre côté des manip et le service d'enseignements matériaux de l'ENSMM pendant le demi-ATER qui m'a permis de terminer ma thèse plus sereinement.

Ces quelques années de thèse ne seraient surement pas passées si vite sans l'aide des collègues et amis que j'ai pu rencontrer au laboratoire : Gaël pour qui la différence entre soupe, potage et velouté est maintenant évidente, Svenja seule volontaire pour aller se baigner dans les eaux chaudes de Brest, Manu qui ne m'a laissé aucune chance au tennis, Margaux qui trouve systématiquement la plus forte pente au ski, Kévin avec qui j'ai oublié quelques soirées, Justine fidèle parmi les fidèles pour aller au RU à 11h30 PRÉCISE, Victor qui lui n'est pas encore venu au RU, Romain qui nous a réveillé avec ses guitares, Pauline avec qui j'ai préféré skier que faire de la méca G,... et l'ensemble des doctorants et collègues qui contribuent tous à créer d'excellents moments de convivialité.

Enfin je remercie ma famille pour leur soutien, parfois caché, pendant toutes ces années d'étude, qui cette fois-ci se terminent bel et bien. Mais qui sait, quelqu'un pourrait me suivre ?!

Un tout dernier remerciement à Justine, qui a pu me supporter pendant une rédaction de thèse et deux confinements mais qui a toujours su me soutenir sans faillir pendant toute cette aventure.

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	iii
<b>Table des matières</b> .....	v
<b>Introduction</b> .....	1
<b>I État de l'art</b> .....	7
<b>I.1 L'hydrogène comme vecteur énergétique</b> .....	8
I.1.1 L'énergie aujourd'hui .....	8
I.1.2 La production de l'hydrogène.....	10
I.1.3 Consommation de l'hydrogène .....	16
I.1.4 Le stockage de l'hydrogène .....	17
<b>I.2 Le stockage de l'hydrogène par des composés inter-</b> <b>métalliques</b> .....	22
I.2.1 Sorption réversible de l'hydrogène par les intermé-	
talliques.....	22
I.2.2 Caractérisation des capacités d'absorption des inter-	
métalliques .....	24
I.2.3 Choix des matériaux étudiés.....	31
<b>I.3 Implications pratiques sur les réservoirs</b> .....	48
I.3.1 Les phénomènes thermiques .....	49
I.3.2 Les changements de volume .....	50
I.3.3 La décrépitation.....	56
I.3.4 La modélisation mécanique des intermétalliques .....	60
<b>I.4 Bilan de l'état de l'art</b> .....	65
<b>II Observations de l'activation de différents alliages</b> <b>métalliques soumis à l'hydrogène</b> .....	67
<b>II.1 Introduction</b> .....	68
<b>II.2 Protocole expérimental</b> .....	69
II.2.1 Matériaux étudiés : de la fabrication à l'hydruration .	69

II.2.2	Description du banc expérimental . . . . .	73
II.2.3	Protocole expérimental et acquisition des données . . .	76
II.2.4	Validation du protocole expérimental . . . . .	85
<b>II.3</b>	<b>Observation de l'hydruration de trois composés métalliques</b> . . . . .	<b>89</b>
II.3.1	Observation du $\text{LaNi}_5$ . . . . .	90
II.3.2	Observations du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	94
II.3.3	Observations du $\text{TiMn}_{1,5}$ . . . . .	98
<b>II.4</b>	<b>Discussions sur le banc de visualisation</b> . . . . .	<b>101</b>
II.4.1	Des comportements hétérogènes observés à toutes les échelles . . . . .	101
II.4.2	Un gonflement individuel de la particule non mesuré .	103
II.4.3	Une hydruration difficile, lente et hétérogène . . . . .	103
<b>II.5</b>	<b>Conclusions sur le banc de visualisation et perspectives</b> . . . . .	<b>105</b>
II.5.1	Conclusions . . . . .	105
II.5.2	Perspectives . . . . .	106
<b>III</b>	<b>Caractérisations expérimentales des propriétés mécaniques du <math>\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}</math></b> . . . . .	<b>109</b>
<b>III.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>110</b>
<b>III.2</b>	<b>Protocoles expérimentaux et résultats</b> . . . . .	<b>111</b>
III.2.1	Essai de compression du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	111
III.2.2	Mesure du module élastique par propagation d'ultrasons . . . . .	131
III.2.3	Mesure des propriétés mécaniques à l'échelle granulaire . . . . .	133
<b>III.3</b>	<b>Discussions</b> . . . . .	<b>144</b>
III.3.1	Compression . . . . .	144
III.3.2	Mesures par propagation d'ultrasons . . . . .	146
III.3.3	Nano-indentation et observation MEB . . . . .	147
<b>III.4</b>	<b>Conclusions et perspectives</b> . . . . .	<b>148</b>
III.4.1	Conclusions . . . . .	148
III.4.2	Perspectives . . . . .	149
<b>IV</b>	<b>Modélisations de l'absorption d'hydrogène par une particule millimétrique d'intermétallique</b> . . . . .	<b>151</b>

---

<b>IV.1</b>	<b>Introduction des modèles numériques d'absorption de l'hydrogène par une particule de composé intermétallique</b> .....	152
<b>IV.2</b>	<b>Modélisation analytique de l'absorption du dihydrogène</b> .....	153
IV.2.1	Cadre de la modélisation .....	153
IV.2.2	Développement du modèle .....	156
IV.2.3	Résultats du modèle analytique .....	161
IV.2.4	Discussions sur la modélisation par la mécanique des milieux continus .....	164
<b>IV.3</b>	<b>Identification de différents comportements mécaniques par la méthode des éléments discrets sur un essai de compression</b> .....	166
IV.3.1	La méthode des éléments discrets .....	166
IV.3.2	Détermination des paramètres numériques par recalage d'un essai de compression .....	174
IV.3.3	Identification de paramètres numériques adéquats ...	185
IV.3.4	Bilan de l'identification des paramètres .....	197
<b>IV.4</b>	<b>Modélisation par la méthode des éléments discrets d'une particule sphérique d'intermétallique</b> .....	199
IV.4.1	Description du modèle .....	199
IV.4.2	Grandeurs de sorties du modèle .....	203
IV.4.3	Influences des grandeurs mécaniques sur l'endommagement de la particule .....	213
IV.4.4	Bilan de la modélisation par la méthode des éléments discrets de l'hydruration d'une particule sphérique ...	220
<b>IV.5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b> .....	221
	<b>Conclusions générales et perspectives</b> .....	225
<b>A</b>	<b>Calcul géométrique sur la profondeur de champ</b> ....	231
<b>B</b>	<b>Campagne d'essais de compression sur éprouvettes cylindriques de <math>\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}</math></b> .....	233
<b>C</b>	<b>Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour les différentes valeurs de contraintes à rupture</b> .....	239

---

<b>D</b>	<b>Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de modules élastiques .....</b>	<b>245</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>251</b>
	<b>Liste des Figures .....</b>	<b>265</b>
	<b>Liste des Tables.....</b>	<b>273</b>

# Introduction

Aujourd'hui et depuis plus de 30 ans, la demande énergétique ne cesse d'augmenter. La majorité de l'énergie consommée dans le monde est produite à partir de pétrole, charbon et gaz naturel. Ces ressources ne sont pas renouvelables, et se raréfie de plus en plus rapidement avec la demande toujours plus importante de la part des transports et de l'industrie. L'énergie est extraite par la combustion des ressources fossiles. Le principal produit de la combustion des ressources fossiles est le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , gaz connu maintenant comme le principal contributeur à l'effet de serre, responsable du réchauffement global et du dérèglement climatique que nous connaissons actuellement.

La raréfaction des ressources fossiles utilisées et les effets que cette utilisation implique nécessite de trouver des alternatives énergétiques plus vertueuses et de passer par des énergies bas carbone, idéalement renouvelables. Trois alternatives renouvelables sont utilisés aujourd'hui : l'énergie hydraulique, avec les barrages qui produisent de l'électricité d'une chute d'eau depuis un réservoir vers une turbine ; l'énergie solaire, avec les panneaux photo-voltaïques, qui produisent directement de l'électricité à partir du rayonnement solaire, ou les panneaux solaires thermiques et l'énergie éolienne, où des éoliennes utilisent l'énergie du vent pour produire de l'électricité.

De tous les systèmes renouvelables présentés succinctement ici, seule l'énergie hydraulique est pilotable. Les sources solaires et éoliennes sont intermittentes et dépendent de la disponibilité de la source, fonction principalement de la météo pour l'éolien et de l'alternance jour-nuit pour le solaire. L'intermittence des sources renouvelables est visible dans les courbes de production d'électricité en fonction du temps. Pour le cas du solaire cette production passe naturellement à un maximum au milieu de la journée et stoppe la nuit. De l'autre côté, la demande d'énergie varie également en fonction du temps. Le pic de consommation a lieu en soirée, quand les panneaux photo-voltaïques ne produisent plus.

L'électricité n'est actuellement pas stockable directement et facilement à grande échelle. Pour le fonctionnement du réseau il faut accorder en permanence la production d'électricité et la demande pour que l'électricité soit directement consommée. L'intermittence des énergies renouvelables et le déphasage entre leur pic de production et le pic de demande nécessite de transformer l'électricité en une autre forme d'énergie, d'utiliser un système tampon capable de stocker le surplus produit pour le restituer à la demande.



Une solution est l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique tampon. Peu présent à l'état naturel, il peut être produit sans grande émission de carbone par électrolyse de l'eau. L'hydrogène peut être de nouveau converti en électricité dans des systèmes pile à combustible pour la réaction inverse. Comme les piles à combustibles sont pilotables, l'hydrogène offre une réponse à l'intermittence des sources renouvelables, en devenant un tampon énergétique.

Entre le moment de sa production et de sa conversion en électricité, l'hydrogène doit être stocké. Plusieurs solutions de stockage de l'hydrogène existent aujourd'hui avec des avantages et inconvénients propres à chaque solution. Le stockage du gaz dihydrogène sous pression est la technologie la plus mature aujourd'hui. Le dihydrogène est comprimé sous haute pression, jusqu'à 700 bar, pour diminuer le volume occupé par le gaz. Cette technologie pose cependant des problèmes de consommation d'énergie pour la compression, de sécurité et par voie de conséquence d'acceptabilité sociale. Il est possible également de refroidir le dihydrogène en dessous de sa température de liquéfaction, à 20 K. Ce stockage à l'état liquide est très énergivore et demande de lourdes infrastructures pour le maintien de telles conditions et la limitation des pertes. D'autres solutions utilisent des « matériaux supports » pour stocker l'hydrogène : par adsorption sur des nano-tubes de carbone ou dans des MOFs, par réaction chimique avec des liquides porteurs d'hydrogène ou par absorption dans des composés intermétalliques.

Dans ce contexte nous nous intéressons au stockage d'hydrogène sous forme solide, par absorption réversible de l'hydrogène dans des composés intermétalliques. Quand ces composés sont exposés au dihydrogène sous pression, une réaction entre le gaz et l'alliage a lieu : les molécules de dihydrogène se dissocient à la surface puis les atomes d'hydrogène diffusent dans le matériau. Les atomes d'hydrogène se placent d'abord dans les sites interstitiels formant une solution solide. Si la pression et la quantité d'hydrogène disponible sont suffisantes, le composé intermétallique change de phase et intègre les atomes d'hydrogènes dans le réseau cristallin. La solution de stockage est pertinente lorsque la réaction est réversible dans des conditions proches des conditions standards. Il suffit de modifier les conditions thermodynamiques, diminuer la pression ou élever la température, pour récupérer tout ou partie de l'hydrogène absorbé. Cette solution présente l'avantage de fonctionner avec des pressions de l'ordre du bar jusqu'à la dizaine de bars en fonction des alliages, pour un stockage volumique important. Le principal désavantage est la masse des intermétalliques utilisés qui diminue de façon drastique les capacités massiques de stockage.

Le changement de phase entre la solution solide et le composé hydruré est la cause d'un important changement de volume à l'échelle cristalline avec un écart relatif pour certains matériaux de 30 %. Cette modification de la structure cristalline n'est pas sans conséquence sur le matériau et le réservoir qui le contient.

La réaction entre l'alliage et le dihydrogène prend place dans des réservoirs. Le matériau est généralement broyé avant d'être inséré dans le réservoir. Lors du remplissage du réservoir, le dihydrogène injecté réagit avec le composé intermétallique

présent à l'intérieur. Le composé intermétallique change de phase. L'augmentation du volume du composé hydruré impose des déplacements sur les parois du réservoir et entraîne des contraintes sur ce dernier. Lors de la vidange, le composé intermétallique relâche l'hydrogène absorbé et reprend son volume initial. Ce phénomène cyclique est appelé respiration du lit de poudre. Il entraîne sur les parois des sollicitations cycliques qui entraîne l'endommagement par fatigue des matériaux des parois du réservoir.

L'écart de volume entre le composé intermétallique vierge et le composé hydruré est à l'origine d'un second phénomène dans les réservoirs. La granularité du lit de poudre initiale, varie avec les cycles de remplissage et vidange du réservoir. La taille moyenne des particules d'intermétallique diminue et tend vers une taille limite apparente. Ce phénomène de ruptures successives des particules initiales en particules plus fines est appelé la décrépitation des particules. Cette modification de la granularité entraîne une réorganisation du lit de poudre. La décrépitation et la réorganisation sont la cause d'un tassement des particules les plus fines dans les parties inférieures ou exigües des contenants, qui, conjugué à la respiration du lit de poudre, peut mener à la ruine du réservoir dans le pire des cas.

Les modélisations du comportement des lits de poudre ont démontré leur pertinence pour la représentation de la respiration. Cependant, elles ne prennent pas encore en compte le phénomène aggravant qu'est la décrépitation. Ainsi les objectifs des travaux présentés sont d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement mécanique des particules d'intermétalliques lorsqu'elles absorbent de l'hydrogène et qu'elles changent de phase. Nous voulons étudier en particulier le comportement de particules isolées, observer les variations de volume et la décrépitation sur une seule particule. Un dernier objectif est de rendre compte au travers de modèles mécaniques, analytique ou numérique, du changement de phase au sein d'une particule seule d'intermétallique menant à sa décrépitation. Ces modèles doivent permettre de faire le lien entre les grandeurs régissant le comportement du matériau et le phénomène de décrépitation.

Tout d'abord, le [chapitre I](#) positionne le contexte de cette étude, il dépeint la filière hydrogène dans son ensemble. Nous faisons le point sur l'offre et la demande d'énergie aujourd'hui avant de présenter le vecteur d'énergie hydrogène. Nous présentons alors chaque organe nécessaire au fonctionnement de la filière : les modes de production, l'utilisation de l'hydrogène pour finir avec les différentes solutions de stockage de l'hydrogène. Dans une seconde partie, nous présentons le stockage de l'hydrogène par les composés intermétalliques en commençant par détailler le processus d'absorption au niveau de l'intermétallique. Nous introduisons les différentes grandeurs caractéristiques de cette absorption avec les courbes pression — composition — température du système composé intermétallique — hydrogène ainsi que les courbes de caractérisation opérationnelles. Cette partie se termine par une présentation des différentes familles de composés intermétalliques et la justification du choix de nos matériaux d'étude, le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ . Ce chapitre se termine par les implications pratiques de la réaction

entre le dihydrogène et les alliages sur les réservoirs les contenant qui positionne la problématique scientifique adressée au cœur de l'enjeu industriel de tenue de réservoir en service. Nous présentons successivement les problématiques de gestion thermique, pour l'optimisation des temps de remplissage des réservoirs, puis le phénomène de respiration des lits de poudre, avant d'introduire la décrépitation du matériau au cours des cycles. Cette partie se termine par la présentation des modélisations proposées des intermétalliques de stockage et d'autres phénomènes similaires, à différentes échelles afin de présenter la pertinence de l'approche proposée.

Le [chapitre II](#) présente la campagne d'observation de l'activation de différents composés intermétalliques lorsqu'ils sont soumis à l'hydrogène. L'objectif de ce banc est d'observer directement des particules isolées d'intermétalliques en particulier le changement de volume d'une particule et la décrépitation. En premier lieu nous présenterons la synthèse des matériaux étudiés et la comparaison de leurs caractéristiques d'absorption de l'hydrogène. Nous présentons ensuite le banc d'observation et ses différents systèmes : le réacteur d'observation, la gestion de l'hydrogène et les systèmes d'acquisition. Le protocole d'acquisition et de traitement des images numériques est détaillé. L'ensemble est validé sur un premier essai. Les résultats d'observations des différents matériaux sont décrits dans la partie suivante. Les observations mettent en avant des comportements hétérogènes à tous les niveaux et montrent plusieurs modes de décrépitation. D'importantes différences entre le comportement attendu et le comportement observé nous amène à discuter l'influence du « confinement » de la poudre sur l'activation et les modes de décrépitation. Une conclusion et les perspectives d'évolution du banc d'observation terminent ce chapitre.

Les alliages utilisés pour le stockage ne sont pas des matériaux prisés pour les applications de structures mécaniques, leurs propriétés et comportements mécaniques sont peu étudiés. Dans le [chapitre III](#), nous proposons la caractérisation du module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  à différentes échelles et par différents moyens expérimentaux. Dans un premier temps, nous présentons les techniques et protocoles expérimentaux mobilisés et les résultats pour trois méthodes de caractérisation. La première est un essai de compression sur des cylindres de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  d'un volume de quelques centimètres cubes. Les essais utilisent la corrélation d'images numériques globale pour obtenir les déplacements de la surface de l'éprouvette. La deuxième méthode de caractérisation exploite la propagation d'ultrasons dans le matériau. La dernière caractérisation est faite à l'échelle micrométrique par nano-indentation, couplée avec une observation au microscope électronique à balayage et des dosages par spectrométrie d'énergie d'électrons secondaires. Ces études nous permettent de discuter des différences de module élastiques à différentes échelles avant de conclure et de proposer les perspectives de caractérisation mécanique de composés intermétalliques dédiés au stockage d'hydrogène.

Le chapitre IV, dernier chapitre de ces travaux, présente en trois parties différents modèles utiles pour appréhender numériquement la décrépitation. La première partie présente un modèle analytique simplificateur d'une particule seule absorbant l'hydrogène. Avec ce modèle, nous voulons étudier l'impact de la taille de la particule sur le niveau de contrainte atteint au cours de son absorption et transformation de phase jusqu'à sa saturation. Ainsi étudions l'hypothèse d'une la taille limite apparente des particules lors des cycles d'utilisation des réservoirs gouvernée par les grandeurs mécaniques des phases en présence. Cette modélisation analytique repose sur des hypothèses fortes qu'une modélisation par éléments discrets permet en partie de lever. Pour cette raison, la seconde partie de ce chapitre se concentre sur la modélisation par éléments discrets. Après avoir introduit la méthode des éléments discrets, la simulation des essais de compression permet d'identifier des paramètres numériques pertinents associés à des comportements macroscopiques du matériau différents. Enfin, la dernière partie présente la modélisation d'une particule d'intermétallique stockant de l'hydrogène dans le cadre des éléments discrets. La particule est soumise à une transformation de phase, représenté à la fois par le changement des propriétés entre les éléments et un changement brutal du volume.

Notre objectif ici n'est pas la simulation exacte du phénomène de décrépitation, mais d'appréhender l'effet de différents changements de comportement comme un assouplissement, une rigidification ou encore une fragilisation, sur le mode de décrépitation. Une conclusion sur les différentes modélisations clôt ce chapitre.

Enfin, une conclusion générale rappelant l'ensemble des résultats et les perspectives envisagées de ces travaux parachèvent ce document.



---

---

# Chapitre I

## État de l'art

---

<b>I.1</b>	<b>L'hydrogène comme vecteur énergétique</b> . . . . .	8
I.1.1	L'énergie aujourd'hui . . . . .	8
I.1.2	La production de l'hydrogène . . . . .	10
I.1.3	Consommation de l'hydrogène . . . . .	16
I.1.4	Le stockage de l'hydrogène . . . . .	17
<b>I.2</b>	<b>Le stockage de l'hydrogène par des composés intermétalliques</b> . . . . .	22
I.2.1	Sorption réversible de l'hydrogène par les intermétalliques . . . . .	22
I.2.2	Caractérisation des capacités d'absorption des intermétalliques . . . . .	24
I.2.3	Choix des matériaux étudiés . . . . .	31
<b>I.3</b>	<b>Implications pratiques sur les réservoirs</b> . . . . .	48
I.3.1	Les phénomènes thermiques . . . . .	49
I.3.2	Les changements de volume . . . . .	50
I.3.3	La décrépitation . . . . .	56
I.3.4	La modélisation mécanique des intermétalliques . . . . .	60
<b>I.4</b>	<b>Bilan de l'état de l'art</b> . . . . .	65

## I.1 L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE

### I.1.1 L'énergie aujourd'hui

Les sources d'énergies primaires, disponibles dans la nature, peuvent se catégoriser dans trois grandes familles :

- les hydrocarbures fossiles avec le charbon, le pétrole, le gaz naturel ;
- l'énergie nucléaire qui exploite la fission d'atomes lourds ;
- les énergies renouvelables avec les systèmes hydrauliques, éoliens, géothermiques et l'exploitation de la biomasse.

À l'échelle mondiale, la consommation d'énergie s'approche des  $10 \times 10^9$  tonnes équivalent pétrole (tep). La figure I.1 présente la consommation d'énergie répartie par secteur d'activité, à l'échelle mondiale, entre 1990 et 2018. Il apparaît une consommation toujours croissante d'énergie passant de  $6,5 \times 10^9$  tep à presque  $10 \times 10^9$  tep entre 1990 et 2018 selon l'agence internationale de l'énergie (IEA). Les principaux secteurs d'utilisation sont les transports, l'industrie et l'énergie résidentielle.

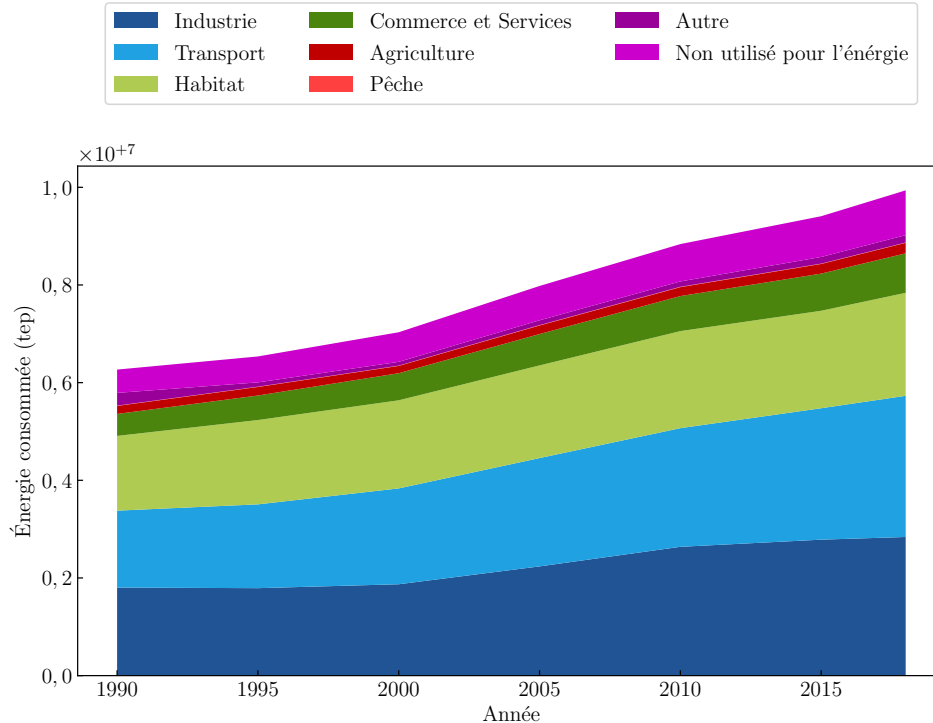


FIGURE I.1 – Consommation mondiale d'énergie finale répartie par secteur d'utilisation entre 1990 et 2015 (Données [IEA20a])

L'énergie finale délivrée au consommateur est pour la plus grande partie transformée et transportée entre la source primaire et le lieu de consommation. La [figure I.2](#) montre la répartition des différentes sources d'énergie en fonction du temps entre l'année 1990 et 2018. Nous pouvons constater sur cette figure que 80 % de la production d'énergie en 2018 est assurée par des sources fossiles non renouvelables, un pourcentage qui reste stable depuis 1990.

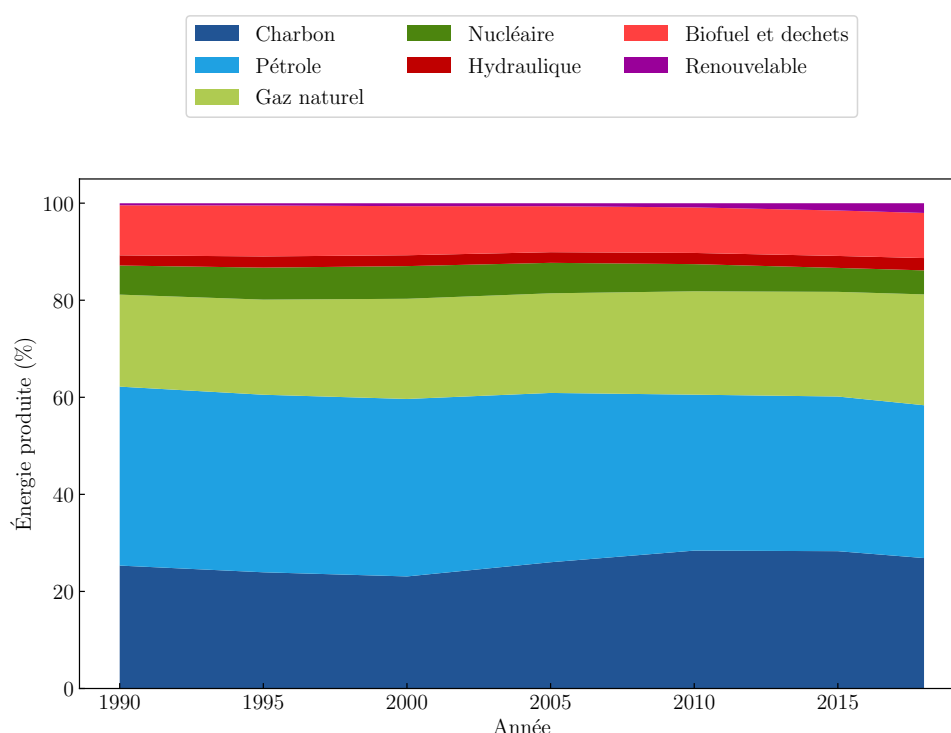


FIGURE I.2 – Répartition normalisée des sources d'énergie mondiale en fonction de la source primaire (Données [IEA20b])

Ces sources fossiles sont la source principale des émissions de  $\text{CO}_2$ . Or le  $\text{CO}_2$  est un gaz à effet de serre important, et son rejet dans l'atmosphère entraîne un réchauffement climatique global, rapporté depuis les années 1990. Un objectif majeur pour limiter l'impact du réchauffement climatique sur la société est de ralentir, puis stopper l'utilisation des sources fossiles.

Le lien entre la source primaire d'énergie et l'utilisateur se fait via un vecteur d'énergie. L'électricité, l'essence, le gazole, le kérosène ou encore l'air comprimé sont des exemples de vecteurs énergétiques reliant source et utilisateur. Le vecteur énergétique idéal aurait les propriétés suivantes :

- il est abondant ;
- il a un impact environnemental faible voire nul ;
- il est transportable ;
- il peut être stocké.



Nous présentons ici l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique et l'ensemble de la filière hydrogène actuelle : la production, la consommation et les méthodes de stockage et de transport aujourd'hui possible.

## I.1.2 La production de l'hydrogène

### I.1.2.a L'hydrogène dans la nature

L'hydrogène est l'élément le plus simple et le plus abondant de l'univers. Il est constitué d'un proton et d'un neutron et représente 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes des constituants de la voie lactée. Ses caractéristiques physico-chimiques sont rappelés dans le [tableau I.1](#)

TABLE I.1 – Propriété physico-chimiques de l'hydrogène et comparaison avec le gaz naturel (D'après [AFHYAC18])

Propriété	Hydrogène	Gaz Naturel
Masse molaire	1,0079 g mol <sup>-1</sup>	
Masse volumique à 1 bar et 273 K	0,089 88 g L <sup>-1</sup>	0,6512 g L <sup>-1</sup>
Masse volumique à 1 bar et 20,3 K	70,8 g L <sup>-1</sup>	
Température de fusion à 1 bar	14 K	
Température d'ébullition à 1 bar	20,3 K	
Limites d'inflammabilité dans l'air à 1 bar	4 — 75 %vol	5,3 — 15 %vol
Limites de détonation dans l'air à 1 bar	13 — 65 %vol	6,3 — 13,5 %vol
Pouvoir calorifique inférieur	119 MJ kg <sup>-1</sup>	50 MJ kg <sup>-1</sup>
Pouvoir calorifique supérieur	141 MJ kg <sup>-1</sup>	

Bien que très abondant dans l'univers, sur terre, dans la lithosphère, l'hydrogène est bien moins présent que l'oxygène et le silicium comme le montre la [figure I.3](#). Sur terre les atomes d'hydrogène sont présents en grande quantité dans les molécules d'eau H<sub>2</sub>O, dans la matière organique et les hydrocarbures.

Il existe tout de même sur terre des sources d'hydrogène naturelles non encore exploitées dit « hydrogène natif ». L'article de [Zgonnik20] rapporte qu'au Mali, près de Bourakébougou, de l'hydrogène pur à 98 % est extrait d'un puits depuis 2011. Cet hydrogène est brûlé afin d'alimenter une turbine à gaz et permet d'alimenter en électricité le village voisin en ne rejetant que de l'eau.

L'hydrogène naturel est resté longtemps une curiosité géologique et son exploitation nécessite des études et des investissements importants. L'hydrogène utilisé aujourd'hui provient principalement de la séparation de molécules qui contiennent de l'hydrogène : les hydrocarbures, de formule C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, ou l'eau de formule H<sub>2</sub>O. Les procédés de production d'hydrogène à partir de ces molécules sont détaillés dans les parties suivantes.

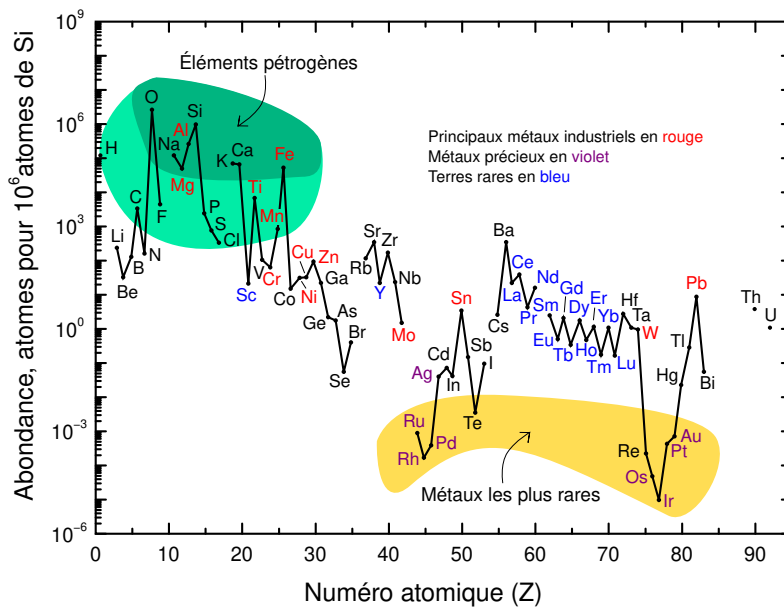


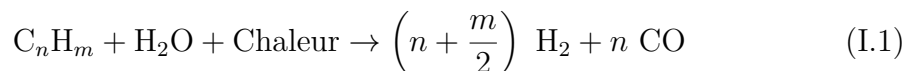
FIGURE I.3 – Abondance (en fraction atomique) des éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique (D'après [Yaroshevsky06]<sup>1</sup>)

Image extraite de [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elemental\\_abundances\\_-\\_fr.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elemental_abundances_-_fr.svg)

### I.1.2.b Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures

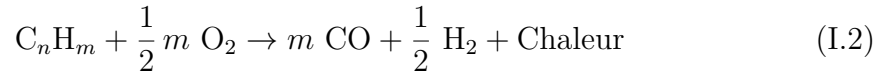
Les hydrocarbures, de par leur formule chimique contiennent une quantité importante d'atomes d'hydrogène. La technique la plus utilisée aujourd'hui pour produire de l'hydrogène à partir des hydrocarbures est le vaporeformage. Cette technique est mature avec un fort rendement et un coût faible pour produire de l'hydrogène en quantité.

Il s'agit d'un procédé endothermique, qui utilise la chaleur pour casser les liaisons entre les atomes d'hydrogène et de carbone selon la réaction suivante [Holladay09] :



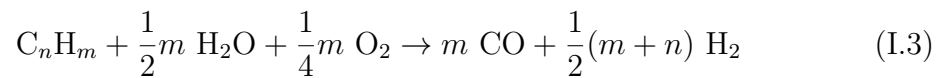
La température de réaction est supérieure à 500 °C pour un rendement thermique compris entre 70 % et 85 % [Holladay09]. Du nickel est utilisé comme catalyseur de la réaction de vaporeformage.

Les hydrocarbures peuvent également être oxydés selon la réaction suivante :



Cette réaction d'oxydation partielle des hydrocarbures est exothermique et prends place dans des réacteurs à une température comprise entre 1300 °C et 1500 °C sans catalyseur, température qui peut descendre à 800 °C. De part la nature exothermique de la réaction, la gestion de la chaleur est complexe et ne permet pas de réduire la taille des réacteurs.

La réaction de vaporeformage étant endothermique et la réaction d'oxydation partielle des hydrocarbures étant exothermique, il est possible de combiner les deux techniques dans un même réacteur. L'équation d'équilibre devient alors :



Cette réaction permet d'utiliser directement la chaleur produite par la réaction d'oxydation partielle pour enchaîner avec la réaction de vaporeformage.

Une dernière réaction est utilisée dans les réacteurs de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbure : la réaction du gaz à l'eau. Ces réactifs sont le monoxyde de carbone CO et l'eau H<sub>2</sub>O pour former du CO<sub>2</sub> et du dihydrogène selon :



Le bilan global de ces réactions donne comme produit du dihydrogène et du dioxyde de carbone à partir d'hydrocarbure. Avec les enjeux climatiques actuels, la production par vaporeformage d'hydrocarbure doit prendre en compte ce dioxyde de carbone et des solutions de capture à la sortie de la réaction du CO<sub>2</sub> puis son stockage dans les couches géologiques sont étudiées [Rathnaweera20; Hamza21]. L'hydrogène obtenu par vaporeformage sans captation du CO<sub>2</sub> est qualifié d'hydrogène gris et l'hydrogène obtenu par vaporeformage avec captation du CO<sub>2</sub> est qualifié d'hydrogène bleu. Vu les enjeux, la production d'un hydrogène décarbonné, dit vert, est clairement un objectif urgent.

### I.1.2.c Production d'hydrogène à partir de l'eau

L'hydrogène est présent en abondance dans l'eau et il existe des techniques pour séparer deux molécules d'eau en deux molécules de dihydrogène et une molécule de dioxygène.

La technique de séparation de la molécule d'eau la plus répandue est l'électrolyse de l'eau. Connue depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, il « suffit » de faire passer un courant électrique dans l'eau pour séparer les atomes et obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode. L'équation générale de l'électrolyse de l'eau est :



Plusieurs technologies permettent l'électrolyse de l'eau, la [figure I.4](#), illustrent les trois types d'électrolyseurs présentés ici :

#### *Électrolyse alcaline*

Les deux électrodes sont placées dans un électrolyte dans lequel les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{O}^{2-}$  sont transportés. L'électrolyte est composé d'eau pour sa séparation et les capacités de transport des ions sont améliorées par l'ajout d'ions sodium ou lithium (voir schéma [figure I.4.a](#)).

#### *Électrolyse à membrane échangeuse de protons ou Proton Exchange Membrane (PEM) en anglais [Carmo13]*

L'anode et la cathode sont séparées par une membrane qui permet le passage des protons  $\text{H}^+$  mais est étanche au gaz. Ainsi l'eau est injectée à l'anode, les protons traversent la membrane et l'hydrogène est produit à la cathode. La température pour le fonctionnement de ces électrolyseurs reste faible, entre 50 °C et 80 °C (voir schéma [figure I.4.b](#)).

#### *Électrolyse à électrolyte d'oxyde solide ou Solide Oxide Electrolyse Cells (SOEC) en anglais [Zheng17]*

L'anode et la cathode sont séparées par une membrane qui permet le passage des ions  $\text{O}^{2-}$  seulement. L'eau est injectée à la cathode, les ions traversent la membrane pour ainsi retrouver les deux réactions d'oxydo-réduction. Les électrolyseurs SOEC fonctionnent cependant à des températures plus élevées que les PEM entre 600 °C et 1000 °C (voir schéma [figure I.4.c](#)).

L'électrolyse de l'eau permet d'obtenir un hydrogène très pur et sous pression dans le cas d'électrolyse par PEM ou SOEC. L'électrolyse est particulièrement intéressante, car elle permet pendant les pics de production d'électricité et lorsque la demande est basse de convertir l'électricité en hydrogène. L'intermittence des sources renouvelables, solaire ou éolienne, peut ainsi être lissée en transformant le surplus d'électricité produit en dihydrogène gazeux.

La source d'électricité permet de classer l'hydrogène produit. En effet, si l'électricité utilisée par l'électrolyseur est d'origine fossile, l'hydrogène produit reste gris avec production de dioxyde de carbone lors de la production de l'électricité. L'hydrogène est vert seulement s'il est produit à partir de sources renouvelables, donc dans le cas où l'électrolyseur est couplé à des panneaux photovoltaïques ou des éoliennes par exemple. L'électricité peut aussi être produite par des centrales nucléaires auquel cas l'hydrogène produit sera dit jaune pour le différencier.

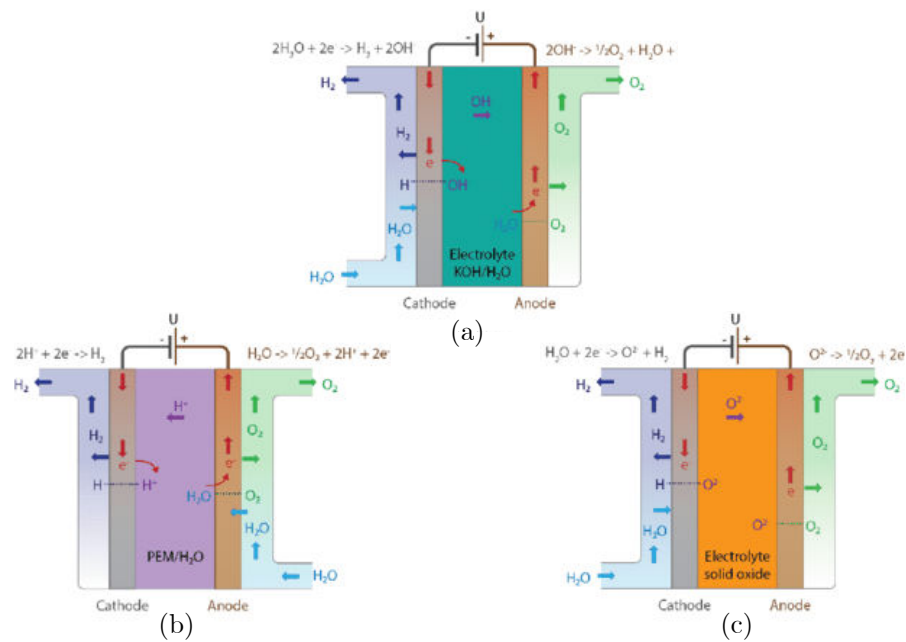


FIGURE I.4 – Schémas des trois types d'électrolyseurs : (a) Alcalin (b) PEM (c) SOEC (Extrait de [Gallandat17])

La molécule d'eau peut être séparée directement par la chaleur, il s'agit alors de séparation thermique de l'eau [Carmo13]. En effet, il est connu que la molécule d'eau se sépare pour une température de 2500 °C. Cependant les matériaux capables d'être utilisés et les sources de chaleurs pour de telles températures sont rares. En utilisant des réactions intermédiaires, il est possible de diminuer la chaleur nécessaire à la séparation de l'eau jusqu'à 1800 °C en utilisant du zinc ou encore jusqu'à 870 °C dans le cadre du procédé Ispra Mark-10 [Rosen08]. Bien que prometteuse, cette technologie n'est pas encore suffisamment compétitive et nécessite la gestion de produit corrosif sous haute pression et haute température.

Une dernière technologie apparaît pour la séparation de molécules d'eau, la photoélectrolyse. La photoélectrolyse utilise la lumière du soleil pour séparer la molécule d'eau et récupérer l'hydrogène. Un photon est absorbé par un semi-conducteur du même type que les cellules photovoltaïques mais le courant électrique est directement utilisé pour la génération d'hydrogène.

#### Production d'hydrogène à partir de la biomasse et du vivant

En France la biomasse est définie par l'article L211-2 du code de l'énergie :

« La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers. »

Or l'hydrogène est le principal composant en nombre d'atomes de la matière du vivant. La biomasse apparaît alors comme une nouvelle source d'hydrogène, alternative aux combustibles fossiles [Molino16].

La pyrolyse de la biomasse et gazéification à des températures entre 900 et 1200 °C permet d'obtenir du gaz de synthèse ou syngaz mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène avec du méthane, du dioxyde de carbone et du diazote. La réaction de vaporeformage (équation (I.1)) sur le méthane et la réaction de gaz à l'eau (équation (I.4)) sur le monoxyde de carbone produisent de l'hydrogène et remplacent ainsi la ressource fossile par la biomasse. Du dioxyde de carbone est donc produit par la réaction. Il est cependant considéré comme neutre par rapport à la problématique environnementale, car le carbone suit un cycle court entre sa captation dans l'atmosphère par l'organisme vivant et son rejet dans l'atmosphère lors de la combustion.

Nous connaissons aujourd'hui des organismes vivants qui produisent de l'hydrogène. Les différents mécanismes observés dans la nature sont étudiés, utilisés et améliorés en vue de la production d'hydrogène. Ces solutions restent toutefois loin du degré de maturité requis pour une exploitation industrielle à court terme.

**La photolyse directe** [Antonopoulou11] : des algues et bactéries utilisent l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau.

**La fermentation dans le noir** : des bactéries principalement et des algues dégradent les glucides présents dans leur environnement afin de produire un mélange de dihydrogène, dioxyde de carbone, méthane, monoxyde de carbone et sulfure d'hydrogène.

**La photo-fermentation** [Veeravalli19] : des bactéries utilisent une source lumineuse, principalement infrarouge afin de transformer des acides organiques pour produire du dihydrogène.

**La réaction de gaz à l'eau biologique** [Amos04] : la bactérie *Rubrivivax gelatinosus* est capable d'opérer la réaction de gaz à l'eau I.4 dans des conditions anaérobies à pression atmosphérique et une température de 25 °C.

Les différentes techniques peuvent être combinées afin d'augmenter la production d'hydrogène moyennant une complexification de la gestion des flux entre les différents réacteurs.

### I.1.2.d Bilan sur la production d'hydrogène

Nous venons de détailler les différents moyens aujourd'hui disponibles pour la production d'hydrogène. La figure I.5 montre la répartition des modes de production d'hydrogène dans le monde.

L'hydrogène est majoritairement produit à partir de sources fossiles rejetant du CO<sub>2</sub>. La part d'hydrogène produit par électrolyse est aujourd'hui de 4 % de la production totale d'hydrogène. La production totale d'hydrogène s'élève à 50 Mt en

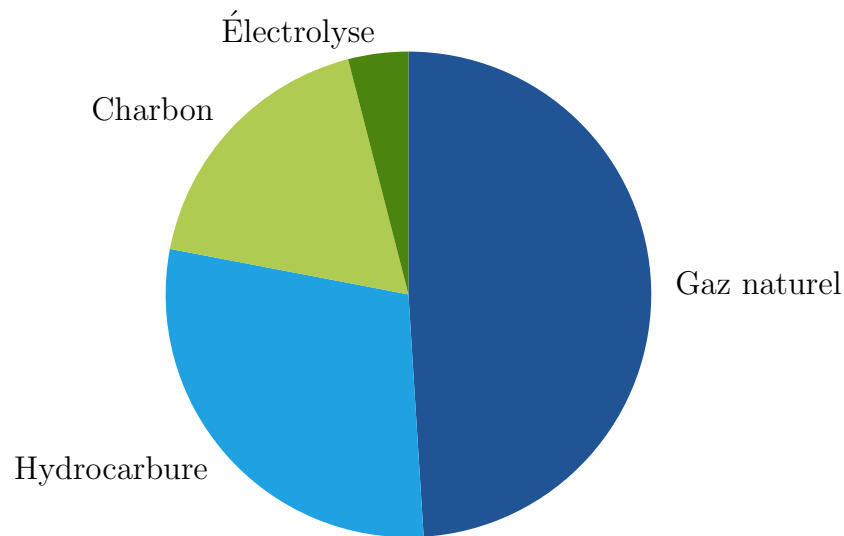


FIGURE I.5 – Répartition des méthodes de production d'hydrogène. En 2015, 50 Mt d'hydrogène ont été produit dans le monde (Données [Connaissance de15])

2015. La production d'hydrogène est donc essentiellement grise ou bleue. Si nous voulons relever les défis liés aux enjeux climatiques, cette répartition doit être modifiée dans les années à venir en laissant une place plus grande à l'électrolyse.

### 1.1.3 Consommation de l'hydrogène

L'hydrogène est principalement utilisé aujourd'hui par deux grands secteurs industriels : le raffinage pétrolier et la production d'ammoniac, utile à la fabrication des engrais. Dans une moindre mesure, l'hydrogène est consommé par l'industrie métallurgique, la production de méthanol et l'électronique. Le diagramme circulaire figure I.6 présente la répartition entre ces différents consommateurs d'hydrogène.

L'hydrogène est encore principalement utilisé comme matière première de l'industrie et non comme vecteur d'énergie. Cependant les prises de conscience sur les enjeux climatiques ont généré un vif intérêt pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie. Nous pouvons alors imaginer exploiter l'hydrogène soit pour créer de la chaleur ou une énergie mécanique, soit pour le convertir à nouveau en électricité.

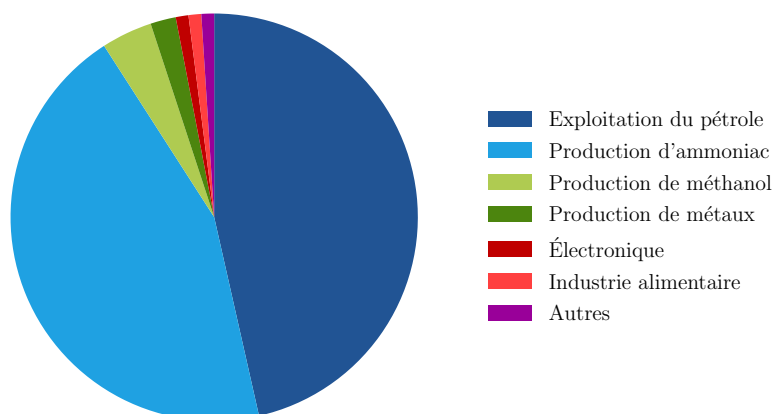


FIGURE I.6 – Répartition de la consommation d'hydrogène au niveau mondial en 2015 (Données [Connaissance de15])

#### I.1.3.a Combustion directe de l'hydrogène

La combustion directe de l'hydrogène permet de remplacer les hydrocarbures des moteurs thermiques. La combustion d'hydrogène pur ne rejette que de l'eau et comme le pouvoir calorifique de l'hydrogène est presque trois fois supérieur à celui de l'essence, une plus faible quantité de combustible est nécessaire pour obtenir le même travail mécanique.

#### I.1.3.b Conversion de l'hydrogène en électricité

Tout comme l'hydrogène peut être produit à partir d'eau et d'électricité par électrolyse, la réaction inverse existe pour transformer de l'hydrogène en eau et en électricité. La réaction se fait alors dans des piles à combustible avec des technologies proches des électrolyseurs. D'ailleurs, les électrolyseurs SOEC se transforment en pile à combustible SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) en apportant l'électricité au niveau des électrodes au lieu d'apporter de l'hydrogène.

### I.1.4 Le stockage de l'hydrogène

Pour être un bon vecteur d'énergie, l'hydrogène doit pouvoir être transporté et stocké. L'hydrogène est l'élément le plus petit et le plus léger de tous. Sous sa forme moléculaire la plus simple, après production, le dihydrogène est un gaz très léger avec une masse volumique de  $0,09 \text{ g L}^{-1}$  contre une masse de  $1,184 \text{ g l}^{-1}$  pour l'air. Dans les conditions standards, 1 kg d'hydrogène occupe 11 000 L soit  $11 \text{ m}^3$ . Avant son transport ou son stockage, il est nécessaire de diminuer le volume



qu'occupe l'hydrogène. Pour la comparaison des différentes méthodes de stockage, nous utilisons le pourcentage massique d'hydrogène stocké, soit le rapport de la masse d'hydrogène sur la masse du système considéré.

$$\%mH = 100 \times \frac{\text{Masse hydrogène stockée}}{\text{Masse totale}} \quad (\text{I.6})$$

### I.1.4.a Stockage gazeux sous pression

La première solution de stockage du dihydrogène est un stockage sous pression généralement entre 200 bar et 700 bar augmentant la masse volumique de gaz [Lefebvre-Joud10].

La géométrie la plus commune pour ces réservoirs est un cylindre fermé par deux demi-sphères. Les matériaux utilisés pour la fabrication de ces réservoirs les classes en quatre types, selon l'ordre historique d'apparition :

**Type I** Le réservoir est entièrement métallique, généralement en acier ou en aluminium. Ce type de réservoir est capable de stocker des gaz comprimés jusqu'à 200 bar.

**Type II** Les réservoirs de type II sont toujours métalliques mais renforcés sur leur partie cylindrique par un matériau composite. La sollicitation mécanique est partagée entre le métal et le composite. Les propriétés améliorées de ces réservoirs rendent possible le stockage de gaz comprimé jusqu'à une limite de 300 bar.

**Type III** Les réservoirs de type III utilise une couche métallique, pour assurer l'étanchéité à l'hydrogène, recouvert, généralement par enroulement filamentaire, d'une couche de matériau composite qui assure la bonne tenue mécanique du réservoir. CHAPELLE et PERREUX proposent une modélisation analytique pour le dimensionnement des réservoirs de type III [Chapelle06].

**Type IV** L'évolution des réservoirs de type III en réservoir de type IV se fait par le remplacement de la couche métallique d'étanchéité par une couche de matériau polymère. Cette substitution permet d'alléger les réservoirs tout en favorisant la tenue mécanique en cyclage pour des pressions jusque 1000 bar.

Le [tableau I.2](#) reprend l'évolution des indices de performance des différents types de réservoir sous pression. En 2013, la capacité massique des réservoirs sous pression atteint 6 %mH [Pourcelly13].

Cette technologie est mature, avec par exemple le développement de bus à hydrogène, ou encore le déploiement à l'échelle en région Auvergne-Rhône-Alpes de 20 stations hydrogène et d'une flotte de 1000 véhicules. Les recherches actuelles portent, en outre, sur l'amélioration de l'étanchéité, la résistance aux chocs, la tenue en cyclage et l'endommagement de ces réservoirs. Elle nécessite néanmoins une sécurité importante au vu des pressions en jeux et des risques encourus.

TABLE I.2 – Indices de performance en fonction du type de réservoir sous pression d'après [AFHYAC16]

Nature du réservoir	Indice de performance (bar $\times$ L/kg)
Type I	175 — 200
Type II	263 — 299
Type III	305 — 438
Type IV	661

#### I.1.4.b Stockage sous forme d'hydrogène liquide

Tout gaz refroidi en dessous de sa température de liquéfaction, pour une pression donnée, change de phase et se transforme en liquide. La température de liquéfaction du dihydrogène est 20,3 K ou  $-253\text{ }^\circ\text{C}$  à la pression atmosphérique. Des procédés de liquéfaction de l'hydrogène utilisent des cycles de Claude ou des cycles de Brayton. L'énergie nécessaire à la liquéfaction de l'hydrogène varie entre  $44\text{ MJ kg}^{-1}$  et  $220\text{ MJ kg}^{-1}$  selon la taille de l'unité de production [AFHYAC19].

Le principal problème des réservoirs d'hydrogène liquide est leur isolation thermique. Les cryostats possèdent généralement deux couches d'isolation thermique séparées par le vide afin d'éviter au maximum l'apport de chaleur par conduction thermique. Des feuilles métalliques entre les parois évitent l'apport de chaleur par radiation. L'isolation ne pouvant pas être parfaite, de l'hydrogène se vaporise dans le réservoir, et une soupape permet d'évacuer l'hydrogène gazeux présent avant que l'augmentation de la pression ne soit problématique pour la tenue du réservoir.

Le stockage de l'hydrogène liquide reste très intéressant par sa masse volumique de  $70,9\text{ g L}^{-1}$  contre  $0,09\text{ g L}^{-1}$  pour le dihydrogène gazeux, à pression atmosphérique. La capacité massique du système est de 6 %mH en 2013 [Pourcelly13]. Cependant la sécurité reste un problème majeur et le coût énergétique pour liquéfier l'hydrogène, entre  $44\text{ MJ kg}^{-1}$  et  $220\text{ MJ kg}^{-1}$ , soit 2 à 10 fois plus que le stockage gazeux, est exorbitant pour des applications grand public.

Il est possible de combiner les deux techniques de stockage précédentes pour obtenir des réservoirs d'hydrogène cryogénique sous pression [Aceves10].

#### I.1.4.c Stockage par des matériaux porteurs

Le stockage d'hydrogène sous la forme de gaz sous pression ou encore sous forme liquide se base sur les propriétés physiques du dihydrogène. Les atomes d'hydrogène peuvent aussi s'associer à des matériaux soit par une réaction chimique soit par des phénomènes d'adsorption sur la surface et dans les pores de certains matériaux. Nous décrivons ici ces deux grandes familles en s'appuyant sur la revue de [Moradi19].

### Sorption physique de l'hydrogène sur des matériaux structurés

Les phénomènes de sorption physique sont possibles sur la surface et dans les porosités présentes de matériaux structurés pour le stockage d'hydrogène. Les matériaux les plus prometteurs sont les matériaux structurés à base de carbone comme les nanotubes de carbone [Bénard07] et les polymères de coordination poreux ou Metal Organic Frameworks (MOFs) en anglais.

Les matériaux poreux à base de carbone sont une piste intéressante pour le stockage de l'hydrogène [Xia13]. Ces matériaux utilisent l'adsorption du gaz sur leur surface comme principe de stockage. Aussi l'objectif est d'augmenter la surface spécifique, et de contrôler la taille des pores afin de maximiser la quantité d'hydrogène stockée. Ces solutions montrent des capacités de stockage intéressantes pour de faibles températures, par exemple 4,5 %mH à 77 K pour des nanotubes de carbone [Panella05]. La température de 77 K est la température d'ébullition de l'azote sous 1 bar servant à refroidir les dispositifs.

Les MOFs sont des réseaux d'atomes métalliques relié par un liant organique. Cette structuration engendre un matériau très poreux, jusqu'à 90 % de volume libre, et des tailles de pores contrôlables sur une plage de quelques Å à quelques nm [Zhu14]. Les nombreux pores et la taille des pores augmentent considérablement les capacités de sorption de ces matériaux. Les conditions de stockage restent assez sévères avec une température de 77 K et une pression de 80 bar pour une capacité massique de 7,5 %mH, rapportées par [Wong-Foy06].

### Sorption chimique de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène par interaction chimique avec d'autres composés est une dernière possibilité. La capacité volumique de cette méthode de stockage est la plus grande. Les formes de stockage de l'hydrogène sont variées :

**L'ammoniac** [Lamb19] L'ammoniac de formule  $\text{NH}_3$  est liquide à 1 bar et  $-33^\circ\text{C}$  ou à 7 bar et  $20^\circ\text{C}$ . Il est ainsi un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène avec pour principal désagrément la purification nécessaire de l'hydrogène après la décomposition de  $\text{NH}_3$  pour retrouver les standards de pureté du gaz.

**Liquide organique porteur d'hydrogène (LOHC)** [Sievi19] L'hydrogène est stocké dans un composé organique liquide par réaction chimique. La réaction de chargement en hydrogène est exothermique et il suffit de chauffer le liquide chargé pour récupérer l'hydrogène. SIEVI et al. proposent un cycle différent, pour diminuer la chaleur utilisée lors de la récupération de l'hydrogène [Sievi19].

**Hydrure complexe** [Milanese19] Le nom d'hydrure complexe vient de la présence d'un complexe anion où l'hydrogène est lié par une liaison covalente à un métal ou non métal comme  $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{NH}_2]^-$ ,  $[\text{NiH}_4]^{4-}$ ,  $[\text{AlH}_6]^{3-}$  et lié

à un ou plusieurs cations. L'absorption se fait avec des pressions d'hydrogène supérieures à 50 bar et la désorption a lieu à des températures supérieures à 200 °C.

**Composés intermétalliques** Les composés intermétalliques pour le stockage de l'hydrogène sont l'association d'un élément A qui forme un hydrure très stable, et d'un élément B qui forme un hydrure peu stable. Ils sont capables de stocker l'hydrogène par absorption des atomes dans la maille cristalline des alliages. Par exemple, le  $\text{LaNi}_5$ , composé largement utilisé, s'hydrate pour former  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ . La capacité massique de ce composé hydruré est alors de 1,36 %mH. La réaction de ces composés intermétalliques se déroule dans des conditions proches des conditions standards.

Ces matériaux présentent la capacité volumétrique la plus élevée de toutes les solutions de stockage, entre 100 et 150  $\text{gH}_2/\text{L}$  contre 40  $\text{gH}_2/\text{L}$  pour du stockage gazeux à 700 bar et 71  $\text{gH}_2/\text{L}$  pour le stockage liquide à 20 K [Ren17]. Le principal désavantage pour les applications mobiles est la masse élevée de l'alliage qui diminue fortement la capacité massique du stockage des intermétalliques. Cette solution est détaillée dans la partie suivante [section I.2 page 22](#).

#### I.1.4.d Bilan sur les différentes solutions de stockage de l'hydrogène

Nous avons vu dans cette partie les différentes méthodes, matures ou en développement, utilisées pour le stockage de l'hydrogène. HELMOLT et EBERLE construisent le tableau comparatif des différentes solutions de stockage extrait figure I.7 [Helmolt07].


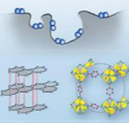
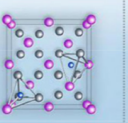

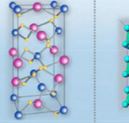
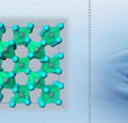

						
Liquid hydrogen	Cryo-adsorption	Interstitial metal hydride	Compressed hydrogen	Aluminate	Salt-like metal hydride	Water
$\text{LH}_2$	Activated carbon	Laves Phase Comp. / $\text{FeTiH}_x$ / $\text{LaNi}_5\text{H}_x$	$\text{CGH}_2$	$\text{NaAlH}_4$	$\text{MgH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
100 mat.wt.%	6.5 mat.wt.%	2 mat.wt.%	100 mat.wt.%	5.5 mat.wt.%	7.5 mat.wt.%	11 mat.wt.%
Operating temperature						
-253°C	> -200°C	0 - 30°C	25°C	70 - 170°C	330°C	>> 1000°C
Corresponding energy to release hydrogen in MJ per kg $\text{H}_2$						
0.45	3.5	15	n/a	23	37	142

FIGURE I.7 – Comparaisons des différentes solutions de stockage de l'hydrogène (Extrait de [Helmolt07])

Les solutions de stockage développées aujourd'hui sont multiples et présentent des conditions de fonctionnement en pression jusqu'à 700 bar pour le stockage de gaz comprimé et une plage de température comprise entre  $-253\text{ °C}$  pour le stockage liquide et  $300\text{ °C}$  pour des hydrures métalliques simples comme  $\text{MgH}_2$ .

Les avantages et inconvénients propres aux différentes solutions de stockage, font du choix de la solution un choix très dépendant de l'application visée.

Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéressons à la solution de stockage par des composés intermétalliques. Cette solution présente des atouts importants : elle est sûre avec une pression d'utilisation bien inférieure à celle du stockage gazeux sous pression (environ 10 bar pour le stockage « solide » contre 700 bar pour le stockage gazeux), elle nécessite moins d'énergie lors de son utilisation, car la pression de dihydrogène utile est directement fournie par l'électrolyseur, pas besoin de comprimer ou de refroidir le gaz et sa grande capacité volumétrique permet le stockage d'une importante quantité d'hydrogène pour les applications où la masse n'est pas un critère.

## I.2 LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE PAR DES COMPOSÉES INTERMÉTALLIQUES

Dans la partie précédente, nous avons donné un aperçu de la filière hydrogène aujourd'hui depuis la production d'hydrogène jusqu'à son utilisation en passant par le stockage et le transport de ce vecteur potentiel d'énergie. Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons en particulier à une méthode de stockage : le stockage sous forme d'hydrures métalliques, souvent désigné par « stockage solide ». Dans cette partie, nous détaillerons d'abord la réaction de l'hydrogène avec les intermétalliques, puis les courbes caractéristiques de cette réaction dans le cas idéal. Nous présenterons les deux méthodes principales de mesure expérimentale des courbes P-C-T et comment nous interprétons les différences avec les courbes théoriques. Dans un second temps, nous présenterons les grandes familles d'intermétalliques utilisés, et les matériaux que nous avons choisis pour mener ces travaux : le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ .

### I.2.1 Sorption réversible de l'hydrogène par les intermétalliques

Les composés intermétalliques sont des alliages d'éléments métalliques. Ils associent un élément formant un hydrupe stable avec un élément formant un hydrupe peu stable. Le choix des éléments permet de maîtriser les grandeurs caractéristiques de la réaction entre le dihydrogène et le composé. Une description plus complète des composés est faite [section I.2.3](#). Nous détaillons ici la réaction entre les composés intermétalliques et le dihydrogène.

I.2.1.a La réaction d'absorption de l'hydrogène par les intermétalliques

ZÜTTEL décrit la réaction entre l'intermétallique et le gaz dihydrogène [Züttel09]. Nous reprenons ici les différentes étapes de cette réaction, illustrée par la figure I.8.

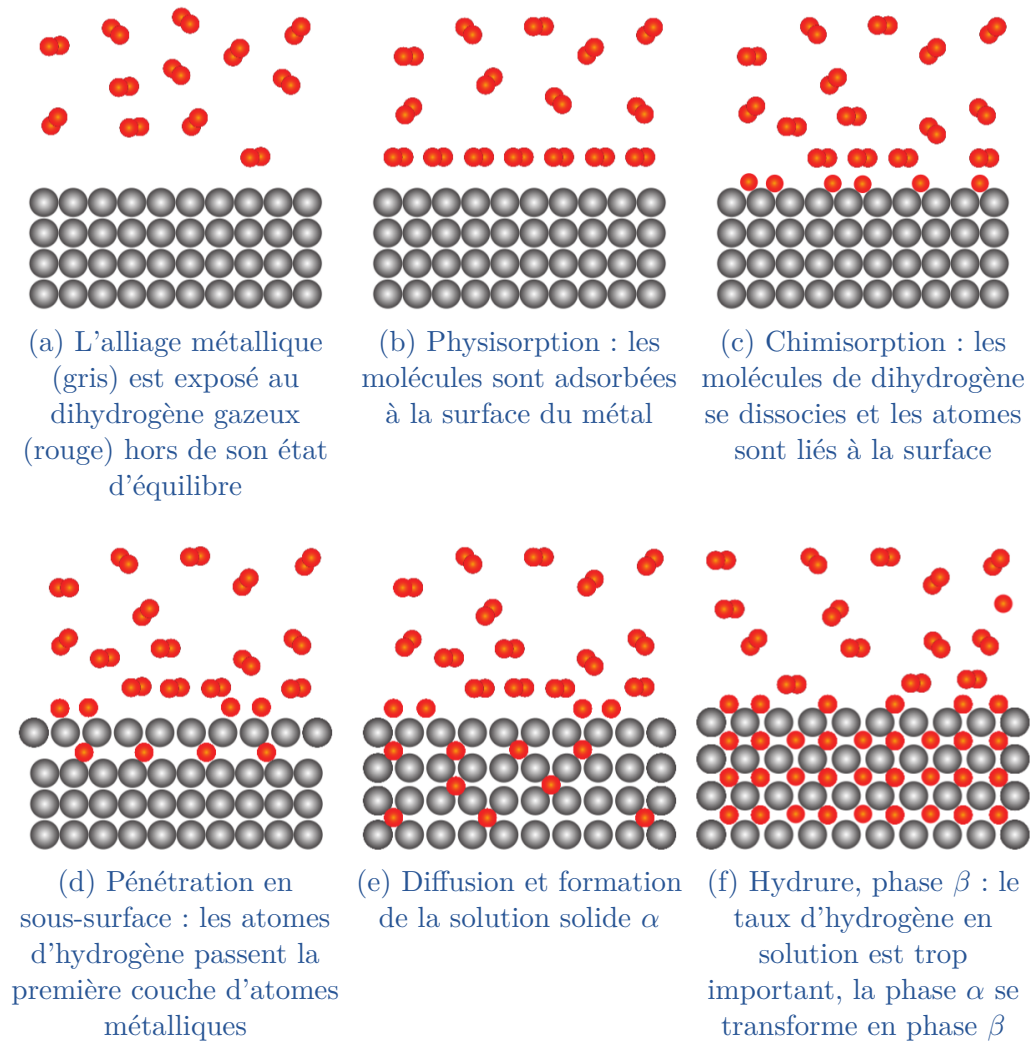


FIGURE I.8 – Représentation schématique des six étapes de l'absorption d'hydrogène (Extrait de [Züttel09])

1. Tout d'abord l'alliage métallique vierge est exposé au dihydrogène gazeux (I.8a). Cette exposition le sort de son état d'équilibre.
2. Les molécules de dihydrogène sont attirées par la surface métallique par l'action des forces de Van der Waals, c'est le phénomène de physisorption (I.8b).



3. Lorsque les molécules de dihydrogène s'approchent encore de la surface, elles se séparent. Les deux atomes d'hydrogène partagent leurs électrons avec le métal, c'est le phénomène de chimisorption (I.8c). La chimisorption est conditionnée par le passage d'un seuil d'activation, dépendant des éléments à la surface de l'alliage.
4. Les atomes d'hydrogène peuvent alors passer le premier plan cristallin et se placer dans le réseau de l'intermétallique (I.8d).
5. Les atomes d'hydrogène diffusent dans le matériau, et forment une solution solide d'hydrogène dans l'alliage, la phase  $\alpha$ .
6. Lorsque suffisamment d'hydrogène a pénétré le réseau cristallin, un changement de phase se produit, passant d'une solution solide  $\alpha$  à un composé défini hydruré, la phase  $\beta$ .

Ce processus, qui se produit à une température et une pression donnée, constitue l'absorption d'hydrogène dans l'intermétallique. Cette réaction est réversible, en modifiant la pression ou la température du matériau.

## I.2.2 Caractérisation des capacités d'absorption des intermétalliques

### I.2.2.a Courbes Pression — Composition — Température théorique et courbe de van't Hoff

Le stockage d'hydrogène dans les intermétalliques repose sur la réversibilité d'un changement de phase d'une solution solide d'hydrogène dans un alliage vers un composé défini hydruré. Afin de comparer les nombreux intermétalliques existants, les courbes de pression — composition — température, (P-C-T) et les courbes de van't Hoff permettent de caractériser, de différencier et de sélectionner les intermétalliques les plus intéressants pour des conditions d'utilisations données. Nous présentons dans cette partie les courbes P-C-T et de van't Hoff idéales et ce qu'elles nous apprennent des intermétalliques.

La figure I.9 présente une courbe P-C-T idéale d'un intermétallique sur sa partie gauche et la courbe de van't Hoff correspondante à droite. La partie gauche de la figure I.9 a pour abscisse la quantité d'hydrogène présente dans le matériau étudié, et pour ordonnée la pression du dihydrogène présent. Sur la partie gauche de la courbe P-C-T, la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau reste faible alors que la pression augmente fortement. Ce domaine correspond au domaine d'existence de la phase  $\alpha$  seule, solution d'hydrogène dans l'alliage. Sur la partie centrale, des plateaux se dessinent, caractéristiques d'un changement de phase : la pression reste constante et le matériau absorbe une grande quantité d'hydrogène pour former la phase  $\beta$ . Une fois le matériau saturé et complètement en phase  $\beta$ , la pression augmente fortement pour une absorption assez faible correspondant au domaine de la phase  $\beta$  et la mise en solution d'atomes d'hydrogène.

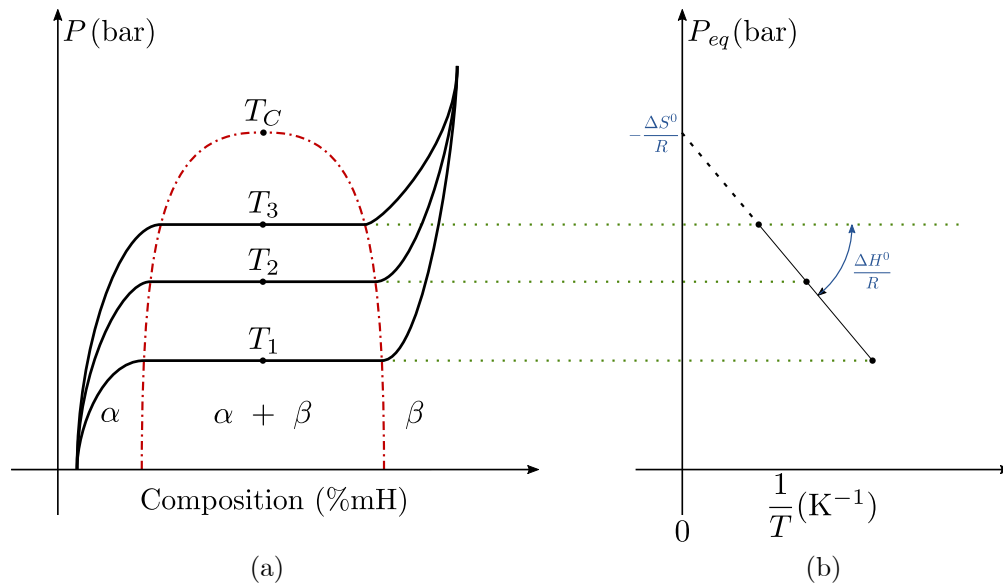


FIGURE I.9 – Courbes théoriques caractéristiques de la réaction des intermétalliques avec le dihydrogène : (a) Courbes P-C-T idéales pour trois températures ( $T_1 < T_2 < T_3$ ); (b) droite de van't Hoff des pressions des plateaux en fonction de l'inverse de la température

Les courbes montrent pour trois températures distinctes, les états d'équilibres du système alliage et dihydrogène gazeux. Pour toutes les températures, jusqu'à la température critique  $T_c$ , la courbe P-C-T associée présente un plateau. La hauteur du plateau varie en fonction de la température : plus la température augmente, plus la pression du plateau de changement de phase augmente. Cette augmentation de la pression de changement de phase s'accompagne d'un rétrécissement du plateau. Au-dessus de la température critique  $T_c$  le changement de phase a lieu de façon continue pour passer de  $\alpha$  à  $\beta$  lors de l'absorption d'hydrogène.

L'équation de van't Hoff est, en notant  $P_{eq}$  la pression d'équilibre,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $\Delta S^0$  l'entropie de formation,  $\Delta H^0$  l'enthalpie de formation de l'hydrure et  $p_0$  la pression standard :

$$\ln \left( \frac{P_{eq}}{p_0} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{I.7})$$

Ainsi la pente de la droite de van't Hoff visible sur la figure I.9 est identifiable au rapport de l'enthalpie de formation divisée par la constante des gaz parfaits et l'ordonnée à l'origine correspond à l'entropie de formation de l'hydrure.  $\Delta H^0$  est négative, le changement de phase  $\alpha$  vers  $\beta$  est donc exothermique.

Les courbes P-C-T illustrent le principal intérêt du stockage d'hydrogène par des intermétalliques : ces matériaux sont capables d'absorber une grande quantité d'hydrogène pour une pression qui reste stable.



Pour une application donnée, avec une gamme de pression d'hydrogène visée et une plage de température de fonctionnement, la courbe de van't Hoff facilite la sélection des intermétalliques. Si la courbe passe dans le domaine délimité par la gamme de pression et de température, alors le matériau réagit et est un candidat pour l'application. Il est donc important de pouvoir mesurer les courbes P-C-T des matériaux pour les caractériser et choisir le meilleur candidat. Différentes méthodes existent pour cette mesure. Nous présentons les deux principales, la méthode gravimétrique, utilisant le changement de masse du matériau absorbant, et la méthode volumétrique, qui mesure la quantité d'hydrogène dans le matériau par une différence de pression à l'état d'équilibre.

### I.2.2.b Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique mesure le changement de masse d'un matériau absorbant soumis à une certaine pression d'hydrogène. La figure I.10 présente une vue schématique d'un système gravimétrique.

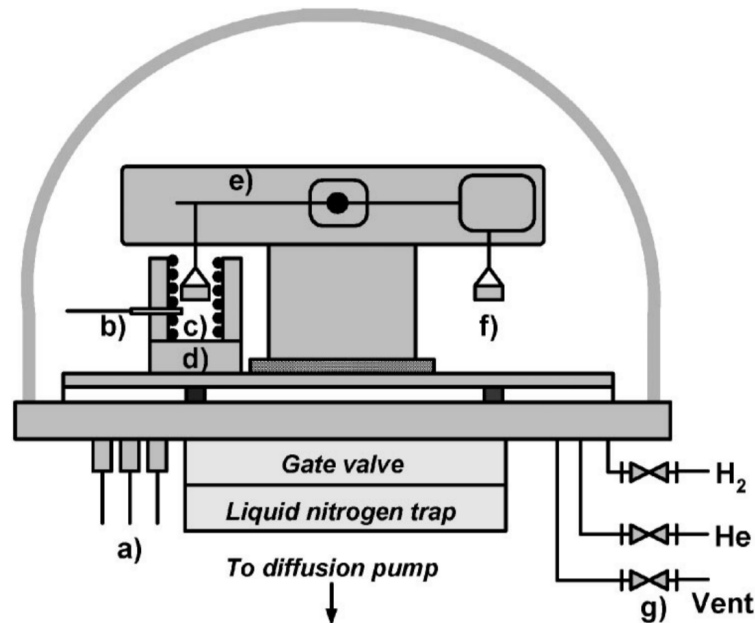


FIGURE I.10 – Vue schématique d'un système gravimétrique 0-1bar : (a) vacuomètre ; (b) thermocouple de type K ; (c) porte échantillon ; (d) système de chauffage ; (e) poutre microbalance ; (f) porte tare ; (g) valves. (Extrait de [Poirier05])

L'échantillon est placé dans le porte échantillon et une masse inerte sur le bras symétrique de la balance pour la tare. La chambre contenant la balance est vidée par la pompe à vide puis l'hydrogène est injecté par pas de pression croissante. La balance mesure alors, pour chaque pas de pression, la différence de poids entre l'échantillon et la tare. Cette différence vient de l'hydrogène absorbé et permet de remonter à la quantité d'hydrogène contenue dans l'échantillon, pour une pression et une température donnée.

## I.2.2.c Méthode volumétrique

Les capacités d'absorption peuvent être obtenues par une méthode volumétrique, dite méthode de Sievert. Pour illustrer le principe de mesure, nous considérons que l'hydrogène suit la loi des gaz parfaits à chaque instant de la mesure. Le principe de mesure, illustré par la figure I.11, est le suivant :

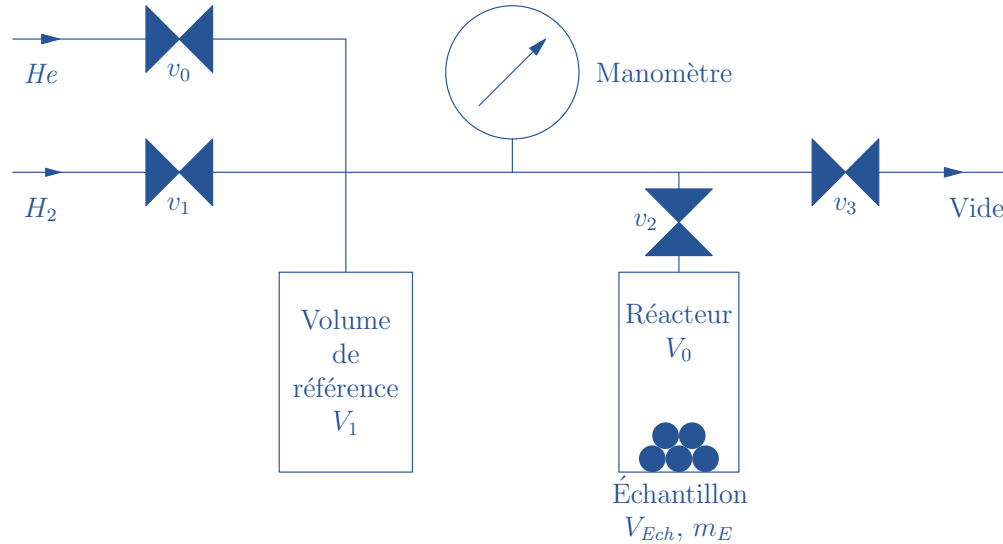


FIGURE I.11 – Schéma de principe d'un appareil Sievert

1. Un échantillon de masse  $m_E$  connue est confiné dans un réacteur étanche de volume calibré  $V_0$ .
2. L'air alors contenu dans le réacteur est vidé par la pompe à vide en fermant les vannes  $v_0$ ,  $v_1$  et  $v_2$  et en ouvrant la vanne  $v_3$ .
3. Le volume de l'échantillon est déterminé par pycnométrie à l'hélium. Une pression connue  $P_1$  d'hélium est injectée dans le volume  $V_1$  en fermant toutes les vannes sauf  $v_0$ . Cette vanne  $v_0$  est fermée puis la vanne  $v_2$  est ouverte. L'hélium alors contenu dans le volume de référence se détend dans le volume total disponible  $V_2 = V_1 + V_0 - V_{Ech}$ . En appliquant la loi de Boyle-Mariotte, comme la température est constante, nous obtenons la valeur de  $V_{Ech}$  en fonction des grandeurs connues du système.

$$V_{Ech} = V_0 - \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right) V_1 \quad (\text{I.8})$$

4. L'hélium est évacué par la pompe à vide en ouvrant uniquement  $v_3$  avant de commencer les mesures avec l'hydrogène.
5. Réacteur fermé, la vanne d'entrée du dihydrogène  $v_1$  est ouverte pour injecter une pression cible  $P_0$  dans le volume de référence  $V_1$ .

6. La pression cible atteinte, la vanne d'entrée d'hydrogène est fermée pour stabiliser la pression et la température de l'hydrogène dans le volume de référence.
7. Une fois la pression stabilisée à la valeur  $P_1$ , proche de  $P_0$  dans le volume  $V_1$  et la température stable, la vanne  $v_2$  entre le volume de référence et le réacteur est ouverte. La quantité totale de dihydrogène  $n_{H_2}^{Tot}$  dans le système est connue, en utilisant la loi des gaz parfaits avec  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température du gaz.

$$n_{H_2}^{Tot} = \frac{P_1 V_1}{RT} \quad (\text{I.9})$$

L'hydrogène contenu dans le volume de référence se détend dans le volume total disponible soit  $V_2 = V_1 + V_0 - V_{Ech}$ .

8. Le matériau réagit et absorbe une partie de l'hydrogène présent dans le réacteur. Il atteint un équilibre entre la quantité d'hydrogène absorbée et la pression dans le réacteur. La pression mesurée  $P_2$  par le manomètre après stabilisation donne la quantité de dihydrogène gazeux en présence, par exemple avec la loi des gaz parfaits :

$$n_{H_2}^{Gaz} = \frac{P_2 V_2}{RT} \quad (\text{I.10})$$

Or le matériau absorbe une quantité  $n_{H_2}^{Abs}$  d'hydrogène dans sa maille cristalline. Aussi la quantité mesurée de dihydrogène gazeux après la détente est inférieure à la quantité de dihydrogène totale injectée, la différence étant imputable à l'absorption par le matériau.

$$n_{H_2}^{Abs} = n_{H_2}^{Tot} - n_{H_2}^{Gaz} = \frac{1}{RT}(P_1 V_1 - P_2 V_2) \quad (\text{I.11})$$

9. Les étapes 5 à 8 sont alors répétées avec des pressions croissantes injectées d'hydrogène afin d'obtenir les points d'équilibres de la courbe P-C-T.

La partie précédente décrit la méthode de mesure des points d'équilibres pour la construction des courbes P-C-T et la droite de van't Hoff lors de l'absorption. Il suffit, pour mesurer la courbe de désorption, d'utiliser le matériau chargé d'hydrogène dans le réacteur et d'injecter des doses d'hydrogène à des pressions décroissantes. Le matériau désorbera et la pression mesurée sera plus élevée, après la détente, que la pression théorique attendue sans matériau.

#### I.2.2.d Courbes P-C-T opérationnelles

Nous avons présenté dans la [section I.2.2.a](#) les courbes P-C-T et de van't Hoff des intermétalliques du point de vue thermodynamique. Lors de la mesure des courbes P-C-T, le matériau ne réagit pas exactement comme dans le cas idéal,

et il faut séparer le cas de l'absorption et celui de la désorption de l'hydrogène. Dans cette partie nous introduirons les caractéristiques fonctionnelles pour le stockage d'hydrogène par des composés intermétalliques. Nous décrivons le phénomène d'hystérésis, qui oblige l'introduction d'une pression d'absorption  $P_{abs}$  et de désorption  $P_{des}$ , ainsi que les notions de pressions de travail et de capacité massique effective  $C_{eff}$ , illustrées par la courbe P-C-T simplifiée et annotée de la figure I.12.

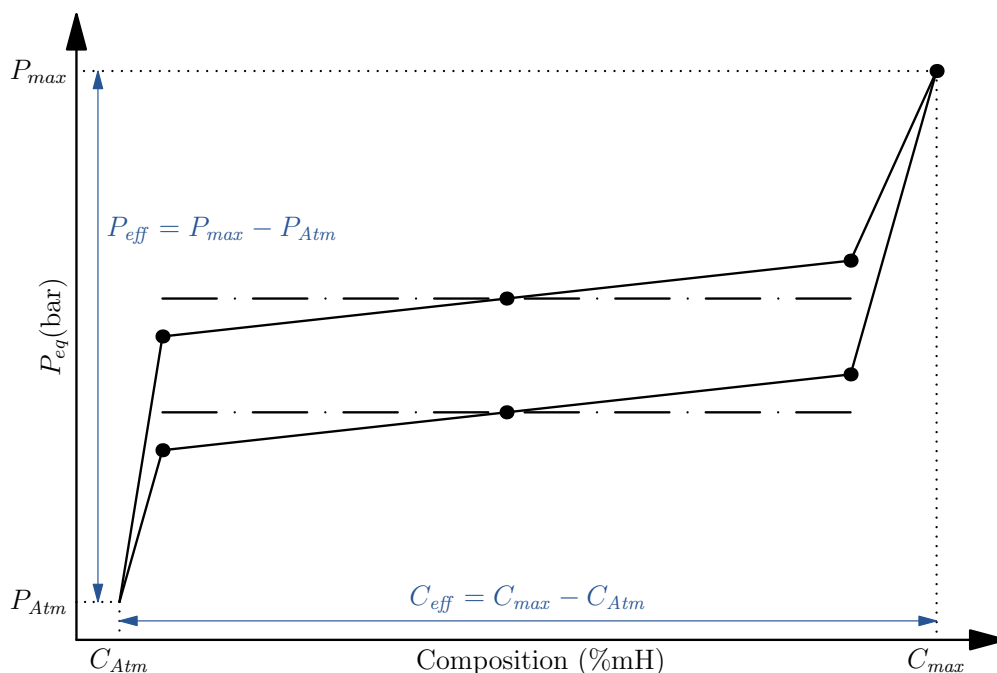


FIGURE I.12 – Représentation simplifiée d'une courbe P-C-T et des caractéristiques associées

### Hystérésis entre les courbes d'absorption et de désorption

Lors de la mesure expérimentale des courbes P-C-T, la première différence par rapport au cadre thermodynamique du changement de phase est la présence d'un hystérésis. Les courbes d'absorption et de désorption ne se superposent pas. Les raisons de cet hystérésis sont complexes, intrinsèque au matériau bien qu'une partie extrinsèque dû aux instruments de mesure est possible.

Deux hypothèses sont émises pour expliquer l'hystérésis intrinsèque du matériau. La première, soutenue par FLANAGAN et CLEWLEY, est la création de nombreuses dislocations dans la maille cristalline aussi bien à l'absorption qu'à la désorption [Flanagan82]. La production et le déplacement des dislocations produit de la chaleur et entraîne une perte d'énergie, source de l'hystérésis. La seconde hypothèse vient du nombre et de la taille des grains dans le matériau. Les joints de grain sont des zones déformées pour accommoder les différentes orientations cristallines. Cette déformation est associée à une énergie stockée dans les joints de grain. BERUBE et al. montrent ainsi un lien entre les microstructures du magnésium, qui s'hydrure en  $MgH_2$ , et les enthalpies de formation [Berube08].

### Pente des plateaux d'absorption et de désorption

Les courbes expérimentales des intermétalliques présentent une pente lors du changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  ou  $\beta \rightarrow \alpha$ . Cette pente vient des défauts dans le réseau cristallin. Un matériau avec peu de défauts aura un plateau bien défini là où un matériau avec de nombreux défauts ou amorphe aura une pente plus prononcée comme l'illustre la comparaison des courbes P-C-T d'un alliage ZrNi cristallin, qui présente alors un plateau identifiable, et un alliage de ZrNi amorphe sans aucun plateau, faite par AOKI et al. et montré figure I.13 [Aoki84].

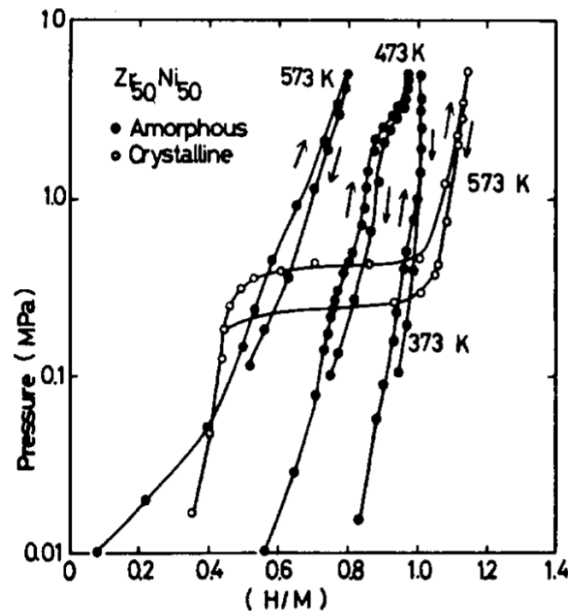


FIGURE I.13 – P-C-T de l'absorption de l'hydrogène par un alliage  $Zr_{50}Ni_{50}$  dans un état cristallin et dans un état amorphe (Extrait de [Aoki84])

### Utilisation de la courbe P-C-T expérimentale

Les courbes P-C-T expérimentales montrent, pour une température donnée, des états d'équilibre successifs du matériau considéré. Elles donnent en particulier, la pression d'hydrogène nécessaire pour que la réaction d'absorption ait lieu ou, dans l'autre sens, la pression à laquelle l'hydrogène sera rendu pendant la désorption. Elles nous informent également de la quantité d'hydrogène absorbée et rendue par le matériau.

Le réservoir est généralement associé à d'autres systèmes, au moins un système de production d'hydrogène, comme un électrolyseur, et un système consommant de l'hydrogène comme une pile à combustible ou un moteur à combustion. Le système de production apportera de l'hydrogène avec une pression  $P_{max}$  à la température de remplissage du réservoir. Aussi, il faut une pression  $P_{max}$  supérieur à la pression  $P_{abs}$ , tout en restant proche, pour utiliser pleinement les capacités de notre matériau sans augmenter la pression dans le réservoir. À l'inverse, le système consommateur d'hydrogène demande une pression d'entrée  $P_{Atm}$  et il faut alors que la pression de désorption soit légèrement supérieure à la pression  $P_{Atm}$  pour éviter

d'utiliser des pompes pour extraire l'hydrogène du réservoir. La différence entre la pression maximale de remplissage et la pression minimale d'utilisation est la pression effective notée ici  $P_{eff} = P_{max} - P_{Atm}$ .

À la pression  $P_{max}$  le matériau contient  $C_{max}$  (%mH) d'hydrogène stocké de manière stable dans son réseau cristallin. À la pression d'utilisation  $P_{Atm}$  le matériau contient  $C_{Atm}$  (%mH) d'hydrogène. Le matériau a donc une capacité effective  $C_{eff} = C_{max} - C_{Atm}$ . Le meilleur matériau pour le stockage d'hydrogène est donc celui qui présente le plateau le plus long, la capacité effective la plus importante.

Les matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène doivent être choisis en accord avec l'environnement d'utilisation du réservoir et les systèmes complémentaires qui l'accompagne. Bien choisi, les pressions de travail des réservoirs restent faibles ce qui permet d'augmenter la sécurité du stockage et de garder des chargements mécaniques faibles sur les parois du réservoir.

### I.2.3 Choix des matériaux étudiés

#### I.2.3.a Différentes familles d'intermétalliques

L'hydrogène est très réactif et il forme des hydrures ou des solutions solides avec un nombre important de métaux et d'alliages. SANDROCK propose un arbre de classification des matériaux, reproduit I.14, qui réagissent avec l'hydrogène [Sandrock99]. Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéressons uniquement aux composés intermétalliques de la branche alliage (Alloys).

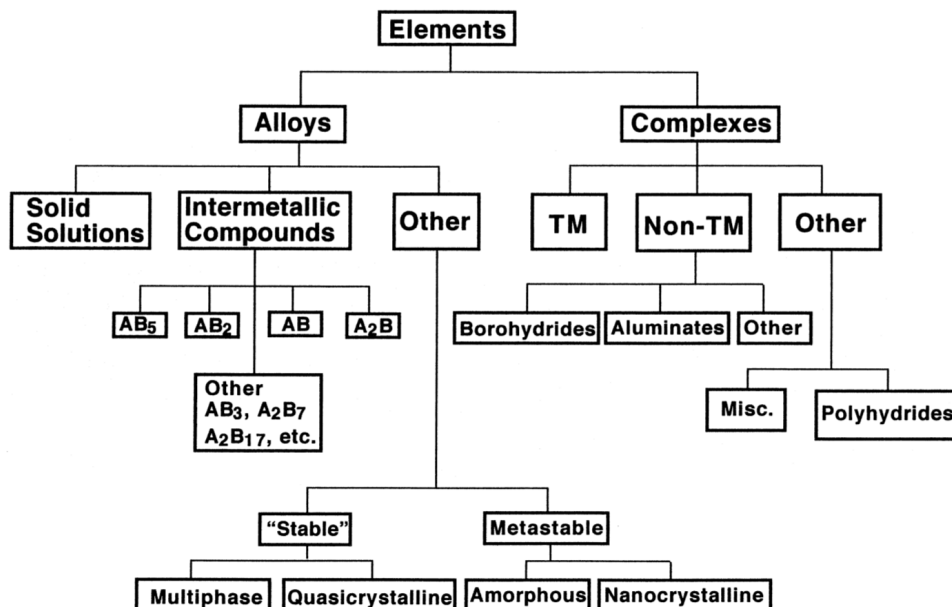


FIGURE I.14 – Arbre de classification des alliages et complexes hydrurant. TM = Métal de Transition (Extrait de [Sandrock99])

Les composés intermétalliques sont construits par association d'un élément A, capable de former des liaisons fortes avec l'hydrogène, et d'un élément B, qui forme des liaisons plus faibles avec l'hydrogène. L'association de ces deux éléments permet d'obtenir des matériaux de stockage réversible et de sélectionner les propriétés de stockage pour l'application visée. Différentes familles d'intermétalliques se dégagent en fonction de la stœchiométrie entre les éléments A et B de l'alliage.

### AB<sub>5</sub>

Les intermétalliques de type AB<sub>5</sub> ont une structure cristalline hexagonale. Le LaNi<sub>5</sub> est un représentant des AB<sub>5</sub>. Les éléments de ces composés intermétalliques sont partiellement substituables et la plupart des AB<sub>5</sub> présents dans le commerce sont un mélange de lanthanides pour le côté A de l'alliage et un mélange d'autres éléments pour le côté B. Les mélanges de terres rares (lanthanides) formant le groupe A portent le nom de mischmetal (Mm).

Les nombreuses substitutions possibles font que les AB<sub>5</sub> ont une grande versatilité au niveau des pressions d'absorption et de désorption, avec un hystérésis faible comme le rapporte [Sandrock99] dans le tableau I.3.

TABLE I.3 – Caractéristiques P-C-T et coût de différents AB<sub>5</sub> (Extrait de [Sandrock99])

PCT and cost properties of selected AB<sub>5</sub> hydrides<sup>a</sup>

Composition	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	25°C $P_d$ atm	$T$ for 1 atm $P_d$	Plateau	
					Hysteresis	Slope
MmNi <sub>5</sub>	21.1	0.097	23	-56	1.65	0.54
MmNi <sub>4.15</sub> Fe <sub>0.85</sub>	25.3	0.105	11.2	-32	0.17	0.36
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	28.0	0.105	3.8	-6	0.11	0.36
LaNi <sub>5</sub>	30.8	0.108	1.8	12	0.13	0.13
LaNi <sub>4.8</sub> Sn <sub>0.2</sub>	32.8	0.105	0.5	39	0.19	0.22
CaNi <sub>5</sub> (M)	31.9	0.101	0.5	43	0.16	0.19
MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.8</sub>	39.8	0.115	0.11	73	0.2 est.	1.2
LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	44.1	0.117	0.024	104	0.23	2.7

Composition	Density g cm <sup>-3</sup>	(H-Capacity) <sub>max</sub>		(H-Capacity) <sub>r</sub>		Alloy RMC <sup>c</sup>		
		H/M	wt.%	$\Delta H/M$	$\Delta wt.\%$	$\Delta N_H/V^b$	\$ kg <sup>-1</sup>	\$ g <sup>-1</sup> H
MmNi <sub>5</sub>	8.6	1.06	1.46	0.90	1.24	5.2	7.94	0.64
MmNi <sub>4.15</sub> Fe <sub>0.85</sub>	8.1	0.82	1.14	0.65	0.90	3.8	7.12	0.79
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	8.1	0.85	1.2	0.58	0.83	3.5	7.17	0.86
LaNi <sub>5</sub>	8.3	1.08	1.49	0.93	1.28	5.2	9.87	0.77
LaNi <sub>4.8</sub> Sn <sub>0.2</sub>	8.4	1.06	1.4	0.92	1.24	5.1	9.69	0.78
CaNi <sub>5</sub> (M)	6.6	1.05	1.87	0.55	0.99	3.4	7.56	0.76
MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.8</sub>	7.6	0.85	1.24	0.36	0.53	2.2	13.25	2.50
LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>	7.6	0.77	1.13	0.53	0.78	3.1	9.68	1.24

<sup>a</sup> (M)=middle plateau for CaNi<sub>5</sub>.

<sup>b</sup> RMC=Raw Materials Cost; \$ g<sup>-1</sup> H based on (H-Capacity)<sub>r</sub>.

<sup>c</sup> Reversible volumetric capacities are approximate and in units of 10<sup>22</sup> H-atoms/crystal cm<sup>3</sup>.

Ces matériaux sont connus pour [Sandrock99] :

- une activation aisée ;
- une décrépitation dès la première absorption d'hydrogène ;
- être pyrophorique, i.e. ils s'enflamment lorsqu'ils sont brutalement exposés à l'air ;
- Une oxydation faible et une bonne tolérance aux impuretés ;

- Des méthodes de fabrication maîtrisées avec l'obtention d'alliages monophasés ;

Toutes ces propriétés font des AB<sub>5</sub> des composés intermétalliques très utilisés pour le stockage d'hydrogène. L'utilisation de lanthanides expose toutefois les AB<sub>5</sub> à des difficultés d'approvisionnement au vu des répartitions et des quantités disponibles sur Terre.

### AB<sub>2</sub>

Les intermétalliques AB<sub>2</sub>, tout comme les AB<sub>5</sub> présentent une grande versatilité grâce aux nombreuses substitutions possibles entre les éléments qui les constituent. Généralement l'élément A appartient à la quatrième colonne du tableau périodique (Ti - Zr - Hf) ou aux lanthanides ou encore le thorium (Th). L'élément B est le plus souvent du vanadium (V), du chrome (Cr), du manganèse (Mn) ou du fer (Fe). Les alliages AB<sub>2</sub> présentent des structures cristallines hexagonales ou cubique.

Étant donné les nombreuses substitutions possibles, les AB<sub>2</sub> ont une large gamme de pression de désorption à température ambiante comme le rapporte SANDROCK dans le [tableau I.4](#) [Sandrock99].

