



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'influence des paramètres de pression sur des élastomères soumis à une décompression rapide d'hydrogène

Quentin Gardavaud

► To cite this version:

Quentin Gardavaud. Contribution à l'étude de l'influence des paramètres de pression sur des élastomères soumis à une décompression rapide d'hydrogène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCD038 . tel-04412447

HAL Id: tel-04412447

<https://theses.hal.science/tel-04412447v1>

Submitted on 23 Jan 2024

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.

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



**UNIVERSITÉ DE
FRANCHE-COMTÉ**

**THESE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTE**

PRÉPARÉE A L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

École doctorale n°37

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de mécanique

Par

M. Quentin GARDAVAUD

**Contribution à l'étude de l'influence des
paramètres de pression sur des élastomères soumis
à une décompression rapide d'hydrogène**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 18/09/2023

Composition du Jury :

M. Vieille, Benoît	Professeur d'Université, INSA Rouen Normandie	Président du jury
M. Soulat, Damien	Professeur d'Université, ENSAIT-Université de Lille	Rapporteur
M. Vivet, Alexandre	Professeur d'Université, Université de Caen Normandie	Rapporteur
M. Perreux, Dominique	Professeur d'Université, Université de Franche-Comté	Examineur
M. Thiébaud, Frédéric	Professeur d'Université, Université de Franche-Comté	Directeur de thèse
M. Melnichuk, Maximiliano	Docteur Ingénieur, Conicet, Argentine -Mahytec Dole	Co-encadrant de thèse

Remerciements

La thèse a été pour moi une expérience très enrichissante d'un point de vue professionnel mais également humain, par la rencontre de personnes de toutes régions, voire de tous pays.

Avant toute chose, je tiens à remercier les membres du jury de ma thèse. Merci à M. Benoît Vieille d'avoir présidé ce jury. Merci à MM. Damien Soulat et Alexandre Vivet d'avoir lu et apporté leur expertise critique sur mes travaux. Enfin, merci à M. Dominique Perreux de les avoir examinés.

Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler, et en particulier mes encadrants de thèse Frédéric et Maximiliano, qui m'ont accompagnés pendant ces années de doctorat. Max, tu as une vision du chercheur qui m'a permis de vraiment creuser les sujets techniques, et de progresser au niveau scientifique. Merci pour ces échanges fructueux et amicaux. Fred, nous avons noué une belle complicité qui m'a rendu le travail agréable. Je crois que tu es porté par la volonté de faire réussir tes étudiants, en tous cas je l'ai ressenti comme ça dans mon cas. Nous avons beaucoup de points communs, je suis content de te connaître et j'espère qu'on continuera à se voir dans un cadre professionnel ou non. Merci également aux membres de l'équipe hydrogène en général, Anne, David et Dominique, ainsi qu'à l'entreprise Mahytec pour les échanges techniques fructueux. Merci aux membres des services communs (Gestion, Mécanique, Informatique, Electronique, plateformes Ametiste et Myphisto) qui ont permis l'aboutissement de mon travail.

Je tiens à remercier les collègues du laboratoire. J'ai tissé des liens personnels avec beaucoup d'entre vous, en partageant de nombreux moments de vie au cours de ces trois ans de thèse. Surtout des cafés, des RU, des pétanques et des Delta, aussi des belles descentes en ski et la routine des apéros-labo bien sympas le vendredi. Tout ça a été initié avec mes « conscrits » de labo, Stéphanie (la fabrique à fromage pour toujours), Martin (j'ai beaucoup appris sur le Barça grâce à toi), Benjam (les petits Pontarlier un soir par semaine me manquent énormément), Aflah (le roi des échecs), Jason (ce cher Doumé), Alex Bourceret (sur un ski ???), Alex Azier et Vincent. J'ai ensuite commencé à bien connaître des « vieux » doctorants, comme Manu, Kevin, Margaux, Ludo et Svenja. Les années passant, de nouvelles venues sont arrivées, notamment Shakiba (une star !), Jamal, Anouk (je suis fan de tes blagues), Loïc, Nico, Tom et Bouch', des sacrés bringueurs, Solène, avec qui nous partageons deux points communs : Grandfontaine sur Creuse et un grand âge. J'ai découvert un peu le Brésil aux côtés de Guilherme (Sandraaa), des deux Rafael, d'Arthur et de Sofia (tes pauses sont plus courtes que les miennes). La dernière année, de nouvelles figures sont venues grossir nos troupes de cafés : Océane, Liam, Thibault, Wajih (chouette taboulé) ou encore Florian (tu es permanent mais je t'inclus quand même dans le groupe des doctorants, et tu m'en dois une au poker je te rappelle). Merci à vous tous, et merci également aux permanents, avec qui j'ai pour la plupart échangé, partagé un repas ou un café.

Mention particulière aux occupants de mon bureau le 40H, Camille, Clément, Fanny, Giovanni, Martin, Quentin (et Lobna), Rémi, Robin et Stéphanie, avec qui nous avons partagé une vie commune pendant toutes ces années. Une belle bande d'artistes, surtout Fanny qui excelle à faire des brioches, Clément qui excelle à la pétanque et Rémi qui excelle à la course à pied. On a eu de sacrés débats pendant ces années, des petits restaus, des rires et des chamailleries.

Dans tout ce beau monde, je fais une dédicace particulière à ma cousine Stéphanie, également docteure depuis peu, et mon pote Benjam, qui profite de sa petite Théa.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis d'être là pour moi et grâce à qui j'ai une vie faite de rires, d'émotions et de découvertes en étant toujours bien entouré.

Introduction

Le contexte planétaire du réchauffement climatique conduit à rechercher des alternatives non carbonées aux énergies fossiles, dont l'hydrogène fait partie. En effet, il s'agit du seul combustible non carboné, possédant le plus fort pouvoir calorifique. Il pourrait être utilisé dans les secteurs de la mobilité et du stockage d'énergie, mais reste peu développé aujourd'hui, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il est peu présent à l'état natif sur terre, et doit donc être extrait chimiquement de molécules comme l'eau, ce qui nécessite une quantité importante d'électricité décarbonée. Il est très inflammable et explosif. Enfin, s'agissant d'un gaz peu dense, un des verrous technologiques à lever est le stockage. Par exemple, à conditions ambiantes, il faut plus de 60 m³ d'hydrogène pour faire rouler un véhicule léger 500 km. Pour résoudre le problème de la densité, une des solutions privilégiées est le stockage gazeux à haute-pression : en effet, augmenter la pression d'un gaz permet d'augmenter la quantité de molécules, à volume constant. Les systèmes de stockage très haute-pression peuvent atteindre 700 bar, valeur standard pour la mobilité légère, grâce à des réservoirs de dernière génération (type IV). Il s'agit d'un niveau de pression très élevé, atteint grâce à l'emploi de matériaux composites pour assurer la tenue mécanique. Des polymères (thermoplastiques, élastomères) sont également présents pour assurer l'étanchéité à l'hydrogène. Ces réservoirs sont soumis à des cycles de compression/décompression de plusieurs heures lors de leur usage. En situation exceptionnelle, ils peuvent néanmoins être soumis à des décompressions rapides en quelques dizaines de seconde. Or, il est rapporté qu'une telle décompression peut dégrader notamment les élastomères, par des porosités ou des fissures. Les élastomères sont sensibles à la diffusion de l'hydrogène, qui est une molécule de faibles dimensions. Ainsi, lorsqu'on leur applique une haute-pression, la concentration en hydrogène augmente jusqu'à atteindre la saturation. Le retrait soudain de l'hydrogène provoque un déséquilibre de concentration, qui se traduit par des contraintes locales et l'apparition de fissures dans le matériau. Les dégradations dépendent du cycle de pression appliqué. Dans cette thèse, nous cherchons à étudier l'impact des paramètres de pression sur les dégradations, les propriétés de traction et l'augmentation de volume de deux élastomères ayant subi une décompression rapide d'hydrogène. Cela s'inscrit dans la perspective de donner des préconisations lors de l'usage et de la conception de systèmes hydrogène à haute-pression. Des approches de modélisation et expérimentale sont proposées.