TABLE I.4 – Caractéristiques P-C-T et coût de différents AB<sub>2</sub> (Extrait de [Sandrock99])

PCT and cost properties of selected AB <sub>2</sub> hydrides							
Composition	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	25°C $P_d$ atm	$T$ for 1 atm $P_d$	Plateau		
					Hysteresis	Slope	
TiCr <sub>1.8</sub>	20.2	0.111	182	-91	0.11	0.12	
Ti <sub>0.98</sub> Zr <sub>0.02</sub> V <sub>0.43</sub>	27.4	0.112	11	-28	-	1.1	
Fe <sub>0.09</sub> Cr <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.5</sub>							
TiMn <sub>1.5</sub>	28.7	0.114	8.4	-21	0.93	0.57	
ZrFe <sub>1.5</sub> Cr <sub>0.5</sub>	25.6	0.097	4.0	-10	0.34	1.26	
TiMn <sub>1.4</sub> V <sub>0.62</sub>	28.6	0.107	3.6	-5	-	1.4	
ZrMn <sub>2</sub>	53.2	0.121	0.001	167	0.99	0.74	

Composition	Density g cm <sup>-3</sup>	(H-Capacity) <sub>max</sub>		(H-Capacity) <sub>r</sub>			Alloy RMC <sup>b</sup>	
		H/M	wt.%	$\Delta H/M$	$\Delta wt.\%$	$\Delta N_H/V^a$	\$ kg <sup>-1</sup>	\$ g <sup>-1</sup> H
TiCr <sub>1.8</sub>	6.0	1.25	2.43	0.45	0.85	2.7	8.64	1.02
Ti <sub>0.98</sub> Zr <sub>0.02</sub> V <sub>0.43</sub>	5.8	0.99	1.9	0.7	1.3	3.8	4.82	0.37
Fe <sub>0.09</sub> Cr <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.5</sub>								
TiMn <sub>1.5</sub>	6.4	0.99	1.86	0.65	1.15	3.8	4.99	0.44
ZrFe <sub>1.5</sub> Cr <sub>0.5</sub>	7.6	1.03	1.5	0.62	0.9	3.3	10.90	1.21
TiMn <sub>1.4</sub> V <sub>0.62</sub>	5.8	1.14	2.15	0.56	1.1	3.1	29.40	2.67
ZrMn <sub>2</sub>	7.4	1.2	1.77	0.6	0.9	2.9	11.29	1.25

<sup>b</sup> RMC=Raw Materials Cost; \$ g<sup>-1</sup> H based on (H-Capacity)<sub>r</sub>.

<sup>a</sup> Reversible volumetric capacities are approximate and in units of 10<sup>22</sup> H-atoms/crystal cm<sup>3</sup>.

Ces matériaux sont connus pour [Sandrock99] :

- être plus difficiles à activer que les AB<sub>5</sub>, en nécessitant parfois des traitements thermiques ;
- avoir une bonne cinétique une fois activé ;
- avoir des plateaux d'absorption et de désorption pentus ;
- garder une partie de l'hydrogène absorbé, diminuant la capacité de stockage effective réversible  $C_{eff}$  ;



- être moins couteux que les  $AB_5$  lorsque l'élément A principal est Ti et s'il est fabriqué à partir de ferro-vanadium au lieu de vanadium pur ;
- une décrépitation en fine poudre ;
- être hautement pyrophorique après son activation ;
- une fonderie plus difficile, à cause de la réactivité des constituants généralement choisis et des températures de fusion élevée des éléments constitutifs ;
- être sensible aux impuretés qui passivent le matériau.

Les intermétalliques  $AB_2$  présentent des propriétés intéressantes, mais les difficultés de fabrication, et les traitements nécessaires avant leur utilisation limitent leurs déploiements.

## AB

Bien que d'autres composés intermétalliques de la famille AB aient été découverts, seul le TiFe et ses dérivés présentent des caractéristiques d'absorption et de désorption exploitables autour des conditions standards. Ces intermétalliques forment une structure cristalline cubique centrée. Les substitutions partielles de Fe par Mn ou Ni permettent de choisir les caractéristiques P-C-T comme le rapporte SANDROCK dans le [tableau I.5](#) [Sandrock99].

TABLE I.5 – Caractéristiques P-C-T et coût de différents TiFe (Extrait de [Sandrock99])

PCT and cost properties of selected TiFe-type hydrides, (L)=lower plateau

Composition	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	25°C $P_d$ atm	$T$ for 1 atm $P_d$	Plateau	
					Hysteresis	Slope
TiFe (L)	28.1	0.106	4.1	-8	0.64	0.0
TiFe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> (L)	29.5	0.107	2.6	3	0.62	0.92
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> (L)	41.2	0.119	0.1	73	0.05	0.36

Composition	Density g cm <sup>-3</sup>	(H-Capacity) <sub>max</sub>		(H-Capacity) <sub>r</sub>		Alloy RMC <sup>b</sup>		
		H/M	wt.%	$\Delta H/M$	$\Delta$ wt.%	$\Delta N_H/V^a$	\$ kg <sup>-1</sup>	\$ g <sup>-1</sup> H
TiFe	6.5	0.975	1.86	0.79	1.5	5.0	4.68	0.31
TiFe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub>	6.5	1.0	1.9	0.80	1.5	5.0	4.83	0.32
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	6.5	0.7	1.3	0.42	0.8	2.9	5.5	0.68

<sup>b</sup> RMC=Raw Materials Cost; \$ g<sup>-1</sup> H based on (H-Capacity)<sub>r</sub>.

<sup>a</sup> Reversible volumetric capacities are approximate and in units of 10<sup>22</sup> H-atoms/crystal cm<sup>3</sup>.

Ces matériaux sont connus pour [Sandrock99] :

- être difficile à activer, à cause d'une couche d'oxyde importante qui empêche la réaction initiale ;
- être sensible aux impuretés dans le gaz, qui diminue les capacités d'absorption du matériau ;
- être peu voire non pyrophorique, grâce à l'oxydation du Ti ;
- être peu cher, car ne contiennent pas de terre rare et sont donc plus faciles à approvisionner, évitant les monopoles ;
- présenter, une fois activés, des capacités d'absorption comparables aux  $AB_5$  et  $AB_2$  ;
- avoir un plateau d'absorption qui dérive à la hausse avec les cycles d'utilisation, rendant à terme le matériau inutilisable.

Les composés intermétalliques AB sur base de TiFe sont très intéressants, plus sûrs, plus faciles à approvisionner et sans terre rare pour une capacité de stockage réversible accrue en comparaison des autres familles présentées jusqu'ici. Cependant les difficultés d'activation, la passivation due aux impuretés et la dérive du plateau d'absorption freinent l'utilisation à grande échelle de ces matériaux.

Pour nos travaux, nous avons choisi trois matériaux, chacun appartenant à une famille différente : le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ . Nous présentons ici les caractéristiques de chacun de ces matériaux telles que le diagramme de phase de ces alliages, les capacités d'absorption à travers leur courbe P-C-T et les cinétiques d'activation ou d'absorption de l'hydrogène. Nous présentons également les particularités propres à chaque matériau.

### I.2.3.b $\text{LaNi}_5$

BUSCHOW et MAL construisent le diagramme de phase Lanthane Nickel complété par ZHANG et al. [Buschow72 ; Zhang91]. Ce diagramme de phase est reproduit figure I.15.

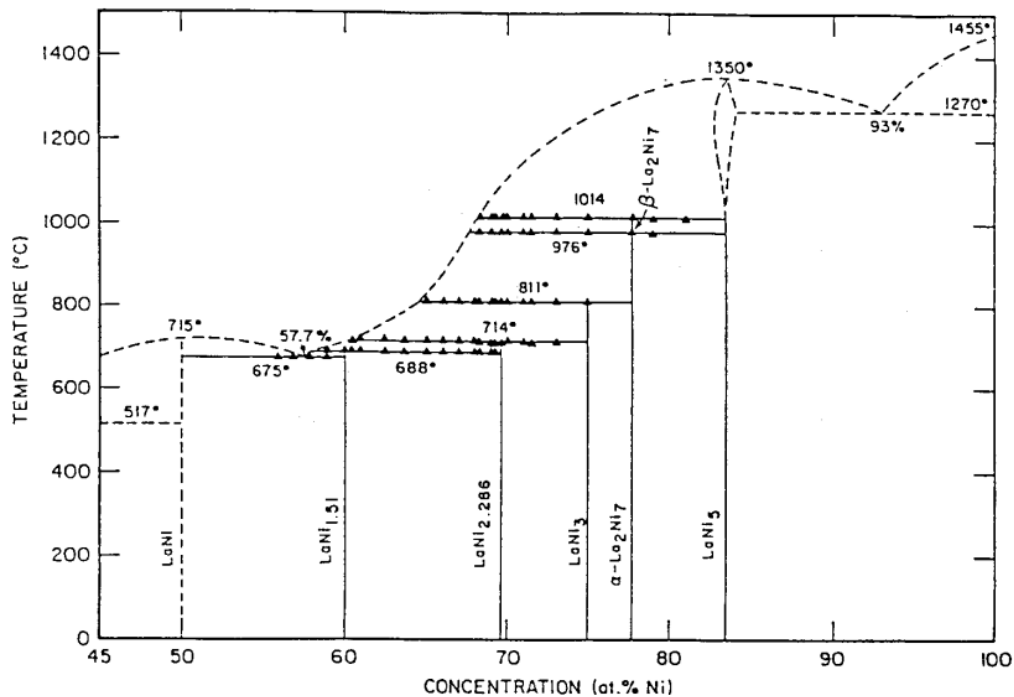


FIGURE I.15 – Diagramme de phase du système La Ni (Lanthane Nickel) (Extrait de [Zhang91])

Le  $\text{LaNi}_5$  est un composé défini se solidifiant à la température de  $1350^\circ\text{C}$ . Il présente une maille cristalline hexagonale de type  $\text{CaCu}_5$  avec  $a = 5,017 \text{ \AA}$  et  $c = 3,987 \text{ \AA}$  [Buschow72]. BUSCHOW et MAL s'intéressent à l'ensemble de la zone homogène autour du  $\text{LaNi}_5$  en mesurant les courbes P-C-T à  $40^\circ\text{C}$  et les paramètres de maille des composés  $\text{LaNi}_x$  où  $x$  varie de 4,80 à 5,5 La figure I.16 montrent leurs résultats.

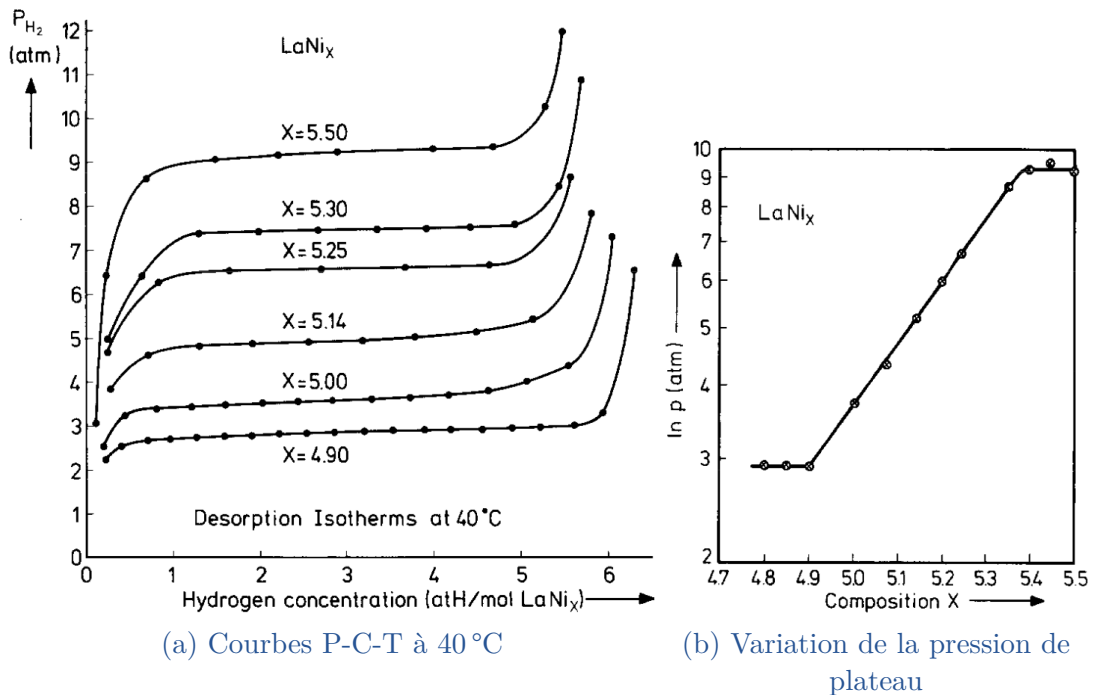


FIGURE I.16 – Étude des propriétés de désorption de l'hydrogène par  $\text{LaNi}_x$  dans la région d'homogénéité  $x \in [4,8; 5,5]$  (Extrait de [Buschow72])

Lorsque  $x$  augmente sur la figure I.16a — le titre de nickel augmente dans l'alliage — les plateaux rétrécissent et la pression de plateau augmente. La figure I.16b montre le lien linéaire entre le logarithme de la pression de plateau et la quantité de nickel dans l'alliage. Le  $\text{LaNi}_5$  présente un plateau de désorption à 40°C à 3,7 bar. Les composés les plus intéressants pour le stockage sont donc ceux qui se rapprochent de la borne inférieure de la zone étudiée. Si la composition de l'alliage sort de cette zone d'homogénéité, les plateaux deviennent plus pentus réduisant l'intérêt pour les applications de stockage.

La cinétique d'absorption du  $\text{LaNi}_5$  et de matériaux proches a été étudiée par plusieurs équipes et comparée par GOODELL et RUDMAN dans le tableau I.6 [GoodeLL83]. Pour faire la comparaison entre les études, GOODELL et al. utilisent le temps pour atteindre le ratio atomique  $[H]/[M] = 0,5$  et la pente de la courbe au point de ratio atomique  $[H]/[M] = 0,5$  respectivement notés  $t_{0,5}$  et  $R_{0,5}$  dans le tableau I.6. Plus  $t_{0,5}$  est petit et plus  $R_{0,5}$  est grand, plus l'absorption de l'hydrogène se fait rapidement.

Les cinétiques rapportées dans le tableau I.6 sont très variables. Malgré la variabilité, la cinétique d'absorption des échantillons de  $\text{LaNi}_5$  reste très bonne avec un temps de réaction pour atteindre le rapport  $[H]/[M] = 0,5$  de 8 min dans le cas le plus défavorable rapporté par BELKBIR et al. [Belkbir80]. GOODELL et RUDMAN mettent en avant que le facteur limitant de la réaction d'absorption du  $\text{LaNi}_5$  est l'évacuation de la chaleur produite par la réaction, et qu'il est difficile de considérer le cas isotherme lors de l'étude de la cinétique d'absorption. Autrement

TABLE I.6 – Comparaison des données cinétiques d'absorption du  $\text{LaNi}_5$  (D'après [Goodell83])

Référence	$R_{0,5}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{0,5}$ (min)
[Boser76]	<1,7	>0,2
[Kitada77]	1,0	0,3
[Goodell78]	2,0	0,13
[Belkbir80]	0,083	8,0
[Suda80]	1,2	0,3
[Goodell80]	20	0,024
[Mangi80]	<0,01	>10
[Tanaka81]	2,5	0,16
[Goodell83]	35	0,02

dit, la cinétique d'absorption est limitée par le contenant de l'échantillon et non par le matériau lui-même, expliquant ainsi les difficultés de reproduction. La gestion thermique apparaît comme une composante importante et est discutée dans une section ultérieure au niveau des réservoirs (section I.3.1 page 49).

Comme tous les composés intermétalliques, des substitutions sont possibles avec différents éléments pour modifier les caractéristiques du matériau en fonction de son utilisation comme, entre autres, PANDEY et al. qui augmentent la capacité massique jusqu'à 2,2 %mH en substituant Ni par Fe [Pandey07].

### I.2.3.c $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

Le diagramme de phase de l'alliage Titane Fer est proposé par MURRAY et reproduit figure I.17 [Murray81a]. Nous avons ajouté la droite verticale à 50 %at<sub>Ti</sub> correspondant au composé intermétallique de base, le TiFe. Le TiFe est un composé défini se solidifiant à la température de 1317 °C.

Les courbes caractéristiques P-C-T du TiFe sont données par REILLY et WISWALL et reproduites sur la figure I.18a [Reilly74]. Pour chacune des courbes de désorption, pour des températures comprises entre 0 °C et 70 °C, nous observons deux plateaux séparés par une partie quasi verticale. Les plateaux des courbes P-C-T sont caractéristiques du changement de phase, et le composé intermétallique TiFe hydruré passe par deux phases successives lors de la désorption de l'hydrogène. Lorsqu'il est totalement hydruré, la formule chimique est  $\text{TiFeH}_2$ . Un premier changement de phase le transforme en  $\text{TiFeH}$  puis il désorbe encore de l'hydrogène pour devenir TiFe. Ces transformations sont illustrées par les représentations des mailles cristallines présentes figure I.18b extraites de [Benyelloul14].

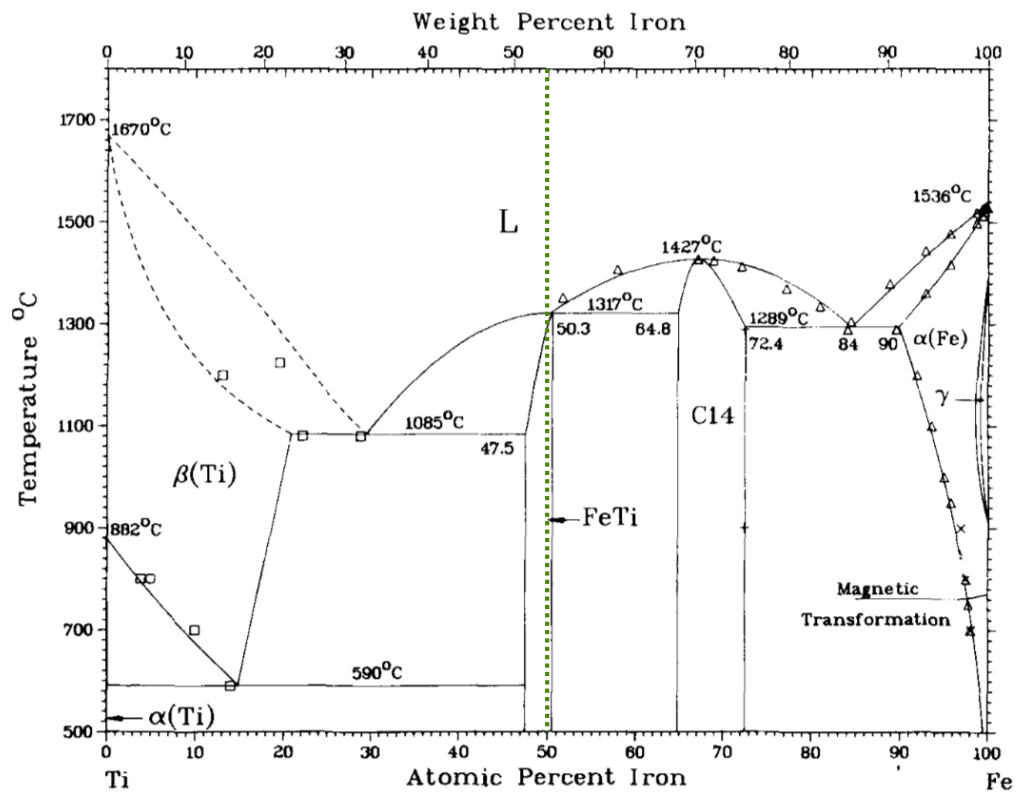
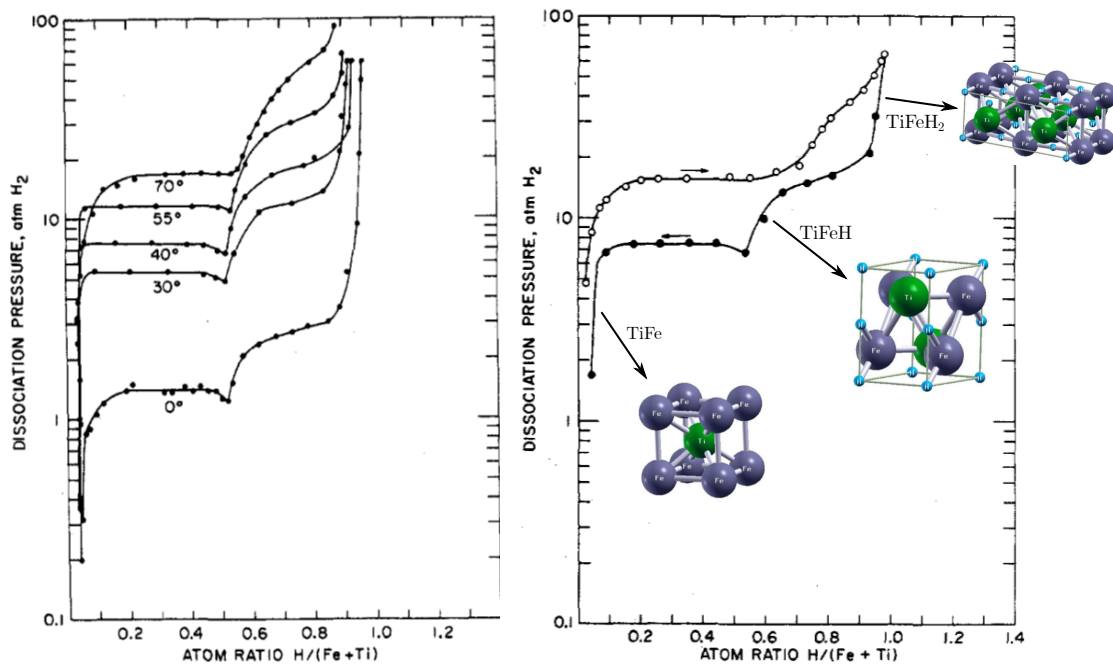


FIGURE I.17 – Diagramme de phase du système Ti-Fe (Titane - Fer) (Extrait de [Murray81a])



(a) Courbes P-C-T à la désorption pour différentes températures (Extraite de [Reilly74])

(b) Courbe d'absorption et de désorption du TiFe à 40 °C laissant apparaître l'hystérésis (P-C-T extraite de [Reilly74] et illustration des mailles extraites de [Benyelloul14])

FIGURE I.18 – Illustration des capacités d'absorption du TiFe

TABLE I.7 – Paramètres de maille et grandeurs élastiques calculés par BENYELLOUL et al. [Benyelloul14]

	Paramètres de maille			Grandeurs élastiques	
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$E$ (GPa)	$\nu$ (–)
TiFe	2,9437	2,9437	2,9437	235,89	0,2946
TiFeH	2,909	4,507	4,284	205,68	0,326
TiFeH <sub>2</sub>	6,962	6,121	2,795	194,18	0,3386

BENYELLOUL et al. calculent, à partir du premier principe de la thermodynamique, les positions des atomes de Ti et Fe dans la maille cristalline. Ils retrouvent les paramètres de mailles expérimentaux [Benyelloul14]. De cette base, ils déterminent les paramètres élastiques du matériau, reportés dans le [tableau I.7](#) pour le TiFe et ces hydrures.

Le TiFe est connu pour réagir facilement avec l'oxygène et former des oxydes stables qui limitent la réaction du matériau avec l'hydrogène. Bien que cette propriété empêche le matériau d'être pyrophorique et le sécurise en cas de contact avec l'oxygène, elle limite la cinétique et complique l'activation. De plus, SANDROCK rapporte que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le TiFe est faible et qu'une limite à rupture élevée rend l'ouverture de fissures difficile, ce qui ralentit encore la diffusion de l'hydrogène dans le matériau [Sandrock99].

Différentes méthodes sont appliquées sur le TiFe pour faciliter son activation : les traitements thermiques, l'ajout d'éléments de substitution et des traitements mécaniques.

La première solution est l'application de traitements thermiques accompagnés d'une exposition au dihydrogène. REILLY et WISWALL proposent ainsi le traitement suivant :

- Chauffe à 450 °C pendant la mise au vide.
- Injection de dihydrogène à une pression de 7 bar.
- Après 30 min, refroidissement à température ambiante et mise au vide.
- Injection de dihydrogène à une pression de 65 bar.

Généralement le matériau réagit à cette dernière exposition. S'il ne réagit pas après 15 min, le cycle est répété jusqu'à l'absorption [Reilly74].

La deuxième solution consiste à substituer le Ti ou le Fe pour créer un alliage ternaire. SANDROCK rapporte ainsi 5 effets de la substitution sur les propriétés du matériau [Sandrock99] :

- La substitution de Fe par Mn permet de réduire les oxydes et faciliter l'activation du matériau par un traitement à 300 °C et avec 30 bar d'hydrogène.

- Lorsque la substitution se fait par Mn ou Mg, des oxydes plus stables se forment et précipitent avec ces éléments. La phase TiFe est ainsi préservée et absorbe l'hydrogène.
- La substitution peut créer des précipités dispersés partout dans la matrice TiFe, qui ouvrent des chemins de diffusion de l'hydrogène et augmentent ainsi la diffusivité.
- La substitution diminue la limite à rupture du matériau. Plus fragile, des fissures s'ouvrent et laissent des surfaces, non polluées par l'oxygène, exposées à l'hydrogène.
- Les impuretés de substitution augmentent la diffusivité de l'hydrogène dans le matériau.

La substitution permet de faciliter la réaction du composé intermétallique avec l'hydrogène, mais diminue la capacité maximale de stockage et tend à rendre les plateaux plus pentus. Il faut ainsi trouver un compromis entre facilité d'activation et amélioration de la cinétique d'une part et la quantité totale d'hydrogène stockée dans le matériau d'autre part.

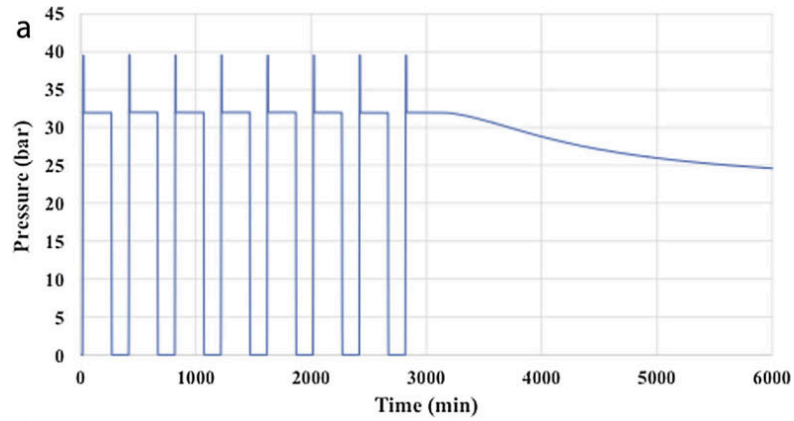
Une troisième solution consiste à modifier mécaniquement la microstructure du matériau [Sandrock99].

- Le matériau est fortement déformé par torsion sous haute pression (HPT). Cette étape crée des chemins de dislocations, des zones amorphes, des fissures qui sont des voies favorisant la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. L'activation et la cinétique sont ainsi améliorées.
- Le matériau est broyé mécaniquement. Cette étape tend à diminuer la taille des grains et améliore la capacité de réaction du TiFe avec l'hydrogène.

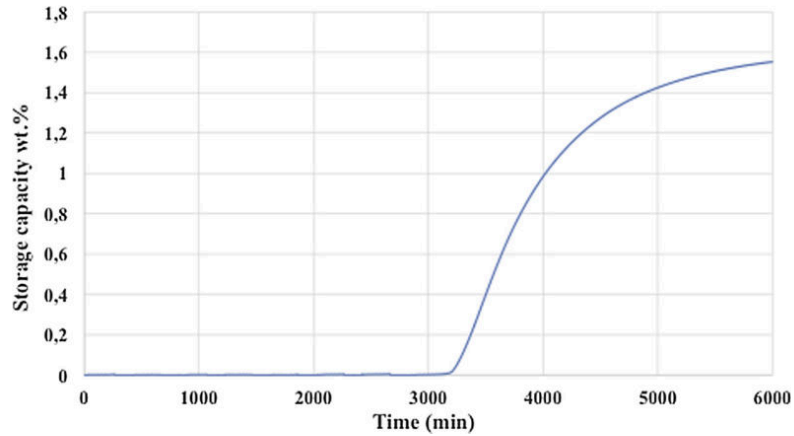
REILLY et WISWALL donne un traitement thermique pour activer le TiFe. ZEAITER et al. décrivent un processus similaire appliqué au  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , et donnent les courbes d'activation reproduites figure I.19.

La figure I.19 montre la pression d'hydrogène appliquée en fonction du temps (figure I.19a) et la quantité d'hydrogène absorbée en fonction du temps (figure I.19b). ZEAITER et al. appliquent une alternance de mise sous pression à 32,5 bar et de tirage au vide du matériau [Zeaiter19]. Le matériau réagit après la huitième exposition au dihydrogène, au bout d'un peu plus de 50 h. Une fois l'absorption déclenchée, un peu moins de 50 h sont nécessaires pour que le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  absorbe l'hydrogène à sa capacité maximale. La cinétique de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est très lente, le matériau est difficile à activer malgré la substitution d'une partie du fer par du manganèse.





(a) Pression d'hydrogène appliquée en fonction du temps



(b) Quantité d'hydrogène stockée en fonction du temps

FIGURE I.19 – Courbes d'activation du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  en fonction du temps  
(Extrait de [Zeaiter19])

I.2.3.d  $\text{TiMn}_{1,5}$ 

MURRAY construit le diagramme de phase de l'alliage binaire titane manganèse [Murray81b]. Il est reproduit figure I.20. Sur ce diagramme de phase nous avons ajouté les verticales correspondantes au  $\text{TiMn}_{1,5}$  et au  $\text{TiMn}_2$  ainsi que la droite horizontale correspondante à une température de 1100 °C. Le  $\text{TiMn}_2$  est un composé défini de température de fusion 1325 °C.

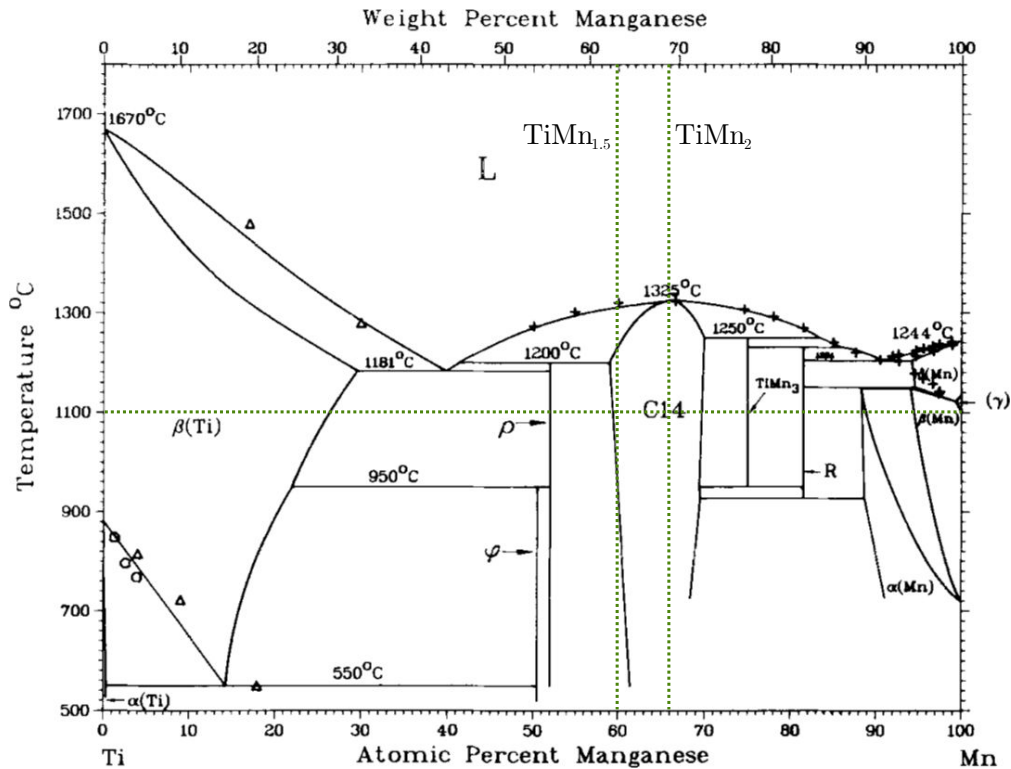


FIGURE I.20 – Diagramme de phase du système Ti-Mn (Titane - Manganèse)  
(Extrait de [Murray81b])

Le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , tout comme le  $\text{TiMn}_2$ , se situe dans le domaine de la phase C14 pour les hautes températures, supérieure à 950 °C. En dessous de cette température, la phase  $\rho$  précipite, mais la phase C14 reste majoritaire. C14 est une phase de Laves, du nom de son découvreur. C14 est le nom donné à la structure cristalline hexagonale composée de deux éléments A et B [Barrett08]. Avec l'appauvrissement en Mn, GAMO et al. montrent que les paramètres de maille augmentent linéairement passant respectivement de  $a = 4,81 \text{ \AA}$  à  $a = 4,86 \text{ \AA}$  et  $c = 7,91 \text{ \AA}$  à  $c = 7,96 \text{ \AA}$  pour le  $\text{TiMn}_2$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  soit un écart relatif du volume de la maille de 2,7 % entre ces deux alliages [Gamo85].

Augmenter le pourcentage atomique de Ti dans l'alliage permet d'augmenter le volume de la maille cristalline, facilitant a priori la diffusion et la réaction de l'hydrogène avec le composé intermétallique. Seulement, l'élément titane est connu pour créer des hydrures stables. Cet effet est illustré par la figure I.21, extraite de [Gamo85].

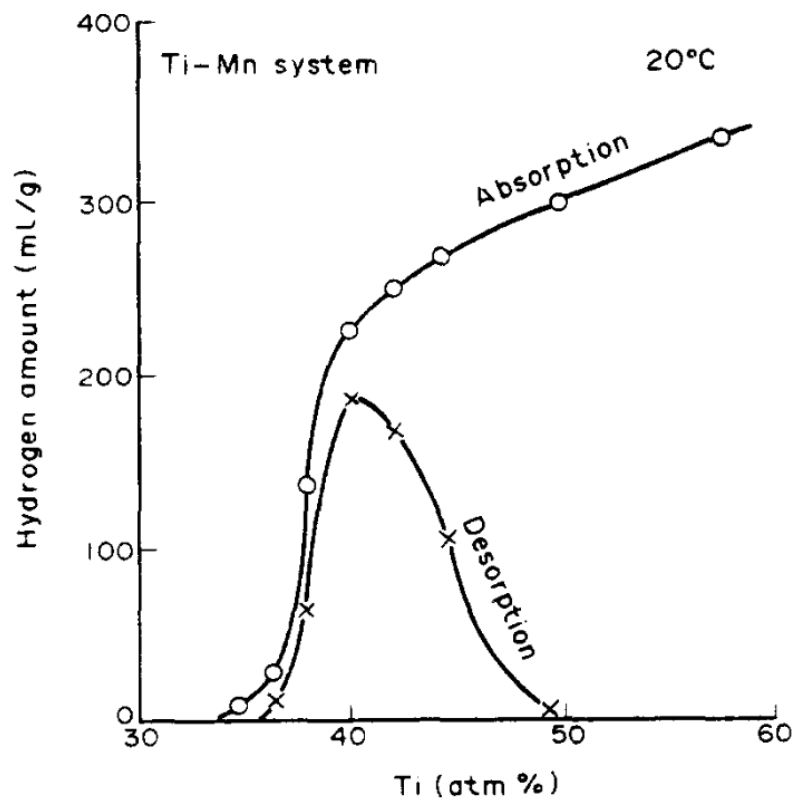


FIGURE I.21 – Quantité maximale d'hydrogène absorbée et désorbée, en fonction de la composition de l'alliage de Ti-Mn à 20 °C (Extrait de [Gamo85])

La figure I.21 montre la quantité d'hydrogène absorbée et la quantité d'hydrogène désorbée en fonction de la composition de l'alliage à 20 °C. Nous observons que la quantité d'hydrogène absorbée est toujours croissante avec l'augmentation de la part de Ti, mais la quantité d'hydrogène désorbée passe par un maximum à 40%at<sub>Ti</sub> soit pour le TiMn<sub>1,5</sub>. La capacité effective réversible est donc maximale pour le TiMn<sub>1,5</sub>. De plus il ne contient pas de terre rare et son prix est plus faible que le LaNi<sub>5</sub> et comparable au TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> [Sandrock99].

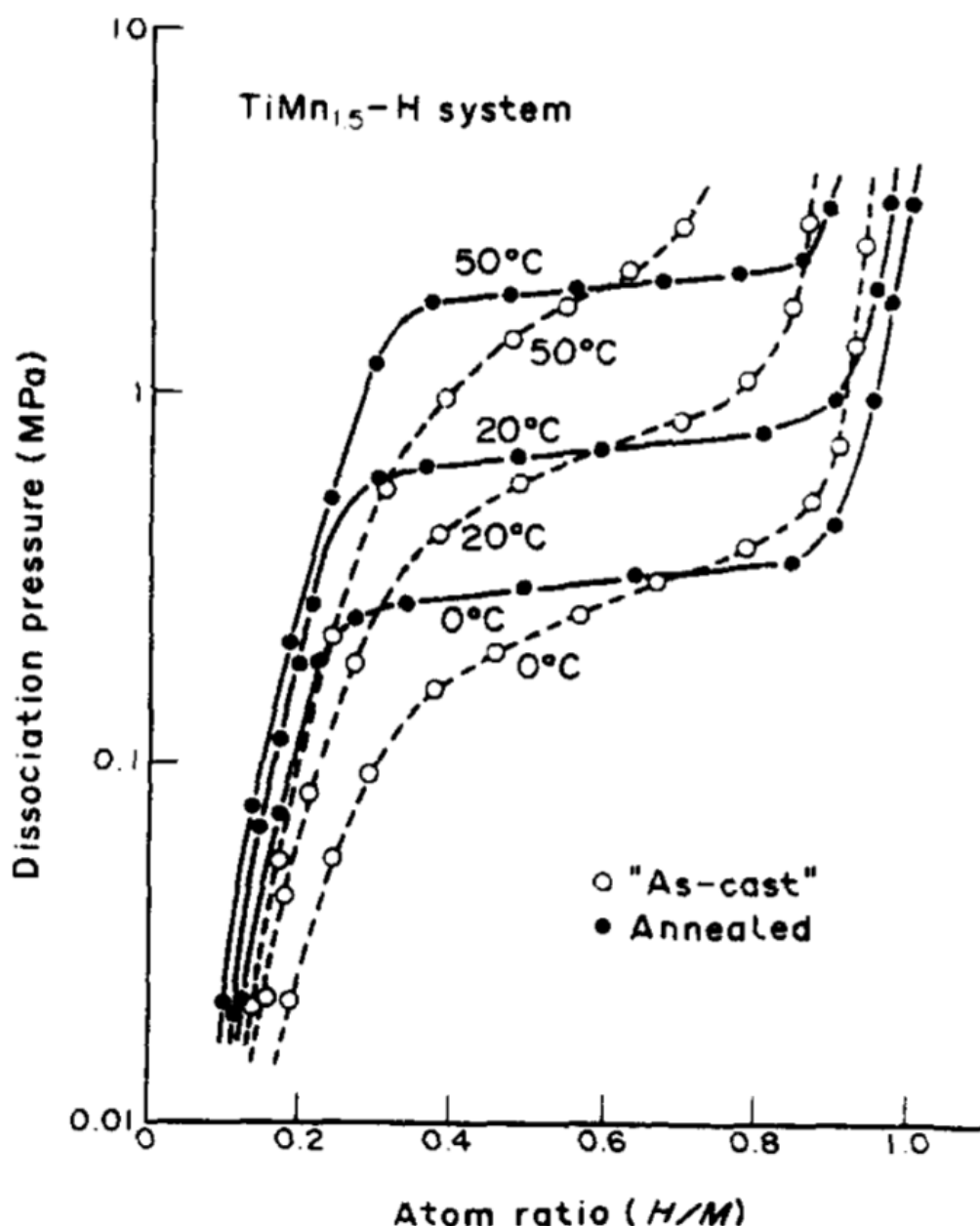


FIGURE I.22 – Effets d'un recuit de 20 h sous atmosphère inerte à 1100 °C sur les courbes P-C-T de désorption du TiMn<sub>1,5</sub> (Extrait de [Gamo85])

La figure I.22 montre les courbes P-C-T de désorption du  $\text{TiMn}_{1,5}$  pour trois températures :  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ . Les courbes en tirets et ronds blancs montrent les P-C-T du matériau « sorti du four ». Ces courbes présentent une pente importante lors du changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ . Cette pente est problématique, car pour une pression de désorption voulue, la capacité effective du matériau est réduite. GAMO et al. proposent un traitement thermique de  $\text{TiMn}_{1,5}$  à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 20 h. Après traitement thermique, GAMO et al. observent sur les courbes P-C-T de désorption du  $\text{TiMn}_{1,5}$ , figure I.22 en trait plein, un plateau marqué de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$ . L'apparition du plateau s'accompagne d'une augmentation de la capacité massique maximale de stockage et d'une amélioration de la capacité effective réversible pour obtenir à  $20^\circ\text{C}$  une pression de désorption de 7 bar.

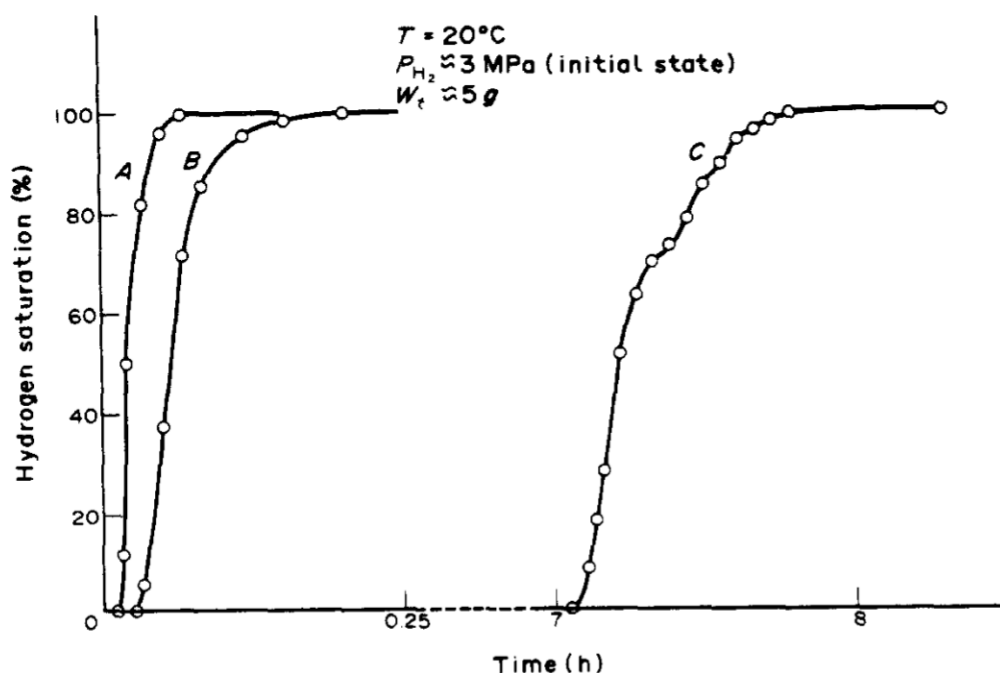


FIGURE I.23 – Taux d'absorption en fonction du temps : (A)  $\text{TiMn}$ ; (B)  $\text{TiMn}_{1,5}$ ; (C)  $\text{LaNi}_5$ . (Extrait de [Gamo85])

GAMO et al. comparent enfin la cinétique d'activation du  $\text{TiMn}$ , du  $\text{TiMn}_{1,5}$  et du  $\text{LaNi}_5$  avec les courbes reportées à la figure I.23. Nous constatons, qu'à  $20^\circ\text{C}$  et avec une pression initiale de 30 bar, le  $\text{TiMn}_2$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  réagissent immédiatement et s'hydrurent complètement en moins de 15 min là où le  $\text{LaNi}_5$  s'active, dans les mêmes conditions, après 7 h en contact avec le dihydrogène et atteint les 100 % de taux d'hydruration 1 h après le début de l'activation. La cinétique rapportée par GAMO et al. montre une absorption à  $[H]/[M] = 0,5$  de 20 min, après plusieurs heures exposées à l'hydrogène. La courbe mesurée par GAMO et al. présente une cinétique plus lente que la courbe la plus défavorable rapportée par GOODELL et RUDMAN (voir tableau I.6 page 37). Cette différence prouve, une nouvelle fois, la difficulté à reproduire les résultats, la variabilité venant, par exemples, de matériaux traités différemment ou d'une conductivité différente du réacteur.

Sur la base des travaux de GAMO et al., il apparait que le  $\text{TiMn}_{1,5}$  est un bon candidat comme matériau de stockage d'hydrogène, sans terre rare. Il nécessite cependant un traitement thermique pour retrouver des plateaux de changement de phase horizontaux sur les courbes P-C-T. Une fois traité, il présente une capacité massique de 1,86 %mH et un plateau de désorption à 8,4 bar à 25 °C [Sandrock99].

### I.2.3.e Bilan sur le choix des matériaux

Nous avons présenté trois composés intermétalliques à travers leurs diagrammes de phase, leurs courbes P-C-T caractéristiques de l'interaction avec l'hydrogène, et leurs cinétiques d'absorption. Le [tableau I.8](#) présente les grandeurs les plus intéressantes dans le cadre du stockage de l'hydrogène par ces matériaux. Le [tableau I.8a](#) regroupe les caractéristiques liées à l'hydruration avec les pressions d'absorption et de désorption, le temps d'activation attendu des matériaux présentés dans la littérature. Le [tableau I.8b](#) présente les différentes structures cristallographiques de ces trois matériaux ainsi que leurs paramètres de maille respectifs.

TABLE I.8 – Propriétés attendues des matériaux étudiés : (a) : propriétés de stockage de l'hydrogène ; (b) : structures cristallines

(a)

Matériau	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	Plateau à 25 °C			Temps d'activation	$C_{max}^b$ (%mH)
		hyst <sup>a</sup> -	$P_{abs}$ (bar)	$P_{des}$ (bar)		
LaNi <sub>5</sub>	8,3	0,13	2,05	1,8	<20 min	1,36
TiFe <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub>	6,5	0,64	4,93	2,6	<4 jours	1,89
TiMn <sub>1,5</sub>	6,4	0,93	21,3	8,4	<15 min	1,88

a. hyst quantifie l'hystérésis entre l'absorption et la désorption d'après  $hyst = \ln\left(\frac{P_{abs}}{P_{des}}\right)$

b. La capacité massique est ici la capacité de l'hydrure d'après sa composition

(b)

Formule	Structure	Paramètres de maille (Å)		
		a	b	c
LaNi <sub>5</sub>	Hexagonale (CaCu <sub>5</sub> )	5,017		3,987
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Hexagonale	5,399		4,290
TiFe	Cubique	2,9437		
TiFeH <sub>2</sub>	Orthorombique	6,962	6,121	2,795
TiMn <sub>1,5</sub>	Hexagonale	4,86		7,96
TiMn <sub>1,5</sub> H <sub>2,5</sub>	-	-	-	-

Après cette revue, nous choisissons de travailler avec le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  pour ces travaux. Ces trois matériaux, représentent chacun une famille d'intermétallique, avec des capacités de stockage d'hydrogène semblables. La capacité massique plus faible du  $\text{LaNi}_5$  est à relativiser compte tenue d'une densité plus élevée. Dans les cas où le volume est le paramètre limitant, la quantité d'hydrogène stockée est alors équivalente : 112 g d'hydrogène est stocké dans 1 L de  $\text{LaNi}_5$  et 122 g d'hydrogène est stocké dans 1 L de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .

Les tables de SANDROCK (I.3, I.1 et I.5) permettent de comparer les pressions de désorption. La pression d'absorption est calculable à partir de l'hystérésis données dans ces tables. L'hystérésis défini par SANDROCK est le logarithme népérien du rapport entre la pression du plateau d'absorption sur la pression du plateau de désorption. Cette valeur est bien nulle si les pressions d'absorption et de désorption sont égales, et augmente avec l'écart entre ces pressions. Ainsi le  $\text{LaNi}_5$  à l'hystérésis le plus faible, la pression d'absorption est légèrement plus élevée que la pression de désorption ( $P_{abs} = 2,05$  bar,  $P_{des} = 1,8$  bar). L'hystérésis du  $\text{TiFe}$  est plus élevé, les plateaux d'absorption et de désorption ont un écart relatif de pression plus important, la pression d'absorption est de 4,93 bar et une pression de désorption de 2,6 bar. Enfin le  $\text{TiMn}_{1,5}$  présente le plus grand hystérésis, 0,93 ce qui donne une pression d'absorption de 21 bar.

Les temps d'activation attendus sont faibles pour le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , inférieur à 20 minutes à l'opposé du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  qui s'active difficilement, après plusieurs jours.

La réaction d'absorption et le changement de phase entraînent une dilatation importante du réseau cristallin comme le montrent les paramètres de maille du tableau I.8b.

En plus de sélectionner les matériaux en fonction de leur capacité d'absorption et de leur cinétique d'absorption, d'autres problématiques apparaissent lors de la conception d'un réservoir de stockage « solide », comme la dilatation du matériau et la gestion de la chaleur. Dans la prochaine partie, nous décrivons les implications du changement de phase sur la conception d'un réservoir d'hydrogène.

### I.3 IMPLICATIONS PRATIQUES SUR LES RÉSERVOIRS

Le stockage de l'hydrogène par les composés intermétalliques s'appuie, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, sur un changement de phase du matériau dans des conditions thermodynamiques spécifiques qui se transforme en un composé hydruré. Le changement de phase est exothermique et s'accompagne d'une dilatation importante de la maille cristalline pendant l'absorption. Ces effets induisent dans les réservoirs différents phénomènes à prendre en compte. Nous exposons dans cette partie, les effets thermiques et les solutions mises en place pour les gérer, puis les effets mécaniques et les préconisations requises. Nous présentons

également différents modèles utilisés et les expérimentations rapportées dans la littérature pour identifier les paramètres les plus influents et anticiper autant que possible les sollicitations mécaniques sur le réservoir contenant l'intermétallique.

#### I.3.1 Les phénomènes thermiques

La réaction d'absorption de l'hydrogène par les intermétalliques est exothermique, la réaction de désorption endothermique. Autrement dit la réaction d'absorption dégage de la chaleur et la réaction de désorption nécessite un apport de chaleur pour favoriser la récupération de l'hydrogène. Nous l'avons vu lors de la présentation des courbes P-C-T (section I.2.2.a page 24), les caractéristiques intrinsèques de ces matériaux sont dépendantes de la température, en particulier les pressions de plateaux d'absorption et de désorption. Quand la température augmente, la pression de plateau d'absorption augmente également. Dans le cas d'un réservoir, la chaleur dégagée par la réaction d'absorption augmente la température et la pression de plateau. Si cette pression dépasse la pression du dihydrogène injecté, la réaction s'arrête. La température diminue alors, le plateau diminue et la réaction reprend. Le cas de la désorption suit le même principe, de manière symétrique.

Ainsi, les caractéristiques thermiques intrinsèques de la réaction sécurisent la solution de stockage en limitant l'emballement de la réaction. Cependant, dans des conditions normales d'utilisation, une vitesse de remplissage importante et une réponse rapide à la vidange sont désirées. Diverses solutions sont mises en place pour améliorer les échanges thermiques entre le lit de poudre et l'extérieur [Afzal17] :

- ASKRI et al. montrent une amélioration de plus de 80 % passant de 37 min à 3,3 min pour stocker 0,0124 kgH<sub>2</sub>/kgMH en ajoutant des tôles d'aluminium dans le lit de poudre et un fluide réfrigérant dans un tube [Askri09].
- BOUKHARI et BESSAÏH proposent un refroidissement par plusieurs tubes qui traversent le réservoir. Ils montrent ainsi une diminution du temps de remplissage de 60 % entre un réservoir traversé par 6 tubes comparé au même réservoir traversé par 4 tubes de refroidissement [Boukhari15]. Il est possible également de confiner les composés intermétalliques et de laisser circuler le fluide caloporteur à l'extérieur des tubes de confinement.
- La conductivité thermique du lit de poudre peut être augmentée en plaçant une mousse métallique dans le réservoir. LAURENCELLE et GOYETTE simulent le comportement thermique à l'absorption et à la désorption d'un réservoir contenant du LaNi<sub>5</sub> et une mousse d'aluminium à 91 % de porosité. Les auteurs montrent que la mousse d'aluminium permet d'utiliser des réservoirs d'un diamètre de 6 cm de diamètre et de le remplir dans le même temps qu'un réservoir de 8 mm de diamètre qui n'aurait pas de mousse d'aluminium [Laurencelle07].
- L'intermétallique absorbant l'hydrogène est compacté avec du graphite sous forme de pastille. La compression de ces deux matériaux permet d'améliorer la conductivité thermique au sein du réacteur. RODRIGUEZ SÁNCHEZ et al.



fabriquent des pastilles de  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  et du graphite et le compare avec le même composé intermétallique dans un réservoir avec une mousse d'aluminium. Après avoir vérifié que les matériaux ont les mêmes caractéristiques à l'aide des courbes P-C-T, ils montrent que les cinétiques d'absorption de ces deux solutions sont semblables [Rodriguez Sánchez03]. GARRIER et al. utilisent la même stratégie avec des pastilles de  $\text{MgH}_2$  [Garrier11].

Il est évidemment possible de combiner plusieurs solutions pour gérer les échanges thermiques entre l'alliage métallique et le milieu extérieur.

La présentation des solutions et les preuves sont faites cependant pour des réservoirs de petites tailles. AFZAL et SHARMA proposent une méthodologie pour l'optimisation des échanges thermiques d'un réservoir de 100 kW h cylindrique d'un rayon de 153,4 mm et 1,047 m pour contenir 210 kg d'un composé à base de TiMn. La solution retenue est constituée de 14 tubes immergés dans de l'eau contenant l'intermétallique. Avec le système de refroidissement, la capacité massique chute à 0,7 %mH. Le réservoir atteint 80 % de cette capacité de stockage en 900 s [Afzal18].

Les systèmes de gestion de la chaleur, pour augmenter la cinétique du réservoir, ajoute de nombreux paramètres de conception, comme le nombre de tubes, le choix du liquide caloporteur, la disposition des tubes et ailettes dans le réservoir, sans parler de la complexité induite de montage et remplissage. Ces solutions ont un surcout en masse et en volume. Il faut alors mettre en place des optimisations complexes, au vu du nombre de paramètres, pour atteindre le meilleur compromis entre la cinétique de remplissage des réservoirs d'un côté, la masse et le volume du réservoir complet de l'autre.

### I.3.2 Les changements de volume

L'absorption d'hydrogène par des intermétalliques ne s'accompagne pas seulement d'un dégagement de chaleur mais aussi d'une forte dilatation de la maille cristalline.

CHALLET et al. mesurent expérimentalement les paramètres de maille pendant l'absorption de deutérium par le  $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{93}\text{Mn}_7$  par diffraction de neutrons. La figure I.24 reprend la courbes expérimentale obtenue par les auteurs [Challet07]

Nous pouvons voir sur la figure I.24 l'augmentation du volume dans la phase cubique centrée (BCC) à gauche, due à l'insertion d'atomes d'hydrogène dans le matériau. Sur la droite, la maille devient cubique à face centrée (FCC) avec un volume supérieur. Le volume est passé d'un peu plus de  $16 \text{ \AA}^3$  à  $20 \text{ \AA}^3$  lors du changement de phase. Les auteurs comparent différents intermétalliques et concluent sur un écart de volume relatif de 36,14 % entre le volume de la phase complètement hydrurée du  $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{93}\text{Mn}_7$  et la phase vierge. Le  $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{86}\text{Fe}_{14}$  présente un écart de volume relatif de 37,5 % entre le volume de la phase complètement hydrurée et la phase vierge. L'écart de volume présenté par figure I.24 se fait brutalement entre les deux phases.

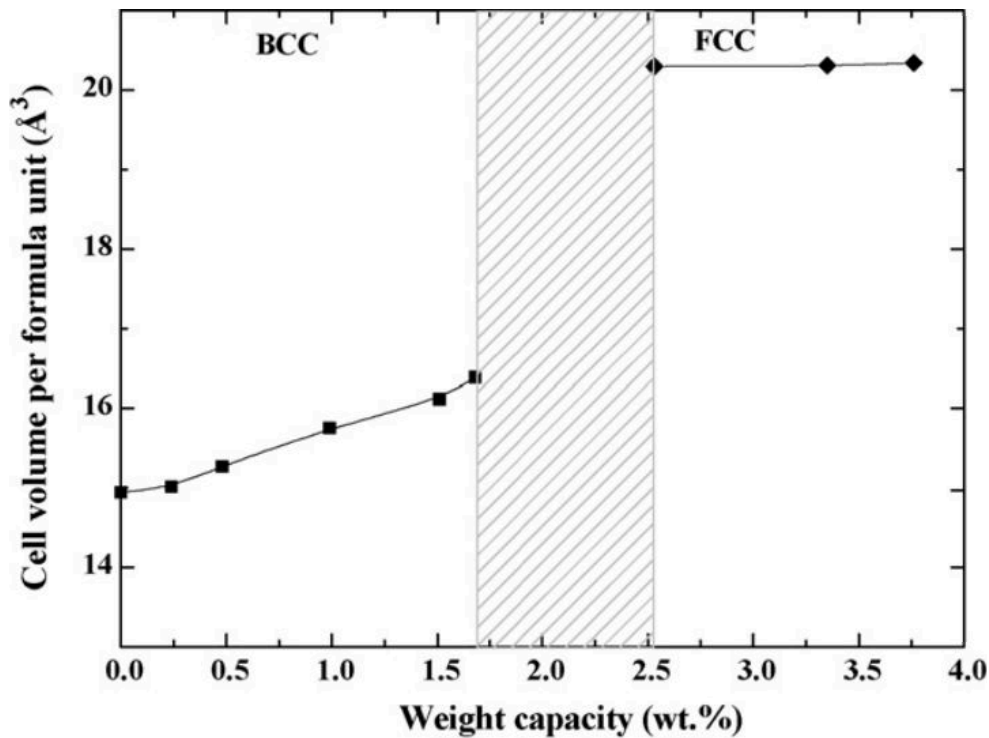


FIGURE I.24 – Évolution du volume de la maille cristalline en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée à 25 °C. Les domaines blancs correspondent aux domaines monophasés à 25 °C (Extrait de [Challet07])

Ce phénomène n'est pas propre au  $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{93}\text{Mn}_7$ . Si nous reprenons les paramètres de maille du  $\text{LaNi}_5$ , rapportées par BUSCHOW et MAL [Buschow72] dans le [tableau I.8b](#), nous calculons un écart de volume relatif de 25 %.

Cet écart de volume à l'échelle de la maille cristalline se retrouve dans le matériau de stockage et impacte le réservoir. La [figure I.25](#) montre un réservoir en acier inoxydable rempli de  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$  après respectivement 47 cycles et 49 cycles d'absorption et désorption dans une configuration horizontale et une configuration verticale [Qin08a]. Avec les remplissages et vidanges consécutives du réservoir, les parois ont accumulé des déformations plastiques, menant à la formation d'un bourrelet en bas du réacteur dans le cas vertical [figure I.25b](#) et au fléchissement du réservoir dans le cas horizontal (voir [figure I.25a](#)). Les résultats expérimentaux de QIN et al. montrent les dommages causés par le matériau sur ce réservoir après une cinquantaine de cycles.

Plusieurs études, dont celle de QIN et al., instrumentent les réservoirs avec des jauges de déformations à la surface des cylindres [Qin08a ; Ao05 ; Nasako98]. Dans toutes ces études, la déformation du réservoir est donnée en fonction du nombre de cycles d'absorption — désorption subit par l'hydrure. Pour ces trois études, au bout d'un certain nombre de cycles, la déformation du réservoir lors de l'absorption n'est pas compensée à la désorption : une déformation permanente apparaît. Cette déformation augmente avec le nombre de cycles et semble diverger.

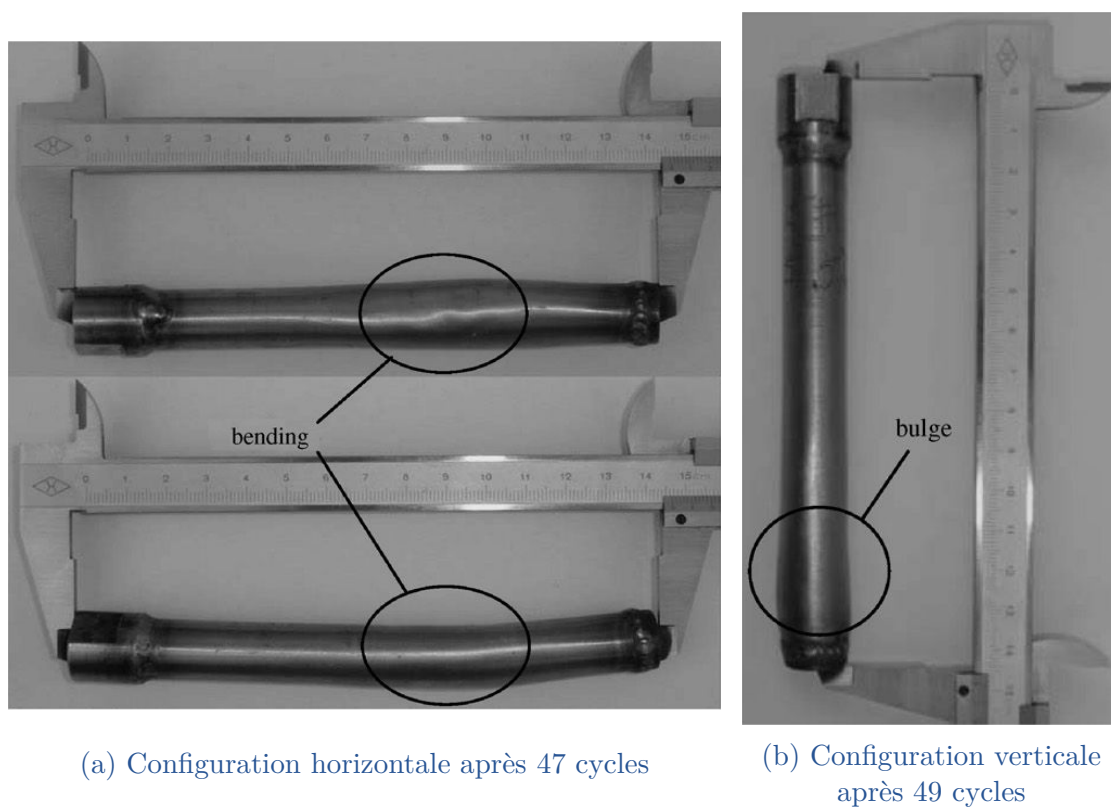


FIGURE I.25 – Photographies d'un réservoir contenant du  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$   
(Extrait de [Qin08a])

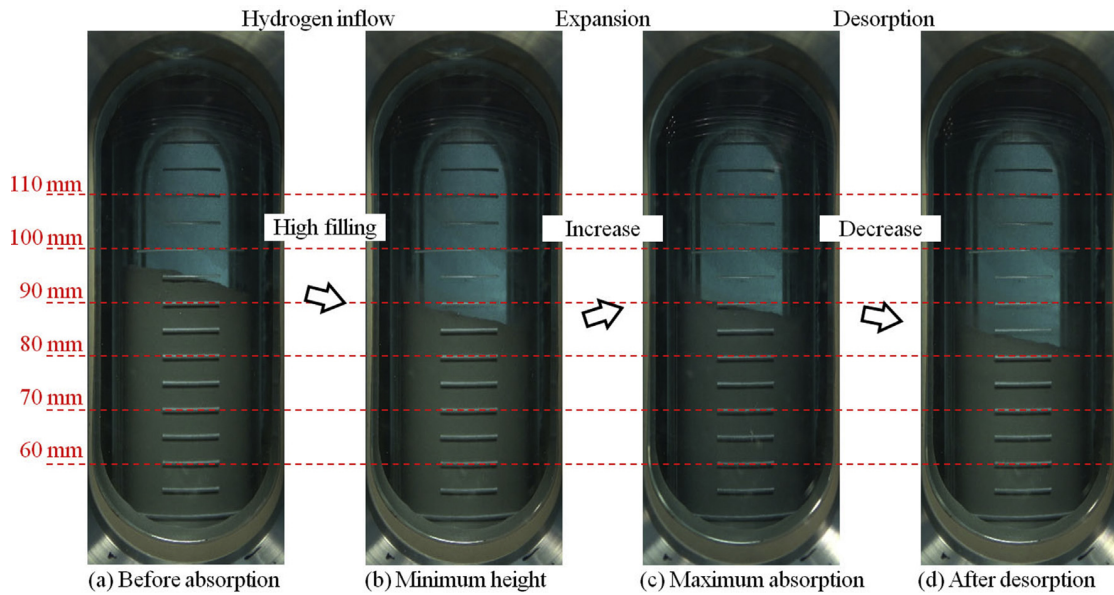
Elle s'accumule jusqu'à la ruine du réservoir. Ce comportement apparaît cependant lorsque la fraction de remplissage, le rapport entre le volume d'intermétallique et le volume du réservoir, est suffisamment grande. Cette fraction de remplissage est pour les études citées précédemment supérieure à 60 %.

Afin d'étudier plus finement les changements de volume, MATSUSHITA et al. proposent la visualisation directe d'un lit d'intermétallique soumise à des cycles d'absorption et de désorption. La [figure I.26a](#) montre les images prises pendant le premier cycle d'absorption de TiFe. Le volume du lit de poudre se réduit entre la première image et la deuxième image suite à l'injection d'hydrogène sous pression. Le lit de poudre prend du volume pendant l'absorption de l'hydrogène et passe par un maximum avant de diminuer lors de la désorption. Le comportement est cohérent avec la dilatation des mailles cristallines mais la porosité du matériau granulaire permet aux particules de se réorganiser. Pour cette raison le volume après un cycle d'hydruration du lit de poudre est différent du volume initial. Lorsque les cycles continuent, le volume du lit de poudre varie et, dans le cas du TiFe rapporté par MATSUSHITA et al., ce volume diminue avant de se stabiliser. La [figure I.26b](#) montre l'évolution du volume du lit de poudre en fonction des cycles à leur maximum de volume. Le volume global du lit de TiFe observé diminue avec les cycles. L'expansion puis la contraction des particules d'intermétallique réorganisent l'agencement des particules et diminue la porosité du lit de poudre.

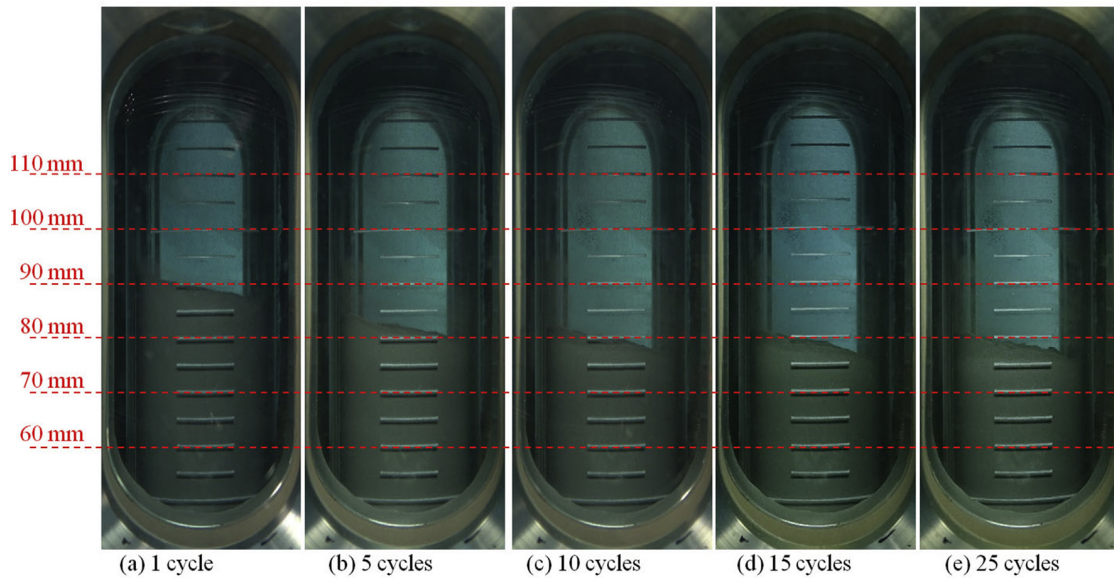
MATSUSHITA et al. observent dans les mêmes conditions un autre intermétallique, le  $\text{LaNi}_5$  lors d'une précédente étude [[Matsushita13](#)]. De la même façon les auteurs rapportent une augmentation du volume du lit de poudre lors de l'absorption d'hydrogène et une contraction à la désorption. Contrairement au TiFe, la porosité du  $\text{LaNi}_5$  augmente lorsque les cycles d'absorption et désorption s'enchaînent. La [figure I.27](#) met en regard la porosité du lit de poudre en fonction du nombre de cycles pour le TiFe ([Figure I.27a](#)) et pour le  $\text{LaNi}_5$  ([Figure I.27b](#)).

Nous l'avons vu, le TiFe a tendance à se compacter, la porosité diminue au fur et à mesure des cycles, à l'inverse, la porosité du  $\text{LaNi}_5$  tend à augmenter avec le nombre de cycles. Le matériau prend de plus en plus de place. MATSUSHITA et al. expliquent cette différence de comportement par la différence de décrépitation entre le  $\text{LaNi}_5$  et le TiFe : le premier a tendance à beaucoup décrépiter sur les 15 premiers cycles [[Matsushita13](#)] alors que le second matériau a une granularité stable dès les premiers cycles.

GALVIS ESCOBAR et al. étudient également un lit de poudre pendant les cycles d'absorption et de désorption de l'hydrogène. À la différence de MATSUSHITA et al., le lit de poudre est contraint par un piston et un ressort, qui permet d'étudier l'influence de la contrainte appliquée sur le lit de poudre sur les changements de volume du matériau. Le banc expérimental est détaillé par CHARLAS et al. [[Charlas12](#)]. L'illustration du banc est reproduite [figure I.28a](#). La [figure I.28b](#) donne la porosité du lit de poudre en fonction du nombre de cycles pour trois contraintes axiales différentes.



(a) Détails du premier cycle d'absorption — désorption



(b) Évolution au maximum d'absorption en fonction du nombre de cycles

FIGURE I.26 – Changement de volume de TiFe pendant les cycles d'hydruration  
(Extrait de [Matsushita19])



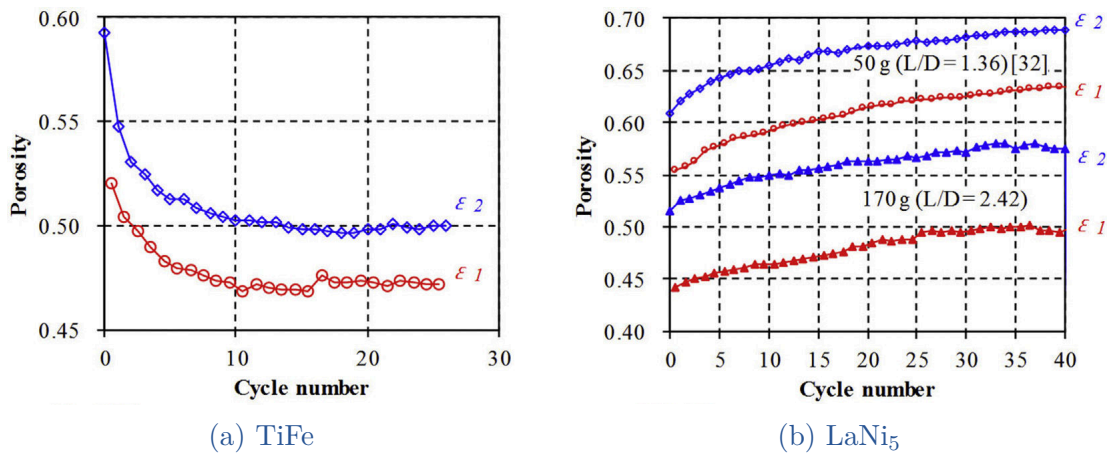


FIGURE I.27 – Variation de la porosité des lits de poudre en fonction du nombre de cycles (Extrait de [Matsushita19])

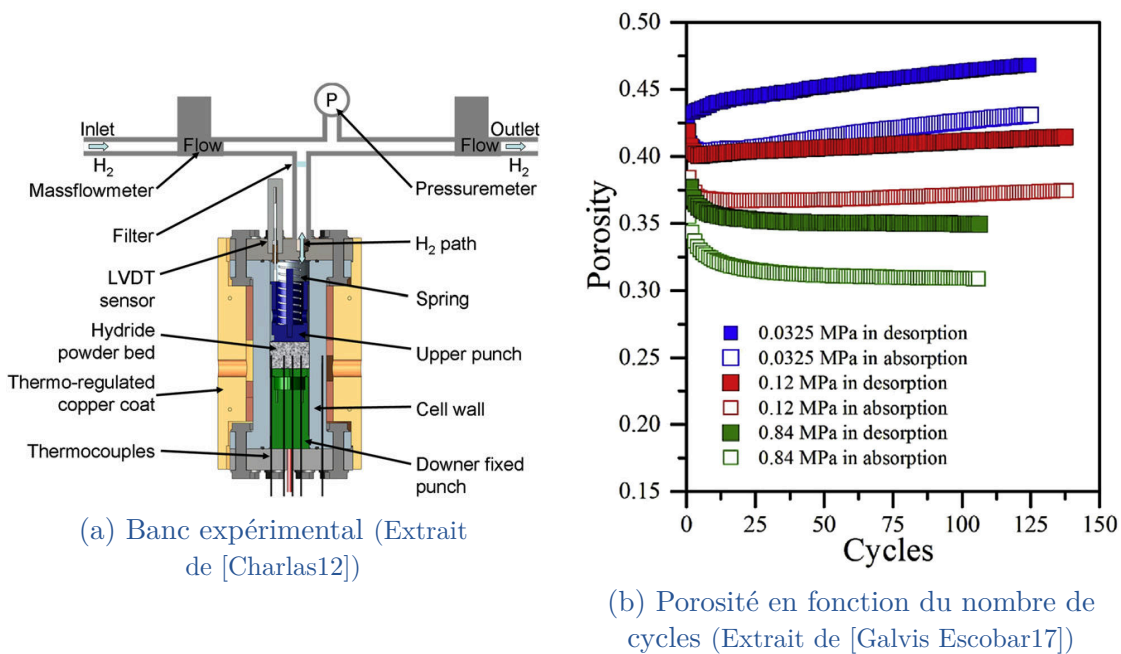


FIGURE I.28 – Influence de la contrainte de confinement sur la porosité d'un lit d'intermétallique

GALVIS ESCOBAR et al. étudient le  $\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{Mn}_{1.33}\text{V}_{0.3}$  proche du  $\text{TiMn}_{1.5}$ . Les courbes de porosité de la [figure I.28b](#) montrent que pour une contrainte faible, la porosité du lit de poudre augmente, le lit a tendance à se dilater au fur et à mesure des cycles d'utilisation. Au contraire, pour une contrainte appliquée plus forte, le lit de poudre se contracte, la porosité diminue avec le temps. GALVIS ESCOBAR et al. montrent ainsi une dépendance de l'évolution du volume du lit de poudre en fonction de la contrainte axiale appliquée.

Les expériences de [[Matsushita19](#)] et [[Galvis Escobar17](#)] montrent la dépendance du comportement du lit de poudre au matériau utilisé d'une part et à la contrainte axiale appliquée d'autre part. Le lit de  $\text{LaNi}_5$  a tendance à se dilater, alors que, dans les mêmes conditions, le lit de  $\text{TiFe}$  a tendance à se compacter au fur et à mesure des cycles. Le  $\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{Mn}_{1.33}\text{V}_{0.3}$  présente ces deux comportements, comportements dépendant de la contrainte axiale appliquée. Dans tous les cas, les courbes de porosité semblent tendre vers une asymptote après un grand nombre de cycles et montrent une variation plus rapide lors des premiers cycles d'absorption et désorption.

Le comportement diffère lorsque la poudre est compactée en pastille. BRIKI et al. mesure les déformations d'un cylindre contenant une pastille de  $\text{LaNi}_5$  activée. Le déplacement radial maximal de  $120\ \mu\text{m}$  est mesuré lors du premier cycle d'absorption. Il tend à diminuer pendant les 11 premiers cycles d'absorption, passe par un minimum à  $80\ \mu\text{m}$  avant d'augmenter jusqu'à  $95\ \mu\text{m}$  au cycle 28. La compaction limite le mouvement des particules et le réarrangement et, par conséquent, diminue les déplacements radiaux du réservoir [[Briki19](#)].

Dans le réservoir, l'alternance des cycles de dilatation et de contraction du matériau est appelée la respiration du lit de poudre.

### I.3.3 La décrépitation

Les auteurs, GALVIS ESCOBAR et al. et MATSUSHITA et al. attribuent le changement rapide de volume de lit de poudre lors des premiers cycles d'absorption à la décrépitation du matériau. La décrépitation est la rupture des particules les plus grandes en des particules de plus petites tailles suite à la dilatation du matériau lors de l'absorption de l'hydrogène et pendant le changement de phase. Ce phénomène se caractérise par la granularité du lit de poudre : l'histogramme du nombre de particules en fonction de leurs tailles. Cette granularité est mesurée par [[Qin08b](#); [Charlas12](#); [Galvis Escobar17](#); [Matsushita13](#)] dans leurs études respectives. Les courbes de MATSUSHITA et al. sont reproduites à la [figure I.29](#), les autres courbes mènent à des conclusions similaires.

La [figure I.29](#) représente la distribution de la taille des particules avant toute activation, après 5, 10 et 50 cycles. La taille des particules est initialement presque distribuée uniformément entre  $5\ \mu\text{m}$  et  $200\ \mu\text{m}$ . Elle tend vers une valeur moyenne de  $10\ \mu\text{m}$  au bout de 50 cycles.

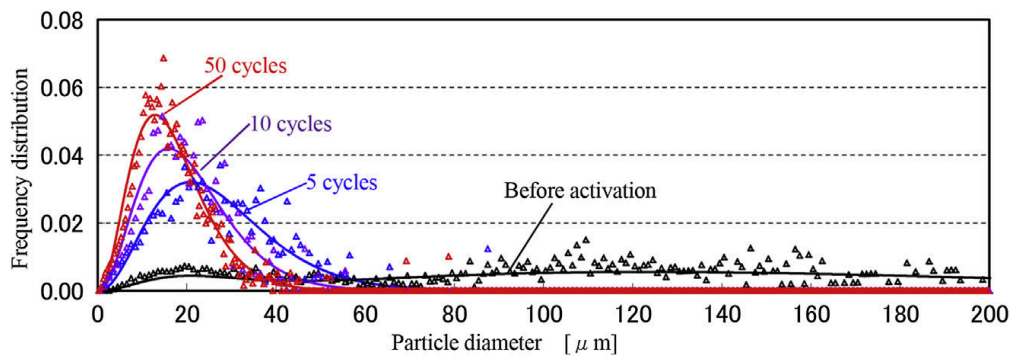


FIGURE I.29 – Granulométrie du  $\text{LaNi}_5$  avant activation, après 5, 10 et 50 cycles d’absorption et désorption. (Extrait de [Matsushita13])

Lorsque la granularité du matériau est étudié, il apparaît une taille moyenne limite autour de laquelle les particules de matériau se centre. Le lit de poudre se réorganise alors en fonction de cette nouvelle distribution de particules ce qui expliquerait la variation rapide de la porosité lors des premiers cycles.

OKUMURA et al. suivent ce phénomène de décrépitation à l’aide de la tomographie aux rayons X d’un lit de poudre d’ $\text{AB}_5$  après plusieurs cycles. Le réacteur utilisé et la configuration lors de l’acquisition des images au tomographe est visible sur la figure I.30. Grâce à ce dispositif expérimental, il est possible de suivre l’évolution de la granularité du lit de poudre avec les cycles sans retirer le matériau du réacteur. La structure du lit de poudre est ainsi préservée.

La figure I.31 montre une vue en coupe du réacteur à l’état initial avant toute hydruration, après le premier cycle et après le cinquième cycle d’absorption-désorption d’hydrogène par le matériau. Initialement sur la vue en coupe, chaque particule est bien définie et séparée des autres particules par des espaces vides. Dès le premier cycle de nombreuses particules plus petites sont apparues, fragments de grosses particules initiales, et remplissent les espaces jusqu’ici laissés vides. Après le cinquième cycle, les petites particules filles remplissent tout l’espace du réacteur. Il faut cependant différencier la zone la plus basse du réacteur et la zone la plus haute du réacteur pourtant équivalente initialement. La zone la plus basse présente après cinq cycles un remplissage des espaces vides beaucoup plus important que la partie haute. Pour quantifier cette différence, OKUMURA et al. comparent le pourcentage d’aire occupée par les particules. Initialement équivalent pour les 3 hauteurs, autour de 50 % de l’aire observée occupée par les particules, le ratio d’aire reste sensiblement le même pour la zone la plus haute entre 15,0 mm et 16,0 mm alors qu’il passe à 95 % de l’aire occupée par les particules pour les deux autres zones.

OKUMURA et al. montrent ainsi que, dans ce réacteur, le phénomène de décrépitation des particules d’intermétallique s’accompagne d’une ségrégation des plus petites particules dans le fond. Cette ségrégation modifie la porosité du lit de poudre. Or lors du cycle suivant toutes les particules se dilatent à nouveau. Comme



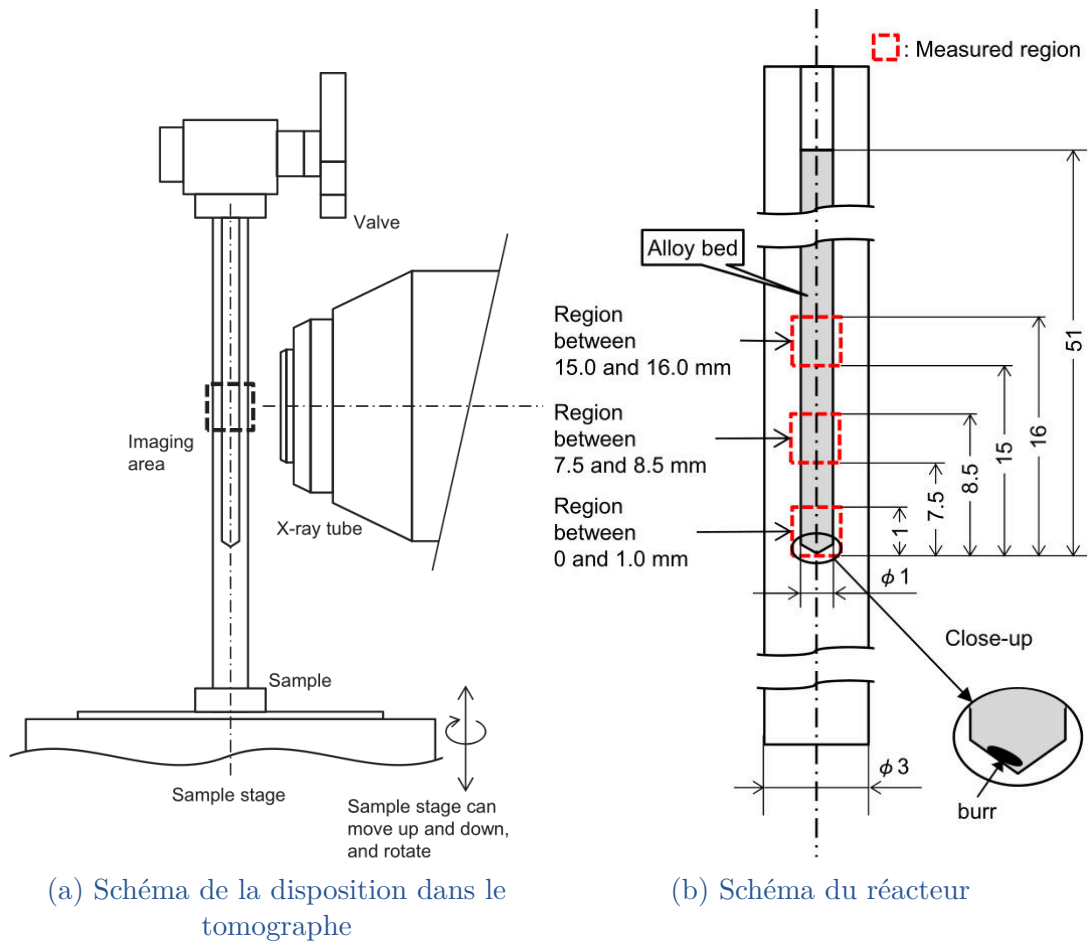


FIGURE I.30 – Dispositif expérimental pour la visualisation *in situ* de la décrépiation d'un AB<sub>5</sub> (Extrait de [Okumura12])

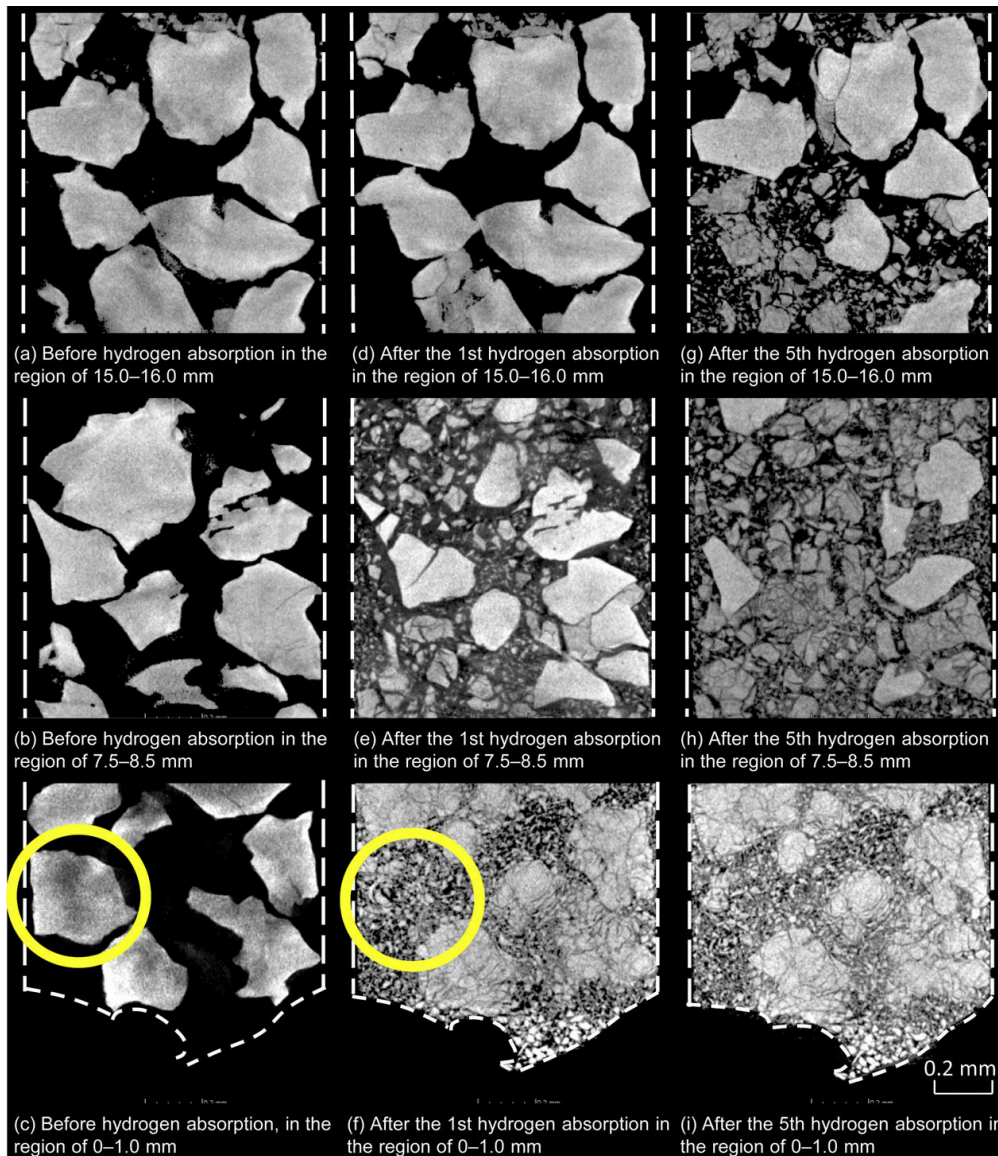


FIGURE I.31 – Vue en coupe de l’intérieur du réacteur à différentes hauteurs à l’état initial, après 1 absorption et après 5 absorptions d’hydrogène (Extrait de [Okumura12])

la porosité est plus faible, la dilatation des particules ne peut pas se faire dans les espaces vides et les particules déplacent alors la paroi du réservoir et génèrent les contraintes observées par [Qin08a; Ao05; Nasako98].

Le réarrangement des lits de poudre est dépendant du volume en jeu et de la porosité mais aussi des frottements et de l'écoulement du matériau granulaire. L'écoulement au sein du lit de poudre pendant les cycles d'absorption et les effets de l'ajout d'un lubrifiant ont été étudiés par MELNICHUK et al. [Melnichuk17; Melnichuk18]. Les auteurs utilisent l'essai de tambour tournant à du  $\text{LaNi}_5$  pendant ces cycles d'absorption/désorption d'hydrogène. MELNICHUK et al. montrent ainsi que l'angle de repos du matériau, dépendant des frottements, varie avec le nombre de cycles. Le  $\text{LaNi}_5$  passe d'un régime initial de roulement avec un unique angle de repos à un régime d'effondrement caractérisé par deux angles distincts. L'apparition de particules plus fines expliquerait l'augmentation de la cohésion et le changement de régime. Une fois le régime d'effondrement atteint, l'angle de repos supérieur tend à diminuer, traduisant une amélioration de l'écoulement avec l'augmentation du nombre de cycles. La présence d'hydrogène dans le matériau influe peu sur les angles de repos mesurés [Melnichuk17]. MELNICHUK et al. proposent l'étude de l'effet de lubrifiant sur l'écoulement du  $\text{LaNi}_5$  dans leur tambour tournant modifié. Ils comparent trois lubrifiants : l'Aerosil R805 composé de silice amorphe d'une taille de grain entre 20 et 50 nm, le Molikote Z composé de  $\text{MoS}_2$  cristallin d'une taille comprise entre 1,5 et 11  $\mu\text{m}$  et le Vulcan XC72 graphite de taille comprise entre 9 et 80 nm. Les auteurs concluent sur une amélioration de l'écoulement du  $\text{LaNi}_5$  lubrifié avec l'Aerosil présent à 0,05 wt% ou le Molikote Z présent 0,1 wt%. Des concentrations supérieures éliminent les effets bénéfiques. Le Vulcan ne permet pas d'améliorer l'écoulement du  $\text{LaNi}_5$  : il a tendance à se loger dans les fissures ouvertes du matériau ou à former des agrégats qui ne lui permettent pas d'assurer un rôle de lubrification.

### 1.3.4 La modélisation mécanique des intermétalliques

Le changement de volume induit par le changement de phase des intermétalliques entraîne deux phénomènes au niveau des particules contenues dans les réservoirs. Le premier est la respiration du lit de poudre, avec un changement de volume de l'ensemble du lit de poudre et un réarrangement de la disposition des particules avec les cycles de remplissage et de vidange. Le second est le phénomène de décrépitation, où les particules se rompent jusqu'à une taille limite apparente. Le phénomène de respiration invite à garder un volume vide suffisant pour laisser le matériau changer de volume au cours des cycles d'absorption et de désorption. Le changement de volume entraîne aussi la rupture des particules de matériau jusqu'à une taille limite. Les plus petites particules se logent dans les espaces vides du lit de poudre et bloquent l'arrangement. CHARLAS suppose que ce phénomène de décrépitation et de ségrégation est à la source de l'augmentation linéaire des déformations sur les réservoirs [Charlas13a]. Ces mesures expérimentales s'accompagnent de différentes modélisations des phénomènes. Nous présentons dans cette

partie les différentes approches proposée dans la littérature pour modéliser le comportement mécanique du lit de poudre et le phénomène de décrépitation. Nous présentons également des problématiques proches et leurs modélisations sur lesquels nous appuyer.

#### I.3.4.a Modélisation des lits de poudre

Lors de ses travaux de thèse, CHARLAS modélise le lit de poudre à l'aide de la méthode des éléments discrets. Il compare alors les cas de lits de poudre représentés par des éléments sphériques tous de même rayon, avec le cas d'un lit composé de deux populations d'éléments sphériques aux rayons différents, et enfin avec le cas d'un lit de poudre représenté par un ensemble d'agrégats, union rigide de plusieurs éléments de même rayon, pour mieux représenter la géométrie. CHARLAS met en place trois modèles : un modèle de compression en matrice, un modèle de disque tournant et un modèle de gonflement cyclique des éléments. Les deux premiers permettent de vérifier la cohérence et de recalibrer les paramètres entre les matériaux numériques et le matériau réel. CHARLAS parvient ainsi à reproduire la compaction du lit de poudre en fonction du nombre de cycles dans le cas de dilatations et contractions répétées des éléments. Il montre la sensibilité des contraintes sur le réservoir en fonction du rapport d'élançement du réservoir [Charlas13a].

SALQUE modélise également le lit de poudre dans des réservoirs cylindriques avec la méthode des éléments discrets. Le lit est représenté par un ensemble d'agrégats d'éléments sphériques. SALQUE étudie en particulier l'influence des frottements et de la pression de confinement sur la réorganisation du lit de poudre et sur les contraintes du lit sur les parois du réservoir. Il parvient ainsi à représenter l'évolution de la porosité du lit de poudre en fonction de la pression axiale appliquée montrée expérimentalement par GALVIS ESCOBAR et al. (voir figure I.28b). SALQUE montre aussi l'influence des frottements sur la réorganisation et sur les contraintes. Aussi lorsque le coefficient de frottements diminue, les contraintes calculées diminuent également. Il serait possible d'abaisser les contraintes sur les parois du réservoir en ajoutant un lubrifiant compatible [Salque17].

Une limite cependant décrite par CHARLAS et SALQUE dans la modélisation du lit de poudre est la non prise en compte de la décrépitation du matériau. Cette décrépitation serait manquante pour expliquer l'augmentation continue des contraintes lors des cycles d'utilisations et leur divergence.

#### I.3.4.b Les modèles cinétiques d'absorption d'hydrogène à l'échelle de la particule

Avant de rendre compte de la décrépitation dans le lit de poudre, il est nécessaire de comprendre la décrépitation d'une particule isolée. L'origine de cette décrépitation est le changement de volume entre la phase  $\alpha$  de solution solide et la phase  $\beta$  de composé hydruré. Il est alors important de connaître les parties de la particule qui se sont transformées en phase  $\beta$  et les parties qui sont toujours en phase  $\alpha$  en fonction du temps.

Le changement de phase a lieu lorsque la quantité d'hydrogène en solution dans le matériau est trop importante pour rester en solution solide. Il nous faut connaître la quantité d'hydrogène en fonction du temps et de la géométrie pour déterminer le changement de phase. CRANK résout dans son livre *The Mathematics of Diffusion* les problèmes de diffusion d'une espèce dans une autre. Comme les particules d'intermétalliques s'approchent le plus d'une géométrie sphérique, nous nous intéressons particulièrement à la diffusion dans une sphère. À partir de la loi de Fick, CRANK déduit que la concentration  $C$  d'une espèce en fonction de la concentration au bord de la sphère  $C_0$ , du rayon de la sphère  $R_0$  et du coefficient de diffusion  $D$  et du temps  $t$  est :

$$\frac{C(r)}{C_0} = 1 + \frac{2R_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi r}{R_0}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2 t}{R_0^2}\right) \quad (\text{I.12})$$

Cette équation permet à tout instant  $t$  de connaître la concentration en hydrogène en fonction du rayon dans une particule parfaitement sphérique.

PANG et LI proposent une revue des modèles cinétiques possibles d'absorption d'hydrogène. Deux grandes catégories se dégagent : les modèles de contraction géométrique et les modèles de nucléation — croissance — empiètement [Pang16]. La figure I.32 illustre ces deux modèles d'absorption.

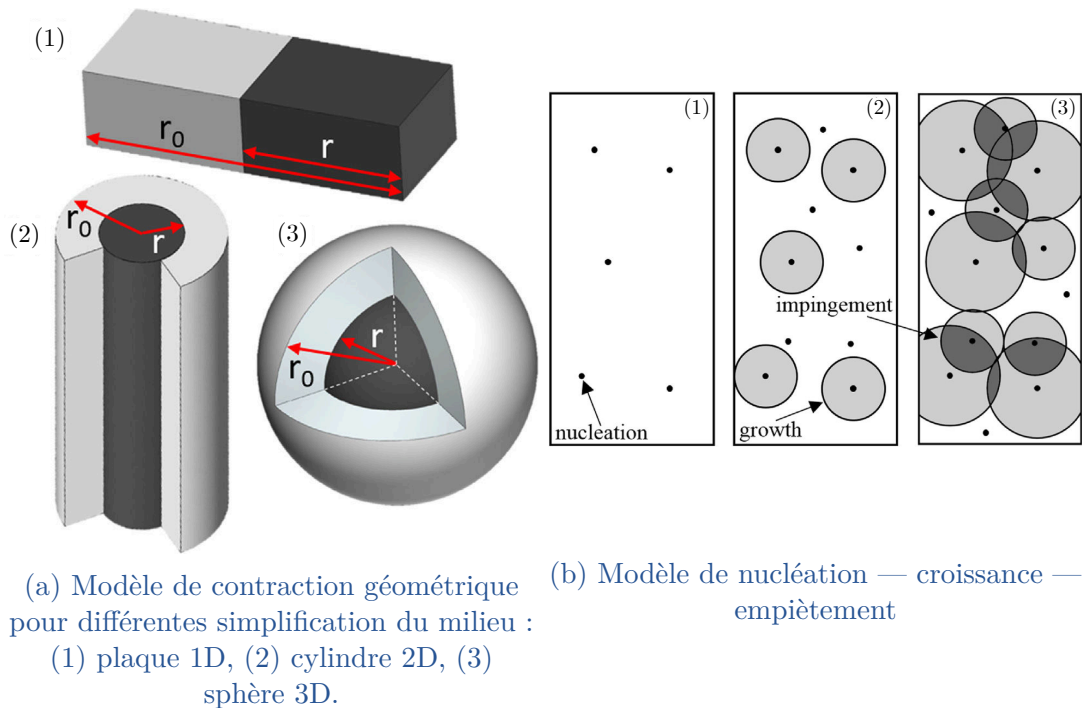


FIGURE I.32 – Schémas représentatifs des deux modèles cinétiques lors de la diffusion et du changement de phase (Extrait de [Pang16])



Le modèle de contraction géométrique, illustré [figure I.32a](#), suppose une absorption uniforme depuis la surface de la géométrie considérée. Le modèle de CRANK appartient à cette famille de modèle de diffusion.

Le modèle de nucléation — croissance — empiètement, illustré [figure I.32b](#), considère trois modes simultanés : un mode de nucléation qui définit pour un instant de temps le taux de nouveaux germes dans le milieu, un mode de croissance qui définit la quantité de matériau ayant réagi autour d'un germe créé à l'instant  $t$  et une correction de l'empiètement sur les parties qui devraient avoir réagi plusieurs fois à partir de germes différents.