Table des matières

Remerciements	4
Introduction	6
Chapitre 1. Eléments contextuels et bibliographiques	10
1.1 L'hydrogène-énergie	11
1.2 Le stockage gazeux haute-pression	13
1.3 Description des polymères	21
1.4 La diffusion hydrogène/polymère	26
1.5 Etat de l'art de l'influence d'une décompression rapide sur les élastomères	31
1.6 Objectif de la thèse et organisation du manuscrit	43
Chapitre 2. Modèle de prédiction des dégradations	46
2.1 Description	47
2.2 Evaluations de Ppore-max	48
2.3 Evaluations des critères Py	57
2.4 Récapitulatif du modèle	62
Chapitre 3. Elastomères étudiés	64
3.1 Présentation des matériaux	65
3.2 Caractérisation mécanique	66
3.3 Caractérisation des propriétés de transport	73
3.4 Récapitulatif des propriétés utiles au modèle de prédiction des dégradations	83
Chapitre 4. Méthodes expérimentales	84
4.1 Développement d'un système haute-pression	85
4.2 Essai préliminaire	92
4.3 Protocoles d'étude des influences de la décompression rapide d'hydrogène	96
4.4 Campagnes expérimentales	103
Chapitre 5. Résultats	110
5.1 Influence de la pression maximale	111
5.2 Influence du temps de saturation	115
5.3 Influence du temps de dépressurisation	120
5.4 Influence d'autres paramètres par la modélisation	125
5.5 Evaluation de la modélisation	132
5.6 Discussions	135
Chapitre 6. Conclusions et perspectives	138
6.1 Conclusions	139
6.2 Perspectives	141
Annexes	144
1. Filière de l'hydrogène-énergie	144
2. Performances de l'hydrogène énergie	150
3. L'hydrogène dans les années 2020 et ses perspectives	152
4. Influence d'une décompression sur les thermoplastiques	155
5. Détermination analytique du coefficient de diffusion	160
6. Détermination analytique d'un temps de désaturation	161
7. Optimisation des paramètres d'essais	162
8. Influence du nombre de paliers	166
Bibliographie	170
Liste des figures	178
Liste des tableaux	184

Chapitre 1. Eléments contextuels et bibliographiques

1.1	L'hydrogène-énergie	11
1.1.1	Contexte énergétique.....	11
1.1.2	Propriétés physicochimiques	11
1.1.3	Filière de l'hydrogène-énergie	12
1.2	Le stockage gazeux haute-pression	13
1.2.1	Principe du stockage gazeux.....	13
1.2.2	Cas de l'hydrogène : plusieurs catégories de réservoirs.....	15
1.2.3	Caractéristiques du réservoir type IV	16
1.2.4	Circuit hydrogène haute-pression	18
1.2.5	Matériaux polymères soumis à l'hydrogène haute-pression.....	20
1.3	Description des polymères	21
1.3.1	Rappels sur les polymères	21
1.3.2	Spécificités des élastomères	22
1.3.3	Modèles de comportement des élastomères	24
1.4	La diffusion hydrogène/polymère	26
1.4.1	Les propriétés de transport	27
1.4.2	Description analytique de la diffusion	29
1.4.3	Conséquences de la diffusion sur les polymères	31
1.5	Etat de l'art de l'influence d'une décompression rapide sur les élastomères	31
1.5.1	Dégradations des élastomères suite à une décompression rapide.....	31
1.5.2	Modélisation des dégradations	34
1.5.3	Facteurs influant sur les dégradations	35
1.5.4	Moyens de mise en évidence des dégradations	37
1.5.5	Autres influences de l'hydrogène haute-pression	39
1.5.6	Résumé.....	42
1.6	Objectif de la thèse et organisation du manuscrit	43
1.6.1	Verrous technologiques et scientifiques.....	43
1.6.2	Objectif.....	43
1.6.3	Organisation du manuscrit	44

Préambule

Cette partie a pour objectif d'introduire la problématique de la thèse et l'organisation du manuscrit. Le contexte est présenté en entonnoir, depuis une description brève de

l'hydrogène, puis du stockage gazeux haute-pression contenant des polymères, jusqu'à un état de l'art de l'influence d'une décompression rapide sur les élastomères.

1.1 L'hydrogène-énergie

L'hydrogène est une molécule pouvant être utilisée comme vecteur énergétique, par opposition à un usage chimique. Elle est alors désignée « hydrogène-énergie ». Présentant l'avantage de ne pas émettre de gaz à effet de serre lors de son utilisation, l'hydrogène est sur le devant de la scène pour son potentiel à participer à la course contre le réchauffement climatique. Cette partie présente des éléments introductifs sur l'hydrogène. Des données plus complètes sont fournies aux annexes 1, 2 et 3 p-144.

1.1.1 Contexte énergétique

L'énergie est la pierre angulaire de la société actuelle. Aujourd'hui, les ressources fossiles s'amenuisent alors que les besoins n'ont jamais été aussi importants. De plus, les effets du dérèglement climatique sur la planète se font de plus en plus sentir : pour le cas français, on peut citer la multiplication des sécheresses, la hausse du nombre de catastrophes naturelles comme des épisodes méditerranéens plus intenses et fréquents, la mort des forêts. Au niveau mondial, on peut rajouter les incendies dévastateurs, la hausse du niveau de la mer qui menace les villes côtières, la disparition des barrières de corail et d'autres conséquences. La cause majeure du dérèglement climatique est l'émission de gaz à effets de serre d'origine anthropique (CO₂ et méthane principalement). Pour contenir le réchauffement à des valeurs supportables, le GIEC (Groupement d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) préconise une baisse rapide des émissions carbonées à l'échelle de la planète [1]. Il devient donc vital de trouver de nouvelles sources d'énergies non carbonées.

1.1.2 Propriétés physicochimiques

L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique. Il est donc le plus simple de par sa constitution : un proton et un électron. Principal constituant de l'univers (75% de la masse totale), il est aussi très abondant sur terre, combiné à d'autres éléments. Il est le seul combustible non carboné. L'isotope majoritaire sur la planète est un proton, zéro neutron (¹H, protium), mais il existe deux autres isotopes (deutérium ²H, tritium ³H). La masse molaire du protium est 1 g/mol, ce qui en fait l'atome le moins dense. La taille de l'atome d'hydrogène est également très faible. Dans les conditions normales de température et de pression, cet atome est stable en tant que dihydrogène (combinaison de deux atomes d'hydrogène, H₂), sous forme de gaz. Par abus de langage, on appelle le dihydrogène « hydrogène ». Atteindre l'état liquide ou solide requiert de très faibles températures, respectivement 20 K et 14 K. Sa masse volumique est à conditions ambiantes de 0,08 kg/m³. Le Tableau 1 récapitule les principales propriétés physicochimiques.

Hydrogène	
Etat à conditions ambiantes	Gazeux
Rayon atomique (Å)	0,25
Masse volumique (kg/m ³)	0,08
Température de fusion (°C)	-259
Température critique (°C)	-240
Composition chimique	H ₂

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène (conditions ambiantes).

L'hydrogène est très réactif à l'air. Le Tableau 2 présente les propriétés au feu pour quelques gaz à pressions/températures ambiantes dans l'air.

	Hydrogène	Méthane	Propane
Domaine d'explosivité (% volumique)	4-75	5-14	3-10
Energie minimale d'inflammation ($\mu\text{J}/\text{mol}$)	17	290	260

Tableau 2. Comparaison des propriétés au feu [2].

Le domaine d'explosivité de l'hydrogène est compris entre 4 et 75% dans l'air ambiant, ce qui est très supérieur au propane ou au méthane. De même, l'énergie nécessaire à déclencher la combustion est faible comparée à ces autres gaz. La réactivité au feu de l'hydrogène à l'air implique donc une grande prudence dans sa manipulation, d'autant qu'il est inodore et incolore même en brûlant. La très faible densité de l'hydrogène est par contre un atout : étant très volatil, il diffuse rapidement et donc atteindre la quantité minimale d'inflammation est plus difficile que la plupart des gaz. Il n'est pas toxique [2]. Le Tableau 3 est une comparaison des principaux paramètres physiques en conditions normales de l'hydrogène et de différents vecteurs d'énergie.

	Hydrogène	Méthane	Essence	Bois sec
Etat à conditions ambiantes	Gazeux	Gazeux	Liquide	Solide
Masse volumique (kg/m^3)	0,08	0,7	800	400-1000
Ratio énergie/masse PCI (kWh/kg)[3]	33	14	12	3
Ratio énergie/volume (kWh/m^3)	2,6	10	10400	1200-3000
Composition chimique	H_2	CH_4	Chaînes CHs	-
Energie carbonée	Non	Oui	Oui	Oui

Tableau 3. Propriétés énergétiques de quelques combustibles.

Le ratio énergie/masse (Pouvoir Calorifique Inférieur) de l'hydrogène est le plus élevé des combustibles (33 kWh/kg). Néanmoins, sa faible masse volumique fait qu'à conditions de pression et températures ambiantes, il doit être transformé pour être stocké dans un volume raisonnable. Sa température de liquéfaction est proche du zéro absolu (-259 °C).

1.1.3 Filière de l'hydrogène-énergie

Pour pouvoir être utilisé comme vecteur énergétique, l'hydrogène subit de nombreuses transformations avant l'usage. Il n'existe pratiquement pas à l'état naturel, en effet, il se combine spontanément à d'autres éléments pour donner de l'eau (oxygène et dihydrogène), et des hydrocarbures (carbone et hydrogène) notamment. Il doit donc dans un premier temps être extrait de ces composés. Selon le procédé retenu, l'hydrogène est qualifié par différentes « couleurs » : gris/brun s'il est issu de ressources fossiles, vert s'il est issu de l'eau et d'énergies renouvelables, jaune s'il est issu de l'eau et d'électricité nucléaire. Ensuite, il faut le stocker/le distribuer et finalement le convertir en énergie utile. Le cycle de vie de l'hydrogène-énergie peut être ainsi résumé : 1) production, 2) stockage, 3) distribution, 4) conversion en énergie utile. Chaque étape du cycle de vie coûte en énergie et impacte le rendement énergétique total. Ce dernier est présenté sur la Figure 1, établi par l'ADEME avec un stockage à 350 bar et utilisé dans une pile à combustible. Le rendement alors atteint est de 23 %.

L'hydrogène est peu utilisé comme vecteur énergétique jusqu'à présent, bien que non carboné et disposant du meilleur pouvoir calorifique des combustibles. Cela est expliqué pour plusieurs raisons. Il est peu ou pas extrait à l'état naturel sur terre : il doit donc être extrait chimiquement de molécules comme l'eau ou le méthane par diverses stratégies nécessitant une quantité d'énergie décarbonée considérable. Il s'agit d'une molécule présentant des propriétés dangereuses notamment par rapport au feu (inflammabilité, explosivité). Des standards tenant compte des impératifs de sécurité sont établis par

exemple par le comité technique ISO TC 197 « technologies de l'hydrogène » [4]. Enfin, le stockage reste un défi : l'hydrogène est un gaz peu dense à conditions ambiantes. Il faut donc lever certains verrous technologiques pour que l'hydrogène puissent jouer son rôle dans l'objectif de neutralité carbone [2]. La haute-pression est une des solutions technologiques du stockage. Le stockage haute-pression est présenté à la section suivante. Les autres éléments de la filière hydrogène-énergie sont détaillés à l'annexe 1 p-144.

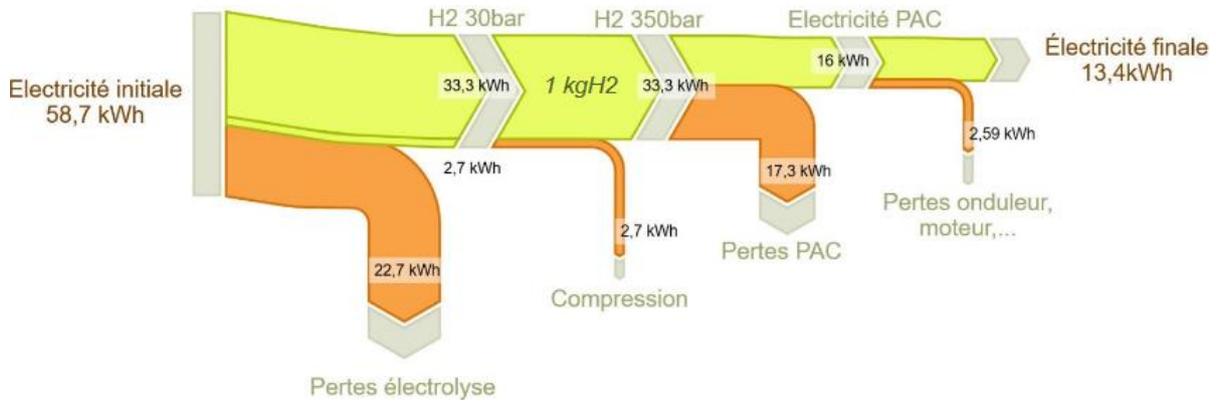


Figure 1. Origine des pertes d'énergie au cours du cycle hydrogène [5].

1.2 Le stockage gazeux haute-pression

Parmi les possibilités de stockage, une technologie est aujourd'hui privilégiée dans la mobilité : le stockage comprimé à haute pression à 350 ou 700 bar. Il équipe notamment la Toyota Mirai (700 bar, [2]), les trains à hydrogène Alstom (350 bar) et les bus Safran, premier constructeur français de bus à hydrogène (350 bar, [6]). Par ailleurs, il s'agit d'une technologie équipant également les bus circulant au gaz naturel comprimé, dans des pressions supérieures à 200 bar [7]. Ces hautes pressions impliquent un réservoir avec une haute résistance mécanique. Aujourd'hui, l'hydrogène industriel est majoritairement stocké dans des bouteilles en alliages métalliques de 200 bar, aux piètres performances volumiques et massiques. De nouvelles générations de réservoirs émergent donc, basées sur les matériaux composites notamment.

1.2.1 Principe du stockage gazeux

Le gaz est peu dense par rapport aux liquides, et l'enjeu majeur du stockage réside dans l'augmentation de la densité du gaz, pour avoir une grande quantité de molécules, et donc d'énergie, dans un volume correct. Par nature, la compression d'un gaz provoque l'augmentation du nombre de molécules dans un même volume. Ce phénomène est exploité dans nombre d'applications de la vie courante, avec différentes fonctions : parfois, le gaz est un vecteur d'énergie (butane, propane etc.), parfois le gaz joue un rôle mécanique (l'air dans les pneus), ou le gaz est utilisé pour un usage non énergétique (oxygène des bouteilles de plongée, industrie). Pour tous ces usages, il requiert d'être stocké à diverses pressions, comme illustré sur la Figure 2 par quelques applications.



Figure 2. Exemple de gaz sous pression de la vie quotidienne.

On constate que la majorité des systèmes courants sont à « basse pression », c'est-à-dire inférieur à 20 bar. Quelques systèmes sont à moyenne pression, telles que les bouteilles de plongée timbrées à plus de 200 bar. Pour l'hydrogène, les bouteilles peuvent atteindre 700 bar, il s'agit donc d'un défi technologique.

Une loi des gaz permet de décrire l'augmentation de molécules liée à l'augmentation de pression. On parle d'équation d'état car il est possible d'effectuer des calculs entre les différentes variables d'état, étant le volume V , la pression P , le nombre de moles n et la température T . Une loi des gaz permet par exemple de connaître le nombre de mole de gaz correspondant à un environnement donné (pression, température, volume). La plus élémentaire des lois des gaz est la loi des gaz parfaits, établie en 1834 par Emile Clapeyron. Issue de la combinaison de lois découvertes au cours du XIXème siècle (Mariotte, Charles, Gay-Lussac, Dalton...), elle s'exprime par l'équation (1) [8] :

$$P.V = n.R.T \quad (1)$$

Avec R étant la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K}.\text{mol})$. On voit qu'à volume et nombre de moles constant, une augmentation de pression conduit à une augmentation de température. Par exemple, lors du gonflement d'un pneu de vélo, on constate l'élévation transitoire de température de la valve de la chambre à air : le volume est fixé par le pneu, la pression a augmenté, et le nombre de moles supplémentaires apporté ne permet pas de compenser totalement la hausse de température. A l'inverse, lors d'un dégonflement on constate que la valve est subitement refroidie. En réalité, les gaz ont un comportement plus complexe que celui prédit par cette loi, mais il s'agit d'une bonne approximation si certaines hypothèses sont vérifiées. Notamment, en basse pression, les gaz peuvent être modélisés avec une bonne corrélation par la loi des gaz parfaits. A plus haute pression, les interactions de courte distance telles que Van der Walls modifie le comportement moléculaire et il est donc observé une déviation par rapport à la loi des gaz parfaits. Pour l'hydrogène, Van der Walls donne diverses formes des lois dites des « gaz réels ». Une des formes est l'équation (2) :

$$\left(P + \frac{a}{V^{*2}} \right) (V^* - b) = R.T \quad (2)$$

Avec P la pression absolue, R la constante des gaz parfaits, T la température, a et b deux constantes propres au gaz et V^* le volume molaire ($V^* = V/n$ en L/mol ou m^3/mol). Cette forme s'appelle la forme intensive. Il existe aussi la forme extensive qui s'écrit équation (3) :

$$\left(P + \frac{a.n^2}{V^2} \right) (V - n.b) = n.R.T \quad (3)$$

Où le volume et le nombre de moles sont dissociés. Pour l'hydrogène, les coefficients a et b sont exprimés par l'équation (4) [2]:

$$a = 2,48.10^{-2} \text{ USI} ; b = 2,66.10^{-5} \text{ USI} \quad (4)$$

Sur la Figure 3 est tracée l'isotherme de la loi de van der Walls pour l'hydrogène, c'est-à-dire on fixe une température et un volume constants (ici, $T = 293 \text{ K}$, $V = 1 \text{ m}^3$) et le nombre de molécules est tracé en fonction de la pression appliquée au gaz. Pour comparer, l'isotherme de la loi des gaz parfaits est également tracé.