Le choix d'un modèle ou d'un autre dépend de l'étape limitante pendant la réaction d'absorption. Aussi si l'étape limitante lors de l'absorption est la diffusion de l'hydrogène dans le matériau les modèles de contraction géométriques sont plus probables. PANG et LI déduisent que le modèle de contraction géométrique est le modèle à privilégier dans le cas du  $\text{LaNi}_5$  [[Pang16](#)]. Cette hypothèse est appuyée expérimentalement par MUTHUKUMAR et al. lors de l'absorption [[Muthukumar09](#)] et par AN et al. lors de la désorption [[An12](#)].

#### I.3.4.c Phénomènes présentant des similarités

Il existe d'autres phénomènes assez proches des problématiques propres à l'absorption d'hydrogène par des composés intermétalliques. Nous décrivons ici quelques-uns de ces phénomènes.

##### Gonflement du bois

Un premier problème que nous pouvons rapprocher du problème de dilatation d'une particule d'intermétallique et de la décrépitation est traité par DELENNE [[De- lenne02](#), chap. 4]. L'auteur propose d'étudier les phénomènes de fissuration du bois lorsqu'il est humidifié ou séché par une modélisation par la méthode des éléments discrets. L'humidification du bois gonfle ses fibres. Ce gonflement des fibres est traduit par un gonflement du rayon des éléments du milieu discret. Ce gonflement est hétérogène dans la section : les éléments en périphérie gonflent plus rapidement que les éléments au centre. DELENNE obtient les résultats représentés sur la [figure I.33](#).

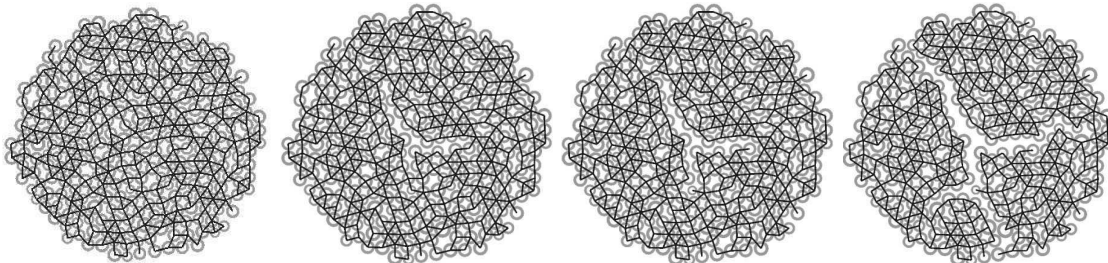


FIGURE I.33 – Apparition de fissures lors du gonflement différencié des éléments représentant l'absorption d'eau par du bois (Extrait de [[De- lenne02](#)])

Sur la figure I.33 les traits noirs représentent une interaction cohésive entre deux éléments. Dans le cas du matériau représenté, le gonflement des éléments se fait depuis la couche extérieure, et se fait plus rapidement en périphérie qu'au cœur du matériau. Ce gonflement différencié introduit des efforts de compression de la couche extérieure et des efforts de traction au cœur du matériau. Des fissures sont alors générées au cœur et se propagent.

#### Hydratation de roches et transformations minérales

ZHANG et al. étudient sur la base d'un modèle éléments discrets les phénomènes induits par le changement de volume de minéraux pendant l'hydratation des roches [Zhang19].

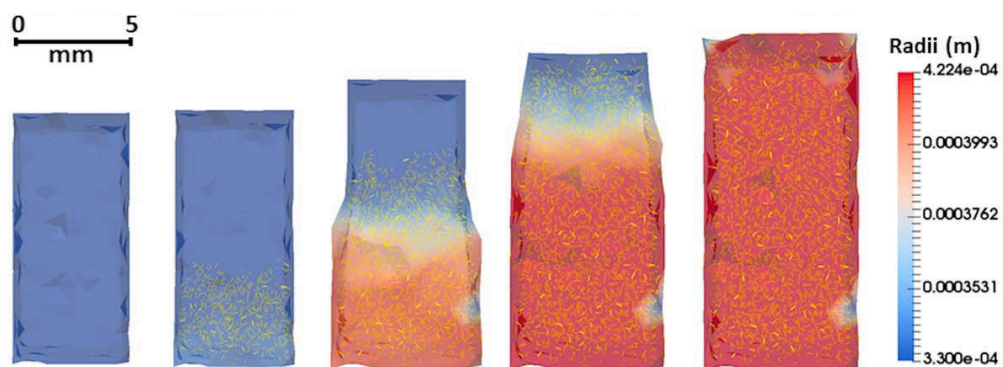


FIGURE I.34 – Rayons des éléments (échelle de couleurs) et représentation des ruptures (jaune) pour différents états d'avancement (0,03 %, 1,06 %, 33,5 %, 70,8 %, 99,2 % de la réaction complète) (Extrait de [Zhang19])

La figure I.34 montre l'échantillon numérique à différents instants de la réaction. L'échelle de couleur est associée au rayon des éléments. Les points jaunes représentent les ruptures dans le matériau. L'hydratation de l'échantillon se fait par la face inférieure de l'échantillon numérique. Elle entraîne le changement de volume et l'apparition de ruptures sur le front de la réaction. L'étude de ZHANG et al. montre la capacité de la méthode des éléments discrets à retranscrire l'avancement d'un front de changement de phase et le suivi au cours du temps des ruptures.

#### Fatigue des réservoirs de chaleur

Les problématiques de réorganisation des lits de poudre et d'accumulation des contraintes dans les réservoirs d'hydrogène se retrouvent dans les réservoirs de chaleur. Il est possible de concentrer la chaleur venant du soleil dans des réservoirs pour la restituer plus tard, lorsque la demande en énergie est plus importante et l'apport en énergie solaire plus faible. SASSINE et al. étudient un réservoir de chaleur contenant un matériau granulaire en utilisant la méthode des éléments discrets [Sassine18]. Lors du chargement, sous l'effet de la chaleur, le matériau se dilate et se réorganise. De la même façon que le lit de poudre d'intermétallique, cette respiration induit des déplacements et des contraintes sur la paroi du réservoir.

voir, pouvant mener à sa ruine. L'étude de SASSINE et al. conclut, comme pour les études des lits d'intermétalliques, à une forte influence des frottements, de la géométrie du réservoir, et du profil de chargement appliquée.

## I.4 BILAN DE L'ÉTAT DE L'ART

La consommation d'énergie toujours croissante ces dernières années et la décarbonation des activités humaines pour répondre aux défis climatiques montrent la nécessité de changer nos sources primaires et nos vecteurs énergétiques. La filière hydrogène apparaît alors comme une part importante de la solution. Bien qu'aujourd'hui l'hydrogène soit produit massivement par vapo-réformage des hydrocarbures, sa production verte par électrolyse de l'eau à partir de sources renouvelables est de plus en plus mise en avant. L'hydrogène ainsi produit peut alors être stocké puis utilisé dans des piles à combustible pour produire de l'électricité à la demande. L'hydrogène est ainsi une solution tampon qui permet d'accorder l'offre d'énergie, intermittente pour les solutions renouvelables, et la demande en énergie, elle aussi cyclique.

L'intérêt d'utiliser l'hydrogène comme vecteur énergétique vient de notre capacité à le stocker et le transporter sur de longues distances, laissant imaginer des échanges d'énergie transcontinentaux. Il existe trois grandes familles de solution de stockage d'hydrogène : le stockage du gaz dihydrogène sous pression, la liquéfaction du dihydrogène et l'utilisation de matériaux porteurs d'hydrogène. Cette dernière famille présente de nombreuses déclinaisons, par exemple l'utilisation de liquide porteur d'hydrogène, des polymères de coordination poreux ou encore les composés intermétalliques.

Les composés intermétalliques sont des alliages métalliques qui combinent un élément formant un hydrure très stable et un élément formant un hydrure peu stable. L'alliage de ces éléments permet alors d'obtenir des matériaux qui réagissent avec l'hydrogène dans une plage de pression et de température proche de l'ambient. Ces matériaux, lorsqu'ils sont soumis à une pression d'hydrogène suffisante dans un réservoir, absorbent l'hydrogène dans leur maille cristalline par diffusion. Si la quantité d'hydrogène et la pression sont suffisamment importantes, le matériau change de phase. Ce changement de phase s'accompagne d'un écart important de volume au sein du matériau. Cette réaction est exothermique. La réaction du matériau avec l'hydrogène est réversible et il suffit de diminuer la pression d'hydrogène dans le réservoir ou d'augmenter la température pour que le matériau désorbe l'hydrogène contenu dans son réseau et retourne à sa phase initiale. La réaction de désorption est endothermique.

L'alliage dans le réservoir est généralement broyé avant d'être intégré. Le caractère exothermique oblige l'utilisation de systèmes de refroidissement dans les réservoirs. Ces systèmes divers servent à évacuer la chaleur produite par la réaction et permettent d'optimiser le temps de remplissage et de vidange des réservoirs.



Les changements de volumes successifs du matériau lors des cycles d'absorption et de désorption d'hydrogène induisent dans le lit de poudre deux phénomènes. Le premier est la respiration du lit de poudre : le volume occupé par les particules varie en fonction du taux d'hydruration et du nombre de cycles. Ce changement de volume et de porosité impose des déformations et génère des contraintes sur les parois du réservoir. Le second est le phénomène de décrépitation : les particules dans le lit de poudre se rompent lors du changement de phase modifiant la granularité du lit de poudre. Ces particules plus petites peuvent alors se déplacer et remplir les espaces jusque-là vides. Cette réorganisation tend à bloquer l'arrangement du lit de poudre. La granularité du lit de poudre tend cependant vers une taille moyenne de particules avec un nombre de cycles important.

Ces deux phénomènes sont à l'origine de déformations et de contraintes sur les parois du réservoir. Ces contraintes croissent avec les cycles de remplissage et de vidange et peuvent mener à la ruine du réservoir.

Afin de mieux appréhender ces phénomènes, des modélisations par la méthode des éléments discrets du lit de poudre sont mises en place. Ces études montrent l'importance de la géométrie du réservoir sur la réorganisation du lit de poudre, ainsi que l'impact des frottements sur les contraintes. Ces études ne prennent pas en compte les phénomènes de décrépitation, seulement la respiration de l'hydrure.

Des modèles de diffusion de l'hydrogène dans les composés intermétalliques sont proposés dans la littérature. Ainsi la transformation de phase se fait soit de façon concentrique, soit par nucléation — croissance — empiètement. Ces modèles permettent ainsi de déterminer les parties d'une particule qui ont changé de phase à un instant de temps donnée après son exposition à l'hydrogène. Ce suivi de la réaction à l'échelle de la particule est un point d'entrée important pour approcher le phénomène de décrépitation.

Bien que la méthode des éléments discrets soit particulièrement adaptée aux milieux granulaires, lorsque les lois d'interactions de la méthode sont étendues, elle permet la modélisation de milieux continus et intègres. Il est alors possible de suivre les ruptures dans les matériaux modélisés. Ainsi, comme le montre la modélisation du gonflement du bois ou la modélisation de la transformation minérale, la méthode des éléments discrets apparaît comme un outil puissant pour la modélisation de phénomènes de changement de volume et le suivi des ruptures.

---

---

## Chapitre II

# Observations de l'activation de différents alliages métalliques soumis à l'hydrogène

---

<b>II.1</b>	<b>Introduction</b> .....	68
<b>II.2</b>	<b>Protocole expérimental</b> .....	69
II.2.1	Matériaux étudiés : de la fabrication à l'hydruration .....	69
II.2.2	Description du banc expérimental .....	73
II.2.3	Protocole expérimental et acquisition des données .....	76
II.2.4	Validation du protocole expérimental .....	85
<b>II.3</b>	<b>Observation de l'hydruration de trois composés métalliques</b> .....	89
II.3.1	Observation du $\text{LaNi}_5$ .....	90
II.3.2	Observations du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .....	94
II.3.3	Observations du $\text{TiMn}_{1,5}$ .....	98
<b>II.4</b>	<b>Discussions sur le banc de visualisation</b> .....	101
II.4.1	Des comportements hétérogènes observés à toutes les échelles .....	101
II.4.2	Un gonflement individuel de la particule non mesuré .....	103
II.4.3	Une hydruration difficile, lente et hétérogène .....	103
<b>II.5</b>	<b>Conclusions sur le banc de visualisation et perspectives</b> ..	105
II.5.1	Conclusions .....	105
II.5.2	Perspectives .....	106

## II.1 INTRODUCTION

Les réservoirs de stockage d'hydrogène par hydruration réversible de composés intermétalliques sont sujets à différents phénomènes physiques qui doivent être pris en compte lors de la conception et pendant leur utilisation. Dans cette partie nous nous intéressons particulièrement à deux phénomènes : le phénomène de « respiration » des hydrures métalliques et le phénomène de rupture successives des grains du matériau broyé, la décrépitation.

Le phénomène de « respiration » est étudié à l'échelle cristalline par CHALLET et al. [Challet07]. Le changement de volume de la maille cristalline entre la phase hydrurée et la phase non hydrurée est mesuré par des méthodes de diffraction de rayons X et de diffraction de neutrons. Ces mesures sur des variations d'alliages à base de titane montre, à l'échelle de la maille cristalline, une variation de volume de 36 %, passant de  $14,94 \text{ \AA}^3$  à  $20,34 \text{ \AA}^3$  (voir section I.3.2). Les travaux de CHARLAS et al. et GALVIS ESCOBAR et al., à l'échelle d'un ensemble de particules respectivement de TiCrV et de  $\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{Mn}_{1,33}\text{V}_{0,3}$ , faiblement contraintes, montrent des variations de volume d'un lit de poudre confiné soumis à des cycles d'absorption et de désorption d'hydrogène entre 10,8 % lors des premiers cycles et 5 % après 42 cycles, valeur qui tend à se stabiliser [Charlas12 ; Galvis Escobar17]. Ce phénomène de variation de volume à chaque cycle d'absorption désorption est attribué au changement de phase non-isochoire de par la modification de la structure cristalline. Un autre phénomène est présent, celui du réarrangement des particules avec les cycles et avec la décrépitation. En fonction des frottements, de la contrainte appliquée sur le lit de poudre, le réarrangement tend à compacter ou dilater le lit de poudre avec les cycles. L'arrangement se stabilise et le volume tend vers une asymptote. Ces mêmes phénomènes sont montrés par [Okumura12] lors de la mesure par tomographie aux rayons X d'un petit volume d'intermétallique ( $\text{MmNi}_{4,12}\text{Co}_{0,60}\text{Mn}_{0,23}\text{Al}_{0,05}$ ) avant hydruration, après un cycle et après cinq cycles d'absorption - désorption. Ces essais sont détaillés section I.3.2 page 50 et section I.3.3 page 56.

Dans ce chapitre, nous proposons une approche à l'échelle de la particule de matériau pendant les premières réactions avec le dihydrogène. Nous présentons un banc de visualisation des premiers cycles d'absorption de l'hydrogène conçu avec un double objectif : la mesure du changement de taille induit par l'absorption de l'hydrogène et les changements de phases d'une part, l'observation des premières ruptures d'autre part, pour des particules d'intermétalliques isolées et libres. Mise à part la faible quantité de matériau observé, les conditions de pression et de température sont similaires aux conditions rencontrées dans les réservoirs de stockage d'hydrogène par des intermétalliques. Les cinétiques d'absorption obligent l'acquisition d'un grand nombre de données à traiter. Le traitement des images est effectué par des méthodes de comparaisons peu coûteuses qui mettent en avant les différences et permettent le suivi de l'avancement de la réaction.

Trois composées intermétalliques sont étudiés dans le cadre de ces travaux : le  $\text{LaNi}_5$ , matériau fréquemment utilisé qui servira de référence et deux autres composés, ne contenant pas de terre rare et recyclables, le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ . Les capacités de stockage et cinétiques du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  ont été étudiées par notre équipe [Zeaiter18; Zeaiter19] : il a suscité notre intérêt de par l'absence de terre rare, la facilité d'approvisionnement des composants élémentaires et la possibilité de recyclage. Le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  constitue un hydrure « vert ». Le  $\text{TiMn}_{1,5}$  peut présenter des propriétés intéressantes pour une gamme de pression plus élevée, lorsqu'il est traité thermiquement, comme vu dans la [section I.2.3.d page 46](#). Pour chaque matériau, l'observation de la première hydruration à une température de  $22^\circ\text{C}$  sous une pression de 30 bar d'hydrogène est effectuée dans le banc de visualisation.

Nous détaillons dans ce chapitre l'ensemble du protocole expérimental : la fabrication des matériaux d'études, la conception du banc expérimental de visualisation puis l'acquisition et le traitement des données sur des particules tamisées de  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et  $\text{TiMn}_{1,5}$ . Les résultats de la campagne de mesure sur les trois matériaux sont présentés avant de discuter des différentes observations et de conclure sur l'apport de ce banc de visualisation sur la compréhension du phénomène d'activation et de décrépitation des intermétalliques dans les réservoirs de stockage d'hydrogène.

## II.2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

### II.2.1 Matériaux étudiés : de la fabrication à l'hydruration

Pour étudier l'interaction entre les intermétalliques et le dihydrogène, en particulier les phénomènes de gonflement et de décrépitation au niveau d'une particule, nous déployons une campagne expérimentale d'observation de trois alliages métalliques. Les trois matériaux choisis, le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , et les propriétés de stockage attendues sont présentés plus en détail [section I.2.3 page 31](#).

Parmi ces matériaux, l'échantillon de  $\text{LaNi}_5$  provient du commerce, les alliages de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et  $\text{TiMn}_{1,5}$  ont été produits par la société MAHYTEC. Dans la suite, nous décrivons le processus de synthèse des matériaux en prenant le cas du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  comme exemple, puis nous comparons les caractéristiques d'absorption de l'hydrogène par l'analyse des courbes pression — composition — température (P-C-T).

### II.2.1.a Synthèse du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , du $\text{TiMn}_{1,5}$ et traitement thermique du $\text{TiMn}_{1,5}$

Nous nous intéressons ici au procédé d'obtention et aux traitements mécaniques des matériaux utilisés dans les réservoirs d'hydrogène. Ces procédés influent sur les propriétés de stockage du matériau, comme le montre ZEAITER et al. en étudiant l'effet du broyage sur les capacités de stockage [Zeaiter18]. Nous décrivons le processus de fabrication et de préparation des échantillons de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . L'échantillon de  $\text{TiMn}_{1,5}$  est synthétisé selon le même procédé par l'entreprise MAHYTEC.

La production des alliages se fait par chauffage induction jusqu'à la fusion des différents éléments de haute pureté, pour nous Ti pur à 99,2%, Fe pur à 99,2% et Mn pur à 99,9%. Le métal en fusion est ensuite coulé en lingot. Un broyage parachève la fabrication de l'alliage métallique sensible à l'hydrogène. Nous détaillons ces points dans les paragraphes suivants.

#### Fusion des éléments

Les éléments constitutifs de haute pureté de l'alliage attendu sont placés en quantités stœchiométriques dans un creuset en oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$ . Afin d'éviter l'oxydation, l'air présent dans la chambre du four à induction est remplacé par de l'argon gazeux. Les éléments métalliques, et donc conducteurs, sont chauffés par induction jusqu'à leur fusion. Une seule montée en température est faite et le palier de température est maintenu 5 min pour laisser le temps aux métaux en fusion de s'homogénéiser.

L'alliage est coulé en lingot de 1 à 4 kg dans un moule en cuivre et gardé dans le four sous atmosphère d'argon 45 min le temps du refroidissement. Une ouverture trop rapide du four exposerait l'alliage encore chaud à l'oxygène provoquant une oxydation importante et non désirée.

Une fois à température ambiante, le lingot d'alliage est extrait du moule, démoulé à l'air. Le matériau est alors broyé immédiatement après synthèse ou stocké sous forme de lingot. Si tout ou partie du lingot n'est pas broyé, il est alors conditionné sous vide dans des sachets puis stocké jusqu'à son utilisation.

#### Broyage du lingot et conditionnement du matériau

Les composés intermétalliques de stockage sont généralement utilisés sous forme de poudre. L'alliage, jusqu'ici sous forme de lingot, est concassé à l'air dans un broyeur à mâchoires. Le broyeur à mâchoires permet de faire varier la granularité du matériau en paramétrant l'espace entre les deux mâchoires. Pour nos besoins, la poudre en sortie du broyeur est tamisée avant d'être stockée dans différents sachets sous vide, en fonction de la taille des particules. Cette dernière étape avant l'utilisation du matériau permet son transport et son stockage dans un environnement pauvre en oxygène. Ce conditionnement permet ainsi de limiter la formation d'une couche d'oxyde en surface des particules, couche d'oxyde qui pénalise l'activation du matériau et sa capacité d'absorption (voir section I.2.3.c).

### Contrôle

Une analyse de la composition par diffraction de rayons X est faite après chaque coulée dans l'entreprise MAHYTEC sur un prélèvement de poudre broyée. Cette analyse systématique permet de vérifier la composition de l'alliage synthétisé et l'absence d'impuretés. En prélevant des échantillons dans l'ensemble du lingot, l'analyse permet de vérifier l'homogénéité globale du lingot.

### Traitement thermique du $\text{TiMn}_{1,5}$

Lors de la présentation du  $\text{TiMn}_{1,5}$ , nous avons vu que ce matériau nécessite un traitement thermique pour retrouver un plateau d'absorption (section I.2.3.d page 46). Après fonderie du  $\text{TiMn}_{1,5}$ , nous avons appliqué un traitement thermique similaire à celui proposé par GAMO et al. [Gamo85]. Le matériau est mis en place dans un four à 1100 °C sous balayage constant d'azote pendant 12 h. L'échantillon est déjà dans le four au moment de la montée en température. Après le temps de maintien l'échantillon refroidi dans la chambre en même temps que le four.

#### II.2.1.b Caractérisation des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène des matériaux étudiés

Le procédé d'obtention et les conditions de stockage peuvent altérer les propriétés du matériau [Reilly74]. Nous avons procédé à la caractérisation de nos trois matériaux d'étude à l'état initial : la poudre de  $\text{LaNi}_5$  est prélevée des sachets réceptionnés du commerce, la poudre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est prélevée après broyage, et la poudre de  $\text{TiMn}_{1,5}$  est prélevée après un traitement thermique présenté précédemment section II.2.1.a. Les courbes P-C-T, mesurées par un appareil IMI Hiden Isochema, par une méthode volumétrique, détaillée section I.2.2.c sont présentées figure II.1. La figure II.1 montre sur le même graphique les courbes P-C-T du  $\text{LaNi}_5$  du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et du  $\text{TiMn}_{1,5}$  pour comparaison.

Le plateau d'absorption du  $\text{LaNi}_5$  est le plus bas, avec une pression d'absorption à 22 °C de 4 bar. Pour une pression maximale de 25 bar, le matériau a complètement changé de phase. Il absorbe 1,34 %mH. Le plateau de désorption est à 2 bar. Ces grandeurs sont un peu plus élevées que les valeurs rapportées par SANDROCK [Sandrock99] (voir tableau I.3).

Le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  a un unique plateau d'absorption dont le milieu de plateau est à une pression de 7 bar. La capacité massique de notre matériau est de 1,57 %mH pour une pression maximale de 27 bar. Il présente, tout comme le montre REILLY et WISWALL [Reilly74], deux plateaux à la désorption (voir section I.2.3.c). Le second plateau de désorption, le plus bas est à 2 bar.

Le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  ont des caractéristiques proches d'absorption de l'hydrogène. Leur désorption est totale. De plus à la pression de 30 bar, pression prévue pour le banc d'observation, la transformation de phase de ces deux matériaux est complète.

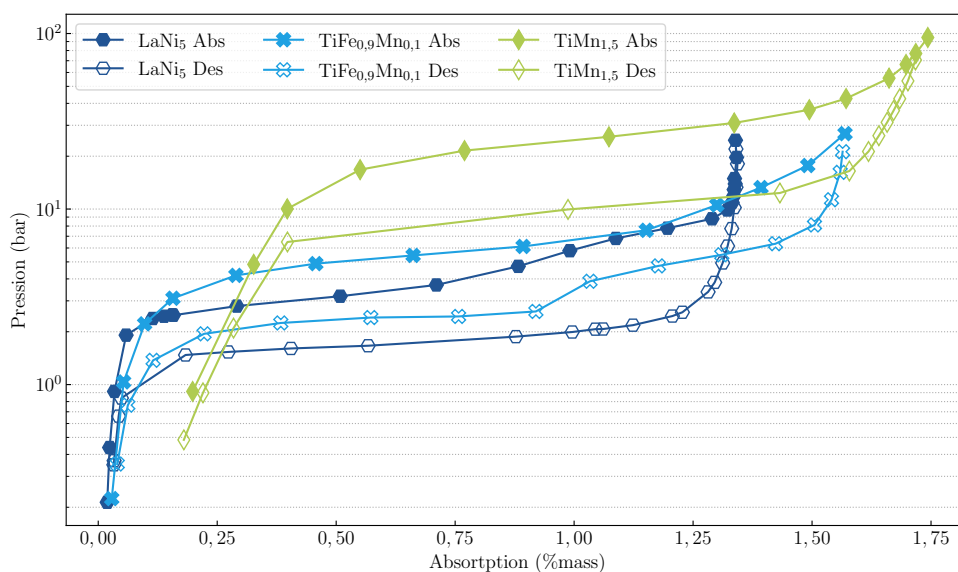


FIGURE II.1 – Courbes Pression — Composition — Température à 22 °C du  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et  $\text{TiMn}_{1,5}$

Le  $\text{TiMn}_{1,5}$  présente après traitement thermique un unique plateau d'absorption. Le milieu du plateau est à une pression de 27 bar, pression bien plus élevée que pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  ou le  $\text{LaNi}_5$  et un peu plus élevée que la pression d'absorption de 21 bar de la littérature. Il présente la plus importante capacité massique d'absorption à 1,72 %mH pour une pression de 94 bar. Son unique plateau de désorption est à 10 bar. La courbe P-C-T du  $\text{TiMn}_{1,5}$  ne débute pas et ne revient pas à un quantité d'hydrogène absorbée nulle. Une partie de l'hydrogène n'est pas récupérable à 22 °C et la capacité effective réversible de notre  $\text{TiMn}_{1,5}$  est de 1,5 %mH.

TABLE II.1 – Capacités d'absorption, pression maximale, pression d'absorption et pression de désorption du  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et  $\text{TiMn}_{1,5}$  à 22 °C

Matériau	$C_{max}$ (%mH)	$P_{max}$ (bar)	$P_{abs}$ (bar)	$P_{des}$ (bar)
$\text{LaNi}_5$	1,34	25	4	1
$\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$	1,57	27	7	2
$\text{TiMn}_{1,5}$	1,72	94	27	10

Le [tableau II.1](#) rassemble l'ensemble des informations obtenues des courbes P-C-T des matériaux étudiés. Ce tableau montre les caractéristiques proches du  $\text{LaNi}_5$  et du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  à 22 °C. Le plateau d'absorption du  $\text{TiMn}_{1,5}$  est plus élevé. Ces caractérisations permettent de choisir la gamme de pression utilisé dans le banc d'essai. Nous choisissons une pression de 30 bar comme pression nominale à maintenir pour l'observation de l'hydruration de ces matériaux. Comme la

pression dans le réacteur est supérieure aux pressions maximales du  $\text{LaNi}_5$  et du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , le changement de phase de ces matériaux doit être total, après un temps d'absorption suffisamment long. La pression de 30 bar permet quand même d'activer le  $\text{TiMn}_{1,5}$  mais est bien inférieure à la pression nécessaire pour que le  $\text{TiMn}_{1,5}$  ne soit saturé d'hydrogène et que le changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  ne soit complet pour ce matériau.

## II.2.2 Description du banc expérimental

Les matériaux choisis présentent des pressions d'absorption entre 4 bar pour le  $\text{LaNi}_5$  et 27 bar pour le  $\text{TiMn}_{1,5}$ . Cette plage nous permet de fixer la gamme de pression et de dimensionner le banc d'observation. La [figure II.2](#) montre une vue d'ensemble du banc et des systèmes de contrôle ainsi qu'une vue détaillée du système de positionnement du réacteur, du matériel d'éclairage et de la caméra.

Le banc est constitué de trois sous ensembles détaillés ensuite : le réacteur, le système d'alimentation en dihydrogène et de mesure des pressions, le système d'imagerie et d'éclairage.

### Le réacteur

La partie principale du banc est un réacteur cylindrique en acier inoxydable. La chambre de réaction d'un diamètre de 40 mm et profondeur de 23 mm est fermée par un hublot amovible d'un diamètre de 50,9 mm et d'épaisseur 9,5 mm bridé par six vis M3. L'étanchéité est assurée par un joint torique entre la chambre et le hublot. La [figure II.3a](#) montre la vue en coupe des différentes pièces de l'ensemble.

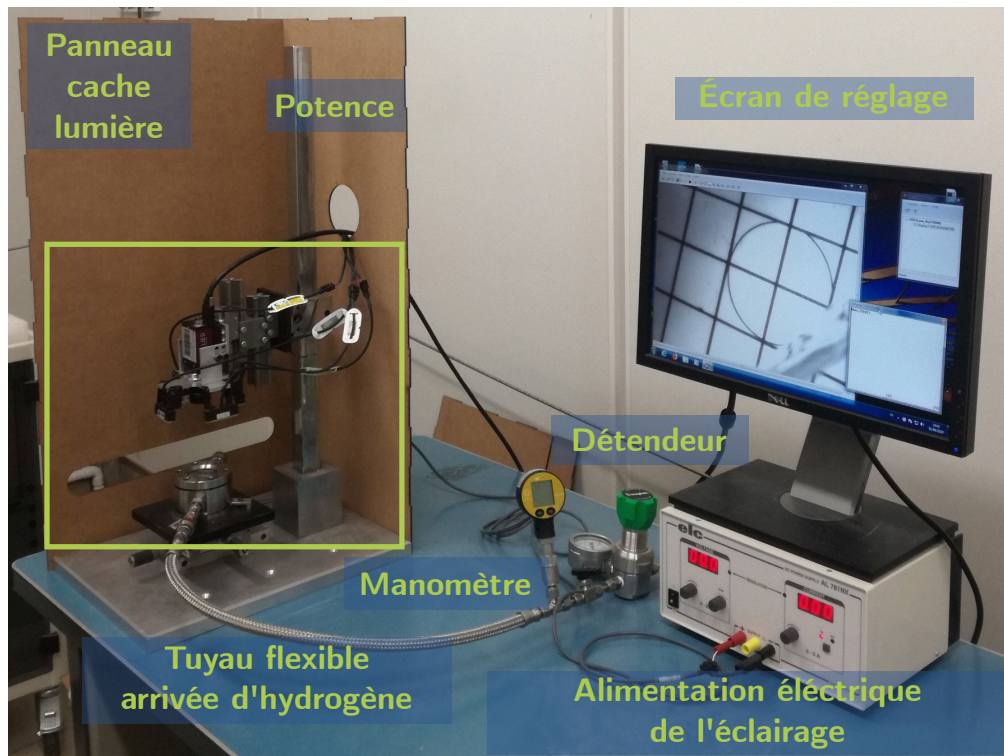
### Le système d'alimentation en dihydrogène et mesure des pressions

La ligne de gaz hydrogène est alimentée par des bouteilles de type I de pression maximale nominale de 200 bar. Un détendeur permet de régler la pression admise dans le réacteur. Une vanne installée entre le détendeur et le réacteur sécurise et isole le réacteur durant les essais d'absorption. Un tuyau flexible et un connecteur rapide Swagelok<sup>®</sup> assure l'arrivée du gaz jusqu'au réacteur. La pression dans le réacteur est mesurée pendant la mise en place et tout au long de l'essai par un manomètre numérique Keller Leo 2 Ei dont la plage de mesure varie entre 0 et 300 bar avec une résolution de 100 mbar. Tous ces éléments sont identifiés sur la [figure II.2](#).

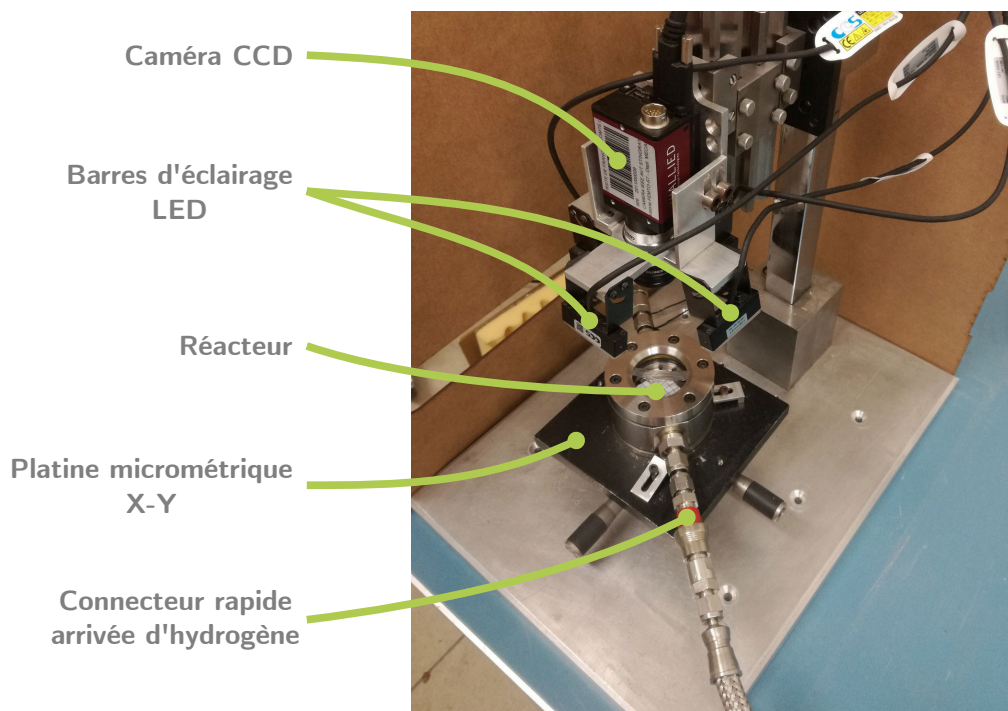
La vidange du réacteur se fait par une seconde ligne, connectée elle aussi au réacteur par un raccord rapide Swagelok<sup>®</sup>. Une vanne trois voies permet de garder l'enceinte étanche, de purger le réacteur vers l'atmosphère extérieure ou de connecter le réacteur à une pompe à vide.

Les deux connecteurs rapides permettent de déplacer le réacteur entre le banc d'observation et une boîte à gants pour la mise en place du matériau ou l'extraction des matériaux dans une atmosphère faible en oxygène limitant les risques d'oxydation.





(a) Vue générale du banc de visualisation et des différents systèmes de contrôle



(b) Détails du banc de visualisation sur l'ensemble camera, réacteur

FIGURE II.2 – Présentation générale du banc de visualisation de l'absorption d'hydrogène par des particules libres d'intermétalliques

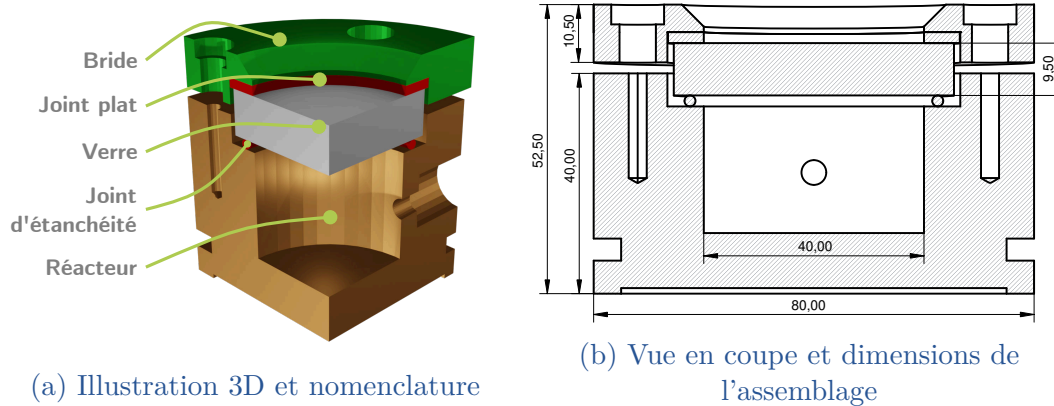


FIGURE II.3 – Réacteur du banc de visualisation

La pression du réacteur est suivie grâce au manomètre électronique. Elle n'est pas enregistrée en cours d'essai sur le poste d'acquisition. En effet, ce banc est prévu pour l'observation d'une faible quantité de matériau, quelques particules. La quantité d'hydrogène absorbée est dès lors faible et la chute de pression qui l'accompagne, dans ces conditions, n'est pas détectable sur notre banc. Par conception, nous ne pouvons pas détecter l'initiation du phénomène ni son avancement par la baisse de pression. Le suivi de la pression par le manomètre permet cependant de détecter les fuites importantes d'hydrogène.

Le montage est conçu pour maintenir une pression nominale de 30 bar et supporter une pression maximale de 50 bar. L'étanchéité et la pompe à vide garantissent, si nécessaire le maintien d'un vide primaire de  $10^{-2}$  Pa pendant plus de 24 h.

### Le système d'imagerie

L'acquisition des images se fait grâce à une caméra placée au-dessus du réacteur sur une potence portant également l'éclairage. La caméra utilisée est une caméra CCD Stingray d'Alliance Vision Technologie. Le capteur a une résolution de  $960 \times 1080$  px. Un objectif Fujimon HF 12.5 HA-1B et une bague d'allonge Cosmicar/Pentax x2 Extender sont montés sur la caméra et permettent l'observation d'une aire comprise entre  $100 \text{ mm}^2$  et  $1000 \text{ mm}^2$ , en fonction de la hauteur de la caméra sur la potence. La profondeur de champ est estimée à 5 mm. Le défi ici est de suivre par l'image des particules de tailles très variables, présentant souvent une grande brillance. Un soin particulier a été accordé à l'éclairage : quatre barres LED orientables sont placées tout autour de l'objectif ; leur alimentation modulable permet d'en ajuster la puissance. De plus, un fond blanc fait d'une pastille polymère ou de papier quadrillé est placé dans la chambre pour augmenter le contraste et servir de repère dimensionnel. Enfin le réacteur est monté sur une platine micrométrique deux axes (X, Y) afin de positionner les particules à observer dans la fenêtre d'observation.

Nous avons ainsi conçu un banc qui permet la visualisation de l'hydruration. Il reproduit des conditions proches de celles rencontrées dans les réservoirs de stockage d'hydrogène en phase solide, notamment en termes de pression. Grâce au volume disponible dans le réacteur, il est possible d'observer un lit de poudre, un massif ou des particules isolées. Dans le cadre de cette étude, nous resterons sur la dernière possibilité afin d'observer des particules libres de contraintes autrement dit sans contact réciproque, séparées et simplement posées.

### II.2.3 Protocole expérimental et acquisition des données

Cette partie présente le protocole utilisé pour observer la première absorption d'hydrogène par des particules libres millimétriques de trois composés intermétalliques. Nous détaillons les différentes étapes successives : l'insertion de l'échantillon dans le réacteur, la mise en place du réacteur et le réglage du système d'imagerie, les détails pour l'acquisition des images, l'exposition du matériau au dihydrogène et le traitement des images acquises.

#### II.2.3.a Mise en place du matériau

Le point clef de cette étape est d'éviter au maximum l'oxydation des alliages qui entraîne une détérioration voire suppression de toute capacité de stockage de dihydrogène [Reilly74]. Les sachets sous vides contenant les échantillons de poudre sont stockés dans une boîte à gants en surpression d'azote. Pour limiter les risques de contamination, toutes les manipulations des échantillons sont effectuées dans cette boîte à gants.

Une pastille blanche d'un diamètre  $d = 30$  mm en polymère, ou une feuille de papier quadrillée est déposée sur le fond de la chambre du réacteur afin de servir de repère visuel. Quelques particules millimétriques de matériaux sont prélevées et sont mises en place dans le réacteur. Ce réacteur est alors fermé par le hublot et scellé par le serrage progressif de la couronne supérieure à l'aide des six vis. Le réacteur clos est sorti de la boîte à gants, la cavité contient alors une atmosphère d'azote en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique, isolé de l'extérieur par les raccords rapides.

#### II.2.3.b Mise en place du réacteur et réglages du système d'imagerie

Le réacteur est bridé sur la table micrométrique placée sous la potence. L'étanchéité du réacteur est vérifiée ; la pompe à vide est mise en marche pendant 30 sec pour atteindre un vide de  $10^2$  Pa dans le réacteur puis les vannes sont fermées. Le temps des réglages nous vérifions que la pression dans la chambre du réacteur ne remonte pas, dans le cas contraire l'étanchéité n'est pas assurée et le hublot doit être resserré.

### Réglage du cadre et mise au point

En fonction du nombre de particules, de leurs positions et de leurs tailles, la table micrométrique et la potence permettent de positionner les particules dans le champ d'une part en déplaçant le réacteur en X et Y et de resserrer le champ au maximum d'autre part en montant ou descendant la caméra sur la potence. Ainsi les particules sont placées au mieux au centre du cadre, avec la caméra le plus proche possible afin de garder la meilleure définition des particules. La profondeur de champ disponible de quelques millimètres permet de garder net le dessus des particules et le fond du réacteur.

### Réglage de l'éclairage et du contraste

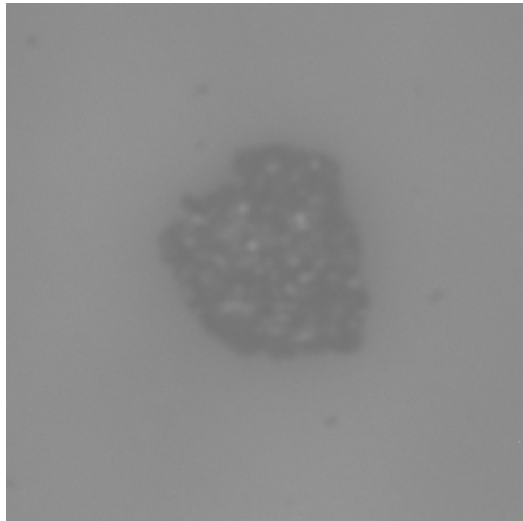
Une image exploitable par la suite est une image où le fond du réacteur et le contour de la particule ont un fort contraste. Le réglage recherché est celui qui maximise ce contraste entre les particules et le fond. Un outil pratique et adapté pour faire ces réglages est l'histogramme de l'image. La [figure II.4](#) présente ainsi deux histogrammes pendant les réglages de l'éclairage. Cet histogramme est d'autant plus important qu'il est utilisé pour la détection des contours des particules détaillée plus loin [section II.2.3.e page 84](#).

L'histogramme est une représentation graphique de la répartition des niveaux de gris des pixels de l'image. L'axe des abscisses varie ainsi de 0, le pixel est noir, à 255, le pixel est blanc. L'axe des ordonnées correspond au nombre de pixels avec cette valeur. Dans notre cas un histogramme correct pour le traitement des images est un histogramme avec deux populations distinctes et sans saturation aux bornes. Un pic à 255 représente un grand nombre de pixels blancs, généralement dus aux reflets, sur le hublot, sur les particules ou sur le réacteur, exacerbé par un éclairage trop fort. Il ne faut pas non plus de pic au niveau du 0 indiquant un déficit important d'éclairage et une partie de l'image entièrement noire. Les deux populations distinctes représentent pour la population proche de 255 le fond blanc du réacteur, la seconde plus sombre et proche de 0 représente les particules. Plus les populations sont éloignées, plus le contraste est élevé facilitant le traitement des images. La totalité du banc d'essai est isolé des variations lumineuses de l'environnement à l'aide d'un carter opaque dédié.

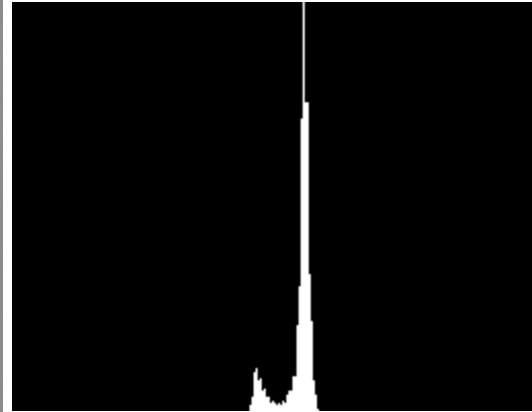
#### II.2.3.c Acquisition des données

La fréquence d'acquisition des images est choisie en fonction de la cinétique d'absorption attendue des hydrures. La fréquence d'acquisition est fixée entre 1 image/min et 2 image/min. Cette plage de fréquence permet des essais sous pression durant plusieurs jours avec une quantité de données stockées raisonnable tout en gardant un pas de temps faible d'une image sur l'autre. Chaque image a une taille de  $960 \times 1080$  px et est stockée sur un disque dur au format BMP.

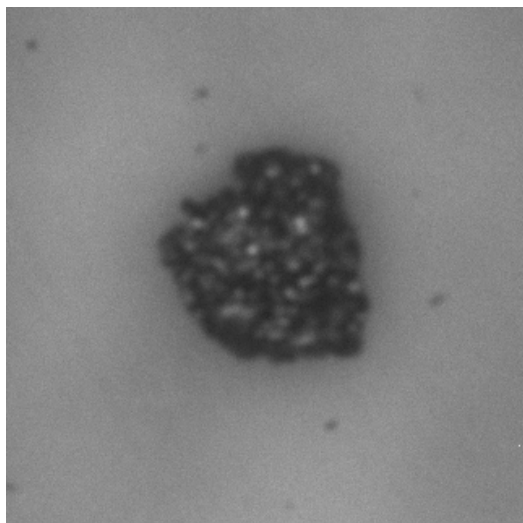
Pendant ces premières étapes du protocole, la pression est régulièrement vérifiée. Si le vide est maintenu dans le réacteur, l'étanchéité est vérifiée. Dans le cas contraire, le serrage du hublot est répété, ainsi qu'une nouvelle mise sous vide.



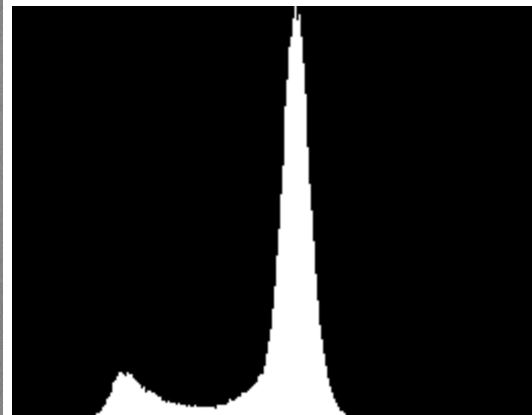
(a) Image prise après cadrage sur les particules et avec un mauvais réglage de la lumière



(b) Histogramme avant le réglage de la lumière



(c) Image prise après cadrage sur les particules et après le réglage de la lumière



(d) Histogramme après le réglage de la lumière

FIGURE II.4 – Comparaison de deux réglages possibles de la lumière, images captées et histogrammes associés



### II.2.3.d Exposition au dihydrogène

L'exposition au dihydrogène se fait de façon progressive et cyclique. À l'aide du détendeur, la pression dans le réacteur est augmentée depuis l'état vide jusqu'à la pression d'essai de 30 bar progressivement par paliers de 5 bar toutes les 30 s. Une fois la pression atteinte, la vanne d'entrée est fermée. Le réacteur reste fermé pendant toute la durée de l'observation. Nous savons, en particulier pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , que l'activation est facilitée par plusieurs cycles de contact avec l'hydrogène et de mise au vide [section I.2.3.c page 41](#). Aussi, si le matériau ne réagit pas lors de la première mise sous pression après quelques jours d'observations, le réacteur est vidé, maintenu sous vide entre 2 et 8 h, avant de recommencer la mise sous pression progressive à 30 bar et le maintien sous pression. Ces cycles sont alors répétés tant que le matériau ne réagit pas à l'hydrogène.

### II.2.3.e Traitement des images

Les images sont acquises sur une période de quelques heures à plusieurs semaines. Pour traiter les milliers d'images acquises lors des phases d'absorption et désorption de l'hydrogène, plusieurs processus sont mis en place, détaillés dans cette partie. Toutes les images sont traitées à l'aide du logiciel ImageMagick [[The ImageMagick21](#)].

Les images sont des matrices de taille la résolution de la caméra. Pour la description des traitements un pixel sera représenté par ses coordonnées dans l'image  $(x, y)$ . Les images sont représentées par les lettres  $f$  et  $g$  respectivement pour les images avant application du traitement et l'image résultante de l'application du traitement. Ces images sont indexées par leur position dans la séquence initiale,  $t_0$  représentant la première image, prise à l'instant initiale et  $t$  un instant quelconque dans la séquence.

#### Détection des différences entre l'image courante et l'image initiale

La première idée est de comparer l'image d'un instant donné  $f_t$  avec l'image initiale de la séquence  $f_{t_0}$ . Cette comparaison permet de détecter rapidement un avancement de la réaction. L'opération la plus simple est de faire la différence pixel par pixel. Ainsi l'image de comparaison est construite comme :

$$g_t^{init} = |f_t - f_{t_0}| \quad (\text{II.1})$$

Avec l'équation (II.1) deux pixels avec la même valeur sur les deux images rendront un pixel noir sur l'image de différence et deux pixels différents rendront un pixel gris, blanc dans le cas où un pixel est à 0 sur une image et à 255 sur l'autre. Les zones claires de l'image de différence sont ainsi les zones où un changement a eu lieu.

La différence lors de mouvements est rarement un passage du noir au blanc ou vice-versa. Un moyen de faire ressortir les différences est de changer d'échelle par application d'une transformation affine de la valeur des pixels de l'image de différence. De cette façon, le pixel ayant la valeur la plus élevée de l'image devient blanc avec un niveau  $b$ , et le pixel avec la valeur minimale devient noir avec un niveau  $n$ . L'opérateur de normalisation, noté  $\tilde{\cdot}$ , d'une image  $f$ , dans le cas général, s'écrit comme :

$$\tilde{f} = \frac{(b - n) f + n \max(f) - b \min(f)}{\max(f) - \min(f)} \quad (\text{II.2})$$

Appliqué à une différence d'image, les plus grandes différences sont exacerbées. Nous pouvons donc détecter plus facilement les changements liés à l'absorption d'hydrogène par nos particules.

#### Détection des différences entre deux images successives

Un second traitement permet de comparer, cette fois, une image avec l'image qui la précède dans la série. Ainsi l'image de comparaison instantanée est définie comme :

$$g_t^{inst} = |f_t - f_{t-1}| \quad (\text{II.3})$$

Cette image de comparaison instantanée a les mêmes caractéristiques que l'image de différence entre l'image en cours et l'image initiale de la séquence. Les différences instantanées sont mises en exergue si besoin en appliquant l'opérateur de normalisation (équation (II.2)).

#### Binarisation des images

Nous ajoutons un dernier outil au traitement automatique des images : la détection des contours. L'un des objectifs de ce banc est l'observation et la mesure de la prise de volume de particules d'intermétalliques libres et isolées. Ce changement de volume peut être approché par la mesure du déplacement du bord des particules lors de l'absorption. Comme les particules sont isolées, la mesure de ce déplacement revient à détecter et mesurer le changement des contours des particules. Un contour sur une image se caractérise par un changement brusque de niveau de gris entre deux pixels voisins. C'est la raison pour laquelle une attention particulière est portée aux réglages de l'éclairage.

La première étape consiste à appliquer un seuillage (ou threshold) sur l'image. Le seuillage renvoie une image binaire en séparant le fond de l'avant-plan ; au lieu d'avoir 256 niveaux de gris, deux niveaux sont gardés 0, le pixel est noir et 1, le pixel est blanc en fonction d'une valeur de seuil choisie.

$$g_T(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{si } f(x, y) \geq T \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

Le seuil  $T$  sert à séparer notre image en deux zones. Vu la quantité d'images à traiter, le seuil est choisi automatiquement. Plusieurs méthodes existent pour rendre binaire automatiquement des images [Gonzales-Barron06]. La méthode choisie ici est une méthode itérative présentée initialement par RIDLER et CALVARD [Ridler78]. Nous avons choisi les conditions d'acquisition pour avoir un histogramme de niveau de gris à deux cloches représentant deux zones intéressantes, le premier plan contenant les particules foncées et l'arrière-plan plutôt blanc, pour faciliter l'application de l'algorithme de binarisation. La méthode est itérative, et la figure II.5 montre graphiquement les différentes étapes.

Soit  $f$  une image de dimension  $960 \times 1080$  px présentant 255 niveaux de gris. Les pixels sont désignés par leurs coordonnées  $(x, y)$  dans l'image. L'objectif est d'obtenir une image  $t$  binaire avec une valeur, 0, pour l'arrière-plan et une valeur, 1, pour l'avant-plan.

### Initialisation

Un premier seuil  $T_0$  est choisi comme la moyenne des valeurs extrêmes contenues dans l'image  $f$

$$T_0 = \frac{\min(f) + \max(f)}{2} \quad (\text{II.5})$$

Nous notons  $T_n$  le seuil après  $n$  itérations.

### Création d'un masque

Le seuillage  $T_n$  est appliqué à l'image  $f$  pour obtenir un masque  $m_n$ . Les valeurs des pixels de  $m_n$  sont 0 pour les pixels en dessous de  $T_n$ , les pixels de premier plan correspondant aux particules, notés ensuite  $px_{prPlan}$  et 1 pour les pixels d'arrière-plan notés  $px_{arPlan}$ .

Ici et pour la suite, il faut introduire le calcul de la valeur moyenne de l'image comme :

$$\mu(f) = \frac{\sum_{px} f(px)}{N_{px}} \quad (\text{II.6})$$

Le calcul de la moyenne du masque donne une information intéressante : en simplifiant la somme en retirant tous les pixels de valeur nulle, nous obtenons :

$$\mu(m) = \frac{\sum_{px} m(x)}{N_{px}} = \frac{n_{px_{arPlan}}}{N_{px}} \quad (\text{II.7})$$

Cette grandeur moyenne donne un nombre entre 0 et 1, qui est le pourcentage d'arrière-plan et cette grandeur permet de s'affranchir du compte des pixels blancs dans une prochaine étape.



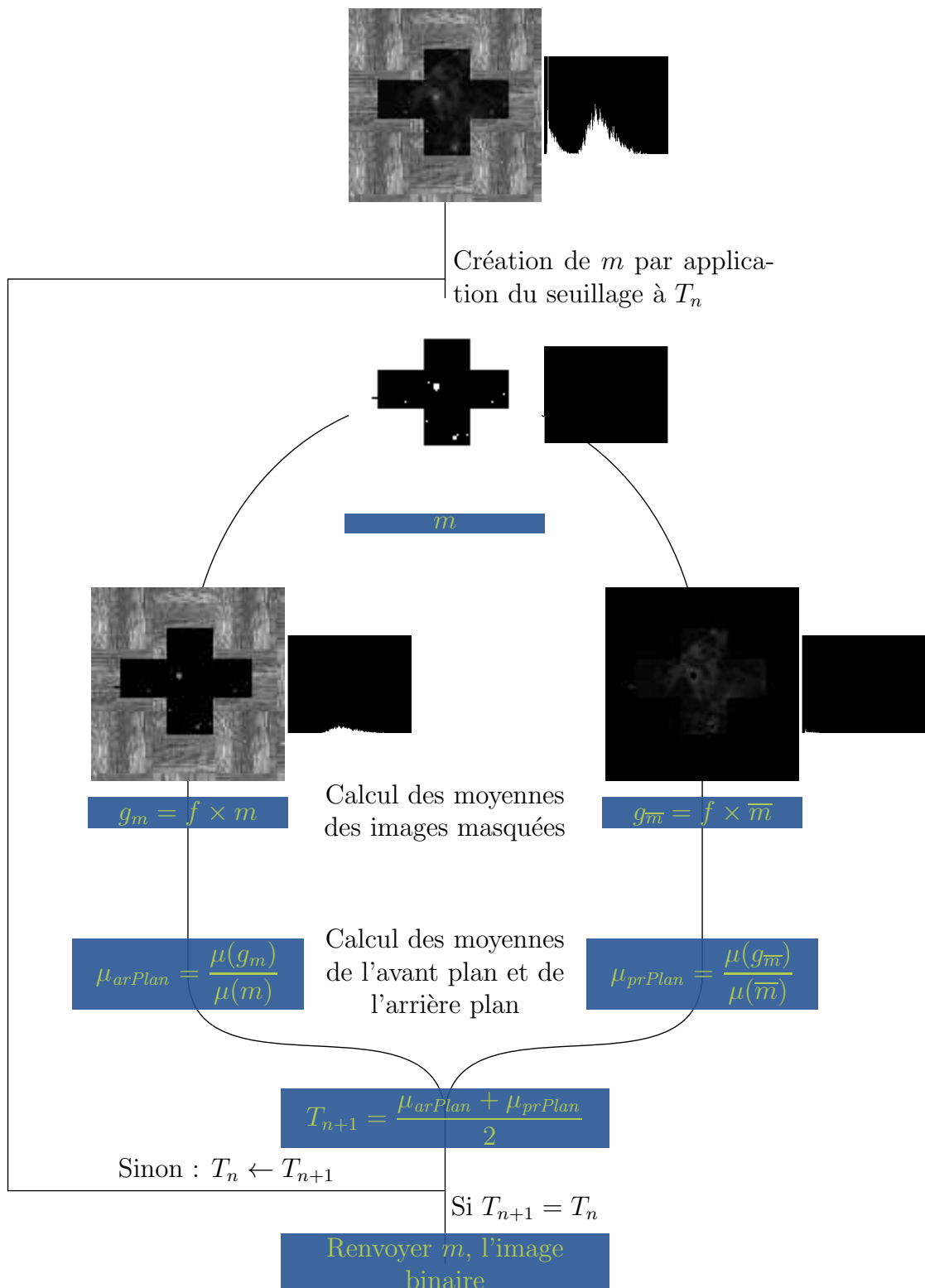


FIGURE II.5 – Recherche du seuil optimal de binarisation par une méthode de détection itérative

### Séparation des zones d'intérêts

Le masque  $m_n$  précédemment calculé permet la séparation de nos deux zones d'intérêts. La multiplication pixel à pixel du masque et l'image initiale conduit à filtrer tous les pixels de premier plan, rendant leur valeur nulle si le pixel du masque est nulle et conservant la valeur des pixels d'arrière-plan de l'image. L'image filtrée du premier plan est obtenue par le produit pixel à pixel du négatif du masque,  $\overline{m_n}$  et de l'image initiale. Nous obtenons deux images  $g_{m_n}$  et  $g_{\overline{m_n}}$  intermédiaires qui ne contiennent chacune que les pixels d'intérêts respectivement de l'arrière-plan et du premier plan.

$$\begin{cases} g_{m_n} = f \times m_n & \text{Pixels d'arrière plan} \\ g_{\overline{m_n}} = f \times \overline{m_n} & \text{Pixels d'avant plan} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Rappelons que l'objectif est de trouver un seuil pour lequel les deux populations, avant-plan et arrière-plan soit le mieux séparées. Ce seuil est choisi tel que la moyenne des deux populations soit le plus éloigné du seuil. Calculons la moyenne sur chacune des images intermédiaires. Nous obtenons :

$$\begin{cases} \mu(g_{m_n}) = \frac{\sum_{px_{arPlan}} g_{m_n}}{N_{px}} \\ \mu(g_{\overline{m_n}}) = \frac{\sum_{px_{prPlan}} g_{\overline{m_n}}}{N_{px}} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

Ici, les valeurs moyennes sont quasiment celles des deux populations. Comme la multiplication par le masque ne garde que les valeurs des pixels d'intérêts, la somme au numérateur est bien la somme des valeurs d'intérêts. Cependant le dénominateur contient tous les pixels de l'image.

### Correction des valeurs moyennes

Le rapport de II.9 par II.7 permet de corriger les moyennes brutes.

$$\begin{cases} \frac{\mu(g_{m_n})}{\mu(m_n)} = \frac{\sum_{px_{arPlan}} g_{m_n}}{n_{px_{arPlan}}} \\ \frac{\mu(g_{\overline{m_n}})}{\mu(\overline{m_n})} = \frac{\sum_{px_{prPlan}} g_{\overline{m_n}}}{n_{px_{prPlan}}} \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

L'équation (II.10) donne bien la valeur moyenne des pixels de chaque population.

### Choix du nouveau seuil, arrêt de l'algorithme

Comme les deux centres de population doivent être séparés au maximum, le nouveau seuil est calculé comme la moyenne des deux centres.

$$T_{n+1} = \frac{\mu_{arPlan} + \mu_{prPlan}}{2} \quad (\text{II.11})$$

Cette nouvelle valeur de seuil est comparée à l'ancienne. Si  $T_{n+1} = T_n$  alors l'algorithme s'arrête, le seuil ne peut pas être amélioré. Sinon  $T_n \leftarrow T_{n+1}$ , un nouveau masque est défini et la boucle recommence jusqu'à la stabilisation du seuil.

L'algorithme présenté est une variante matricielle de la méthode de RIDLER et CALVARD, qui traite les images directement comme une matrice [Ridler78]. Elle est implémentée par Fred Weinhaus en utilisant ImageMagick. La méthode itérative peut être appliquée sur l'histogramme des niveaux de gris de l'image. L'auteur indique de meilleures performances pour la version matricielle sur des images de petites tailles. La transition se fait pour des images de côtés 1000 à 2000 px. Nos images étant de dimension  $960 \times 1080$  px l'algorithme matriciel est le plus adapté.

La méthode Otsu est une autre méthode très utilisée pour la binarisation d'images. La méthode Otsu présentée dans « A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms » utilise l'histogramme des niveaux de gris pour séparer l'image en deux groupes. La méthode compare, pour chaque seuil possible à partir de l'histogramme, la séparabilité des deux classes [Otsu79]. Le seuil choisi est celui qui maximise cette séparabilité.

Dans notre cas de séparation en deux classes sur des images qui présentent deux pics dans leurs histogrammes, la méthode Otsu et la méthode itérative sont équivalentes [Gonzales-Barron06]. Le choix de la méthode itérative permet d'éviter le calcul des 256 seuils possibles et d'obtenir le seuil en moins de 10 itérations.

### Recherche des contours

Les images sont rendues binaires par la méthode décrite précédemment. Les pixels blancs sont les pixels du fond du réacteur, les pixels noirs représentent les particules. Cette étape préliminaire simplifie la détection des contours présents dans l'image. La recherche des contours doit nous permettre de visualiser le déplacement de la périphérie des particules libres de toutes contraintes et remonter à la différence de volume entre l'état initial et l'état hydruré de notre matériau.

Afin de détecter les contours, il faut retrouver des informations sur les pixels et leur voisinage. La définition du voisinage passe par la définition d'un noyau. Le noyau est défini par un pixel origine et un ensemble de valeurs aux pixels appartenant au voisinage du pixel origine. Dans notre application, le noyau utilisé est le noyau *Diamond* du programme ImageMagick. Il est composé de 5 px blancs, disposés en croix. Il est représenté dans la figure II.6, le pixel origine est le pixel central cerclé. La détection des contours se fait en trois étapes, que la figure II.6 illustre :

**Dilatation des parties blanches** La dilatation des parties blanches est une opération du noyau sur l'image. Soit  $b$  l'image binaire initiale, l'opération de dilatation consiste à placer, sur chaque pixel de  $b$  l'origine du noyau  $k$ . Si l'origine du noyau est un pixel blanc, alors l'ensemble des pixels du noyau de

l'image dilatée sera blanc. Si l'origine est un pixel noir, les pixels du voisinage restent inchangés. Cette opération tend donc à agrandir les zones blanches de l'image binaire, expliquant le nom de dilatation.

**Érosion des parties blanches** L'érosion des parties blanches est équivalente à la dilatation des parties noires de l'image  $b$ . Ainsi pour chaque pixel noir de  $b$ , sur l'image érodée, les pixels du noyau deviennent noirs. Si le pixel de l'origine est blanc, alors rien ne se passe. L'extension des parties noires se fait au détriment des parties blanches qui s'érodent.

**Détection des contours par différence des images** Le contour entre les deux zones est déterminé par la différence entre l'image des parties blanches dilatées et l'image des parties blanches érodées. En effet, les différences ont lieu pour les pixels dilatés par la première opération et érodés par la seconde. Comme ces opérations agissent sur la frontière des zones noires ou blanches, la différence laisse apparaître les contours.

## II.2.4 Validation du protocole expérimental

Nous avons présenté précédemment la conception d'un banc d'observation de l'hydruration de particules d'intermétalliques et les outils de traitement d'image associés. Dans cette partie nous présentons un essai de validation du protocole expérimental et du banc. Cet essai préliminaire sur des particules de  $\text{LaNi}_5$  valide les capacités du banc à garder la pression nominale de 30 bar d'hydrogène pendant plusieurs jours ainsi que le protocole d'acquisition et le traitement des images, avant la comparaison de nos matériaux d'étude. Le  $\text{LaNi}_5$  est choisi pour la validation car, il présente une cinétique d'absorption rapide, s'active facilement et a une pression d'absorption  $P_{abs} = 4$  bar bien en dessous de la pression nominale dans le réacteur du banc d'observation.

L'essai de validation est illustré par la [figure II.7](#), où la partie gauche montre les images brutes obtenues à différents instants de l'expérience et la partie de droite montre les différents traitements introduits à la [section II.2.3.e](#).

### II.2.4.a Validation du protocole

Le premier couple d'images [figure II.7a](#) et [figure II.7b](#) montre respectivement l'image brute initiale et le résultat de la recherche de contours. Nous pouvons voir que la recherche de contours fonctionne bien à condition que les particules soient bien séparées les unes des autres. La séparation des particules doit être de quelques pixels, avec un contraste élevé pour que l'algorithme sépare bien les deux particules. Les reflets importants du fond du réservoir ajoute du bruit à l'image, mais il est toujours possible dans ce cas de rogner les images pour isoler la partie intéressante.

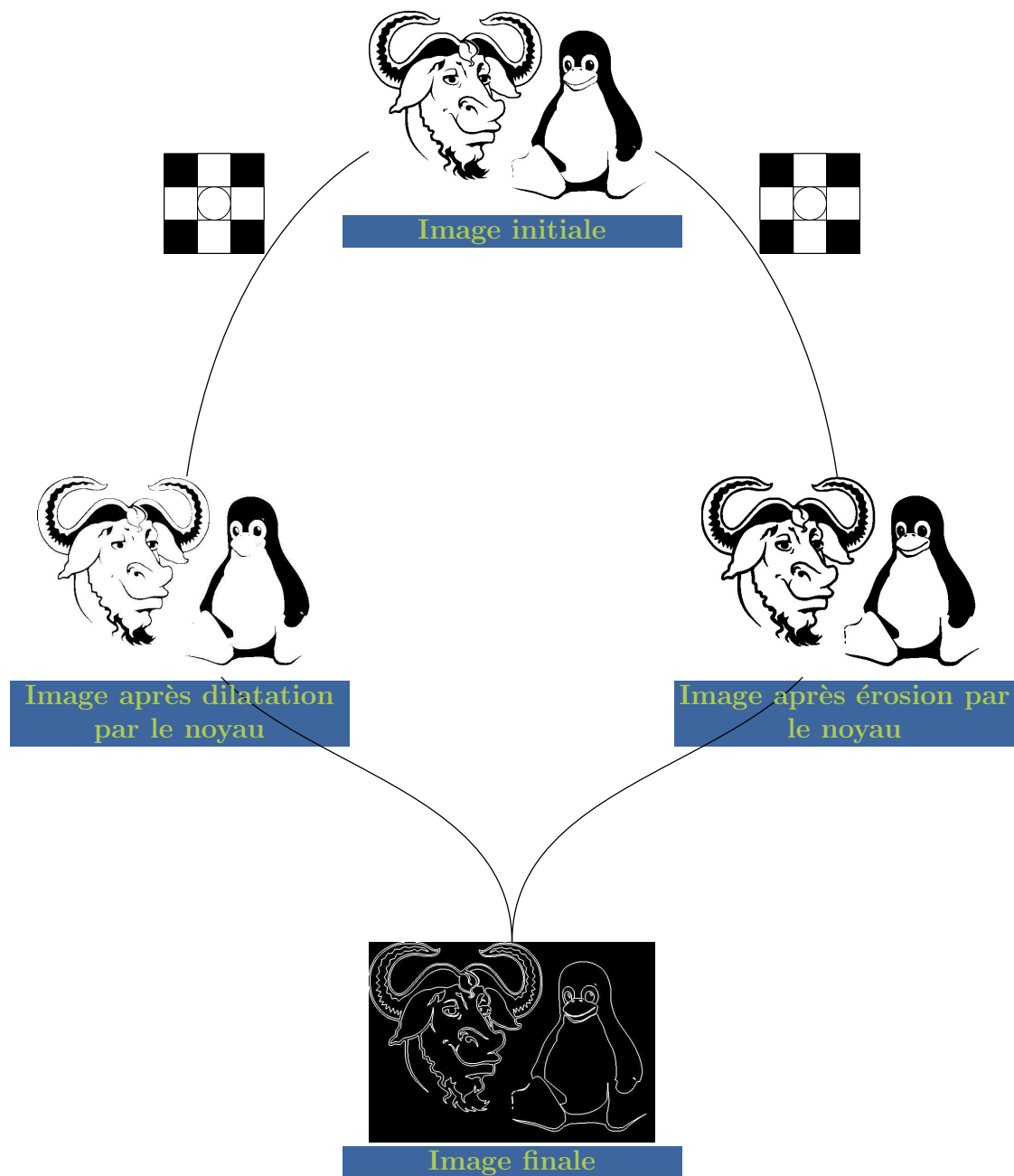
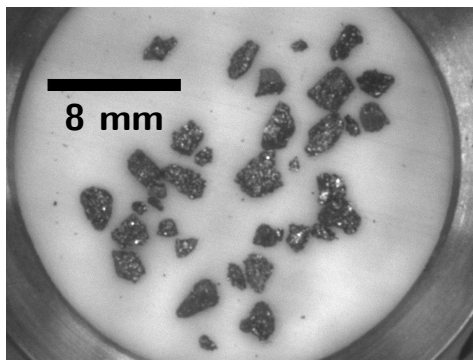
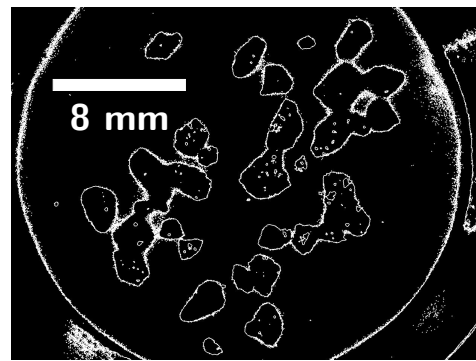


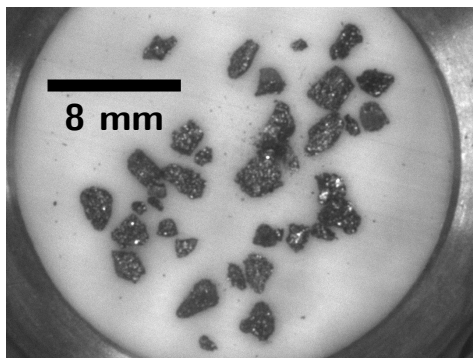
FIGURE II.6 – Détection des contours par la différences des parties érodées et dilatée par le noyau



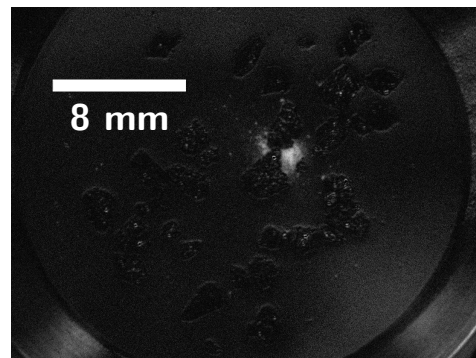
(a) Particules dans leur état initial



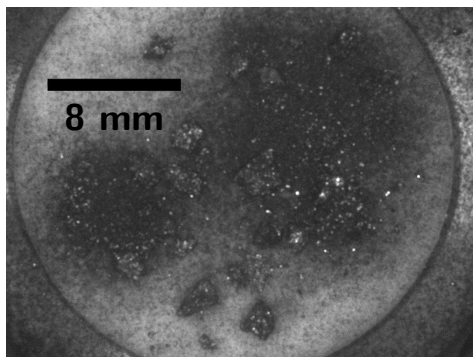
(b) Détection du contour des particules à l'état initial



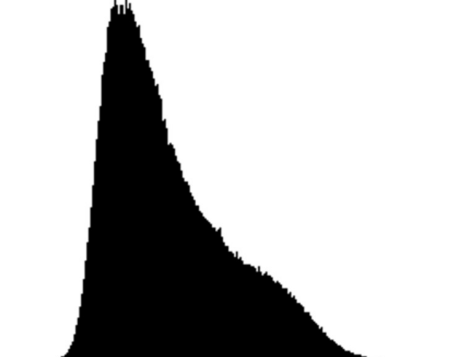
(c) Début de la décrépitation après 37,5 h



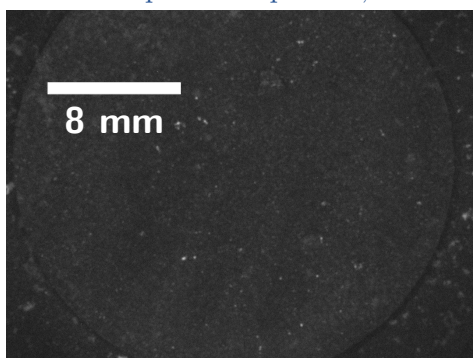
(d) Différence entre l'image du début de décrépitation et l'image initiale



(e) Particules dans un état avancé de décrépitation après 57,3 h



(f) Histogramme de l'image de l'état avancé de décrépitation



(g) Poudre de  $\text{LaNi}_5$  après 180 h

FIGURE II.7 – Illustration de l'essai de validation avec des particules millimétriques de  $\text{LaNi}_5$

Le second couple d'images [figure II.7c](#) et [figure II.7d](#) montre l'image brute après 37,5 h et l'image des différences avec l'image initiale normalisée. Nous observons sur l'image des différences une tache blanche au centre de l'image. Cette tache signifie que des pixels ont changé de niveau, des différences sont apparues, la décrépitation a débutée. Ces images prouvent la capacité du traitement à mettre en exergue les différences.

Le troisième couple d'image, [figure II.7e](#) et [figure II.7f](#) montre respectivement l'image brute du réacteur après 57,3 h et l'histogramme associé. L'histogramme présente un unique pic, l'image est bien moins contrastée que précédemment, l'algorithme de détection des contours est mis en défaut.

La durée totale de l'essai est de 180 h. La pression suivie régulièrement passe de 30 bar à 29,8 bar. Vu la quantité de matériau et le volume du réacteur, cette diminution de pression est plutôt associée à des fuites. Cette baisse de pression est faible, le réacteur est suffisamment étanche pour mener des essais longs.

#### II.2.4.b Première observation du $\text{LaNi}_5$

Pour ce premier essai nous avons mis en place une trentaine de particules de tailles comprises entre 1 et 2 mm ([II.7a](#)).

Le premier changement visible s'observe au bout de 36 h d'exposition à 30 bar d'hydrogène. Avant cet instant, soit la réaction d'absorption n'a pas débuté, soit les particules ont absorbé de l'hydrogène et ont accommodé le changement de phase sans changement de volume global homogène visible ni décrépitation. Ce temps avant les premiers mouvements est bien plus long que les temps d'activations mesurés dans un appareil Sievert.

Après 37,5 h les taches visibles sur la [figure II.7d](#) mettent en avant l'apparition de petites particules noires de quelques pixels, soit quelques  $\mu\text{m}$  de  $\text{LaNi}_5$ . Ce premier phénomène visible est le premier signe de la décrépitation de particules de  $\text{LaNi}_5$ . Nous reviendrons plus en détails sur ce phénomène avec un essai d'observation sur un nombre plus faible de particules mieux séparées ([section II.3.1](#)).

Après 57,3 h, la majorité des particules a décrépit. Quelques-unes sont encore discernables. La décrépitation de ces particules est échelonnée dans le temps. L'avancement de la réaction prouve sur le  $\text{LaNi}_5$  que la pression dans le réacteur est suffisante pour les observations.

Enfin, après 180 h en présence de dihydrogène, l'ensemble des particules initiales a décrépit et la poudre recouvre uniformément le fond du réacteur.

#### II.2.4.c Bilan de la validation du protocole

La validation sur des particules de  $\text{LaNi}_5$  nous a permis de confirmer que :

- la détection des contours mise en place permet de retrouver le bord de particules bien séparés,



- l'image des différences entre l'état initial et l'état courant permet de détecter le début de la réaction par la mise en avant de petites différences,
- le réacteur est suffisamment étanche pour mener les visualisations sur de longues périodes.
- les outils de traitement sont suffisamment rapides pour traiter la séquence de 10 846 images en quelques heures, rendant possible le traitement de parties d'images seulement.

La visualisation de  $\text{LaNi}_5$  nous apporte déjà des informations sur le comportement du matériau :

- le matériau s'active après une durée d'exposition au dihydrogène bien plus grande que lors d'essais dans l'appareil Sievert,
- les particules ne décrépitent pas de façon simultanée mais plutôt les unes après les autres,
- le  $\text{LaNi}_5$  réagit facilement sous 30 bar.

Cet essai sur le  $\text{LaNi}_5$  valide les capacités techniques du banc d'essai pour visualiser des particules libres de composés intermétalliques absorbant l'hydrogène. Nous l'utilisons donc pour des observations comparatives du  $\text{LaNi}_5$ , avec un nombre plus faible de particules, du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et du  $\text{TiMn}_{1,5}$ .

## II.3 OBSERVATION DE L'HYDRURATION DE TROIS COMPOSÉS MÉTALLIQUES

Cette section présente les résultats obtenus sur les trois matériaux étudiés : le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ . Ces trois matériaux ont été choisis pour leurs caractéristiques d'absorption d'hydrogène comparables (voir [section II.2.1.b page 71](#)). Ce choix permet également la comparaison entre un matériau déjà bien connu et reconnu, le  $\text{LaNi}_5$ , par rapport à des matériaux prometteurs car sans terre rare et plus facilement disponibles. De plus, comme le montre les courbes P-C-T [figure II.1 page 72](#), les pressions d'absorption  $P_{abs}$  varient de 4 bar à 30 bar. La pression nominale de 30 bar permet l'observation de ces matériaux avec le changement de phase complet du  $\text{LaNi}_5$  et du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et la transformation partielle du  $\text{TiMn}_{1,5}$ .

Chacun des matériaux est soumis au protocole expérimental et au traitement des images détaillés dans la partie précédente ([section II.2 page 69](#)). Nous rappellerons l'origine de l'échantillon, le comportement attendu à partir des courbes P-C-T et des cinétiques connues, le cycle de chargement effectué avant de décrire l'avancement de la réaction pour chacun des matériaux en commençant par le  $\text{LaNi}_5$ , suivi du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  avant de terminer par le  $\text{TiMn}_{1,5}$ .



### II.3.1 Observation du $\text{LaNi}_5$

#### Échantillon

Trois particules millimétriques de  $\text{LaNi}_5$  ont été prélevées sous atmosphère inerte, et ont été placées dans le réacteur. La [figure II.10a](#) montre ces trois particules dans leur état initial, dans le réacteur clos, après réglage du système optique.

#### Comportement attendu

Le  $\text{LaNi}_5$  s'active facilement (voir [section I.2.3.b page 35](#)) sans traitement préalable spécifique. Lors des essais Sievert, ce matériau s'active en quelques minutes.

L'essai mené pour la validation du protocole a démontré la possibilité d'activer et d'observer la décrépitation de  $\text{LaNi}_5$  dans le banc. Afin de garantir un traitement des images le plus longtemps possible, seules trois particules sont mises en place dans le réacteur, bien séparées les unes des autres.

L'essai de validation a révélé également que toutes les particules ne décrépitent pas simultanément et surtout après un délai d'exposition bien plus long et sur des durées bien plus importantes, quelques dizaines d'heures, comparé aux activations dans le réacteur de l'équipement Sievert de quelques minutes.

#### Sollicitation appliquée

L'échantillon est soumis à un unique pallier de 30 bar de dihydrogène dans le réacteur. Cette pression est maintenue jusqu'à ce que toutes les particules de  $\text{LaNi}_5$  aient décrépité. La [figure II.8](#) montre la pression d'hydrogène en fonction du temps ainsi que les principaux événements principaux se produisant pendant l'essai.

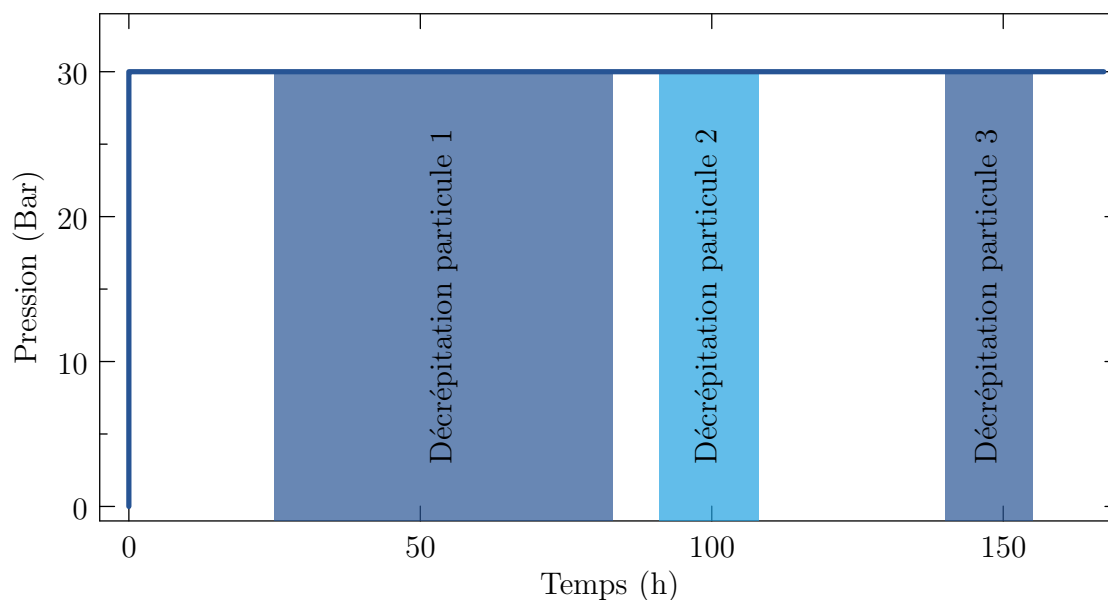
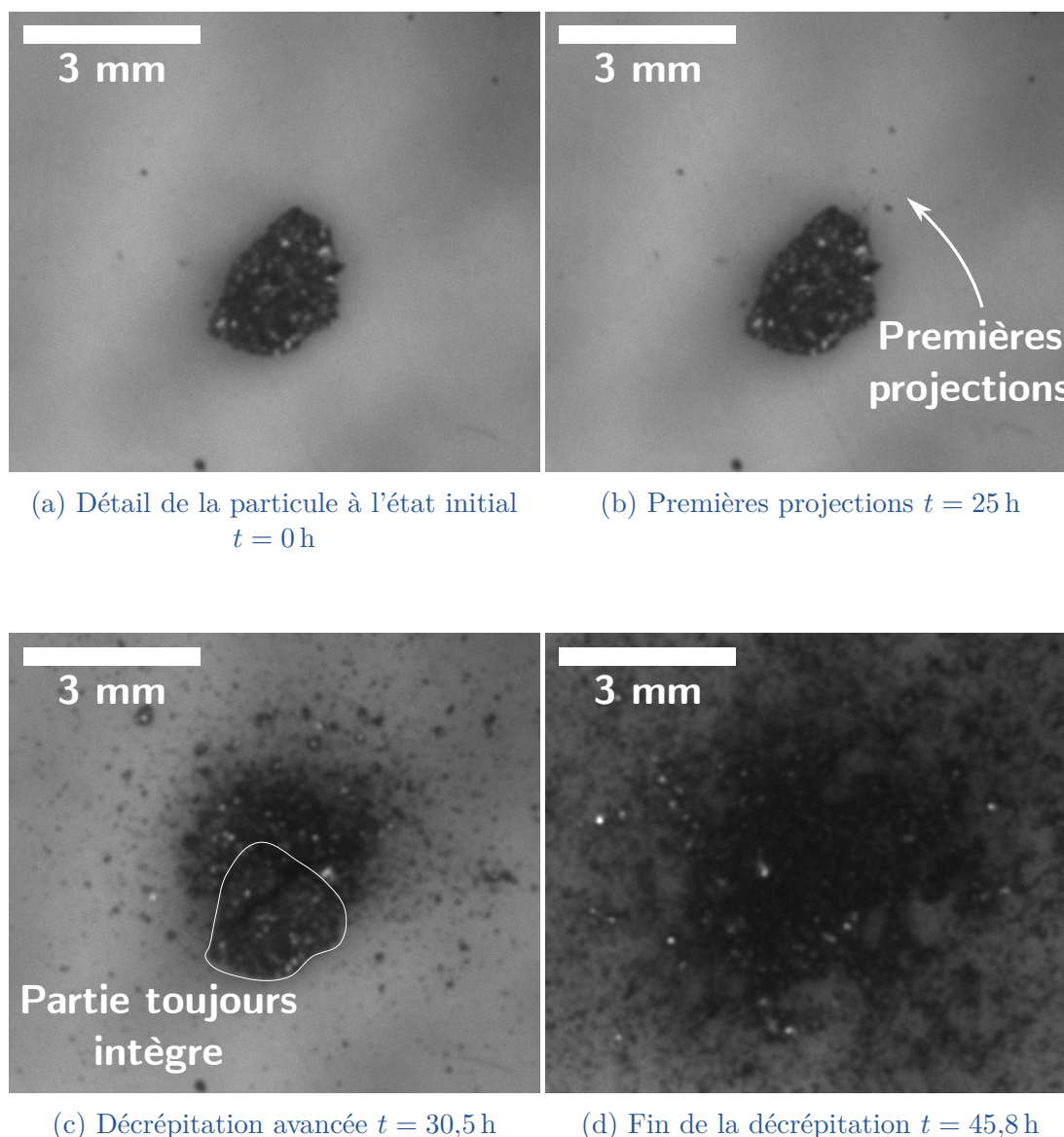


FIGURE II.8 – Graphique de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour l'observation de trois particules millimétriques de  $\text{LaNi}_5$

Observations

Après 25 h les premiers signes de la décrépitation du  $\text{LaNi}_5$  sont observables. Nous détaillons tout d'abord la décrépitation de la première particule à réagir numérotée 1. La figure II.9 montre cette particule seule à différents instants.



(a) Détail de la particule à l'état initial  $t = 0$  h

(b) Premières projections  $t = 25$  h

Partie toujours  
intègre

(c) Décrépitation avancée  $t = 30,5$  h

(d) Fin de la décrépitation  $t = 45,8$  h

FIGURE II.9 – Décrépitation de la particule 1 de  $\text{LaNi}_5$  soumise à 30 bar d'hydrogène

Les premiers mouvements sont détectés au bord de la particule dans la partie supérieure droite de l'image (figure II.9b). La flèche pointe sur les premières projections détectées grâce à la comparaison de l'image avec l'image initiale. Au fur et à mesure que la particule décrépète, elle s'effrite en éjectant des grains de quelques dizaines de pixels soit environ  $150 \mu\text{m}$  à partir du point initial de la décrépitation comme le montre la figure II.9c. La partie opposée, entourée d'un liseré

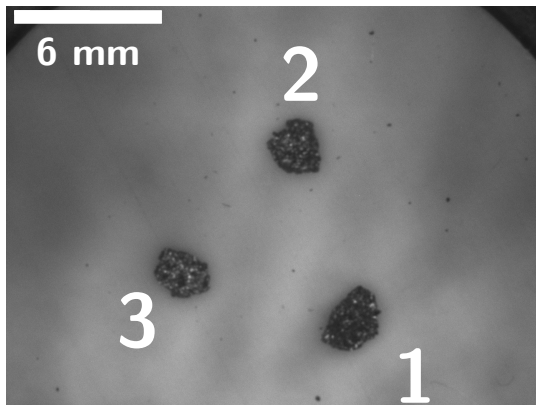
blanc sur la [figure II.9c](#), reste intègre à cet instant, 30,5 h après la mise en contact avec l'hydrogène et 5 h après les premiers phénomènes observables. La particule s'effrite progressivement. La [figure II.9d](#) montre cette particule après 45,8 h sous 30 bar d'hydrogène. La particule telle qu'observée initialement n'existe plus, complètement disparu, la décrépitation est totale.

La [figure II.10](#) montre maintenant l'ensemble du réacteur et les trois particules. Nous reconnaissons en bas à droite la particule décrite précédemment et numérotée 1. La colonne de gauche présente les images brutes à différents instants : à l'état initial ([II.10a](#)) où chaque particule est numérotée, après 95 h ([II.10c](#)) et à l'état final après 170 h ([II.10e](#)). La colonne de droite expose du haut vers le bas : la détection des contours de l'état initial ([II.10b](#)), l'image des différences entre l'image intermédiaire et l'image initiale ([II.10d](#)) et l'image des différences entre l'image finale et l'image initiale ([II.10f](#)).

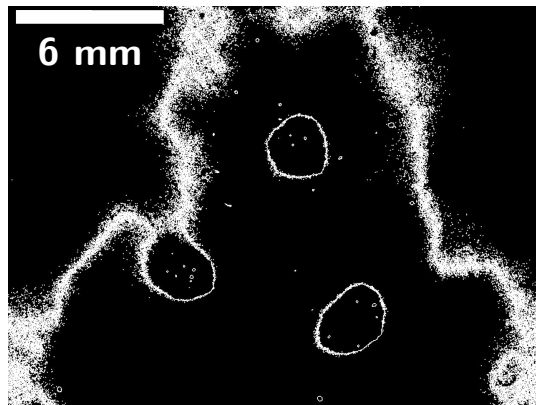
La réaction est en cours sur l'image [II.10c](#) avec la particule 1 qui a déjà totalement décrépit. La [figure II.10d](#) montre des différences importantes du côté gauche de la particule 2 avec une zone blanche. Après 95 h dans le réacteur la particule 2 est en cours de réaction et décrépité depuis ce côté gauche. La particule 3, elle ne montre encore aucun signe de décrépitation. La dernière image brute après 170 h dans le réacteur montre que toutes les particules ont réagi. L'image des différences entre l'état initial et final, [figure II.10f](#), laisse apparaître de larges zones blanches autour de la position initiale des particules. La décrépitation est totale pour toutes les particules présentes. Les temps de réaction du  $\text{LaNi}_5$  dans le banc expérimental est très supérieur, plusieurs heures, comparé aux temps de réaction constatés lors des essais de caractérisation P-C-T de quelques minutes.

Les particules ne décrépitent pas, comme nous l'attendions, de manière simultanée, mais les unes après les autres. Aussi la décrépitation de la première particule débute après 25 h et dure 58 h, la particule 2 décrépité à partir de 91 h et jusqu'à 108 h, enfin la particule 3 décrépité entre 140 h et 155 h. Ces événements sont reportés dans le graphe de la [figure II.8](#). Pour toutes les particules, les images intermédiaires montrent le même mode de décrépitation que la particule 1 décrite précédemment : la réaction s'initie en un point et les premières projections apparaissent, puis la particule s'effrite depuis ce point initial, pendant que la réaction avance, avant de complètement disparaître laissant place à une poudre fine dans le fond du réacteur. Les grains les plus isolés et discernables ont un diamètre apparent d'environ 150  $\mu\text{m}$ .

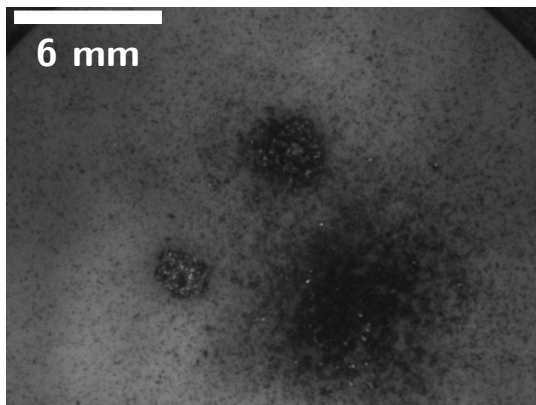
La [figure II.10b](#) montre qu'un histogramme bimodal lors du réglage de l'éclairage ne suffit pas à discriminer les images aux contours bien définis. En effet, la pastille polymère au fond du réservoir présente des zones grisâtres et des zones plutôt blanches. Autour de la particule 3, le fond est plutôt gris. Lors de la binarisation la zone autour de cette particule qui appartient pourtant au fond a été confondu avec le premier plan des particules. Par conséquent le contour de la particule 3 est mal détecté. Les particules 1 et 2 sont assez bien détournées lors de l'étape initiale.



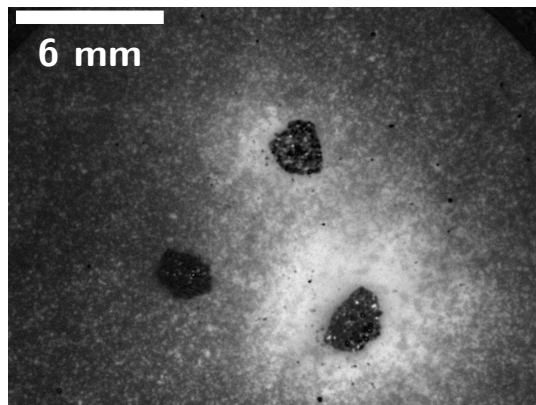
(a) Image brute à l'état initial



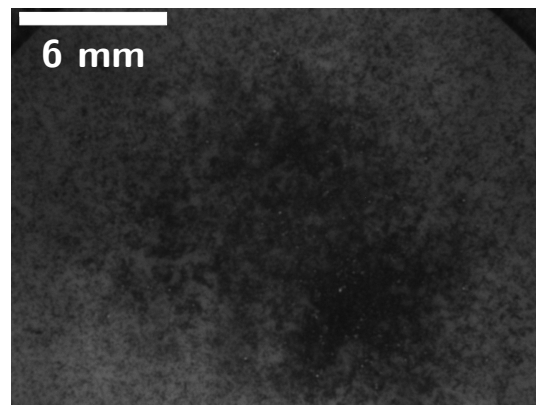
(b) Détection des contours sur l'image de l'état initial



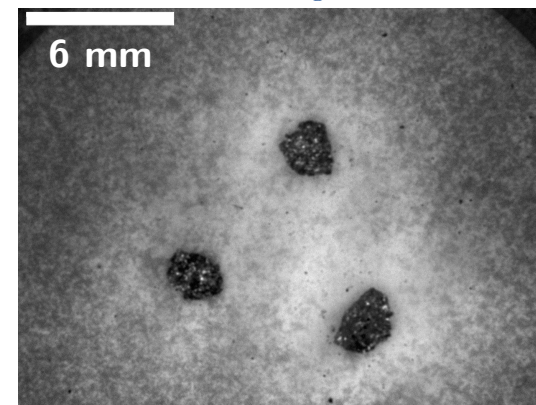
(c) Image brute après 95 h sous hydrogène



(d) Différences entre l'image brute intermédiaire et l'image brute initiale



(e) Image brute à l'état final après 170 h sous hydrogène



(f) Différences entre l'image brute finale et l'image brute initiale

FIGURE II.10 – Comparaison à différents états d'avancement de l'absorption d'hydrogène par trois particules de LaNi<sub>5</sub>

La décrépitation du  $\text{LaNi}_5$  se fait par l'éjection de petites particules. Cependant avant l'apparition de ces projections nous ne détectons aucun changement dans les images. En particulier, nous ne détectons pas de gonflement homogène des particules pourtant bien détourées.

Une fois le phénomène de décrépitation débuté, les particules filles projetées autour de la particule mère initiale modifie les contours détectés. La distance entre les particules fille et particule mère n'est pas suffisante pour que l'algorithme les sépare. Les contours ne sont plus définis correctement. La mesure du gonflement des particules est alors impossible avec notre banc après le début de la décrépitation.

L'observation de trois particules millimétriques de  $\text{LaNi}_5$  sous dihydrogène a révélé que :

- l'hydruration démarre très localement sur la particule et se propage en provoquant une décrépitation progressive ;
- au bout d'un temps suffisamment long, les particules ont entièrement décrépitées et l'échantillon est réduit en une poudre dont les particules discernables ont une taille avoisinant les 150  $\mu\text{m}$  de diamètre ;
- les particules ne décrépitent pas simultanément mais de manière échelonnée ;
- le temps de latence avant activation est plus long dans le banc de visualisation que lors des analyses P-C-T,
- les particules ne subissent pas une expansion homogène mesurable avec nos outils.

### II.3.2 Observations du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

#### Échantillon

Pour l'observation de la première absorption de dihydrogène par des particules de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , nous avons gardé dans le réacteur un nombre plus important de particules que lors de l'essai précédent avec  $\text{LaNi}_5$  comme le montre la [figure II.12](#). Les particules exposées à l'hydrogène sont prélevées dans le lingot synthétisé par MAHYTEC et seules des particules tamisées entre 1 et 2 mm sont sélectionnées.

#### Comportement attendu

Le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , contrairement au  $\text{LaNi}_5$ , s'active difficilement. Des pré-traitements thermo-chimiques ont été mis au point pour faciliter l'absorption voire rétablir les capacités de stockage des alliages  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  ayant subi une passivation. Le protocole le plus répandu consiste en une alternance de mise sous pression de saturation, et tirage au vide [[Reilly74](#) ; [Zeaiter19](#)].

#### Chargement appliqué

Le graphe de la [figure II.11](#), représente la pression de dihydrogène appliquée pendant cet essai en fonction du temps. Sept cycles de 30 bar de pression de dihydrogène ont été appliqués. Un seul événement, très court par rapport à la durée totale de l'essai, est observé lors du 4<sup>e</sup> plateau de pression.