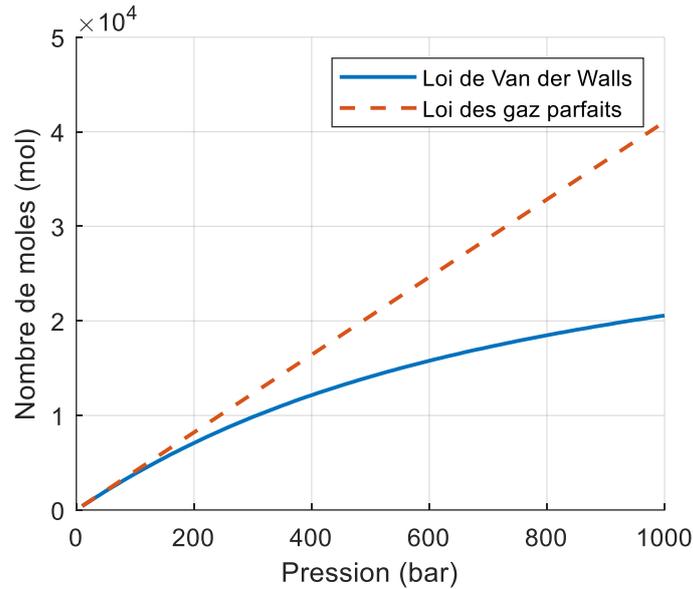


Figure 3. Comparaison de loi de van der Wall et des gaz parfaits pour l'hydrogène, à volume fixe.

On constate qu'à basse pression, le nombre de mole calculé par la loi des gaz parfaits et la loi de Van der Walls est proche. Par contre, à partir de 150-200 bar, la déviation devient significative et il faut donc privilégier une loi des gaz réels pour évaluer l'état du gaz. On constate également qu'une compression au-delà d'une certaine pression n'est plus pertinente, car la quantité stockée d'hydrogène n'augmente plus. Cela explique que les standards de pression sont inférieurs ou égaux à 700 bar pour la plupart des applications.

1.2.2 Cas de l'hydrogène : plusieurs catégories de réservoirs

Il y a différentes classes de réservoirs d'hydrogène gazeux, à divers degrés de maturité : depuis l'industrialisation de la production d'hydrogène, l'hydrogène est stocké dans des bonbonnes en acier voir en aluminium, même si l'acier semble avoir une meilleure tenue à la fatigue [2]. Ils sont appelés les réservoirs de type I, voir Figure 4. Ces réservoirs peuvent tarer jusqu'à 200 bar, au-delà, la masse totale, imposée pour la résistance à la pression, devient trop élevée.



Figure 4. Bouteille d'hydrogène Alphagaz 200 bar (type I, standard).

En bobinant la partie centrale (virole) du réservoir de type I par des matériaux composites, les performances massiques sont améliorées au détriment du coût, constituant les réservoirs de type II. Le développement de nouveaux matériaux conciliant légèreté et résistance mécanique permet d'augmenter considérablement la performance massique des réservoirs en créant de nouvelles générations, dites de type III et IV, dont les pressions atteignent 350 et 700 bar. Le réservoir est alors constitué de deux éléments principaux : un matériau imperméabilisant, appelé liner, sur lequel est bobinée une couche de composites pour la résistance mécanique par une technologie appelée enroulement filamentaire. Pour les types III, le liner est métallique (aluminium notamment). Sur les types IV, le liner est polymère (polyéthylène par exemple). L'aboutissement de l'évolution des réservoirs est le type V, un type IV dépourvu de liner. La faisabilité de ce type de

réservoir reste à démontrer. Une comparaison des différents types de réservoir est proposée sur la Figure 5.

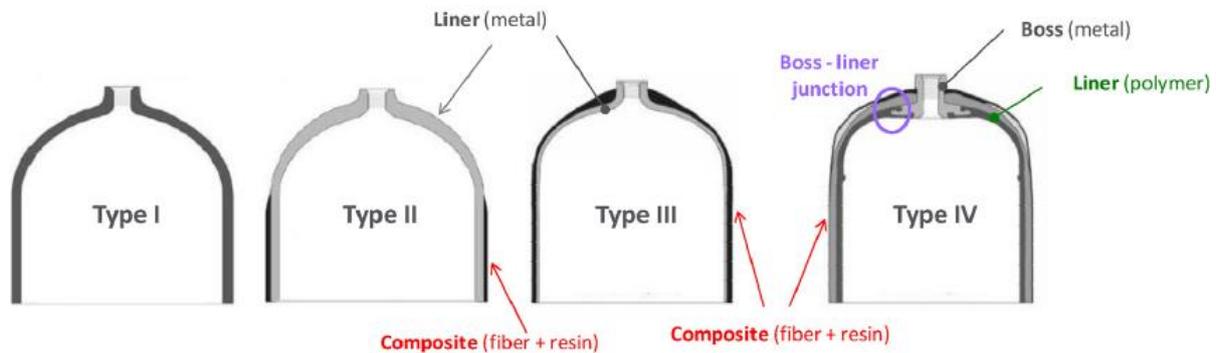


Figure 5. Comparaison des types de réservoirs d'hydrogène [9].

Les propriétés gravimétriques des composites permettent de gagner le pari de la masse, comme le montre la comparaison des types de réservoir sur la Figure 6.

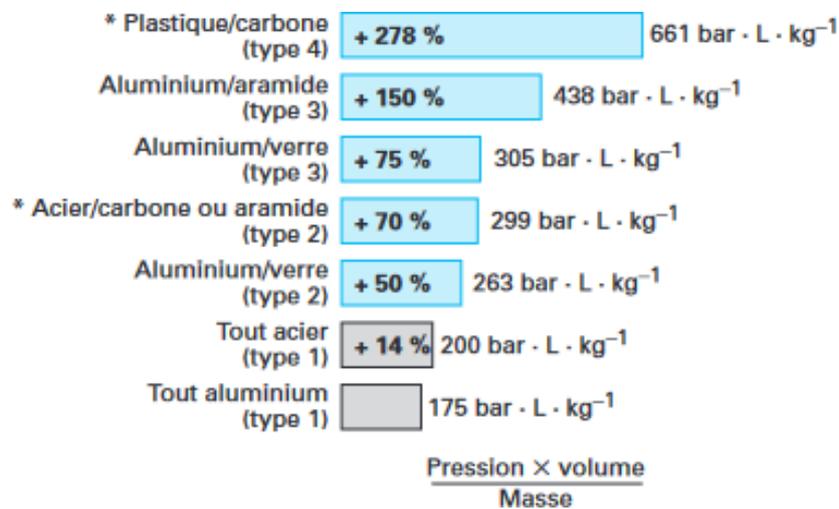


Figure 6. Comparaison des performances gravimétriques des différents types de réservoir gazeux [10].

Le type IV est beaucoup plus performant d'un point de vue gravimétrique que les autres types de réservoir, notamment les bouteilles standards d'hydrogène 200 bar. L'ordre de grandeur du ratio gravimétrique de stockage d'un type I est 1 % (c'est-à-dire 1 kg stocké pour 100 kg de réservoir) alors que les types IV dépassent les 5 % [9]. Le type III est performant également mais les pressions maximales cause une fragilisation du métal, conduisant à limiter leur usage à 350 bar [11], [12]. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux plus hautes-pressions, donc en particulier aux réservoirs types IV.

1.2.3 Caractéristiques du réservoir type IV

Le réservoir type IV est une technologie récente, les premiers exemplaires français ayant été produits en 1993 au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) [2]. Un modèle de réservoir type IV produit par la société Mahytec est illustré sur la Figure 7.



Figure 7. Réservoir d'hydrogène de type IV de la société Mahytec [13].

Sur la Figure 8 est illustré la constitution d'un réservoir type IV. Il est en général de forme cylindrique, et comprend deux éléments majeurs : le liner thermoplastique, au rôle d'imperméabilisant pour l'hydrogène, et un matériau composite dont le rôle est la tenue mécanique à la très haute-pression. Pour s'interfacier avec le circuit hydrogène, un composant de raccord est présent sur une des dômes du cylindre. Ce composant appelé embase est métallique, ce qui implique de réaliser une liaison étanche avec le liner. Peu de données industrielles sont disponibles sur la gestion de l'étanchéité entre le liner et le composite, il peut s'agir d'un joint torique ou d'une étanchéité par collage. Enfin, une couche protectrice enveloppe le réservoir. Au niveau de la conception, les résistances au feu et aux explosions sont particulièrement soignées pour limiter les risques d'accident.