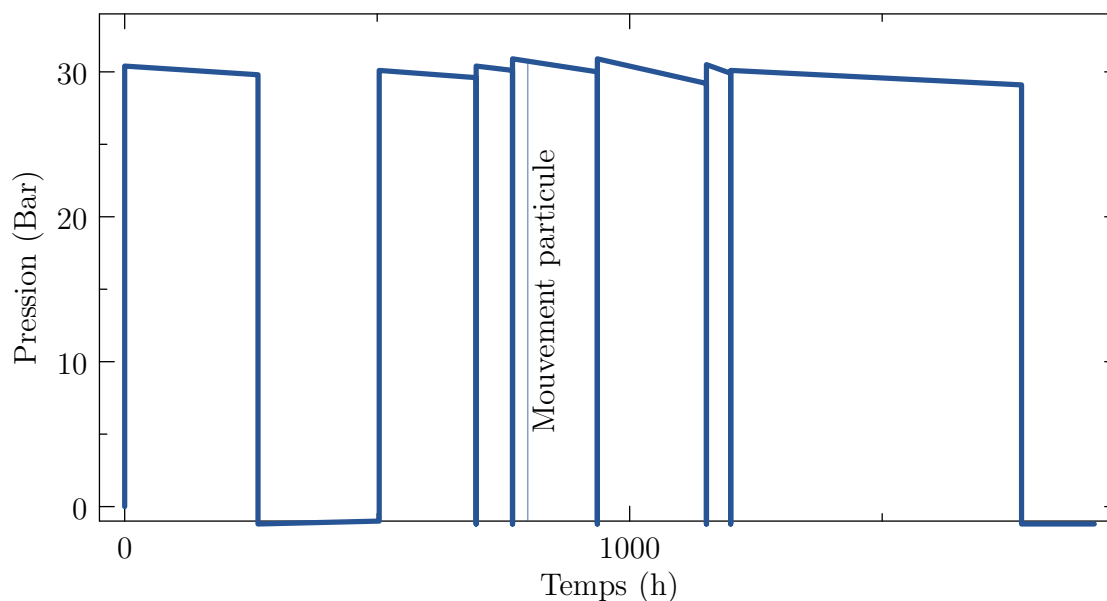


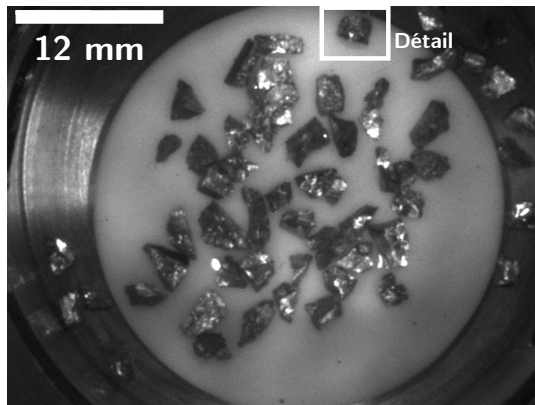
FIGURE II.11 – Graphique de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour l'observation de particules millimétriques de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

#### Observations

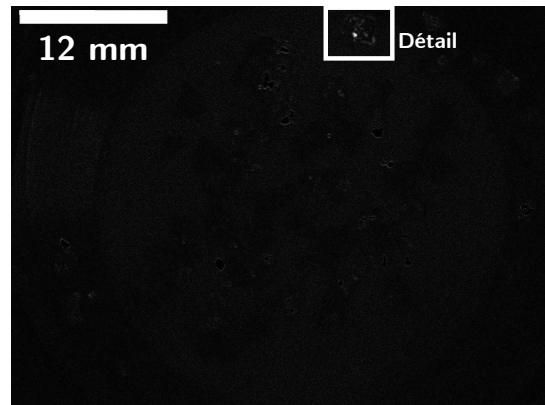
Les particules de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  sont visibles dans le réacteur sur la figure II.12. La colonne de gauche montre les images brutes pour trois instants différents lors de la quatrième mise sous pression d'hydrogène : la configuration initiale (II.12a), un état intermédiaire, 5 h après la quatrième mise sous pression d'hydrogène et l'état final après le septième et dernier cycle de mise sous pression du réacteur. Dans la colonne de droite, nous pouvons voir de haut en bas l'image des différences entre l'état final et l'état initial (II.12b), le détail d'une particule à l'état initial (II.12d) et cette même particule à l'état final (II.12f).

Les images brutes de la colonne de gauche ne montrent aucune différence flagrante. La figure II.12b laisse apparaître un point blanc sur la particule située le plus en haut sur la pastille polymère. Cette particule a donc subi un mouvement. Les figures II.12d et II.12f montrent le détail de cette particule. Lorsque nous l'isolons et en mettant côte à côte les deux états, nous observons, en effet, que le reflet initialement présent sur la particule a disparu. Nous expliquons ce changement d'orientation de la particule par un gonflement de sa partie inférieure. Bien que cette particule soit isolée, la détection des contours ne montre pas de gonflement homogène de la particule.

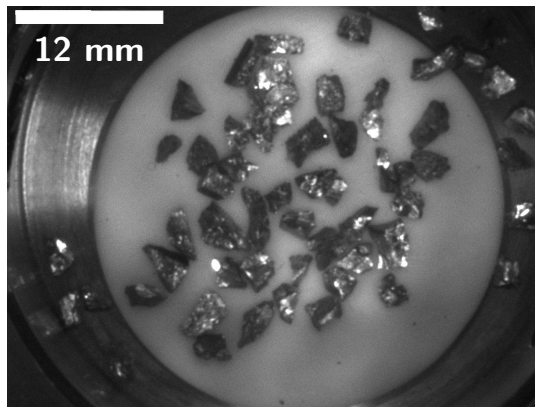
Pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  quasiment aucune particule ne présente de signe extérieur d'absorption, malgré l'enchaînement de sept cycles sous 30 bar d'hydrogène. Nous n'observons aucune projection, les particules restent intègres dans le réacteur.



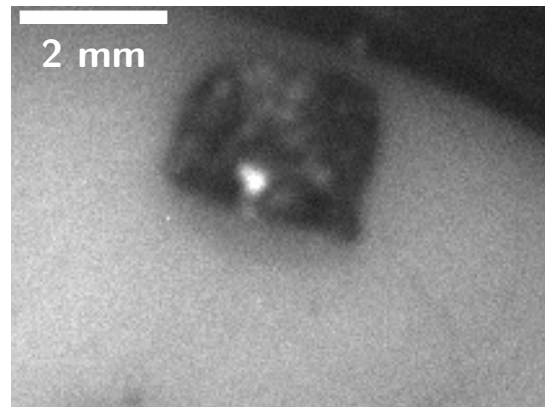
(a) Image brute de l'état initial du quatrième palier



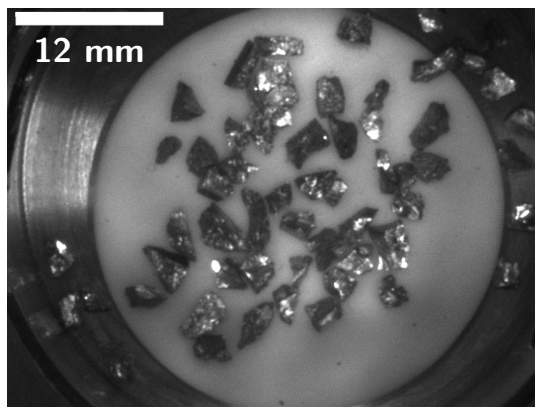
(b) Différences image finale/image initiale



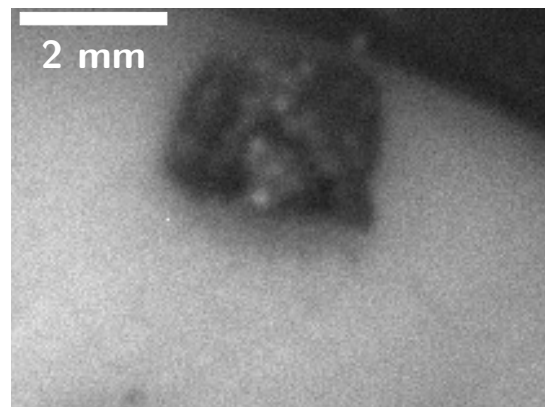
(c) Image brute après 5 h sous hydrogène



(d) Particule de TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> présentant un mouvement dans son état initial



(e) Image brute de l'état final du quatrième palier



(f) Particule de TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> présentant un mouvement dans son état final

FIGURE II.12 – Comparaison de différents états d'avancement lors de l'activation de particules de TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub>

Les difficultés d'activation du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , attendues d'après les essais de caractérisation P-C-T, nous contraignent à garder un nombre assez important de particules, pour maximiser nos chances d'observer l'activation d'au moins une d'entre elles. Ce faisant, la zone d'observation est plus grande, et nous perdons la définition des contours.

Le mouvement observé d'une seule particule, la chute de pression ne pouvant être exploitée pour détecter l'absorption, nous interroge sur l'absorption effective d'hydrogène par le matériau. La particule détaillée dans les figures II.12d et II.12f est alors isolée lors de l'ouverture du réacteur pour compléter son observation à l'aide de la tomographie par rayons X.

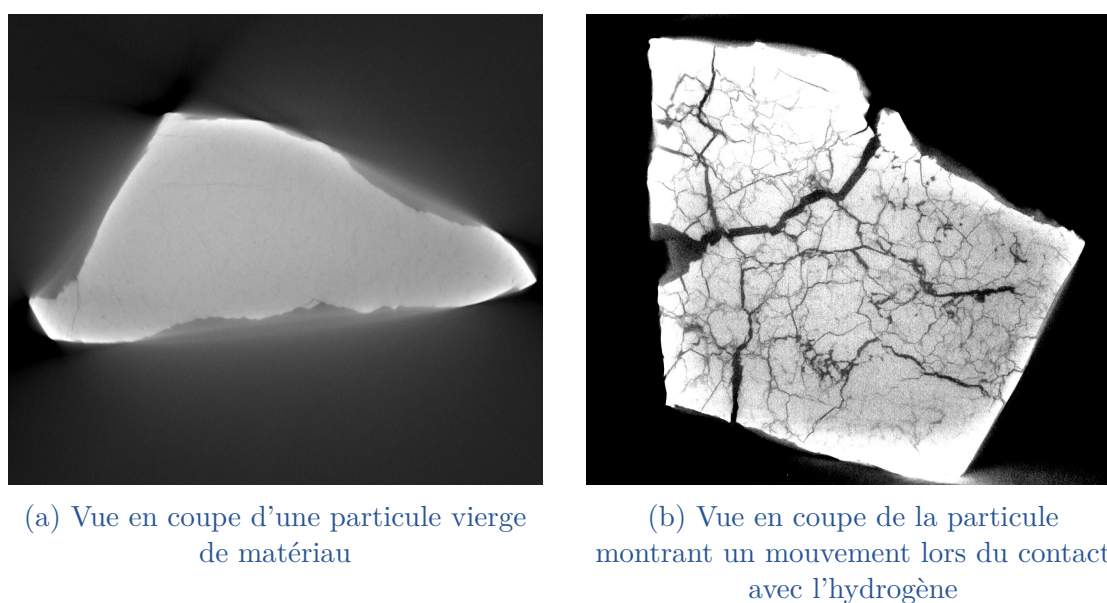


FIGURE II.13 – Vues comparatives de deux particules de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  après tomographie aux rayons X

La figure II.13 montre une vue en coupe d'une particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  vierge II.13a et une vue en coupe de la particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  de l'observation qui a subi un mouvement observable après tomographie aux rayons X de chacune d'entre elle.

Les parties blanches de l'image correspondent à l'alliage métallique et les parties noires correspondent à l'air. La différence entre les deux particules est flagrante : la particule vierge présente une coupe uniforme, homogène, avec une simple fissure visible à gauche alors que la particule venant du banc d'observation présente un important réseau de fissures ouvertes, de part en part de la coupe. Le mouvement de la particule observé a bien lieu suite à sa réaction avec l'hydrogène. Bien que la particule ne décrépisse pas, les fissures sont importantes et la particule est endommagée.



Grâce à la visualisation de l'intérieur de la particule par tomographie au rayonn X, nous pouvons imaginer un protocole pour le suivi de la fissuration pendant l'absorption de l'hydrogène. Nous avons initié cette démarche en ajoutant un système de maintien en position d'une particule, déplaçable entre le banc de visualisation et l'instrument de tomographie. Une tomographie d'une particule à l'état vierge est réalisée avant de placer cette particule dans le banc de visualisation et de l'exposer à l'hydrogène. Une nouvelle tomographie de la particule après son exposition est faite pour la comparaison des deux états. Ce protocole se heurte à deux limitations : le banc n'est pas instrumenté pour mesurer l'état d'avancement de l'absorption autre que la visualisation et, pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , l'activation de la particule privilégiée n'est pas assurée. Nous ne pouvons pas a priori différencier une particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  qui absorbera de l'hydrogène.

Cet essai sur quelques particules libres de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  montre que :

- le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  reste difficile à activer dans le banc, une seule particule montre un mouvement ;
- les particules ne subissent pas une expansion homogène mesurable ;
- la tomographie aux rayons X montre que le phénomène d'absorption par une particule, bien que difficilement détecté, se produit. La réaction génère un réseau dense de fissures dans un matériau initialement homogène.

### II.3.3 Observations du $\text{TiMn}_{1,5}$

#### Échantillon

Trois particules millimétriques tamisées entre 1 mm et 2 mm du  $\text{TiMn}_{1,5}$  broyé ont été placées dans le réacteur. Les manipulations de mise en place sont faites dans la boîte à gants sous une atmosphère inerte. La [figure II.15a](#) montre ces trois particules disposées sur une feuille de papier quadrillée au fond du réacteur.

#### Comportement attendu

Le matériau a subi un traitement thermique. Ce traitement permet de s'assurer un plateau d'absorption (voir [section I.2.3.d](#)). La pression d'absorption du  $\text{TiMn}_{1,5}$  est mesurée à 27 bar (voir [figure II.1](#) et est plus élevée que les autres matériaux étudiés. Ce matériau s'active facilement et rapidement, après quelques minutes [[Gamo85](#)]. Le nombre de particules observées est par conséquent restreint. Cependant, la différence de pression entre la pression de dihydrogène injectée dans le réacteur de 30 bar et la pression d'absorption étant faible, le temps d'observation reste incertain. De plus comme la pression nominale est inférieure à la pression maximale, nous savons que le changement de phase du  $\text{TiMn}_{1,5}$  n'est pas total.

#### Sollicitation appliquée

Au vu des propriétés du  $\text{TiMn}_{1,5}$ , un unique palier de pression de 30 bar de dihydrogène est injecté dans le réacteur. La [figure II.14](#) présente la pression dans le réacteur pendant l'essai et les différents événements associés.

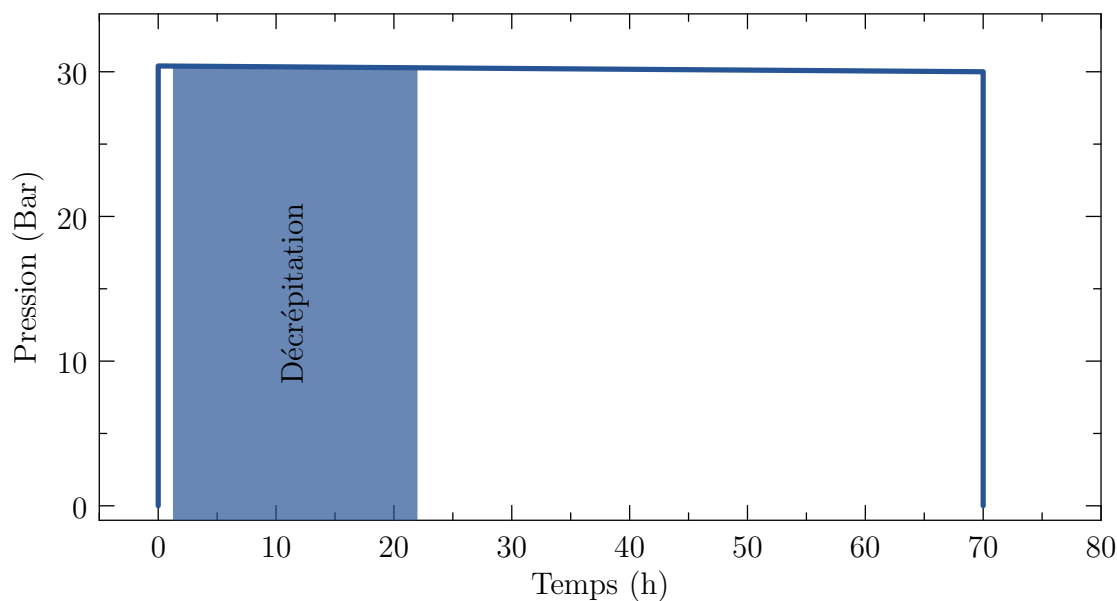


FIGURE II.14 – Graphique de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour un essai sur trois particules de  $\text{TiMn}_{1,5}$

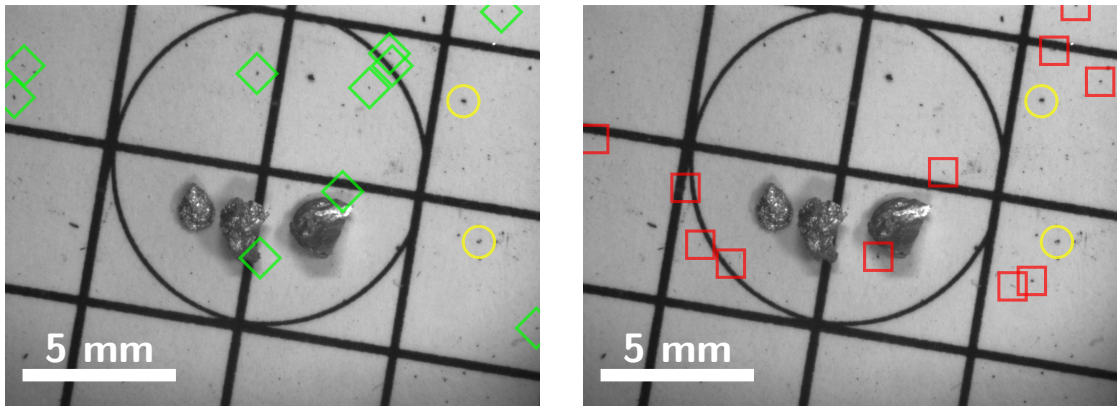
#### Observations

La figure II.15 présente les images brutes du réacteur à l'état initial figure II.15a lors de l'injection du dihydrogène dans le réacteur, à l'état final figure II.15b après 70 h en contact avec le gaz et une image de comparaison des deux états figure II.15c.

La pastille polymère est remplacée par une feuille de papier quadrillée. Le quadrillage est imprimé pour avoir un espacement constant de 5 mm. Deux cercles concentriques de 10 mm et 30 mm sont imprimés comme repères. Au vu du petit nombre de particules observées, seul le cercle de 10 mm de diamètre est visible. La feuille de papier couplé à l'éclairage rend le fond du réacteur plus homogène que la pastille polymère. Ce gain en qualité du fond rend la détection des contours plus simple. Cependant l'ajout du quadrillage régulier ajoute du bruit aux contours, car chaque trait est considéré comme appartenant à l'avant-plan de l'image.

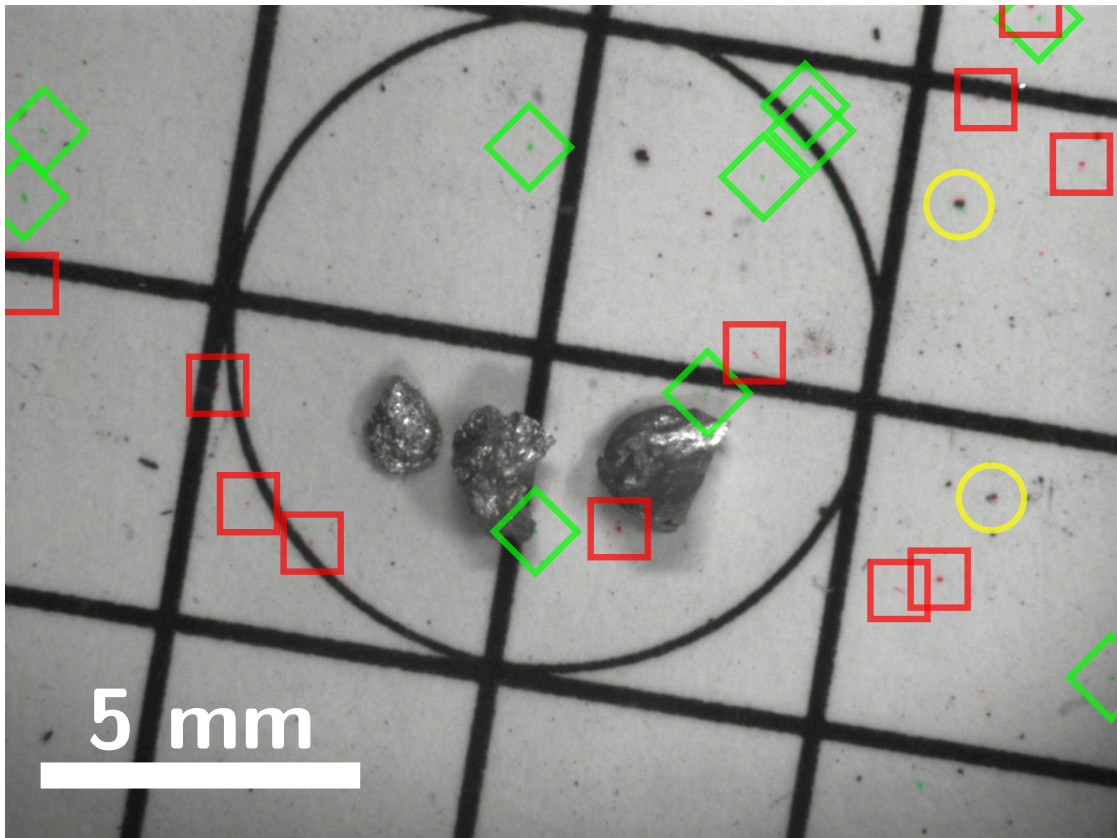
Les différences entre l'état initial et l'état final ne sont pas flagrantes : les particules millimétriques restent intègres et en place. La différence brute des images laisse apparaître des points blancs pendant que le  $\text{TiMn}_{1,5}$  est en contact avec l'hydrogène. Ces différences étant très faibles, nous les avons représentées ici d'une façon différente : les pixels verts, encadrés par des losanges verts, mettent en avant les pixels noirs sur l'image initiale mais blancs sur l'image finale ; les pixels rouges, encadrés par des carrés rouges, soulignent les pixels initialement blancs et devenu noirs ; enfin les cercles jaunes mettent en exergue des zones où se côtoient des pixels verts et rouges.

Les pixels verts montrent des particules qui disparaissent du champ entre le début et la fin de l'exposition au dihydrogène, les pixels rouges montrent des particules qui apparaissent et les cercles jaunes montrent des mouvements assez faibles



(a) Image brute de l'état initial

(b) Image brute de l'état final



(c) Différences entre l'image initiale et l'image finale

Les losanges verts marquent les particules qui ont disparues, les carrés rouges marquent les particules qui sont apparues, les cercles jaunes marquent les particules avec un mouvement.

FIGURE II.15 – Comparaison à différents états d'avancement lors de l'absorption d'hydrogène par trois particules de  $\text{TiMn}_{1,5}$

de particules. Les premiers événements sont visibles après 1,25 h et restent présents pendant 20 h. Passé ce temps, les différences restent stables, aucun nouveau point n'apparaît ou ne disparaît sur l'image. Il semble donc que le matériau a terminé sa réaction et a atteint son état d'équilibre sous 30 bar d'hydrogène et 22 °C.

De petites particules, d'une taille de quelques pixels soit environ 110 µm, apparaissent sur le fond du réacteur dans toutes les zones de l'image. Ces petites particules semblent éjectées des particules millimétriques initiales dans toutes les directions, cependant la fréquence d'acquisition des images ne nous permet pas de déterminer exactement l'origine de ces particules. Pour cette raison nous ne savons pas si les trois particules réagissent avec l'hydrogène, et si cette réaction est simultanée ou échelonnée.

Une nouvelle fois, la décrépitation du matériau est le premier phénomène détecté par le banc, le déplacement du bord de la particule n'est pas observable, d'autant que la grille augmente le bruit de mesure, auquel s'ajoute l'ombre des particules millimétriques projetée sur le fond du réacteur.

Le  $\text{TiMn}_{1,5}$  réagit bien avec l'hydrogène dans notre réacteur. Sa réaction se caractérise par la projection de quelques petites particules depuis les particules initiales. L'étude des contours et des différences entre l'état final et l'état initial ne montre pas de gonflement homogène des particules pendant la réaction.

Pour résumer cette observation, nous avons vu pour le  $\text{TiMn}_{1,5}$  que :

- le premier phénomène observable de réaction entre le matériau a lieu dans le banc après 1,25 h, bien plus lentement que lors des phases d'activation dans l'appareil Sievert ;
- les petites particules filles d'une taille très inférieure au millimètre réagissent également ;
- la décrépitation se fait par la projection de quelques particules filles d'environ 100 µm dans toutes les directions ;
- nous ne savons pas si la réaction des particules est simultanée ou échelonnée ;
- les particules ne subissent pas une expansion homogène mesurable.

## II.4 DISCUSSIONS SUR LE BANC DE VISUALISATION

### II.4.1 Des comportements hétérogènes observés à toutes les échelles

L'observation du  $\text{LaNi}_5$ , du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et du  $\text{TiMn}_{1,5}$  montre des comportements différents lors de l'exposition à une pression de 30 bar de dihydrogène. Les particules millimétriques de  $\text{LaNi}_5$  décrépitent totalement ne laissant qu'une fine poudre sur le fond du réacteur, là où les particules de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  ne présentent, pour la plupart, aucun signe de réaction dans le banc. Après tomographie aux rayons X, un réseau développé de fissures au cœur d'une particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

est visible, bien que la particule reste intègre. Les particules de  $\text{TiMn}_{1,5}$  restent elles aussi intègres, avec seulement quelques projections visibles dans le réacteur. Chaque matériau appartient à une famille différente de composé intermétallique : le  $\text{LaNi}_5$  est un  $\text{AB}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  un  $\text{AB}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  un  $\text{AB}_2$ . Ces familles ont des systèmes cristallins différents, différences qui se répercutent sur les caractéristiques mécaniques de ces matériaux.

L'hétérogénéité se retrouve aussi au sein d'un même matériau, entre les différentes particules. Cette hétérogénéité est particulièrement visible pour le  $\text{LaNi}_5$  où les particules décrépitent l'une après l'autre et pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , où seulement une particule montre un mouvement. Cette hétérogénéité intra-matériau peut trouver sa source dans la métallurgie, lors de la fabrication de l'alliage. En effet, l'homogénéité lors de la fabrication de l'alliage n'est pas assurée : la vitesse de refroidissement au cœur du lingot est inférieure à la vitesse au bord en contact direct avec le moule. De la même façon que pour les trempes, la vitesse de refroidissement influe sur les caractéristiques mécaniques des particules en fonction de leur position dans le lingot et donc doit modifier les temps et durée de décrépitation.

Enfin des hétérogénéités sont présentes au sein même d'une particule. Dans le cas du  $\text{LaNi}_5$ , la décrépitation s'initie en un point avant de se « propager » à travers toute la particule. La progression de la décrépitation du  $\text{LaNi}_5$  pourrait être un effet de l'oxydation de la couche extérieure. Lorsque le matériau est broyé, les particules sont exposées à l'air et pendant toute la durée de stockage, il reste une quantité faible d'oxygène. Ce contact avec l'oxygène entraîne une oxydation de la couche extérieure de la particule inhibant la réaction avec le dihydrogène du matériau [Reilly74]. Par contre une fois la décrépitation débutée, le dihydrogène est en contact avec un matériau non pollué. La réaction d'absorption est alors facilitée et la décrépitation progresse.

L'initiation de la décrépitation du  $\text{LaNi}_5$  en un point trouve, peut-être, sa source dans la précipitation de certaines phases en surface, facilitée par les éléments d'additions des alliages (voir les différentes substitutions [section I.2.3.a page 32](#)). Ces précipités agissent alors comme des catalyseurs lors de la première absorption d'hydrogène et constitue un point d'initiation de la réaction.

Le broyage du matériau peut également être à l'origine d'une catalyse de la réaction en proposant une géométrie localement propice à l'absorption de l'hydrogène. Les fissures et micro-fissures générées par le broyage seraient des lieux où le profil d'absorption est modifié. Une quantité plus importante d'hydrogène dans ces fissures induirait un changement de phase localisé dans les fissures. Le changement de phase entraîne un chargement mécanique dû au changement de volume. La fissure initiale se propagerait dans le matériau. Ces générations et propagation de fissures sont corroborés par les images de tomographie aux rayons X de la particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .



### II.4.2 Un gonflement individuel de la particule non mesuré

Ce banc d'observation devait permettre la mesure du gonflement individuel des particules. CHALLET et al. mesurent à l'échelle cristalline des écarts de volume de 20 % entre la maille de matériau en phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  sur un dérivé du  $\text{LaNi}_5$  [Challet05] et mesure un écart de volume supérieur à 30 % entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$  d'un matériau dérivé du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  [Challet07]. D'un autre côté, pour un lit de poudre de matériau absorbant l'hydrogène, CHARLAS et al. mesurent un écart de volume de 30 % entre l'état vierge et l'état hydruré d'un mélange de deux alliages : titane, chrome, vanadium et zirconium, nickel [Charlas13b]. Au vu de ces mesures expérimentales, nous nous attendions à visualiser la prise de volume des particules isolées or nous ne l'observons pas.

Une première possibilité est que la particule ne prend pas de volume de façon homogène lors de l'activation mais que les parties transformées en phase  $\beta$  soient directement expulsées de la particule initiale. L'écart de volume est trop important pour être accommodé et la particule décrépite comme le laisse à penser le comportement du  $\text{LaNi}_5$  ou du  $\text{TiMn}_{1,5}$ .

Malgré toute l'attention apportée à l'éclairage, une seconde hypothèse est un manque de résolution au niveau du banc. Pour l'essai sur le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , des ombres sont projetées sur le fond du réacteur et complique la recherche des contours. De façon équivalente, les hétérogénéités de la pastille polymère utilisée pour le  $\text{LaNi}_5$  complique la recherche des contours et fausse leur détection. Enfin la bonne séparation des particules de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est difficile à cause du nombre important de particules.

### II.4.3 Une hydruration difficile, lente et hétérogène

Pour le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  observés lors de cette campagne expérimentale, les éléments marquant la réaction s'initient après des temps d'exposition au dihydrogène bien plus long. Nous nous attendions à une réaction après quelques minutes pour le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  alors qu'ils ont réagi après 25 h et 1,25 h respectivement. La durée apparente de la réaction est également bien plus longue pour le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , plusieurs heures contre quelques minutes attendues.

Les caractérisations P-C-T, et mesures de cinétiques par analyse Sievert sont menées dans un réacteur cylindrique de  $10\text{ cm}^3$  avec une masse d'échantillon de 10 g. Le réacteur du banc d'observation a un volume d'au moins  $30\text{ cm}^3$  et nous plaçons des particules de 0,02 g environ chacune. Les principales différences entre le réacteur d'observation et le réacteur de l'appareil Sievert sont la gestion de la température et le confinement du matériau.

Il est prouvé que le matériau absorbe plus rapidement l'hydrogène lorsque les particules sont en contact avec les parois du réacteur [Wang09; Gondek11]. La gestion des échanges thermiques est un levier d'optimisation des réservoirs

d'hydrure (voir [section I.3.1 page 49](#)). Avec une bonne gestion de la chaleur dégagée par la réaction d'absorption, la température reste stable, et la pression d'absorption également. L'appareil Sievert fonctionne dans ces conditions. Au contraire, dans notre banc, nous observons des particules isolées pouvant se dilater sans contact avec son environnement, sans contraintes mécaniques. Aucun dispositif de gestion thermique n'est associé, les particules sont simplement déposées dans le réacteur. Ainsi, au moment de la réaction d'une particule, la chaleur non évacuée augmente la pression d'absorption. Or la pression de dihydrogène disponible reste constante, l'écart entre la pression d'absorption et la pression d'hydrogène diminue, la réaction ralentie.

La gestion thermique et le changement pendant la réaction peuvent expliquer les observations plus longues mais pas les réactions échelonnées des particules. En particulier pour le  $\text{LaNi}_5$ , nous observons la décrépitation de chaque particule, l'une après l'autre alors que nous nous attendions à une réaction simultanée des particules. Nous savons que des traitements thermo-chimiques jouent un rôle sur les cinétiques d'activation des composés intermétalliques [Zeaiter19]. Lorsque les particules sont confinées, la réaction d'une particule dégage de la chaleur. Localement, la température augmente, avec ou sans gestion des échanges thermiques et chauffe les particules voisines. Ces dernières subiraient alors un traitement thermique et deviendraient plus réactives. De proche en proche les particules seraient de plus en plus réactives, et une synergie s'installerait dans le réservoir de matériau confiné. Dans le réacteur de visualisation, les particules sont isolées et trop éloignées pour que l'augmentation de température d'une particule affecte les autres particules. La synergie thermique ne peut prendre place.

Il apparaît une contradiction entre les deux aspects décrits précédemment. D'un côté l'augmentation de la température augmente le temps de réaction en augmentant la pression d'absorption, de l'autre la température favoriserait l'activation du matériau et diminuerait le temps de réaction global du réservoir. Le second point n'est valable que lors de la première absorption d'hydrogène par le matériau, son activation. Après son activation, s'il n'est pas exposé à des polluants comme l'oxygène par exemples, le matériau garde sa réactivité et seule la gestion thermique est à considérer. Aussi la synergie thermique serait plus importante à considérer lors de l'activation du réservoir. Il est nécessaire de compléter les observations par des mesures de la température pour étudier plus en détail ces phénomènes.

Enfin, il ne faut pas exclure des hétérogénéités possibles entre les particules provenant du lingot initial. La fabrication des matériaux consiste à broyer le lingot provenant de la fusion des matériaux bruts les plus purs possibles. Les hétérogénéités probables dans le lingot se distribuent dans les particules. La microstructure et les phases présentes diffèrent alors entre les particules voisines, expliquant le caractère échelonné de la réaction.

## II.5 CONCLUSIONS SUR LE BANC DE VISUALISATION ET PERSPECTIVES

### II.5.1 Conclusions

Les études sur la réaction d'hydruration des intermétalliques dédiés au stockage d'hydrogène montrent une prise de volume de ces matériaux lorsqu'ils absorbent de l'hydrogène, au niveau cristallin comme au niveau du lit de poudre confinée. Nous avons conçu un banc de visualisation et développé des outils pour l'observation à une échelle intermédiaire : les particules millimétriques d'intermétalliques généralement présentes dans les réservoirs.

Le banc d'essai et le réacteur, conçus pour cette campagne d'observation, permettent de maintenir une pression nominale de 30 bar d'hydrogène, avec une étanchéité suffisante pour garantir la stabilité de la pression pendant plusieurs jours. L'acquisition des images se fait pendant toute la durée de l'essai, et un traitement automatique des images, par comparaison et détection des contours est mis en œuvre.

Trois matériaux sont observés. Le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  présentent des capacités d'absorption de l'hydrogène et des pressions d'absorption à 22 °C proches : 1,34 %mH pour le  $\text{LaNi}_5$ , 1,72 %mH pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et 4 bar pour le  $\text{LaNi}_5$  comparé à 7 bar pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , troisième matériau à une pression d'absorption à 22 °C plus élevée : 27 bar pour une capacité maximale de 1,72 %mH.

Les particules mises en place dans le réacteur ont une taille comprise entre 1 mm et 2 mm. Elles sont en très faible quantité, dans le but d'observer la décrépitation et le changement de volume de chaque particule isolée.

Nous observons tout de même la décrépitation du  $\text{LaNi}_5$  et du  $\text{TiMn}_{1,5}$  ainsi qu'un mouvement d'une particule unique de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .

Les observations diffèrent d'un matériau à l'autre :

- Les particules de  $\text{LaNi}_5$  débutent leur décrépitation en un point puis elles se désintègrent progressivement depuis ce point jusqu'à laisser une poudre fine et uniforme dans le réacteur ;
- Une seule particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  montre une faible rotation pendant sa réaction avec l'hydrogène. Une analyse complémentaire de tomographie aux rayons X confirme la réaction de la particule avec le gaz en montrant un réseau dense de fissures traversant la particule de part en part.
- Les particules de  $\text{TiMn}_{1,5}$  réagissent en projetant de petites particules filles dans le réacteur tout en gardant leur intégrité.

L'objectif initial de mesure du gonflement des particules libres lorsqu'elles absorbent de l'hydrogène n'a pas été atteint. Soit le gonflement est trop faible pour être détecté au fond du réacteur, soit le gonflement n'existe pas de façon homo-



gène dans l'ensemble de la particule. Dans ce dernier cas les particules décrépitent directement lors du changement de phase et les particules filles ont changé de volume.

Ces différents comportements mécaniques lors de l'absorption d'hydrogène par les matériaux n'est pas, *in fine* surprenant. Chaque matériau fait partie d'une famille d'intermétallique différente. Les différentes mailles cristallines associées à chaque intermétallique induiraient les variations mécaniques observées.

Les premiers phénomènes observés arrivent toujours plus tardivement comparé aux activations de ces mêmes matériaux dans l'appareil Sievert. Les premiers mouvements apparaissent après quelques heures pour le  $\text{LaNi}_5$  pour un temps attendu de quelques minutes, après plus d'une heure pour le  $\text{TiMn}_{1,5}$  pour un temps attendu de quelques minutes et après plusieurs jours pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . De plus les particules ne réagissent pas simultanément mais l'une après l'autre sans ordre apparent. Trois hypothèses ont été avancées.

- La séparation des particules et l'absence de contact, limite une certaine synergie d'activation d'avoir lieu à partir d'une particule privilégiée qui s'activerait plus facilement.
- La gestion thermique absente du banc d'observation limite la réaction par l'augmentation du plateau d'absorption avec le dégagement de chaleur pendant l'absorption.
- Des hétérogénéités héritées d'hétérogénéités au sein du lingot initial modifient le comportement individuel des particules présentes.

## II.5.2 Perspectives

Il se peut que les différences de modes de décrépitation soient liées à la différence de comportement mécanique, et notamment élastique de chaque alliage. Chaque matériau accommoderait différemment les expansions au sein de la particule. Pour explorer cette perspective, l'impact du comportement mécanique des phases sur l'endommagement et la décrépitation d'une particule d'intermétallique soumise à l'absorption d'hydrogène est étudiée numériquement dans la [section IV.4](#).

Le banc de visualisation proposé permet la visualisation de l'activation de composés intermétalliques. Il est un outil intéressant qui peut être amélioré pour répondre aux questions en suspens.

L'activation est détectée uniquement par le traitement des images d'observation. Une première amélioration possible est donc d'instrumenter et d'enregistrer la pression d'hydrogène contenu dans le réacteur en continu comme le fait l'appareil Sievert. Cette instrumentation est un challenge au vu de la très faible quantité d'hydrogène absorbée par les particules isolées et des fuites possibles surtout lors d'essais longs mais la pression apporterait une information supplémentaire sur l'état du matériau observé.

Une autre perspective d'amélioration du banc consiste à profiter du caractère exothermique de la réaction d'absorption et équiper le banc d'une caméra infrarouge. Les données thermiques nous assureraient du caractère échelonné de l'absorption par les particules. Avec la conception proposée ici, il est possible de modifier le verre d'observation par un verre de séléniure de zinc ZnSe, saphire ou germanium, transparent dans l'infrarouge, opaque dans le visible, et de remplacer la caméra CCD par une caméra thermique. Cependant le réacteur ne disposant que d'une seule fenêtre il faut, avec cette conception, choisir entre le visible ou l'infrarouge. Un étalonnage spécifique, tenant compte de la transmissivité du hublot et du dihydrogène à 30 bar devra être réalisé à l'aide d'un corps noir plan sur une plage de température étendue. Notons que la plupart des caméras thermiques scientifiques, type CEDIP JADE, possèdent une résolution de  $300 \times 240$  px seulement, limitant la précision sur le contour des particules. Cette caméra infrarouge, nous permettrait d'observer la simultanéité de l'absorption entre les particules et montrer l'existence d'une synergie lors de l'activation de lorsque les particules sont en contact.

Enfin la tomographie de la particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  après son exposition au gaz (II.13b) nous montre le potentiel de cette technique d'imagerie pour l'étude de la décrépitation des intermétalliques. Nous pourrions choisir une particule de matériau, et faire une image avant tout contact avec l'hydrogène puis suivre l'évolution au cœur même de la particule lors de son absorption. L'hétérogénéité de l'absorption reste un frein. Si nous gardons le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  comme matériau d'étude, nous ne sommes pas assurés de l'absorption d'hydrogène par la particule choisie. Une étape supplémentaire serait idéalement la tomographie aux rayons X de la particule pendant sa réaction avec l'hydrogène.



---

---

# Chapitre III

## Caractérisations expérimentales des propriétés mécaniques du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

---

<b>III.1</b>	<b>Introduction</b> .....	110
<b>III.2</b>	<b>Protocoles expérimentaux et résultats</b> .....	111
	III.2.1 Essai de compression du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .....	111
	III.2.2 Mesure du module élastique par propagation d'ultrasons .	131
	III.2.3 Mesure des propriétés mécaniques à l'échelle granulaire ..	133
<b>III.3</b>	<b>Discussions</b> .....	144
	III.3.1 Compression .....	144
	III.3.2 Mesures par propagation d'ultrasons .....	146
	III.3.3 Nano-indentation et observation MEB .....	147
<b>III.4</b>	<b>Conclusions et perspectives</b> .....	148
	III.4.1 Conclusions .....	148
	III.4.2 Perspectives .....	149

## III.1 INTRODUCTION

Le changement de phase entre la solution solide d'hydrogène dans le composé intermétallique  $\alpha$ , et la phase  $\beta$  du composé hydruré entraîne une augmentation brutale de volume, source des phénomènes de respiration du lit de poudre et de décrépitation des particules. Nous avons observé au chapitre précédent [chapitre II](#) des particules isolées de  $\text{LaNi}_5$  de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et de  $\text{TiMn}_{1,5}$ . La décrépitation semble être source d'une aggravation des contraintes sur les parois du réservoir [[Charles13a](#); [Salque17](#); [Qin08a](#); [Ao05](#); [Nasako98](#)].

Pour, à terme, construire des modèles qui prennent en compte la décrépitation du lit de poudre en plus de la respiration, il est nécessaire de caractériser les propriétés mécaniques et le comportement du matériau. En particulier nous voulons mesurer les caractéristiques élastiques de composés intermétalliques.

Dans ce chapitre nous nous consacrons à la caractérisation mécanique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Nous avons présenté la famille du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  dans la partie dédiée aux alliages AB [page 34](#) et la courbe P-C-T qui caractérise ses propriétés de stockage à la [figure II.1](#). Comme tous les alliages, le comportement du matériau dépend de la composition mais aussi de son histoire, à commencer par son procédé d'obtention et de mise en forme. Nous avons présenté la fabrication du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  dans la [section II.2.1](#). Selon le processus utilisé et l'environnement dans lequel évolue le matériau, ce dernier peut présenter des hétérogénéités, à toutes les échelles, comme de l'endommagement qui modifie le comportement attendu.

Ce chapitre se compose de deux parties principales. Dans la première partie, nous présentons les protocoles expérimentaux, les méthodes utilisées et les résultats de la caractérisation du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  par trois techniques différentes. La première est un essai de compression sur des éprouvettes cylindriques de matériau. La deuxième une estimation du module d'Young par mesure de la vitesse de propagation d'ultrasons. La troisième méthode est la mesure de la dureté et du module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  à l'échelle micrométrique par une campagne d'essais de nano-indentation, couplé à des observations au microscope électronique à balayage et des dosages EDS. Dans la seconde partie nous discutons des résultats de chaque campagne de caractérisation. Le chapitre se termine par un bilan et les perspectives de ces travaux dans une partie conclusion.

TABLE III.1 – Caractéristiques géométriques et masses des éprouvettes extraites par électroérosion à fil du lingot brut de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ 

Numéro d'éprouvette	$D$ (mm)	$h$ (mm)	$m$ (g)
1	10,2	14,98	7,88
2	10,2	14,94	7,77
3	10,2	14,94	7,83
4	9,8	14,93	7,26
5	9,8	16,03	7,95
6	10,2	14,92	7,83
7	10,1	16,10	8,40
8	10,3	16,10	8,51
9	10,2	14,95	7,87
10	10,1	15,00	7,49

## III.2 PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET RÉSULTATS

### III.2.1 Essai de compression du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

#### III.2.1.a Protocole expérimental

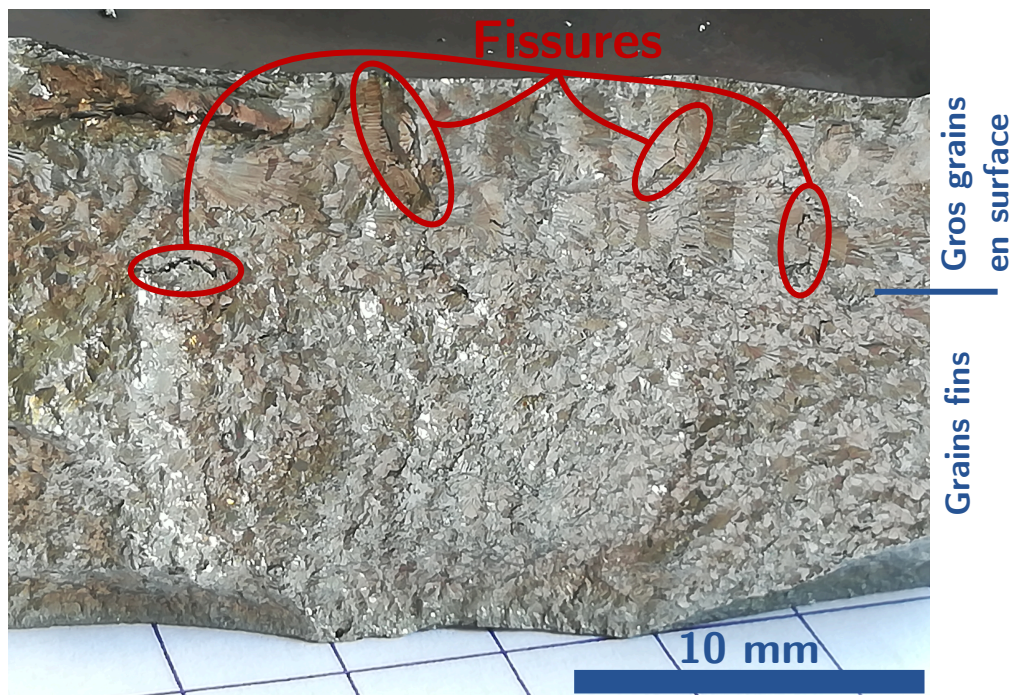
##### Éprouvettes utilisées

Les éprouvettes sont des cylindres de diamètre  $D = 10$  mm et de hauteur  $h = 15$  mm, prélevées dans notre lingot de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  par électroérosion à fil. Ce procédé permet des découpes par érosion via un arc électrique entre le fil et la matière. Le procédé se démarque ainsi de l'usinage classique, qui nécessite de grands efforts, génère localement de hautes températures et des contraintes impliquant des endommagements locaux et des modifications de la microstructure. Ainsi l'intégrité du matériau est mieux préservée par électroérosion.

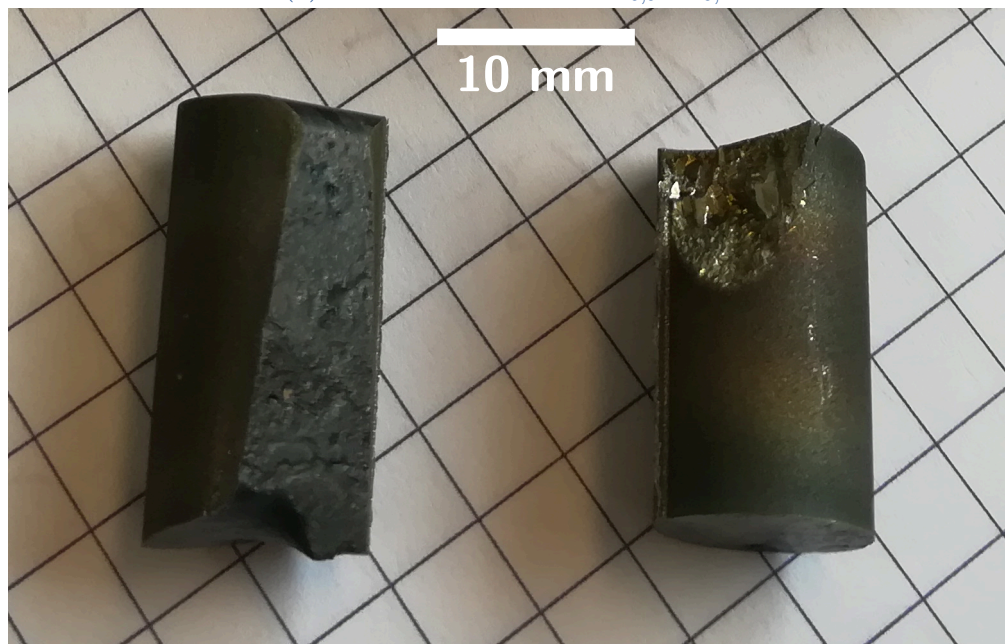
Cependant, le lingot initial présente de fortes hétérogénéités : fissures internes, variation de la forme et de la taille des grains dans l'épaisseur du lingot. La surface libre du lingot lors de la coulée présente un défaut de planéité de plusieurs millimètres et un défaut de parallélisme avec la face opposée. Cela nous contraint à prélever uniquement 10 éprouvettes dont les géométries réelles sont malheureusement imparfaites. Les dimensions réelles sont résumées dans le [tableau III.1](#) et des images d'illustrations sont représentées [figure III.1](#).

Comme le montre le [tableau III.1](#), la géométrie des éprouvettes n'est pas facilement répétable. En effet, le rayon varie de  $-1,8\%$  et  $3\%$  par rapport à la valeur nominale et la hauteur varie de  $-0,5\%$  et  $7\%$  par rapport à la valeur nominale. Le réseau de fissure est déjà important dans le matériau avant la découpe ce qui explique, entre autres, les bavures sur les éprouvettes. Pour chaque échantillon,





(a) Microstructure du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$



(b) Premières découpes de cylindre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  à partir du lingot

FIGURE III.1 – Photographies de la microstructure dans un lingot brut de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et d'éprouvettes de compression prélevées dans ce lingot



les surfaces supérieure et inférieure, en contact avec les plateaux de compression, sont polies. Au-delà des défauts dimensionnels, le parallélisme entre ces deux surfaces planes et la perpendicularité de ces surfaces avec l'axe du cylindre sont mal maîtrisés, source d'erreurs lors des essais de compression.

Conscient de ces imperfections, le protocole et le dépouillement des mesures sont construits en fonction afin de valider l'état de compression et éventuellement écarter les mesures qui apparaîtraient aberrantes.

### Machine d'essai et sollicitation imposée

Les essais sont réalisés sur une machine de traction/compression électromécanique MTS Criterion C45 équipée de plateaux de compression dont le parallélisme et l'orientation par rapport à l'axe machine ont été ajustés. Une allonge permet de surélever le plateau inférieur afin de le placer à hauteur suffisante pour l'acquisition des images utiles à la mesure des déformations par corrélation.

Avant chaque essai, les plateaux sont nettoyés à l'alcool. Les surfaces supérieures et inférieures des éprouvettes sont lubrifiées avec une pâte de graphite. Cette lubrification permet de minimiser les frottements entre les plateaux et l'échantillon, limitant l'effet tonneau afin de se rapprocher d'une sollicitation de compression pure.

La [figure III.2](#) présente le montage expérimental avec l'identification des différents éléments.

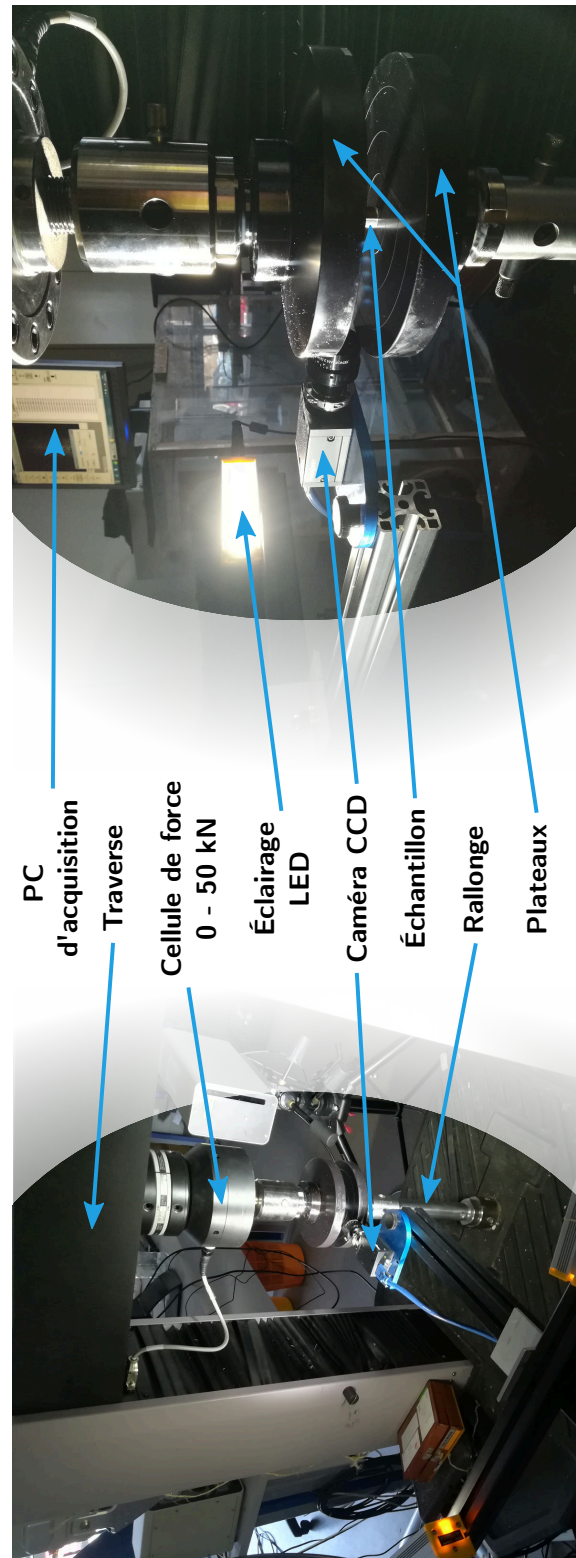


FIGURE III.2 – Dispositif d'essai pour la compression d'éprouvettes de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  cylindriques

L'essai est piloté par le déplacement de la traverse. En compression, le début des essais est souvent perturbé par la mise en place du contact entre le plateau et l'éprouvette et les possibles jeux dans la chaîne mécanique de la machine. Afin d'observer le comportement élastique du matériau une sollicitation mécanique alternée avec plusieurs charges/décharges est imposée. La figure III.3 présente le déplacement imposé à la traverse en fonction du temps.

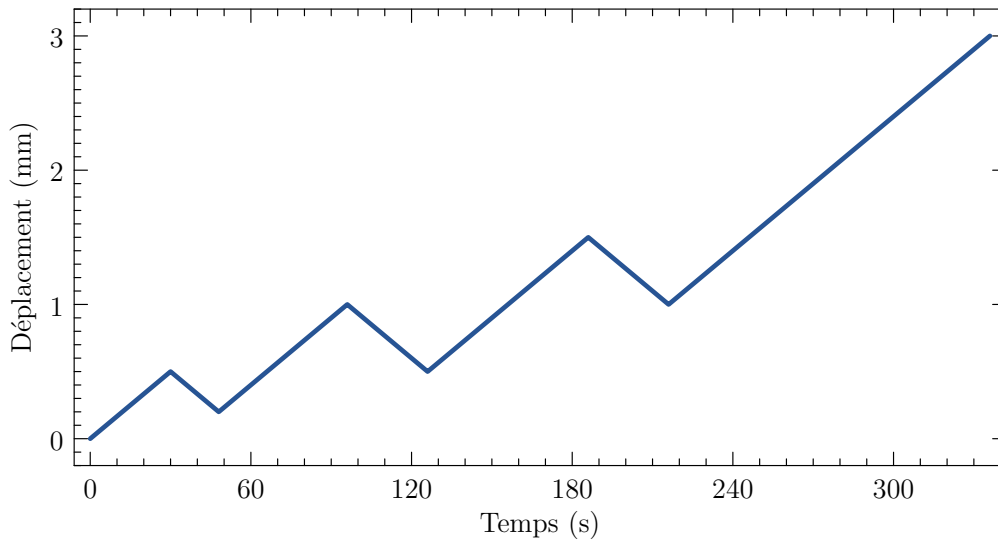


FIGURE III.3 – Déplacements de la traverse lors de l'essai de compression des éprouvettes de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  en fonction du temps. Un déplacement positif correspond à la compression de l'échantillon.

Nous pouvons voir sur le graphe de la figure III.3, les déplacements imposés à la traverse :

**Premier chargement** Déplacement de 0 mm à 0,5 mm soit 3,33 % de déformations.

**Premier déchargement** Déplacement de 0,5 mm à 0,2 mm soit 1,33 % de déformations.

**Deuxième chargement** Déplacement de 0,2 mm à 1 mm soit 6,67 % de déformations.

**Deuxième déchargement** Déplacement de 1 mm à 0,5 mm.

**Troisième chargement** Déplacement de 0,5 mm à 1,5 mm soit 10 % de déformations.

**Troisième déchargement** Déplacement de 1,5 mm à 1 mm.

**Dernier chargement** Déplacement de 1 mm à 3 mm soit 20 %. La rupture est attendue avant ce dernier point.

La norme de la vitesse de la traverse sur chaque section est constante et égale à 1 mm/min. Pour chaque essai, le contact avec la surface est détecté grâce au capteur d'efforts. Dès qu'un effort de l'éprouvette sur le plateau est détecté, la traverse est écartée de 0,1 mm. Cette position est le 0 mm de déplacement.

Entre les deux dernières étapes de chargement, dans le meilleur des cas, nous nous attendons à la rupture de l'échantillon. L'essai s'arrête lorsque que la traverse atteint un déplacement de 3 mm, soit une déformation de 20 %, ou lorsque l'effort mesuré par la cellule de force devient nul, synonyme de la rupture de l'éprouvette.

Les cycles alternés de charge et décharge permettent de s'affranchir de certaines difficultés pour l'observation du comportement élastique. En effet, dans le cas d'un essai de traction/compression simple, le module d'Young est la pente à l'origine de la courbe contraintes/déformations dans la partie réversible de la courbe. Or dans la pratique, comme la géométrie des éprouvettes n'est pas parfaite, le contact entre l'échantillon et le plateau se fait progressivement, perturbant les mesures faites à l'origine. Avec les alternances de charges, le module élastique est mesurable sur chaque charge/décharge réversible observée sur la courbe contraintes/déformations. La courbe de contraintes en fonction des déformations attendues est représentée par la [figure III.4](#).

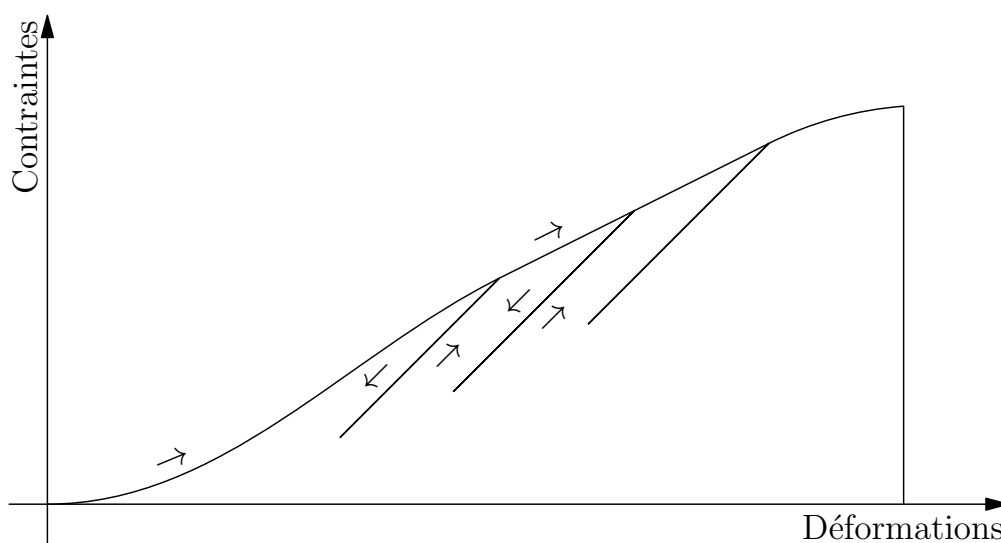


FIGURE III.4 – Courbe contraintes déformations idéales. Le module d'élasticité est identifié sur les parties réversibles et linéaires.

Cette illustration montre le tracé idéal attendu lors d'un essai de compression avec trois cycles de décharge/recharge imposés par le déplacement de la traverse décrit précédemment. Pour chacun de ces cycles, une partie linéaire apparaît sur le graphique des contraintes en fonction des déformations. Dans ce cas idéal, la pente lors de la décharge, et la pente de la recharge se superposent et sont parallèles entre elles. Notons que les décharges ne sont jamais complètes afin de rester toujours en compression et de limiter les perturbations liées aux potentiels rattrapages de jeux dans la chaîne mécanique de la machine.

### Grandeurs d'intérêts et instrumentation

Pour construire les courbes expérimentales de contraintes en fonction de la déformation, les différentes grandeurs mécaniques sont enregistrées tout au long de l'essai. Pour cet essai de compression les grandeurs d'intérêts mesurables et enregistrées sont les déplacements à la surface de l'éprouvette, l'effort résultant sur la traverse et le déplacement de la traverse. Les paragraphes suivant détaillent les instrumentations et les méthodes utilisées pour les mesures.

### Mesure de l'effort résultant

Les efforts sont mesurés par une cellule de force MTS de 100 kN. En supposant la contrainte appliquée uniforme dans la section et le matériau homogène, la contrainte dans le matériau est calculée à partir de l'effort mesuré  $F$  et de la section initiale  $S_0$  de l'éprouvette comme :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{III.1})$$

C'est une hypothèse forte, normalement valide uniquement dans le cadre des petites déformations. Pour la vérifier, le diamètre apparent de l'éprouvette 2 est mesuré sur l'image : il varie d'environ 50  $\mu\text{m}$ , soit une variation relative de la section de 3%.

La force  $F$  est acquise sur l'ordinateur de contrôle de la machine d'essai à une fréquence de 20 Hz et sur l'ordinateur d'acquisition des images à une fréquence de 2 Hz. La mesure d'effort permet de détecter la rupture et d'arrêter l'essai, au moment où les efforts deviennent nuls.

### Mesure des déplacements de la traverse

Le déplacement de la traverse est mesuré par encodeur intégré à la machine d'une résolution annoncée de 47  $\mu\text{m}$ . Ce déplacement de traverse est la grandeur qui pilote l'essai. Cependant le montage expérimental, composé des plateaux de compression, de la barre d'allonge et de la cellule de force ainsi que la structure générale de la machine induisent une souplesse non négligeable devant celle du matériau testé. Une mesure locale et non intrusive des déplacements au plus près de l'éprouvette est donc nécessaire. Ils seront mesurés par corrélation d'images numériques.

### Mesure des déplacements à la surface de l'éprouvette

La rigidité de l'ensemble du montage mécanique ne permet pas de considérer le déplacement de la traverse comme le déplacement réel de la surface supérieure de l'éprouvette. Les dimensions des éprouvettes et des plateaux rendent difficile l'utilisation d'extensomètres, à contact ou laser, ou l'utilisation de jauges de déformation. Le choix se porte donc sur une méthode de mesure à distance et non intrusive des déplacements à la surface de l'éprouvette par corrélation d'images numériques (CIN). Cette méthode permet, en outre, la mesure de tout le champ

de déplacement sur une zone d'intérêt donnée, et ainsi de vérifier l'uniformité de la déformation dans l'éprouvette, et de stopper l'exploitation des images dès lors qu'une localisation est détectée.

La mesure par corrélation d'image suppose l'utilisation d'un système d'imagerie, un revêtement des surfaces des éprouvettes adéquat, l'utilisation d'un code de corrélation et l'exploitation des résultats. Chacun de ces points est détaillé dans la suite.

#### *Système d'imagerie*

Nous utilisons une caméra CCD *grey point*, avec un objectif Schneider Xenoplan 2.0/28 qui nous permettent d'acquérir des images d'une résolution de  $2048 \times 2048$  px encodées sur 256 niveaux de gris. Nous disposons d'une profondeur de champ d'environ 3 mm.

Ainsi comme le montre la [figure III.7](#) toute l'éprouvette ne peut être nette sur la profondeur. La corrélation d'images numériques suppose l'observation d'une surface plane, ce qui n'est évidemment pas le cas ici. Cependant en observant uniquement le tiers central de l'éprouvette, la distance entre le premier plan tangent à l'éprouvette et le dernier plan utile n'est que de 0,28 mm, largement inférieur à la profondeur de champ. Les calculs et le schéma de la géométrie du problème sont disponibles dans l'[annexe A](#). La mesure du coefficient de Poisson nécessite la mesure des déplacements radiaux de l'éprouvette. Or avec une unique caméra et comme la corrélation se fait sur les plans normaux à l'axe optique, la mesure des déplacements radiaux sur une éprouvette cylindrique est peu fiable. Nous n'exploiterons donc ici que les déplacements longitudinaux, et ne pourront pas calculer le coefficient de Poisson. La zone d'intérêt est éclairée au moyen de deux spots à LED inclinés d'une trentaine de degrés par rapport au chemin optique. De cette façon, la lumière passe entre les plateaux de compression et maximise le contraste sur la surface, sans que des reflets ne saturent l'image et ne perturbent les mesures.

Ces images sont acquises sur un poste dédié toutes les 0,5 s soit à une fréquence de 2 Hz. Un retour des déplacements de la traverse et de la force mesurée par la cellule sur le poste d'acquisition des images permet d'enregistrer, pour chaque image, la valeur des efforts, et des déplacements machine.

L'acquisition des images est continue pendant toute la durée de l'essai, générant entre 2 Go et 3 Go de données. Sur chacune des parties élastiques, lors de la décharge ou la charge de l'éprouvette, une vingtaine d'images par cycle sont acquises.

#### *Préparation des échantillons*

Afin de faciliter et d'améliorer la convergence du calcul de corrélation, nous cherchons une texture avec un fort contraste et des motifs aléatoires. Dans le but d'obtenir cette texture, la surface des éprouvettes est peinte à la bombe. Une fine couche de blanc, uniforme, est déposée avant d'exposer l'éprouvette rapidement à un brouillard de gouttelettes d'une bombe de peinture noire générant un mouchetti

aux propriétés désirées. Sur la surface de l'éprouvette se trouve alors des tâches plus ou moins coalescées dont la taille des plus grosses est de 0,2 mm. Au besoin, un nouveau mouchetti de blanc peut être ajouté cependant, il faut veiller à ce que la couche de peinture reste fine pour garder la meilleure adhésion possible avec la surface et suivre les déformations du matériau sans craqueler.

*Choix du code de corrélation : méthode de corrélation locale et méthode de corrélation globale*

Comme nous l'avons décrit précédemment (voir [section III.2.1.a](#)), le système d'imagerie nous permet d'acquérir des images d'une résolution  $2048 \times 2048$  px encodées sur 256 niveaux de gris. La profondeur de champ n'étant que de 3 mm environ, toute l'éprouvette ne peut être nette et le choix a été fait de garder le tiers central de l'échantillon le plus net possible pour appliquer la corrélation.

Le traitement des images fait avec le code *UFreckles* [[Rethore18](#)]. Ce code, à la différence de nombreux codes de corrélation d'images commerciaux, est un code de corrélation globale. Nous décrirons succinctement ici la différence entre la corrélation d'images locale et de corrélation globale. Pour une présentation plus détaillée de la CIN globale, se reporter aux travaux de BESNARD et al. : « "Finite-Element" Displacement Fields Analysis from Digital Images : Application to Portevin–Le Châtelier Bands » [[Besnard06](#)].

De façon générale, la corrélation d'images mesure les déplacements à partir de deux images prises d'un système dans un état de référence et dans un état déformé. En notant  $f$  l'image de référence et  $g$  l'image de l'état déformé, et  $u$  le champ de déplacement, si on suppose la conservation du flux optique *i.e* la conservation du niveau de gris d'un point qui se déplace entre les images  $f$  et  $g$ , nous avons :

$$f(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x} + u(\mathbf{x})) \quad (\text{III.2})$$

*Approche locale de la corrélation d'image*

Dans le cas d'une corrélation locale, les images  $f$  et  $g$  sont subdivisées en une multitude d'imagettes sur le domaine d'intérêt.

Pour chaque imagette définie, nous cherchons un champ de déplacement  $u$  qui minimise la différence  $f(\mathbf{x}) - g(\mathbf{x} + u(\mathbf{x}))$ .

Le champ de déplacement  $u$  sur l'ensemble de l'éprouvette est la concaténation des déplacements de chacune des imagettes. Cette méthode rend alors le champ de déplacement discontinu.

*Approche globale de la corrélation d'image*

Dans le cas de l'approche globale, un maillage est posé sur l'image sur le domaine d'intérêt. Le champ de déplacement  $u$  qui vérifie l'équation (III.2) est alors décrit à l'aide du formalisme méthode des éléments finis aux nœuds du maillage. Par cette méthode le champ  $u$  obtenu est supposé continu sur l'ensemble du do-



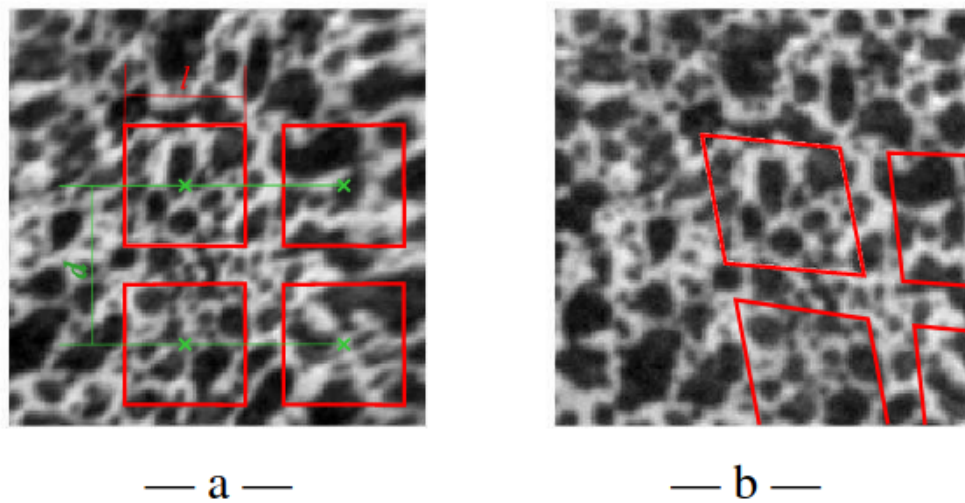


FIGURE III.5 – Illustration de la corrélation locale d'image. L'image a est l'image de référence, l'image b est l'image déformée. Les carrés rouges sont les imagettes, les déplacements sont calculés pour le centre de chaque imagette. [extrait de Maynadier12, p44]

maine et exprimé grâce à des fonctions de forme. Le choix de fonctions de forme pertinentes peut aider à obtenir une identification du champ de déplacement plus fidèle au phénomène observé.

Dans le cadre de ces travaux, la mesure des déplacements est fait grâce à la corrélation d'image globale par la méthode des éléments finis avec un maillage d'éléments quadrangles. L'exploitation des images acquises est détaillée dans les paragraphes suivants.

#### *Méthode de mesure des déformations*

Nous utilisons le code de corrélation d'image *UFreckles* de [Rethore18]. La mesure effective des déformations se décompose en 4 temps : l'import des images et le choix de la séquence à traiter, l'application d'un premier maillage assez fin sur la zone d'intérêt pour valider l'état de compression uniaxiale, et borner la séquence à analyser, l'application d'un second maillage plus grossier pour abaisser les erreurs de mesures et finalement appliquer une jauge de déformation numérique pour l'export des données. Nous détaillons ici chacune de ces étapes.

#### **Choix de la séquence d'image**

L'image de référence de l'éprouvette dans son état initial non déformé est la première image où l'effort est négatif, signe du contact. À partir de ce point, les déplacements de l'éprouvette ne viennent que de la compression par la traverse, et non d'un déplacement de l'ensemble de l'éprouvette sur le plateau.

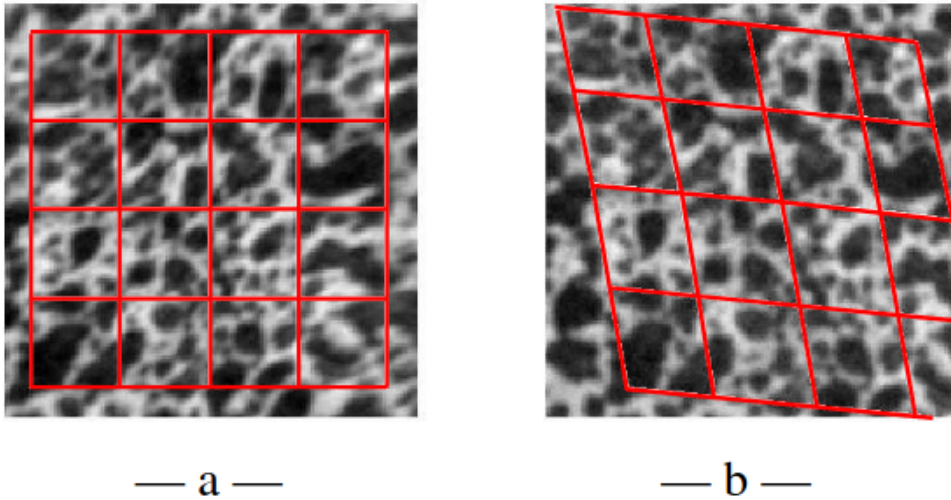


FIGURE III.6 – Illustration de la corrélation globale d'image. L'image a est l'image de référence, l'image b est l'image déformée. Le quadrillage rouge est le maillage éléments finis, les déplacements sont calculés aux nœuds du maillage. [extrait de Maynadier12, p45]

La dernière image considérée de la séquence est une des dernières qui ne montre pas de craquelures au niveau de la peinture, ou de fissure sur l'éprouvette, événements qui mettent en défaut la corrélation. La séquence d'image à traiter peut varier en fonction des informations renvoyées par les étapes suivantes.

La figure III.7 montre les images initiale et finale utilisées pour l'essai sur l'éprouvette 2. Nous observons la graisse noire qui s'écoule avec l'essai, ainsi que l'apparition de craquelures sur le revêtement.

### Vérification du champ de déplacement sur un maillage fin

La corrélation globale utilisée dans *UFreckles* repose sur la méthode des éléments finis et suppose un maillage. La figure III.8 montre le maillage fin utilisé pour la vérification du champ de déplacement. Après corrélation, le champ de déplacement sur le maillage est visualisé comme le montre la figure III.8. Cette étape permet de s'assurer de la validité de l'essai : les lignes d'isodéplacement doivent être orthogonales à l'axe de compression. Si l'éprouvette est dans cette situation, nous pouvons supposer un état de compression uniaxiale. Dans le cas contraire, l'éprouvette est sollicitée en cisaillement et l'essai ne peut être exploité. Nous pouvons affirmer pour l'éprouvette 2 que nous sommes bien dans le cas d'une sollicitation de compression pure.

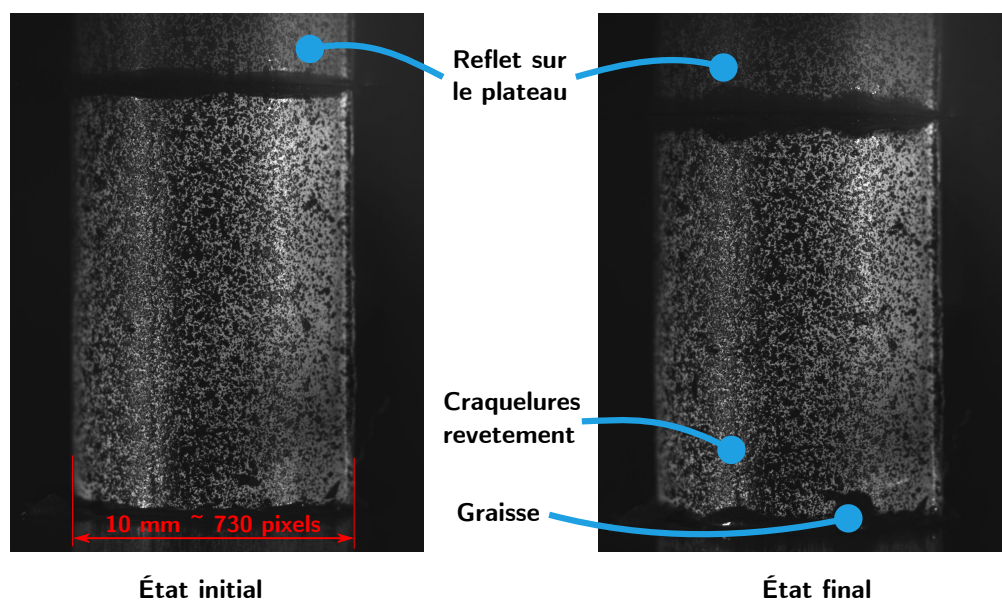


FIGURE III.7 – Images de l'éprouvette à l'état initial et après compression

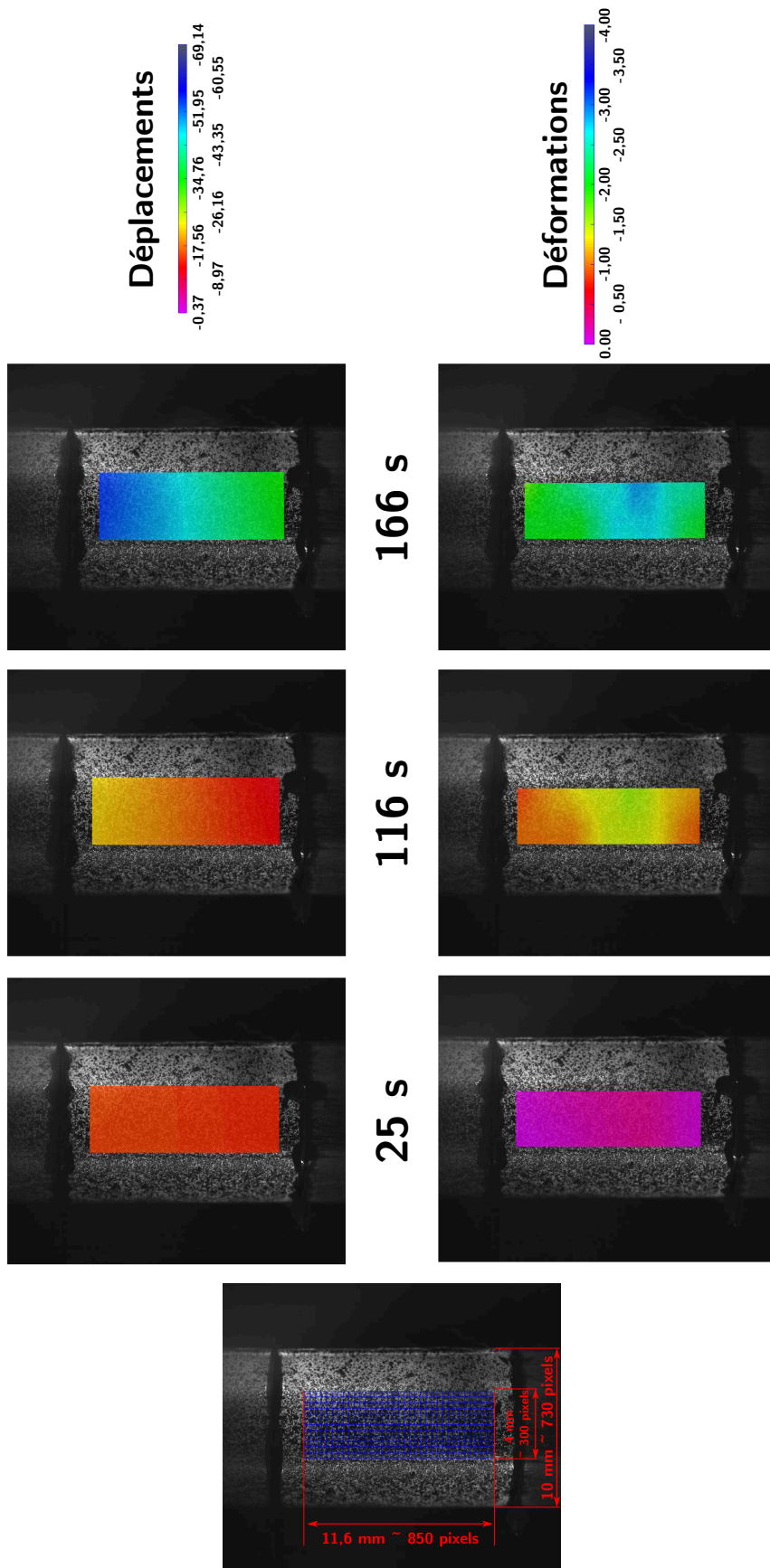


FIGURE III.8 – Corrélation d’images numériques à différents instants sur un cylindre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  avec un maillage fin pour la vérification de la sollicitation

Les principaux défauts du dispositif expérimental sont mis en évidence pendant cette étape : défaut de parallélisme entre les extrémités de l'éprouvette, défaut de perpendicularité entre ces surface et l'axe du cylindre, défaut de lubrification des contacts induisant des frottements sur les plateaux et l'apparition de l'effet « tonneau ».

Cette étape permet aussi, grâce au maillage fin, de détecter des décollements éventuels, l'endommagement local du revêtement ou l'ouverture de fissures locales dans le matériau. Dans ces cas, la séquence à analyser est bornée par l'apparition de ces événements : soit les résultats ne décrivent pas les déplacements de la matière, soit l'état de compression uniaxiale uniforme n'est plus assuré.

### Mesure du champ de déplacement sur un maillage plus grossier

Une fois la sollicitation de compression longitudinale validée, la corrélation est relancée avec un maillage plus grossier sur la zone en compression pure. La figure III.9 montre le maillage pris. Les éléments ont une taille de 83 px soit environ 1,2 mm. Malgré la lubrification des plateaux, les bords en contact avec les plateaux de compression ne peuvent être considérés en compression uniaxiale. La zone d'étude est restreinte en conséquence.

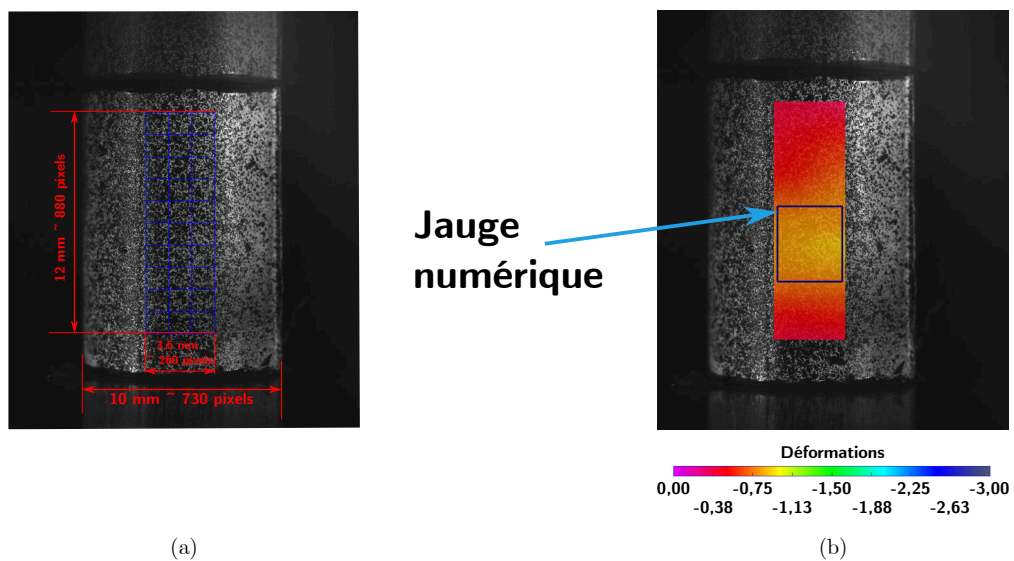


FIGURE III.9 – Corrélation d'images numériques : (a) image de référence et maillage grossier ; (b) champ de déformation et jauge numérique de mesure

L'erreur d'estimation des déplacements aux nœuds du maillage est fortement dépendante de la taille des éléments utilisés pour le calcul [Besnard06 ; Maynardier11]. Un maillage avec des éléments plus larges ne permettra pas de rendre compte de phénomènes très locaux, mais permettra de déterminer avec plus de justesse les déplacements et les déformations aux nœuds et de diminuer l'erreur de mesure aux nœuds du maillage.

### Application d'une jauge numérique et export des données

Enfin, une jauge numérique d'environ 245 px sur 520 px soit environ 3 mm sur 7 mm est posée sur la partie centrale de l'éprouvette. Cette jauge est représentée par le rectangle sur la [figure III.9](#). Cette jauge numérique délivre une information plus « macroscopique » car, le tenseur des déformations est identifié comme uniforme sur la zone. Les informations délivrées sont comparables à celles obtenues traditionnellement avec des jauges résistives, qui avaient le désavantage d'être intrusive et sources d'aléas instrumentaux. La corrélation délivre une déformation longitudinale, transverse et une déformation de cisaillement. Compte tenu de la géométrie cylindrique de notre éprouvette, seule la déformation longitudinale est considérée fiable. Elle est exploitée afin d'identifier le module élastique des éprouvettes.

#### Exploitation des courbes contrainte-déformation

Nous avons vu dans la [section III.2.1.a](#) les méthodes utilisées pour mesurer les grandeurs d'intérêts de l'essai de compression sur un cylindre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  qui sont les déformations de l'éprouvette et la force de réaction. Dans cette partie nous présentons comment nous utilisons ces grandeurs pour l'identification du module d'élasticité longitudinal de ce matériau. Nous utilisons pour illustration l'essai sur l'éprouvette 2 du [tableau III.1](#).

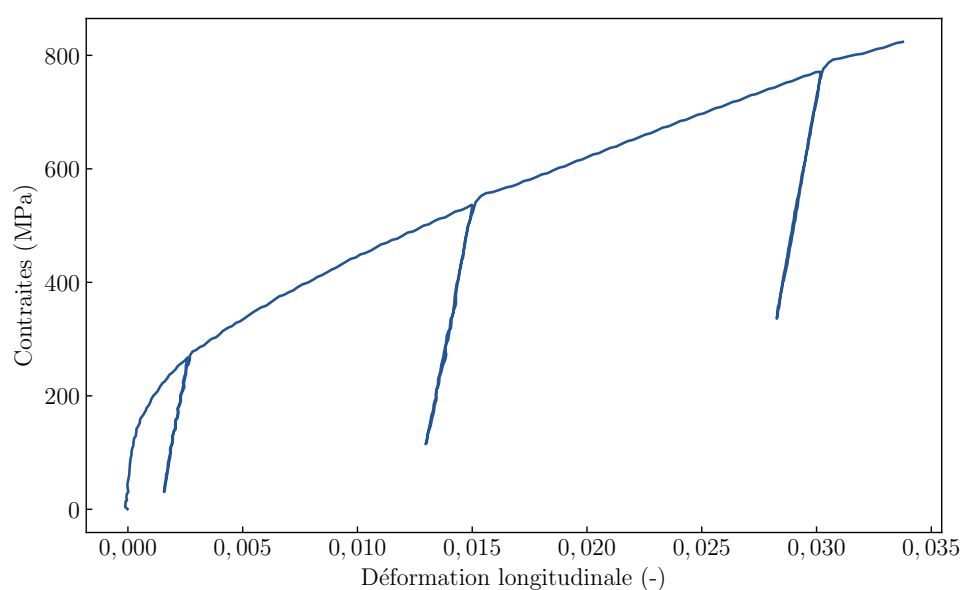


FIGURE III.10 – Courbe brute contraintes-déformations de l'essai de compression mené sur l'éprouvette 2 de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

La [figure III.10](#) montre la courbe brute de l'essai effectué sur l'éprouvette 2. L'allure de la courbe contrainte-déformation est bien celle attendue pour un essai de compression au déplacement imposé avec trois cycles de déchargement. Le ma-



tériau présente un comportement élasto-plastique. La rupture n'est pas présente sur la courbe, car la corrélation d'image ne peut être poursuivie après les premières fissurations du revêtement.

Le bruit de mesure lors de la mise en place du contact rend difficile l'identification de la pente à l'origine. Aussi le module d'élasticité de l'éprouvette est mesuré sur les cycles de relâchement et chargement imposé par le déplacement du plateau (voir [page 115](#)) et après la première compression. La première étape du traitement des données est le retrait de tous les points pour lesquels l'effort mesuré est inférieur à une valeur seuil, pour nous 200 N. La courbe est alors débarrassée de la partie de mise en place du contact.

La seconde étape est la séparation de la courbe en différentes séquences. Une séquence est caractérisée par des points contigus, pour lesquels le sens de chargement reste constant *i.e.* l'éprouvette subit une compression ou l'éprouvette se relâche en fonction du sens de déplacement de la traverse. Le sens de chargement est déterminé par le signe de la dérivée de la force en fonction du temps illustré par la [figure III.11](#).

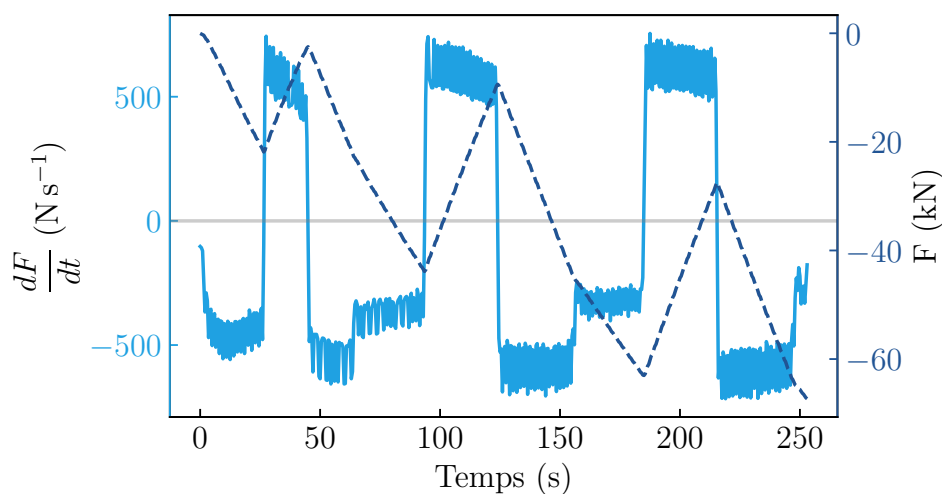


FIGURE III.11 – Effort mesuré et dérivée de l'effort par rapport au temps en fonction du temps lors de l'essai de compression d'un cylindre de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

Ainsi sur le graphe de la [figure III.11](#) sont tracés en trait plein bleu clair la dérivée de l'effort en fonction du temps rattachée à l'échelle de gauche. La courbe bleu foncé tracée avec des tirets est la courbe initiale des efforts en fonction du temps rattachée à l'échelle de droite. La dérivée est négative pour tous les instants où l'éprouvette se comprime, positive pour tous les instants où l'éprouvette se relâche. Les instants pour lesquels la dérivée temporelle de la force change de signe permettent de séparer et d'attribuer un numéro de séquence à chaque portion de



courbe ; la séquence 1 correspond à la compression initiale, la séquence 2 correspond au premier relâchement, la séquence 3 correspond à la seconde compression, la séquence 4 au second relâchement, ... jusqu'à la fin de la courbe.

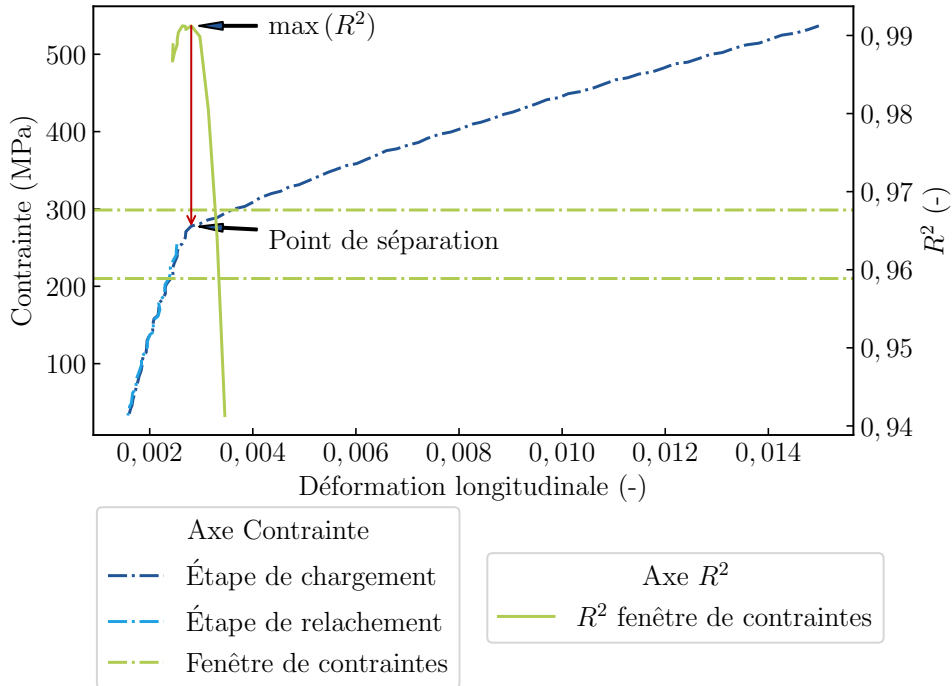


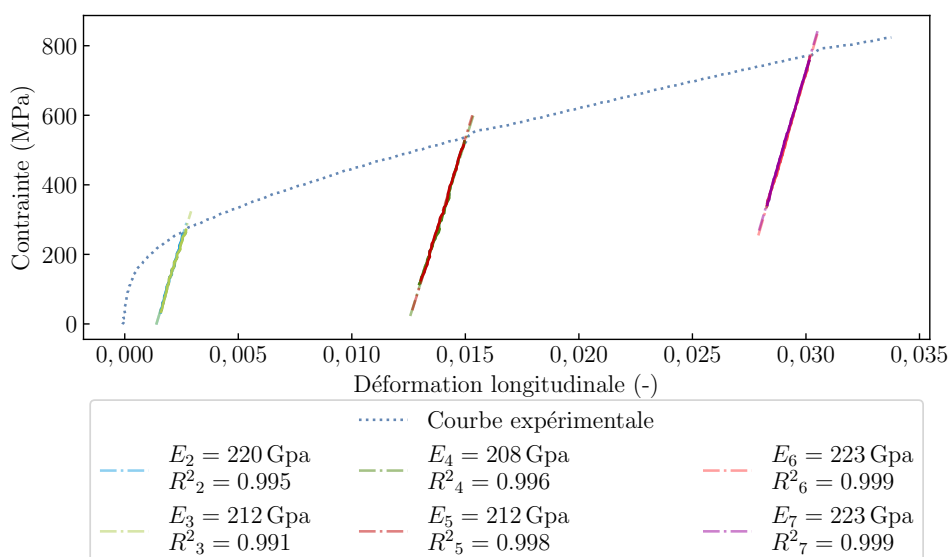
FIGURE III.12 – Illustration de la méthode de séparation du comportement élastique lors des étapes de compression

Pour chaque séquence de chargement de l'éprouvette, les séquences impaires, le matériau montre une partie linéaire élastique et une partie plastique. Nous cherchons à séparer ces deux comportements pour délimiter dans le temps les parties de sollicitations élastiques où le module d'élasticité peut être identifié.

La figure III.12 montre, en trait mixte et rattachée à l'échelle de gauche, les étapes 2 et 3 de la courbe contrainte-déformation de l'éprouvette 2.

Nous savons que le point de séparation entre le domaine élastique et le domaine plastique doit se situer autour de la contrainte maximale mesurée lors de l'étape de relâchement précédente. Cette fenêtre est centrée sur la contrainte maximale de l'étape de relâchement précédente. Elle a pour largeur 40 % de l'amplitude de la contrainte de la séquence précédente. Cette fenêtre est représentée par les deux droites horizontales vertes en trait mixte sur la figure III.12.

Pour chaque point de la courbe, dans la fenêtre de contrainte, nous calculons la régression linéaire en considérant l'ensemble des points de l'étape de compression à gauche du point courant comme la partie élastique. Nous traçons ainsi le coefficient de détermination  $R^2$  en fonction du dernier point supposé dans la partie élastique. Cette courbe est représentée en trait plein vert sur la figure III.12. Ce coefficient est



La courbe pointillée est la courbe contrainte-déformation, les différentes droites sont les régressions linéaires associées à la partie élastique correspondante. La légende contient la valeur des modules d'Young mesurée et le coefficient de détermination  $R^2$

FIGURE III.13 – Illustration du traitement des essais de compression sur l'éprouvette 2.

d'abord élevé, supérieure à 0,99 avant de chuter rapidement. La chute du coefficient de détermination indique que de plus en plus de points de l'ensemble considéré sont éloignés de la droite de régression.

Le point de séparation est celui pour lequel le coefficient de détermination est maximal. Les points situés à gauche de ce point de séparation sont donc considérés comme appartenant au domaine élastique lors de l'étape de compression.

Une fois la courbe de contrainte-déformation séparée en différentes séquences et une fois les droites de comportement élastique attribuées pour chaque étape de compression, il suffit d'appliquer une régression linéaire sur chacune des portions élastiques pour identifier les modules élastiques.

La figure III.13 montre la courbe expérimentale complète des contraintes en fonction des déformations en pointillés. Les parties élastiques détectées par le traitement décrit précédemment sont représentées par différentes couleurs. Les modules élastiques de chaque séquence sont donnés en légende. Cette figure démontre la capacité du traitement à détecter les domaines élastiques et identifier les modules sur les courbes d'essais de compression.