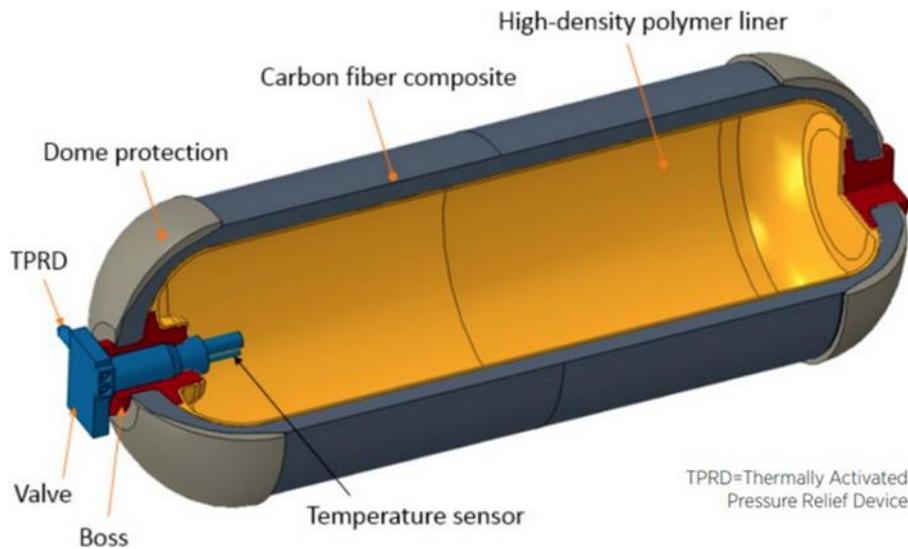


Figure 8. Éléments constituant un réservoir type IV [14].

Le réservoir est fabriqué par une technologie appelée enroulement filamentaire, illustrée par la Figure 9. Le renfort (fibres de carbone ou de verre), imprégné de résine (Epoxy par exemple), est bobiné avec une légère tension sur un mandrin cylindrique en rotation pour former un matériau composite. Le liner fait office de mandrin [15].



Figure 9. Illustration de l'enroulement filamentaire (photo Mahytec)[14].

Outre la constitution du réservoir lui-même, un dispositif de fermeture doit être ajouté pour le rendre exploitable. Le dispositif doit comporter a minima une soupape de sécurité (TPRD, Thermal Pressure Relief Device), une soupape antiretour pour empêcher l'hydrogène de rentrer dans la conduite de remplissage, enfin une vanne d'arrêt doit être ajoutée, d'après la définition d'un système de stockage de l'hydrogène comprimé par le journal officiel de l'union européenne [16].

Les performances obtenues par un réservoir type IV en termes de masse et de volume sont les meilleures des différents réservoirs d'hydrogène, comme illustré Figure 6 p-16. L'inconvénient majeur est le coût, impacté par la fibre de carbone et le processus de fabrication long (plusieurs heures sont nécessaires pour enrouler de fibres un réservoir). Les types IV sont de plus confrontés à des problèmes d'étanchéité (le polymère du liner est plus perméable que le métal), de pureté d'hydrogène (requis pour l'usage dans une pile à combustible) et d'effondrement de liner en cas de décompression rapide [9], [17], [18].

Différentes règles doivent être respectées pour produire des réservoirs type IV. Le règlement n°134 du Conseil pour l'Europe des Nations unies est relatif à l'homologation des véhicules à hydrogène en Europe [16]. Par exemple, plusieurs réservoirs doivent être soumis à une pression hydraulique jusqu'à éclatement. D'autres tests de tenue au choc, aux agents chimiques, aux hautes températures sont conduits. Le Tableau 4 récapitule quelques spécifications devant être respectées par des réservoirs haute-pression.

Exigence	Valeur
Pression d'éclatement	225 % pression de service
Nombre de cycles sans fuites	11000
Nombre de cycles sans éclatement	22000
Durée de vie sans rupture	15 ans
Température [19]	-40 – 85 °C

Tableau 4. Quelques spécifications requises pour les réservoirs d'hydrogène de véhicules [16].

1.2.4 Circuit hydrogène haute-pression

Pour être exploitable, le réservoir doit être intégré dans un circuit à haute-pression permettant d'assurer la distribution d'hydrogène à la pression et aux emplacements souhaités. Il peut par exemple être intégré à une station service à haute-pression, au moins en tant que réservoir tampon pour atteindre une pression jusqu'à 700 bar (voir Figure 10).

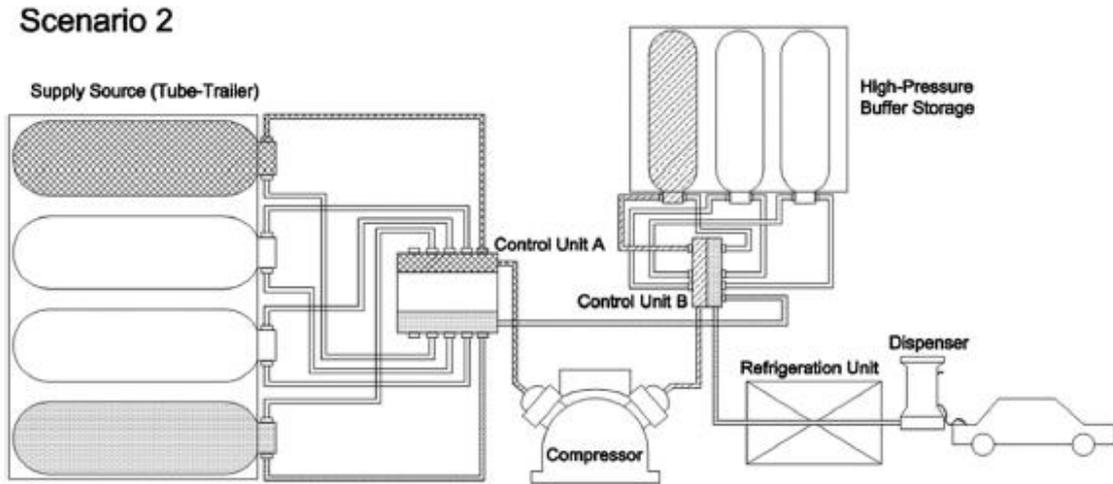


Figure 10. Exemple d'utilisation de réservoirs type IV dans une station-service [20].

Pour maximiser la contenance en hydrogène, il est possible d'installer plusieurs réservoirs en parallèle comme illustré par l'ensemble de réservoir d'hydrogène à 500 bar Figure 11.



Figure 11. Ensemble de réservoirs type IV [13].

Les circuits d'hydrogène sont soumis lors de leurs usages à des cycles répétés de compression/décompression. Si l'hydrogène est utilisé dans un véhicule, la compression s'effectue donc en quelques minutes lors du remplissage du réservoir. La décompression se fait en plusieurs heures, lors du temps de roulage du véhicule. Dans une station-service, le schéma de compression/décompression est plus complexe puisqu'il dépend de la présence d'un véhicule à remplir ou du nombre de réservoirs en parallèle. Néanmoins, la décompression et la compression ne sont pas instantanées [20]. Les situations de décompression rapide (moins d'une heure) ne sont pas rencontrées en fonctionnement normal, mais peuvent l'être lors d'un usage exceptionnel.

De nombreux composants sont nécessaires pour gérer la répartition du flux. Concernant les véhicules à hydrogène, règlementairement les composants utilisés sous haute-pression sont définis par la norme [21] : réservoir, vanne d'arrêt automatique, fixations, flexible de carburant, échangeur thermique, filtre à hydrogène, vanne manuelle ou automatique, clapet antiretour, détendeur, dispositif de décompression, soupape de décompression, raccord ou réceptacle de ravitaillement, raccord du système de stockage amovible, sondes de pression, de température, d'hydrogène et d'écoulement (si utilisées comme dispositif de

sécurité), sondes de détection de fuite d'hydrogène. Tous ces composants sont, au même titre que le réservoir, susceptibles d'être au contact d'hydrogène très haute-pression.

1.2.5 Matériaux polymères soumis à l'hydrogène haute-pression

Les matériaux polymères sont omniprésents dans les systèmes d'hydrogène à haute-pression, dans le réservoir type IV et dans certains composants.

La tenue mécanique des réservoirs est assurée par un matériau composite. Ils sont constitués généralement de trois éléments : une matrice, des renforts et des charges pour modifier les propriétés de l'ensemble. Les renforts sont des fibres, pour apporter notamment les qualités mécaniques au matériau. Les fibres les plus courantes sont les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres d'aramide (Kevlar) et les fibres naturelles. Les fibres de verre se distinguent par leur prix. Néanmoins, leurs performances mécaniques en résistance sont inférieures aux fibres de carbone, ce qui implique une masse de fibres de verre plus importante à résistances équivalentes. Le Kevlar, cher à produire, présente des propriétés mécaniques plus adaptés à d'autres usages (résistance aux chocs notamment). Les fibres naturelles ne sont pas utilisées aujourd'hui pour les réservoirs gazeux notamment à cause de propriétés mécaniques plus faibles et d'une forte disparité de propriétés. Aujourd'hui, la plupart des réservoirs type IV sont donc fabriqués à partir de fibres de carbone. La matrice est généralement constituée de résine, c'est-à-dire l'association de polymères et de divers adjuvants (plastifiants, lubrifiants, stabilisant...). Il peut s'agir de thermoplastiques, thermodurcissables voire d'élastomères [22]. Le choix de la résine dépend des qualités recherchées, mais aussi du type de renfort utilisé. En effet, la liaison fibre-matrice conditionne la qualité du matériau composite. Les résines industrielles sont de plusieurs natures. Les polyesters insaturés ou les résines époxydes sont des thermodurcissables. Ces dernières sont très utilisées aujourd'hui. Elles sont fabriquées par polymérisation de monomères époxydes avec un durcisseur. La polymérisation est une réaction chimique conduisant à lier de manière covalente des monomères pour former un polymère. La réaction chimique est obtenue par l'action de la chaleur ou de la pression sur des réactifs ou des catalyseurs. Ces résines présentent des avantages mécaniques et thermiques certains, mais sont limitées par un temps de polymérisation très long, d'où un prix élevé. Le taux volumique de renfort dépend du procédé de fabrication, mais peut être très variable (de 30 à 80%) [15].

Le liner des réservoirs est fabriqué en thermoplastique. Il a deux fonctions principales : l'étanchéité à l'hydrogène, et le rôle de mandrin pour l'enroulement filamentaire. Le dimensionnement du liner est impacté par diverses contraintes. Il faut prendre les impératifs de tenue à un environnement très hostile : gaz hydrogène, haute pression, large gamme de température. De plus, la géométrie est imposée en fonction des éléments entourant le liner. Enfin, pour des questions de performances, il doit être le plus léger possible. Les thermoplastiques utilisés couramment pour le liner sont le polyéthylène haute-densité (HDPE) et certaines nuances de polyamide (PA) [10] [23]. Concernant l'HDPE, c'est un thermoplastique semi-cristallin très courant, issu du polyéthylène, et utilisé dans la fabrication de caisses, emballages solides, tubes, réservoirs pour véhicules. Ces caractéristiques majeures sont une large plage de température d'utilisation, une résistance mécanique adaptable, une faible masse volumique et un faible coût. Une voie d'exploration actuellement développée sont les polyamides PA, grande famille de matériaux polymères présentant néanmoins deux inconvénients : une température de transition vitreuse dans la plage de température requise et une absorption d'eau plus importante que l'HDPE, qui pourrait contaminer l'hydrogène, alors que ce dernier doit

rester le plus pur possible [9]. La fabrication des liners s'effectue par rotomoulage ou extrusion-soufflage en général [10]. Les tubes gaziers ou pétroliers sont également confrontés à des gaz sous pression, bien qu'ils s'agissent de gaz différents à des pressions inférieures. Les thermoplastiques les plus utilisées dans l'industrie des pipelines, en tant que liner, sont l'HDPE, le PVDF, le PA11 et le PA12 d'après Khalid et al. [22]. Le PE100 est spécifiquement mentionné par Klopffer et al. [24].

Enfin, des joints en élastomères peuvent apparaître dans la conception de l'interface liner/embase. Plus généralement, certains composants des circuits hydrogène, peuvent comprendre des joints en élastomères pour assurer des étanchéités [21]. Par exemple, les valves à balle du fabricant d'équipements haute-pression Precision high pressure réalisent l'étanchéité par des élastomères (Viton, EPDM) ainsi que des thermoplastiques (PEEK, PTFE) [25].

Les matériaux polymères sont donc largement présents au contact de l'hydrogène haute-pression, sous différentes formes : résines thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères.

1.3 Description des polymères

1.3.1 Rappels sur les polymères

Les polymères sont une classe de matériaux formés de macromolécules. En général, un motif chimique est répété sur la distance des molécules. Ce motif s'appelle un monomère, et définit le type de polymère (voir Figure 12).

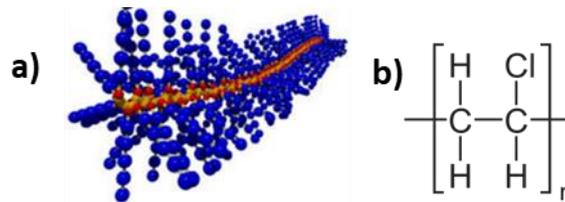


Figure 12. a) Macromolécules typiques des polymères. b) Motif chimique du PVC (polychlorure de vinyle).

Il existe une variété importante de polymères, notamment les élastomères, les plastiques, les peintures, les laines, les fibres naturelles (cellulose, ADN, etc). Ils peuvent être naturels ou synthétisés. Tous les polymères présentent des caractéristiques communes, étant :

- Leur masse molaire très importante du fait de la longueur de la molécule,
- Une faible densité,
- Ils sont utilisables sur une faible plage de température,
- Ils se caractérisent par une température de transition particulière, issue de l'agencement des macromolécules. Avant cette transition, dite transition vitreuse T_v , le polymère est vitreux, dans un état amorphe. Au-delà, il devient caoutchoutique. Cela influe fortement sur les caractéristiques mécaniques, le polymère étant fragile en dessous de T_v et ductile au-dessus.

Il y a plusieurs leviers pour jouer sur les propriétés des matériaux polymères. Outre la matière première de base, le polymère est composé de charges, d'additifs, d'adjuvants nécessaires à améliorer le procédé de fabrication ou les propriétés de matériau. Les traitements subis par le polymère (vieillessement, traction, traitements thermiques, etc.)

peuvent également contribuer à modifier leurs propriétés. Cela donne une large variété de matières, en particulier les thermoplastiques (décrits à l'annexe 4) et les élastomères.

1.3.2 Spécificités des élastomères

Les élastomères se définissent comme « Matériaux, d'origine naturelle ou synthétiques, doué d'élasticité caoutchoutique ». Il s'agit de polymères obtenus par réticulation, c'est-à-dire par formation d'un réseau tridimensionnel par voie chimique ou physique. Un agent réticulant est ajouté aux molécules de base pour provoquer cette formation, accompagné d'un traitement thermique. La plupart des élastomères sont des polymères thermodurcissables, bien qu'il existe des thermoplastiques. Il existe un grand nombre d'élastomères, caractérisés par des propriétés très diverses, adaptées à l'usage souhaité. Un élastomère est composé des éléments suivants [26] :

- Une gomme/famille de base,
- Un système de vulcanisation,
- Des charges,
- Des plastifiants,
- Divers ingrédients pour apporter des propriétés spécifiques (voir Figure 13).



Figure 13. Exemple d'ingrédients entrant dans la composition des élastomères [27].

Parmi les gommages courantes, une distinction est souvent faite entre les caoutchoucs d'origine naturelle (NR, « natural rubber », 45 % de la production mondiale en 2014) et les caoutchoucs synthétiques (SR, « synthetic rubber »). Parmi les synthétiques, on peut citer les SBR (36 % de la production mondiale en 2014), les BR (22 %), les EPDM, les IR, les butyls (IIR), les nitriles (NBR), et des élastomères dits « spéciaux » comme les silicones (VMQ), et les fluorocarbones (FKM) [28]. Les élastomères sont aujourd'hui utilisés pour de nombreuses applications. Leurs propriétés leur confèrent des usages dans le secteur des pneumatiques (en 2016, l'industrie du pneumatique consomme 70 % de la production de caoutchouc naturel), de l'étanchéité, de l'atténuation des vibrations, et des objets comme les gants, les élastiques, les courroies, certains tuyaux (voir Figure 14).



Figure 14. Exemple d'usage d'élastomères.

Dans les systèmes de gaz haute-pression, la fonction des élastomères est l'étanchéité essentiellement. La tenue mécanique aux hautes-pressions doit donc être garantie, comme la tenue sur une large gamme de température. Il est à noter que la compatibilité chimique de la plupart des élastomères est bonne avec les gaz, dont l'hydrogène [27]. D'un point de vue mécanique, les élastomères sont des matériaux ne pouvant pas être décrits comme élastiques et linéaires aux faibles déformations [29], [30]. Ils se caractérisent par une haute élasticité : les gammes de déformations peuvent atteindre des centaines de pourcents, ils sont donc dits « hyperélastiques ». Leurs caractéristiques principales en statique sont [31] :

- Faible raideur,
- Viscoélasticité importante,
- Quasi-incompressibilité (leur coefficient de Poisson approche 0,5),
- Isotropie.

Un essai de traction uniaxial classique est présenté sur la Figure 15. Il est courant, en mécanique des élastomères, de décrire la contrainte en fonction de l'extension notée λ , égale à la déformation $\epsilon + 1$ [29].