TABLE III.2 – Modules d'élasticités expérimentaux mesurés pour l'ensemble des essais de compression sur chacune des parties élastiques

Num éprouvette	Accepté	Module d'Young (GPa)						E moyen
		$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$	$E_7$	
3		351	345	387	400	416	·	·
4		·	·	·	·	·	·	·
5		262	258	257	267	295	294	·
7		303	280	282	281	·	·	·
9		·	·	·	·	·	·	·
10		660	693	·	·	·	·	·
1	✓	194	178	195	191	·	·	189
2	✓	220	212	208	212	223	223	216
6	✓	167	163	176	174	194	193	178
8	✓	166	167	225	232	·	·	198
$E$ moyen séquence		187	180	201	202	208	208	
$E$ moyen TiFe <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub>								195

### III.2.1.b Résultats

Des essais de compression sur des éprouvettes cylindriques de TiFe<sub>0,9</sub>Mn<sub>0,1</sub> sont menées selon le protocole et avec les instruments décrits dans la [section III.2.1.a](#). Les modules élastiques sont identifiés selon la méthode développée dans la [section III.2.1.a](#). Le [tableau III.2](#) rapporte le modules d'Young mesuré pour chaque éprouvette, sur chaque séquence, et dans le domaine élastique correspondant et la [figure III.14](#) montre les courbes contraintes-déformations de l'ensemble des essais.

Sur les 10 éprouvettes prélevées dans le lingot, dont la géométrie est reportée dans le [tableau III.1](#) [page 111](#), seulement 4 éprouvettes ont été acceptées. Nous avons rejeté les autres éprouvettes car :

- les défauts de géométrie sont trop importants et le champ de déformation sur la surface de l'éprouvette n'est pas uniforme (éprouvette 4, 5, 7 et 10),
- l'éprouvette est conservée pour des observations ou des essais ultérieurs (éprouvette 9),
- l'éprouvette 3 est écartée au moment des comparaisons car, les modules élastiques calculés sont nettement supérieurs aux modules des autres éprouvettes. Pourtant cette éprouvette présentait un état de sollicitation en compression correcte.

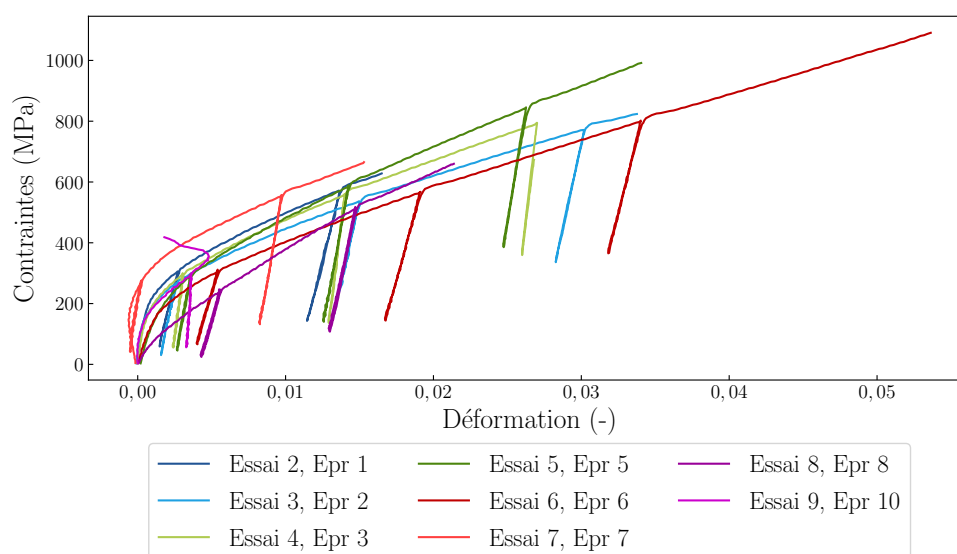


FIGURE III.14 – Ensemble des courbes contraintes-déformations lors de la compression de cylindres de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

Les charges et décharges sont bien réversibles, avec des modules élastiques identiques aux erreurs de mesure près. Le comportement de chacune des éprouvettes est ainsi cohérent avec un matériau élasto-plastique avec un module d'Young égal à la charge et à la décharge. Le phénomène est traduit par la superposition des droites élastiques de la [figure III.12](#) par exemple.

Pour toutes les éprouvettes acceptées, nous avons reporté dans la dernière colonne du [tableau III.2](#), la moyenne des modules d'Young de l'éprouvette, et sur la dernière ligne la moyenne des modules d'Young correspondant à l'étape.

Si nous regardons la dernière colonne, le module d'Young moyen de chaque éprouvette présente un écart de 38 GPa entre l'éprouvette 2 et l'éprouvette 6 passant ainsi de 178 GPa à 216 GPa.

Le module élastique moyen de toutes les éprouvettes augmente avec le taux de compression. Il passe de 180 GPa lors de la première décharge à 208 GPa pour le dernier cycle, soit un écart de 28 GPa. Le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  montre ainsi un comportement raidisseur avec l'avancement du chargement.

La valeur moyenne du module d'Young du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  de toutes les éprouvettes acceptées est de 195 GPa.

### III.2.2 Mesure du module élastique par propagation d'ultrasons

#### III.2.2.a Protocole expérimental

L'essai par propagation d'ultrasons est un essai non destructif qui permet la mesure des caractéristiques élastiques d'un matériau. Cette technique suppose un matériau homogène. Cette mesure se base sur la relation suivante entre le module d'Young et la vitesse de propagation des ondes dans le milieu étudié :

$$E = \rho V^2 A \quad (\text{III.3})$$

Avec  $E$  le module d'Young du milieu traversé,  $\rho$  sa masse volumique,  $V$  la vitesse de propagation des ultrasons dans le milieu et  $A$  une constante dépendante du coefficient de Poisson  $\nu$  du matériau selon la relation :

$$A = \frac{(1 - 2\nu)(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \quad (\text{III.4})$$

En première approche, comme le coefficient de Poisson du matériau est inconnu, nous calculons  $A$  à partir de la moyenne des coefficients de Poisson de chaque matériau purs ; coefficients de Poisson du fer  $\nu_{Fe} = 0,26$  et du titane  $\nu_{Ti} = 0,34$ , ce qui implique  $\nu = 0,3$  et  $A = 0,74$

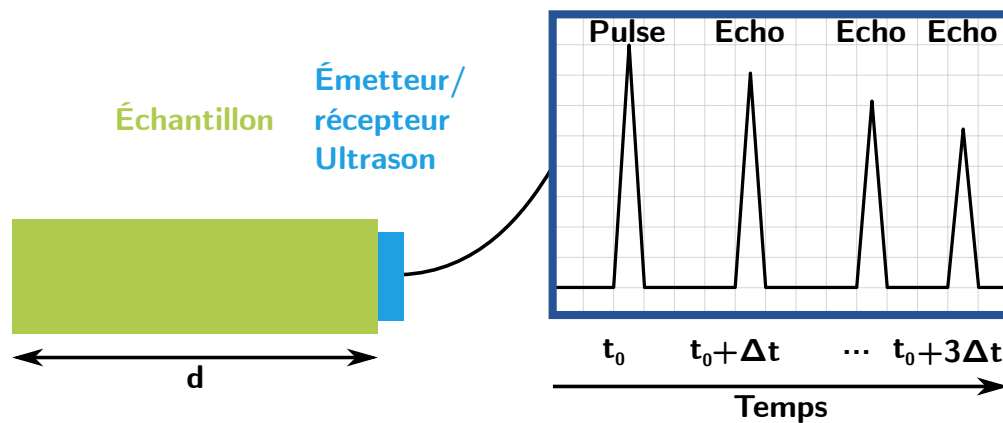


FIGURE III.15 – Représentation schématique de la mesure du temps de propagation des ultrasons sur un aller-retour de la hauteur de l'éprouvette pour la détermination du module d'Young

Le schéma III.15 présente schématiquement les différents éléments du montage expérimental. Le matériel expérimental nécessaire à la mesure du module d'Young est un émetteur, un récepteur d'ultrasons, le générateur associé, un peu de couplant et l'échantillon. Dans notre cas l'émetteur et le récepteur sont un même élément. Les ultrasons une fois émis dans le milieu se propagent, se réfléchissent sur la

TABLE III.3 – Mesures de la vitesse de propagation des ultrasons et module d'Young associé pour 10 éprouvettes cylindriques de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .  
Les constantes pour les calculs sont :  $A = 0,74$ ,  $\rho = 6443$ , et une résolution temporelle de  $Res_{temp} = 1,14 \mu\text{s}/\text{div}$

Num éprouvette	Accepté	$n_{\text{div}}$ ( )	$V$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$E$ (GPa)
2		4,00	6550	.
3		.	.	.
4		3,60	7280	.
10		4,00	6580	.
1	✓	3,70	7110	242
5	✓	3,70	7600	277
6	✓	3,60	7270	253
7	✓	3,80	7440	265
8	✓	3,80	7440	265
9	✓	3,50	7500	269
Moyenne				262

surface libre parallèle à l'émetteur, se propagent dans le sens opposé avant d'être reçu par l'émetteur/récepteur. Notre émetteur produit des ondes longitudinales. Sur l'écran de l'oscilloscope schématisé [figure III.15](#), le premier pic correspond au pic d'émission de l'onde, à l'instant  $t_0$ , et les pics suivants correspondent aux réflexions successives de l'onde sur les surfaces libres. Nous pouvons mesurer le temps passé entre deux échos et la distance parcourue par l'onde pour obtenir la vitesse de propagation et calculer le module d'Young avec l'équation (III.3)

La résolution temporelle sur l'écran de l'oscilloscope est réglée avec la propagation des ultrasons dans un matériau connu, pour nous un acier de caractéristiques élastiques  $E_{Acier} = 207,5 \text{ GPa}$  et  $\nu_{Acier} = 0,296$ . L'expérience est répétée entre la pièce d'acier connue et l'échantillon pour obtenir un signal avec les deux éprouvettes. Une fois cette étape de calibration terminée, la résolution temporelle de l'oscilloscope est fixée à  $Res_{temp} = 1,14 \mu\text{s}/\text{div}$  pour toutes nos mesures.

Pour chaque éprouvette de compression en  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons est réalisée. L'ensemble des résultats est rapporté dans la section suivante.

### III.2.2.b Résultats

Le [tableau III.3](#) présente les résultats de mesures pour les 10 éprouvettes de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Pour chaque éprouvette, nous retrouvons le diamètre  $D$  et la hauteur  $h$  de l'éprouvette mesurée au pied à coulisse en mm, la masse  $m$  en gramme et

le nombre de divisions entre deux pics successifs  $n_{div}$ . La colonne **Accepté** du tableau comprend les essais pris en compte pour le calcul des modules d'Young et des grandeurs moyennes. Nous avons rejeté les autres éprouvettes car :

- le nombre de divisions est anormalement grand par rapport au reste du lot (éprouvettes 2 et 10),
- aucun signal n'est trouvé (éprouvette 3),
- la masse est faible par rapport au reste du lot (éprouvette 4).

Les constantes choisies pour le calcul du module élastique sont :  $\nu = 0,3$  la valeur moyenne des coefficients de Poisson du fer et du titane,  $\rho = 6443 \text{ kg m}^{-3}$  la moyenne calculée sur les échantillons présents et acceptés en considérant les éprouvettes parfaitement cylindriques.

Les vitesses pour chaque échantillon sont calculées ainsi que le module d'Young. Après ce traitement, nous obtenons un module d'Young moyen de 262 GPa.

### III.2.3 Mesure des propriétés mécaniques à l'échelle granulaire

Nous avons exposé, dans les parties précédentes, deux méthodes expérimentales pour obtenir le module d'élasticité longitudinal d'éprouvettes cylindriques de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Nous cherchons à nouveau cette propriété élastique à une plus petite échelle grâce à des essais de nano-indentation associés également à de la microscopie à balayage électronique. Dans cette partie nous présentons les dispositifs expérimentaux de nano-indentation, le protocole mis en place pour l'estimation du module élastique et de la dureté des échantillons de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et les observations en regard par microscopie. Les méthodes et résultats présentés ici sont le fruit d'une collaboration au sein du département mécanique appliquée de l'institut FEMTO-ST avec l'équipe *Propriétés Mécaniques des Matériaux en Couches Minces* en particulier M. Yves Gaillard pour les mesures et le traitement des données de nano-indentation.

#### III.2.3.a Protocole expérimental

##### Échantillons et préparation

Nous étudions le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Un échantillon de quelques centimètres cubes est prélevé du même lingot décrit [section II.2.1 page 69](#) que les particules observées [section II.3.2 page 94](#) et les éprouvettes de compression. L'échantillon est découpé puis poli. Ces étapes permettent d'exposer une surface plane aux instruments de mesure : le nano-indenteur et le microscope électronique à balayage (MEB).

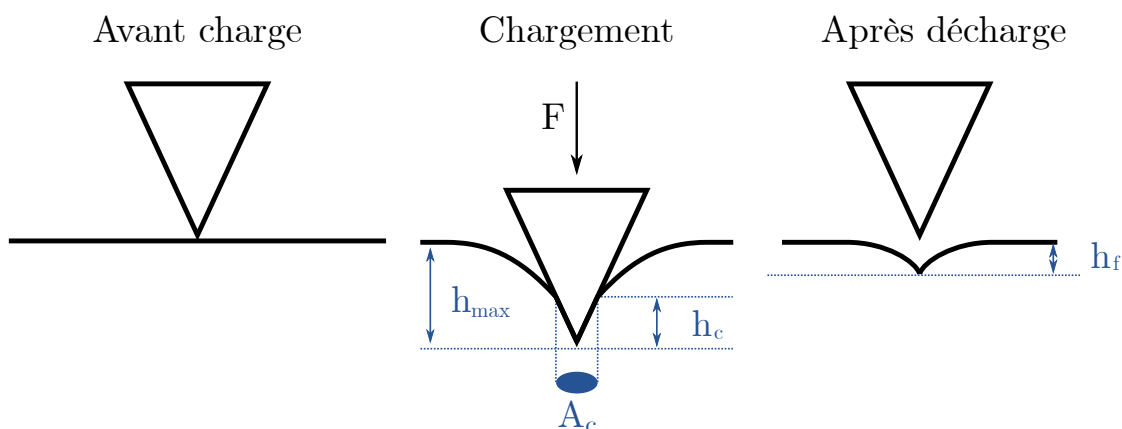
##### Dispositifs expérimentaux

L'étude à petite échelle du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  par nano-indentation est couplée à l'observation de la surface par microscopie à balayage électronique et au dosage des espèces chimiques par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, ou energy

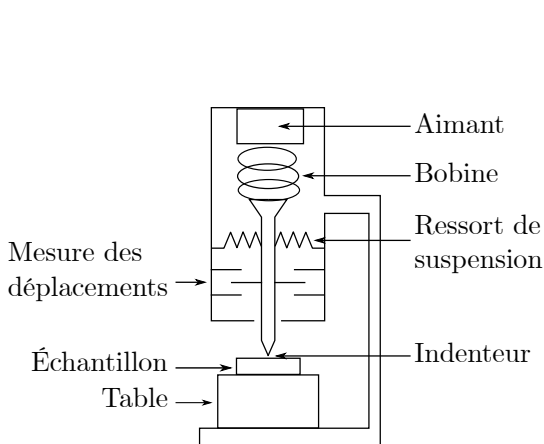


dispersive spectroscopy en anglais, que nous abrègerons par EDS. Les observations et dosages sont réalisés au sein de la plateforme MIMENTO, avec un appareil Quanta 450W.

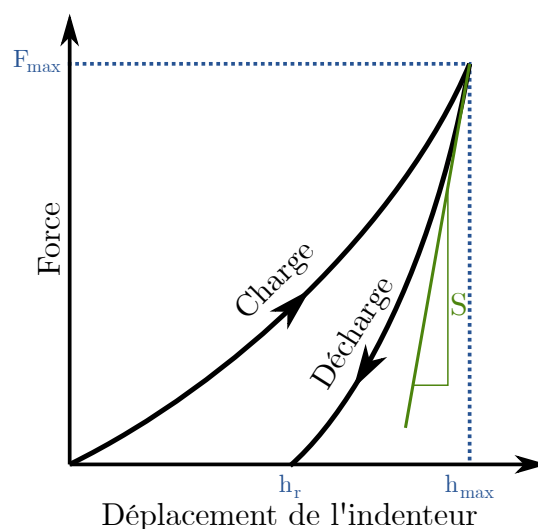
Nous avons utilisé pour ces essais un nano-indenteur instrumenté CSM. L'essai de nano-indentation consiste à mesurer le déplacement d'un indenteur soumis à une charge connue à la surface d'un matériau. La géométrie de l'indenteur est ici un indenteur Berkovich. La figure III.16 présente, schématiquement la structure de l'appareil de nano-indentation (figure III.16b), les grandeurs géométriques utiles (figure III.16a) et une courbe caractéristique d'un essai (figure III.16c).



(a) Grandeurs géométriques pendant le chargement et après la décharge



(b) Schéma de principe d'un nano-indenteur



(c) Courbe caractéristique idéale d'un essai de nano-indentation

FIGURE III.16 – Illustrations du principe de mesure de la dureté et du module élastique par nano-indentation

Avant la mesure, l'indenteur est placé sur la surface de l'échantillon à tester, préalablement polie et supposée parfaitement plane. Une charge  $F$  est appliquée sur l'indenteur. Ce dernier pénètre dans la matière et la déforme. La déformation totale est la somme d'une déformation plastique irréversible et d'une déformation élastique, réversible. Lorsque la charge atteinte est maximale, de l'ordre de quelques milliNewton dans le cas de la nano-indentation, l'indenteur s'est déplacé d'une distance  $h_{max}$  par rapport à la position initiale de la surface. Il est en contact sur une hauteur  $h_c$  avec le matériau, ce qui permet de définir  $A_c$  l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon. La charge est ensuite retirée de l'indenteur. La composante élastique de la déformation revient à son état d'origine. La déformation plastique laisse une empreinte sur l'échantillon.

L'instrumentation de l'indenteur permet à chaque instant de connaître la force appliquée et le déplacement de l'indenteur. La [figure III.16c](#) est la représentation schématique d'une courbe de nano-indentation. Entre la charge et la décharge, les grandeurs mesurées au maximum de charge permettent de calculer la dureté du matériau comme :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (\text{III.5})$$

où l'aire de contact dépend du déplacement maximale et de la géométrie de l'indenteur.

La pente à l'origine de la courbe de décharge apporte une information sur le module élastique du matériau. La pente à l'origine dépend de l'aire de contact, de la géométrie de l'indenteur, d'un module effectif  $E_{eff}$  et de l'aire de contact  $A_c$  selon la relation :

$$S = \kappa E_{eff} \sqrt{A_c} \quad (\text{III.6})$$

où  $\kappa$  est une constante propre à la géométrie.

Le module effectif dépend des caractéristiques élastiques inconnues du matériau,  $\nu_{app}$  et  $E_{app}$ , le coefficient de Poisson et le module élastique, et des caractéristiques élastiques connues de l'indenteur,  $\nu_i$  et  $E_i$  respectivement le coefficient de Poisson et le module élastique. Nous cherchons à identifier  $E_{app}$ .

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{\nu_{app}}{E_{app}} + \frac{\nu_i}{E_i} \quad (\text{III.7})$$

Nous ne faisons ici qu'une description succincte des techniques de nano-indentation. OLIVER et PHARR présentent de façon détaillée les mesures possibles par nano-indentation et les problématiques propres à cette méthode [[Oliver04](#)].

L'essai de nano-indentation est un essai ponctuel à la surface du matériau. Afin d'acquérir une information sur l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la surface, nous répétons et répartissons les mesures sur une grille.

#### Acquisition et traitement des données

La figure III.17 regroupe des images d'observation au MEB de l'ensemble de la zone d'intérêt de l'échantillon. L'échantillon est seulement poli sans attaque chimique de révélation des microstructures. Nous pouvons déjà observer des différences de couleurs dans cette zone de  $22\,500\ \mu\text{m}^2$ . Trois couleurs se démarquent facilement : un domaine dominant, le plus clair, dans lequel nous retrouvons des grains plus foncés d'une vingtaine de micromètres de diamètre et des taches noires qui laissent penser à des précipités. Dans cette zone globale, les essais de nano-indentation sont menés dans deux carrés de  $50\ \mu\text{m}$ , encadré en bleu. Un agrandissement de chaque carré est visible figure III.17b et figure III.17c. Ces agrandissements laissent voir les marques laissées par nano-indentation.

Les essais de nano-indentation sont menés dans chacune des deux zones carrées de  $50\ \mu\text{m}$  de côté. 100 indentations sont réalisées zone selon une grille de 10 par 10 indentations. Nous appelons matrice, l'ensemble des 100 essais en grille. Chaque indentation est espacée de ses voisines de  $5\ \mu\text{m}$ . La distance de  $5\ \mu\text{m}$  est suffisante pour que nous supposons l'indépendance des mesures *i.e.* aucune mesure n'influence les résultats des mesures voisines. Les grandeurs mesurées sont  $E_{eff}$  et  $H$  tel que décrit dans la méthodologie (voir page 134).

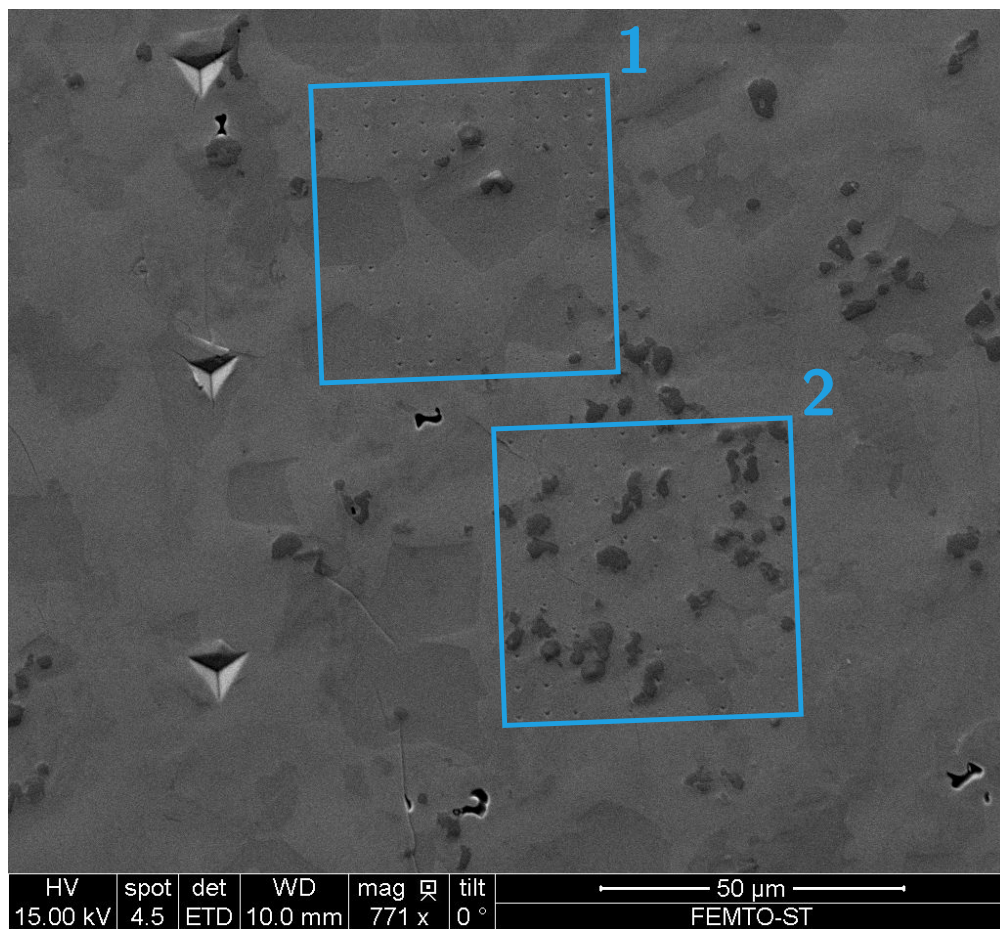
L'utilisation de matrices d'indentations et le traitement des données est inspiré des travaux de ULM et al. [Ulm07]. Avec des indentations suffisamment espacées pour considérer chaque mesure indépendante, ULM et al. construisent les fonctions de répartition expérimentales sur la dureté et sur le module élastique. Ils parviennent alors à séparer et identifier différentes populations correspondantes à différents domaines. Pour chaque domaine, ils identifient la moyenne et l'écart type sur l'élasticité et sur la dureté. Nous appliquons ici la même méthodologie pour l'identification de nos différents domaines.

#### III.2.3.b Résultats

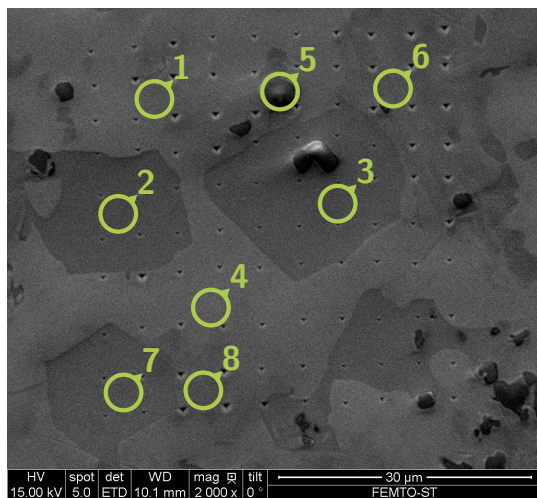
##### Visualisations spatiales de $E_{app}$ et $H$

À partir des 200 essais de nano-indentation sur l'échantillon de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , nous traçons respectivement figure III.18 et figure III.19 une cartographie du module apparent et de la dureté des deux zones. Les images d'observation au MEB sont en regard pour la comparaison.

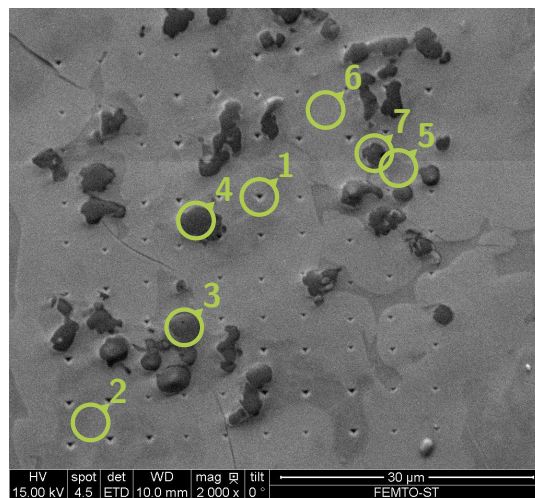
Le module apparent, visible figure III.18, varie de 224 à 336 GPa pour la matrice 1 et de 210 à 420 GPa pour la matrice 2. Les maximums de module apparent, présent dans la zone 2 correspondent aux nodules noirs, supposé des précipités. Les cartes de module apparents et les images d'observations au MEB sont forte-



(a) Vue d'ensemble de la zone étudiée par nano-indentation et repérage des matrices d'indentation



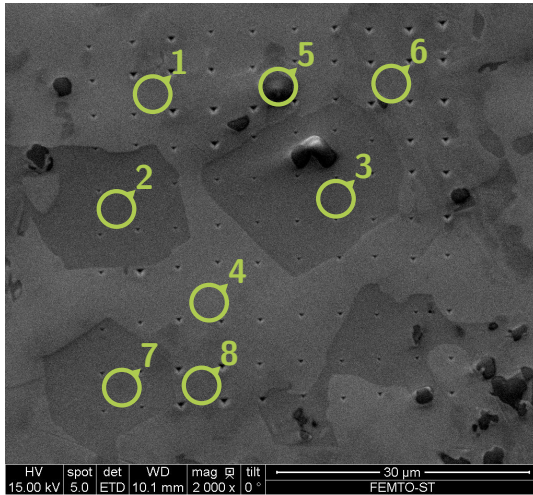
(b) Vue en détails de la matrice 1 de nano-indentation. Les cercles verts numérotés marquent les zones d'analyse EDS.



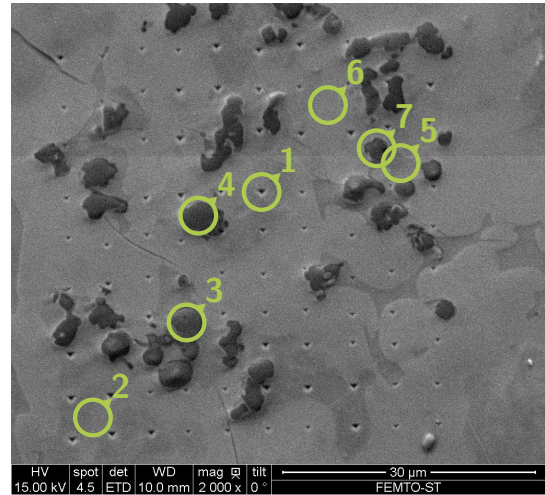
(c) Vue en détails de la matrice 2 de nano-indentation. Les cercles verts numérotés marquent les zones d'analyse EDS.

FIGURE III.17 – Images par microscopie à balayage de la surface de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  étudiée par nano-indentation

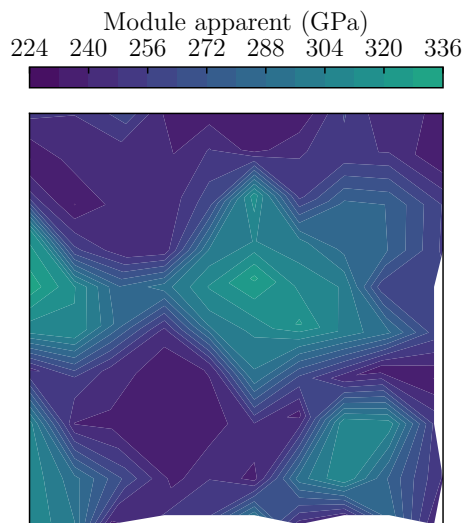




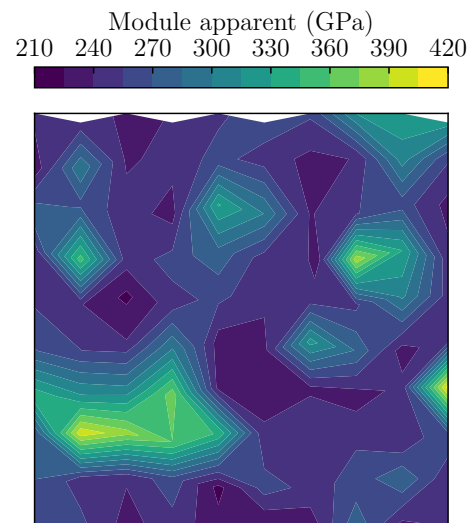
(a) Image MEB de la zone 1



(b) Image MEB de la zone 2

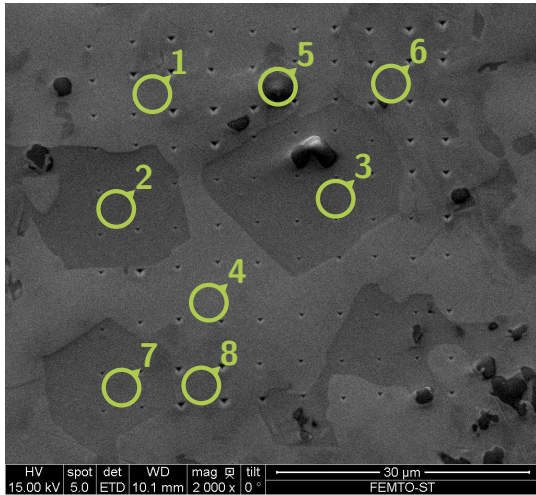


(c) Module apparent en fonction de la position de l'indentation sur la zone 1

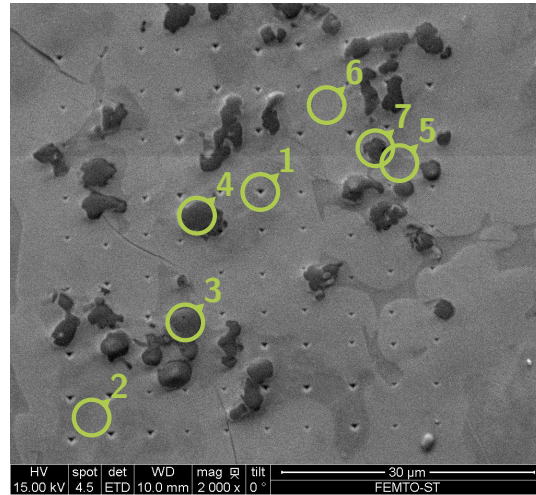


(d) Module apparent en fonction de la position de l'indentation sur la zone 2

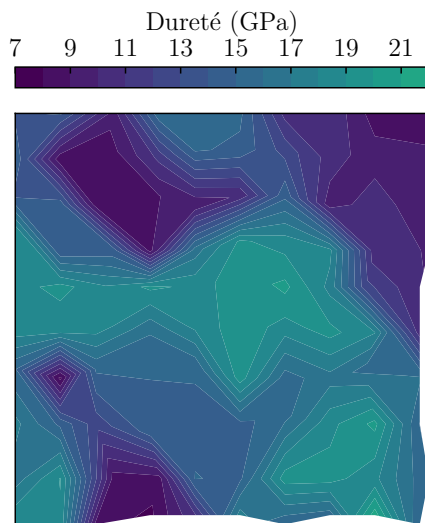
FIGURE III.18 – Comparaison des images MEB (a et b) et des valeurs de module apparent (c et d) pour les deux matrices d'études du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$



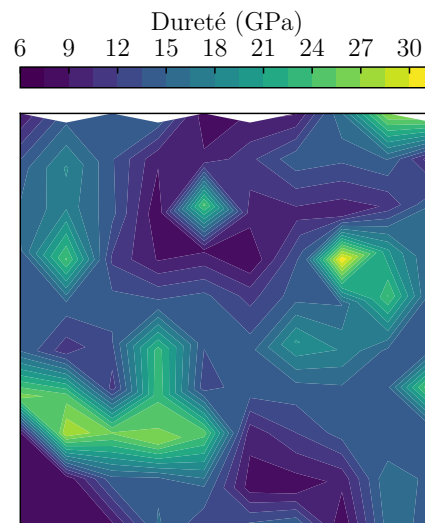
(a) Image MEB de la zone 1



(b) Image MEB de la zone 2



(c) Dureté en fonction de la position de l'indentation sur la zone 1



(d) Dureté en fonction de la position de l'indentation sur la zone 2

FIGURE III.19 – Comparaison des images MEB (a et b) et des valeurs de dureté (c et d) pour les deux matrices d'études du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

ment corrélées. Le domaine le moins rigide est le domaine dominant, gris clair sur les images MEB et un domaine moyen correspond aux grains plus foncés d'une vingtaine de micromètres de diamètre.

Les nodules ont un diamètre approximatif de  $5\ \mu\text{m}$ , or le pas de distance entre les indentations est aussi de  $5\ \mu\text{m}$ . Ainsi l'échantillonnage spatial des mesures est trop grossier pour être capable de reproduire exactement les observations au MEB. Cette discrétisation explique pourquoi les cartes ne se superposent pas parfaitement.

De la même façon, nous traçons la cartographie de la dureté en regard des images d'observation MEB [figure III.19](#). La dureté de la matrice 1 est comprise entre 7 et 22 GPa et la dureté de la matrice 2 est comprise entre 6 et 31 GPa. Le domaine le plus sombre est le plus dur, le domaine le plus clair est le plus tendre. Les mêmes remarques sur la taille caractéristique des précipités et la taille du pas d'indentation s'appliquent au cas de la dureté.

#### Analyse statistique et identification des caractéristiques mécaniques des différents domaines

L'intérêt des essais de nano-indentation en grille, de façon répétée est de pouvoir faire des études statistiques sur cette population. La [figure III.20](#) trace le module apparent en fonction de la dureté pour nos 200 essais. Nous pouvons déjà observer des partitions possibles dans ce nuage de points : 2 populations ont un module apparent autour de 250 GPa mais des duretés différentes, respectivement 10 GPa et 15 GPa. Une troisième population aurait un module apparent de 300 GPa et une dureté de 18 GPa environ et une dernière population plus dispersée mais avec un module de 350 GPa et une dureté comprise entre 25 et 30 GPa.

La méthode de ULM et al. [[Ulm07](#)] sur la fonction de répartition est mise en œuvre sur les 200 indentations menées sur l'échantillon de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  pour identifier le module élastique et la dureté des différents domaines. La [figure III.21](#) représente la fonction de répartition des modules apparents ([figure III.21a](#)) et la fonction de répartition de la dureté ([figure III.21b](#)) en trait plein et les populations identifiées après l'optimisation en trait pointillé. La pondération sur chacune des populations, directement lisible en ordonnée nous donne la proportion de chaque domaine identifié. La méthode discrimine 4 populations différentes dont les caractéristiques sont données dans le [tableau III.4](#).

Nous notons *I*, *II*, *III* et *IV* les domaines identifiés par la méthode statistique, ordonnés d'après leurs proportions. Par comparaison avec les images MEB, nous pouvons en déduire que le domaine le plus rigide (*IV*) correspond aux nodules noirs avec  $E_{app} = 350\ \text{GPa}$  et  $H = 25,4\ \text{GPa}$  en moyenne, le domaine intermédiaire (*III*) correspond aux grains gris foncé avec,  $E_{app} = 305\ \text{GPa}$  et  $H = 18,7\ \text{GPa}$  en moyenne. La partie gris clair est composée de deux domaines aux modules apparents proches,  $E_{app} = 257\ \text{GPa}$  et  $E_{app} = 241\ \text{GPa}$  respectivement pour les domaines *II* et *I*, mais aux duretés moyennes différentes,  $H = 257\ \text{GPa}$  et  $H =$



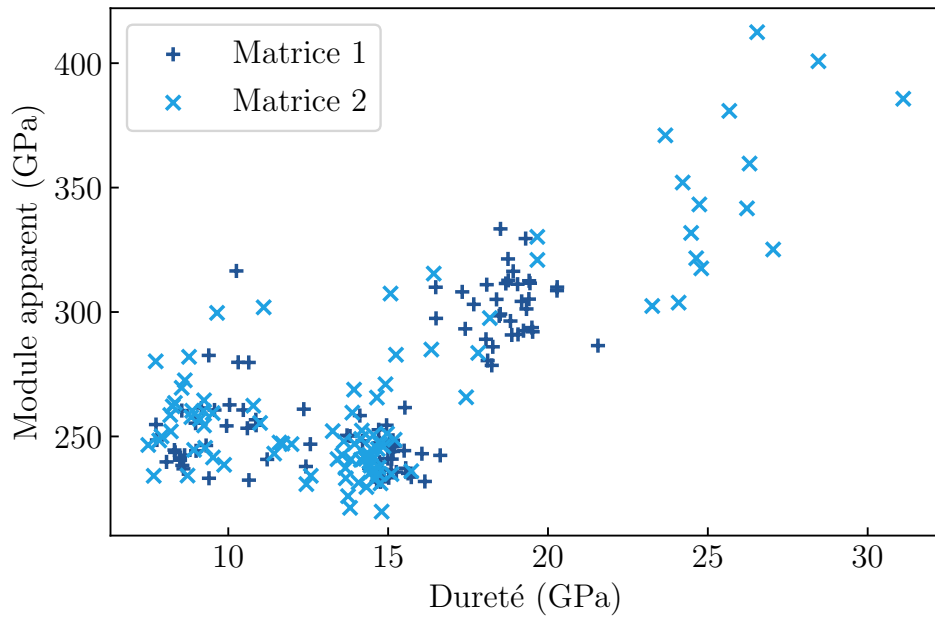
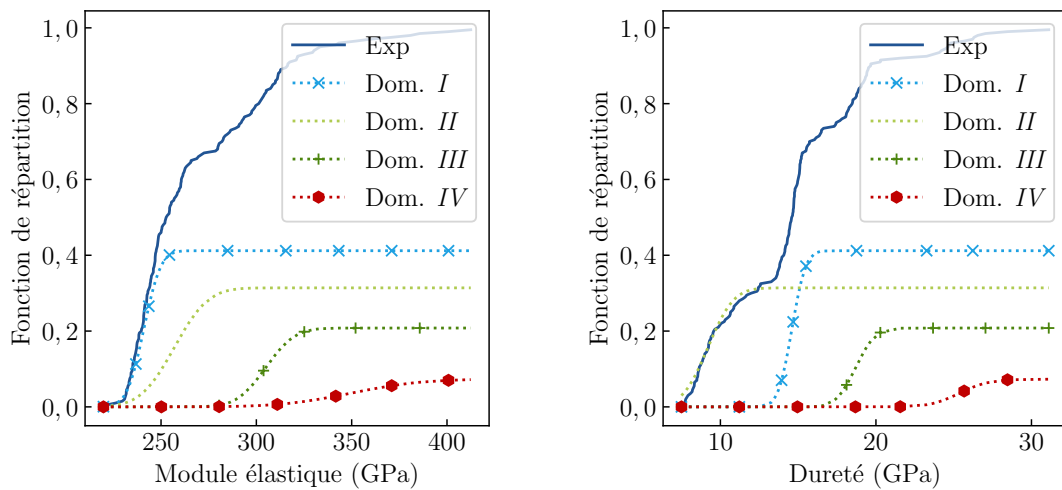


FIGURE III.20 – Nuage de points du module élastique apparent en fonction de la dureté pour les 200 essais de nano-indentation



(a) Fonction de répartition expérimentale et domaines identifiées sur le module élastique effectif  $E_{eff}$

(b) Fonction de répartition expérimentale et domaines identifiées sur la dureté  $H$

FIGURE III.21 – Fonctions de répartition expérimentales et identification de 4 domaines différents dans un échantillon de TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>.

TABLE III.4 – Identification des phases du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  d’après les données de 200 essais de nano-indentation

Domaine	$E_{app}$		$H$		Proportions (%)
	Moyenne (GPa)	Écart type (GPa)	Moyenne (GPa)	Écart type (GPa)	
<i>I</i>	241	7	14,6	0,7	41,2
<i>II</i>	257	14	9,2	1,3	31,4
<i>III</i>	305	12	18,7	1	20,8
<i>IV</i>	350	29	25,4	1,5	7,3

241 GPa respectivement pour les domaines *II* et *I*. La méthode permet discriminer et d’identifier les propriétés moyennes, cependant nous ne pouvons pas réaffecter chaque point d’indentation à son domaine.

Cette identification met en avant que la zone grise, dominante sur les images de microscopie à balayage, est composée de deux domaines, avec des modules élastiques effectifs moyens proches et une dureté moyenne bien séparée. À la lumière de ces résultats, il est possible de distinguer des zones gris clair uniformes et des zones présentant en fait un camaïeu de gris discret. Nous attribuons le domaine *I* à ce domaine nuancé, et *II* au domaine gris uniforme, bien que cette attribution soit incertaine au vu des proportions des populations.

#### Analyse de la composition de chaque phase par EDS

Afin d’identifier les causes des différences des propriétés mécaniques mesurées par nano-indentation, des dosages chimiques sont réalisés dans les différents domaines identifiés. Ces dosages EDS sont réalisés à l’aide d’un détecteur EVERHART-THORNLEY SE DETECTOR résolu à 5 nm à 30 keV. Le temps de comptage est de l’ordre de 3 min. À partir de l’analyse du spectre en énergie des électrons secondaires, les principales espèces chimiques en présence sont identifiées et leurs proportions déterminées.

Les zones cerclées de vert et numérotées sur les images d’observations de la surface au MEB (figure III.17a) correspondent à la position du dosage par EDS. Le dosage se fait dans un petit volume de quelques micromètres cube. Le tableau III.5 présente l’ensemble des dosages effectués, dans les deux matrices. La colonne *Dom. prob.* donne le domaine probable dans lequel le dosage EDS est effectué.

Pour tous les dosages, nous trouvons principalement du titane allié à du fer et du manganèse dans de plus faibles proportions. Nous trouvons régulièrement des traces de chrome, de vanadium et d’aluminium. Ces traces viennent probablement du creuset de préparation, utilisé pour la fabrication d’autres alliages, des impuretés présentes dans les éléments supposés purs utilisés. Nous obtenons aussi parfois de l’oxygène, du carbone ou de l’azote, naturellement présent dans l’environnement et dont les dosages ne sont pas significatifs avec notre dispositif.

TABLE III.5 – Dosage EDS des éléments présents dans l'échantillon de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ 

Matrice <sup>a</sup>	Zone <sup>b</sup>	Élément (%at)									Dom. prob. <sup>c</sup>
		Ti	Mn	Fe	Cr	V	Al	O	C	N	
1	5	61	2	5	·	·	·	·	32	·	IV
	1	60	10	31	·	·	·	·	·	·	I
	8	58	10	32	·	·	·	·	·	·	III
	3	57	9	32	<1	·	·	·	·	·	III
	6	50	9	35	·	·	<1	4	·	·	I
	2	50	8	28	<1	·	·	13	·	·	III
	7	50	10	36	·	·	·	5	·	·	I
	4	42	16	36	·	<1	5	·	·	·	II
2	4	85	4	10	·	·	·	·	·	·	IV
	3	71	3	7	·	·	·	·	·	19	IV
	7	69	3	10	·	·	·	·	·	18	IV
	5	67	8	25	·	·	·	·	·	·	III
	1	51	12	38	·	·	·	·	·	·	I
	2	50	8	38	·	·	4	·	·	·	I
	6	43	15	36	·	<1	5	·	·	·	II

a. Le numéro de matrice correspond au numéro des carrés [figure III.17](#)

b. Le numéro correspond au numéros des images d'observations MEB [figure III.17](#)

c. Domaine probable identifié par nano-indentation

Les dosages associés aux nodules noirs, facilement identifiables sur les observations MEB, ressortent du [tableau III.5](#). Tous les dosages sur des nodules de phase *IV*, soit la zone 5 de la matrice 1 et les zones 4, 3 et 7 de la matrice 2, présentent un pourcentage atomique important de Ti, entre 60 %at<sub>Ti</sub> et 85 %at<sub>Ti</sub> là où nous attendons 50 %at<sub>Ti</sub> pour le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ .

Pour les autres zones de dosage, la différence est moins marquée. Nous pouvons séparer les dosages en deux groupes.

- Le premier est enrichi en titane avec un pourcentage atomique de titane autour de 60 %at<sub>Ti</sub>. C'est le cas pour les zones 1, 3 et 8 de la matrice 1 et pour la zone 5 de la matrice 2. Cet enrichissement coïncide avec le domaine *III* identifié par nano-indentation et aux grains gris foncé visibles sur les images MEB.
- le second présente le pourcentage atomique attendu de 50 %at<sub>Ti</sub> ou légèrement moins. C'est le cas pour les zones 2, 4, 6, 7 de la matrice 1 et 1, 2, 6 de la matrice 2. Ces zones de dosages, à l'exception de la zone 2 de la matrice 1, sont dans les domaines gris clair et camaïeu de gris. Les domaines probables sont donnés après observation de la surface au MEB et l'étude statistique des essais de nano-indentation. Le dosage EDS seul ne laisse par ressortir de différence marquée entre les domaines gris clair uniformes et les domaines nuancés.

Bien que les dosages EDS ne discriminent pas les deux domaines les moins rigides, nous proposons une interprétation en regard du diagramme de phase du TiFe présenté [figure I.17 page 38](#). La composition nominale devrait être proche de la verticale verte du diagramme de phase, à 50 %at<sub>Ti</sub>. Les nodules noirs, très riches en titane, semblent correspondre à la phase  $\beta(\text{Ti})$ . Les zones plus molles et à 50 %at<sub>Ti</sub> seraient bien le composé défini TiFe.

## III.3 DISCUSSIONS

### III.3.1 Compression

Nous avons mené des essais de compression sur 10 éprouvettes cylindriques de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  dont la géométrie est rapportée [tableau III.1 page 111](#). La machine de traction/compression est instrumentée par une cellule de force pour la mesure de efforts et une corrélation d'images numériques est mise en place pour la mesure des déplacements. Les résultats sont reportés [tableau III.2 page 129](#).

Sur les 10 éprouvettes testées, seulement 4 ont été acceptées. Toutes les autres présentaient des défauts de forme ou des fissures trop importantes pour être validées par notre protocole expérimental. L'utilisation de l'électroérosion à fil, même si les efforts de coupe sont nuls, ne garantis pas l'intégrité de l'éprouvette. De nombreuses fissures sont présentes initialement dans le matériau (voir la photographie

du lingot figure III.1a page 112). De plus la perpendicularité entre l'axe du cylindre et les faces ainsi que le parallélisme entre les deux faces ne sont pas garantis, bien qu'ils soient nécessaires pour garantir une sollicitation de compression uniforme du matériau. Le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est un matériau réputé fragile et difficile à mettre en forme, fragilité à la source des éclats sur les éprouvettes finales.

La corrélation d'images numériques permet la mesure à la surface de l'échantillon. Cette instrumentation est choisie, car elle est peu invasive et à distance. La mesure se fait au plus proche de la matière et nous évitons ainsi les problèmes liés aux jeux mécaniques et à la rigidité de la machine utilisée. De plus la mesure du champ de déplacement permet de vérifier la nature de la sollicitation et d'écartier les éprouvettes sollicitées en cisaillement, dû à des défauts de forme trop importants.

Lorsque la géométrie des éprouvettes est correcte, les mesures du module élastique longitudinal du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  sont homogènes et répétables, bien qu'un plus grand nombre d'éprouvettes seraient nécessaires pour consolider cette tendance. Le module moyen macroscopique identifié dans les domaines élastiques (dernière colonne du tableau III.2 page 129) varie de 38 GPa entre le module maximum et le module minimum. L'homogénéité apparente de ces éprouvettes peut être en contradiction avec l'hétérogénéité présente dans le lingot comme la taille variable des grains et les fissures. Il est possible que seules les éprouvettes d'une même zone du lingot soient les éprouvettes acceptées, masquant les hétérogénéités dans les résultats. Une campagne plus exhaustive serait nécessaire.

Pour les éprouvettes acceptées, le chargement répété progressif met en évidence deux choses :

- le module élastique mesuré lors de la décharge est le même que le module élastique mesuré lors de la charge suivante ;
- le module élastique augmente lorsque le taux de compression sur l'éprouvette augmente.

Le premier point confirme le caractère élastique de la sollicitation. Le second point montre un raidissement de l'échantillon. La compression d'échantillons macroscopiques sollicite le matériau en prenant en compte toutes les fissures et défauts présents. Lorsque le taux de compression augmente, les fissures se referment. Lorsque les fissures se referment, nous pouvons supposer que l'aire de la section réellement sollicitée augmente. Ces modifications entraînent alors le raidissement global de l'échantillon. Les calculs de contraintes sont faits à partir de l'aire initiale de la section transversale, en négligeant sa variation. Cette hypothèse n'est valable qu'en petites déformations. Cependant la mesure de la section en fin d'essai montre une augmentation de la section de 3%. L'approximation des petites déformations ne suffit pas à expliquer la variation du module élastique.

La géométrie cylindrique choisie pour les éprouvettes facilite l'usinage. Seulement la mesure du champ des déplacements avec une seule caméra n'est possible de manière fiable que sur un plan perpendiculaire à l'axe optique. Ainsi seuls les

mouvements longitudinaux selon l'axe du cylindre peuvent être mesurés. Les erreurs de projection lorsqu'un point se déplace selon le rayon ou orthoradialement sont trop importantes. Cette information serait pourtant nécessaire pour la mesure du coefficient de Poisson. Ces mesures seraient possibles en compression sur des cylindres en associant deux caméras et en appliquant de la stéréo-correlation d'images numériques pour obtenir le champ de déplacement en 3 dimensions.

Dans le cadre de ces travaux, nous voulions identifier l'ordre de grandeur du module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Avec les outils utilisés nous obtenons un module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  non hydruré d'environ 195 GPa. BENYELLOUL et al. donnent un module élastique de 236 GPa par l'analyse théorique de la structure cristalline de l'alliage. La différence entre ces valeurs est expliquée par la présence dans notre matériau de fissures, éléments que BENYELLOUL et al. ne prend pas en compte lors des calculs sur la maille cristalline [Benyelloul14].

Pour être tout à fait exhaustif, il serait utile de mesurer les propriétés élastiques du matériau hydruré,  $\text{TiFeH}$ , ou  $\text{TiFeH}_2$ . De tels essais nécessitent des développements importants pour un essai dans une atmosphère sous pression de dihydrogène pour que le matériau absorbe pendant l'essai de compression. Une autre voie pourrait être de charger le matériau dans un réacteur dédié et de préserver sa structure jusqu'au moment de l'essai mécanique.

### III.3.2 Mesures par propagation d'ultrasons

La campagne d'essai de compression est doublé d'une campagne de mesure du module élastique par propagation d'ultrasons. Le module élastique est calculé à partir de la vitesse de propagation d'ultrasons longitudinaux, de la masse volumique et d'une constante dépendante du coefficient de Poisson selon l'équation (III.3) page 131. Les résultats sont donnés dans le tableau III.3 page 132.

Tout d'abord, les résultats nous montrent que le module élastique mesuré est répétable et homogène sur nos échantillons. La moyenne est de 262 GPa pour un écart de 35 GPa entre le minimum et le maximum.

La mesure par propagation d'ultrason, telle que nous l'avons mise en œuvre, suppose de connaître le coefficient de Poisson du matériau. Nous avons choisi de prendre le coefficient moyen du titane et du fer négligeant la part du manganèse. Une étude sur l'incertitude du coefficient de Poisson donne une incertitude de 13 % sur le module d'Young soit un module compris entre 226 GPa et 293 GPa pour une incertitude de 15 % autour de 0,3 sur le coefficient de Poisson, soit un coefficient compris entre 0,255 et 0,345.

Nous n'avons à disposition qu'un dispositif émettant des ondes longitudinales. Il aurait été intéressant d'utiliser sur le même principe des ondes transverses. L'utilisation de ces deux types d'ondes permet d'identifier le module élastique

et le coefficient de Poisson de matériau. Avec cette information supplémentaire, l'incertitude de mesure aurait été diminuée et l'identification des caractéristiques élastiques complète.

### III.3.3 Nano-indentation et observation MEB

L'identification du module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est également menée à l'échelle micrométrique, via des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et par des essais de nano-indentation.

Les mesures de nano-indentation en grille dans deux matrices montrent un alliage  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  composé de 4 phases aux modules élastiques apparents et aux duretés différentes (tableau III.4). En supposant que chaque phase contribue à hauteur de sa proportion au module élastique du matériau, le module apparent à l'échelle microscopique du matériau est de 278 GPa.

La valeur du module apparent par nano-indentation est plus élevée que le module élastique obtenu par compression et plus élevée également que le module obtenu par propagation d'ultrasons. Les mesures de nano-indentation sont des mesures locales, à la surface du matériau. Elles sollicitent peu les défauts métallurgiques ou structurels du matériau. Aussi il est attendu que le module apparent à la nano-indentation soit plus élevé que le module élastique du matériau.

De plus les mesures telles que décrites par OLIVER et PHARR et faites dans cette étude supposent un enfoncement de la surface de contact autour de l'indenteur. Seulement dans le cas des matériaux métalliques, un phénomène de « pile-up » apparaît. Le matériau ne s'enfonce pas autour de l'indenteur mais forme un bourrelet. Ce bourrelet augmente la surface de contact entre l'indenteur et le matériau. Cette différence entre la surface de contact expérimentale et la surface estimée surestime la dureté et le module élastique jusqu'à 50 % pour certains matériaux [Oliver04].

En considérant ces deux phénomènes, nous pouvons supposer que le module élastique est systématiquement surestimé de 20 % ce qui abaisse le module élastique à 220 GPa, module plus proche des valeurs attendues.

La mesure des propriétés élastiques par nano-indentation du matériau ayant subi une hydruration dans un réacteur externe ont été essayés. Mais le matériau à complètement décrépité et les mesures étaient alors impossibles.

Les observations au MEB corroborent les résultats de nano-indentation. Nous observons 4 domaines différents et les cartographies nous permettent d'associer la dureté et le module élastique apparent de certaines d'entre eux. La combinaison de l'observation, de la nano-indentation et l'ajout du dosage EDS de certaines zones nous permettent d'affirmer la présence de précipités riches en titane, très durs et rigides. Ces nodules ont une taille caractéristique de 5  $\mu\text{m}$ .



La méthode EDS pour le dosage des différentes espèces chimiques considère un volume de quelques  $\mu\text{m}^3$ . Il faut donc considérer le dosage sur un petit volume de matériau et non pas comme une mesure surfacique. Vu la taille des microstructures, nous ne pouvons être certain des domaines dosés. Il est probable que la composition en sous-couche modifie le dosage du domaine observé en surface. Cette mesure moyenne peut expliquer la variabilité des résultats EDS et les difficultés à associer un domaine identifié par la nano-indentation et une composition. Pour cette raison, nous ne proposons pas d'identification stricte des phases en présence en regard du diagramme d'équilibre. L'interprétation partielle proposée avec des nodules de  $\beta(\text{Ti})$  riches en titane et le composé défini ne prend pas en compte la substitution d'une partie du Fe par le Mn. De plus le refroidissement non contrôlé du four ne garantit pas une baisse de température suffisamment lente pour rester dans le diagramme d'équilibre. Une identification plus précise des phases serait pourtant précieuse pour la compréhension des phénomènes d'hydruration.

Toutes les techniques mises en œuvre à l'échelle micrométrique, montrent un matériau très hétérogène. Cette échelle est l'échelle intraparticulaire. Il faut s'attendre à retrouver dans une particule isolée ces différentes phases aux caractéristiques mécaniques différentes. Cette hétérogénéité doit influencer sur la décrépitation du matériau lorsqu'il absorbe de l'hydrogène. La variabilité d'une particule à l'autre est une piste d'explication du caractère échelonné de l'activation des particules pourtant exposées aux mêmes conditions de pression de dihydrogène et de température comme expliqué dans la partie [section II.4.3](#).

## III.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### III.4.1 Conclusions

Notre objectif était d'identifier le module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  composé intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène. Nous avons menés trois campagnes de caractérisation du module élastique : une campagne de compression sur des cylindres de quelques millimètres cubes, une campagne de mesure de la vitesse des ultrasons et une campagne à l'échelle micrométrique par des essais de nano-indentation accompagné d'observations au microscope électronique à balayage et de dosage EDS.

Le découpage des éprouvettes dans le lingot par électroérosion à fil, et l'observation macroscopique dans la tranche montrent un matériau hétérogène, avec un endommagement initial important rendu visible par les nombreuses fissures. Seulement quatre éprouvettes sur les neuf éprouvettes testées ont subi une sollicitation de compression pure. La mesure du champ de déplacement, possible avec la corrélation d'images numériques mise en place, permet d'écartier les éprouvettes qui subissent une sollicitation différente, dû aux défauts de perpendicularité et de parallélisme sur les cylindres. Le chargement cyclique et progressif sur les éprou-

vettes nous permet de répéter les mesures de module élastique, à la charge et à la décharge pour des taux de compressions croissant. Le matériau montre un comportement raidisseur avec le taux de compression. Nous supposons que ce raidissement vient de la fermeture des fissures initialement présentes avec la compression. Le module élastique moyen mesuré est de 195 GPa, valeur plus faible que les valeurs proposés par BENYELLOUL et al., que nous expliquons par l'endommagement initial que montre notre matériau.

Le module élastique est identifié par la mesure de propagation d'ultrasons dans les éprouvettes. Cette méthode de mesure non destructive calcul le module élastique à partir de la vitesse de propagation, de la densité et du coefficient de Poisson du matériau. Nous estimons ainsi le module élastique à 260 GPa. Cette valeur est une estimation avec des incertitudes importante, car le coefficient de Poisson, estimé sur la base des coefficients de Poisson des composants, reste incertain.

L'étude du matériau à l'échelle micrométrique par observation au MEB, dosage EDS et essais de nano-indentation montre un matériau hétérogène. L'analyse statistique de la dureté et du module élastique apparent sur 200 indentations fait apparaître quatre population. Les cartographies de nano-indentation sont fortement corrélés avec les images au MEB. Nous pouvons identifier des précipités plus rigides et plus durs d'une taille de 5  $\mu\text{m}$ , très riche en titane, des grains d'une phase composée de 60 %at de titane, 30 %at de fer et 10 %at de manganèse. Le module apparent identifié par la nano-indentation de l'ensemble du matériau est de 278 GPa. La nature très locale des indentations, qui ne prennent pas en compte les défauts, et le phénomène de « pile-up », qui entraîne une sous-estimation de l'aire réelle de contact, expliquent pourquoi le module élastique est si élevé.

Ces trois campagne expérimentales montrent que le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ , tel qu'il a été fabriqué, présente des hétérogénéités aussi bien à l'échelle macroscopique du lingot qu'à l'échelle micrométrique. Nous estimons le module élastique du matériau à 200 GPa et cette valeur nous permet de garder un point de repère pour la construction des modèles numériques.

### III.4.2 Perspectives

Les campagnes menées pendant ces travaux nous ont donné un ordre de grandeur du module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . Par manque de temps, le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est le seul matériau que nous avons caractérisé. Il serait intéressant de répéter ces campagnes sur le  $\text{LaNi}_5$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$  pour de la même façon connaître une estimation de leurs modules élastiques.

Il manque, pour toutes les campagnes, une mesure du coefficient de Poisson pour terminer la caractérisation élastique. L'accès au coefficient de Poisson serait possible pour l'essai de compression en ajoutant une caméra et suivre le champ de déplacement en trois dimensions par stéréo-corrélation d'images numériques. Une estimation du coefficient de Poisson et une levée des incertitudes lors de la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons dans le matériau devrait être possible

en utilisant des ondes longitudinales, comme ici, et des ondes transverses. Pour réaliser ces mesures de manière fiables, la mise en forme et/ou la connaissance à priori de la géométrie réelle des éprouvettes devra être améliorée. À partir de ces deux informations il serait possible d'identifier à la fois le coefficient de Poisson et le module d'Young.

Il serait intéressant pour tous les matériaux d'avoir un nombre plus important d'éprouvettes pour les essais de compression. L'augmentation du nombre d'éprouvettes et un suivi précis de leur emplacement d'origine dans le lingot apporteraient des éléments sur la variabilité des propriétés au sein du lingot.

Les hétérogénéités apparaissent à l'échelle micrométrique grâce aux essais de nano-indentation, à l'observation MEB et au dosage EDS. Un outil intéressant pour l'étude de nos matériaux serait l'utilisation de l'EBSA pour electron backscatter diffraction en anglais ou diffraction d'électrons rétrodiffusés en français. Cette technique permet d'accéder aux orientations cristallines de l'échantillon étudié et aux paramètres de mailles. Ces informations permettraient d'identifier de manière fiable les phases métallurgiques en présence.

Nous avons parlé ici de la caractérisation de composés intermétalliques vierges, qui n'ont jamais réagi avec l'hydrogène. Une prochaine étape serait de développer des techniques de caractérisation des matériaux hydrurés ou pendant l'absorption de l'hydrogène. La connaissance des grandeurs mécaniques à chaque étape de la réaction est importante pour appréhender numériquement le phénomène. La connaissance fine du comportement mécanique permettra de développer des modèles fidèles au réel, voire prédictif. La capacité de prédire la décrépitation d'une particule, puis sa généralisation au lit de poudre permettra à terme de dimensionner les réservoirs afin d'éviter les problèmes liés à ce phénomène et donc de maximiser leur tenue en service.

---

## Chapitre IV

# Modélisations de l'absorption d'hydrogène par une particule millimétrique d'intermétallique

---

<b>IV.1</b>	<b>Introduction des modèles numériques d'absorption de l'hydrogène par une particule de composé intermétallique</b>	152
<b>IV.2</b>	<b>Modélisation analytique de l'absorption du dihydrogène</b>	153
IV.2.1	Cadre de la modélisation	153
IV.2.2	Développement du modèle	156
IV.2.3	Résultats du modèle analytique	161
IV.2.4	Discussions sur la modélisation par la mécanique des milieux continus	164
<b>IV.3</b>	<b>Identification de différents comportements mécaniques par la méthode des éléments discrets sur un essai de compression</b>	166
IV.3.1	La méthode des éléments discrets	166
IV.3.2	Détermination des paramètres numériques par recalage d'un essai de compression	174
IV.3.3	Identification de paramètres numériques adéquats	185
IV.3.4	Bilan de l'identification des paramètres	197
<b>IV.4</b>	<b>Modélisation par la méthode des éléments discrets d'une particule sphérique d'intermétallique</b>	199
IV.4.1	Description du modèle	199
IV.4.2	Grandeurs de sorties du modèle	203
IV.4.3	Influences des grandeurs mécaniques sur l'endommagement de la particule	213
IV.4.4	Bilan de la modélisation par la méthode des éléments discrets de l'hydruration d'une particule sphérique	220
<b>IV.5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	221

---

## IV.1 INTRODUCTION DES MODÈLES NUMÉRIQUES D'ABSORPTION DE L'HYDROGÈNE PAR UNE PARTICULE DE COMPOSÉ INTERMÉTALLIQUE

La réaction d'absorption d'hydrogène par les composés intermétalliques se fait par le changement de phase du matériau qui intègre les atomes d'hydrogène dans sa structure cristalline. Le volume de la maille cristalline augmente alors brutalement. Ce changement de volume n'est pas sans conséquence et engendre les phénomènes de respiration du lit de poudre et de décrépitation des particules (voir [section I.3.2](#)).

Il existe d'ores et déjà différents modèles représentant les lits de poudres dans les réservoirs [[Charlas13a](#) ; [Salque17](#)] (voir [section I.3.4.a page 61](#)). Par la méthode des éléments discrets, CHARLAS et SALQUE parviennent à reproduire les phénomènes de respiration des lits de poudre et leurs implications : un réarrangement des particules et des contraintes cycliques sur le réservoir. Cependant le phénomène de décrépitation n'est pas pris en compte. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales sauf pour l'augmentation continue des contraintes avec les cycles d'utilisation du réservoir [[Qin08a](#) ; [Ao05](#) ; [Nasako98](#)]. Un lien entre la décrépitation et l'accumulation des contraintes semble exister.

Avant de prendre en compte la décrépitation dans le lit de poudre complet, nous nous intéressons à ce qui le compose, les particules. Le problème d'absorption s'approche de problématiques similaires de gonflement du bois [[DeLenne02](#)] ou encore de changement de phases de géomatériaux [[Zhang19](#)]. Ces modèles développés par la méthode des éléments discrets permettent de suivre les ruptures qui ont lieu dans le milieu considéré pendant le gonflement d'une partie. Nous nous appuyerons sur ces idées pour développer nos modèles numériques.

Ce chapitre se découpe en trois parties. Tout d'abord nous approchons par la mécanique des milieux continus le problème d'une particule d'intermétallique seule qui absorbe l'hydrogène et se transforme par couches successives, selon un modèle de contraction géométrique (voir [section I.3.4.b page 61](#)). Ce modèle a pour objectif, en considérant deux matériaux élastiques fragiles, de faire le lien entre la taille de la particule et le niveau de contrainte atteint. Nous voulons ainsi tester l'hypothèse qu'une particule de plus petite taille accommode les déformations induites par le changement de phase avec une contrainte plus faible, et donc sans rupture. Cette hypothèse expliquerait la taille limite apparente des particules lors des cycles d'utilisation des réservoirs.

Dans la seconde partie, nous développons un modèle éléments discrets de l'essai de compression. Le développement de ce modèle est l'occasion de décrire la méthode des éléments discrets, le calcul des déplacements et des interactions cohésives ou non, qui définissent le comportement macroscopique du matériau. L'objectif d'une telle modélisation est d'identifier les paramètres numériques qui définissent le comportement du matériau, avec un essai connu. Nous présentons la méthode

du simplexe d'optimisation, utilisée pour identifier les paramètres numériques de quatre comportements macroscopiques différents en vu d'une utilisation dans le dernier modèle.

Le dernier modèle proposé reprend la problématique d'une particule de composé intermétallique cette fois dans le cadre de la méthode éléments discrets. Nous utilisons les quatre comportements identifiés sur l'essai de compression pour faire varier les caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  lors de l'absorption. Ce faisant, nous étudierons l'impact des grandeurs mécaniques sur les modes de décrépitation des particules d'intermétalliques.

## IV.2 MODÉLISATION ANALYTIQUE DE L'ABSORPTION DU DIHYDROGÈNE

Les travaux de modélisation analytique présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication, intitulée « Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen » dans l'*International Journal of Hydrogen Energy* [Bebon21].

### IV.2.1 Cadre de la modélisation

Dans cette partie, nous cherchons à expliquer la stabilisation de la taille des particules d'intermétallique observée par [Kumar12; Kamegawa03; Lin07; Qin08b; Qin08a] et détaillée dans la section I.3.3. Nous testons l'hypothèse suivante : la taille des particules influencent l'intensité des contraintes et les particules de plus petites tailles s'accommodent mieux du changement de phase. Par une approche analytique, en s'appuyant sur la mécanique des milieux continus, nous calculons les déplacements, les déformations et les contraintes dans une particule à la géométrie simplifiée soumise à une pression d'hydrogène.

#### Géométrie du problème

Le système considéré est une particule seule, libre et parfaitement sphérique de rayon  $R_0$ . Un repère sphérique  $(r, \theta, \phi)$  est associé à cette sphère. Le centre de la sphère est fixe. Les contraintes au bord de la particule sont nulles, ce qui revient à négliger la pression qu'exerce le gaz dihydrogène sur la particule. Pour déterminer l'influence de la taille initiale des particules sur la décrépitation, différents rayons initiaux sont choisis entre 0,01 mm et 0,5 mm. Cette gamme correspond à la plage de diamètres observés expérimentalement [Qin08a; Charlas12]. L'ensemble des rayons est disponible dans le tableau IV.1 suivant.

TABLE IV.1 – Rayons initiaux des sphères testés

$R_0$	0,01	0,05	0,1	0,5	mm
-------	------	------	-----	-----	----

### Matériau

La sphère est composée d'un matériau intermétallique qui réagit avec l'hydrogène. Nous choisissons de tester l'hypothèse d'un matériau qui se transforme par couches successives comme le propose les travaux de MARTIN et al. [Martin96]. Le matériau est considéré, pour chacune de ses phases, élastique, linéaire et fragile. Chacune des phases est caractérisée par son module d'Young  $E$  et son coefficient de Poisson  $\nu$ .

Le passage de la phase  $\alpha$  à  $\beta$  se déclenche lorsque la concentration d'hydrogène dans le matériau dépasse un seuil  $C_{Seuil}$ . Ce changement de phase modifie les propriétés élastiques de la phase et s'accompagne d'une augmentation du volume. La variation relative de volume de la phase est notée  $\frac{\Delta V}{V_0}$ . Pendant toute la durée de l'absorption, chacune des phases du matériau se charge en atomes d'hydrogène, ce qui provoque une dilatation des mailles cristallines. Cette dilatation est prise en compte par les paramètres  $\kappa_\alpha$  et  $\kappa_\beta$  respectivement sur les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Les valeurs numériques associées au matériau sont données dans le [tableau IV.2](#).

TABLE IV.2 – Paramètres matériaux utilisés pour la modélisation par la mécanique des milieux continus d'une sphère d'intermétallique soumise à une atmosphère d'hydrogène

Phase $\alpha$			Phase $\beta$			$C_{Seuil}$	$\frac{\Delta V}{V_0}$
$E_\alpha$	$\nu_\alpha$	$\kappa_\alpha$	$E_\beta$	$\nu_\beta$	$\kappa_\beta$		
200 GPa	0,3	0,31	240 GPa	0,3	0,31	50 % $C_0$	30 %

Nous avons choisi les valeurs numériques en accord avec la campagne expérimentale détaillée dans le [chapitre III](#). La phase  $\alpha$  étant une solution solide d'hydrogène dans le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  nous lui attribuons les caractéristiques du matériau brut, jamais hydruré. Nous supposons que la phase  $\beta$  est plus rigide que la phase  $\alpha$ . La mesure des caractéristiques mécaniques nécessite des développements importants (voir [section III.3](#)) et nous n'avons pas de mesure des caractéristiques mécaniques de la phase  $\beta$ . Aussi, nous appliquons un facteur 1,2 sur le module d'Young de la phase  $\alpha$  pour la phase  $\beta$ .

La valeur du seuil de passage de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  est choisie arbitrairement comme 50 % de la concentration d'hydrogène au bord de la particule. L'écart de volume relatif  $\frac{\Delta V}{V_0}$ , entre les deux phases, est égale à 30 % choisi en accord avec CHALLET et al. [Challet07].

### Chargement

La concentration d'hydrogène le long du rayon de la particule et la position de la frontière  $a$  entre les phases sont calculées à partir de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans le matériau. Le profil de diffusion considéré est un profil proposé par CRANK pour une sphère, dérivé de la loi de Fick [Crank75, Chapitre 6]. Il est défini par le rayon de la sphère  $R_0$ , la diffusivité  $D$  de l'espèce qui diffuse dans



le matériau considéré et la concentration  $C_0$  au bord de la sphère. Initialement la particule ne contient pas d'hydrogène. À partir de ces paramètres, la concentration  $C$  le long du rayon se calcule avec l'équation (IV.1) :

$$\frac{C(r)}{C_0} = 1 + \frac{2R_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi r}{R_0}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2 t}{R_0^2}\right) \quad (\text{IV.1})$$

La figure IV.1 présente pour les différents rayons considérés la concentration d'hydrogène en fonction du rayon à l'instant  $t$ .

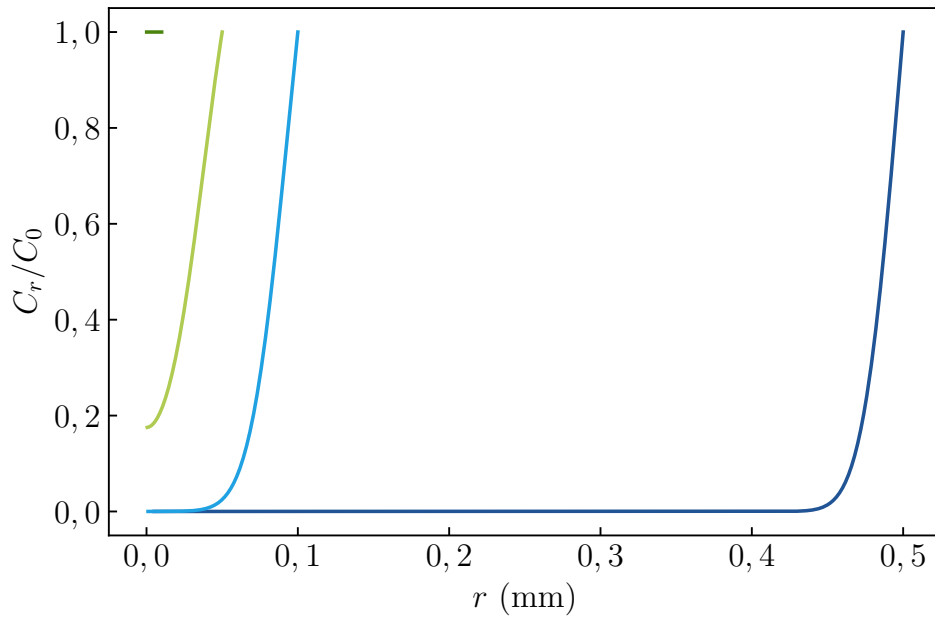


FIGURE IV.1 – Profil de concentration d'hydrogène en fonction du rayon pour des particules de rayon initial 0,01 mm, 0,05 mm, 0,1 mm et 0,5 mm à l'instant  $t$

Le seul chargement considéré sera le chargement dû à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. La pression du gaz au bord de la particule est négligée tout comme les efforts volumiques provenant de la gravité.

La figure IV.2 représente nos hypothèses de travail. Nous simplifions la géométrie des particules par une sphère de rayon initial  $R_0$ . Une concentration  $C_0$  d'hydrogène s'applique au bord de la particule. Elle représente la pression de gaz dans le réservoir. Les atomes d'hydrogène diffusent dans le matériau d'après le profil de Crank. Cette diffusion crée la phase  $\alpha$ , solution solide d'hydrogène dans l'alliage, et s'accompagne d'une faible augmentation de volume, linéaire en fonction de la quantité d'hydrogène présente, paramétré par le coefficient  $\kappa_\alpha$ . La concentration d'hydrogène augmente partout avec le temps jusqu'à dépasser la concentration  $C_{Seuil}$  à la frontière notée  $a$ . Ce dépassement entraîne le changement de phase

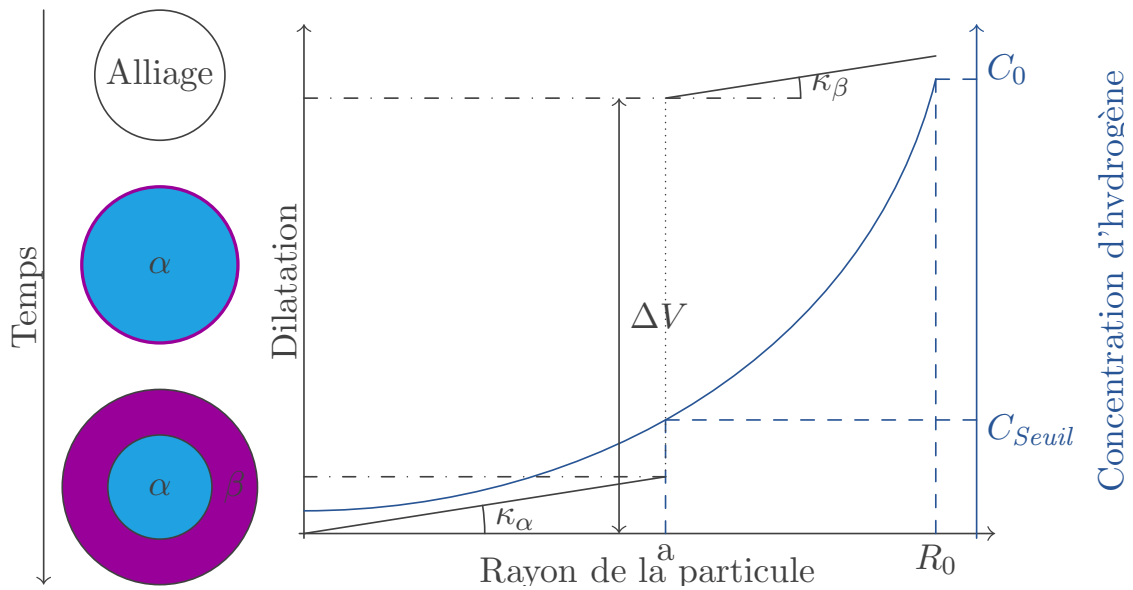


FIGURE IV.2 – Hypothèses du modèle mécanique des milieux continus

entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$ . Ce changement de phase est caractérisé par un changement de volume important, paramétré par  $\frac{\Delta V}{V_0}$ . La concentration d'hydrogène continue d'augmenter dans la phase  $\beta$  au fur et à mesure que la particule sature en hydrogène. Un paramètre  $\kappa_\beta$  contrôle une faible dilatation de la phase, linéaire avec la quantité d'hydrogène présente. Les dilatations successives sont représentées schématiquement sur la figure IV.2 : le gonflement linéaire de la phase  $\alpha$ , le saut dû au changement de phase  $\alpha$  vers  $\beta$  et le gonflement linéaire de la phase  $\beta$ . L'absorption de l'hydrogène se fait couche par couche, de la périphérie de la particule vers le cœur.

## IV.2.2 Développement du modèle

Au vu de la géométrie de la particule, nous nous plaçons dans un repère sphérique, les relations générales entre les déplacements et les déformations dans ce repère, sont :

$$\left( \begin{array}{l} \epsilon_{rr} = \frac{\partial U_r}{\partial r} \\ \epsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + U_r \right) \\ \epsilon_{\phi\phi} = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial U_\phi}{\partial \phi} + U_r \sin \theta + U_\theta \cos \theta \right) \\ \epsilon_{r\theta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} - \frac{U_\theta}{r} \right) \\ \epsilon_{\theta\phi} = \frac{1}{2r \sin \theta} \left( \frac{\partial U_\phi}{\partial \theta} \sin \theta + \frac{\partial U_\theta}{\partial \phi} - U_\phi \cos \theta \right) \\ \epsilon_{\phi r} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U_r}{\partial \phi} + \frac{\partial U_\phi}{\partial r} - \frac{U_\phi}{r} \right) \end{array} \right)_{(r,\theta,\phi)} \quad (\text{IV.2})$$

La géométrie, le chargement, les conditions aux limites et le matériau présentent une symétrie sphérique. Le champ de déplacement recherché est purement radial. Toutes les dérivées par rapport à  $\theta$  ou  $\phi$  sont nulles, les déplacements  $U_\theta$  et  $U_\phi$  sont nuls également et le système se simplifie :

$$\left( \begin{array}{l} \epsilon_{rr} = \frac{dU_r}{dr} \\ \epsilon_{\theta\theta} = \frac{U_r}{r} \\ \epsilon_{\phi\phi} = \frac{U_r}{r} \\ \epsilon_{r\theta} = 0 \\ \epsilon_{\theta\phi} = 0 \\ \epsilon_{\phi r} = 0 \end{array} \right)_{(r,\theta,\phi)} \quad (\text{IV.3})$$

Les équations d'équilibres dans un repère sphérique s'écrivent (équation (IV.4)) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{r\phi}}{\partial \phi} + \frac{1}{r} (2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\phi\phi} + \sigma_{r\theta} \cot \theta) + \rho f_r = \rho \gamma_r \\ \frac{\partial \sigma_{\theta r}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\theta\phi}}{\partial \phi} + \frac{1}{r} (3\sigma_{r\theta} + (\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\phi\phi}) \cot \theta) + \rho f_\theta = \rho \gamma_\theta \\ \frac{\partial \sigma_{\phi r}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\phi\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\phi\phi}}{\partial \phi} + \frac{1}{r} (3\sigma_{r\phi} + 2\sigma_{\theta\phi} \cot \theta) + \rho f_\phi = \rho \gamma_\phi \end{array} \right. \quad (\text{IV.4})$$

De la même façon, ces équations se simplifient grâce à nos hypothèses initiales. En effet, nous restons dans un cas quasi statique et non négligeons les efforts volumiques. De plus la symétrie une nouvelle fois permet de simplifier en annulant les contraintes de cisaillement. Ainsi le système (équation (IV.4)) se simplifie en :

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0 \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} \end{cases} \quad (\text{IV.5})$$

La loi qui relie contraintes et déformations est la loi de comportement du matériau. Pour un matériau supposé linéaire et élastique, nous utilisons la loi de Hooke comme loi de comportement avec les paramètres  $E$  et  $\nu$ . Elle s'exprime en fonction des coefficients équivalent de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  comme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\mu\underline{\underline{\epsilon}} + \lambda \text{tr}(\underline{\underline{\epsilon}})\underline{\underline{Id}} \quad (\text{IV.6})$$

Nous décomposons les déformations totales de la particule comme une déformation provenant de la dilatation de la maille cristalline lors de l'insertion d'atome d'hydrogène, et d'une déformation provenant du changement de volume lors du réarrangement de la maille entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$  et une déformation élastique inconnue, réponse du chargement. En séparant chacune des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , nous obtenons :

$$\begin{cases} \underline{\underline{\epsilon}}_{\alpha} = \underline{\underline{\epsilon}}_{\alpha}^{el} + \underline{\underline{\epsilon}}_{\alpha}^{di} \\ \underline{\underline{\epsilon}}_{\beta} = \underline{\underline{\epsilon}}_{\beta}^{el} + \underline{\underline{\epsilon}}_{\beta}^{di} + \underline{\underline{\epsilon}}_{\beta}^{\alpha \rightarrow \beta} \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Dans la suite, nous indexons par  $\varphi$  les grandeurs qui se rapportent soit à la phase  $\alpha$  soit à la phase  $\beta$ .

La déformation engendrée par l'insertion continue des atomes d'hydrogène dans le matériau, noté  $\underline{\underline{\epsilon}}_{\varphi}^{el}$  est paramétrée par le coefficient  $\kappa_{\varphi}$ . L'augmentation du volume des solutions d'hydrogène dans les différentes phases est supposé linéaire avec la quantité d'hydrogène présente. Nous supposons que la phase s'étend de manière isotrope ce qui nous permet d'écrire, dans le repère sphérique le tenseur suivant :

$$\underline{\underline{\epsilon}}_{\varphi}^{el} = \begin{pmatrix} \kappa_{\varphi} C & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{\varphi} C & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{\varphi} C \end{pmatrix}_{(r,\theta,\phi)} \quad (\text{IV.8})$$

La déformation engendrée par le changement de phase, notée dans la suite  $\underline{\underline{\epsilon}}_{\beta}^{\alpha \rightarrow \beta}$  est également supposé isotrope, mais cette fois le tenseur est paramétré par une constante seulement  $\frac{\Delta V}{V_0}$  et nous pouvons l'écrire dans le repère sphérique comme :

$$\underline{\underline{\epsilon}}_{\beta}^{\alpha \rightarrow \beta} = \begin{pmatrix} \epsilon^{\alpha \rightarrow \beta} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{\alpha \rightarrow \beta} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{\alpha \rightarrow \beta} \end{pmatrix}_{(r,\theta,\phi)} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \underline{\underline{Id}} \quad (\text{IV.9})$$

$\frac{\Delta V}{V_0}$  contrôle le changement de volume entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Ce changement de volume est bien plus grand que la dilatation imposée par l'ajout d'atomes d'hydrogène dans les mailles cristallines.

Pour chacune des phases en présence, nous appliquons la loi de Hooke (équation (IV.6)) sur la partie élastique du tenseur des déformations. Pour la phase  $\alpha$ , nous obtenons les relations suivantes entre les contraintes et les déformations :

$$\begin{cases} \sigma_{rr\alpha} = 2\mu_{\alpha} \epsilon_{rr\alpha} + \lambda_{\alpha} (\epsilon_{rr\alpha} + \epsilon_{\theta\theta\alpha} + \epsilon_{\phi\phi\alpha}) - (2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}) \kappa_{\alpha} C \\ \sigma_{\theta\theta\alpha} = 2\mu_{\alpha} \epsilon_{\theta\theta\alpha} + \lambda_{\alpha} (\epsilon_{rr\alpha} + \epsilon_{\theta\theta\alpha} + \epsilon_{\phi\phi\alpha}) - (2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}) \kappa_{\alpha} C \\ \sigma_{\varphi\varphi\alpha} = 2\mu_{\alpha} \epsilon_{\varphi\varphi\alpha} + \lambda_{\alpha} (\epsilon_{rr\alpha} + \epsilon_{\theta\theta\alpha} + \epsilon_{\phi\phi\alpha}) - (2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}) \kappa_{\alpha} C \end{cases} \quad (\text{IV.10})$$

En utilisant la relation équation (IV.3), nous pouvons exprimer la contrainte en fonction des déplacements dans la phase  $\alpha$  :

$$\begin{cases} \sigma_{rr\alpha} = (2\mu_{\alpha} + \lambda_{\alpha}) \frac{dU_{r\alpha}}{dr} + 2\lambda_{\alpha} \frac{U_{r\alpha}}{r} - (2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}) \kappa_{\alpha} C \\ \sigma_{\theta\theta\alpha} = \lambda_{\alpha} \frac{dU_{r\alpha}}{dr} + 2(\lambda_{\alpha} + \mu_{\alpha}) \frac{U_{r\alpha}}{r} - (2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}) \kappa_{\alpha} C \\ \sigma_{\theta\theta\alpha} = \lambda_{\alpha} \frac{dU_{r\alpha}}{dr} + 2(\lambda_{\alpha} + \mu_{\alpha}) \frac{U_{r\alpha}}{r} - (2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}) \kappa_{\alpha} C \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$

Enfin, par application des relations d'équilibres équation (IV.5) nous obtenons l'équation différentielle suivante pour les déplacements au sein de la phase  $\alpha$  :

$$\frac{d^2 U_{r\alpha}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dU_{r\alpha}}{dr} - \frac{2}{r^2} U_{r\alpha} - \kappa_{\alpha} \frac{2\mu_{\alpha} + 3\lambda_{\alpha}}{2\mu_{\alpha} + \lambda_{\alpha}} \frac{dC}{dr} = 0 \quad (\text{IV.12})$$

Pour simplifier l'écriture, notons  $k_{\varphi}$  une constante dépendante du matériau :

$$k_{\varphi} = \frac{2\mu_{\varphi} + 3\lambda_{\varphi}}{2\mu_{\varphi} + \lambda_{\varphi}} \quad (\text{IV.13})$$

Le même raisonnement est applicable sur la phase  $\beta$ , et, après calcul, l'équation différentielle liant les déplacements de la phase  $\beta$  avec le profil de concentration d'hydrogène en fonction du rayon est :

$$\frac{d^2 U_{r\beta}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dU_{r\beta}}{dr} - \frac{2}{r^2} U_{r\beta} - \kappa_\beta k_\beta \frac{dC}{dr} = 0 \quad (\text{IV.14})$$

Pour chacune des phases, l'équation différentielle liant les déplacements au profil de concentration s'exprime de la même façon, bien que les tenseurs de déformations de chaque phase soit différents. Il faut alors résoudre, pour obtenir les déplacements, l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 U_{r\varphi}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dU_{r\varphi}}{dr} - \frac{2}{r^2} U_{r\varphi} - \kappa_\varphi k_\varphi \frac{dC}{dr} = 0 \quad (\text{IV.15})$$

Une solution de l'équation (IV.15) représentant les déplacements en fonction du rayon est la suivante :

$$U_{r\varphi}(r) = \kappa_\varphi k_\varphi \frac{1}{r^2} \int r^2 C(r) dr + r A_{1\varphi} + \frac{A_{2\varphi}}{r^2} \quad (\text{IV.16})$$

Les  $A_{i\varphi}$  sont 4 constantes d'intégration. La détermination de ces constantes est possible en appliquant les conditions aux limites et les conditions de continuité du problème. Ces 2 conditions aux limites et 2 conditions de continuité sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} U_{r\alpha}(0) = 0 & \text{Condition limite en } 0 \\ U_{r\alpha}(a) = U_{r\beta}(a) & \text{Continuité des déplacements radiaux} \\ \sigma_{rr\alpha}(a) = \sigma_{rr\beta}(a) & \text{Continuité des contraintes radiales} \\ \sigma_{rr\beta}(r_0) = 0 & \text{Condition limite en } r_0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.17})$$

En réinjectant les équations (équation (IV.16) et équation (IV.11)) dans le système précédent, nous pouvons l'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -a & 0 & a & \frac{1}{a^2} \\ 2\mu_\alpha + 3\lambda_\alpha & 0 & -(2\mu_\beta + 3\lambda_\beta) & \frac{4\mu_\beta}{a^3} \\ 0 & 0 & 2\mu_\beta + 3\lambda_\beta & -\frac{4\mu_\beta}{r_0^3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{1\alpha} \\ A_{2\alpha} \\ A_{1\beta} \\ A_{2\beta} \end{bmatrix} \\
 & = \begin{bmatrix} 0 \\ \kappa_\alpha k_\alpha \frac{1}{a^2} \int_0^a r^2 C(r) dr \\ \frac{4\mu_\alpha k_\alpha \kappa_\alpha}{a^3} \int_0^a r^2 C(r) dr - (2\mu_\beta + 3\lambda_\beta) \epsilon^{\alpha \rightarrow \beta} + \kappa_\beta (2\mu_\beta + 3\lambda_\beta) C_s \\ \frac{4\mu_\beta k_\beta \kappa_\beta}{r_0^3} \int_a^{r_0} r^2 C(r) dr + (2\mu_\beta + 3\lambda_\beta) \epsilon^{\alpha \rightarrow \beta} - \kappa_\beta (2\mu_\beta + 3\lambda_\beta) C_s \end{bmatrix} \quad (\text{IV.18})
 \end{aligned}$$

Les constantes d'intégration sont déterminées de façon unique et l'écriture matricielle permet une implémentation plus simple du calcul des solutions.

### IV.2.3 Résultats du modèle analytique

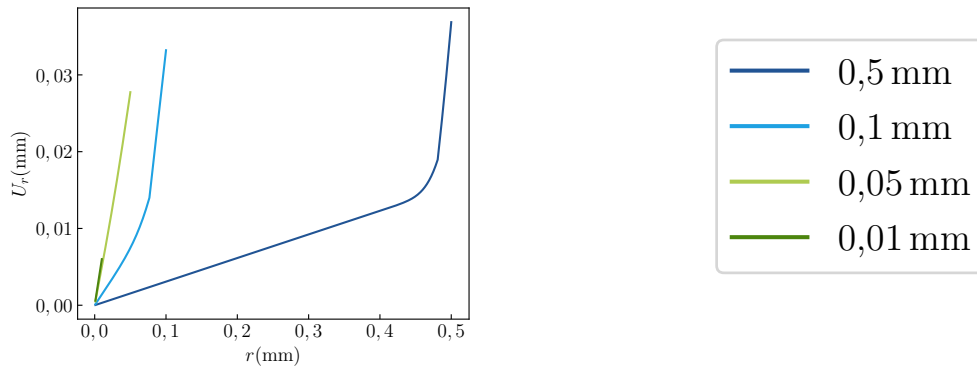
Le modèle développé précédemment est implémenté dans python. Le code nous permet de calculer le déplacement  $U_r$  en fonction du rayon dans chacune des phases de la particule pour un profil de concentration d'hydrogène  $C(r)$  donné. De cette grandeur sont déduites toutes les autres grandeurs mécaniques, les contraintes radiales  $\sigma_{rr}$ , les contraintes orthoradiales  $\sigma_{\theta\theta}$ , les déformations radiales  $\epsilon_{rr}$  et les déformations orthoradiales  $\epsilon_{\theta\theta}$ .

Pour rappel, les différents rayons sont notés dans le [tableau IV.1](#) et les paramètres matériaux choisis pour cette modélisation sont rapportés dans le [tableau IV.2](#).

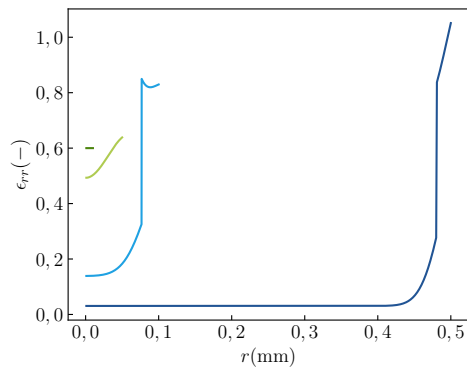
Nous voulons vérifier l'influence de la taille de la particule sur les contraintes générées par l'ajout d'hydrogène. La [figure IV.3](#) présente pour les 4 particules d'un rayon variant de 0,01 mm à 0,5 mm, les déplacements, les contraintes, radiales et orthoradiales, et les déformations, radiales et orthoradiales.

Les contraintes présentées sur la [figure IV.3](#) sont normalisées par rapport au maximum des contraintes pour l'ensemble des rayons et l'ensemble des pas de temps calculés. Le temps est également normalisé et la [figure IV.3](#) correspond à 4 % du temps nécessaire pour atteindre le maximum de contrainte de la plus grande particule. À cet instant, nous pouvons observer les grandeurs mécaniques pour des particules dans différents états : la plus petite particule est complètement transformée en phase  $\beta$ , la deuxième est proche d'un changement de phase complet : le cœur de la particule est déjà partiellement chargé en hydrogène. Le cœur de la particule de rayon 0,1 mm n'est pas encore hydruré mais l'hydrogène a diffusé sur la moitié du rayon. Enfin, l'hydruration de la plus grande particule débute tout juste.

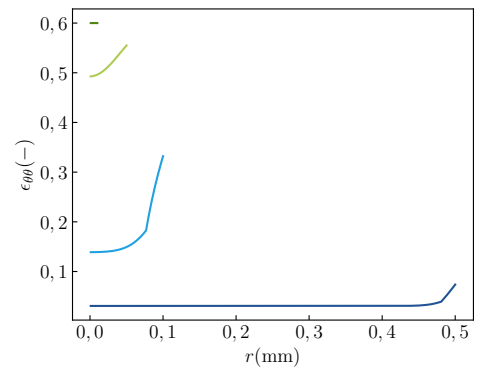




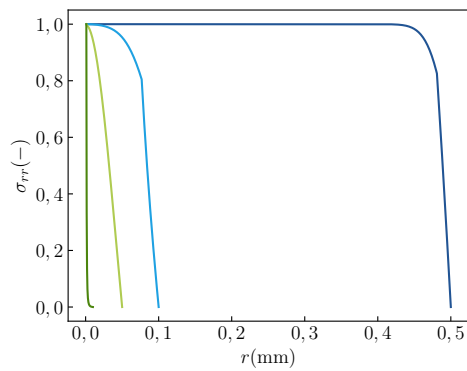
(a) Déplacement en fonction du rayon



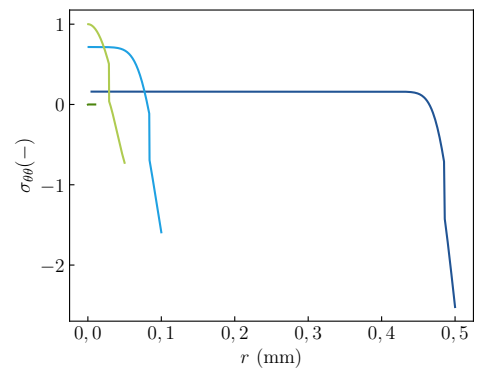
(b) Déformation radiale en fonction du rayon



(c) Déformation orthoradiale en fonction du rayon



(d) Contrainte radiale en fonction du rayon



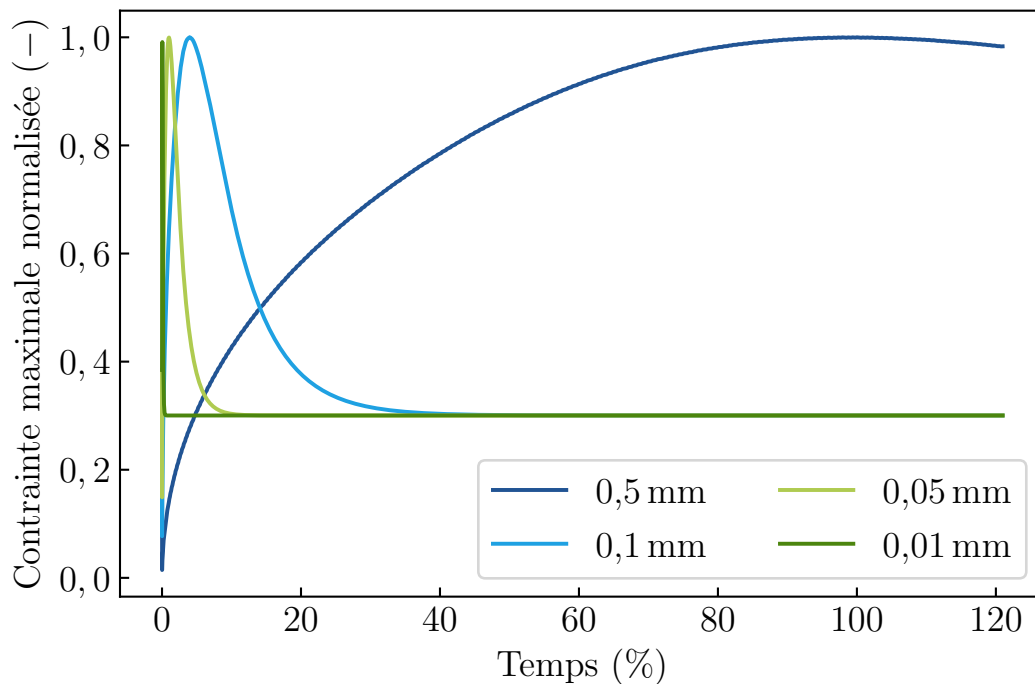
(e) Contrainte orthoradiale en fonction du rayon

FIGURE IV.3 – Grandeurs mécaniques en fonction du rayon pour différents rayons initiaux de particules

Le déplacement calculé en fonction du rayon, [figure IV.3a](#), est bien continu entre les deux phases. Deux pentes sont observables pour les particules de plus grands rayons correspondant à la dilatation sur la phase  $\alpha$  et sur la phase  $\beta$ . Pour la plus petite particule une seule pente est visible, le seuil de transformation de phase est dépassé en tout point, la particule est seulement composée de phase  $\beta$ .