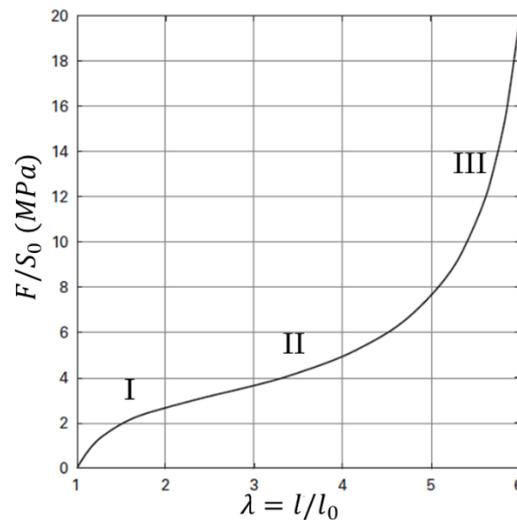


Figure 15. Exemple de courbe de traction uniaxiale d'un élastomère [29].

La courbe se décompose en trois parties distinctes. Aux faibles extensions, les chaînes s'orientent dans la direction de traction (I). Ensuite, elles se déplient ce qui diminue la raideur du comportement (II). Enfin, la raideur augmente en fin de courbe à cause de l'extension des macromolécules (III). Pour décrire le comportement, une loi/un modèle de comportement peut être identifié. Il s'agit du lien entre les contraintes et les déformations pour plusieurs modes de sollicitation. La loi de néo-Hooke est définie par un unique paramètre μ . La représentativité du modèle est donc limitée mais ce modèle est simple à exploiter. Les lois de Mooney-Rivlin sont issues d'une approche phénoménologique, constituée d'une somme de polynômes, et donc plus sophistiqués que néo-Hooke. Le nombre de paramètres est de deux au minimum, C_{10} et C_{01} . Enfin, la loi de Ogden est une loi réputée représentant bien le comportement réel de l'élastomère, mais possédant au minimum 6 paramètres, ce qui complique l'identification [32].

1.3.3 Modèles de comportement des élastomères

Les modèles de comportement adaptés aux élastomères sont définis à l'aide des tenseurs de contraintes et de déformations. Le problème considéré est monodimensionnel et correspond à une traction uniaxiale par une force F , qui provoque une augmentation de longueur de l'objet initialement de longueur l_0 et de section S_0 . Il est présenté à la Figure 16.

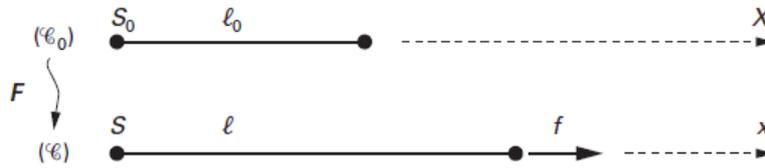


Figure 16. Passage à un problème monodimensionnel [29].

L'extension est définie par l'équation (5). Elle est le ratio de la longueur mesurée l sur la longueur initiale l_0 .

$$\lambda = l / l_0 \quad (5)$$

Il existe trois tenseurs des contraintes : Cauchy (tenseur eulérien, contraintes « vraies »), Piola-Kirchoff I (contraintes de l'ingénieur) et Piola-Kirchoff II (tenseur virtuel à vocation calculatoire). La contrainte de Piola-Kirchoff I σ^{PKI} est celle qui nous intéresse car les contraintes de l'ingénieur sont les plus accessibles expérimentalement. En une dimension, elle s'exprime par l'équation (6) :

$$\sigma^{\text{PKI}} = \frac{F}{S_0} \quad (6)$$

Avec S_0 la section initiale de l'objet et F la force appliquée (voir Figure 16).

Dans le cas d'une traction uniaxiale d'un matériau incompressible, le tenseur des déformations de Cauchy-Green droit, noté \bar{C} , s'écrit équation (7) :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Les invariants de ce tenseur, notés I_1 , I_2 et I_3 , s'expriment équation (8) :

$$I_1 = \lambda^2 + 2\lambda^{-1}, I_2 = 2\lambda + \lambda^{-2}, I_3 = 1 \quad (8)$$

Ces éléments permettent de définir un modèle de comportement hyperélastique.

La théorie de l'hyperélasticité, utilisée pour décrire le comportement des élastomères, postule l'existence d'une densité d'énergie potentielle, qui est notée Ψ et s'appelle en thermodynamique l'énergie libre de Helmholtz. Elle décrit l'énergie interne du système, c'est la somme de l'énergie thermique et de l'énergie mécanique de déformation W . En comportement statique, les lois de comportement pour les matériaux hyperélastiques sont obtenues en dérivant la densité d'énergie de déformation W par rapport aux déformations. En partant de l'énergie libre de Helmholtz, pour une situation monodimensionnelle, l'expression générale de la contrainte de Piola-Kirchoff I σ^{PKI} en fonction de l'extension est donnée par Verron [29] par l'équation (9) :

$$\sigma^{\text{PK1}} = \frac{\partial W(\lambda)}{\partial \lambda} \quad (9)$$

Il est donc nécessaire d'avoir une expression de W pour notre matériau pour estimer les contraintes en fonction des déformations. Elle permet de constituer un modèle de comportement. Il existe des dizaines de modèles. L'article de Marckmann et al. [32] proposent une classification de certains d'entre eux. Ils peuvent être basés sur un ou plusieurs paramètres, et proviennent d'une approche statistique ou phénoménologique. Le choix d'un modèle est un compromis entre précision souhaitée et moyens de calcul. Un modèle précis nécessite de forts moyens de calculs, réduit les possibilités d'analyse analytique et requiert plus d'essais expérimentaux pour définir les paramètres. Les modèles présentés dans cette thèse sont néo-Hooke, puisqu'il dispose d'un seul paramètre, et Mooney, bien documenté et dont l'ordre peut être augmenté si la précision de l'identification est mauvaise. Ils sont en général fonction des invariants des tenseurs des déformations de Cauchy-Green.

Le modèle d'hyperélasticité le plus simplifié, avec un seul paramètre, est le modèle de néo-Hooke, d'origine statistique. D'après Marckmann [32], les matériaux néo-Hookeens sont caractérisés par la densité d'énergie de déformation $W_{\text{néo-Hooke}}$ exprimée équation (10) :

$$W_{\text{néo-Hooke}}(I_1, I_2) = \frac{(I_1 - 3)\mu}{2} \quad (10)$$

μ est le module de cisaillement du matériau. I_1 est le premier des invariants du tenseur des déformations de Green, présenté équation (8). En utilisant cette relation, on peut exprimer $W_{\text{néo-Hooke}}$ directement en fonction de l'extension λ , équation (11) :

$$W_{\text{néo-Hooke}}(\lambda) = \frac{\mu}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (11)$$

Pour identifier le paramètre μ , lors d'essais mécaniques comme la traction uniaxiale, il est simple d'obtenir la contrainte de l'ingénieur $\sigma_{1\text{-néo-Hooke}}^{\text{ing}}$ en fonction de l'extension λ . En utilisant la relation (9), il vient l'équation (12) pour exprimer cette contrainte en fonction de λ :

$$\sigma_{1\text{-néo-Hooke}}^{\text{ing}} = \mu \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (12)$$

Avec μ coefficient dépendant du matériau.

Les approches phénoménologiques, comme le modèle de Mooney, sont plus précises, mais sont basées sur plusieurs paramètres [32]. La densité d'énergie de Mooney W_{Mooney} s'exprime équation (13) :

$$W_{\text{Mooney}}(I_1, I_2) = C_{10} \cdot (I_1 - 3) + C_{01} \cdot (I_2 - 3) \quad (13)$$

Avec C_{10} et C_{01} coefficients dépendants du matériau et I_1 , I_2 les premier et deuxième invariants des tenseurs des déformations de Cauchy-Green (voir équation (8)). Il s'agit d'une troncature au premier ordre de la loi généralisée de Mooney-Rivlin. Cette dernière s'exprime à l'équation (14) :

$$W_{\text{Mooney-Rivlin}}(I_1, I_2) = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} C_{ij} \cdot (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \quad (14)$$

Avec C_{ij} coefficients dépendants du matériau. Il vient pour la contrainte de l'ingénieur issue d'un modèle de Mooney $\sigma_{1-Mooney}^{ing}$ l'équation (15) :

$$\sigma_{1-Mooney}^{ing} = 2.C_{10} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 2.C_{01} \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (15)$$

On note qu'avec le coefficient C_{01} nul, on retrouve l'expression de la loi de comportement de néo-Hooke.

Des spécificités sur les thermoplastiques sont décrites à l'annexe 4 p-155. L'application d'un gaz haute-pression sur les polymères les soumet à un phénomène appelé diffusion. L'hydrogène est particulièrement concerné car il a un faible rayon moléculaire.