Le changement de phase est plus marqué sur les courbes de contraintes orthoradiales et de déformation radiale. En effet, le changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ , et le changement de volume qui l'accompagne, laisse apparaître un saut au niveau du changement de phase.

L'ensemble des courbes analytiques sont cohérentes avec les hypothèses formulées. Seulement avec des rayons différents, les particules ne sont pas, à l'instant  $t$  donné, dans le même état d'avancement et n'atteignent pas leurs maximums de contraintes au même moment. Aussi nous traçons sur la [figure IV.4](#) le maximum des contraintes au sein des particules considérées, en fonction du temps.



Le temps est normalisé par rapport à l'instant où la plus grande particule atteint le maximum de contrainte. Contraintes radiale et tangentielle sont égales, après normalisation par rapport à leurs maximums respectifs.

FIGURE IV.4 – Contraintes maximales en fonction du temps pour des particules de rayon 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,5 mm

L'axe des ordonnées de la [figure IV.4](#) représente la contrainte maximum au sein de la particule normalisée par la plus grande contrainte sur toutes les particules. L'axe des abscisses représente le temps, sans unité car normalisé par le temps

d'atteinte du maximum de contrainte pour la particule de plus grand rayon. Nous pouvons voir, avec la normalisation que toutes les particules, indépendamment de leur rayon atteignent la même valeur du maximum des contraintes.

#### IV.2.4 Discussions sur la modélisation par la mécanique des milieux continus

##### Cohérence du modèle

Le modèle présenté est bien cohérent avec les hypothèses faites sur le matériau : les contraintes sont nulles au bord, les déplacements radiaux sont continus, les contraintes radiales sont continues à la frontière entre les phases. Le changement de volume entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  est pris en compte, comme le montre les deux pentes sur la courbe des déplacements en fonction du rayon (figure IV.3a) ou les sauts au niveau des contraintes tangentielles et des déformations radiales. Ce changement de volume est ainsi la source d'une forte augmentation de contraintes radiales. La modélisation reste cohérente avec la cinétique d'absorption. Les plus petites particules s'hydrurent plus rapidement que les particules avec un rayon plus important. En effet, il est plus difficile pour l'hydrogène de diffuser jusqu'au cœur d'une particule plus grosse. Cette différence de vitesse d'absorption est visible également sur la figure IV.4. Le maximum de contrainte est atteint au moment où le cœur de la particule se transforme en phase  $\beta$ . Une fois la transformation totalement effectuée, les contraintes diminuent pour atteindre un seuil résiduel, correspondant aux contraintes d'une sphère parfaitement élastique qui subirait un changement de volume.

Toutes les particules, quel que soit leur rayon initial, passent par le même maximum de contraintes. La seule différence entre les particules réside dans la dimension temporelle ; les particules plus petites atteignent le maximum plus rapidement et restent à une valeur élevée de contraintes plus brièvement. Avec l'hypothèse d'un matériau fragile, l'atteinte du même niveau de contrainte pour toutes les particules ne permet pas de corroborer notre hypothèse de départ qu'une particule plus petite peut mieux accommoder les contraintes et ainsi rester stable avec les cycles d'hydruration. En effet, un matériau fragile rompt à partir du moment où la limite à la rupture est dépassée. Or supposons que cette limite soit inférieure à la contrainte maximale des particules modélisées ici, dans ce cas toutes les particules doivent rompre. À l'inverse si nous supposons cette limite supérieure à la contrainte maximale, toutes les particules restent intègres.

##### Influence des incertitudes des valeurs numériques

Les valeurs numériques dans le tableau IV.2 choisies ici se veulent aussi proche que possible des valeurs du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  caractérisé au chapitre III. Le matériau caractérisé est un matériau brut après coulé. Son comportement mécanique doit être proche du comportement de la phase  $\alpha$  de notre modèle. Les caractéristiques

mécaniques de la phase  $\beta$  quant à elle sont difficilement accessibles. Nous considérons initialement que seule la rigidité de la phase  $\beta$  est augmentée, passant de 200 à 240 GPa.

Avec le même modèle, les champs de contraintes sont calculés en prenant une valeur de rigidité cette fois inférieure pour la phase  $\beta$  et égale à 160 GPa. Les résultats sont alors similaires, montrant que sous ces hypothèses, une phase  $\beta$  plus rigide ou moins rigide ne modifie pas la conclusion principale que la contrainte maximale est la même pour toutes les particules indépendamment de leur rayon.

De la même façon, nous avons modifié la valeur numérique du paramètre  $\frac{\Delta V}{V_0}$ . L'amplitude du saut des grandeurs mécaniques varie lorsque le paramètre  $\frac{\Delta V}{V_0}$  varie. Cependant pour une valeur fixée du paramètre  $\frac{\Delta V}{V_0}$  et une variation du rayon, le saut et les maximums de contraintes ne varient pas.

Les paramètres  $\kappa_\alpha$  et  $\kappa_\beta$  ont également été modifié, sans pour autant changer les valeurs maximales des contraintes pour des tailles de particules différentes.

Pour conclure sur l'incertitude des valeurs numériques, nous montrons que pour n'importe quelle combinaison de paramètres, la valeur maximale des contraintes atteinte est la même pour tous les rayons étudiés. Ainsi il n'est pas utile, pour ce modèle analytique, de connaître précisément les valeurs numériques des différentes phases, car elles ne modifient pas notre raisonnement.

#### Les limites d'une modélisation par la mécanique des milieux continus

La modélisation mécanique proposée ici se veut simple. Nous supposons une particule parfaitement sphérique. Or les observations et la nature même des alliages métalliques montrent des géométries complexes après broyage, avec de multiples facettes. De plus, les particules réelles de matériau, de par le broyage, présentent probablement des fissures non prises en compte par nos hypothèses sur la géométrie. Ces fissures modifient la surface en contact avec le gaz, passant d'une sphère à une multitude de défauts macroscopiques. Une amélioration possible est la prise en compte d'une diffusion avec cette géométrie complexe et déterminer les champs de contraintes au fond de ces fissures.

Le matériau hypothétique suit un comportement élastique, isotrope et fragile. De part le procédé de fabrication, l'homogénéité et l'isotropie du matériau ne sont pas assurés. Nous savons par exemple que des précipités influencent l'absorption de l'hydrogène dans ces matériaux. Ces précipités catalysent la réaction d'absorption modifiant localement, comme les fissures, la quantité d'hydrogène absorbée. Nous ne les prenons pas en compte avec ce modèle.

L'hypothèse initialement défendue ici, est que les grandeurs mécaniques expliquent pourquoi la granularité des particules du matériau de stockage d'hydrogène se stabilise après un grand nombre de cycles. Nous voulions vérifier que la taille initiale d'une particule sphérique diminue la contrainte maximale atteinte dans une particule sphérique au cours de l'absorption de l'hydrogène. Ce n'est pas

le cas. La contrainte maximale est indépendante de la taille de la particule considérée. Ce résultat reste invariant lorsque les autres paramètres sont modifiés. La géométrie considérée, une particule sphérique, homogène et isotrope, est particulièrement limitante et en désaccord avec l'observation. La présence de fissures et de précipités rompent la symétrie du problème et modifie l'absorption de l'hydrogène dans le matériau.

Ces limites expliquent pourquoi notre modèle ne rend compte d'aucun effet sur la rupture des particules. Cependant prendre en compte ces phénomènes locaux, sans considérer une géométrie sphérique idéale, et sans symétrie, est difficile à mettre en place dans le cadre de la mécanique des milieux continus. Des méthodes numériques sont alors plus adaptées. Dans le cadre de ces travaux, nous utiliserons dans la partie suivante la méthode des éléments discrets afin d'approcher cette problématique sous un angle différent.

### IV.3 IDENTIFICATION DE DIFFÉRENTS COMPORTEMENTS MÉCANIQUES PAR LA MÉTHODE DES ÉLÉMENTS DISCRETS SUR UN ESSAI DE COMPRESSION

La partie précédente nous montre la nécessité d'utiliser une approche différente pour la modélisation des particules dans le réservoir. Au [chapitre II](#), nous avons observé différents modes de décrépitation selon les matériaux envisagés. Pouvons-nous expliquer ces différences par un modèle numérique par éléments discrets ? Et pouvons-nous identifier les paramètres et les phénomènes physiques qui influent sur le type de décrépitation ?

Dans cette partie nous décrivons tout d'abord la méthode des éléments discrets, puis nous construisons dans ce cadre le modèle d'un essai de compression. Ce modèle permet d'identifier quatre ensembles de paramètres associés à quatre comportements mécaniques d'intérêts.

#### IV.3.1 La méthode des éléments discrets

##### IV.3.1.a Principe de la méthode des éléments discrets

La méthode des éléments discrets est décrite par CUNDALL et STRACK en 1979, pour la modélisation d'assemblages granulaires [Cundall79]. Le principe du calcul, illustré par la [figure IV.5](#), est le suivant : le matériau est représenté par une multitude d'éléments rigides, le plus souvent sphériques, qui interagissent entre eux au niveau de leurs points de contact. Pour chacun de ces éléments, la liste des interactions avec les éléments voisins est identifiée et la loi d'interaction entre ces

éléments est appliquée. Ces interactions engendrent des forces sur l'élément considéré. La somme des forces donne une accélération et à partir de cette accélération, la position et la vitesse de l'élément sont mises à jour. De nouvelles interactions apparaissent alors avec ces nouvelles positions. Ces étapes de calculs sont répétées jusqu'à la fin de la modélisation.

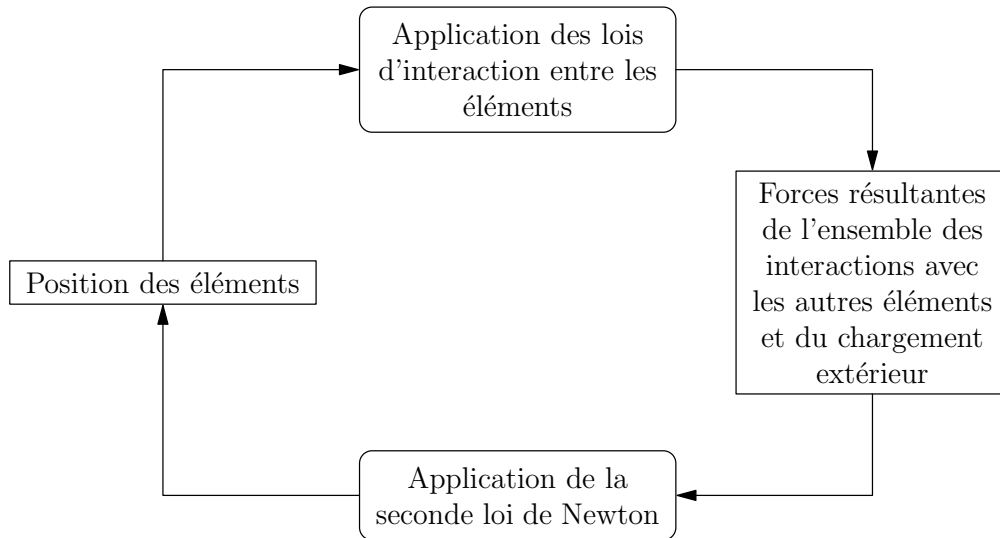


FIGURE IV.5 – Boucle de principe de la méthode des éléments discrets

#### IV.3.1.b Calcul de la position des éléments

Une étape importante de la modélisation par éléments discrets est l'intégration de l'accélération de chaque élément pour la mise à jour de la position et de la vitesse. Cette étape de calcul consiste à déterminer, à partir d'une accélération à l'instant  $t$  et d'une vitesse moyenne entre les instants  $t - \Delta t$  et  $t$ , la position à l'instant  $t + \Delta t$  et la vitesse moyenne entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$ .

Afin de simplifier les notations, les différentes grandeurs seront notées  $\cdot^{(it)}$  pour les grandeurs à l'instant  $t$ ,  $\cdot^{(+)}$  et  $\cdot^{(-)}$  pour les grandeurs calculées respectivement aux instants  $t + \Delta t$  et  $t - \Delta t$  et enfin  $\cdot^{(\oplus)}$  et  $\cdot^{(\ominus)}$  pour les grandeurs calculées aux instants  $t + \frac{\Delta t}{2}$  et  $t - \frac{\Delta t}{2}$ .

L'accélération à l'instant  $t$ ,  $\ddot{u}^{(it)}$  est connue par application de la seconde loi de Newton sur l'élément considéré.

$$\ddot{u}^{(it)} = \frac{F}{m} \quad (\text{IV.19})$$

$F$  est la force appliquée à l'élément et  $m$  est la masse de l'élément. Le bilan des forces est calculé grâce aux lois d'interaction, expliquées dans la [section IV.3.1.e](#).

En appliquant la méthode des différences finies du second ordre avec un pas de temps  $\Delta t$  l'accélération s'exprime en fonction des positions comme :

$$\ddot{u}^{(it)} = \frac{u^{(-)} - 2u^{(it)} + u^{(+)}}{\Delta t^2} \quad (\text{IV.20})$$

Ainsi il est possible d'exprimer la position au pas de temps suivant  $u^{(+)}$ .

$$\begin{aligned} u^{(+)} &= \ddot{u}^{(it)} \Delta t^2 + 2u^{(it)} - u^{(-)} \\ &= u^{(it)} + \Delta t \left( \frac{u^{(it)} - u^{(-)}}{\Delta t} + \ddot{u}^{(it)} \Delta t \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

Seule la vitesse moyenne est enregistrée et connue  $\dot{u}^{(\ominus)}$  entre les instants  $t - \Delta t$  et  $t$ . Par différence finie, il vient :

$$\dot{u}^{(\ominus)} = \frac{u^{(it)} - u^{(-)}}{\Delta t} \quad (\text{IV.22})$$

Enfin, la vitesse moyenne à la prochaine itération  $\dot{u}^{(\oplus)}$  se calcule à partir de  $u^{(-)}$ ,  $\Delta t$  et  $\ddot{u}^{(it)}$  :

$$\dot{u}^{(\oplus)} = \dot{u}^{(\ominus)} + \ddot{u}^{(it)} \Delta t \quad (\text{IV.23})$$

Tous les outils sont alors disponibles pour déterminer la position de chaque élément à l'instant  $t + \Delta t$  à partir de l'accélération  $\ddot{u}^{(it)}$  et de la vitesse moyenne entre  $t - \Delta t$  et  $t$ ,  $\dot{u}^{(\ominus)}$ .

$$\dot{u}^{(\oplus)} = \dot{u}^{(\ominus)} + \ddot{u}^{(it)} \Delta t \quad (\text{IV.24})$$

$$u^{(+)} = u^{(it)} + \dot{u}^{(\oplus)} \Delta t \quad (\text{IV.25})$$

Avec ce schéma d'intégration, les positions et accélérations sont connues à chaque pas de temps alors que les vitesses des éléments sont connues entre deux pas de temps.

#### IV.3.1.c Choix du pas de temps

Comme tous les problèmes d'intégration numérique, le choix du pas de temps  $\Delta t$  conditionne la convergence de la solution. Nous décrivons ici la manière de déterminer un pas de temps critique, comme l'explique la documentation de YADE [Smilauer15].



Pour s'assurer de la stabilité de l'intégration, il faut que le pas de temps soit au moins deux fois plus petit que la plus petite longueur d'onde du système considéré, d'après le théorème d'échantillonnage. Il faut chercher alors la plus haute fréquence propre du système. Une estimation du pas de temps critique est alors :

$$\Delta t_{cr} = \frac{2}{\omega} \quad (\text{IV.26})$$

La méthode des éléments discrets peut être vue lors des contacts comme un assemblage de masses et de ressorts. Le système le plus simple pour estimer la valeur critique est un système masse-ressort à un degré de liberté avec une masse  $m$  et une raideur  $K$ . Dans ce cas la fréquence propre vaut :

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (\text{IV.27})$$

Le pas de temps critique vaut dans ce cas :

$$\Delta t_{cr} = 2\sqrt{\frac{m}{K}} \quad (\text{IV.28})$$

[Hosn16] proposent une généralisation de l'estimation de ce pas de temps pour un assemblage d'éléments discrets.

$$\Delta t_{cr} < \sqrt{\frac{2}{\max_b(\lambda_{\max}^b)}} \quad (\text{IV.29})$$

Pour chaque élément  $b$ , les auteurs définissent des matrices de raideur généralisées pour les six degrés de liberté considérés. Il est possible de calculer les fréquences propres  $\lambda^b$  de chaque élément  $b$ . Le  $\Delta t_{cr}$  est alors construit avec la plus grande fréquence propre de l'ensemble des éléments. Le pas de temps critique dépend donc de la masse des éléments et des raideurs entre les éléments. La raideur dépend, pour la plupart des lois d'interaction, d'un paramètre numérique et de la taille des éléments. Plus la masse est grande, moins la fréquence propre est élevée et plus la raideur est grande, plus la fréquence propre est élevée. Il est donc plus favorable d'augmenter la taille des éléments, et de diminuer la raideur pour augmenter le pas de temps critique.

Ce pas de temps critique est une estimation de la borne supérieure à ne pas dépasser pour s'assurer de la convergence. En pratique, le pas de temps choisi est une fraction de ce pas de temps critique.

Le chargement extérieur n'est pas pris en compte lors du calcul du pas de temps. Il faut s'assurer que le pas de temps caractéristique du chargement global, dans le cas où il dépend du temps, ne soit pas en concurrence avec le pas de temps critique. Il faut s'assurer qu'entre deux pas de chargement, suffisamment d'itérations aient eu lieu pour garantir la stabilité du calcul.

#### IV.3.1.d Les lois d'interaction

Nous décrivons ici l'étape d'application des lois d'interaction entre les éléments de la figure IV.5. Nous restons dans un premier temps dans le cas d'interactions de contacts simples et non cohésives, initialement introduits par CUNDALL et STRACK [Cundall79].

Les forces internes au solide modélisé appliquées sur chaque élément sont recalculées après chaque pas de temps et calcul des positions en fonction des éléments en interaction et des conditions aux limites imposées. Une interaction existe entre deux éléments  $i$  et  $j$  si ces éléments s'interpénètrent. Soient  $r_i$  et  $r_j$  les rayons respectivement de l'élément  $i$  et de l'élément  $j$ . Soit  $D_{ij}$  la distance entre les centres  $X_i$  et  $X_j$  des éléments  $i$  et  $j$ . Une interaction existe si :

$$D_{ij} < r_i + r_j \quad (\text{IV.30})$$

Cette situation est illustrée par la figure IV.6. Un point de contact  $C$  est défini au centre du contact entre les deux éléments. L'interpénétration est alors calculée en fonction de la vitesse relative des points  $c_1$  et  $c_2$  au moment du contact.

$$\vec{V} = \vec{v}_i - \vec{v}_j - (\omega_i r_i + \omega_j r_j) \vec{t} \quad (\text{IV.31})$$

Les composantes, normale  $\vec{V}_n$  et tangentielle  $\vec{V}_t$ , de la vitesse relative de l'élément  $j$  par rapport à l'élément  $i$  sont obtenues par projection dans la base  $\vec{n}$  et  $\vec{t}$ . L'intégration sur le pas de temps donne le déplacement relatif normal  $\delta_{ijN}$  et tangentiel  $\delta_{ijT}$  entre les éléments  $i$  et  $j$ .

Dans le cas le plus simple de la méthode des éléments discrets, les efforts sur l'élément  $i$  dû à l'interaction avec la particule  $j$  sont calculés comme :

$$\begin{cases} F_n = k_n \delta_{ijN} \\ F_t = k_t \delta_{ijT} \end{cases} \quad (\text{IV.32})$$

Les paramètres  $k_n$  et  $k_t$  sont les paramètres numériques dépendant du matériau considéré. L'effort est positif lorsque l'élément  $j$  pénètre l'élément  $i$  et repoussera l'élément  $j$ . Les paramètres  $k_n$  et  $k_t$  peuvent être vus comme des raideurs ponctuelles qui repoussent les éléments les uns des autres lorsqu'ils s'interpénètrent.

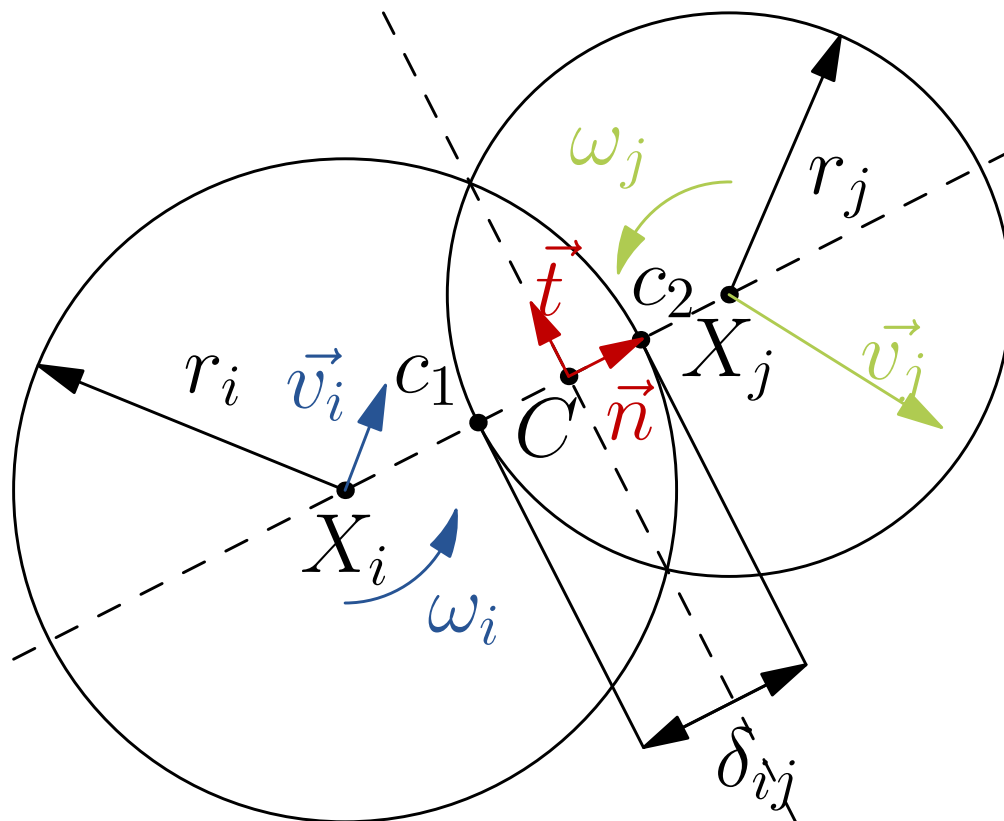


FIGURE IV.6 – Calcul de l'interpénétration entre deux éléments sphériques.  
Définition du vecteur normal et tangentiel

La loi qui relie l'incrément de déplacement tangentiel et l'effort tangentiel est souvent modifiée pour prendre en compte les frottements entre les éléments. Une loi de frottement de Coulomb est introduite avec deux nouveaux paramètres  $\phi$  et  $c$  pour limiter la force tangentielle.

$$F_{t_{max}} = F_n \tan(\phi) + c \quad (\text{IV.33})$$

La force tangentielle avec frottement est alors le minimum entre  $F_{t_{max}}$  et  $F_t$ .

Cette loi permet la modélisation de matériaux granulaires non cohésifs. Elle prend en compte la raideur des éléments et la loi de frottement. Dans le cadre de ces travaux, cette loi ne suffit pas pour décrire le matériau intermétallique, continu, cohésif et intègre après sa fabrication. Il faut alors ajouter une loi cohésive entre les éléments pour rendre compte de ce comportement.

#### IV.3.1.e Loi de comportement cohésive et à distance

Nous avons vu que les intermétalliques utilisés pour le stockage solide de l'hydrogène décrépitent et la granularité change après les premiers cycles d'utilisation du réservoir (voir [section I.3.3 page 56](#)). Afin de rendre compte de ce comportement avec un modèle numérique par la méthode des éléments discrets, nous avons besoin d'un matériau initialement continu, qui ait la capacité de se rompre. Les lois d'interaction décrites précédemment ne sont pas suffisantes, cependant des lois d'interaction intégrant la cohésion entre les éléments et la rupture de cette cohésion existent et nous décrivons ici le principe général.

Il faut compléter les interactions possibles entre les éléments avec des interactions à des distances supérieures à la distance de contact et la possibilité de rendre ces interactions cohésives. Un paramètre  $\gamma$  est introduit. Il permet d'augmenter numériquement et ponctuellement le rayon d'interaction des particules. Précédemment seul le contact était important et le rayon d'interaction considéré alors est strictement égal au rayon de l'élément. Pour les interactions à distance ce rayon est augmenté pour définir une sphère d'interaction plus grande que l'élément sphérique initial. Une interaction est alors détectée et créée. Le contact n'est plus le seul critère de création d'une force d'interaction. Il suffit que deux éléments se situent à une distance inférieure au rayon d'interaction défini et la condition d'interaction devient :

$$D_{ij} < \gamma(r_i + r_j) \quad (\text{IV.34})$$

Une telle situation est illustrée figure IV.7 où les sphères d'interactions sont représentées par le trait pointillé. Cette augmentation du rayon d'interaction des éléments et la création des interactions cohésives est appliquée seulement lors de la première itération du modèle, car le matériau est initialement intègre et ne peut pas, après endommagement, recréer de la cohésion entre ses différentes parties.

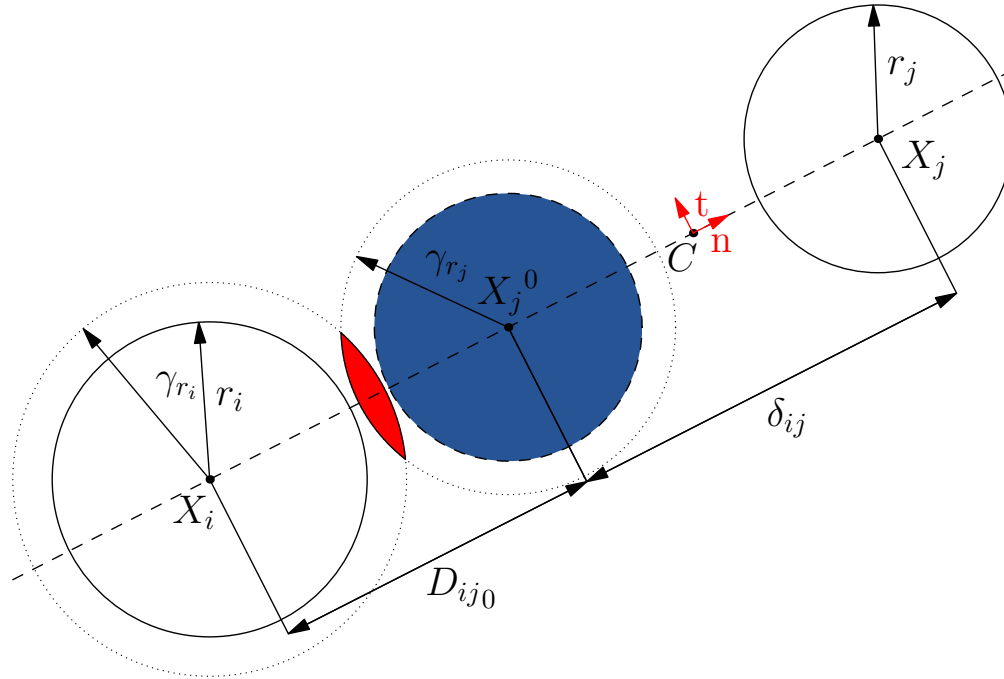


FIGURE IV.7 – Interaction à distance des éléments : définition de la distance d'équilibre  $D_{ij0}$  avec le rayon d'interaction initial de chaque particule

Cette nouvelle liste d'interactions entre les éléments initialement distants permet de redéfinir les efforts d'un élément sur l'autre autour de la position initiale des éléments sans que ces éléments ne soient au contact. Cette loi permet alors d'utiliser la méthode des éléments discrets pour la modélisation de matériau cohésif, car une force d'attraction est créée si les éléments s'écartent de leur position relative initiale.

La loi de comportement est complétée par des critères de rupture. Si l'effort en traction entre deux éléments dépasse une limite de rupture  $TS$  choisie, l'interaction entre ces deux éléments est supprimée. Après cette suppression, les deux éléments n'interagissent que s'ils s'interpénètrent, avec une interaction de type non cohésive. La suppression de l'interaction à distance peut s'interpréter comme l'initiation d'une fissure dans le matériau, fissure qui peut se propager et accroître l'endommagement [Duriez16 ; Scholtès12]. La rupture peut également s'opérer dans le cas où la force tangentielle dépasse une limite de rupture  $C_{num}$ . La cohésion ajoute de la complexité dans le calcul des interactions, et cet ajout de complexité implique un nombre plus grand de paramètres, ici trois, le rayon d'interaction  $\gamma$ , la limite à la rupture en tension  $TS$  et la limite à la rupture en cisaillement  $C_{num}$ .

L'ensemble de ces interactions et les paramètres qui les définissent, agissent sur le calcul des efforts entre deux éléments de petite taille, à l'échelle locale. Bien que pilotant ensuite la réponse de l'échantillon macroscopique, il ne faut pas faire un parallèle direct entre les grandeurs macroscopiques et les paramètres numériques de la modélisation. Dans la suite nous serons amenés à définir des modules numériques, noté  $YG$  qui pilotent les raideurs  $k_n$  entre les éléments mais différent du module élastique du matériau macroscopique que nous noterons  $E$ . De même, les paramètres  $TS$  et  $FC$  pilotent la rupture de l'échantillon macroscopique mais ne définissent pas directement la limite à la rupture notée  $\sigma_c$ .

### IV.3.2 Détermination des paramètres numériques par recalage d'un essai de compression

Les parties précédentes introduisent la méthode des éléments discrets. Les lois lors des contacts entre les éléments, complétées par des lois d'interaction cohésives à distance permettent la modélisation de matériaux cohésifs, avec la capacité de suivre les ruptures au sein du matériau. Les paramètres numériques des lois de comportement matériau sont potentiellement couplés. De plus, il est possible que différents ensembles de paramètres numériques rendent compte d'un même comportement mécanique. Il est ainsi important pour identifier les paramètres numériques d'utiliser des grandeurs de comparaisons pertinentes qui discriminent au mieux le comportement mécanique recherché. Dans la partie suivante nous adressons cette problématique en construisant des grandeurs observables comparables entre l'essai de compression décrit au [chapitre III](#) et une modélisation par éléments discrets de ce même essai. Ces grandeurs nous permettent par des méthodes d'optimisation d'identifier les paramètres numériques et de recaler le modèle par éléments discrets sur un comportement mécanique voulu.

#### IV.3.2.a Identification des paramètres par la modélisation DEM de l'essai de compression macroscopique

Nous réalisons une première modélisation par la méthode des éléments discrets de l'essai de compression décrit à la [section III.2.1](#). L'objectif final est d'identifier différents ensembles de paramètres numériques pour différents comportements mécaniques attendus. Nous supposons que le matériau suit une loi élastique fragile caractérisée par le module d'Young et la limite à rupture. L'essai de compression est alors choisi pour la mesure de ces grandeurs caractéristiques et le recalage des paramètres numériques. Il nous permet aussi de faire la comparaison entre la campagne expérimentale et le modèle numérique. Une fois les paramètres numériques identifiés pour les différents comportements macroscopiques souhaités, nous les réutiliserons pour la modélisation d'une particule sphérique soumise à un chargement d'hydrogène.

#### Géométrie et discrétisation spatiale

La géométrie étudiée est un cylindre de diamètre  $d = 1,5$  mm et d'une hauteur  $h = 2,25$  mm. Ces dimensions respectent le facteur de forme  $h/d$  des éprouvettes cylindriques de la campagne expérimentale. Les dimensions diffèrent entre les éprouvettes expérimentales et le cylindre numérique, car nous avons pour objectif la simulation d'une particule sphérique d'un millimètre de rayon. Les dimensions sont choisies telles que le volume du cylindre s'approche du volume d'une sphère de rayon 1 mm, rayon des particules que nous avons observées dans le [chapitre II](#). Cette modification de la géométrie du cylindre numérique permet de garder un nombre d'éléments proche entre la sphère et le cylindre après la discrétisation.

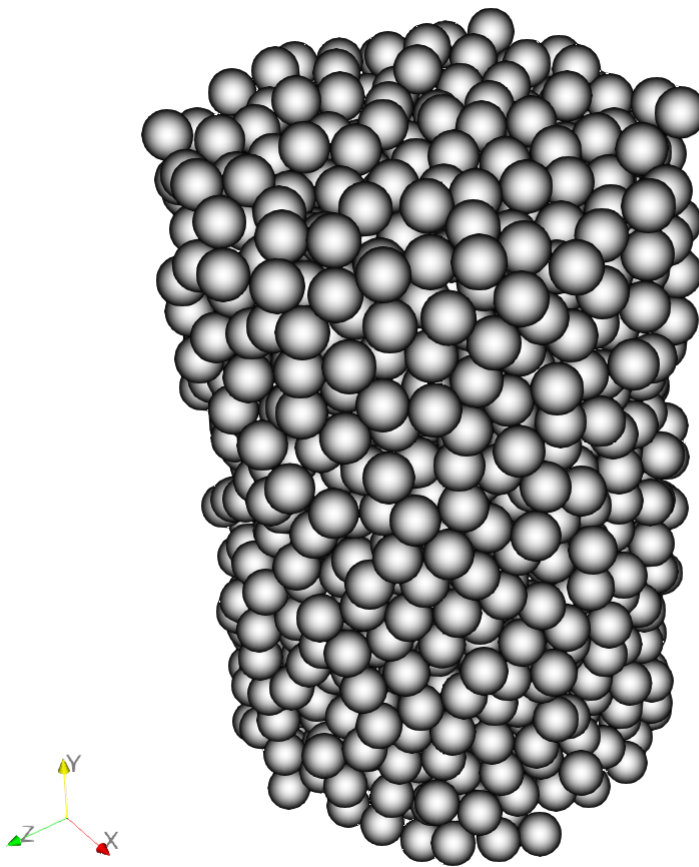


FIGURE IV.8 – Éprouvette de compression par la méthode DEM. Cylindre de hauteur  $h = 2,25$  mm et de rayon  $r = 0,75$  mm discrétisé par 1522 éléments de rayon  $r_{elem} = 0,046$  mm disposés de façon aléatoire.

Le cylindre est discrétisé par des éléments sphériques de rayon  $R_{elem} = 0,046$  mm. L'agencement des éléments est fait par l'outil YADE de façon aléatoire et compacte. La [figure IV.8](#) présente l'échantillon initial pour ces essais numériques de



compression. Nous discutons plus en détail le choix de la taille des éléments et l'impact de la discrétisation dans les sections IV.3.2.c et IV.3.2.d suivantes aux pages 181 et 182. La discrétisation a un impact important sur le temps de calcul : une discrétisation très fine et un nombre important d'éléments nécessitent plus de temps, à puissance de calcul constante, mais une discrétisation grossière ne rendra pas compte du comportement mécanique d'un matériau continu.

#### Chargement et conditions aux limites

Le cylindre est compris entre deux plans infiniment rigides ; le premier est fixe dans le repère du modèle, le second est piloté en déplacement. Le déplacement imposé est le même que le déplacement de la traverse de l'essai de compression, simplement ramené à l'échelle de l'échantillon. Le déplacement maximal imposé est de 20 % de la hauteur initiale de l'échantillon. De la même façon, trois décharges sont effectuées pendant l'essai numérique de compression. La figure IV.9 montre le déplacement imposé au mur rigide mobile en fonction du temps.

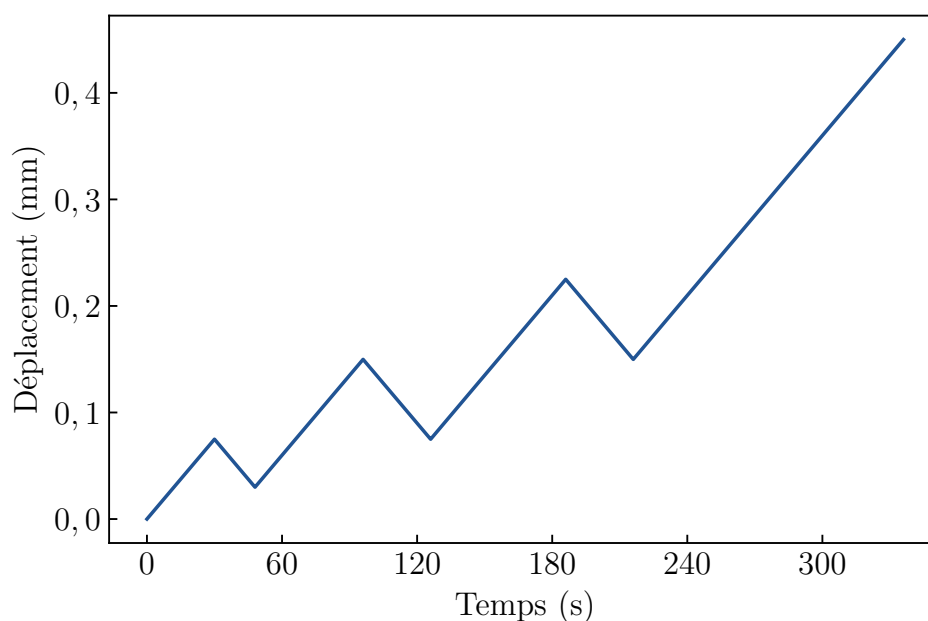


FIGURE IV.9 – Déplacement du mur rigide mobile de chargement en fonction du temps

#### Loi de comportement du matériau

Pour ce modèle, nous utilisons la loi matériau JCFpmMat de l'outil YADE. Elle permet la définition de matériaux élastiques cohésifs tels que présenté section IV.3.1.e. Quatre paramètres numériques particuliers définissent le comportement élastique et à rupture du matériau. Ces quatre paramètres à identifier sont :

- YG** Il est utile pour définir la raideur normale  $k_n$  entre les éléments en interaction. Cette raideur  $k_n$  dépend également de la taille des éléments en interaction. YG est par conséquent directement lié au module d'Young macroscopique du matériau mais n'est pas son équivalent.
- TS** Il définit l'effort maximal admissible en traction avant la rupture de l'interaction dans la direction normale du contact.
- FC** Il pilote la cohésion du matériau. Il définit la force tangentielle maximale admissible avant la rupture de l'interaction dans la direction tangentielle.
- AL** Il est le rapport entre la raideur normale  $k_n$  et la raideur tangentielle  $k_t$  des interactions entre les éléments.

#### Critère d'arrêt

La compression s'arrête à partir du moment où l'une des conditions suivantes est respectée :

**l'éprouvette est rompue** Les efforts mesurés sur le mur mobile sont passés par un maximum puis s'annulent, le matériau s'est rompu.

**le déplacement de la traverse a atteint son maximum** L'échantillon a subi une déformation de 20 %, déformation maximale prévue lors de l'essai réel, et les calculs s'arrêtent. Dans la pratique il est difficile d'atteindre ces niveaux de déformations<sup>1</sup>.

#### Grandeurs de sortie du modèle

En utilisant la méthode des éléments discrets, nous avons accès à la position et aux forces appliquées sur chaque élément de la simulation. Il est possible d'enregistrer à chaque instant la force appliquée sur le mur mobile. Cette grandeur correspond à la valeur enregistrée par le capteur d'effort lors de la campagne expérimentale de compression. À partir de la force résultante  $F$  sur le mur mobile et de la section du cylindre, nous pouvons calculer la contrainte dans notre échantillon numérique comme :

$$\sigma = F/S \quad (\text{IV.35})$$

La déformation de l'éprouvette numérique est obtenue à partir de la position du mur mobile en fonction du temps. En notant  $l$  le déplacement en mm du mur mobile et  $l_0$  la longueur initiale de l'éprouvette, la déformation est calculée grâce à l'équation (IV.36) suivante :

$$\epsilon = \frac{l_0 - l}{l_0} \quad (\text{IV.36})$$

---

1. En effet, pour un matériau au module d'Young de 200 GPa, par application de la loi de Hooke, la contrainte dans le cylindre pour une déformation de 20 % correspond à 40 000 MPa soit une contrainte 100 fois plus élevée que la contrainte à rupture usuelle de ces matériaux.

La position et la force résultante sur le mur mobile sont enregistrées toutes les 200 itérations durant toute la durée de l'essai. L'enregistrement de ces grandeurs tout au long de l'essai permet de tracer la contrainte dans l'échantillon en fonction de la déformation comme illustrée par la [figure IV.10](#).

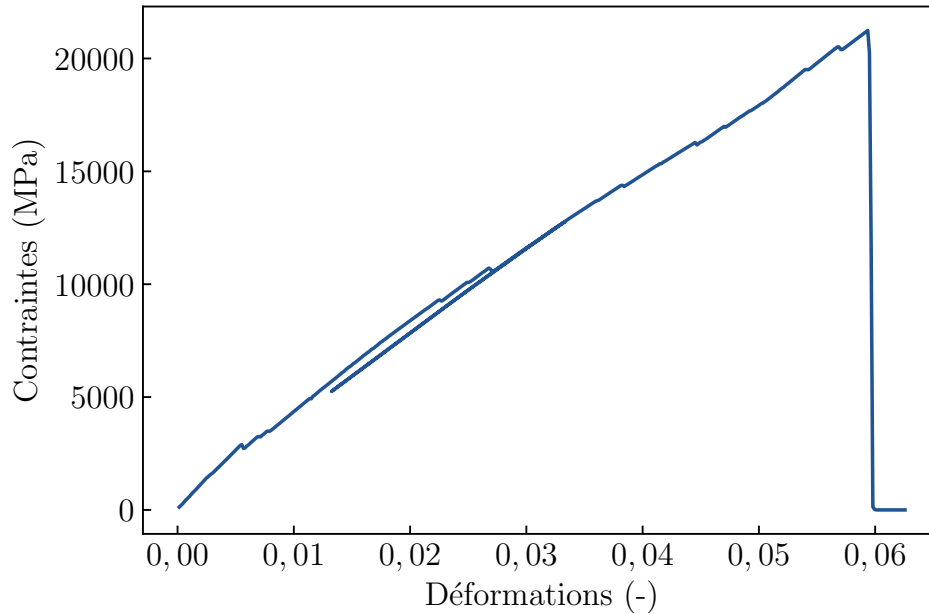


FIGURE IV.10 – Courbe contrainte-déformation calculée pour les paramètres  $Y_G = 9,26 \times 10^5$  MPa,  $T_S = 7,1 \times 10^2$  MPa,  $F_C = 4,19 \times 10^2$ ,  $AL = 4,91 \times 10^{-1}$ .

Lors des essais de compression, l'établissement du contact entre l'éprouvette et les plateaux, la répartition du lubrifiant sur les surfaces supérieure et inférieure de l'éprouvette et les possibles jeux dans la machine perturbent le début de la courbe, lorsque les efforts et les déplacements sont faibles. Nous avons donc imposé deux à trois décharges au cours de l'essai de compression. Le module d'élasticité est identifié lors de ces décharges/charges élastiques comme la pente de la courbe contrainte-déformation (voir [III.2.1](#)). Le module élastique numérique  $E$  sera identifié avec la même méthode pour les simulations numériques, soit comme la moyenne des pentes des phases de décompression.

La force maximale avant la ruine totale de l'échantillon est enregistrée pour le calcul de la contrainte à rupture. Bien que cette grandeur soit discutable notamment à cause de l'endommagement initial (voir [III.3.1](#)), elle est choisie comme grandeur observable à comparer avec les simulations numériques. La contrainte à rupture macroscopique  $\sigma_c$  sera extraite de la simulation comme la résultante maximale sur le mur mobile rapportée à la section de l'éprouvette.

Pour prendre exemple sur la [figure IV.10](#) d'illustration, le module d'Young mesuré est  $E = 330$  GPa et la contrainte à rupture est de  $\sigma_c = 20\,000$  MPa ce qui est éloigné de nos grandeurs d'essais de  $E_{comp} = 200$  GPa et  $\sigma_{comp} = 400$  MPa.

Chaque calcul, effectué sur un ordinateur de bureau avec un processeur cadencé à 3,50 GHz, dure environ 7 minutes en fonction des paramètres testés et de la réponse du matériau.

#### IV.3.2.b Exploration de l'espace des résultats

Avant l'optimisation des paramètres, nous calculons le résultat  $(E, \sigma_c)$  pour 300 jeux de paramètres (YG, TS, FC, AL) pour obtenir des informations supplémentaires sur les possibilités du modèle. L'objectif est notamment de vérifier et de choisir des paramètres pertinents pour l'initialisation des optimisations. Les bornes des 4 paramètres numériques sont :

- YG  $\in [50; 1000]$  GPa,
- TS  $\in [5; 1000]$  MPa,
- FC  $\in [1; 500]$ ,
- AL  $\in [0; 0,5]$ .

Les 300 points sont choisis aléatoirement selon un échantillonnage par hypercube latin (LHS) [McKay79]. Cet échantillonnage aléatoire prend en compte, en fonction du nombre de points  $N$  demandés, la répartition des différents points. En effet, pour chaque paramètre à étudier, son espace de définition est coupé en  $N$  portions égales, puis les points sont choisis tels que 2 points différents ne partagent aucun sous espace. Choisir les points de cette façon assurent des points de test sur l'ensemble de l'espace des paramètres, là où un échantillonnage aléatoire peut être redondant pour certains paramètres entre les points tirés.

La figure IV.11 présente, pour les 300 points aléatoires selon un plan LHS, la contrainte à rupture  $\sigma_c$  en fonction du module d'Young mesuré  $E$ . Nous pouvons voir sur ce nuage que les modules d'Young mesurés varient de 0 et 350 GPa tandis que la contrainte à rupture varie entre 0 et 30 000 MPa. Une relation existe entre le module élastique et la contrainte à rupture, ne permettant pas d'atteindre toutes les configurations dans les bornes de  $E$  et  $\sigma_c$ . Ainsi plus le module d'Young augmente, plus la contrainte à rupture augmente. Cette relation contraint le champ des possibles entre deux droites passant par l'origine.

Remarquons également que le point de coordonnées (200, 400) dans le plan  $(E, \sigma_c)$  est en dehors du domaine des possibilités. Ce point est le comportement de l'éprouvette de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  caractérisé au chapitre III. Ainsi le domaine de faisabilité qui apparaît exclut la mesure expérimentale. Cette divergence doit venir des lois de comportement entre les éléments de l'éprouvette. Seule la raideur entre les éléments est prise en compte. Nous restons donc avec un comportement microscopique purement élastique et fragile alors que l'éprouvette expérimentale montre un comportement élastique et plastique. Cette partie plastique abaisse la contrainte à la rupture, mais n'est pas prise en compte ici.

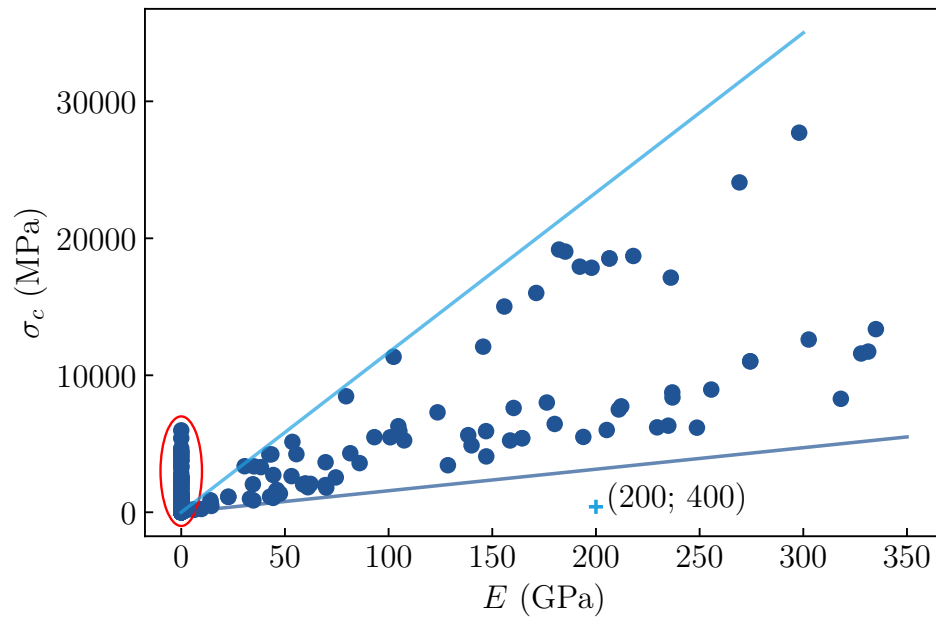


FIGURE IV.11 – Contrainte à la rupture macroscopique en fonction du module élastique macroscopique pour 300 ensembles de paramètres pris selon la méthode LHS

Un nombre important de points, entourés sur la figure IV.11, ont un module d'Young égale à 0. Les points de module d'Young nul et de contrainte à rupture nulle correspondent à un échantillon numérique non cohésif. Les points de module d'Young nul, mais avec une contrainte à rupture non nulle, présentent donc sur la droite  $x = 0$ , correspondent à des échantillons pour lesquels la rupture a eu lieu avant le premier relâchement de la charge. Il n'existe donc pas de courbe de décharge élastique sur laquelle identifier le module d'Young, sa valeur est arbitrairement fixée à 0 GPa.

Ce premier balayage de l'espace des paramètres grâce au plan LHS nous apprend que :

- le domaine de faisabilité, dans le plan  $(E, \sigma_c)$ , est délimité par deux droites,
- un nombre important de points correspond à des éprouvettes non réalistes car non cohésives ou trop fragile,
- obtenir simultanément des valeurs de  $E$  et  $\sigma_c$  réalistes semble impossible.

Les paramètres d'entrées utilisés pour ces calculs sont tirés aléatoirement dans un espace restreint arbitraire. La limitation des sorties par les deux droites est intrinsèquement liée à cette définition de notre espace de paramètres. Il est possible de dépasser ces limites si nous élargissons les bornes sur les paramètres d'entrée, cependant l'espace deviendrait plus vaste et nous aurions besoin de plus de calcul pour l'explorer. De plus, la mesure du module élastique pendant les décharges

exclue les échantillons les plus fragiles. Aussi, les points cerclés en rouge sur la figure IV.11 seraient distribués sur l'ensemble des modules, si le module élastique était mesuré dès la mise en place du contact sur la première pente de chargement.

#### IV.3.2.c Impact de la taille des éléments sur la réponse

De la même manière, avant d'appliquer la méthode d'identification, nous étudions l'influence de la taille des éléments sur les caractéristiques matériaux macroscopiques simulés et évalués.

Nous avons choisi une taille d'éléments par défaut de 0,046 mm afin de pouvoir réutiliser cette même dimension d'élément dans une sphère hydrurante de 1 mm de rayon avec 2000 éléments. Nous voulons nous assurer que la taille des éléments choisie permet de représenter assez finement le comportement mécanique, pour un temps de calcul raisonnable. Nous avons comparé les résultats initiaux, une configuration avec un rayon d'élément 20 % plus grand et une configuration avec un rayon d'élément 10 % plus petit, pour les mêmes jeux de paramètres numériques YG, TS, FC, AL. Les résultats sont représentés dans la figure IV.12 dans le plan  $(E, \sigma_c)$ .

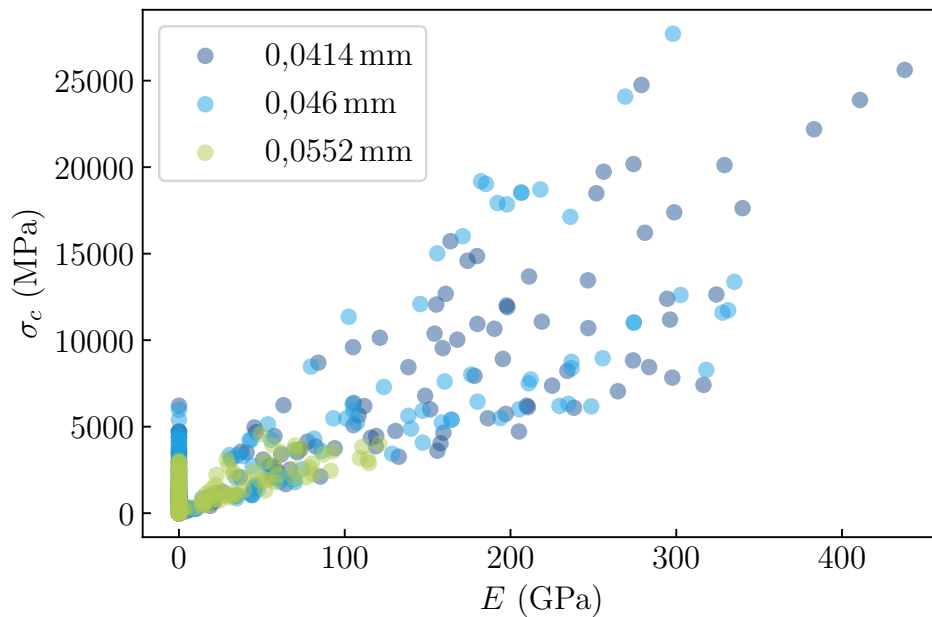


FIGURE IV.12 – Nuage de points  $E \sigma_c$  pour trois rayons d'éléments différents lors de la discrétisation de l'éprouvette cylindrique

À première vue sur la figure IV.12, pour les trois tailles d'éléments testées, le même domaine limitant l'espace des possibles se dessine. Le lien entre le module d'Young macroscopique et la contrainte à rupture est propre à la nature des lois d'interaction.

En détaillant la figure IV.12, nous remarquons que les valeurs de la discrétisation avec des éléments plus petits se superposent complètement avec l'échantillon initial et atteint même des rigidités plus importantes. À l'inverse les comportements mécaniques atteignables avec une discrétisation plus grossière sont beaucoup plus limités, la valeur maximale du module d'Young est divisée par 3, et la valeur maximale de la limite à la rupture est divisée par 5. En effet, lorsque les éléments qui discrétisent l'espace sont plus grands, leur nombre diminue pour occuper le même volume. Cette diminution du nombre d'éléments impacte le nombre d'interactions. Pour un même chargement, et un nombre d'interactions plus faible, chacune voit un effort plus grand et donc atteint plus rapidement la limite à rupture limitant ainsi le domaine de possibilité.

En conclusion, une discrétisation plus grossière de notre éprouvette est impossible si nous voulons représenter une rigidité autour de 200 GPa. Une discrétisation plus fine ne modifie pas la réponse du modèle numérique et augmente significativement les temps de calcul, passant d'un temps moyen de 8 min à un temps moyen de 20 min par simulation. Nous gardons donc la taille initiale des éléments, sachant qu'un raffinement n'apporte pas d'information supplémentaire, pour garder un bon compromis entre raffinement de la discrétisation spatiale et les temps de calcul pour l'évaluation du modèle.

#### IV.3.2.d Impact de la répartition des éléments sur la réponse

Un dernier point à vérifier avant l'optimisation est l'influence de la discrétisation sur les comportements mécaniques de l'éprouvette macroscopique.

L'échantillon est généré aléatoirement par l'outil YADE. Il est possible alors pour une même géométrie et pour une taille d'éléments fixée d'obtenir des discrétisations différentes. Nous comparons ici quatre discrétisations que nous noterons Épr A, la discrétisation initiale, Épr B, Épr C et Épr D. Seule la position des éléments de ces éprouvettes diffère.

300 simulations sont réalisées pour chaque agencement, avec les mêmes jeux de paramètres  $x_i = \{\text{YG}; \text{AL}; \text{TS}; \text{FC}\}$ , les comportements mécaniques simulés sont comparés dans les figures figure IV.13 et figure IV.14.

Sur la figure IV.13 sont tracés les nuages de points correspondant aux couples  $(E, \sigma_c)$ . Pour toutes les discrétisations, les points sont regroupés dans le même domaine de l'espace  $(E, \sigma_c)$ , ainsi les comportements mécaniques qu'il est possible de simuler sont bien les mêmes quel que soit l'agencement des éléments. Cependant, la zone dessinée par la discrétisation Épr B est bien plus petite avec un module d'Young macroscopique maximum de 200 GPa là où les modules maximums des autres échantillons dépassent les 300 GPa. Une comparaison plus fine de ces quatre éprouvettes est nécessaire pour comprendre cette différence.

Pour un ensemble de paramètres  $x_i = \{\text{YG}; \text{AL}; \text{TS}; \text{FC}\}$  donné, nous nous attendons à retrouver des valeurs de  $E$  et  $\sigma_c$  semblables pour deux discrétisations spatiales différentes. La figure IV.14 présente la comparaison deux à deux des



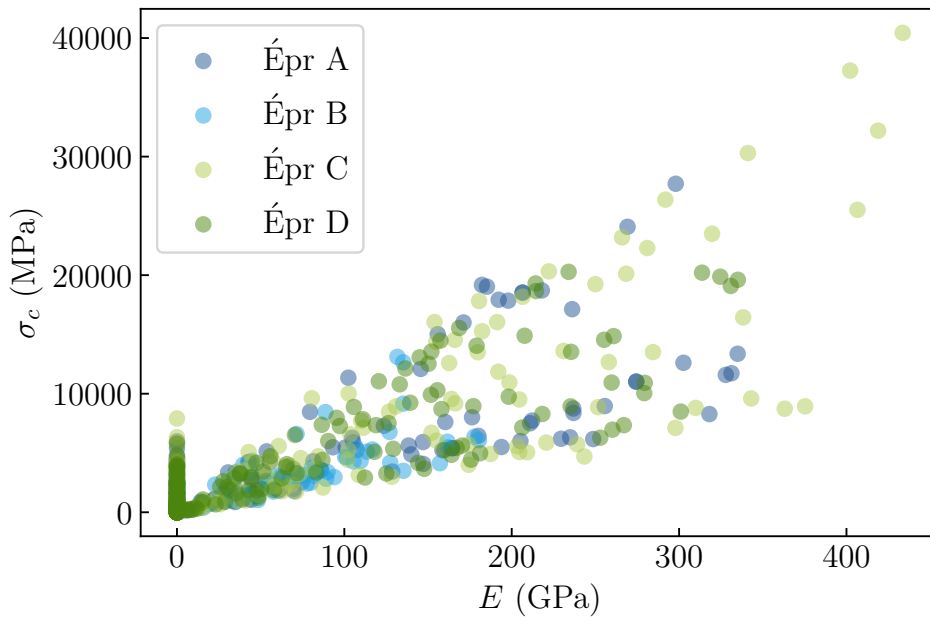


FIGURE IV.13 – Nuage de points  $(E, \sigma_c)$  pour quatre discrétisations aléatoires

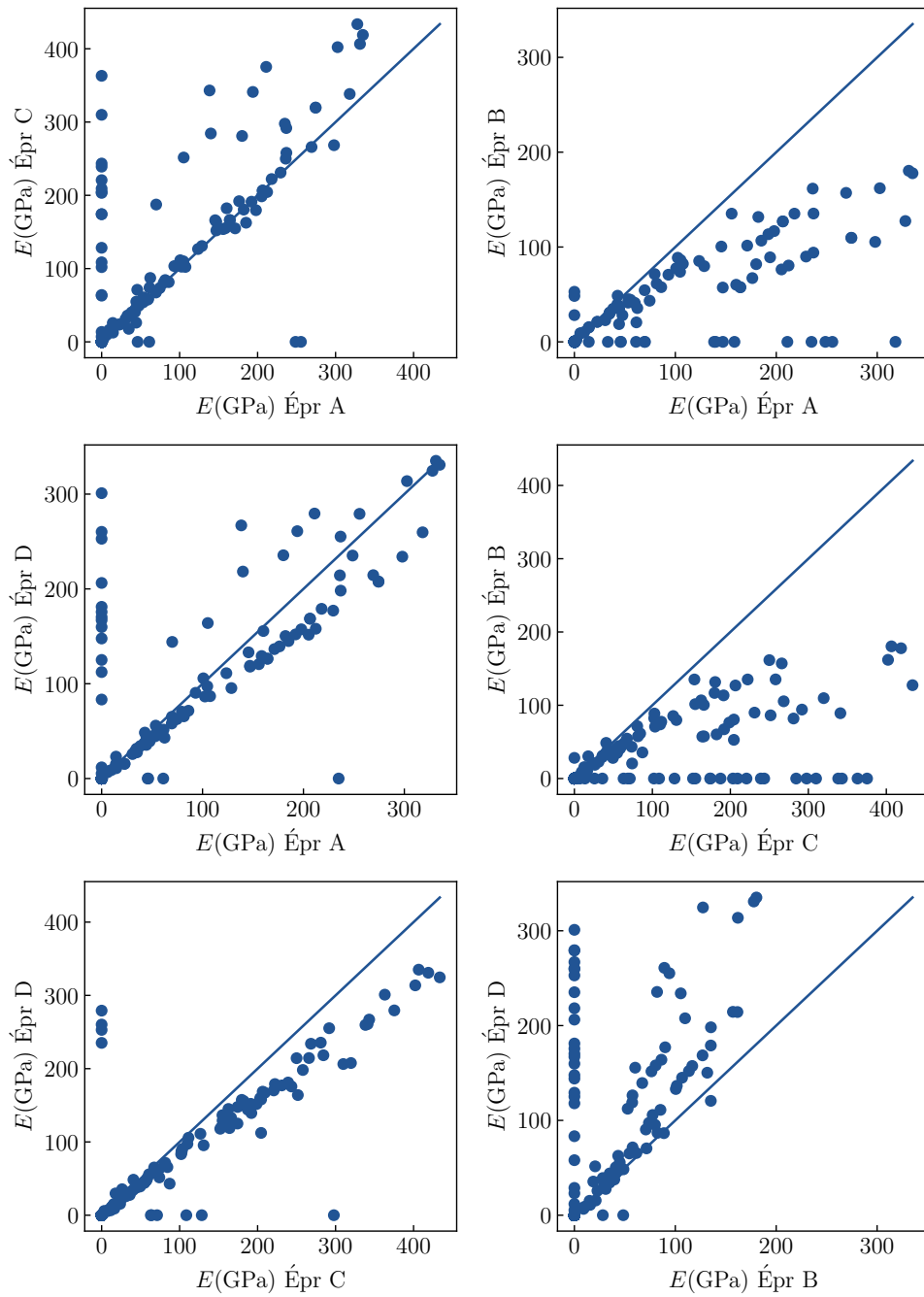
quatre discrétisations où seul l'agencement des éléments diffère. Pour chaque figure, chaque point correspond à un même jeu de paramètres du plan LHS. L'axe des abscisses correspond au module d'Young mesuré pour la première discrétisation à comparer, l'axe des ordonnées correspond au module d'Young de la seconde discrétisation à comparer. Si l'agencement des éléments n'avait aucune influence, les modules identifiés seraient égaux, et les points se situeraient tous sur la première bissectrice, ici représentées en bleu.

Nous observons trois nuages de points pour lesquels les points sont proches de la première bissectrice, tous à gauche sur la figure IV.14 :

- (Épr A, Épr C),
- (Épr A, Épr D),
- (Épr C, Épr D).

Pour ces trois discrétisations aléatoires, la réponse pour un ensemble de paramètres du plan d'expérience est semblable ; quelques points pour l'une ou l'autre des discrétisations rompt prématurément.

Pour les trois autres graphes, les points s'éloignent radicalement de la droite, montrant un échantillon incapable de répondre avec le même module d'Young. Cet écart de réponse entre la discrétisation Épr B et les autres s'explique par une répartition défavorable des éléments dans le cylindre créant un défaut et une zone de faiblesse. Un tel défaut explique une rigidité toujours plus faible et une rupture prématurée de cet échantillon numérique.



La droite est la première bissectrice. Deux éprouvettes sont semblables lorsque les points sont proches de la première bissectrice.

FIGURE IV.14 – Comparaison deux à deux des modules élastiques macroscopiques des différentes éprouvettes

Il faut rester particulièrement vigilant à la génération de la discrétisation lorsque la taille des éléments reste grande par rapport à la géométrie étudiée en multipliant les discrétisations possibles pour éviter le cas mis en exergue par l'échantillon Épr B.

Les études des 300 points du plan LHS, sur la taille des éléments et les différentes discrétisations, nous permettent de garder l'éprouvette initiale discrétisée avec des éléments de 0,046 mm pour le recalage des paramètres numériques.

### IV.3.3 Identification de paramètres numériques adéquats

#### IV.3.3.a Méthode de recalage des paramètres numériques : méthode de Nelder-Mead

Nous ne connaissons pas, à priori, les paramètres numériques qui permettraient de représenter fidèlement le comportement élastique fragile du matériau en accord avec les essais. Nous proposons d'appliquer une méthode de recalage des paramètres sur le modèle de compression afin de déterminer un ensemble de paramètres numériques et d'atteindre un comportement macroscopique attendu. Cette étape permet de définir des objectifs de comportements, fragile et élastique, utilisés ensuite dans la simulation de l'absorption d'hydrogène par une sphère. Ces différents comportements, et la dilatation de la phase  $\beta$ , permettront la variation des grandeurs mécaniques afin d'identifier les phénomènes physiques qui gouvernent le type de décrépitation du matériau.

Dans le cadre de ces travaux, la méthode de recalage employée est la méthode de Nelder-Mead aussi appelée méthode du simplexe [Nelder65]. La méthode de Nelder-Mead est une méthode d'optimisation heuristique pour la minimisation d'une fonction continue, la fonction objectif  $f$ , à valeur réelle d'un espace de paramètres de dimension  $N$ . Dans notre cas, nous avons un espace de dimension 4.

Les différentes étapes sont schématisées par la [figure IV.15](#).

1. *Initialisation du simplexe*

Un ensemble de  $N + 1$  points de l'espace de dimension  $N$  sont choisis. Cet ensemble de point définit un simplexe avec  $N + 1$  sommets notés  $\{x_1, x_2, \dots, x_{N+1}\}$

2. *Évaluation de la fonction objectif*

La fonction objectif  $f$  est évaluée sur l'ensemble des sommets du simplexe. Ces points du simplexe sont triés tel que  $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{N+1})$

3. *Calcul du barycentre du simplexe*

Le point  $x_{N+1}$ , le point le plus défavorable par rapport à l'objectif, est retiré du simplexe. Le barycentre  $x_0$  des points  $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$  est calculé comme :

$$x_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{IV.37})$$

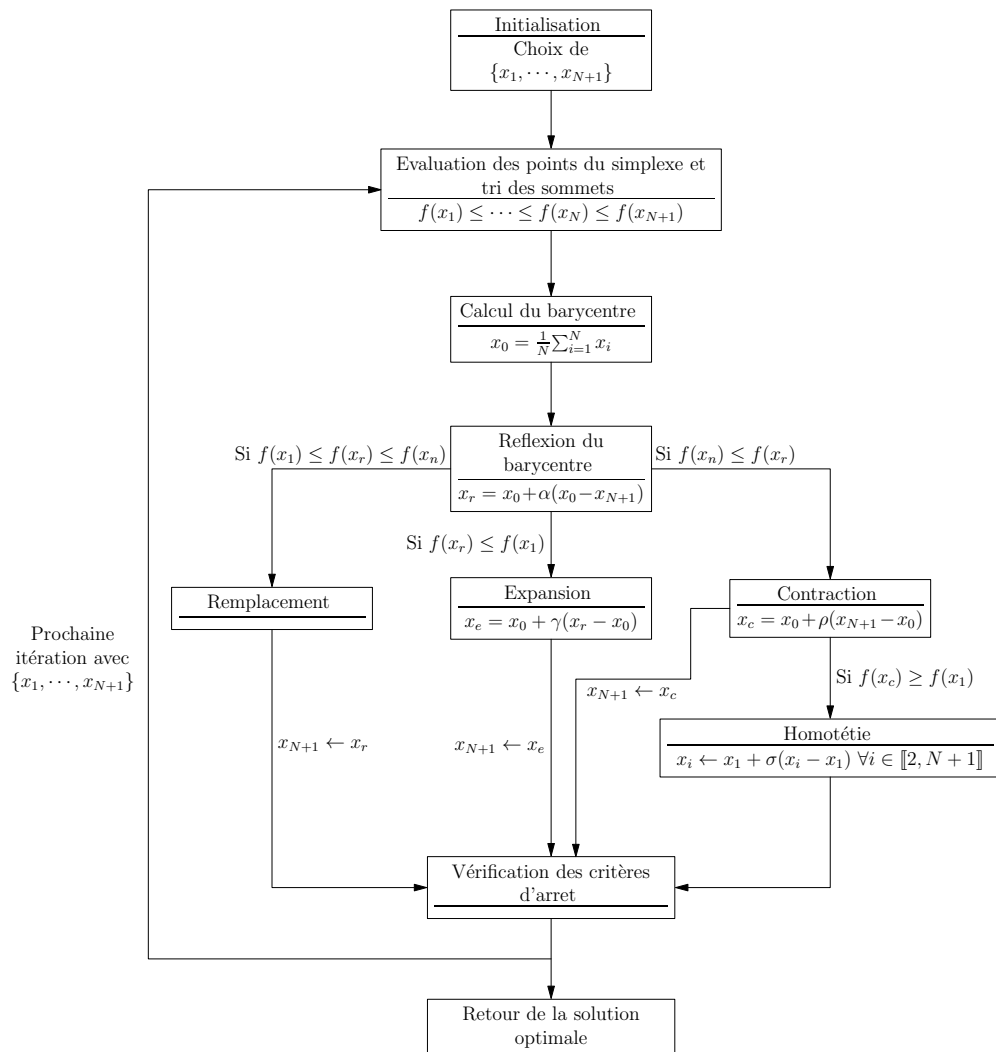


FIGURE IV.15 – Algorithme de la méthode de Nelder-Mead ou du simplexe

4. *Calcul de la réflexion de  $x_{N+1}$  par rapport à  $x_0$*

Le point  $x_r$ , réflexion du point le plus défavorable par rapport au barycentre des  $N$  meilleurs points, est défini par :

$$x_r = x_0 + \alpha(x_0 - x_{N+1})$$

Le coefficient  $\alpha > 0$  est un paramètre de la méthode. Classiquement,  $\alpha = 1$ .

La fonction est évaluée en  $x_r$  et la valeur de  $f(x_r)$  par rapport aux valeurs déjà connues de  $f(x_i)$  définit la stratégie adoptée pour optimiser cette fonction.

5. *Choix de la stratégie*

**Remplacement**

Si  $f(x_1) \leq f(x_r) < f(x_N)$ , la solution se trouve à l'intérieur du simplexe  $\{x_1, \dots, x_N, x_r\}$  alors  $x_{N+1} \leftarrow x_r$ , le simplexe se déplace et l'algorithme retourne à l'étape 2 d'évaluation de la fonction objectif.

**Expansion**

Si  $f(x_r) < f(x_1)$ , la solution recherchée doit être dans la direction de  $x_r - x_0$  à l'extérieur du simplexe  $\{x_1, \dots, x_N, x_r\}$ . Il est défini  $x_e$  tel que :

$$x_e = x_0 + \gamma(x_r - x_0)$$

où  $\gamma > 0$  est un paramètre de la méthode généralement égal à 2.

Dans ce cas,  $x_{N+1} \leftarrow x_e$ , le simplexe s'expand dans la direction supposée du minimum et l'algorithme retourne à l'étape 2 d'évaluation de la fonction objectif.

**Contraction**

Si  $f(x_N) \geq f(x_r)$ , la solution recherchée doit être à l'intérieur du simplexe initial. Il est défini  $x_c$  tel que :

$$x_c = x_0 + \rho(x_{N+1} - x_0)$$

où  $\rho$  est un paramètre de la méthode généralement égal à 0,5.

La fonction est évaluée au point  $x_c$ . Si  $f(x_c) < f(x_{N+1})$  alors  $x_{N+1} \leftarrow x_c$ , le simplexe se contracte et l'algorithme retourne à l'étape 2 d'évaluation de la fonction objectif, sinon l'algorithme passe à l'étape d'homothétie du simplexe.

### Homothétie

L'algorithme passe par cette étape quand le minimum supposé n'est pas dans le simplexe  $\{x_1, x_2, \dots, x_N, x_c\}$ . Dans ce cas le meilleur candidat pour le minimum recherché est le point  $x_1$ , et une homothétie de centre  $x_1$  et de rapport  $\sigma$  est appliquée aux points du simplexe initial soit :

$$x_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1) \quad \forall i \in \llbracket 2, N + 1 \rrbracket$$

où le paramètre  $\sigma$  est le paramètre d'homothétie de la méthode, généralement égal à 0,5.

Le simplexe se contracte autour du point  $x_1$  et l'algorithme retourne à l'étape 2 d'évaluation de la fonction objectif.

#### 6. *Terminaison de l'algorithme*

Après chaque remplacement du point le plus défavorable par l'une des stratégies, les critères d'arrêt de l'algorithme sont évalués. À chaque itération, l'optimum  $x_{opt}$  est mis à jour et prend pour valeur le meilleur point du simplexe.

Le premier critère d'arrêt consiste à vérifier que les valeurs de la fonction objectif pour tous les points du simplexe sont comprises dans une tolérance  $f_{tol}$  choisie i.e. :

$$\max_{i \in \llbracket 1, N+1 \rrbracket} (|f(x_i) - f(x_{opt})|) \leq f_{tol} \quad (\text{IV.38})$$

Ce critère permet de vérifier que les variations de la fonction objectif sont faibles entre les points du simplexe, propriété caractéristique du minimum des fonctions.

Le second critère d'arrêt consiste à vérifier que l'ensemble des points du simplexe sont proches les uns des autres en s'assurant que la distance maximale entre l'ensemble des points du simplexe et le point optimal est inférieure à une tolérance  $x_{tol}$  choisie i.e. :

$$\max_{i \in \llbracket 1, N+1 \rrbracket} (|x_i - x_{opt}|) \leq x_{tol} \quad (\text{IV.39})$$

Lorsque les deux critères précédents, de constance de la fonction objectif et de compacité des points du simplexe sont vérifiés, l'algorithme retourne le point  $x_{opt}$ , point pour lequel la fonction  $f$  est minimale.

Nous choisissons la méthode de Nelder-Mead pour les avantages suivants :

- la méthode n'a pas besoin d'évaluer les dérivées de la fonction objectif, il suffit que la fonction soit continue,

- la méthode est implémentée dans le module d'optimisation `scipy.optimize` de python, langage d'interface de YADE facilitant sa mise en œuvre.

#### IV.3.3.b Choix de la fonction objectif

Nous avons décrit précédemment la méthode de Nelder-Mead. Cette méthode permet de minimiser une fonction objectif continue, non nécessairement dérivable. Les paramètres recalés, en entrée du modèle, sont :

**YG** le module d'Young numérique,

**TS** la contrainte limite à la rupture en traction,

**FC** le facteur de cohésion, rapport entre la contrainte limite en traction et la contrainte limite en cisaillement,

**AL** le coefficient de Poisson numérique.

L'objectif est ici d'identifier des paramètres numériques pour atteindre un comportement mécanique défini par son module d'Young et sa contrainte à la rupture. Nous avons alors deux objectifs à atteindre, or la méthode de Nelder-Mead n'est pas une méthode d'optimisation multiobjectifs. Ainsi nous choisissons de réduire les deux objectifs en un seul en prenant la moyenne des erreurs relatives sur le module d'Young macroscopique et la contrainte à rupture.

$$f(\text{YG}, \text{TS}, \text{AL}, \text{FC}) = \frac{1}{2} \left( \frac{|E - E_{obj}|}{E_{obj}} + \frac{|\sigma_c - \sigma_{cobj}|}{\sigma_{cobj}} \right) \quad (\text{IV.40})$$

La fonction définie précédemment est minimum et vaut 0 si le module d'Young et la contrainte à rupture sont respectivement égaux au module d'Young objectif et à la contrainte objectif. La fonction objectif croit lorsque les paramètres mesurés s'éloignent des paramètres objectifs. La pondération de tous les objectifs par le même coefficient laisse à chaque coefficient la même importance relative.

#### IV.3.3.c Description des objectifs

Nous avons déjà vu sur la [figure IV.11](#) que les points représentant les comportements mécaniques simulés, dans l'espace  $(E, \sigma_c)$ , sont compris entre deux droites passant par l'origine. Pour la modélisation d'une particule sphérique absorbant de l'hydrogène, en particulier l'étude de l'influence des propriétés mécaniques, nous voulons quatre ensembles de paramètres numériques  $x_i = \{\text{YG}; \text{AL}; \text{TS}; \text{FC}\}$ , permettant de simuler des rigidités et des contraintes seuils différentes. Nous avons choisi un module d'Young objectif respectivement bas et haut égal à  $E_{obj_b} = 200$  GPa et  $E_{obj_h} = 300$  GPa. De la même façon, nous avons choisi la contrainte à rupture basse et haute respectivement égales à  $\sigma_{cobj_b} = 8300$  MPa et  $\sigma_{cobj_h} = 12450$  MPa. Le choix de ces valeurs est motivé par la [figure IV.11](#); nous restons dans la zone de faisabilité avec une variation de 50% entre les objectifs bas et haut. Nous définissons 4 comportements mécaniques macroscopiques, les objectifs



ci-après et nous cherchons les jeux de paramètres numériques qui permettent de les simuler. Les étapes d'identification sont détaillées ci-après, et les solutions trouvées sont exposées.

- $E_{obj_b} = 200 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{cobj_b} = 8300 \text{ MPa}$
- $E_{obj_h} = 300 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{cobj_b} = 8300 \text{ MPa}$
- $E_{obj_b} = 200 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{cobj_h} = 12\,450 \text{ MPa}$
- $E_{obj_h} = 300 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{cobj_h} = 12\,450 \text{ MPa}$

#### IV.3.3.d Initialisation des optimisations

Pour chaque recalage, le simplexe est initialisé autour du comportement connu, parmi les 300 explorés, le plus proche de l'objectif visé. En notant **YG**, **TS**, **FC** et **AL** les paramètres numériques associés à ce comportement, le simplexe initial de nos optimisations est construit selon le schéma suivant :

$$\begin{cases} x_1 = (\text{YG}, \text{TS}, \text{FC}, \text{AL}) \\ x_2 = (1,05 \times \text{YG}, \text{TS}, \text{FC}, \text{AL}) \\ x_3 = (\text{YG}, 1,05 \times \text{TS}, \text{FC}, \text{AL}) \\ x_4 = (\text{YG}, \text{TS}, 1,05 \times \text{FC}, \text{AL}) \\ x_5 = (\text{YG}, \text{TS}, \text{FC}, 1,05 \times \text{AL}) \end{cases} \quad (\text{IV.41})$$

Pour chaque paramètre, nous appliquons un coefficient multiplicateur augmentant de 5 % la valeur de ce paramètre par rapport au paramètre initial. Ce pas de 5 % est choisi arbitrairement, mais contrôlable.

Ce simplexe initial influence fortement la bonne convergence et la vitesse de convergence de l'optimisation. En effet, la distance entre chaque sommet du simplexe détermine la direction et la distance du point de la prochaine itération. Ainsi un simplexe compact restera compact dans ces premières itérations, ralentissant la convergence s'il doit s'étendre vers un minimum lointain. À l'inverse un simplexe trop grand visitera, dans le cas extrême, des zones de l'espace des solutions décorréées, qui limitent la contraction du simplexe même après un grand nombre d'itérations. Ce choix de la taille du simplexe est dépendante du problème considéré.

#### IV.3.3.e Convergence des optimisations

Nous détaillons ici les résultats de l'optimisation du premier jeu de paramètres numériques  $x_i = \{\text{YG}; \text{AL}; \text{TS}; \text{FC}\}$ , afin de simuler un comportement mécanique macroscopique le plus approchant possible de l'objectif ( $E_{obj} = 200 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{cobj} = 8300 \text{ MPa}$ ). Les résultats des optimisations suivantes sont présentés ensuite dans les figures IV.17, IV.18 et IV.19 et rassemblés dans le tableau IV.5.

Les caractéristiques du point initial de l'optimisation sont regroupées dans le tableau IV.3. Le module d'Young macroscopique est de  $E = 203\,204$  MPa et la contrainte à rupture est de  $\sigma_c = 6121$  MPa ce qui donne une valeur initiale de la fonction objectif  $f = 0,139$ .

TABLE IV.3 – Paramètres numériques initiaux pour l'optimisation vers l'objectif ( $E_{obj} = 200$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 8300$  MPa) avec la méthode de Nelder-Mead

Paramètres numériques				Comportement simulé		
YG (MPa)	TS (MPa)	FC (-)	AL (-)	$E$ (MPa)	$\sigma_c$ (GPa)	$f$ (-)
551 917	756	412	0,6366	203 204	6121	0,1393

La figure IV.16a montre la courbe de convergence de l'optimisation soit la valeur de la fonction objectif en fonction des itérations successives. La fonction objectif décroît globalement avec les itérations. Dans le cas de ce premier recalage, elle passe de  $f = 0,139$  à la valeur finale de  $6,63 \times 10^{-3}$  en moins de 70 itérations soit après 9 h de calcul.

La figure IV.16b montre la fonction objectif des différentes itérations dans le plan  $\sigma_c, E$ . La croix rouge représente l'objectif à atteindre, l'étoile représente la solution optimale et les différents points des itérations sont colorés en fonction de leur indice.

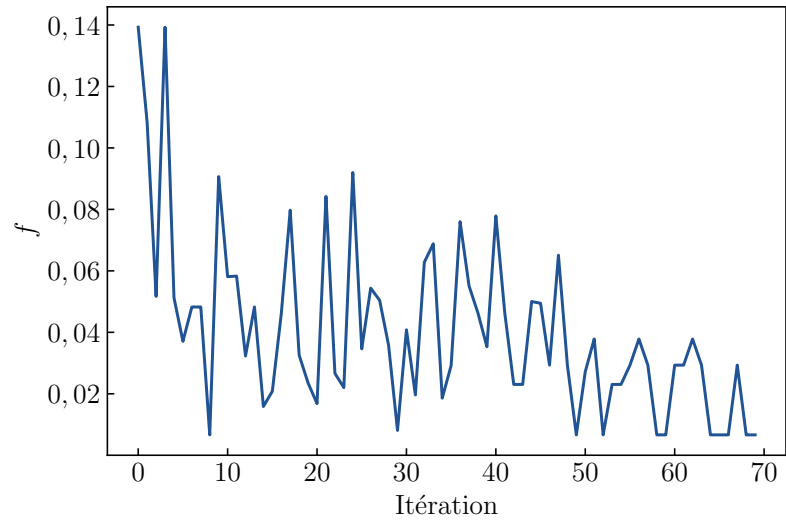
Les paramètres optimaux et les valeurs mesurées pour ce premier objectif sont disponibles dans le tableau IV.4.

TABLE IV.4 – Paramètres numériques optimaux pour l'objectif 1 après application de la méthode de Nelder-Mead

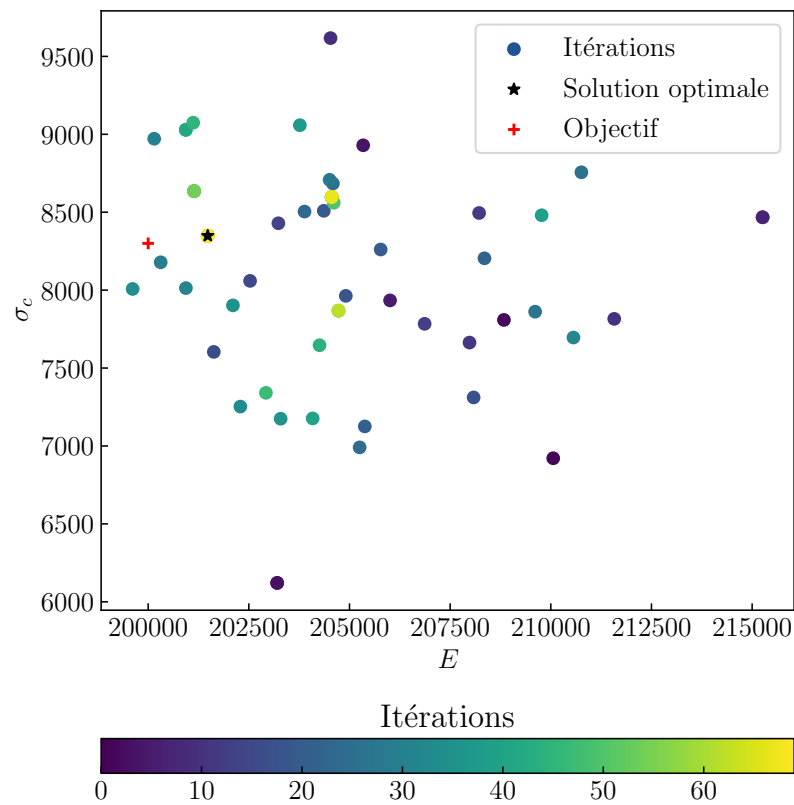
Paramètres numériques				Comportement simulé		
YG (MPa)	TS (MPa)	FC (-)	AL (-)	$E$ (MPa)	$\sigma_c$ (GPa)	$f$ (-)
541 580	799	397	0,6724	201 480	8349	$6,63 \times 10^{-3}$

Les figures de convergence pour les trois autres objectifs sont présentées aux pages 193, 194, 195 respectivement pour les objectifs ( $E_{obj} = 300$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 8300$  MPa), ( $E_{obj} = 200$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 12\,450$  MPa) et ( $E_{obj} = 300$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 12\,450$  MPa).

Les optimisations présentées suivent toutes le même protocole, à l'exception de l'optimisation vers le point ( $E_{obj} = 300$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 12\,450$  MPa). Pour ce cas, le simplexe initial construit à partir du point le plus proche et des points 5 % plus grands pour chaque direction ne permet pas la convergence de la méthode.

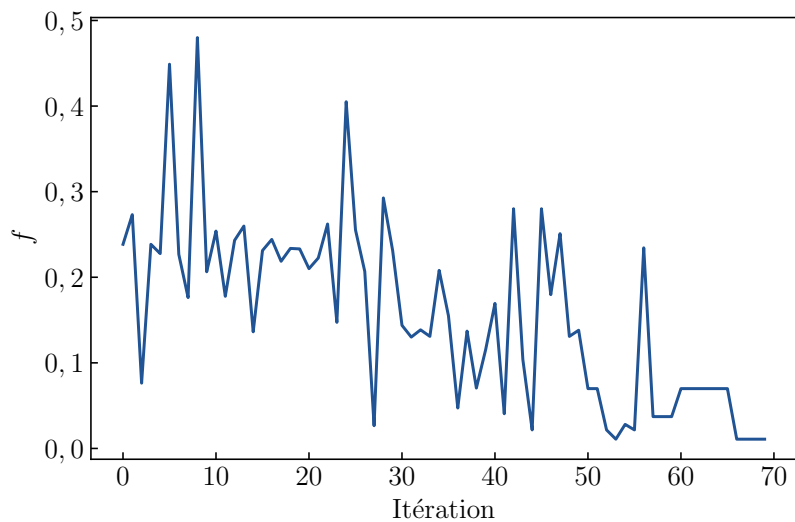


(a) Courbe de convergence ; erreur en fonction des itérations

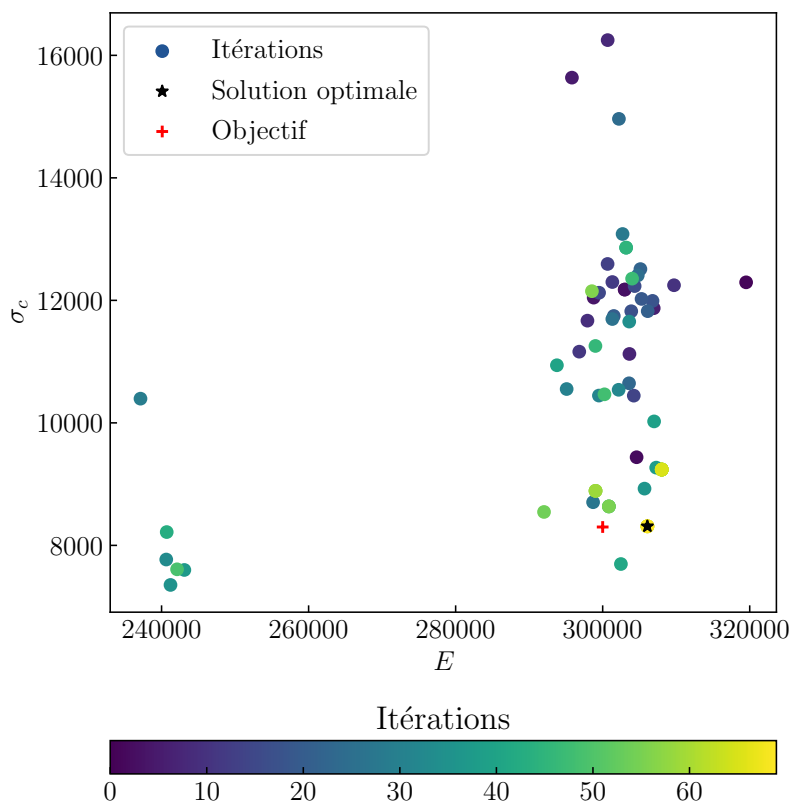


(b) Visualisation dans le plan  $(E, \sigma_c)$  des différentes itérations

FIGURE IV.16 – Visualisation de la convergence de l'optimisation 1 vers l'objectif 200 GPa et 8300 MPa

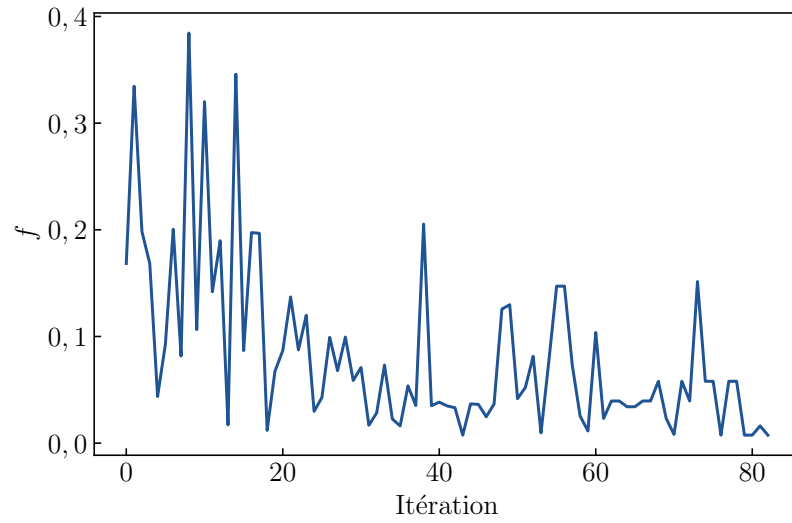


(a) Courbe de convergence ; erreur en fonction des itérations

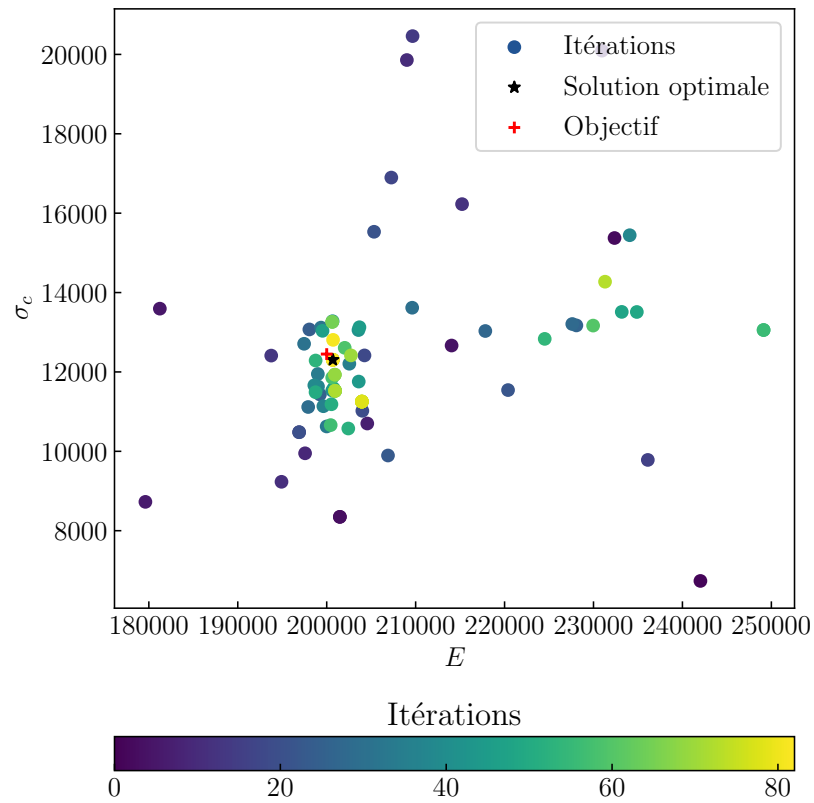


(b) Visualisation dans le plan  $(E, \sigma_c)$  des différentes itérations

FIGURE IV.17 – Visualisation de la convergence de l'optimisation 2 vers l'objectif 300 GPa et 8300 MPa

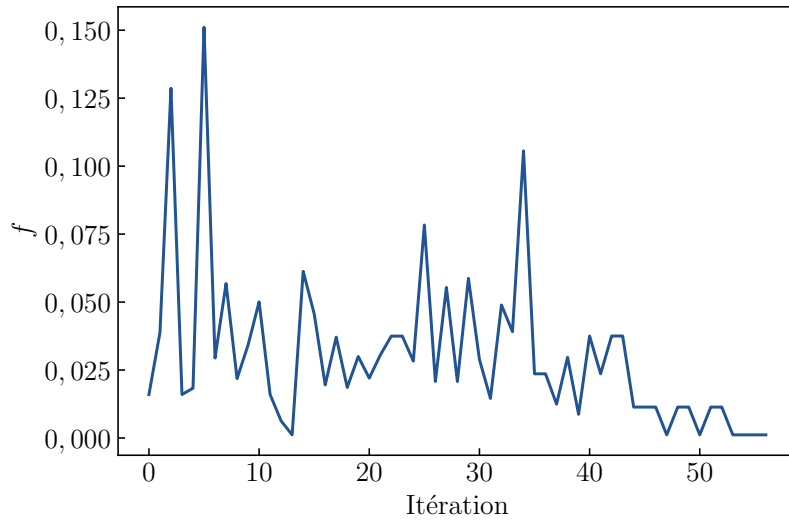


(a) Courbe de convergence ; erreur en fonction des itérations

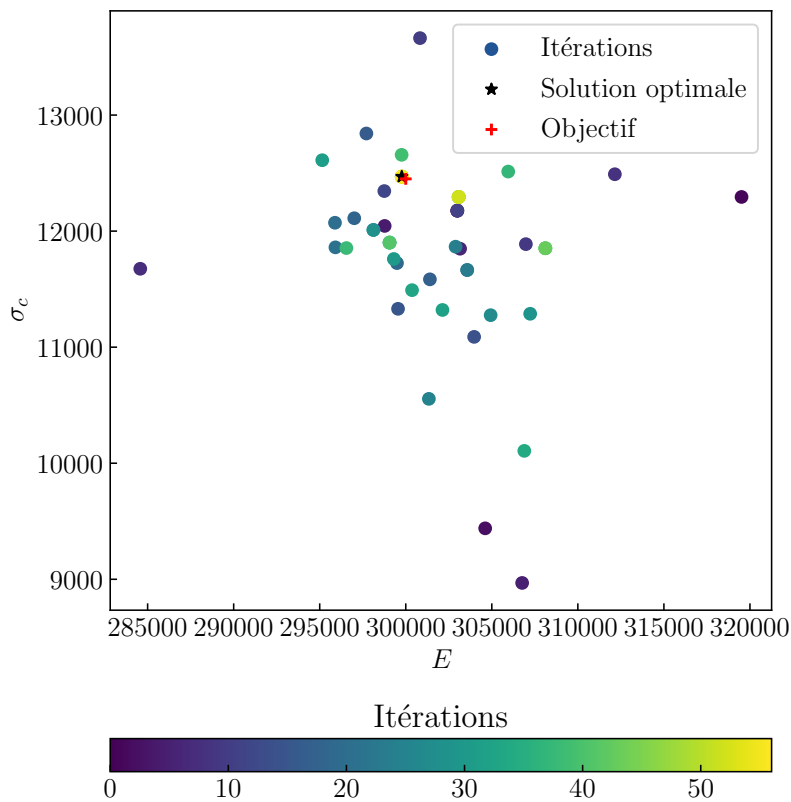


(b) Visualisation dans le plan  $(E, \sigma_c)$  des différentes itérations

FIGURE IV.18 – Visualisation de la convergence de l'optimisation 3 vers l'objectif 200 GPa et 12 450 MPa



(a) Courbe de convergence ; erreur en fonction des itérations



(b) Visualisation dans le plan  $(E, \sigma_c)$  des différentes itérations

FIGURE IV.19 – Visualisation de la convergence de l'optimisation 4 vers l'objectif 300 GPa et 12 450 MPa

Nous avons alors modifié ce paramètre de 5 % pour l'élargir à 25 %. Avec cette initialisation, la méthode converge vers le point désiré en 58 itérations soit après un peu moins de 8 h de calcul.

Nous obtenons quatre jeux de paramètres numériques pour nos quatre objectifs par la méthode de Nelder-Mead. Le [tableau IV.5](#) rassemble, les valeurs mesurées à la fin de l'optimisation et les paramètres numériques associés.

TABLE IV.5 – Paramètres optimaux pour les quatre objectifs après application de la méthode de Nelder-Mead

Objectif		Comportement simulé			Paramètres optimaux			
$E_{obj}$ (GPa)	$\sigma_{cobj}$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\sigma_c$ (MPa)	$f$ ( $1 \times 10^{-3}$ )	YG (MPa)	TS (MPa)	FC (-)	AL (-)
200,0	8300	201,5	8349	6,635	541,6	798,7	397,2	0,6725
300,0	8300	306,1	8312	10,83	797,9	952,2	30,04	0,9314
200,0	12 450	200,7	12 310	7,495	520,3	822,5	410,9	0,7829
300,0	12 450	299,8	12 470	1,156	806,1	910,4	30,21	0,9330

#### IV.3.3.f Courbes contrainte-déformation des comportements objectifs

Nous obtenons pour chacun de nos objectifs, un jeu de paramètres numériques. La [figure IV.20](#) montre pour chaque comportement voulu, la courbe contrainte-déformation associée.

Nous observons bien la superposition deux à deux des courbes de contrainte-déformation, avec à gauche la pente la plus raide de 300 GPa et à droite la pente de 200 GPa. Pour les quatre courbes, un unique cycle de décharge et de charge a lieu pour l'identification du module d'Young macroscopique.

Les deux lignes horizontales représentent les objectifs de limite à rupture soit 8300 MPa et 12 450 MPa. La contrainte à rupture est toujours au-dessus de l'objectif visé pour les éprouvettes au module d'Young de 200 GPa et elle est toujours au-dessous pour les éprouvettes au module d'Young de 300 GPa.

Un second pic de contrainte apparait après avoir atteint la contrainte à rupture objectif et après une première rupture pour la courbe associée à l'objectif ( $E_{obj} = 300$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 8300$  MPa) et dans une moindre mesure pour la courbe associée à l'objectif ( $E_{obj} = 200$  GPa,  $\sigma_{cobj} = 12 450$  MPa). Pour ces deux éprouvettes, la configuration après la rupture est telle que l'éprouvette reste partiellement intègre et en contact avec les murs. La partie restante est alors comprimée à nouveau entraînant la remontée de la contrainte.



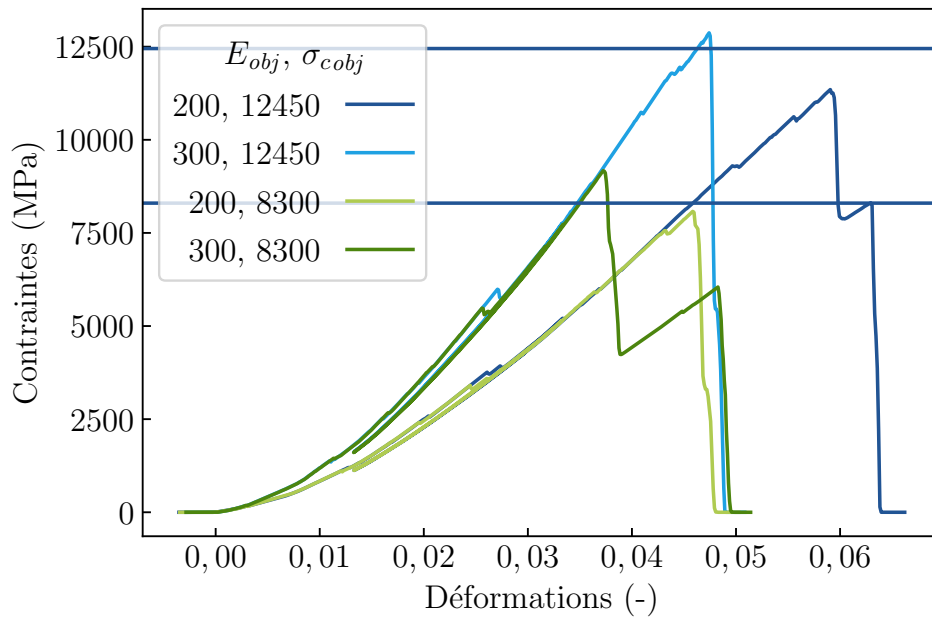


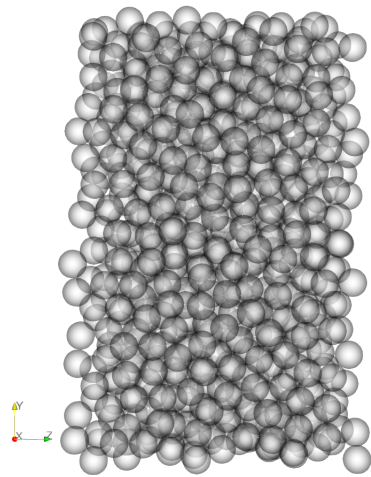
FIGURE IV.20 – Courbes numériques contrainte — déformation macroscopique longitudinale pour quatre comportements mécaniques.

#### IV.3.4 Bilan de l'identification des paramètres

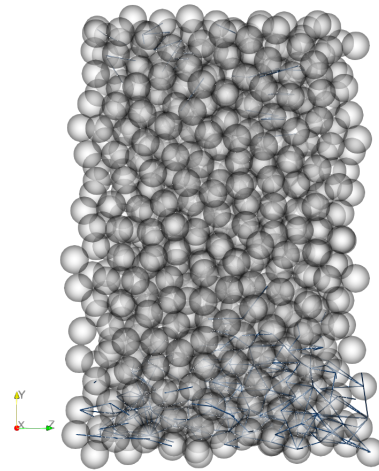
À partir d'essais de compressions réels, confrontés à leur simulation, nous avons pour but de déterminer des paramètres numériques permettant de simuler des comportements mécaniques donnés. Ces comportements seront utilisés dans la suite de nos travaux, lors de la simulation de l'absorption d'hydrogène dans une particule sphérique.

Nous rassemblons ici les principaux résultats sur la discrétisation de l'échantillon et son impact sur l'espace des résultats.

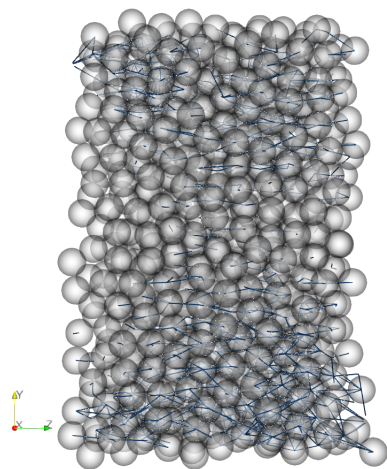
- L'ensemble de l'espace des résultats ( $E, \sigma_c$ ) n'est pas atteignable. Nous sommes contraints de choisir des comportements mécaniques dans un domaine restreint (Voir [section IV.3.2.b](#)).
- À partir d'une taille d'élément suffisamment petite, l'espace des résultats reste le même, alors qu'une diminution de la taille augmente les temps de calcul.
- Pour une taille d'élément fixée, suffisamment petite, et pour une géométrie fixée, la disposition des éléments a peu d'influence sur le résultat obtenu. Cependant il est possible, par hasard, qu'une discontinuité ou lacune ne soit présente dans l'éprouvette simulée.



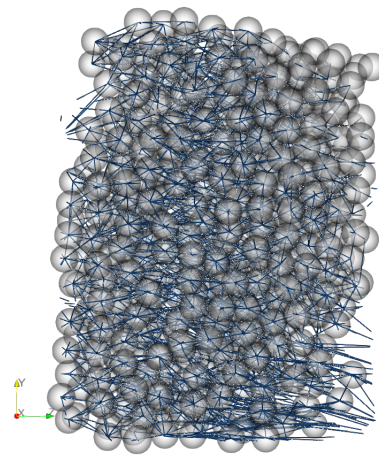
(a) Éprouvette de compression dans sa configuration initiale



(b) Éprouvette de compression avant la première décharge



(c) Éprouvette de compression avant ruine totale



(d) Éprouvette de compression après rupture

FIGURE IV.21 – Visualisation d'une éprouvette de compression numérique à différentes étapes

Ces résultats nous ont permis de valider notre discrétisation pour l'identification de quatre comportements mécaniques pertinents.

Grâce à la méthode de Nelder-Mead, nous avons identifié quatre jeux de paramètres numériques pour rendre compte des comportements mécaniques objectifs. L'ensemble des paramètres numériques sont rassemblés dans le [tableau IV.5](#) et les courbes de compressions associée dans la [figure IV.20](#). Au terme de cette identification, nous obtenons quatre comportements différents et nous pourrions voir l'impact de ces comportements mécaniques sur la décrépitation d'une particule sphérique modélisée par la méthode des éléments discrets.

## IV.4 MODÉLISATION PAR LA MÉTHODE DES ÉLÉMENTS DISCRETS D'UNE PARTICULE SPHÉRIQUE D'INTERMÉTALLIQUE

Nous identifions dans la partie précédente, quatre ensembles de paramètres numériques  $x_i = \{\text{YG}; \text{AL}; \text{TS}; \text{FC}\}$  qui permettent de représenter le comportement mécanique des différentes phases d'intérêts caractérisées par les modules d'Young macroscopiques et les contraintes à rupture suivants :

- $E = 200 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_c = 8300 \text{ MPa}$  ;
- $E = 200 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_c = 12\,450 \text{ MPa}$  ;
- $E = 300 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_c = 8300 \text{ MPa}$  ;
- $E = 300 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_c = 12\,450 \text{ MPa}$  ;

Les paramètres numériques associés sont présents dans le [tableau IV.5](#) page 196.

Cela nous permet d'explorer l'hypothèse selon laquelle les différences de comportement mécanique des phases vierges et hydrurées, et entre les matériaux de stockage, seraient à l'origine des différents comportements de décrépitation décrits dans le [chapitre II](#). Cette partie présente la modélisation de l'absorption d'hydrogène par une particule sphérique libre pour différents comportements mécaniques entre les phases. Les quatre ensembles de paramètres choisis précédemment nous permettent de faire varier les comportements des phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans le cadre d'une modélisation par éléments discrets.

### IV.4.1 Description du modèle

#### IV.4.1.a Géométrie

Tout comme la modélisation analytique, présentée [section IV.2.1](#), nous modélisons une sphère de rayon initiale  $R_0 = 1 \text{ mm}$  seule, initialement libre de toutes contraintes. La [figure IV.22](#) montre la sphère discrétisée par 1647 éléments sphé-

riques de rayon  $R_{elem} = 0,046$  mm et agencés de façon aléatoire et compacte, générée avec la même méthode que le cylindre de compression numérique. Il est important, comme nous l'avons vu aux sections [IV.3.2.c page 181](#) et [IV.3.2.d page 182](#), de garder cette méthode de génération de la discrétisation pour garantir le comportement des différentes phases.

La [figure IV.22b](#) présente une visualisation en coupe de la sphère. La partie gauche reprend les éléments sphériques colorés en fonction de leur phase : bleu foncé pour la phase  $\beta$  et bleu clair pour la phase  $\alpha$ . Sur la partie de droite, chaque trait correspond à une interaction entre deux éléments sphériques. Dans le quart supérieur, nous colorons en vert toutes les interactions qui sont toujours cohésives et dans le quart inférieur, nous colorons en rouge toutes les interactions qui sont rompues.

#### IV.4.1.b Matériau

La loi utilisée pour le matériau est la loi `JCFpmMat` de YADE correspondant à un matériau cohésif. Les paramètres numériques appliqués sont disponibles dans le [tableau IV.5](#).

#### IV.4.1.c Chargement

Le chargement mécanique de cette modélisation vient de l'absorption de l'hydrogène par les éléments de la sphère par couches successives. Comme décrit dans la [section I.3.2](#), lors de l'absorption d'hydrogène, le matériau est le siège d'un changement de volume brutal de la maille cristalline. Cela est représenté dans notre modèle par le gonflement des éléments les uns après les autres. Le changement de phase des éléments est piloté par le même profil de concentration en hydrogène en fonction du rayon que lors de la modélisation analytique et détaillée [section IV.2.1 page 154](#).

Le changement de phase successif des éléments est appliqué de la façon suivante :

- Recherche de la frontière  $a$ , interface entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , caractérisée par le dépassement de la valeur seuil du matériau ;
- Recherche de tous les éléments en phase  $\alpha$  en dehors de la boule de rayon  $a$ . Ces éléments correspondent aux éléments qui changent de phase à cette itération ;
- Changement des paramètres numériques  $x_i = \{YG; AL; TS; FC\}$  régissant le comportement mécanique pour chacun des nouveaux éléments détectés en dehors de la boule ;
- Application d'un coefficient multiplicateur sur le rayon des éléments à présent en phase  $\beta$  pour prendre en compte l'écart relatif de volume  $\frac{\Delta V}{V_0}$ .

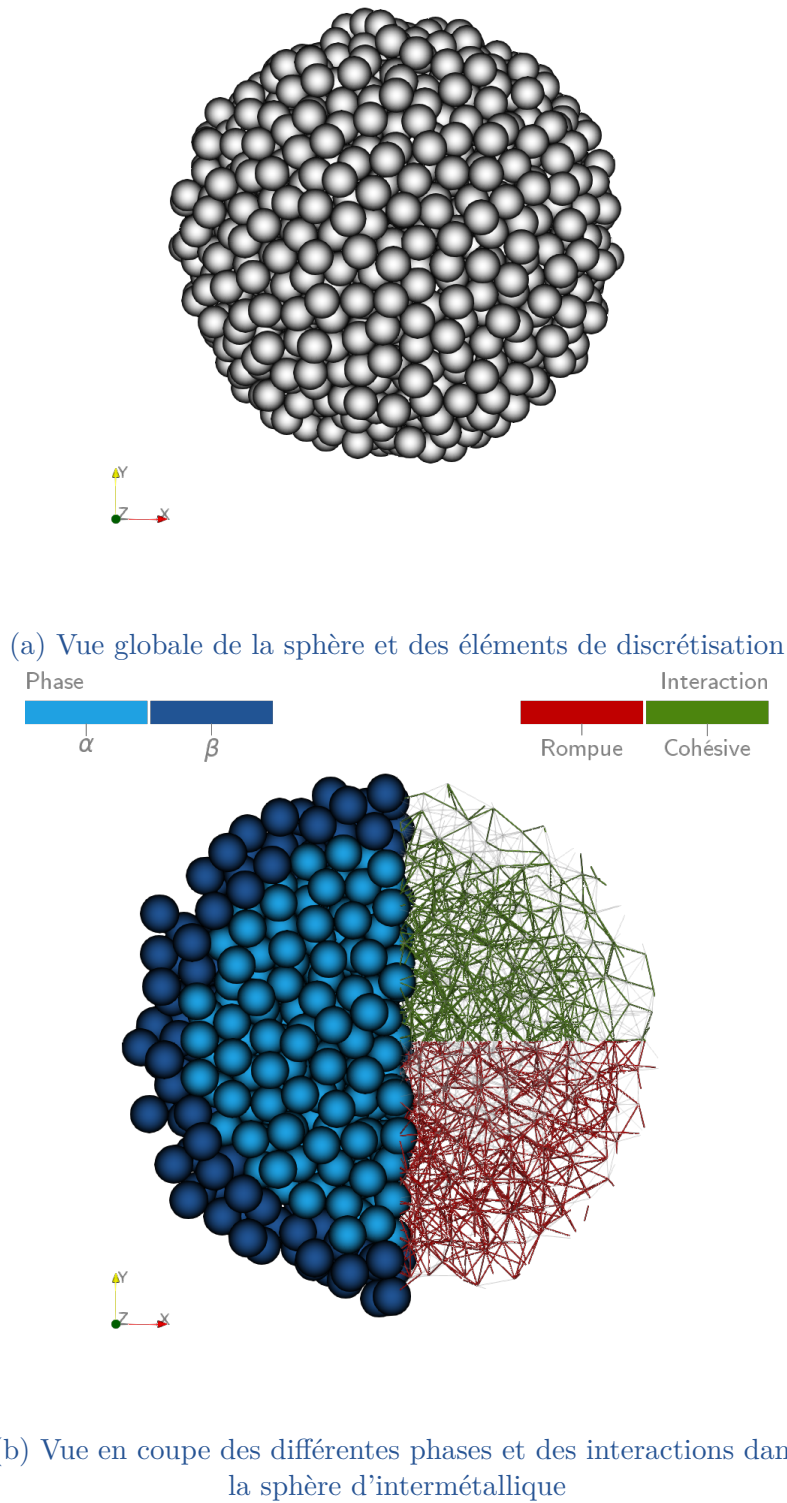


FIGURE IV.22 – Sphère de rayon  $r = 1$  mm discrétisée par 1647 éléments sphériques de rayon  $R_{elem} = 0,046$  mm



Cette opération de changement de phase et d'augmentation du volume des nouveaux éléments dans la phase  $\beta$  est répétée toutes les 50 itérations de calcul.

#### IV.4.1.d Critère d'arrêt

Le calcul s'arrête lorsque plus de 95 % des éléments sont passés de la phase  $\alpha$  à  $\beta$ .

#### IV.4.1.e Illustrations du modèle

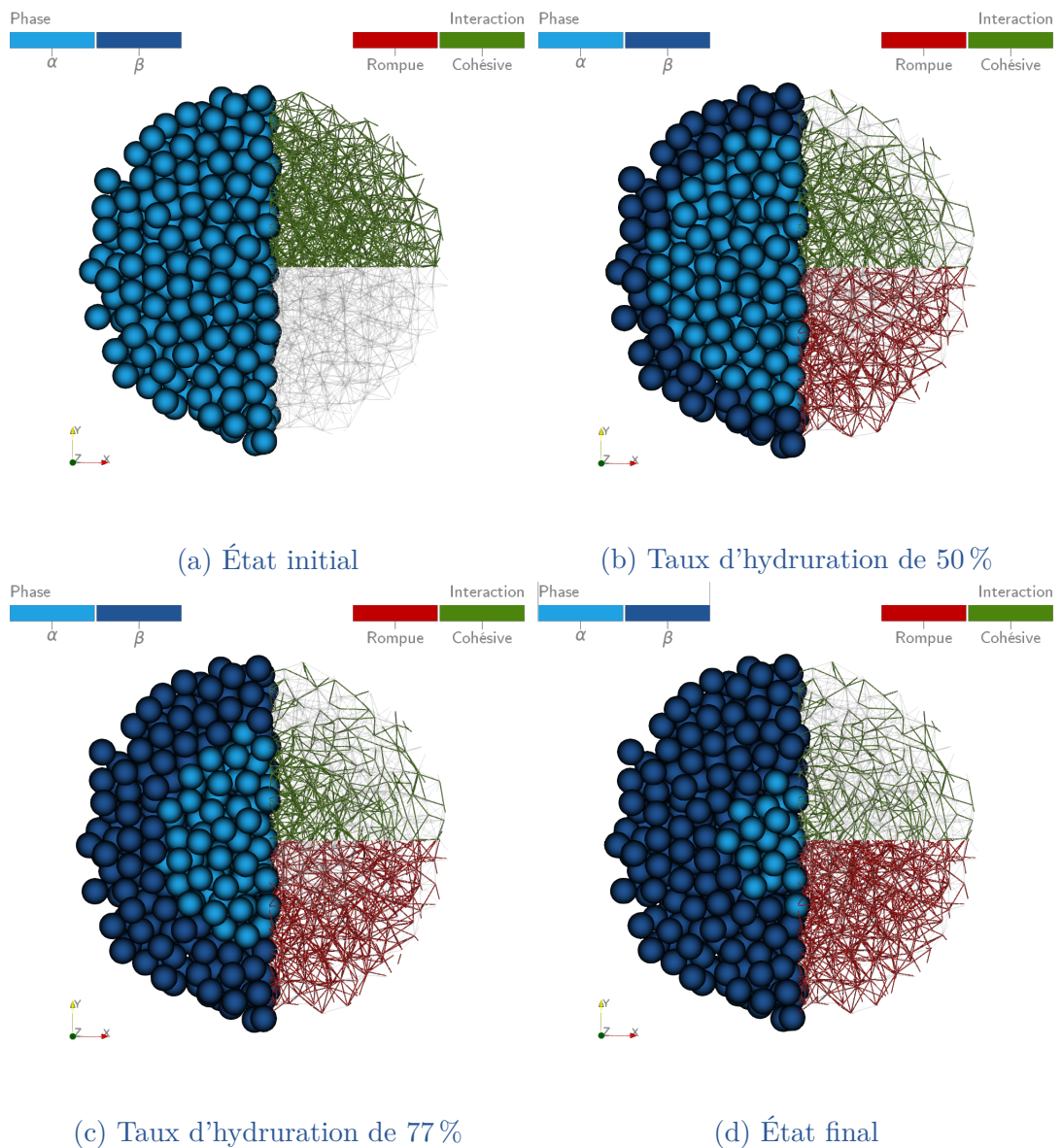


FIGURE IV.23 – Illustration du modèle d'absorption d'une particule d'intermétallique par la méthode des éléments discrets

La figure IV.23 montre pour quatre instants différents les phases présentes et l'état des interactions, en reprenant la convention de la figure IV.22. La figure IV.23a montre la sphère dans son état initial, sans aucune interaction rompue et sans élément en phase  $\beta$ .

La figure IV.23b montre la même sphère après une hydruration de 50 % des éléments. Nous observons déjà de nombreuses ruptures sur l'ensemble du rayon de la particule. Son complémentaire montre que la couronne supérieure, dans la phase  $\beta$  est très peu cohésive. Le cœur lui est encore majoritairement intègre.

La figure IV.23c montre la continuité de l'absorption avec un taux d'hydruration de 77 %. L'hydruration progresse et nous observons à nouveau peu de liens cohésifs dans la couche de phase  $\beta$ .

Enfin, la figure IV.23d montre la dernière étape du calcul, soit un taux d'hydruration de 95 %. Des interactions cohésives, en vert, subsistent sur l'ensemble de la particule mais la plupart sont à présent rompues.

Le modèle est cohérent avec nos hypothèses. Le changement de volume successif des différents éléments entraîne de nombreuses ruptures pendant toute la durée de l'hydruration. Ces ruptures ont lieu dès le début de la réaction dans l'ensemble du volume, bien que plus prononcé dans la phase  $\beta$  périphérique. Ces figures nous montrent l'avancement de la réaction et nous confortent dans la mise en place du modèle. Cependant il est difficile de quantifier les variations du nombre de ruptures en fonction du rayon et du taux d'hydruration. Ainsi, la prochaine partie explique comment nous avons construit différents indicateurs pour mieux appréhender les différents phénomènes présents.

## IV.4.2 Grandeurs de sorties du modèle

Dans cette partie, nous décrivons l'ensemble des sorties du modèle et l'exploitation faite de ces grandeurs. Nous illustrons cette partie en nous appuyant sur les résultats de la simulation d'absorption réalisée avec les paramètres suivants :  $E_\alpha = 200$  GPa,  $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$  MPa,  $E_\beta = 300$  GPa,  $\sigma_{c\beta} = 8300$  MPa,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$  dont un aperçu est visible figure IV.23.

### IV.4.2.a Grandeurs globales spatiales et temporelles

Nous nous intéressons particulièrement aux effets des grandeurs mécaniques sur la manière dont l'endommagement, la rupture, voire la ruine de la particule sphérique va se produire. La principale grandeur d'intérêt pour ce travail est la cohésion des interactions. Toutes les interactions initiales sont cohésives, des efforts s'appliquent en cas d'interpénétration des éléments mais aussi dans le cas où les éléments s'éloignent de la position initiale, supposée position d'équilibre de l'interaction (cf section IV.3.1.e). Avec le chargement imposé, les efforts admissibles de chaque interaction peuvent être dépassés, l'interaction n'est plus cohésive et les



efforts entre ces deux éléments sont uniquement répulsifs lors d'une interpénétration comme une fissure ouverte, dont les lèvres interagissent comme deux solides rigides en contact sans se « ressouder ».

Pour quantifier cette dégradation nous devons créer des indicateurs. La figure IV.24 présente le taux de rupture global de la particule en fonction du taux d'hydruration. Le taux de rupture est défini comme le rapport du nombre d'interactions rompues sur le nombre d'interactions totales de la partie considérée.

$$Tx_{rupt} = \frac{\text{Nombre d'interactions rompues}}{\text{Nombre total d'interactions}} \quad (\text{IV.42})$$

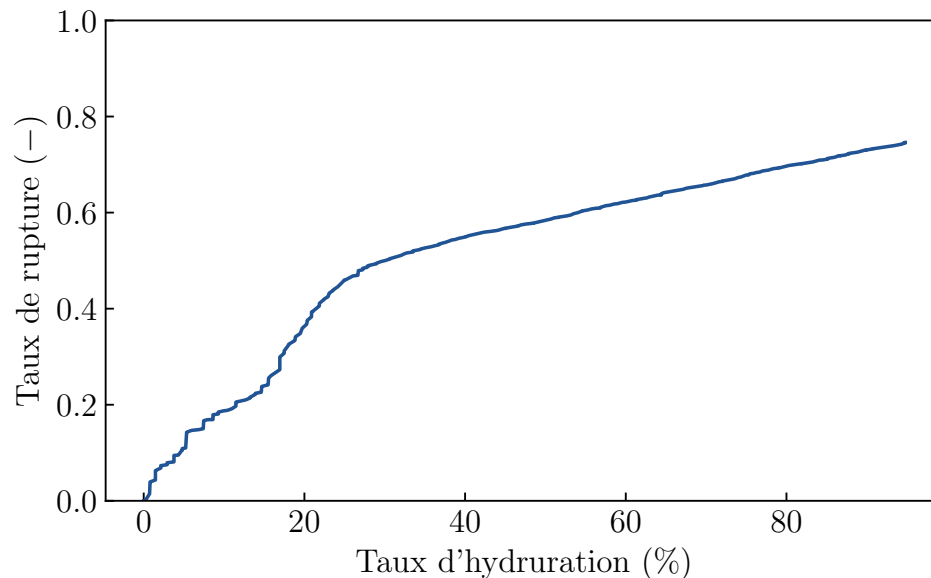


FIGURE IV.24 – Taux de rupture global en fonction du taux d'hydruration

La figure IV.24 montre un taux de rupture qui augmente toujours avec le taux d'hydruration. Ceci est cohérent car aucun mécanisme permettant la création d'interactions cohésives n'est pris en compte. Nous observons sur la courbe deux régimes :

- entre 0 et 30 % de taux d'hydruration, une augmentation rapide, en deux temps, du taux de rupture,
- pour un taux d'hydruration supérieur à 30 %, le taux continue d'augmenter en suivant une pente moins raide.

L'extrémité de la courbe, pour un taux d'hydruration de 95 % nous donne un taux de rupture global final de 75 %.

L'information d'un taux de rupture global en fonction du taux d'hydruration permet d'avoir un aperçu mais ne permet pas de discriminer les types de décré-pitation. La figure IV.25 montre les taux de rupture en fonction du rayon de la particule lors de la dernière itération de calcul soit lorsque la particule est hydrurée à 95 %.

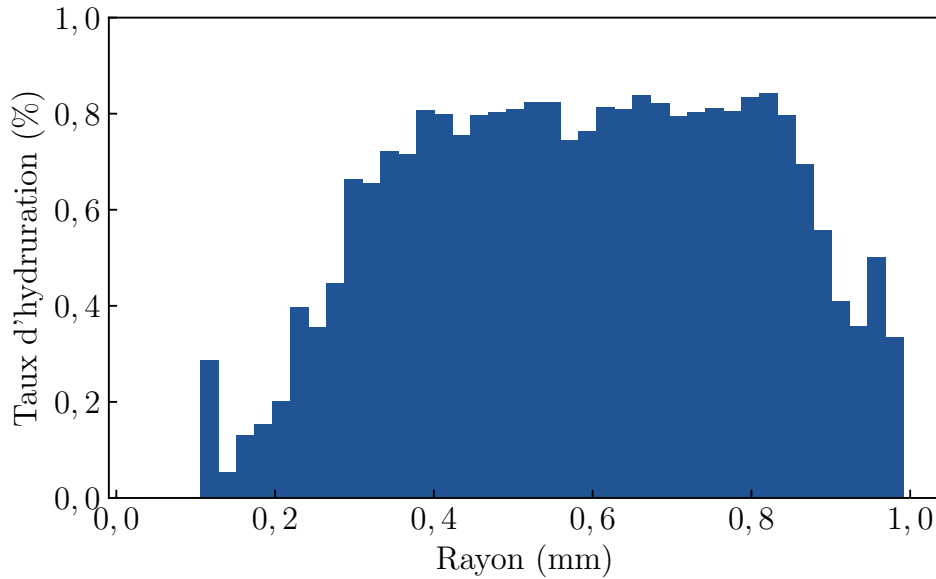


FIGURE IV.25 – Histogramme des taux de rupture en fonction du rayon

L'axe des abscisses représente le rayon de la particule, et l'axe des ordonnées le taux de rupture. Les classes de l'histogramme représentent les couches concentriques successives de la particule. Le calcul du taux de rupture sur chaque classe se fait grâce à l'équation (IV.42). La normalisation du nombre d'interactions rompues par le nombre total d'interactions permet de comparer les différentes couches. Sans cette normalisation, les couches extérieures présenteraient un nombre d'interactions non cohésives nécessairement plus élevé, car le volume des couches extérieures est plus grand.

Cet histogramme montre que, pour un taux d'hydruration de 95 %, les ruptures au cœur de la particule sont inexistantes, le cœur reste intact entre 0 et 0,15 mm. Le taux de rupture augmente pour un rayon compris entre 0,15 mm et 0,4 mm pour atteindre un plateau entre 0,4 mm et 0,8 mm à un taux de rupture de 80 %. Le taux de rupture de la couche extérieure est lui plus bas autour de 30 %.

Ces niveaux très différents spatialement du taux de rupture peuvent s'expliquer ainsi :

- Le taux de rupture de la couche extérieure est plus bas que les couches médianes pour deux raisons possibles : soit la couche extérieure résiste mieux au changement de volume, soit des éléments, après rupture de l'interaction cohésive, sont éjectés et ne sont plus pris en compte dans le calcul. Dans le second cas, seules les interactions cohésives restent sur la couche extérieure, diminuant le taux de rupture de cette dernière.
- Le cœur de la particule présente un taux de rupture nul car, le calcul est arrêté à 95 % de taux d'hydruration, le cœur de la particule n'a pas encore subi le changement de phase de  $\alpha$  vers  $\beta$  et les fissures des couches extérieures et médianes ne se sont pas propagées vers le cœur de la particule.

#### IV.4.2.b Combinaison des informations spatiales et temporelles

Les informations se précisent avec l'histogramme. Il est intéressant de combiner les deux approches précédentes, temporelle de la [figure IV.24](#) et spatiale de la [figure IV.25](#) en une seule représentation afin d'observer les taux de rupture de chaque couche, en fonction du temps.

La [figure IV.26](#) montre le taux de rupture de la particule sphérique, représenté par l'échelle de couleur, en fonction du rayon de la particule sur l'axe des abscisses et du taux d'hydruration sur l'axe des ordonnées. La ligne rouge représente la frontière entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui part de l'extérieur de la particule, rayon égal à 1, et pénètre au cœur de la particule, rayon égal à 0. Les parties blanches sont des zones où le taux de rupture n'est pas défini, autrement dit, où aucune interaction n'existe.

Lors des premiers instants, pour un rayon entre 0,9 mm et 1 mm, aucune interaction n'est présente. Cette réduction apparente de la taille de la particule à l'instant initial vient de la discrétisation et de la définition de la position de l'interaction. En effet, les éléments possèdent un rayon et un volume, et l'interaction entre deux éléments est défini au milieu du contact (cf [figure IV.7](#)). Ainsi, comme les derniers éléments sont tangents à la sphère de rayon 1 mm, aucune interaction n'est présente à la périphérie de la particule.

Nous remarquons sur la périphérie de la particule, des interactions qui s'éloignent subitement, avec un taux de rupture de 100 % pour des taux d'hydruration autour de 3 % ou 20 % par exemple. Cela se produit lorsqu'un élément ou un petit fragment est éjecté de la particule.

Sur la périphérie toujours, les interactions initialement absentes de la périphérie, apparaissent entre 0,9 mm et 1 mm voire au-delà avec un taux de rupture strictement inférieur à 100 %. Il s'agit ici de la dilatation globale de la sphère, venant du chargement mécanique par l'augmentation de volume des éléments individuels lors du changement de phase  $\alpha$  vers  $\beta$ . Nous vérifions ainsi la cohérence du chargement sur la figure de résultat.

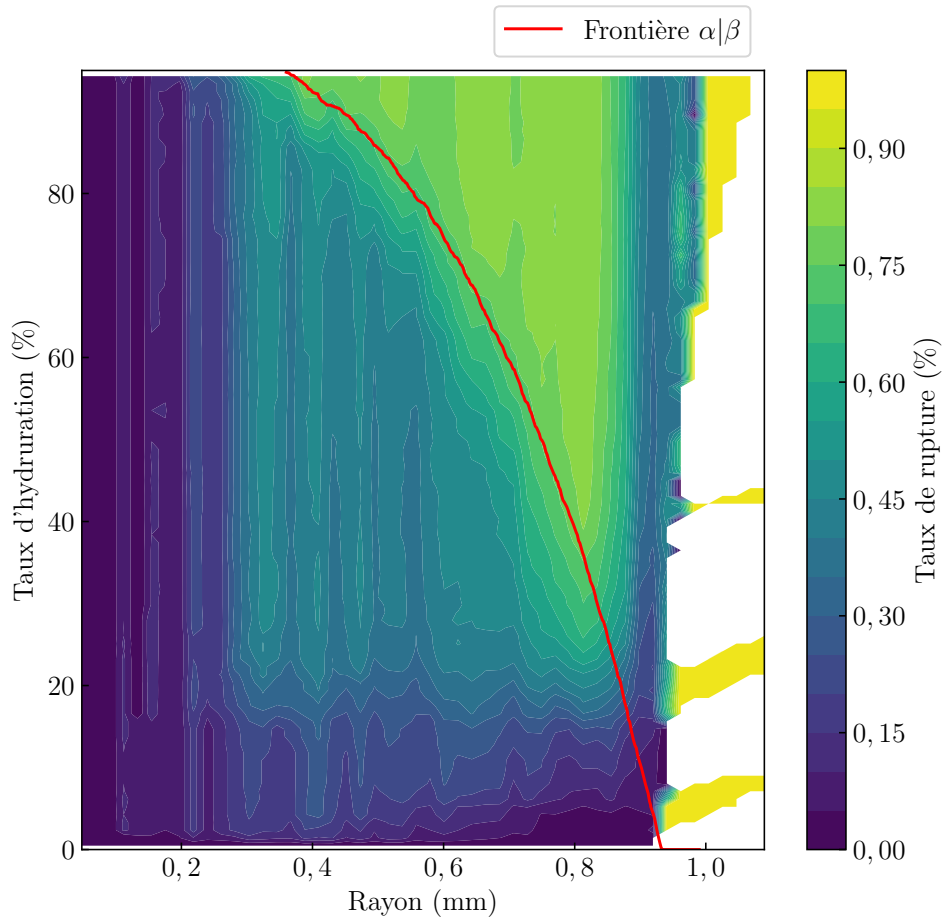


FIGURE IV.26 – Taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration  
de la particule  
( $E_\alpha = 200$  GPa,  $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$  MPa,  $E_\beta = 300$  GPa,  $\sigma_{c\beta} = 8\,300$  MPa,  $\Delta V = 3\%$ )

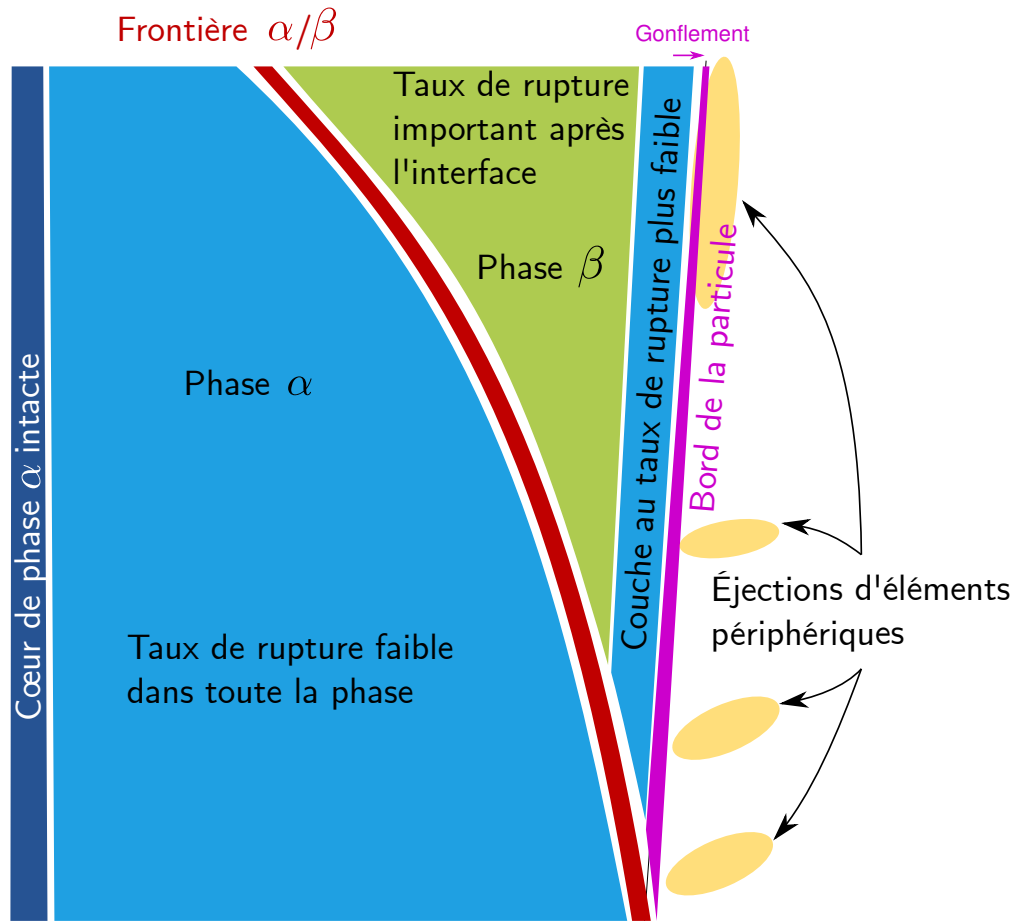


FIGURE IV.27 – Représentation schématique des différents phénomènes visibles sur la figure du taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration

Ces figures qui décrivent l'endommagement lors de l'hydruration sont riches en informations, et peuvent nous aider à comprendre quels sont les phénomènes qui influent sur le type de décrépitation observée d'un matériau de stockage à l'autre. Cette figure IV.26 nous montre, pour notre calcul exemple  $E_\alpha = 200$  GPa,  $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$  MPa,  $E_\beta = 300$  GPa,  $\sigma_{c\beta} = 8300$  MPa,  $\Delta V = 3\%$ , que :

- Des plages jaunes, ayant un fort taux de rupture, apparaissent juste à droite du trait rouge, frontière entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Le plus grand endommagement semble donc être généré par le changement de volume, à l'interface du changement de phase.
- Des ruptures ont lieu simultanément sur une grande partie de la particule, pour des rayons compris entre 0,3 et 0,9 mm et pour un taux d'hydruration de 20 %. Cela semble correspondre au moment où l'interface se situe à 0,9 mm et donc qu'une couche superficielle de phase  $\beta$  est expansée. Elle provoque alors un chargement d'accommodation sur l'intérieur de la particule.
- La couche superficielle de la particule entre 0,85 mm et 0,95 mm semble moins endommagée que les couches en sous surface. Deux explications à cela :
  - la sphère est libre de contrainte sur sa surface extérieure, la couche extérieure est donc libre d'accommoder son changement de volume vers l'extérieur. Cela forme une gangue garantissant une relative intégrité à la sphère.
  - des éléments ou des groupements d'éléments ont été éjectés sous l'effet de forces élastiques répulsives. Seules les interactions cohésives restent sur la couche extérieure, les liens cohésifs rompus ne sont alors plus comptabilisés et le taux de rupture baisse dans cette couche externe.
- Le cœur de la particule entre 0 et 0,2 mm reste intact durant toute cette phase d'absorption.

#### IV.4.2.c Utilisation de la méthode DBSCAN

Avec des figures de résultat comme la figure IV.26 nous observons l'évolution générale du taux de rupture en fonction du temps et du rayon. Cependant, cela reste une moyenne sur les différentes couches de la sphère et nous ne savons pas si les pertes de cohésion ont lieu de façon homogène dans la couche ou de façon plus ponctuelle avec des fissures localisées qui se propagent.

La modélisation par éléments discrets permet de séparer ces cas. En effet, pour tracer l'ensemble des figures précédentes, nous traitons les interactions en fonction du temps et du rayon, mais nous n'avons pas exploité la position dans l'espace à trois dimensions des interactions non cohésives, seulement leur distance au centre.

Cette dernière information est utilisée grâce à la méthode de partitionnement DBSCAN pour Density-Based Spatial Clustering of Application with Noise [Ester96]. Cette méthode permet de retrouver les clusters sans la connaissance à priori

de leur nombre, avantage de taille dans notre situation. La méthode DBSCAN est paramétrée par deux valeurs :  $\varepsilon$  qui définit la distance maximale entre deux points pour appartenir au même cluster et  $Min_{Points}$  qui définit le nombre minimal de points dans un cluster. Le principe est le suivant :

- Un point est tiré au hasard dans l'ensemble des données ;
- Si au moins  $Min_{Points}$  appartient à la boule de centre le point et de rayon  $\varepsilon$ , alors un cluster est initié.
- De proche en proche, pour tous les points qui appartiennent au cluster, tous les points à une distance inférieure ou égale à  $\varepsilon$  d'un point du cluster sont ajoutés au cluster ;
- Lorsqu'aucun point ne peut plus être ajouté, un nouveau point non encore visité est tiré au hasard ;
- Si le point tiré n'a pas  $Min_{Points}$  dans son  $\varepsilon$ -voisinage, il est ajouté à l'ensemble des points considérés comme du bruit.
- L'algorithme s'arrête une fois que tous les points ont été visités et classés soit dans un cluster soit dans les données de bruit.

La méthode DBSCAN permet de partitionner les données de proche en proche, en restant insensible au bruit et sans connaître à priori le nombre de partitions. Nous appliquons cette méthode pour séparer les liens non cohésifs et ainsi détecter les fissures, comme continuum d'interactions non cohésives proches spatialement. Les données d'entrées sont donc les coordonnées dans l'espace à trois dimensions de l'ensemble des liens non cohésifs, pour un taux d'hydruration donné. La méthode est paramétrée avec les valeurs suivantes : la distance  $\varepsilon = 0,1$  mm et le nombre de points minimal pour être considéré comme un cluster  $Min_{Points} = 3$ .

La [figure IV.28](#) montre l'ensemble des interactions rompues pour un taux d'hydruration de 15 % sur le calcul de l'exemple, représentées par une croix. Chaque couleur correspond à un cluster, sauf pour le bleu foncé qui correspond au bruit.

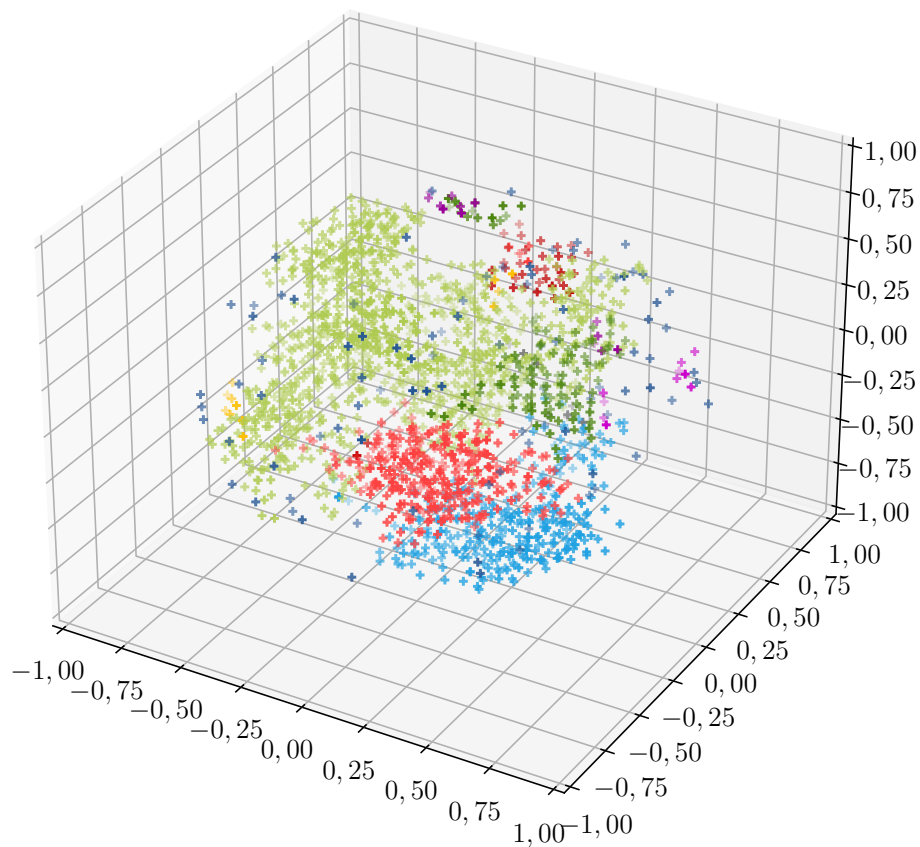
Nous observons, pour ce taux d'hydruration de nombreux nuages de points de tailles inégales. Ces nuages ne présentent aucune direction particulière, ni dans la direction radiale, ni dans la direction orthoradiale. Aucun ne représente donc de fissure macroscopique.

Cette figure et la méthode de partitionnement nous montre ainsi que l'endommagement de la particule, bien que non uniforme dans le volume de la particule, ne décrit pas de fissures avec des directions privilégiées pour un taux d'hydruration de 15 %.

En appliquant la méthode de clustering pour tous les taux d'hydruration — chaque pas de temps — et en dénombrant le nombre de clusters, nous obtenons le graphe de la [figure IV.29](#).

Le graphique de la [figure IV.29](#), pour les paramètres  $E_\alpha = 200$  GPa,  $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$  MPa,  $E_\beta = 300$  GPa,  $\sigma_{c\beta} = 8300$  MPa,  $\Delta V = 3$  %, montre un nombre total de clusters qui augmente rapidement pour des taux d'hydruration entre 0 % et 16 %





Chaque couleur représente un cluster, hormis le bleu foncé qui représente le bruit. À chaque croix correspond une interaction rompue.

FIGURE IV.28 – Application de la méthode DBSCAN sur les liens non cohésifs du modèle de sphère hydrurante

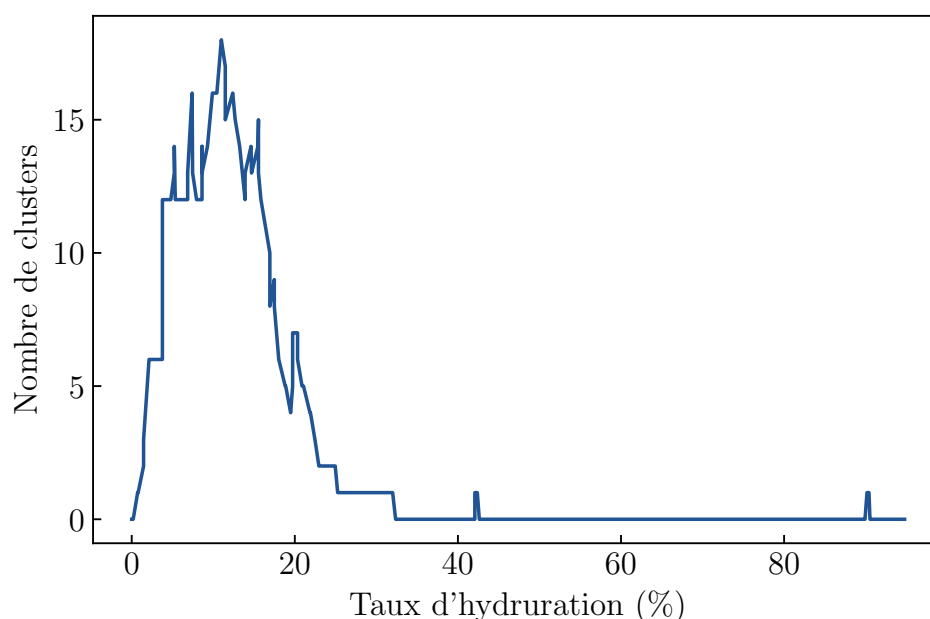


FIGURE IV.29 – Représentation du nombre de clusters d'interaction non cohésive en fonction du taux d'hydruration.

pour atteindre un maximum de 17 clusters avant de diminuer tout aussi rapidement. Pour un taux d'hydruration supérieur à 30 %, un seul cluster reliant toutes les interactions non cohésives existe. La première phase d'augmentation rapide correspond à l'initiation de nouvelles fissures, accompagnée ou non de la propagation des fissures déjà présentes. La phase de diminution représente la coalescence des fissures ou réseaux de microfissures. Ainsi dès que deux fissures sont connectées, le nombre de partitions diminue de 1. L'endommagement redevient plus uniforme ; il est partout très élevé. Le plateau final de la [figure IV.29](#) représente ainsi un unique réseau de fissures toutes connectées les unes aux autres, soit un seul cluster.

#### IV.4.2.d Pertinence de la modélisation par la méthode des éléments discrets pour les intermétalliques

Nous avons construit un modèle numérique d'une sphère de matériau intermétallique pendant qu'elle absorbe de l'hydrogène par la méthode des éléments discrets. Cette sphère d'un rayon de 1 mm est soumise à l'absorption progressive qui génère dans la particule un changement de volume des éléments, caractéristique du changement de phase. Ces phases ont un comportement mécanique élastique fragile caractérisé par son module d'Young et sa contrainte à la rupture. Dans ce premier modèle, les paramètres sont fixés à  $E_\alpha = 200$  GPa,  $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$  MPa,  $E_\beta = 300$  GPa,  $\sigma_{c\beta} = 8\,300$  MPa,  $\Delta V = 3\%$ .

Nous observons alors le taux de rupture de la particule en fonction du taux d'hydruration et du rayon grâce à la [figure IV.26](#), le nombre de clusters de ruptures et leur répartition après l'application de la méthode DBSCAN respectivement sur les [figures IV.29](#) et [figure IV.28](#).

La modélisation par la méthode des éléments discrets et les traitements effectués capturent les phénomènes de rupture à l'interface entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Des ruptures ont également lieu sur l'ensemble du rayon de la particule avec un cœur qui reste intact. Le réseau de liaisons rompues au sein de la particule est important et le taux de rupture est élevé. Elle reste cependant en grande partie intègre sans présenter ni fissure ni éjection d'éléments. Ce comportement ressemble au comportement mécanique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  que nous avons observé seul. En effet, les particules de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  après hydruration garde une certaine intégrité apparente mais présente un réseau de microfissures important au sein du matériau.

La construction d'un modèle aux éléments discrets de l'absorption d'hydrogène permet d'approcher des phénomènes de rupture difficiles à appréhender avec la mécanique des milieux continus. Nous l'utiliserons dans la prochaine partie afin d'étudier l'influence des paramètres mécaniques des différentes phases sur ces phénomènes de rupture. Nous essaierons de faire le lien entre ces paramètres mécaniques et les modes de décrépitation des matériaux observés.

### IV.4.3 Influences des grandeurs mécaniques sur l'endommagement de la particule

Dans les parties précédentes nous avons mis en place la modélisation par la méthode des éléments discrets d'une particule absorbant de l'hydrogène. Nous avons identifié les paramètres numériques afin de pouvoir simuler différents comportements mécaniques élastiques et fragiles [section IV.3.3](#) et nous avons construit des outils graphiques d'analyse dans la [section IV.4.2.b](#). Le chargement est le résultat du changement de phase qui se traduit par un changement de volume des éléments. Ce changement de phase est pris en compte avec le profil de pénétration de l'hydrogène et par le paramètre  $\frac{\Delta V}{V_0}$ .

En faisant varier les comportements mécaniques des différentes phases, mais aussi la variation de volume liée à l'hydruration, et en observant les conséquences sur les taux de rupture, les lieux des ruptures et leur uniformité ou non, nous espérons mettre en évidence quels paramètres mécaniques sont les plus influents sur le type de décrépitation observé.

L'ensemble des paramètres et les niveaux que nous utilisons sont notés dans le [tableau IV.6](#). Le plan complet, composé de 4 paramètres à 2 niveaux et 1 paramètre à 5 niveaux, a une taille totale de 80 expériences numériques. Nous choisissons de calculer toutes les expériences simultanément. Les calculs sont lancés en parallèle sur 6 cœurs cadencés à 4,4 GHz et l'ensemble des calculs se terminent en 36 h avec un premier post-traitement des données.

TABLE IV.6 – Paramètres et niveau du plan d'expérience

Paramètres	Niveaux
$E_\alpha$	{200 ; 300} GPa
$E_\beta$	{200 ; 300} GPa
$\sigma_{c\alpha}$	{8300 ; 12450} MPa
$\sigma_{c\beta}$	{8300 ; 12450} MPa
$\frac{\Delta V}{V_0}$	{0,3 ; 1,5 ; 3 ; 15 ; 30} %

#### IV.4.3.a Impact de $\frac{\Delta V}{V_0}$ sur les sorties

Nous étudions tout d'abord l'influence de l'écart de volume  $\frac{\Delta V}{V_0}$  sur le taux de rupture au sein de la particule. La [figure IV.30 page 215](#) présente le taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour les cinq niveaux de changement de volume de notre plan d'expérience : 0,3 %, 1,5 %, 3 %, 15 % et 30 %. Les autres paramètres sont gardés constants :  $E_\alpha = 200$  GPa,  $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$  MPa,  $E_\beta = 300$  GPa et  $\sigma_{c\beta} = 8300$  MPa.

Deux groupes se distinguent clairement : d'un côté les  $\frac{\Delta V}{V_0}$  inférieurs ou égaux à 3 %, de l'autre les  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 15 % et 30 %. Pour ce dernier groupe, la ligne rouge, qui représente la frontière entre les phases, sépare une zone entièrement jaune à l'extérieur d'une zone verdâtre à l'intérieur. Le changement de volume entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  désintègre complètement la phase  $\beta$ .

Nous pouvons voir sur la [figure IV.30d](#), et dans une moindre mesure sur la [figure IV.30e](#), un gap blanc sur le taux d'hydruration. Il s'explique par un phénomène d'arc-boutement ou de verrouillage des éléments à la périphérie de la particule. Les éléments lors du changement de phase se bloquent, la diffusion a toujours lieu. Une fois la couche passée, de nouveaux éléments changent de phase. Le mouvement de la sous-couche déstabilise la couronne extérieure qui est alors projetée. Comme les liaisons sont cohésives, cette expulsion d'éléments entraîne alors une part des éléments en phase  $\alpha$  encore à l'intérieur de la particule. Ces éléments sont donc éjectés et hydrurés passant violemment le taux d'hydruration de 50 % à 80 % dans le cas d'un changement de volume de 15 %.

Pour un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 0,3 %, le taux de rupture, représenté [figure IV.30a](#), reste inférieur à 45 % sur l'ensemble de la particule, excepté la couronne extérieure qui présente l'éjection de quelques éléments. Les ruptures sont diffuses sur l'ensemble du rayon, du début à la fin de l'absorption.

Pour un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 1,5 %, le taux de rupture, représenté par la [figure IV.30b](#), reste inférieur à 70 % sur l'ensemble de la particule, excepté la couronne extérieure qui présente également l'éjection de quelques éléments. Deux modes de ruptures

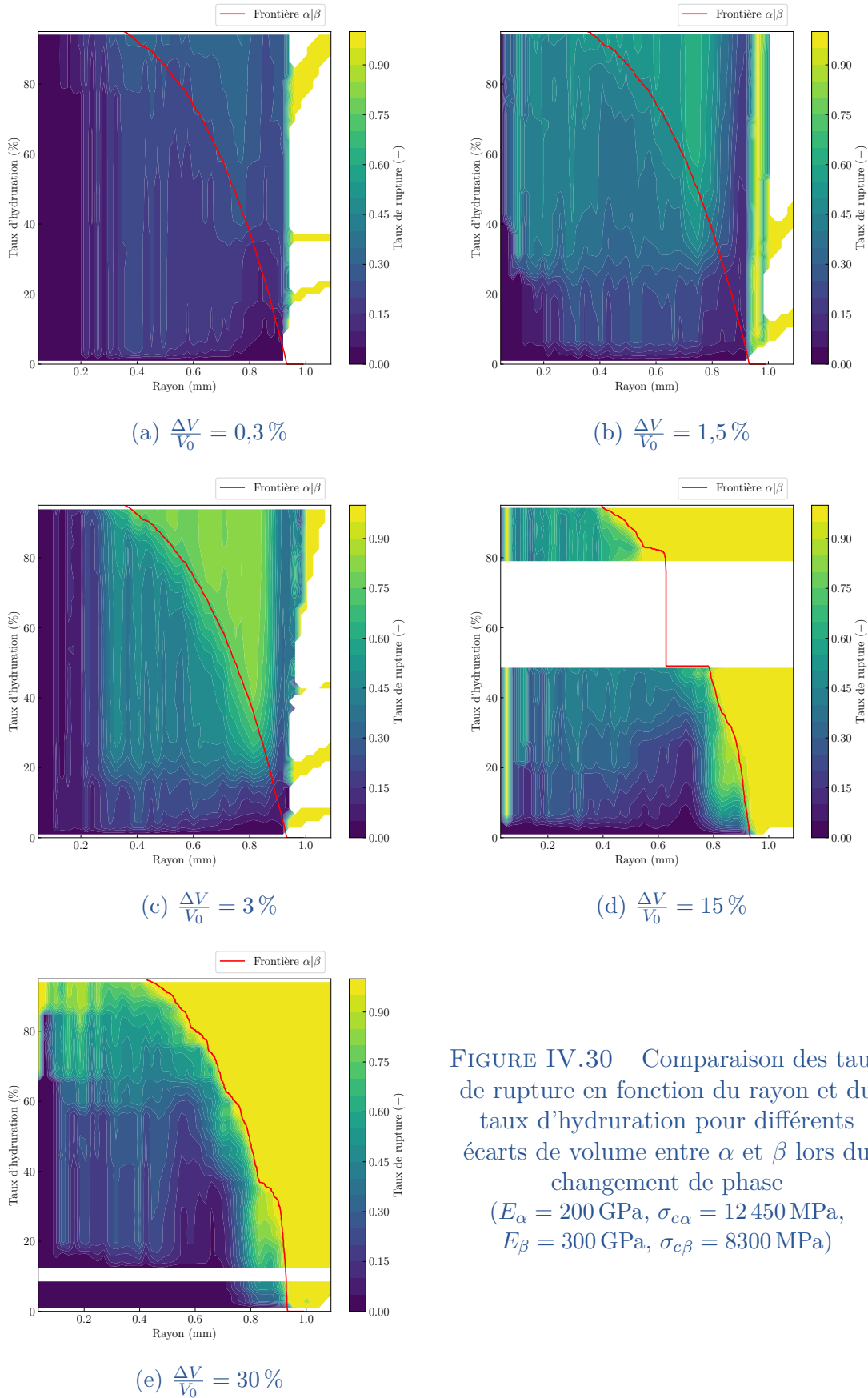


FIGURE IV.30 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différents écarts de volume entre  $\alpha$  et  $\beta$  lors du changement de phase  
 $(E_\alpha = 200 \text{ GPa}, \sigma_{c\alpha} = 12\,450 \text{ MPa}, E_\beta = 300 \text{ GPa}, \sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa})$

apparaissent ici : une rupture diffuse sur l'ensemble du rayon dès le début de l'hydruration, qui se renforce après 20 % du taux d'hydruration et des ruptures qui apparaissent à l'interface des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Pour un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 3 %, présenté par la [figure IV.30c](#) les mêmes remarques s'appliquent. Les deux modes de rupture, diffus sur l'ensemble du rayon et à l'interface entre les phases sont présents. La différence avec le  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 1,5 % est que les ruptures à l'interface sont plus importantes avec deux zones plus distinctes et un taux qui passe de 60 % à 85 %.

Pour toutes les particules, le cœur reste préservé, sauf pour le  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 15 %. Ici il peut s'agir d'une exagération statistique. En effet, au centre de la particule, le nombre total d'interactions considérées est plus faible, et il suffit qu'une interaction soit rompue pour passer d'un taux de rupture faible à un taux de rupture élevé.

Il apparaît lorsque nous comparons ces cinq figures que le changement de volume relatif  $\frac{\Delta V}{V_0}$  entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  modifie fortement la réaction de la couche extérieure de la particule. Pour des écarts importants, la phase  $\beta$  est complètement rompue par éjection de tous les éléments extérieurs dès le changement de phase.

Dans les cas où la couche de phase  $\beta$  garde une certaine intégrité, le changement de volume influence le taux de rupture. Un faible changement de volume laisse la particule complètement intègre, les interactions ne dépassent pas pour la plupart la limite à rupture comme le montre le  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 0,3 %. À l'inverse pour un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  de 30 %, deux modes de rupture sont clairement présents et l'interface sépare des zones aux taux de rupture très différents.

L'écart relatif de volume  $\frac{\Delta V}{V_0}$  entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  est donc un facteur très influent. Il pilote directement l'intégrité de la couche de phase  $\beta$  et l'intensité des ruptures au sein de la phase  $\alpha$ .

#### IV.4.3.b Impact de la contrainte à rupture des différentes phases

Dans la partie précédente, nous avons vu l'impact important du paramètre  $\frac{\Delta V}{V_0}$  sur la réponse de la particule hydrurante. Dans cette partie nous étudions l'influence de la contrainte à rupture des différentes phases sur les ruptures dans la particule sphérique pendant son hydruration. Nous fixons le paramètre  $\frac{\Delta V}{V_0}$  à 3 %. Ainsi il est suffisamment grand pour laisser apparaître l'ensemble des phénomènes tout en gardant la particule sphérique intègre dans son ensemble. Nous fixons également pour étudier l'influence de la contrainte à rupture, les rigidités des phases avec  $E_\alpha = 200$  GPa et  $E_\beta = 300$  GPa. La [figure IV.31 page 217](#) présente les quatre combinaisons possibles de contrainte à rupture avec notre plan d'expérience. Tous les autres paramètres sont fixés.

Nous retrouvons [figure IV.31b](#), le calcul qui nous a servi à la mise en place des indicateurs. Pour toutes les figures, [figure IV.31](#), nous observons les mêmes phénomènes. Des ruptures dans l'ensemble de la particule ont lieu dès le début avec une accentuation autour de 20 % du taux d'hydruration. Les ruptures sont

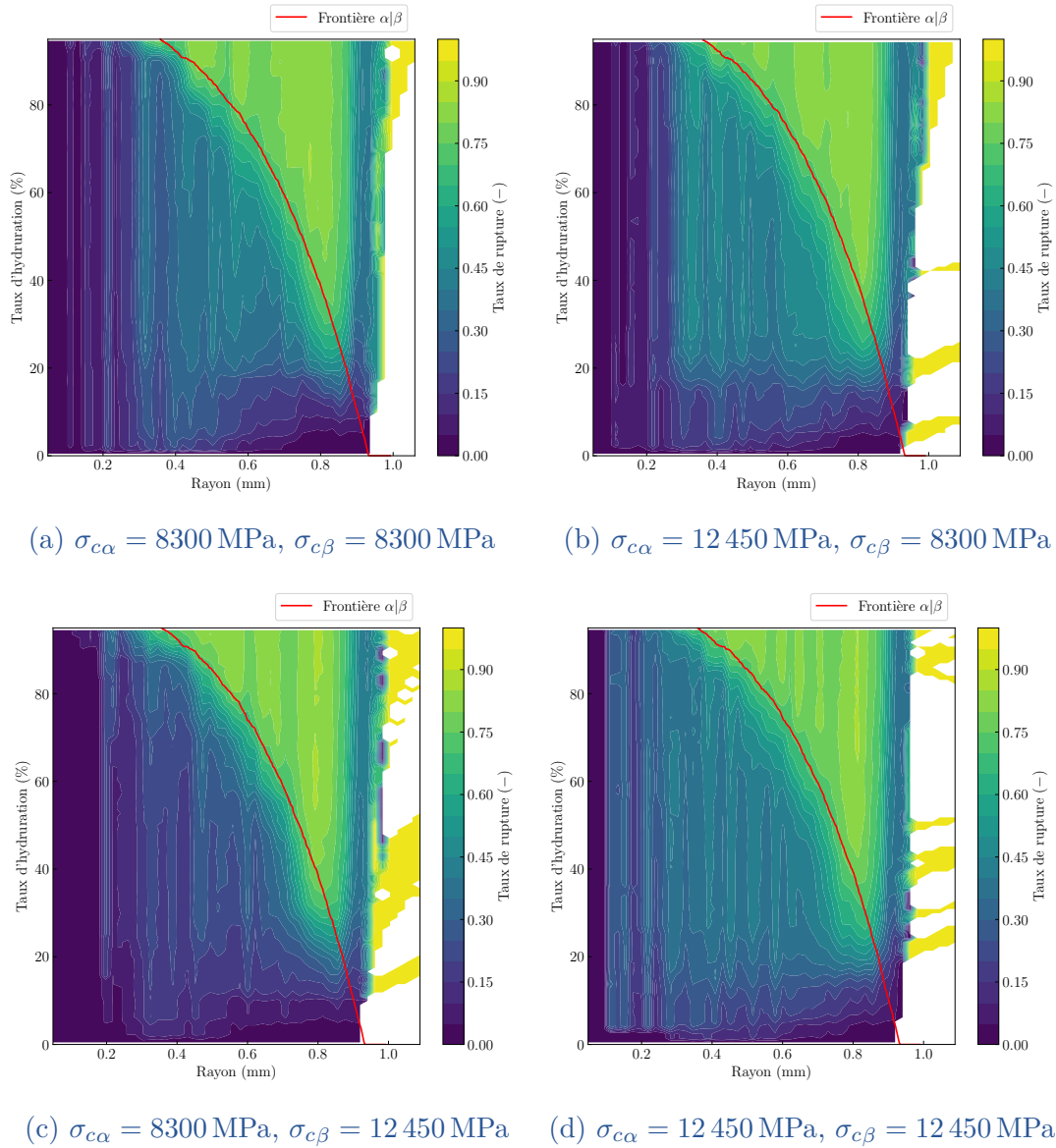


FIGURE IV.31 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \%$ )



également générées par le passage de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ . Une légère différence au niveau du cœur de la particule peut être notée sur la [figure IV.31c](#) avec une zone intacte plus importante entre 0 mm et 0,2 mm là où cette zone est limitée entre 0 mm et 0,1 mm pour les trois autres figures.

Lorsque les paramètres de contraintes à rupture varient d'une phase à l'autre entre les différents niveaux, aucune tendance ne se dégage sur le taux de rupture. La différence de contrainte à rupture entre les phases n'a pas d'influence forte sur le comportement d'une particule hydrurante.

Les mêmes figures comparatives sont disponibles dans l'[annexe C page 239](#) où chaque page correspond à une combinaison de module d'Young des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous comparons là aussi l'effet de la contrainte à rupture de ces phases. Les mêmes remarques restent valables pour ces quatre comparaisons, soit une influence très faible du paramètre de contrainte à rupture sur le comportement général de la sphère.

#### IV.4.3.c Impact de la rigidité des différentes phases

Dans les sections précédentes nous avons fait varier le paramètre de changement de volume entre les phases, puis les contraintes à rupture de chacune des phases en présence. Cette dernière partie présente pour un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  fixé et un comportement à la rupture fixé également l'influence de la rigidité sur le taux de rupture des particules. Nous bloquons ainsi  $\frac{\Delta V}{V_0}$  à 3 %,  $\sigma_{c\alpha}$  à 12 450 MPa et  $\sigma_{c\beta}$  à 8300 MPa avant de présenter l'ensemble de ces résultats dans la [figure IV.32 page 219](#).

La [figure IV.32a](#) présente le taux de rupture pour un même module d'Young entre les deux phases de 200 GPa. Le taux de rupture est homogène sur l'ensemble de la particule dès que le taux d'hydruration dépasse les 20 %. La verticale jaune présente au cœur est due à une aberration statistique à cause du petit nombre d'interactions en jeu dans ce volume. Aucune éjection n'est présente dans ce cas.

La [figure IV.32b](#) présente le taux de rupture avec un module d'Young de la phase  $\alpha$   $E_\alpha = 300$  GPa plus élevé que le module de la phase  $\beta$   $E_\beta = 200$  GPa. Le taux de rupture de la phase  $\beta$  augmente de façon importante passant de 50 % à plus de 85 % lors du passage de la frontière. Des ruptures diffuses dans l'ensemble du rayon apparaissent à 20 % d'hydruration lorsque la couche extérieure est complètement hydrurée. L'éjection d'éléments extérieurs est faible.

La [figure IV.32c](#) présente le taux de rupture pour un module d'Young de la phase  $\alpha$   $E_\alpha$  de 200 GPa cette fois plus faible que le module  $E_\beta$  de 300 GPa. Une nouvelle fois les ruptures apparaissent à la fois lors du changement de phase à la frontière, et endommagent plus particulièrement la phase  $\beta$  le cœur reste intègre. Quelques éléments sont éjectés.

Enfin, la [figure IV.32d](#) présente le taux de rupture pour des modules d'Young égaux à 300 GPa entre les phases. Le changement de phase entraîne pour ce cas une augmentation du taux de rupture. Les éléments de la couche extérieure sont

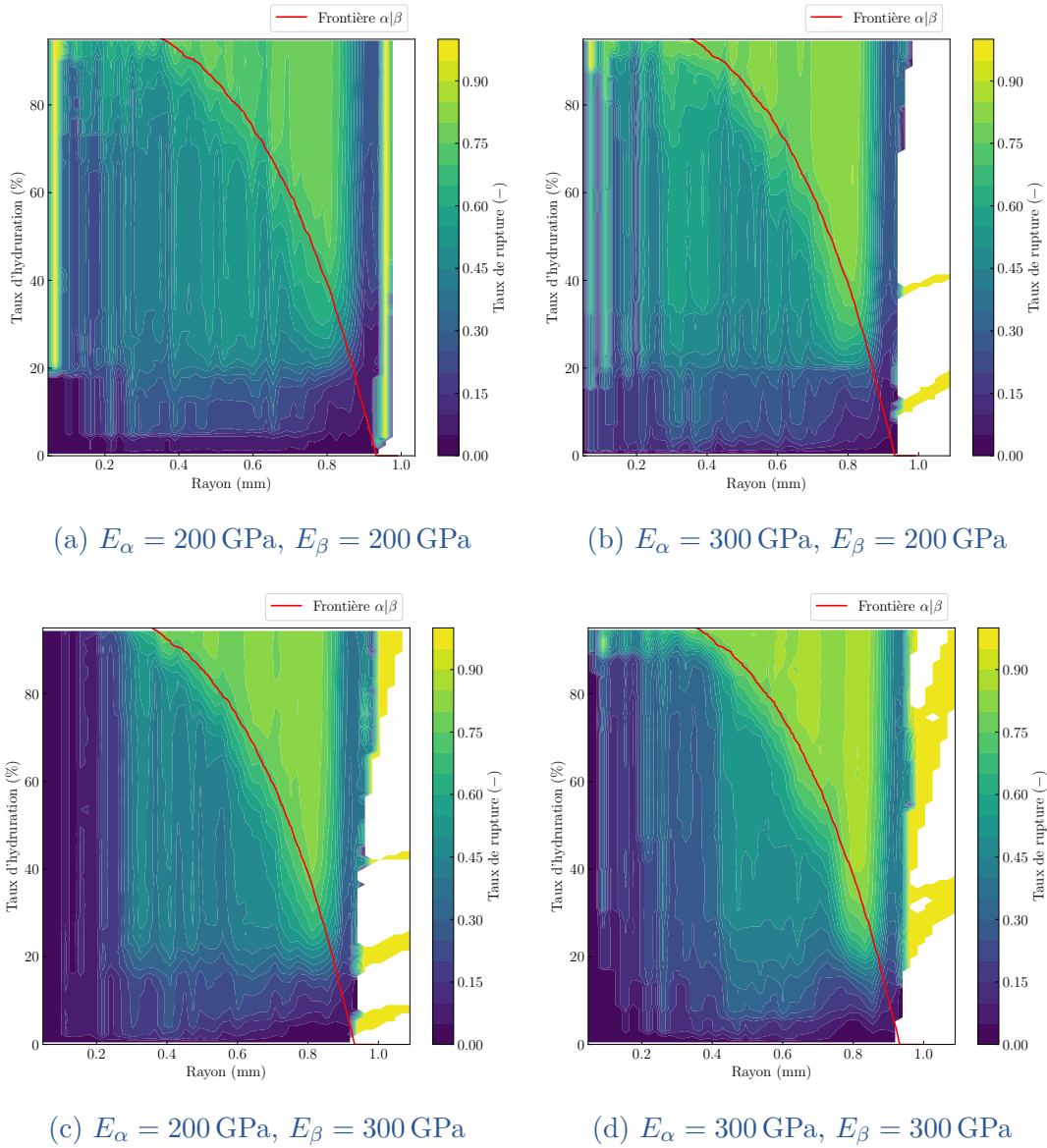


FIGURE IV.32 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 12\,450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )

éjectés pendant toute la durée de l'hydruration. Le taux de rupture de la phase  $\alpha$  reste bas avec peu de ruptures qui diffusent à l'intérieur de la particule, le cœur reste intègre.

Contrairement à l'étude de l'influence de la limite à rupture, des comportements différents apparaissent lorsque le module d'Young des phases varie. Dans les cas où le module d'Young de la phase extérieure  $\beta$  est élevé, l'endommagement de cette phase est bien plus important que dans le cas d'un module d'Young plus faible indépendamment du module d'Young de la phase  $\alpha$ . Comme la loi de comportement du matériau est élastique fragile, à chargement constant la contrainte d'un matériau plus rigide est plus grande. Pour une limite à rupture donnée, le matériau rigide sera sujet à un endommagement plus prononcé qu'un matériau plus souple, ce que nous observons sur la [figure IV.32](#).

L'augmentation du taux de rupture de la phase  $\beta$  s'accompagne d'une diminution du taux de rupture de phase  $\alpha$ , là où le taux de rupture est homogène sur toute la particule de la [figure IV.32a](#). Ce phénomène s'explique par un relâchement des contraintes au moment des ruptures de la phase  $\beta$ . Le chargement dans le cœur de la particule diminue alors et assure l'intégrité de cette partie de la particule. Nous l'observons en particulier sur les [figures IV.32c](#) et [IV.32d](#) avec un centre de la particule qui n'est pas endommagé.

L'ensemble de toutes les figures comparatives sont disponibles dans l'[annexe D page 245](#) où chaque page correspond à une combinaison de limite à rupture des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous comparons toujours l'effet du module d'Young sur le taux de rupture de la particule sphérique. Pour chaque figure, nous pouvons faire les mêmes remarques : un module d'Young plus grand de la phase  $\beta$  extérieure entraîne un endommagement plus grand de la phase  $\beta$  indépendamment du cœur. Si la phase  $\beta$  est souple, alors toute la particule doit accommoder et le taux de rupture est homogène dans toute la particule. Les ruptures importantes de la phase  $\beta$  relâchent les contraintes et la phase  $\alpha$  reste dans ce cas intègre. Les différentes combinaisons de limite à rupture modulent ces phénomènes.

#### IV.4.4 Bilan de la modélisation par la méthode des éléments discrets de l'hydruration d'une particule sphérique

Le modèle d'une particule sphérique d'intermétallique sujette à l'absorption d'hydrogène par couches successives est construit dans le cadre de la méthode des éléments discrets. Les éléments qui composent la particule sphérique subissent une forte augmentation de volume lors de leur changement de phase. Les paramètres numériques issus du recalage de l'essai de compression nous permettent de définir différents comportements mécaniques pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  de la particule.

Différentes grandeurs sont construites à partir des ruptures entre les éléments discrets afin de décrire le comportement de la particule. Le taux de rupture global en fonction du taux d'hydruration et l'histogramme du taux de rupture en fonction du rayon, nous donnent une vue d'ensemble. Ils nous permettent de construire les figures représentant le taux de rupture en fonction du taux d'hydruration et du rayon de la particule. Nous identifions sur ces figures un phénomène de rupture important à l'interface entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , un phénomène de rupture dans l'ensemble de la particule et l'éjection de quelques éléments lors de l'absorption d'hydrogène.

La méthode DBSCAN est utilisée pour identifier spatialement des ensembles de rupture. Elle n'a pas montré de propagation de fissures nettes avec une direction privilégiée, mais plutôt des ruptures initialement éparses qui se propagent dans toutes les directions avant de former un unique réseau dans toute la particule.

Grâce à ces grandeurs, nous avons pu comparer l'impact de différents chargements et des différents comportements mécaniques sur le taux de rupture. Il apparait alors que :

- L'écart de volume  $\frac{\Delta V}{V_0}$  entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  contrôle l'intégrité de la phase  $\beta$ . Un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  faible engendre une rupture faible aussi bien à cœur que sur la couche extérieure alors qu'un  $\frac{\Delta V}{V_0}$  élevé implique une disparition de la phase  $\beta$  dont tous les éléments sont éjectés lors du changement de phase.
- La rigidité, pour une limite à rupture donnée et pour un chargement donné, influent fortement sur l'endommagement. Lorsque la phase  $\beta$  est plus rigide, son taux de rupture augmente alors qu'une phase  $\beta$  plus souple accommode mieux la déformation. La rupture de la phase  $\beta$  relâche les contraintes et permet à la phase  $\alpha$  de garder son intégrité.
- La variation de la limite à rupture entre les différentes phases n'a pas d'influence apparente sur le taux de rupture lorsque tous les autres paramètres sont fixes. La limite à rupture module cependant les effets de la rigidité des phases.

## IV.5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre nous avons proposé une première approche analytique modélisant l'absorption d'hydrogène par une particule sphérique d'intermétallique. Nous avons également reproduit avec la méthode des éléments discrets l'essai de compression d'un cylindre de matériau et identifier quatre comportements différents du matériau. Les paramètres numériques associés à ces comportements ont été utilisés pour étudier l'influence des grandeurs mécaniques sur la décrépitation d'une particule modéliser par la méthode éléments discrets.

Le modèle analytique montre que, pour n'importe quel ensemble de paramètres utilisé pour décrire la phase  $\alpha$  et  $\beta$  le niveau maximal de contrainte atteint est indépendant de la taille de la particule. Ces résultats viennent infirmer l'hypothèse selon laquelle une particule plus petite est capable d'accommoder plus facilement la déformation imposée par le changement de volume entre les phases. Cependant le modèle se place sous des hypothèses fortes : symétrie sphérique parfaite, matériau élastique linéaire pour les deux phases. Ces hypothèses ne prennent pas en compte les hétérogénéités pourtant observées à l'échelle de la particule (voir [section III.2.3 page 133](#)). La prise en compte de ces hétérogénéités sont un challenge dans le cadre de la mécanique des milieux continus.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons construit un modèle de compression d'un échantillon cylindrique par la méthode des éléments discrets. Nous avons étudié l'influence de la taille des éléments et de la discrétisation spatiale sur les sorties du modèle, le module d'élasticité et la contrainte à rupture en compression. Ces études nous ont permis de choisir une taille d'élément qui permet d'avoir suffisamment d'élément pour représenter les phénomènes sans que le temps de calcul ne devienne trop important pour la simulation d'un essai. Par une méthode d'optimisation, nous identifions quatre ensemble de paramètres pour quatre comportements différents à partir de deux niveaux de paramètre pour le module élastique et pour la contrainte à rupture : 200 GPa et 300 GPa pour le module et 8300 MPa et 12 450 MPa pour la contrainte à rupture. Ces contraintes à rupture sont particulièrement élevées, mais sont expliquées par l'utilisation d'une loi de comportement purement élastique fragile, sans considération de la plasticité de l'échantillon.

Les quatre comportements sont utilisés pour varier les comportements d'un modèle de sphère absorbant l'hydrogène par la méthode des éléments discrets. Nous étudions également l'influence de la variation de volume entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$ . Ce dernier paramètre est le plus influent sur le taux de rupture de la particule en fonction du temps et de la position du rayon. Une faible variation de volume (1,5 %) laisse la particule d'intermétallique intègre avec un taux de rupture nul sur l'ensemble du rayon et à tout instant. À l'inverse une forte variation de volume (30 %) entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$  déclenche une éjection de la couche extérieure de la particule dès le changement de phase et augmente le taux de rupture jusqu'au cœur de la particule.

La comparaison des différents comportements matériaux appliqués à la phase  $\alpha$  et  $\beta$ , pour une variation de volume fixé à 3 % montre une faible influence de la contrainte à la rupture sur le taux de rupture au sein de la particule. En revanche l'influence de la rigidité sur le taux de rupture de la phase  $\beta$ , la phase hydrurée est importante. Lorsque la phase  $\beta$  est plus rigide, le taux de rupture de cette dernière augmente. La rupture et l'éjection d'éléments de la couche extérieure tend à protéger le cœur de la particule, qui reste intacte.

L'étude de la localisation et de la propagation des fissures par des méthodes de partitionnement est intéressante. Nous retrouvons déjà en comptant le nombre de clusters présents une idée sur l'initiation des ruptures et leur coalescence. Elle mériterait cependant l'ajout de nouveaux éléments pour déterminer la direction de la fissure comme une étude des composantes principales.

La modélisation par la méthode des éléments discrets est une première étape pour la prise en compte de la décrépitation de la particule dans les réservoirs. Nos modèles mériteraient cependant une étude sur les autres paramètres numériques qui contrôlent le comportement macroscopique du matériau comme l'étude du paramètre d'interaction à distance ou le paramètre d'amortissement numérique, gardé ici constant. De plus la modification des lois de contacts entre les éléments pour prendre en compte le caractère plastique des matériaux permettrait d'abaisser la contrainte à rupture et de mieux rendre compte du comportement réel. L'utilisation d'une même méthode numérique pour la simulation du comportement intra-particulaire et du lit de poudre complet nous laisse imaginer des couplages naturels entre ces deux échelles, si la puissance de calcul est suffisante.

La modélisation éléments discrets du phénomène d'absorption est une méthode intéressante. Il est plus facile d'intégrer dans ces modèles numériques des hétérogénéités de matériau, des modifications de la géométrie et de considérer des absorptions selon un modèle de nucléation — croissance — empiètement (évoqué [section I.3.4.b page 61](#)) pour la confrontation de ces hypothèses et l'impact sur la particule de composé intermétallique.





# Conclusions générales et perspectives

## CONCLUSIONS

Ces travaux de thèse ont débuté par la présentation de la filière hydrogène. Il n'est plus possible aujourd'hui de reposer l'approvisionnement énergétique mondial sur des ressources fossiles, bien qu'elles soient encore largement majoritaires, pour deux raisons : ces ressources non renouvelables s'épuisent et surtout elles sont une source importante de gaz à effet de serre, responsable du dérèglement climatique. La transition vers des énergies renouvelables : hydraulique, éolien et solaire est une alternative à ces sources fossiles, seulement, pour l'éolien et le solaire, la source est intermittente et non pilotable. Les difficultés à stocker directement l'électricité pousse vers d'autres vecteurs énergétiques. L'hydrogène apparaît alors comme un vecteur vertueux et propre, si sa production continue de passer du vaporéformage des ressources fossiles — écrasante majorité de la production aujourd'hui — à l'électrolyse d'électricité bas carbone.

L'hydrogène est stocké selon différentes solutions. Celle qui nous intéresse est le stockage sous forme « solide », par l'absorption d'hydrogène dans des composés intermétalliques. Cette solution présente la plus haute capacité volumique de stockage mais une capacité massique affaiblie par la densité des alliages métalliques utilisés. Son application est plus appropriée pour des besoins de stockage stationnaire. Un autre avantage important est la basse pression nécessaire pour le stockage dans les intermétalliques. Les pressions de travail sont généralement comprises entre quelques bars à quelques dizaines de bars et une température de fonctionnement autour de la température ambiante.

Les composés intermétalliques réagissent avec l'hydrogène en l'absorbant si la pression est suffisante. La réaction est réversible ; il suffit de baisser la pression ou d'augmenter la température dans le réservoir pour désorber l'hydrogène. L'absorption entraîne un changement du composé qui s'accompagne d'une forte augmentation du volume de la maille cristalline, jusqu'à 30 %. Cette modification de la structure cristalline a deux impacts sur le matériau. Le premier est le phénomène de respiration du lit de poudre contenu dans le réservoir : une augmentation du volume de l'ensemble du lit de poudre lors de l'absorption puis son tassement lors de la désorption. Le second est la décrépitation des particules dans le lit de poudre : la rupture des particules initiales en particules plus petites, jusqu'à atteindre une taille limite apparente. Ces deux phénomènes, couplé au réarrangement des particules, génèrent des déformations réversibles à chaque cycle mais aussi des

déformations irréversibles qui s'accumulent pendant le fonctionnement du réservoir. Cette augmentation, non bornée, trouverait sa source dans la décrépitation et le réarrangement du lit de poudre avec cette nouvelle granularité.

La modélisation du lit de poudre et du phénomène de respiration sont déjà approchés par des modèles éléments discrets. Le gonflement est pris en compte et l'influence de divers paramètres sont étudiés sur le volume final du lit de poudre et les contraintes sur le réservoir. Ces résultats sont corrélés avec des mesures expérimentales. Seul le phénomène de décrépitation n'est pas encore pris en compte.

Les travaux menés ici étudient la décrépitation des composés intermétalliques à l'échelle de la particule isolée, l'objectif, à terme étant de modéliser le comportement du phénomène de décrépitation et du phénomène de respiration dans les réservoirs d'hydrogène « solide ».

Dans le [chapitre II](#), nous avons développé un banc d'observation directe de l'hydruration de particules d'intermétalliques. Ce banc d'une capacité nominale de 30 bar permet l'acquisition d'images numériques tout au long de la réaction entre l'intermétallique et le dihydrogène. Des outils de traitement automatique des images permettent la détection des différences entre une image de référence de l'état initial et l'image courante. De plus, la détection des contours des particules tout au long de l'essai doit permettre l'estimation du gonflement de nos particules pendant l'absorption.

Quelques particules tamisées entre 1 et 2 mm de trois matériaux ont été observés dans le banc, le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ . La réaction du  $\text{LaNi}_5$  à l'hydrogène montre une décrépitation totale, avec une transformation des 3 particules observés en une fine poudre à la taille de grains visibles d'environ 150  $\mu\text{m}$ . La réaction des particules se déroule de façon échelonnée, les unes après les autres. Une seule particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  montre une faible rotation. Nous confirmons la réaction de cette particule avec l'hydrogène par la tomographie à rayons X, qui laissent apparaître alors un réseau dense de fissures. L'observation du  $\text{TiMn}_{1,5}$  montre l'éjection et le mouvement de particules de 110  $\mu\text{m}$  environ.

Le banc d'observation met en avant de grandes différences dans la décrépitation de ces trois intermétalliques. Ces comportements sont attribués aux différences de mailles cristallines entre les différentes familles d'intermétalliques. Les temps nécessaires d'exposition entre le dihydrogène et les matériaux est étonnamment plus élevé que le temps attendu d'après les essais dans un appareil Sievert ou la littérature. Nous supposons que la cinétique de la réaction dans le banc d'observation est diminuée par une augmentation de la température de la particule, augmentant le plateau d'absorption associé et ralentissant la réaction. Enfin nous supposons que le caractère échelonné de la réaction entre les particules vient d'une synergie absente entre les particules dans le banc d'observation mais possible dans les réservoirs et réacteurs expérimentaux où les particules sont en contact.

Dans le chapitre III, nous cherchons le module élastique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  à l'échelle macroscopique et micrométrique avec trois campagnes expérimentales. La première est une campagne de compression de cylindres de quelques centimètres cubes. La deuxième est une campagne de mesure de la vitesse de propagation des ultrasons. La dernière est une campagne de nano-indentation couplée à l'observation au MEB et à des dosages EDS.

Les cylindres de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  sont usinés par électroérosion à fil directement dans le lingot obtenu après la fonte des éléments purs. Ce lingot présente de nombreuses fissures. Vu les dimensions, les déplacements sont mesurés par corrélation d'images numériques globales. Un chargement cyclique et progressif est imposé par le déplacement de la traverse, afin d'éviter les problèmes de mise en place du contact entre les plateaux de compression et l'échantillon. Sur les 10 éprouvettes préparées, quatre seulement ont été validées comme ayant subi une sollicitation de compression pur. Pour les autres éprouvettes les défauts de forme ne permettent pas de les exploiter pour l'identification du module élastique. Le module moyen des quatre éprouvettes validées est de 195 GPa. Toutes montrent un raidissement avec l'augmentation du taux de compression. Ce raidissement proviendrait de la fermeture des fissures présentes partout dans le matériau.

Les essais de propagation d'ultrasons dans les éprouvettes de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  permettent d'estimer le module élastique du matériau à 260 GPa. Ce module bien plus élevé que le module obtenu lors des essais de compression est cependant entaché d'incertitude. En effet, le calcul du module d'Young dépend du coefficient de Poisson, coefficient de Poisson qui nous est inconnu.

La caractérisation est aussi menée à l'échelle micrométrique par des essais de nano-indentation accompagnée d'observations au microscope électronique à balayage et de dosage EDS. Les observations au MEB et la nano-indentation montrent un matériau hétérogène. Une analyse statistique de la dureté et du module apparent de 200 indentations identifie quatre domaines différents. En considérant que chaque domaine participe à hauteur de sa proportion à l'élasticité du matériau, le module élastique et après une correction en considérant une surestimation systématique de 20 % à cause des phénomènes de pile-up, le module élastique est de 220 GPa.

Toutes ces caractérisations montrent que le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est un matériau hétérogène, à toutes les échelles. À l'échelle macroscopique, il présente de nombreuses fissures et des microstructures de taille variées. À l'échelle microscopique apparaît quatre domaines aux modules élastiques et aux duretés bien différentes. Ces hétérogénéités doivent influencer la décrépitation, en permettant à l'hydrogène de diffuser dans des fissures à l'échelle macroscopique, ou par une absorption privilégiée par certaines phases à l'échelle microscopique.

Dans le chapitre IV, nous construisons un modèle analytique de l'absorption d'hydrogène par une particule d'intermétallique. Avec nos hypothèses simplificatrices de calcul, le niveau de contrainte maximum est toujours le même quelle

que soit la taille de la particule. Les hypothèses sur la géométrie, l'homogénéité des phases, et le comportement élastique fragile ne permet pas de différencier les particules.

La méthode des éléments discrets a été présentée et utilisée pour approcher le comportement mécanique des intermétalliques dédiés au stockage de l'hydrogène. Nous étudions l'influence de la taille et de la disposition des éléments sur le module élastique et la contrainte à rupture des échantillons numériques pour valider la génération de notre éprouvette numérique. Grâce à une méthode d'optimisation nous avons identifié les paramètres numériques pour quatre comportements élastiques fragiles différents sur un essai de compression numérique choisi.

Les quatre comportements identifiés nous ont permis de faire varier les propriétés mécaniques des phases dans une modélisation par la méthode des éléments discrets d'une particule isolée d'intermétallique. La comparaison des taux de rupture en fonction de taux d'hydruration de la particule et du rayon montre que la décrépitation est influencée par la rigidité de la phase hydrurée, qui a changé de volume. Ces modèles restent une première étape importante pour prendre en compte la décrépitation dans les réservoirs d'hydrogène et anticiper les déplacements et contraintes que ce phénomène génère.

## PERSPECTIVES

Ces travaux sont une première étape pour la prise en compte au niveau de la particule millimétrique de la décrépitation.

Le banc de visualisation expérimental permet d'ores et déjà d'identifier différents comportements pour des intermétalliques absorbant à des pressions basses. Il peut être amélioré en ajoutant la possibilité de suivre la réaction par une mesure de la pression ou en utilisant le caractère exothermique de la réaction d'absorption entre les intermétalliques et le dihydrogène. Cette dernière méthode détecterait les réactions sans mouvement apparent des particules. De plus, le couplage avec des techniques de tomographie aux rayons X, est une piste intéressante pour le suivi de la fissuration pendant la réaction d'absorption.

Par manque de temps, nous n'avons pas caractérisé les autres composés intermétalliques d'études. La prochaine étape naturelle est la caractérisation mécanique du  $\text{TiMn}_{1,5}$  et du  $\text{LaNi}_5$  en suivant les mêmes protocoles. Ces protocoles peuvent d'ailleurs être assez facilement enrichis en suivant la position et l'orientation des éprouvettes testées. Ce suivi apportera de nouvelles informations sur l'hétérogénéité et sur l'isotropie des matériaux.

La loi de comportement numérique des modèles éléments discrets mérite quelques affinements. Pour le moment, les lois sont purement élastiques fragiles et mènent à des contraintes à rupture bien plus élevées que les contraintes à rupture expérimentale. Nous envisageons prochainement d'ajouter aux lois d'interaction des

paramètres de dissipation d'une partie de l'énergie. Ce faisant nous pourrions rendre compte du comportement élasto-plastique et étudier l'influence de ce changement sur les modes de décrépitation.

Seule l'observation de la décrépitation est menée en présence de dihydrogène. Le dihydrogène nécessite une attention particulière pour sa manipulation. Aussi les caractéristiques mécaniques de matériaux hydrurés sont difficilement accessibles. Nous pouvons imaginer des mesures dans les conditions d'absorption de l'hydrogène comme le développement d'une micro-machine de compression sous atmosphère hydrogène ou le développement d'une enceinte contrôlée couplée aux machines de traction universelle. Le déport de la mesure des déplacements par corrélation d'images numériques est un avantage important limitant le nombre de capteurs nécessaires dans la chambre. En première approche, si le couplage avec des machines instrumentées est trop difficile à mettre en place, l'étude de la variation de hauteur d'un cylindre de composé intermétallique sous une charge fixe pendant sa réaction avec le dihydrogène donnerait un ordre de grandeur de la variation de rigidité du matériau.

La tomographie a confirmé l'absorption d'une particule de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  présentant un mouvement et a révélé un réseau dense de fissures. Il serait intéressant pour ce cas aussi de suivre la réaction d'hydruration pendant les mesures. Une idée serait de reproduire l'expérience en place d'OKUMURA et al. [Okumura12] avec une seule particule et pendant une seule absorption afin de suivre la génération et la propagation des fissures au sein de la particule. Une dernière possibilité est de conserver l'état de la particule entre le moment où elle a absorbé l'hydrogène et le moment de la mesure au tomographe.

Les caractérisations en présence d'hydrogène restent un défi. Une attention particulière doit être portée au développement de ces expériences pour minimiser les risques pour les personnes et pour le matériel. À l'échelle de la particule et en dimensionnant au plus juste les volumes, les quantités d'hydrogène utiles pour les réactions sont faibles et les expériences esquissées précédemment sont possibles.

Une meilleure compréhension du comportement mécanique du matériau dans son état vierge ou hydruré mène à la construction de modèles numériques plus fins jusqu'au développement de modèles prédictif. Le cadre des éléments discrets au niveau de la particule considèrera les hétérogénéités, de comparer les différents modèles d'absorption, de suivre les ruptures et de les corrélées avec les mesures expérimentales sous atmosphère hydrogène.

De plus les éléments discrets sont le cadre privilégié pour l'étude de matériau granulaires, donc du lit de poudre. Le couplage entre l'échelle de la particule et l'échelle granulaire devrait être naturel. La puissance de calcul pour rendre compte de l'impact à l'échelle du réservoir de phénomènes au sein d'une particule devra être minimisé par l'utilisation de conditions périodique par exemple. Ces conditions

périodiques permettront de limiter le nombre de particules en étudiant une colonne de matériau seulement et de connaître la réorganisation de cette colonne en prenant compte la décrépitation des particules.

Ces travaux et les perspectives ouvertes sont utiles pour le dimensionnement de réservoirs d'hydrogène par des composés intermétalliques. À terme, ils ont pour objectif le développement d'outils de dimensionnement de ces réservoirs en vue d'une maximisation de leur durée de vie pour une maintenance minimale. Il faut évidemment continuer le développement des autres systèmes utiles pour la production et l'utilisation de l'hydrogène et accorder les réservoirs en conséquence. L'optimisation des cinétiques d'absorption, l'étude en vieillissement des intermétalliques et de leurs capacités opérationnelles de stockage sont aussi des paramètres à étudier et à prendre en compte pour accorder les réservoirs d'hydrogène sous forme « solide » avec les solutions de production intermittentes d'énergie et la demande des consommateurs. Sous ces conditions les réservoirs pourront répondre pleinement à leur rôle de régulation énergétique.

L'hydrogène vert comme vecteur d'énergie a besoin d'investissements importants, à toutes les échelles et toutes les étapes, mais il fait partie de la solution aux défis énergétique et climatique actuels et mérite d'être développé.

---

---

Annexe A

Calcul géométrique sur la profondeur de  
champ

---



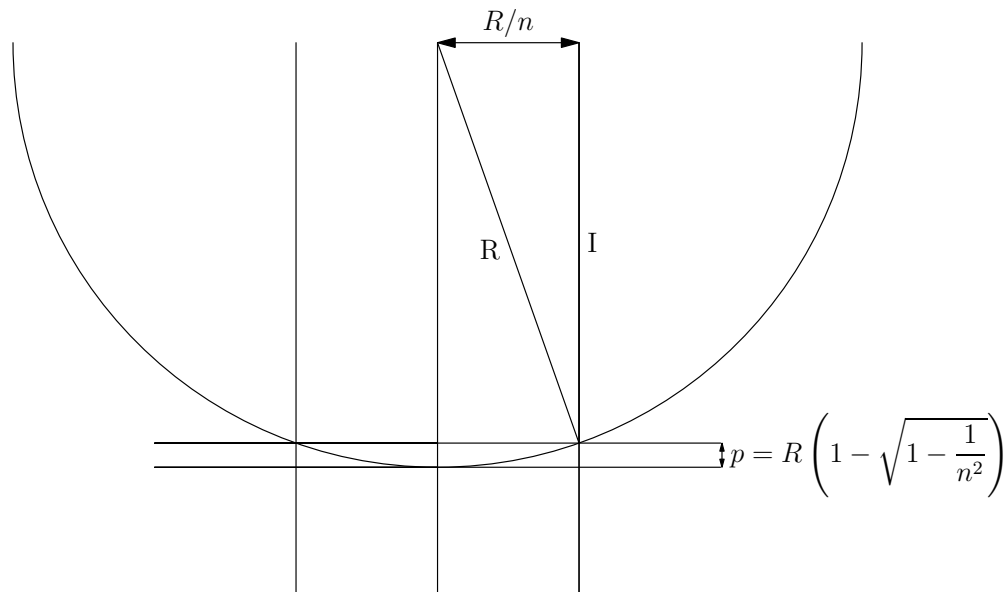


FIGURE A.1 – Schéma d'une éprouvette cylindrique vue de dessus et des plans utiles à la corrélation d'image numérique

D'après le théorème de Pythagore, nous avons :

$$R^2 = I^2 + \left(\frac{R}{n}\right)^2$$

Donc  $I$  s'exprime en fonction de  $R$  comme :

$$I = R \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}$$

$p$  est déduit immédiatement :

$$p = R \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}\right)$$

Avec  $R = 5$  mm et  $n = 3$  pour garder uniquement le tiers central, nous avons  $p = 0,28$  mm

---

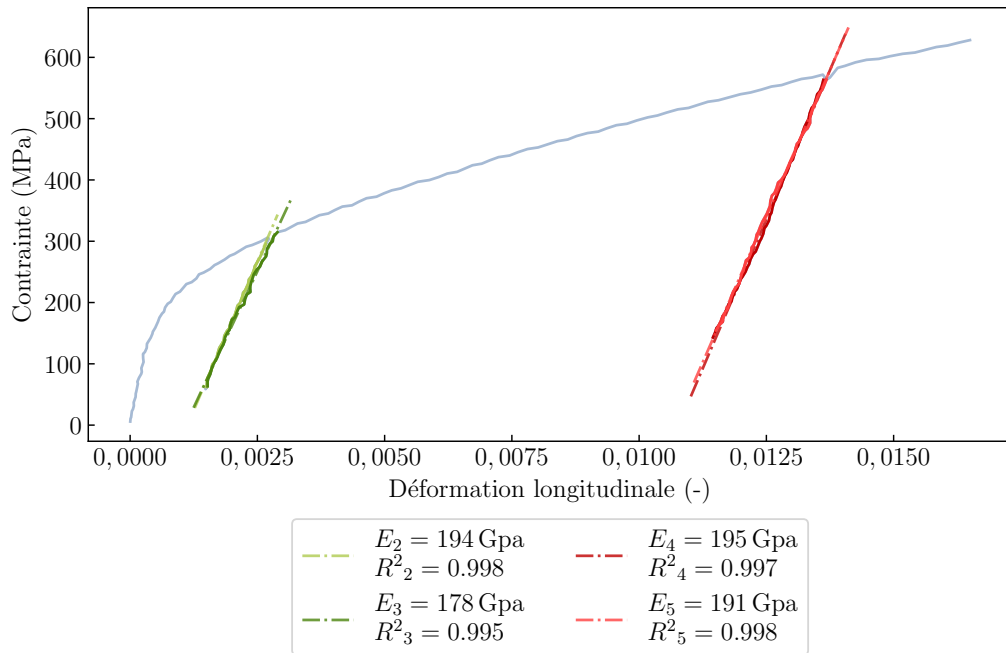
---

## Annexe B

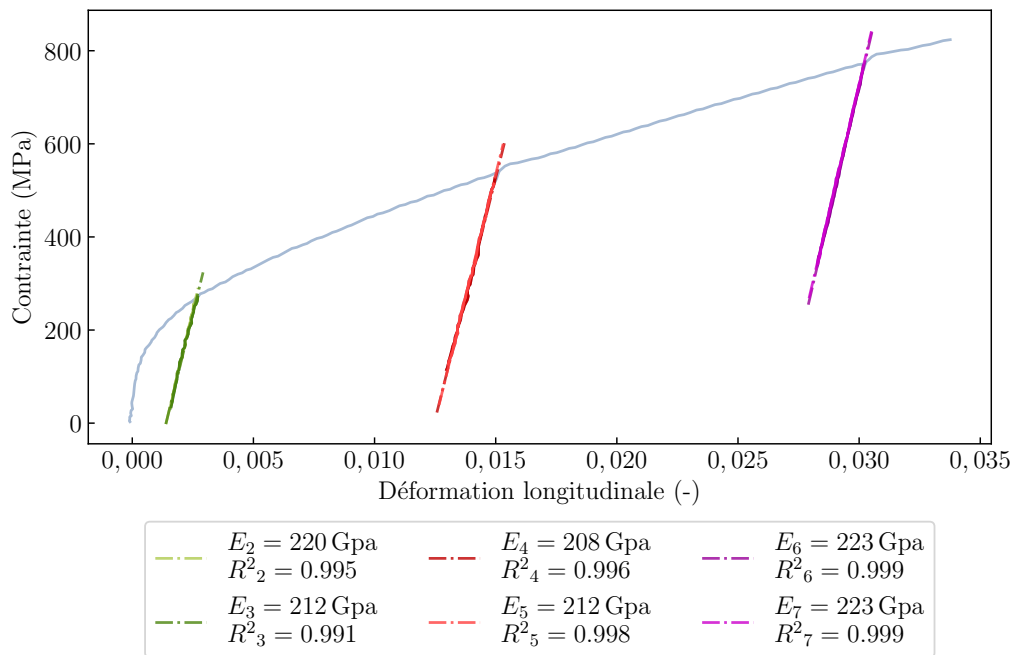
Campagne d'essais de compression sur  
éprouvettes cylindriques de  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$

---

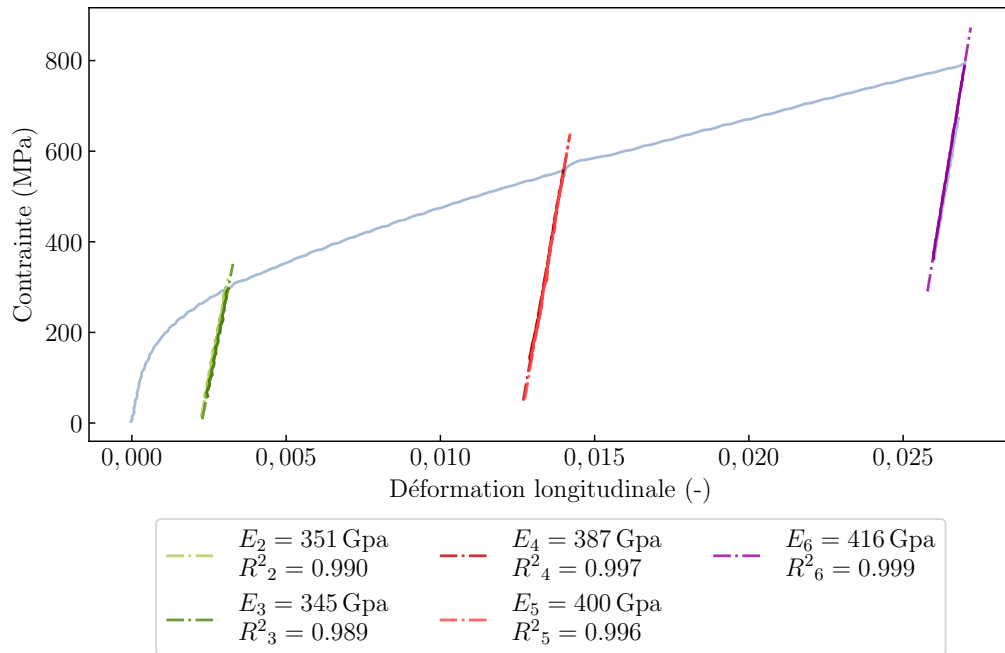
Éprouvette 1



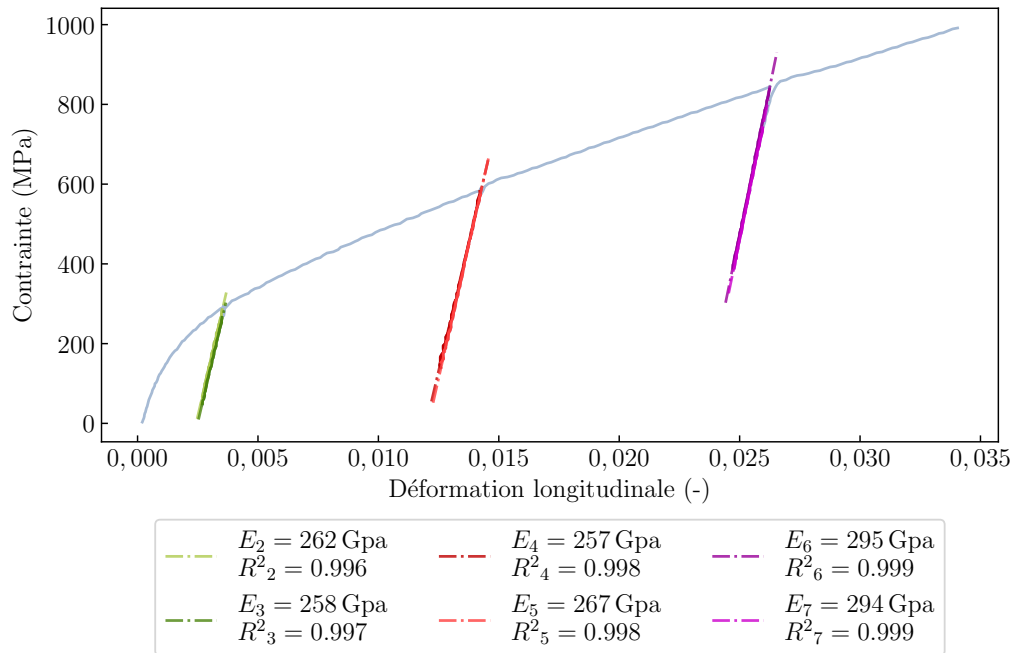
Éprouvette 2



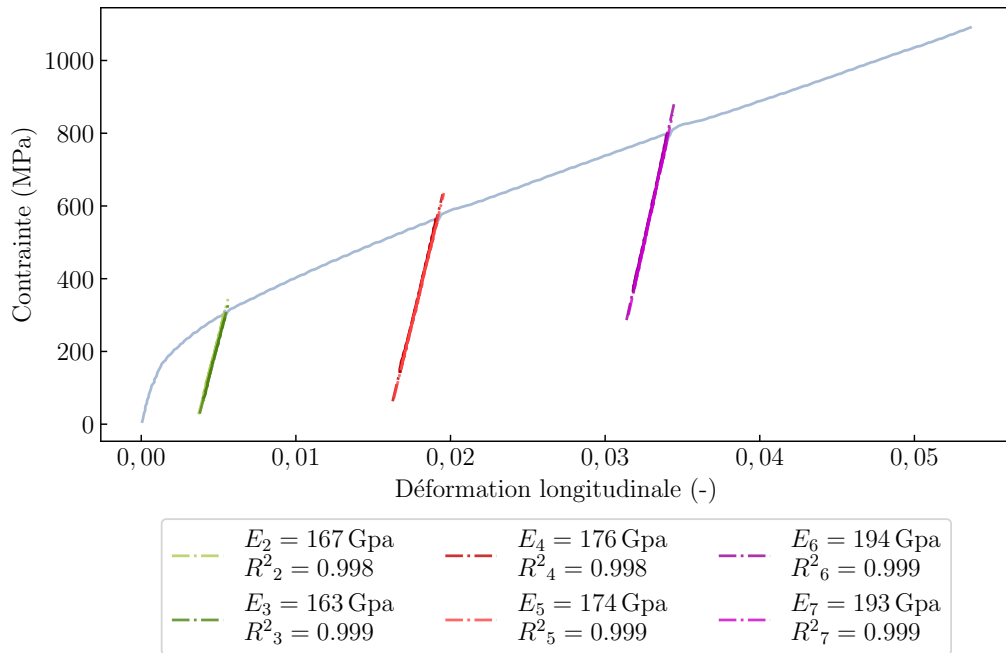
### Éprouvette 3



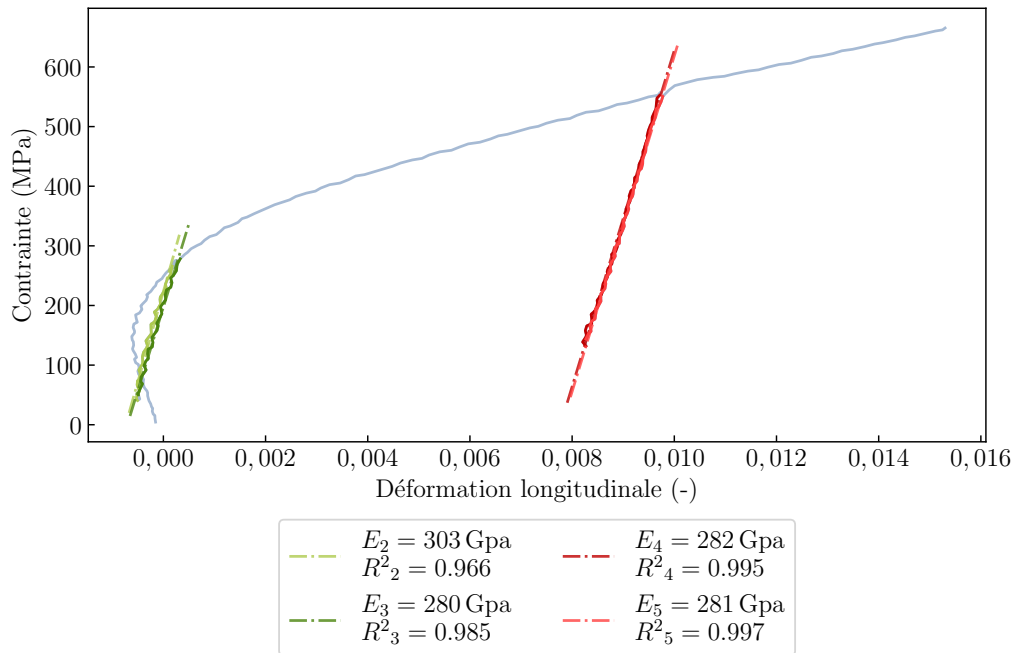
### Éprouvette 5



Éprouvette 6

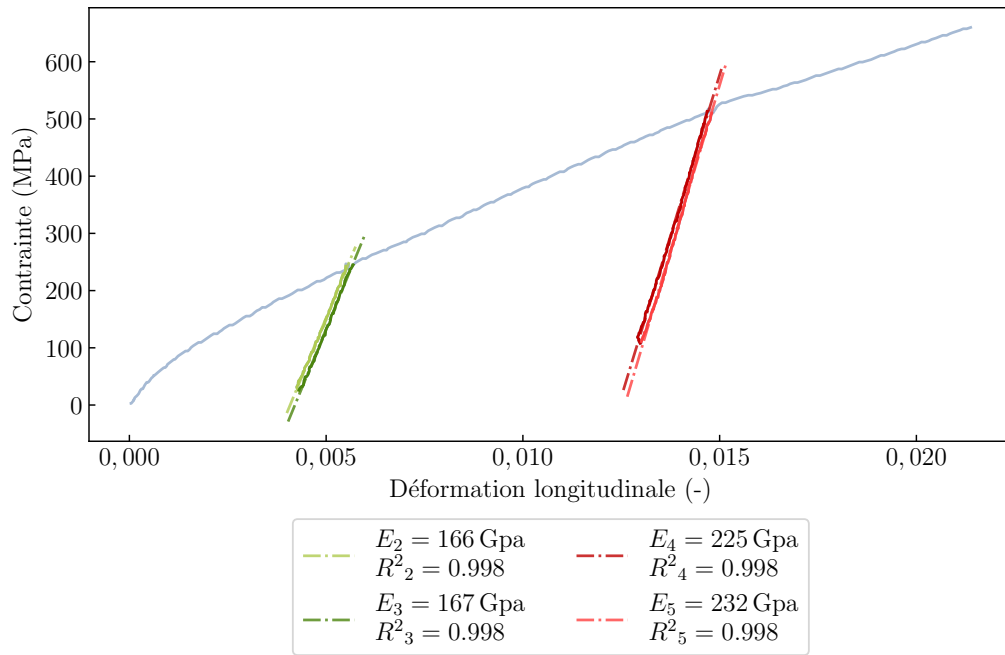


Éprouvette 7



---

### Éprouvette 8







---

---

## Annexe C

Comparaison des taux de rupture en  
fonction du rayon et du taux  
d'hydruration pour les différentes valeurs  
de contraintes à rupture

---

Annexe C. Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour les différentes valeurs de contraintes à rupture

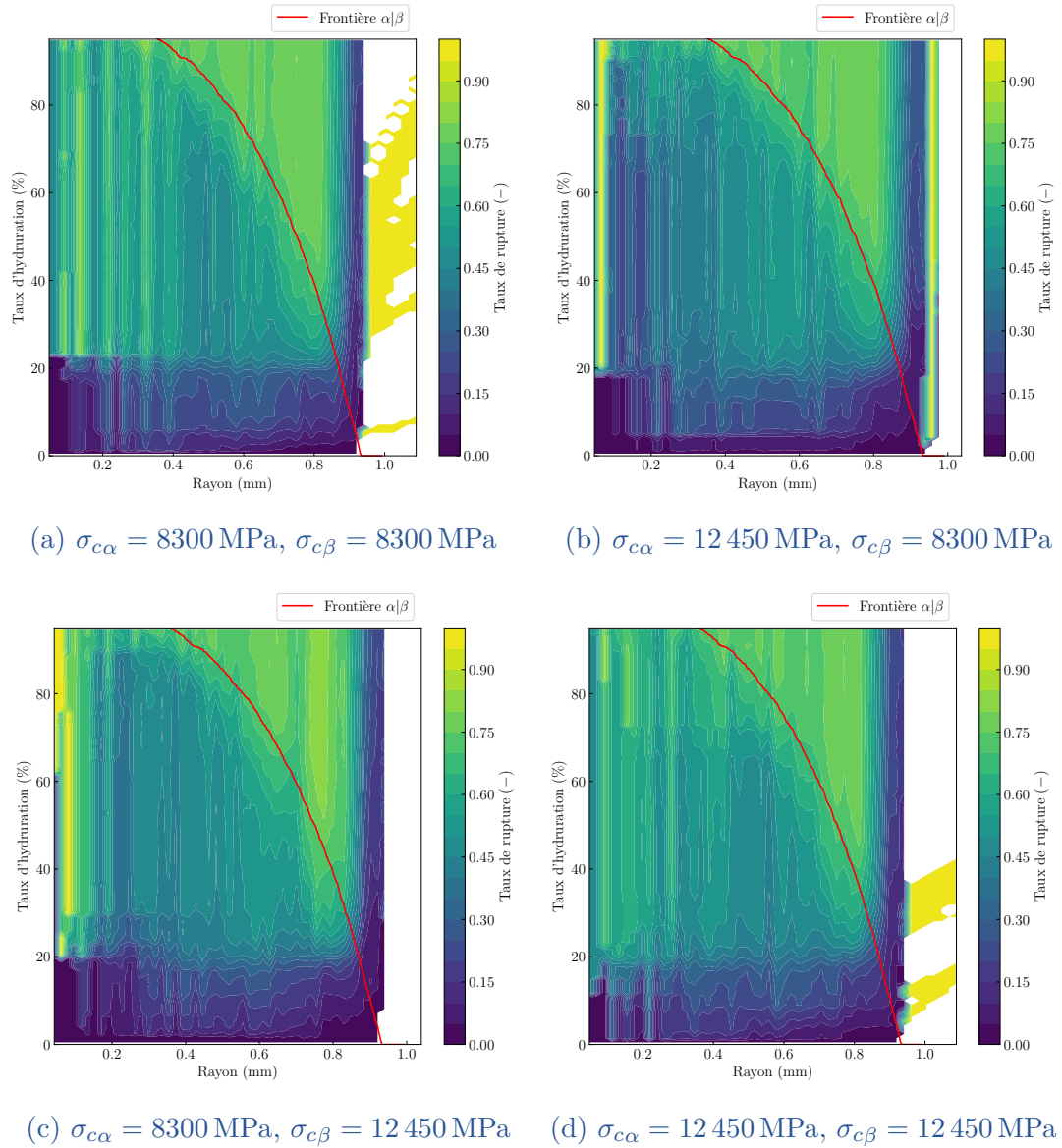
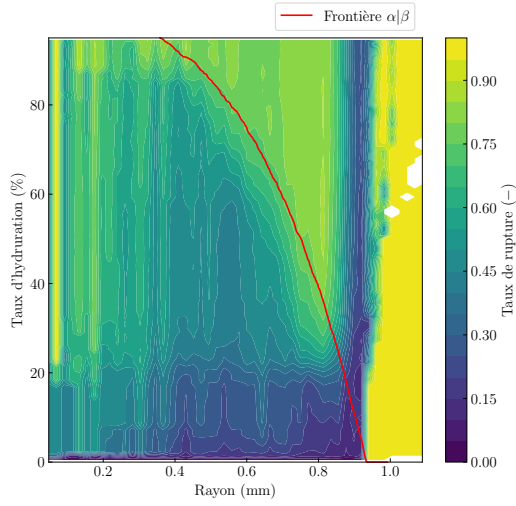
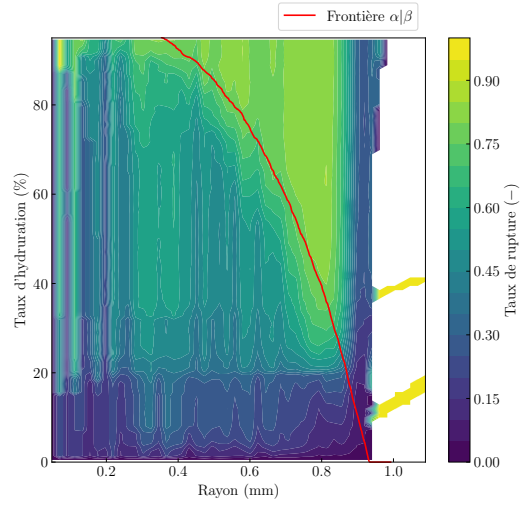


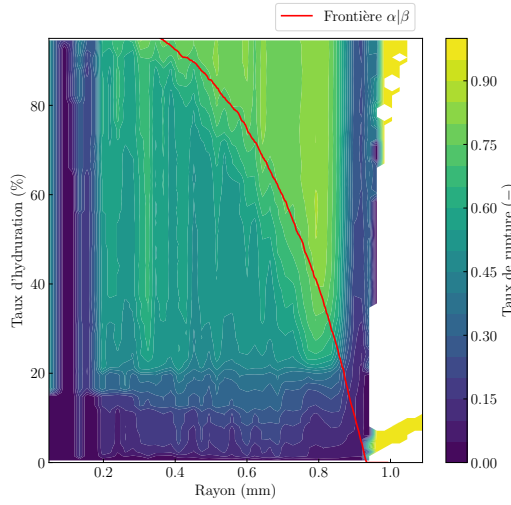
FIGURE C.1 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 200 \text{ GPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )



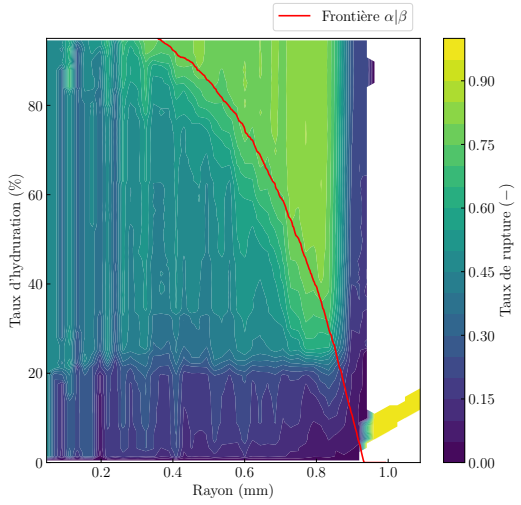
(a)  $\sigma_{c\alpha} = 8300 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa}$



(b)  $\sigma_{c\alpha} = 12450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa}$



(c)  $\sigma_{c\alpha} = 8300 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 12450 \text{ MPa}$



(d)  $\sigma_{c\alpha} = 12450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 12450 \text{ MPa}$

FIGURE C.2 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 300 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 200 \text{ GPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \%$ )

Annexe C. Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour les différentes valeurs de contraintes à rupture

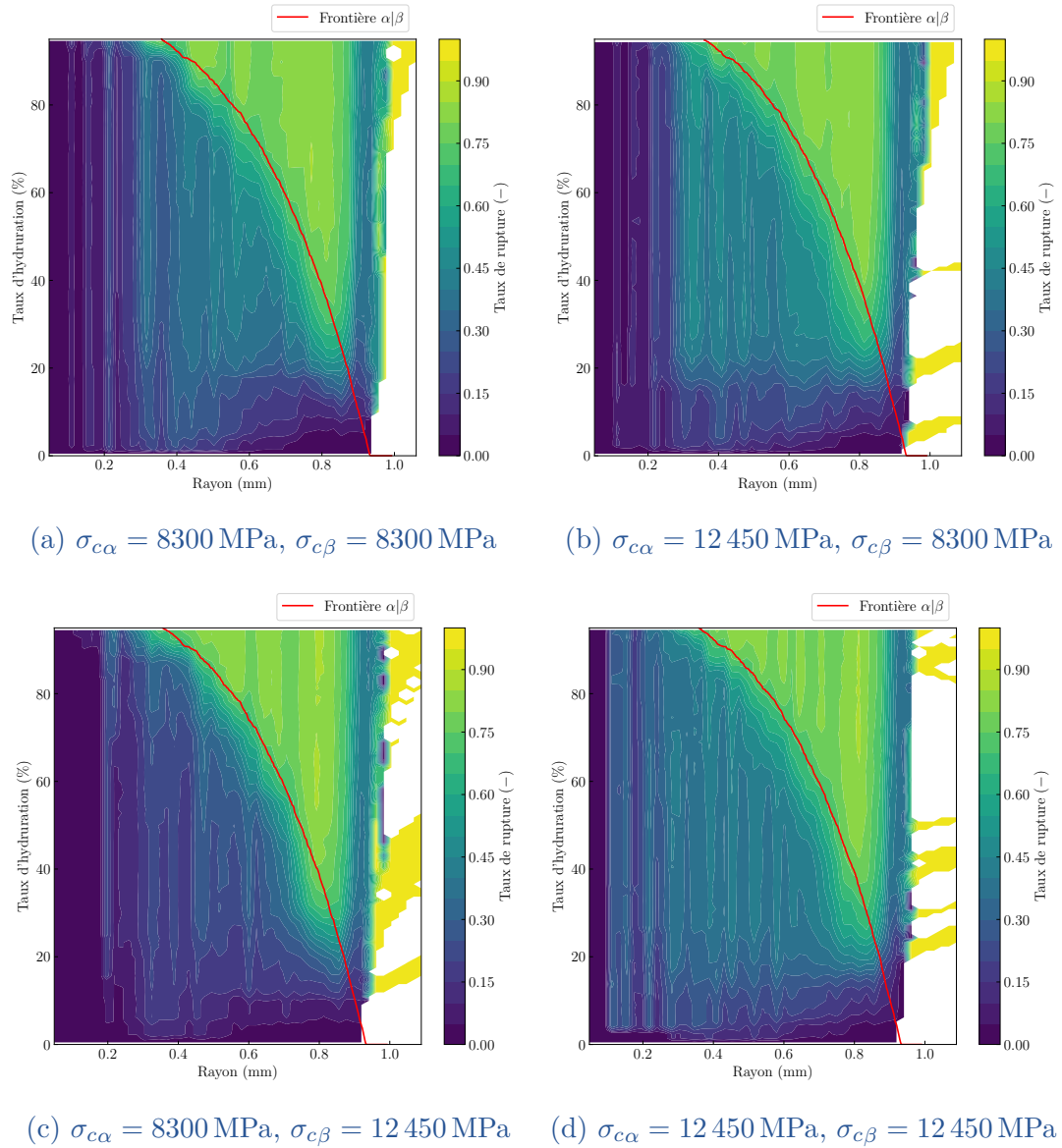
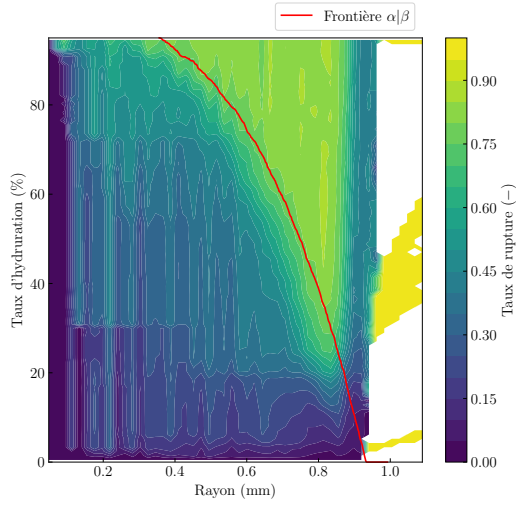
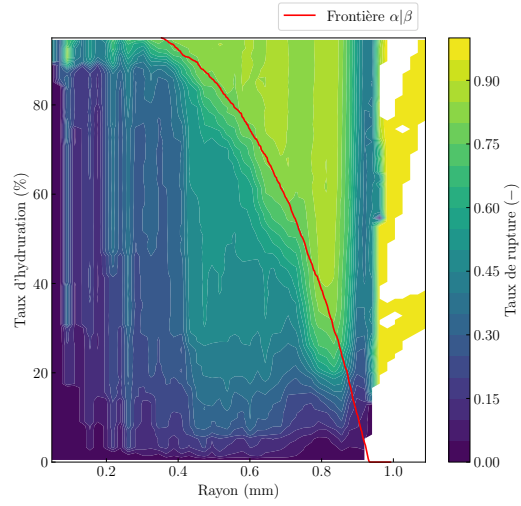


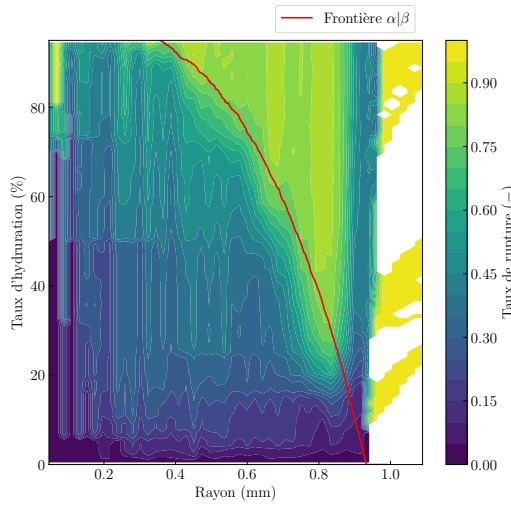
FIGURE C.3 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )



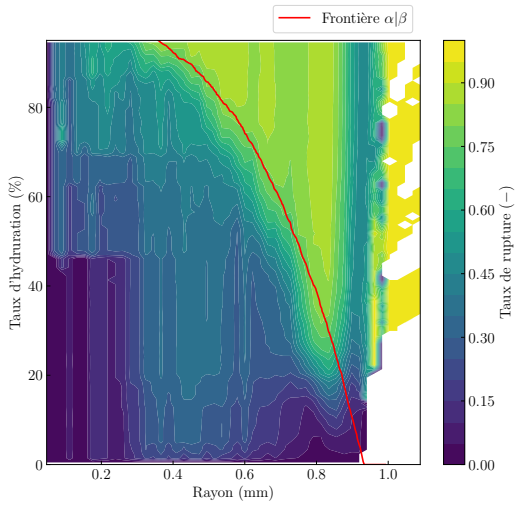
(a)  $\sigma_{c\alpha} = 8300 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa}$



(b)  $\sigma_{c\alpha} = 12450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa}$



(c)  $\sigma_{c\alpha} = 8300 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 12450 \text{ MPa}$



(d)  $\sigma_{c\alpha} = 12450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 12450 \text{ MPa}$

FIGURE C.4 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 300 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \%$ )



---

---

## Annexe D

Comparaison des taux de rupture en  
fonction du rayon et du taux  
d'hydruration pour différentes valeurs de  
modules élastiques

---

Annexe D. Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de modules élastiques

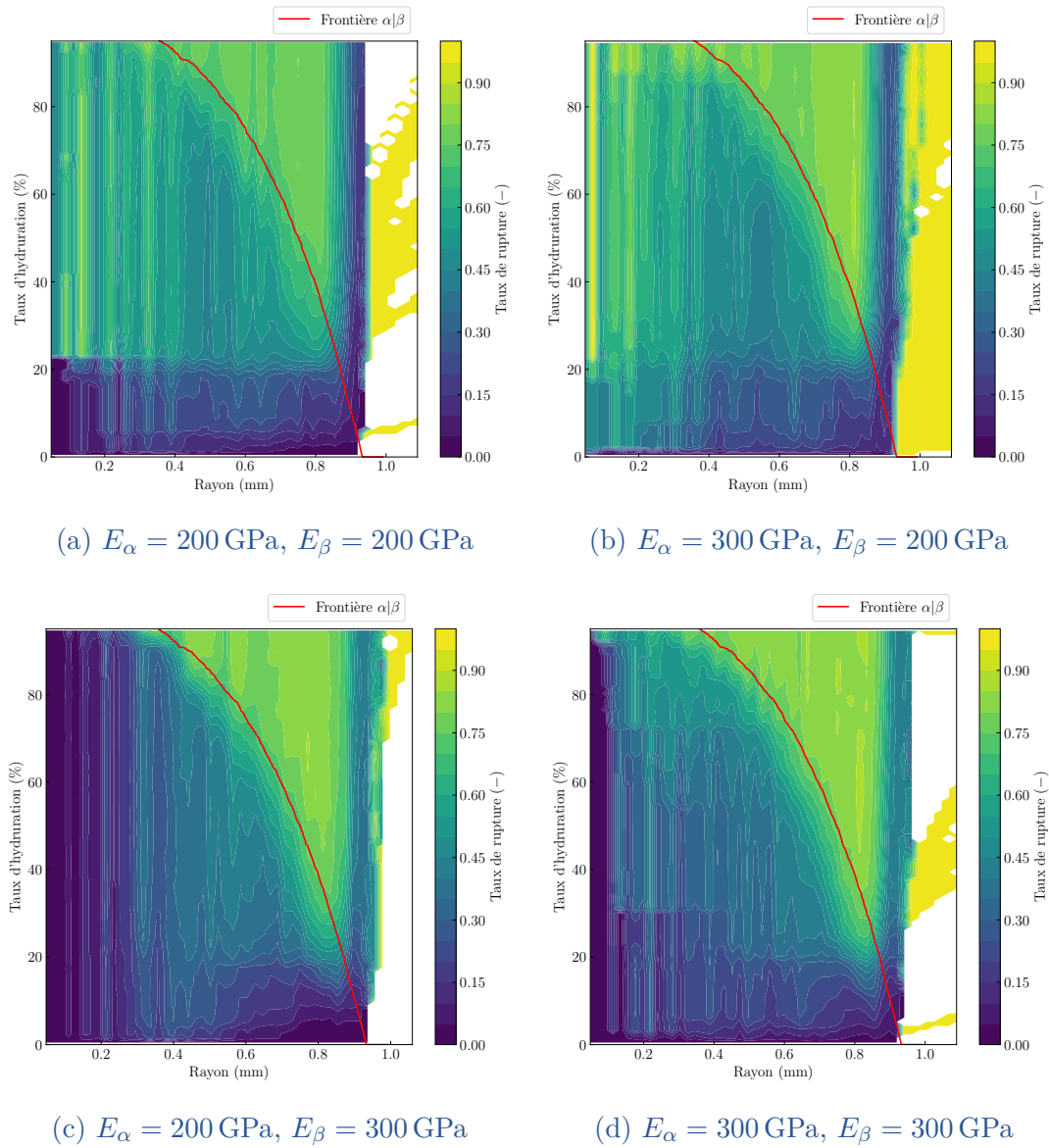
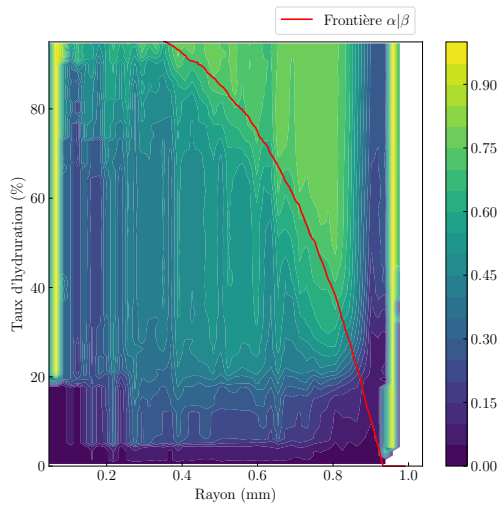
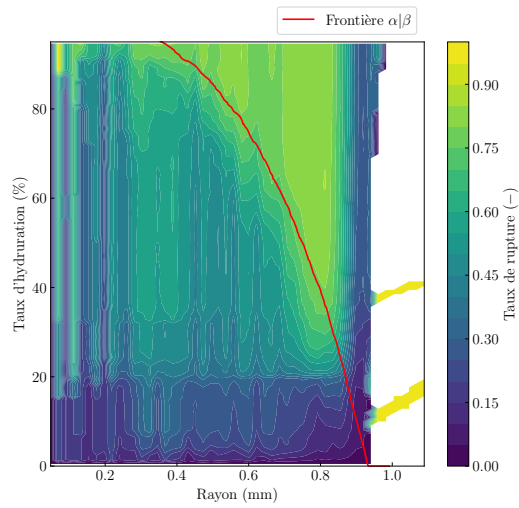


FIGURE D.1 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 8300 \text{ MPa}, \sigma_{c\beta} = 8300 \text{ MPa}, \frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )

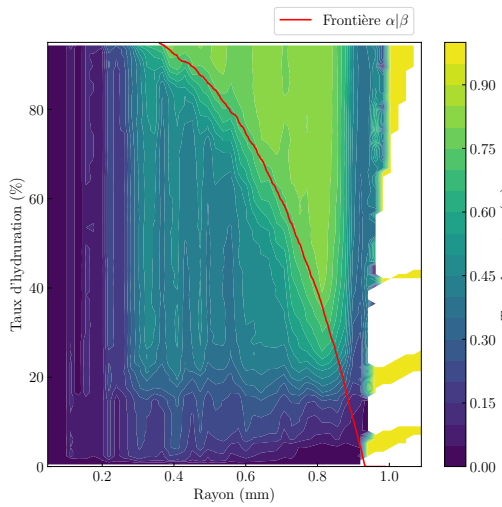




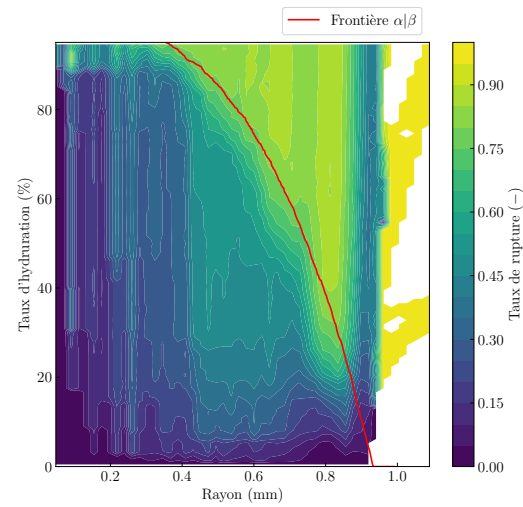
(a)  $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 200 \text{ GPa}$



(b)  $E_\alpha = 300 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 200 \text{ GPa}$



(c)  $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$



(d)  $E_\alpha = 300 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$

FIGURE D.2 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 12\,450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 8\,300 \text{ MPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )

Annexe D. Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de modules élastiques

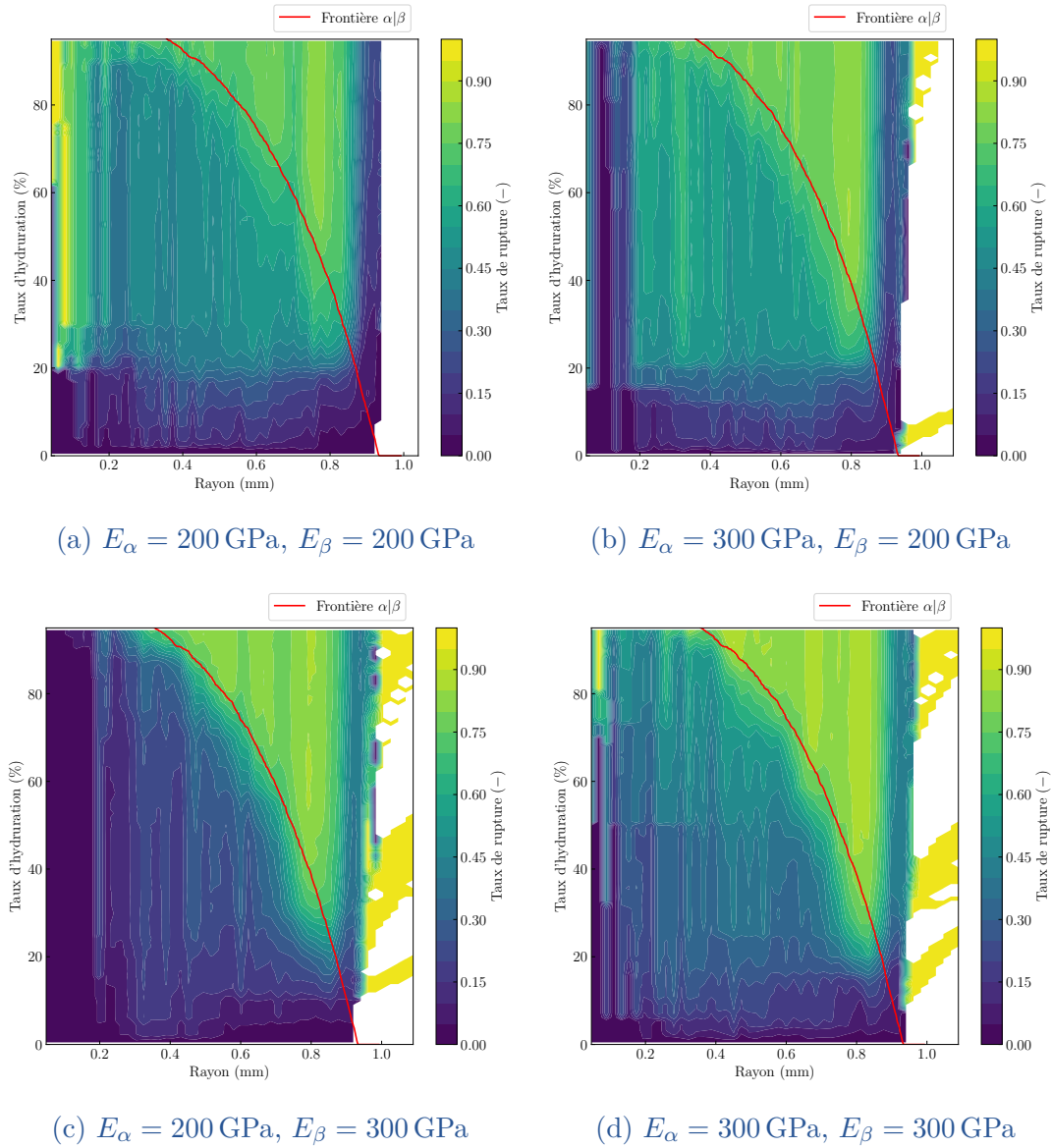
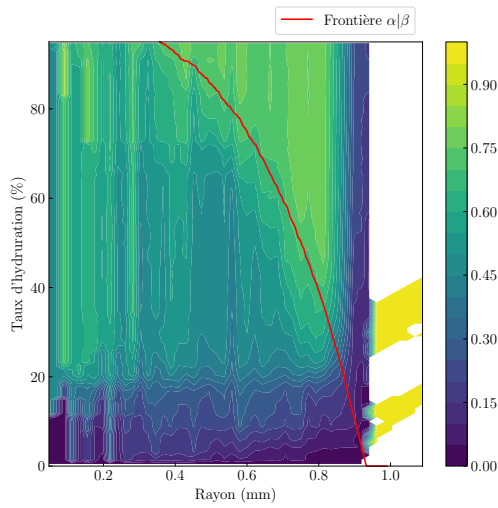
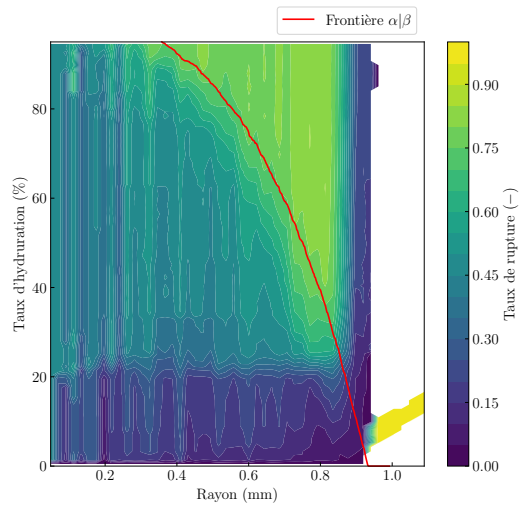


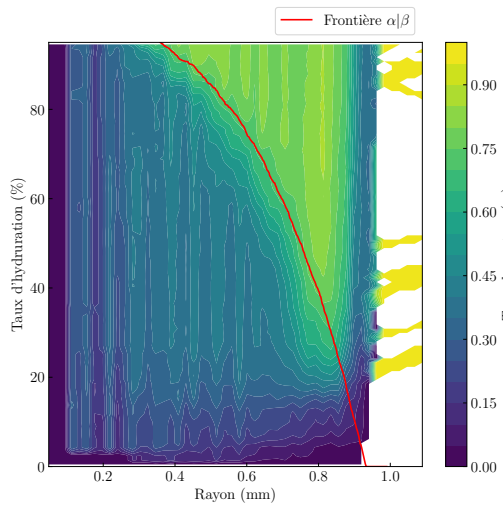
FIGURE D.3 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 8300 \text{ MPa}, \sigma_{c\beta} = 12450 \text{ MPa}, \frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )



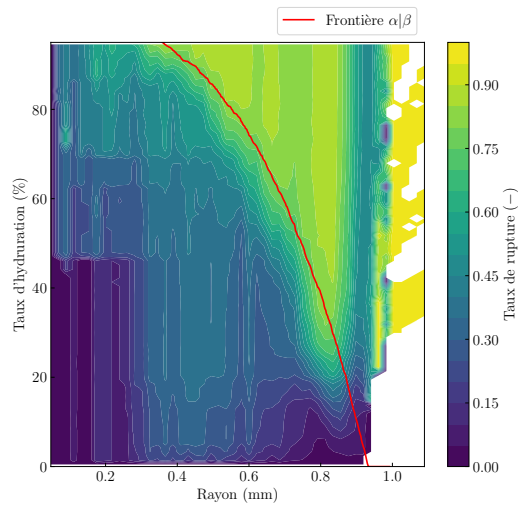
(a)  $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 200 \text{ GPa}$



(b)  $E_\alpha = 300 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 200 \text{ GPa}$



(c)  $E_\alpha = 200 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$



(d)  $E_\alpha = 300 \text{ GPa}$ ,  $E_\beta = 300 \text{ GPa}$

FIGURE D.4 – Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydratation pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 12\,450 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{c\beta} = 12\,450 \text{ MPa}$ ,  $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ )



## Bibliographie

- [Aceves10] Salvador M. ACEVES et al. « High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels ». *Int. J. Hydrog. Energy* 35.3 (fév. 2010), p. 1219-1226. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2009.11.069](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.069).
- [AFHYPAC16] AFHYPAC. « STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SOUS FORME DE GAZ COMPRIMÉ ». 2016.
- [AFHYPAC18] AFHYPAC. « LES DONNÉES DE BASE PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'HYDROGÈNE (et quelques comparaisons avec le gaz naturel) ». 2018.
- [AFHYPAC19] AFHYPAC. « L'HYDROGENE LIQUIDE ». 2019.
- [Afzal17] Mahvash AFZAL, Rohit MANE et Pratibha SHARMA. « Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage : A review ». *Int. J. Hydrog. Energy* 42.52 (déc. 2017), p. 30661-30682. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2017.10.166](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.166).
- [Afzal18] Mahvash AFZAL et Pratibha SHARMA. « Design of a large-scale metal hydride based hydrogen storage reactor : Simulation and heat transfer optimization ». *Int. J. Hydrog. Energy* 43.29 (juill. 2018), p. 13356-13372. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2018.05.084](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.084).
- [Amos04] Wade A. AMOS. *Biological water-gas shift conversion of carbon monoxide to hydrogen*. 2004. URL : <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35592.pdf>.
- [An12] Xue-Hui AN et al. « Comparison of dehydrating kinetics between pure LaNi<sub>5</sub> and its substituted systems ». *J. Alloys* 511.1 (jan. 2012), p. 154-158. DOI : [10.1016/j.jallcom.2011.09.014](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.014).
- [Antonopoulou11] G. ANTONOPOULOU et al. « Biological and fermentative production of hydrogen ». *Handbook of Biofuels Production*. Elsevier, 2011, p. 305-346. DOI : [10.1533/9780857090492.2.305](https://doi.org/10.1533/9780857090492.2.305).
- [Ao05] B. Y. AO, S. X. CHEN et G. Q. JIANG. « A study on wall stresses induced by LaNi<sub>5</sub> alloy hydrogen absorption-desorption cycles ». *J. Alloys* 390.1-2 (mars 2005), p. 122-126. DOI : [10.1016/j.jallcom.2004.05.092](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.092).

- [Aoki84] Kiyoshi AOKI, Makoto KAMACHI et Tsuyoshi MASUMOTO. « Thermodynamics of hydrogen absorption in amorphous ZrNi alloys ». *J. Non-Cryst. Solids* 61-62 (jan. 1984), p. 679-684. DOI : [10.1016/0022-3093\(84\)90624-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90624-0).
- [Askri09] F. ASKRI et al. « Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks ». *Int. J. Hydrog. Energy* 34.2 (jan. 2009), p. 897-905. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2008.11.021](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.021).
- [Barrett08] Charles S. BARRETT. *Structure Of Metals*. Horney Press, 4 nov. 2008. 584 p. ISBN : 1443731404. URL : [https://www.ebook.de/de/product/7991550/charles\\_s\\_barrett\\_structure\\_of\\_metals.html](https://www.ebook.de/de/product/7991550/charles_s_barrett_structure_of_metals.html).
- [Bebon21] Ludovic BEBON et al. « Modeling progressive absorption of a hydride material particle submitted to hydrogen ». *Int. J. Hydrog. Energy* 46.18 (mars 2021), p. 10830-10837. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2020.12.160](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.160).
- [Belkbir80] L. BELKBIR et al. « Evolution of the kinetic properties in a family of substituted LaNi<sub>5</sub> hydrides during activating formation-decomposition cycling ». *J. Less. Com. Met.* 73.1 (sept. 1980), p. 69-77. DOI : [10.1016/0022-5088\(80\)90344-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90344-6).
- [Bénard07] Pierre BÉNARD et Richard CHAHINE. « Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials ». *Scr. Mater.* 56.10 (mai 2007), p. 803-808. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2007.01.008](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.008).
- [Benyelloul14] K. BENYELLOUL et al. « The effect of hydrogen on the mechanical properties of FeTi for hydrogen storage applications ». *Int. J. Hydrog. Energy* 39.24 (août 2014), p. 12667-12675. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2014.05.190](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.190).
- [Berube08] Vincent BERUBE, Gang CHEN et M. S. DRESSELHAUS. « Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides ». *Int. J. Hydrog. Energy* 33.15 (août 2008), p. 4122-4131. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2008.05.083](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.083).
- [Besnard06] G. BESNARD, F. HILD et S. ROUX. « “Finite-Element” Displacement Fields Analysis from Digital Images : Application to Portevin–Le Châtelier Bands ». *Exp. Mech.* 46.6 (déc. 2006), p. 789-803. DOI : [10.1007/s11340-006-9824-8](https://doi.org/10.1007/s11340-006-9824-8).
- [Boser76] O. BOSER. « Hydrogen sorption in LaNi<sub>5</sub> ». *J. Less. Com. Met.* 46.1 (avr. 1976), p. 91-99. DOI : [10.1016/0022-5088\(76\)90182-x](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90182-x).

- [Boukhari15] Ali BOUKHARI et Rachid BESSAÏH. « Numerical heat and mass transfer investigation of hydrogen absorption in an annulus-disc reactor ». *Int. J. Hydrog. Energy* 40.39 (oct. 2015), p. 13708-13717. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2015.05.123](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.123).
- [Briki19] Chaker BRIKI et al. « Measurements of expansion of LaNi<sub>5</sub> compacted powder during hydrogen absorption/desorption cycles and their influences on the reactor wall ». *Int. J. Hydrog. Energy* 44.26 (mai 2019), p. 13647-13654. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2019.04.010](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.010).
- [Buschow72] K. H. BUSCHOW et H. H. Van MAL. « Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system ». *J. Less. Com. Met.* 29.2 (oct. 1972), p. 203-210. DOI : [10.1016/0022-5088\(72\)90191-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90191-9).
- [Carmo13] Marcelo CARMO et al. « A comprehensive review on PEM water electrolysis ». *Int. J. Hydrog. Energy* 38.12 (avr. 2013), p. 4901-4934. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2013.01.151](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151).
- [Challet05] S. CHALLET et al. « Crystallographic and thermodynamic study of La<sub>0.55</sub>Y<sub>0.45</sub>Ni<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>, a candidate system for hydrogen buffer tanks ». *J. Alloys* 404-406 (déc. 2005), p. 85-88. DOI : [10.1016/j.jallcom.2005.01.127](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.127).
- [Challet07] S. CHALLET, M. LATROCHE et F. HEURTAUX. « Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC (Ti<sub>0.355</sub>V<sub>0.645</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> alloys with M=Mn, Fe, Co, Ni (x=7, 14 and 21) ». *J. Alloys* 439.1-2 (juill. 2007), p. 294-301. DOI : [10.1016/j.jallcom.2006.08.070](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.070).
- [Chapelle06] D. CHAPELLE et D. PERREUX. « Optimal design of a Type 3 hydrogen vessel : Part I—Analytic modelling of the cylindrical section ». *Int. J. Hydrog. Energy* 31.5 (2006), p. 627-638. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2005.06.012](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905002041>.
- [Charlas12] Benoit CHARLAS et al. « Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles ». *Int. J. Hydrog. Energy* 37.21 (nov. 2012), p. 16031-16041. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2012.07.091](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.091).
- [Charlas13a] Benoit CHARLAS. « Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène ». Thèse de doctorat dirigée par Doremus, Pier-

- reImbault, Didier et Gillia, Olivier Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie Grenoble 2013. Thèse de doct. 2013. URL : <http://www.theses.fr/2013GRENI101>.
- [Charlas13b] Benoit CHARLAS et al. « Investigation of hydride powder bed swelling and shrinking during hydrogen absorption/desorption cycles under different compressive stresses ». *J. Alloys* 580 (déc. 2013), S149-S152. DOI : [10.1016/j.jallcom.2013.01.192](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.192).
- [Connaissance de15] CONNAISSANCE DES ENERGIES. *Hydrogène énergie*. 2015. URL : <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>.
- [Crank75] J. CRANK. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1975. URL : <https://books.google.fr/books?id=7QjwAAAAMAAJ>.
- [Cundall79] P. A. CUNDALL et O. D. L. STRACK. « A discrete numerical model for granular assemblies ». *Geotechnique* 29.1 (1979), p. 47-65. DOI : [10.1680/geot.1979.29.1.47](https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47). eprint : <https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>.
- [Delenne02] Jean-Yves DELENNE. « Milieux granulaires à comportement solide. Modélisation, analyse expérimentale de la cohésion, validation et applications ». Thèse de doct. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2002.
- [Duriez16] J. DURIEZ, L. SCHOLTÈS et F.-V. DONZÉ. « Micromechanics of wing crack propagation for different flaw properties ». *Eng. Fract. Mech.* 153 (2016), p. 378-398. ISSN : 0013-7944. DOI : [10.1016/j.engfracmech.2015.12.034](https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2015.12.034). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794415007225>.
- [Ester96] Martin ESTER et al. « A Density-Based Algorithm for Discovering Clusters in Large Spatial Databases with Noise ». *Proceedings of the Second International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*. KDD'96. Portland, Oregon : AAAI Press, 1996, p. 226-231.
- [Flanagan82] Ted B. FLANAGAN et J. D. CLEWLEY. « Hysteresis in metal hydrides ». *J. Less. Com. Met.* 83.1 (jan. 1982), p. 127-141. DOI : [10.1016/0022-5088\(82\)90176-x](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90176-x).
- [Gallandat17] Noris GALLANDAT, Krzysztof ROMANOWICZ et Andreas ZÜTTEL. « An Analytical Model for the Electrolyser Performance Derived from Materials Parameters ». *Journal of Power and Energy Engineering* 05 (jan. 2017), p. 34-49. DOI : [10.4236/jpee.2017.51003](https://doi.org/10.4236/jpee.2017.51003).



- [Galvis Escobar17] A. R. GALVIS ESCOBAR et al. « Stress effect on the swelling/shrinking behavior of an AB<sub>2</sub> alloy during hydrogenation cycles ». *Int. J. Hydrog. Energy* 42.35 (août 2017), p. 22422-22431. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2017.03.145](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.145).
- [Gamo85] T. GAMO et al. « Formation and properties of titanium-manganese alloy hydrides ». *Int. J. Hydrog. Energy* 10.1 (1985), p. 39-47. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/0360-3199\(85\)90134-X](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90134-X). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036031998590134X>.
- [Garrier11] S. GARRIER et al. « MgH<sub>2</sub> intermediate scale tank tests under various experimental conditions ». *Int. J. Hydrog. Energy* 36.16 (août 2011), p. 9719-9726. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2011.05.017](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.017).
- [Gondek11] Ł. GONDEK et al. « Imaging of an operating LaNi<sub>4.8</sub>Al<sub>0.2</sub>-based hydrogen storage container ». *Int. J. Hydrog. Energy* 36.16 (août 2011), p. 9751-9757. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2011.05.089](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.089).
- [Gonzales-Barron06] Ursula GONZALES-BARRON et Francis BUTLER. « A comparison of seven thresholding techniques with the k-means clustering algorithm for measurement of bread-crumbs features by digital image analysis ». *J Food Eng* 74.2 (mai 2006), p. 268-278. DOI : [10.1016/j.jfoodeng.2005.03.007](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.007).
- [Goodell78] P. D. GOODELL, G. D. SANDROCK et Huston E. L. 1978.
- [Goodell80] P. D. GOODELL, G. D. SANDROCK et E. L. HUSTON. « Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides ». *J. Less. Com. Met.* 73.1 (sept. 1980), p. 135-142. DOI : [10.1016/0022-5088\(80\)90352-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90352-5).
- [Goodell83] P. D. GOODELL et P. S. RUDMAN. « Hydriding and dehydriding rates of the LaNi<sub>5</sub>-H system ». *J. Less. Com. Met.* 89.1 (jan. 1983), p. 117-125. DOI : [10.1016/0022-5088\(83\)90255-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90255-2).
- [Hamza21] Ahmed HAMZA et al. « CO<sub>2</sub> enhanced gas recovery and sequestration in depleted gas reservoirs : A review ». *J Petrol Sci Eng* 196 (jan. 2021), p. 107685. DOI : [10.1016/j.petrol.2020.107685](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107685).
- [Helmolt07] Rittmar von HELMOLT et Ulrich EBERLE. « Fuel cell vehicles : Status 2007 ». *J Power Sources* 165.2 (mars 2007), p. 833-843. DOI : [10.1016/j.jpowsour.2006.12.073](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.073).

- [Holladay09] J. D. HOLLADAY et al. « An overview of hydrogen production technologies ». *Catal. Today* 139.4 (jan. 2009), p. 244-260. DOI : [10.1016/j.cattod.2008.08.039](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039).
- [Hosn16] Rodaina Aboul HOSN et al. « Discrete numerical modeling of loose soil with spherical particles and interparticle rolling friction ». *Granular Matter* 19.1 (nov. 2016). DOI : [10.1007/s10035-016-0687-0](https://doi.org/10.1007/s10035-016-0687-0).
- [IEA20a] IEA. *Total energy supply by source*. Sous la dir. d'International Energy AGENCY. 2020. URL : [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=Total%20final%20consumption%20\(TFC\)%20by%20sector](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=Total%20final%20consumption%20(TFC)%20by%20sector) (visité le 29/09/2020).
- [IEA20b] IEA. *Total final consumption by sector*. Sous la dir. d'International Energy AGENCY. 2020. URL : [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=Total%20final%20consumption%20\(TFC\)%20by%20sector](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=Total%20final%20consumption%20(TFC)%20by%20sector) (visité le 29/09/2020).
- [Kamegawa03] A. KAMEGAWA et al. « Protium absorption-desorption properties of Ti-Cr-Mo bcc solid solution alloys ». *J. Alloys* 356-357 (2003). Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002), p. 447-451. ISSN : 0925-8388. DOI : [10.1016/S0925-8388\(02\)01239-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01239-2). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838802012392>.
- [Kitada77] M. KITADA. « Absorption-Desorption Characteristics of H for LaNi<sub>5</sub>, CeCo<sub>5</sub> and SmCo<sub>5</sub> ». *J. Jpn. Inst. Met.* 41.4 (1977), p. 412-420.
- [Kumar12] Asheesh KUMAR et al. « Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti<sub>2</sub>CrV alloy ». *Int. J. Hydrog. Energy* 37.4 (2012). International Conference on Renewable Energy (ICRE 2011), p. 3677-3682. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2011.04.135](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.135). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911010020>.
- [Lamb19] Krystina E. LAMB, Michael D. DOLAN et Danielle F. KENNEDY. « Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification ». *Int. J. Hydrog. Energy* 44.7 (fév. 2019), p. 3580-3593. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2018.12.024](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.024).

- 
- [Laurencelle07] F. LAURENCELLE et J. GOYETTE. « Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam ». *Int. J. Hydrog. Energy* 32.14 (sept. 2007), p. 2957-2964. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2006.12.007](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.007).
- [Lefebvre-Joud10] Florence LEFEBVRE-JOUD et al. « Matériaux de la filière hydrogène Stockage et transport ». *Techniques de l'ingénieur Matériaux à propriétés thermiques et matériaux pour l'énergie* base documentaire : TIB536DUO.ref. article : n1206 (2010). fre. eprint : [basedocumentaire:TIB536DUO..](https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-a-proprietes-thermiques-et-materiaux-pour-l-energie-42536210/materiaux-de-la-filiere-hydrogene-n1206/) URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-a-proprietes-thermiques-et-materiaux-pour-l-energie-42536210/materiaux-de-la-filiere-hydrogene-n1206/>.
- [Lin07] H. C. LIN et al. « Cyclic hydrogen absorption–desorption characteristics of TiCrV and Ti0.8Cr1.2V alloys ». *Int. J. Hydrog. Energy* 32.18 (2007), p. 4966-4972. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2007.07.057](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.057). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907004338>.
- [Mangi80] L. MANGI, Q. ZHENZHONG et W. PINGSEN. *Acta Metall. Sin.* (1980).
- [Martin96] M. MARTIN et al. « Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys ». *J. Alloys* 238.1 (1<sup>er</sup> mai 1996), p. 193-201. ISSN : 0925-8388. DOI : [10.1016/0925-8388\(96\)02217-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02217-7). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925838896022177> (visité le 08/12/2017).
- [Matsushita13] Masahiro MATSUSHITA, Masanori MONDE et Yuichi MITSUTAKE. « Experimental formula for estimating porosity in a metal hydride packed bed ». *Int. J. Hydrog. Energy* 38.17 (juin 2013), p. 7056-7064. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2013.04.005](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.005).
- [Matsushita19] Masahiro MATSUSHITA et al. « Experimental study of porosity and effective thermal conductivity in packed bed of nano-structured FeTi for usage in hydrogen storage tanks ». *Int. J. Hydrog. Energy* 44.41 (août 2019), p. 23239-23248. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2019.07.037](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.037).
- [Maynadier11] A. MAYNADIER et al. « One-shot Measurement of Thermal and Kinematic Fields : InfraRed Image Correlation (IRIC) ». *Exp. Mech.* 52.3 (mars 2011), p. 241-255. DOI : [10.1007/s11340-011-9483-2](https://doi.org/10.1007/s11340-011-9483-2).
-

- [Maynadier12] Anne MAYNADIER. « Thermomechanical coupling in shape memory alloys : thermal and kinematic full field measurements and multi-scale modeling ». Theses. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, nov. 2012. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01044998/document>.
- [McKay79] M. D. MCKAY, R. J. BECKMAN et W. J. CONOVER. « A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code ». *Technometrics* 21.2 (1979), p. 239-245. ISSN : 0040-1706. URL : <http://www.jstor.org/stable/1268522>.
- [Melnichuk17] Maximiliano MELNICHUK, Diego J. CUSCUETA et Nicolas SILIN. « LaNi 5 hydride powder flowability as a function of activation and hydrogen content ». *Int. J. Hydrog. Energy* 42.24 (juin 2017), p. 15799-15807. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2017.02.164](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.164).
- [Melnichuk18] Maximiliano MELNICHUK, Diego J. CUSCUETA et Nicolas SILIN. « Effect of glidants on LaNi5 powder flowability ». *Int. J. Hydrog. Energy* 43.12 (mars 2018), p. 6219-6228. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2018.01.207](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.207).
- [Milanese19] C. MILANESE et al. « Complex hydrides for energy storage ». *Int. J. Hydrog. Energy* 44.15 (mars 2019), p. 7860-7874. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2018.11.208](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.208).
- [Molino16] Antonio MOLINO, Simeone CHIANESE et Dino MUSMARRA. « Biomass gasification technology : The state of the art overview ». *Journal of Energy Chemistry* 25.1 (jan. 2016), p. 10-25. DOI : [10.1016/j.jechem.2015.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005).
- [Moradi19] Ramin MORADI et Katrina M. GROTH. « Hydrogen storage and delivery : Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis ». *Int. J. Hydrog. Energy* 44.23 (mai 2019), p. 12254-12269. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2019.03.041](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041).
- [Murray81a] Joanne L. MURRAY. « The Fe-Ti (Iron-Titanium) system ». *Bull. Alloy Phase Diagr.* 2.3 (déc. 1981), p. 320-334. DOI : [10.1007/bf02868286](https://doi.org/10.1007/bf02868286).
- [Murray81b] Joanne L. MURRAY. « The Mn-Ti (Manganese-Titanium) system ». *Bull. Alloy Phase Diagr.* 2.3 (déc. 1981), p. 334-343. DOI : [10.1007/bf02868287](https://doi.org/10.1007/bf02868287).
- [Muthukumar09] P. MUTHUKUMAR et al. « Studies on hydriding kinetics of some La-based metal hydride alloys ». *Int. J. Hydrog. Energy* 34.17 (sept. 2009), p. 7253-7262. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2009.06.075](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.075).

- [Nasako98] K. NASAKO et al. « Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy ». *J. Alloys* 264.1-2 (1998), p. 271-276.
- [Nelder65] John NELDER et Roger MEAD. « A simplex method for function minimization ». *Comput. J.* 7.4 (1965), p. 308-313.
- [Okumura12] Masahiko OKUMURA et al. « Pulverization mechanism of hydrogen storage alloys on microscale packing structure ». *Int. J. Hydrog. Energy* 37.14 (2012), p. 10715-10723. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2012.04.061](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.061). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912009159>.
- [Oliver04] Warren C. OLIVER et Georges M. PHARR. « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology ». *J. Mater. Res.* 19.1 (2004), p. 3-20. DOI : [10.1557/jmr.2004.19.1.3](https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3).
- [Otsu79] N. OTSU. « A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms ». 9.1 (1979), p. 62-66. DOI : [10.1109/TSMC.1979.4310076](https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076).
- [Pandey07] S. PANDEY, A. SRIVASTAVA et O. SRIVASTAVA. « Improvement in hydrogen storage capacity in LaNi<sub>5</sub>LaNi<sub>5</sub> through substitution of Ni by Fe ». *Int. J. Hydrog. Energy* 32.13 (sept. 2007), p. 2461-2465. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2006.12.003](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.003).
- [Panella05] Barbara PANELLA, Michael HIRSCHER et Siegmund ROTH. « Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures ». *Carbon* 43.10 (août 2005), p. 2209-2214. DOI : [10.1016/j.carbon.2005.03.037](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.037).
- [Pang16] Yuepeng PANG et Qian LI. « A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials ». *Int. J. Hydrog. Energy* 41.40 (oct. 2016), p. 18072-18087. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2016.08.018](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.018).
- [Poirier05] E. POIRIER et al. « Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements within sitution conditioning on small sorbent samples ». *Rev. Sci. Instrum.* 76.5 (mai 2005), p. 055101. DOI : [10.1063/1.1891647](https://doi.org/10.1063/1.1891647).
- [Pourcelly13] Gérald POURCELLEY. *Stockage de l'hydrogène, Piles à combustible*. 27 fév. 2013.

- [Qin08a] F. QIN et al. « Pulverization, expansion of La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Ni<sub>4.8</sub>Mn<sub>0.2</sub> during hydrogen absorption–desorption cycles and their influences in thin-wall reactors ». *Int. J. Hydrog. Energy* 33.2 (jan. 2008), p. 709-717. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2007.10.029](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.029).
- [Qin08b] Feng QIN, Jiangping CHEN et Zhijiu CHEN. « The hydriding–dehydriding characteristics of La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>Ni<sub>4.8</sub>Mn<sub>0.2</sub> and their influences in the surface strain on small-scale, thin-wall and vertical containers ». *Mater. Des.* 29.10 (déc. 2008), p. 1926-1933. DOI : [10.1016/j.matdes.2008.04.024](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.04.024).
- [Rathnaweera20] T. D. RATHNAWEERA et P. G. RANJITH. « Nano-modified CO<sub>2</sub> for enhanced deep saline CO<sub>2</sub> sequestration : A review and perspective study ». *Earth Sci. Rev.* 200 (jan. 2020), p. 103035. DOI : [10.1016/j.earscirev.2019.103035](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103035).
- [Reilly74] J. J. REILLY et R. H. WISWALL. « Formation and properties of iron titanium hydride ». *Inorg. Chem.* 13.1 (jan. 1974), p. 218-222. DOI : [10.1021/ic50131a042](https://doi.org/10.1021/ic50131a042).
- [Ren17] Jianwei REN et al. « Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions : A critical review ». *Int. J. Hydrog. Energy* 42.1 (jan. 2017), p. 289-311. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2016.11.195](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195).
- [Rethore18] Julien RETHORE. *UFreckles*. Version v 2.0. Oct. 2018. DOI : [10.5281/zenodo.1433776](https://doi.org/10.5281/zenodo.1433776). URL : <https://doi.org/10.5281/zenodo.1433776>.
- [Ridler78] T. W. RIDLER et S. CALVARD. « Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method ». 8.8 (1978), p. 630-632. DOI : [10.1109/TSMC.1978.4310039](https://doi.org/10.1109/TSMC.1978.4310039).
- [Rodriguez Sanch03] Ana RODRIGUEZ SÁNCHEZ, Hans-Peter KLEIN et Manfred GROLL. « Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds ». *Int. J. Hydrog. Energy* 28.5 (2003), p. 515-527. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/S0360-3199\(02\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00057-5). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319902000575>.
- [Rosen08] Marc A. ROSEN. « Exergy analysis of hydrogen production by thermochemical water decomposition using the Ispra Mark-10 Cycle ». *Int. J. Hydrog. Energy* 33.23 (2008), p. 6921-6933. ISSN : 0360-3199. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.057>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908011294>.

- 
- [Salque17] Bruno SALQUE. « Caractérisation mécanique de la respiration des hydrures pour une conception optimisée des réservoirs de stockage de l'hydrogène par voie solide ». Theses. Université Grenoble Alpes, juin 2017. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01688042>.
- [Sandrock99] Gary SANDROCK. « A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view ». *J. Alloys* 293 (1999), p. 877-888.
- [Sassine18] Nahia SASSINE et al. « Thermal stress numerical study in granular packed bed storage tank ». *Granular Matter* 20.3 (juin 2018). DOI : [10.1007/s10035-018-0817-y](https://doi.org/10.1007/s10035-018-0817-y).
- [Scholtès12] Luc SCHOLTÈS et Frédéric-Victor DONZÉ. « Modelling progressive failure in fractured rock masses using a 3D discrete element method ». *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 52 (2012), p. 18-30. ISSN : 1365-1609. DOI : [10.1016/j.ijrmms.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2012.02.009). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1365160912000391>.
- [Sievi19] Gabriel SIEVI et al. « Towards an efficient liquid organic hydrogen carrier fuel cell concept ». *Energy Environ Sci* 12.7 (2019), p. 2305-2314. DOI : [10.1039/c9ee01324e](https://doi.org/10.1039/c9ee01324e).
- [Smilauer15] Vaclav SMILAUER et Bruno CHAREYRE. « DEM Formulation ». Zenodo, 2015. DOI : [10.5281/ZENODO.34044](https://doi.org/10.5281/ZENODO.34044).
- [Suda80] S. SUDA, N. KOBAYASHI et K. YOSHIDA. « Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures ». *J. Less. Com. Met.* 73.1 (sept. 1980), p. 119-126. DOI : [10.1016/0022-5088\(80\)90350-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90350-1).
- [Tanaka81] T. TANAKA, M. MIYAMOTO AND et K. YAMAMICHI. *15th Fall Meet.* 1981.
- [The ImageMagick21] THE IMAGEMAGICK DEVELOPMENT TEAM. *ImageMagick*. Version 7.0.10. 4 jan. 2021. URL : <https://imagemagick.org>.
- [Ulm07] Franz-Josef ULM et al. « Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites : concrete, bone, and shale ». *J. Am. Ceram. Soc.* 90.9 (2007), p. 2677-2692.
- [Veeravalli19] Sathyanarayanan Sevilimedu VEERAVALLI et al. « Biohydrogen Production From Renewable Resources ». *Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts*. Elsevier, 2019, p. 289-312. DOI : [10.1016/b978-0-12-817941-3.00015-2](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817941-3.00015-2).
-



- [Wang09] Yun WANG et al. « Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds ». *J Power Sources* 194.2 (déc. 2009), p. 997-1006. ISSN : 0378-7753. DOI : [10.1016/j.jpowsour.2009.06.060](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.060). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309010787> (visité le 15/02/2018).
- [Wong-Foy06] Antek G. WONG-FOY, Adam J. MATZGER et Omar M. YAGHI. « Exceptional H<sub>2</sub>Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks ». *J. Am. Chem. Soc.* 128.11 (mars 2006), p. 3494-3495. DOI : [10.1021/ja058213h](https://doi.org/10.1021/ja058213h).
- [Xia13] Yongde XIA, Zhuxian YANG et Yanqiu ZHU. « Porous carbon-based materials for hydrogen storage : advancement and challenges ». *J. Mater. Chem.A* 1.33 (2013), p. 9365. DOI : [10.1039/c3ta10583k](https://doi.org/10.1039/c3ta10583k).
- [Yaroshevsky06] A. A. YAROSHEVSKY. « Abundances of chemical elements in the Earth's crust ». *Geochem. Int.* 44.1 (jan. 2006), p. 48-55. DOI : [10.1134/s001670290601006x](https://doi.org/10.1134/s001670290601006x).
- [Zeaiter18] Ali ZEAITER et al. « Milling effect on the microstructural and hydrogenation properties of TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub> alloy ». *Powder Technol* 339 (2018), p. 903-910. ISSN : 0032-5910. DOI : [10.1016/j.powtec.2018.08.085](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.085). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101830723X>.
- [Zeaiter19] Ali ZEAITER et al. « Outstanding shortening of the activation process stage for a TiFe-based hydrogen storage alloy ». *Mater. Res. Bull.* 112 (avr. 2019), p. 132-141. DOI : [10.1016/j.materresbull.2018.12.015](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.015).
- [Zgonnik20] Viacheslav ZGONNIK. « The occurrence and geoscience of natural hydrogen : A comprehensive review ». *Earth Sci. Rev.* 203 (2020), p. 103140. ISSN : 0012-8252. DOI : [10.1016/j.earscirev.2020.103140](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825219304787>.
- [Zhang19] Lingran ZHANG et al. « Modeling Porosity Evolution Throughout Reaction-Induced Fracturing in Rocks With Implications for Serpentinization ». *J. Geophys. Res. Solid Earth* 124.6 (2019), p. 5708-5733. DOI : [10.1029/2018JB016872](https://doi.org/10.1029/2018JB016872). eprint : <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2018JB016872>.



- [Zhang91] De Yuan ZHANG, Jinke TANG et K. A. GSCHNEIDNER. « A Redetermination of the La-Ni Phase Diagram from LaNi to LaNi<sub>5</sub> (50 to 83.3at %Ni) ». *Mater Sci Forum* 70-72 (jan. 1991), p. 467-480. DOI : [10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.467](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.467).
- [Zheng17] Yun ZHENG et al. « A review of high temperature co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs) : advanced materials and technology ». *Chem Soc Rev* 46.5 (2017), p. 1427-1463. DOI : [10.1039/c6cs00403b](https://doi.org/10.1039/c6cs00403b).
- [Zhu14] Qi-Long ZHU et Qiang XU. « Metal-organic framework composites ». *Chem. Soc. Rev.* 43.16 (mars 2014), p. 5468-5512. DOI : [10.1039/c3cs60472a](https://doi.org/10.1039/c3cs60472a).
- [Züttel09] A. ZÜTTEL. « FUELS – HYDROGEN STORAGE | Hydrides ». *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, 2009, p. 440-458. DOI : [10.1016/b978-044452745-5.00325-7](https://doi.org/10.1016/b978-044452745-5.00325-7).



# Liste des Figures

I.1	Consommation mondiale d'énergie finale répartie par secteur d'utilisation entre 1990 et 2015 (Données [IEA20a]) . . . . .	8
I.2	Répartition normalisée des sources d'énergie mondiale en fonction de la source primaire (Données [IEA20b]). . . . .	9
I.3	Abondance (en fraction atomique) des éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique (D'après [Yaroshevsky06] <sup>2</sup> ) . . . . .	11
I.4	Schémas des trois types d'électrolyseurs : (a) Alcalin (b) PEM (c) SOEC (Extrait de [Gallandat17]) . . . . .	14
I.5	Répartition des méthodes de production d'hydrogène. En 2015, 50 Mt d'hydrogène ont été produit dans le monde (Données [Connaissance de15]). . . . .	16
I.6	Répartition de la consommation d'hydrogène au niveau mondial en 2015 (Données [Connaissance de15]) . . . . .	17
I.7	Comparaisons des différentes solutions de stockage de l'hydrogène (Extrait de [Helmolt07]). . . . .	21
I.8	Représentation schématique des six étapes de l'absorption d'hydrogène (Extrait de [Züttel09]) . . . . .	23
I.9	Courbes théoriques caractéristiques de la réaction des intermétalliques avec le dihydrogène : (a) Courbes P-C-T idéales pour trois températures ( $T_1 < T_2 < T_3$ ); (b) droite de van't Hoff des pressions des plateaux en fonction de l'inverse de la température . . . . .	25
I.10	Vue schématique d'un système gravimétrique 0-1bar : (a) vacuomètre; (b) thermocouple de type K; (c) porte échantillon; (d) système de chauffage; (e) poutre microbalance; (f) porte tare; (g) valves.(Extrait de [Poirier05]) . . . . .	26
I.11	Schéma de principe d'un appareil Sievert . . . . .	27
I.12	Représentation simplifiée d'une courbe P-C-T et des caractéristiques associées. . . . .	29
I.13	P-C-T de l'absorption de l'hydrogène par un alliage $Zr_{50}Ni_{50}$ dans un état cristallin et dans un état amorphe (Extrait de [Aoki84]) . . . . .	30

I.14	Arbre de classification des alliages et complexes hydrurant. TM = Métal de Transition (Extrait de [Sandrock99])	31
I.15	Diagramme de phase du système La Ni (Lanthane Nickel) (Extrait de [Zhang91])	35
I.16	Étude des propriétés de désorption de l'hydrogène par $\text{LaNi}_x$ dans la région d'homogénéité $x \in [4,8; 5,5]$ (Extrait de [Buschow72])	36
I.17	Diagramme de phase du système Ti-Fe (Titane - Fer) (Extrait de [Murray81a])	38
I.18	Illustration des capacités d'absorption du TiFe	39
I.19	Courbes d'activation du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ en fonction du temps (Extrait de [Zeaiter19])	42
I.20	Diagramme de phase du système Ti-Mn (Titane - Manganèse) (Extrait de [Murray81b])	43
I.21	Quantité maximale d'hydrogène absorbée et désorbée, en fonction de la composition de l'alliage de Ti-Mn à 20 °C (Extrait de [Gamo85])	44
I.22	Effets d'un recuit de 20 h sous atmosphère inerte à 1100 °C sur les courbes P-C-T de désorption du $\text{TiMn}_{1,5}$ (Extrait de [Gamo85])	45
I.23	Taux d'absorption en fonction du temps : (A) $\text{TiMn}$ ; (B) $\text{TiMn}_{1,5}$ ; (C) $\text{LaNi}_5$ . (Extrait de [Gamo85])	46
I.24	Évolution du volume de la maille cristalline en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée à 25 °C. Les domaines blancs correspondent aux domaines monophasés à 25 °C (Extrait de [Challet07])	51
I.25	Photographies d'un réservoir contenant du $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$ (Extrait de [Qin08a])	52
I.26	Changement de volume de TiFe pendant les cycles d'hydruration (Extrait de [Matsushita19])	54
I.27	Variation de la porosité des lits de poudre en fonction du nombre de cycles (Extrait de [Matsushita19])	55
I.28	Influence de la contrainte de confinement sur la porosité d'un lit d'intermétallique	55
I.29	Granulométrie du $\text{LaNi}_5$ avant activation, après 5, 10 et 50 cycles d'absorption et désorption. (Extrait de [Matsushita13])	57
I.30	Dispositif expérimental pour la visualisation <i>in situ</i> de la décrépitation d'un $\text{AB}_5$ (Extrait de [Okumura12])	58
I.31	Vue en coupe de l'intérieur du réacteur à différentes hauteurs à l'état initial, après 1 absorption et après 5 absorptions d'hydrogène (Extrait de [Okumura12])	59

---

I.32	Schémas représentatifs des deux modèles cinétiques lors de la diffusion et du changement de phase (Extrait de [Pang16]) . . . . .	62
I.33	Apparition de fissures lors du gonflement différencié des éléments représentant l'absorption d'eau par du bois (Extrait de [Delenne02]) . . .	63
I.34	Rayons des éléments (échelle de couleurs) et représentation des ruptures (jaune) pour différents état d'avancement (0,03 %, 1,06 %, 33,5 %, 70,8 %, 99,2 % de la réaction complète) (Extrait de [Zhang19]) . . . . .	64
II.1	Courbes Pression — Composition — Température à 22 °C du $\text{LaNi}_5$ , $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ et $\text{TiMn}_{1,5}$ . . . . .	72
II.2	Présentation générale du banc de visualisation de l'absorption d'hydrogène par des particules libres d'intermétalliques . . . . .	74
II.3	Réacteur du banc de visualisation . . . . .	75
II.4	Comparaison de deux réglages possibles de la lumière, images captées et histogrammes associés . . . . .	78
II.5	Recherche du seuil optimal de binarisation par une méthode de détection itérative . . . . .	82
II.6	Détection des contours par la différences des parties érodées et dilatée par le noyau . . . . .	86
II.7	Illustration de l'essai de validation avec des particules millimétriques de $\text{LaNi}_5$ . . . . .	87
II.8	Graphique de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour l'observation de trois particules millimétriques de $\text{LaNi}_5$ . . . . .	90
II.9	Décrépitation de la particule 1 de $\text{LaNi}_5$ soumise à 30 bar d'hydrogène . . . . .	91
II.10	Comparaison à différents états d'avancement de l'absorption d'hydrogène par trois particules de $\text{LaNi}_5$ . . . . .	93
II.11	Graphique de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour l'observation de particules millimétriques de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	95
II.12	Comparaison de différents états d'avancement lors de l'activation de particules de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	96
II.13	Vues comparatives de deux particules de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ après tomographie aux rayons X . . . . .	97
II.14	Graphique de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour un essai sur trois particules de $\text{TiMn}_{1,5}$ . . . . .	99
II.15	Comparaison à différents états d'avancement lors de l'absorption d'hydrogène par trois particules de $\text{TiMn}_{1,5}$ . . . . .	100

---

III.1	Photographies de la microstructure dans un lingot brut de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ et d'éprouvettes de compression prélevées dans ce lingot . . . . .	112
III.2	Dispositif d'essai pour la compression d'éprouvettes de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ cylindriques. . . . .	114
III.3	Déplacements de la traverse lors de l'essai de compression des éprouvettes de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ en fonction du temps. Un déplacement positif correspond à la compression de l'échantillon. . . . .	115
III.4	Courbe contraintes déformations idéales. Le module d'élasticité est identifié sur les parties réversibles et linéaires. . . . .	116
III.5	Illustration de la corrélation locale d'image. L'image a est l'image de référence, l'image b est l'image déformée. Les carrés rouges sont les imagerie, les déplacements sont calculés pour le centre de chaque imagerie. [extrait de Maynadier12, p44]. . . . .	120
III.6	Illustration de la corrélation globale d'image. L'image a est l'image de référence, l'image b est l'image déformée. Le quadrillage rouge est le maillage éléments finis, les déplacements sont calculés aux nœuds du maillage. [extrait de Maynadier12, p45] . . . . .	121
III.7	Images de l'éprouvette à l'état initial et après compression. . . . .	122
III.8	Corrélation d'images numériques à différents instants sur un cylindre de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ avec un maillage fin pour la vérification de la sollicitation . . . . .	123
III.9	Corrélation d'images numériques : (a) image de référence et maillage grossier ; (b) champ de déformation et jauge numérique de mesure . . . . .	124
III.10	Courbe brute contraintes-déformations de l'essai de compression mené sur l'éprouvette 2 de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	125
III.11	Effort mesuré et dérivée de l'effort par rapport au temps en fonction du temps lors de l'essai de compression d'un cylindre de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	126
III.12	Illustration de la méthode de séparation du comportement élastique lors des étapes de compression . . . . .	127
III.13	Illustration du traitement des essais de compression sur l'éprouvette 2. . . . .	128
III.14	Ensemble des courbes contraintes-deformations lors de la compression de cylindres de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	130
III.15	Représentation schématique de la mesure du temps de propagation des ultrasons sur un aller-retour de la hauteur de l'éprouvette pour la détermination du module d'Young . . . . .	131
III.16	Illustrations du principe de mesure de la dureté et du module élastique par nano-indentation . . . . .	134

III.17	Images par microscopie à balayage de la surface de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ étudiée par nano-indentation . . . . .	137
III.18	Comparaison des images MEB (a et b) et des valeurs de module apparent (c et d) pour les deux matrices d'études du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	138
III.19	Comparaison des images MEB (a et b) et des valeurs de dureté (c et d) pour les deux matrices d'études du $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	139
III.20	Nuage de points du module élastique apparent en fonction de la dureté pour les 200 essais de nano-indentation. . . . .	141
III.21	Fonctions de répartition expérimentales et identification de 4 domaines différents dans un échantillon de $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ . . . . .	141
IV.1	Profil de concentration d'hydrogène en fonction du rayon pour des particules de rayon initial 0,01 mm, 0,05 mm, 0,1 mm et 0,5 mm à l'instant $t$ . . . . .	155
IV.2	Hypothèses du modèle mécanique des milieux continus . . . . .	156
IV.3	Grandeurs mécaniques en fonction du rayon pour différents rayons initiaux de particules . . . . .	162
IV.4	Contraintes maximales en fonction du temps pour des particules de rayon 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,5 mm . . . . .	163
IV.5	Boucle de principe de la méthode des éléments discrets. . . . .	167
IV.6	Calcul de l'interpénétration entre deux éléments sphériques. Définition du vecteur normal et tangentiel. . . . .	171
IV.7	Interaction à distance des éléments : définition de la distance d'équilibre $D_{ij_0}$ avec le rayon d'interaction initial de chaque particule . . . . .	173
IV.8	Éprouvette de compression par la méthode DEM. Cylindre de hauteur $h = 2,25$ mm et de rayon $r = 0,75$ mm discrétisé par 1522 éléments de rayon $r_{\text{elem}} = 0,046$ mm disposés de façon aléatoire. . . . .	175
IV.9	Déplacement du mur rigide mobile de chargement en fonction du temps . . . . .	176
IV.10	Courbe contrainte-déformation calculée pour les paramètres $\text{YG} = 9,26 \times 10^5$ MPa, $\text{TS} = 7,1 \times 10^2$ MPa, $\text{FC} = 4,19 \times 10^2$ , $\text{AL} = 4,91 \times 10^{-1}$ . . . . .	178
IV.11	Contrainte à la rupture macroscopique en fonction du module élastique macroscopique pour 300 ensembles de paramètres pris selon la méthode LHS . . . . .	180
IV.12	Nuage de points $E \sigma_c$ pour trois rayons d'éléments différents lors de la discrétisation de l'éprouvette cylindrique . . . . .	181
IV.13	Nuage de points $(E, \sigma_c)$ pour quatre discrétisations aléatoires . . . . .	183

IV.14	Comparaison deux à deux des modules élastiques macroscopiques des différentes éprouvettes. . . . .	184
IV.15	Algorigramme de la méthode de Nelder-Mead ou du simplexe. . . . .	186
IV.16	Visualisation de la convergence de l'optimisation 1 vers l'objectif 200 GPa et 8300 MPa . . . . .	192
IV.17	Visualisation de la convergence de l'optimisation 2 vers l'objectif 300 GPa et 8300 MPa . . . . .	193
IV.18	Visualisation de la convergence de l'optimisation 3 vers l'objectif 200 GPa et 12 450 MPa. . . . .	194
IV.19	Visualisation de la convergence de l'optimisation 4 vers l'objectif 300 GPa et 12 450 MPa . . . . .	195
IV.20	Courbes numériques contrainte — déformation macroscopique longitudinale pour quatre comportements mécaniques. . . . .	197
IV.21	Visualisation d'une éprouvette de compression numérique à différentes étapes. . . . .	198
IV.22	Sphère de rayon $r = 1$ mm discrétisée par 1647 éléments sphériques de rayon $R_{elem} = 0,046$ mm . . . . .	201
IV.23	Illustration du modèle d'absorption d'une particule d'intermétallique par la méthode des éléments discrets . . . . .	202
IV.24	Taux de rupture global en fonction du taux d'hydruration . . . . .	204
IV.25	Histogramme des taux de rupture en fonction du rayon. . . . .	205
IV.26	Taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration de la particule ( $E_\alpha = 200$ GPa, $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$ MPa, $E_\beta = 300$ GPa, $\sigma_{c\beta} = 8300$ MPa, $\Delta V = 3\%$ ) . . . . .	207
IV.27	Représentation schématique des différents phénomènes visibles sur la figure du taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration . . . . .	208
IV.28	Application de la méthode DBSCAN sur les liens non cohésifs du modèle de sphère hydrurante . . . . .	211
IV.29	Représentation du nombre de clusters d'interaction non cohésive en fonction du taux d'hydruration. . . . .	212
IV.30	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différents écarts de volume entre $\alpha$ et $\beta$ lors du changement de phase ( $E_\alpha = 200$ GPa, $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$ MPa, $E_\beta = 300$ GPa, $\sigma_{c\beta} = 8300$ MPa) . . . . .	215



IV.31	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 200$ GPa, $E_\beta = 300$ GPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	217
IV.32	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$ MPa, $\sigma_{c\beta} = 8300$ MPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	219
A.1	Schéma d'une éprouvette cylindrique vu de dessus et des plans utiles à la corrélation d'image numérique . . . . .	232
C.1	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 200$ GPa, $E_\beta = 200$ GPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	240
C.2	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 300$ GPa, $E_\beta = 200$ GPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	241
C.3	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 200$ GPa, $E_\beta = 300$ GPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	242
C.4	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de contrainte à rupture des phases ( $E_\alpha = 300$ GPa, $E_\beta = 300$ GPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	243
D.1	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 8300$ MPa, $\sigma_{c\beta} = 8300$ MPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	246
D.2	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$ MPa, $\sigma_{c\beta} = 8300$ MPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	247
D.3	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 8300$ MPa, $\sigma_{c\beta} = 12\,450$ MPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	248
D.4	Comparaison des taux de rupture en fonction du rayon et du taux d'hydruration pour différentes valeurs de module d'Young entre les phases ( $\sigma_{c\alpha} = 12\,450$ MPa, $\sigma_{c\beta} = 12\,450$ MPa, $\frac{\Delta V}{V_0} = 3\%$ ) . . . . .	249



# Liste des Tables

I.1	Propriété physico-chimiques de l'hydrogène et comparaison avec le gaz naturel (D'après [AFHYPAC18]) . . . . .	10
I.2	Indices de performance en fonction du type de réservoir sous pression d'après [AFHYPAC16] . . . . .	19
I.3	Caractéristiques P-C-T et coût de différents $AB_5$ (Extrait de [Sandrock99]) . . . . .	32
I.4	Caractéristiques P-C-T et coût de différents $AB_2$ (Extrait de [Sandrock99]) . . . . .	33
I.5	Caractéristiques P-C-T et coût de différents TiFe (Extrait de [Sandrock99]) . . . . .	34
I.6	Comparaison des données cinétiques d'absorption du $LaNi_5$ (D'après [Goodell83]) . . . . .	37
I.7	Paramètres de maille et grandeurs élastiques calculés par BENYELLOUL et al. [Benyelloul14] . . . . .	40
I.8	Propriétés attendues des matériaux étudiés : (a) : propriétés de stockage de l'hydrogène ; (b) : structures cristallines . . . . .	47
II.1	Capacités d'absorption, pression maximale, pression d'absorption et pression de désorption du $LaNi_5$ , $TiFe_{0,9}Mn_{0,1}$ et $TiMn_{1,5}$ à 22 °C . . . . .	72
III.1	Caractéristiques géométriques et masses des éprouvettes extraites par électroérosion à fil du lingot brut de $TiFe_{0,9}Mn_{0,1}$ . . . . .	111
III.2	Modules d'élasticités expérimentaux mesurés pour l'ensemble des essais de compression sur chacune des parties élastiques . . . . .	129
III.3	Mesures de la vitesse de propagation des ultrasons et module d'Young associé pour 10 éprouvettes cylindriques de $TiFe_{0,9}Mn_{0,1}$ . Les constantes pour les calculs sont : $A = 0,74$ , $\rho = 6443$ , et une résolution temporelle de $Res_{temp} = 1,14 \mu s/div$ . . . . .	132
III.4	Identification des phases du $TiFe_{0,9}Mn_{0,1}$ d'après les données de 200 essais de nano-indentation . . . . .	142
III.5	Dosage EDS des éléments présents dans l'échantillon de $TiFe_{0,9}Mn_{0,1}$ . . . . .	143

IV.1	Rayons initiaux des sphères testés.....	153
IV.2	Paramètres matériaux utilisés pour la modélisation par la mécanique des milieux continus d'une sphère d'intermétallique soumise à une atmosphère d'hydrogène .....	154
IV.3	Paramètres numériques initiaux pour l'optimisation vers l'objectif ( $E_{obj} = 200$ GPa, $\sigma_{cobj} = 8300$ MPa) avec la méthode de Nelder-Mead .....	191
IV.4	Paramètres numériques optimaux pour l'objectif 1 après application de la méthode de Nelder-Mead.....	191
IV.5	Paramètres optimaux pour les quatre objectifs après application de la méthode de Nelder-Mead .....	196
IV.6	Paramètres et niveau du plan d'expérience.....	214



**Titre :** Stockage solide réversible de l'hydrogène: Étude et Modélisation du comportement de la particule isolée de composés intermétalliques lors de l'absorption

**Mots clefs:** Hydrogène, Stockage Solide, Méthode Éléments discrets, Alliages Métalliques, Décrépitation

**Résumé :** L'hydrogène apparaît aujourd'hui comme un vecteur énergétique vertueux en réponse aux défis climatique et énergétique actuels. Son usage nécessite le développement d'une filière hydrogène complète avec la production, l'utilisation et le stockage d'un hydrogène décarbonné. Ces travaux s'intéressent aux problématiques du stockage dit « solide » de l'hydrogène en particulier aux phénomènes de dilatation et de décrépitation des particules de composés intermétalliques. L'objectif est de caractériser et d'approcher numériquement le comportement mécanique d'une particule de composé intermétallique lorsqu'elle absorbe l'hydrogène. Ces travaux débutent par l'état de l'art de la filière hydrogène, la description du stockage par les intermétalliques et les problématiques soulevées. Des obser-

vations de trois composés intermétalliques d'intérêts, le  $\text{LaNi}_5$ , le  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  et le  $\text{TiMn}_{1,5}$ , sont faites lors de leur première réaction avec l'hydrogène dans un banc dédié. Ensuite la caractérisation mécanique du  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  est menée par des essais de compression, de propagation d'ultrasons et de nano-indentation. Un premier modèle analytique de l'absorption de l'hydrogène par une sphère biphasée est proposé pour expliquer la stabilisation de la granularité du matériau dans les réservoirs. Enfin, une modélisation du problème d'absorption de l'hydrogène par une particule est développée dans le cadre de la méthode des éléments discrets. Ce modèle permet d'étudier l'influence des grandeurs mécaniques sur le comportement de la particule et son mode de décrépitation.

**Title :** Reversible solid hydrogen storage: Study and Modeling of the isolated particle of intermetallic compound during absorption

**Keywords :** Hydrogen, Solid Storage, Discrete Element Method, Metal Alloys, Decrepitation

**Abstract :** Hydrogen appears today as a virtuous energy vector in response to the current climate and energy challenges. Its use requires the development of a complete hydrogen sector with the production, use and storage of a decarbonized hydrogen. This work is interested in the problems of the so-called 'solid' storage of hydrogen, in particular the phenomena of expansion and decay of intermetallic compound particles. The objective is to characterize and numerically approach the mechanical behavior of a particle of intermetallic compound when it absorbs hydrogen. This work first deals with the state of the art of the hydrogen industry, the description of the storage by intermetallics but also the inherent challenges. Obser-

vations of three intermetallic compounds of interest,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  and  $\text{TiMn}_{1,5}$ , are performed during their first reaction with hydrogen in a dedicated bench. Then a characterization of  $\text{TiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$  is carried out by compression, ultrasound propagation and nanoindentation tests. A first analytical model of the hydrogen absorption by a two-phase sphere is proposed to explain the stabilization of the granularity of the material granularity in the storage tanks. Finally, a hydrogen absorption modeling of a single particle is developed in the framework of the discrete element method. This model allows to assess the influence of mechanical properties on the behavior of the particle and its way of decrepitation.