1.4 La diffusion hydrogène/polymère

Diffusion est un terme utilisé dans plusieurs champs lexicaux. La diffusion qui nous intéresse est la *diffusion dans la matière*. C'est le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à une autre à la suite de mouvements moléculaires aléatoires, notamment dans le cas d'un gradient de concentration ou de température [33]. La concentration, dans notre application, réfère à la quantité de molécules d'hydrogène par unité de volume d'élastomères. La quantité peut s'exprimer par une masse (concentration massique, g/L ou g/m³) ou un nombre de moles (concentration molaire, mol/m³). Elle est généralement utilisée en tant que concentration molaire. Elle est notée c . Le processus de diffusion de deux espèces A et B est illustré sur la Figure 17.

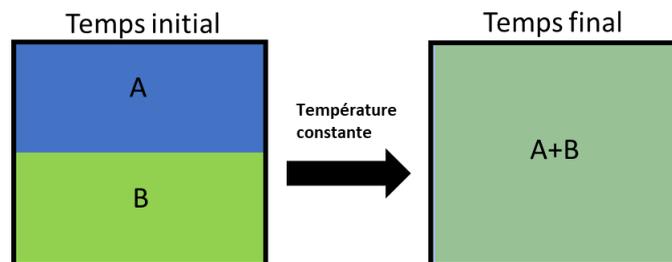


Figure 17. Illustration de la diffusion.

Initialement, il y a deux espèces séparées, il y a un gradient de concentration entre l'espèce A et B. Le mécanisme de diffusion tend à uniformiser cette concentration. Physiquement, il s'agit d'un mouvement aléatoire des particules. Celles-ci se comportent indépendamment les unes des autres, néanmoins un transfert est observé des régions de hautes concentrations vers les plus basses. Concernant notre application, la mise sous haute-pression hydrogène d'élastomères génère un gradient de concentration d'hydrogène entre la surface extérieure et le cœur de la matière, l'équilibre des concentrations est alors rompu. Les concentrations s'uniformisent alors entre l'extérieur et l'intérieur du matériau, par une migration des atomes d'hydrogène, jusqu'à la concentration maximale dite de saturation. La diffusion dans le cas polymère/hydrogène est illustrée sur la Figure 18.

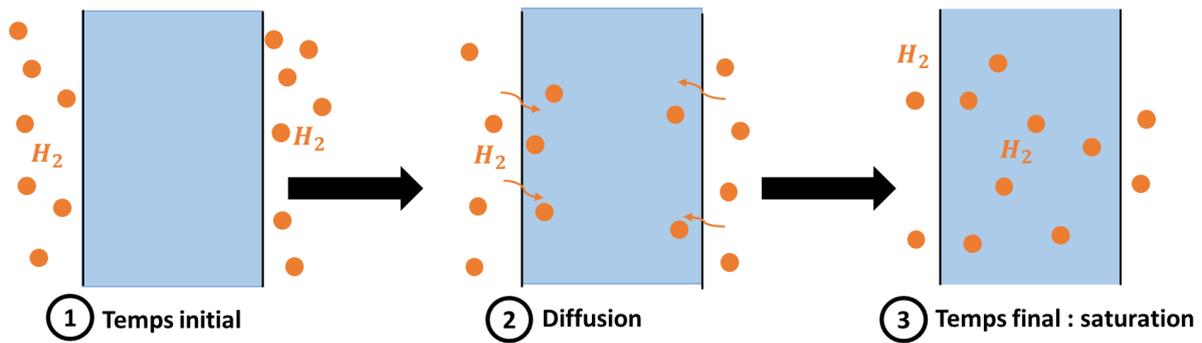


Figure 18. Illustration du phénomène de diffusion dans le cas hydrogène-polymère.

1.4.1 Les propriétés de transport

Trois propriétés, dites de transport, sont utilisées pour caractériser le phénomène de diffusion :

- La diffusion D ,
- La perméabilité P_e ,
- La solubilité S .

La propriété de diffusion est notée D et a pour unité le m^2/s . Elle est propre à un couple matériau/fluide. Elle permet de quantifier dans le temps et l'espace le déplacement du fluide dans le matériau, en fonction des gradients de concentration initialement présents. Concrètement, une haute diffusion implique une uniformisation rapide de la concentration vers l'état stable. L'ordre de grandeur est de 10^{-10} m^2/s pour le système hydrogène/polymère.

La solubilité est définie comme la capacité d'une substance à se dissoudre dans une autre ; ce qui fait donc référence à la dissolution. La dissolution est un processus physico-chimique par lequel un soluté incorporé dans un solvant forme un mélange homogène, uniforme. L'homogénéité du mélange est obtenue par des liaisons faibles entre le solvant et le soluté, par exemple des liaisons hydrogènes, Van der Waals, ion-dipôle. Il n'y a donc pas de liaisons fortes entre eux, ce qui en ferait des molécules (ou des ions si l'assemblage n'est pas électriquement neutre). Les corps conservent leur individualité physique. Un exemple parlant de solubilité est le système eau/sel ; en ajoutant du sel dans de l'eau, les grains de sels disparaissent au bout d'un certain temps à cause de la solubilité du sel dans l'eau. La solubilité est notée S , d'unité $\text{mol}/\text{Pa}/\text{m}^3$. C'est une propriété intrinsèque au couple matériau/fluide, à l'instar de la diffusion D . Concrètement, une solubilité élevée implique de pouvoir « stocker » plus de fluide dans le matériau. L'ordre de grandeur est de 10^{-5} $\text{mol}/\text{Pa}/\text{m}^3$ pour le système hydrogène/polymère.

La perméabilité, ou perméation, est l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'une différence de pression. Les matériaux solides sont en effet plus ou moins poreux, ce qui autorise le passage d'une certaine quantité de fluide. Généralement, les polymères sont perméables, du fait de leur niveau important de mouvements moléculaires. En comparaison, les métaux, céramiques et verres sont considérés imperméables. Par exemple, le taux de fuites est considéré négligeable dans le cas des réservoirs équipés de liner métallique [34]. L'hydrogène est particulièrement sensible à cette propriété car la faible taille moléculaire favorise la perméation. Cette propriété est notée P_e , ou P dans certains articles, et a pour unité $\text{mol}\cdot\text{m}/\text{Pa}/\text{m}^2/\text{s}$. Cette unité traduit la définition de la perméabilité : la vitesse d'un fluide traversant une « membrane », d'une

certaine épaisseur, d'une certaine surface, avec une certaine différence de pression entre l'amont et l'aval. Une haute valeur de Pe implique que le gaz traverse très facilement le matériau. Il existe une grande variété d'unités de perméabilité (Pe). Elles sont déduites du flux de gaz traversant une membrane, exprimé par Yasuda [35] dans l'équation (16) :

$$(Pe) = \frac{(\text{quantité de gaz}).(\text{épaisseur de la membrane})}{(\text{surface de la membrane}).(\text{temps}).(\text{différence de pression})} \quad (16)$$

Outre l'unité du système international mol.m/Pa/m²/s, il est courant d'utiliser l'unité cm³_{STP}.cm/(cm².s.cm_{Hg}). Le cm³_{STP} est très utilisé dans la description de certaines propriétés. Il s'agit d'une unité équivalente à un nombre de moles, signifiant littéralement : volume pour une température et une pression standard (Standard Temperature and Pressure). Il existe aussi le Normaux-cm³, noté Ncm³, qui correspond aux « conditions normales de pression et de température ». Les définitions diffèrent selon les normes, mais globalement, ces deux unités correspondent à une température de 0°C, 15°C ou 20 °C et une pression atmosphérique (1 atm ou 1 bar). Les moles peuvent alors être converti cm³_{STP} par la relation (17), dans le cas d'une température de 0°C et d'une pression d'1 atm.

$$1 [\text{mole}] \rightarrow 0,0224 [\text{m}^3\text{STP}] \rightarrow 2,24.10^4 [\text{cm}^3\text{STP}] \quad (17)$$

Le cm_{Hg}, « centimètre de mercure », est une unité ancienne de pression correspondant à 1333 Pa. Une variante commune est le Barrer, unité baptisée en hommage à un scientifique néo-zélandais ayant étudié au cours du XX^{ème} siècle la perméabilité [36] [37]. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³_{STP}.cm/(cm².s.cm_{Hg}). L'ordre de grandeur attendu de la perméabilité des polymères est d'environ 10⁻¹⁵ en unités du système international, voir le Tableau 5. Les valeurs dépendent des nuances de matériaux, mais également de la température, la concentration ou par la pression [38],[39].

Par définition, la perméabilité Pe est également le produit de la diffusion D et de la solubilité S (équation (18)).

$$Pe = D.S \quad (18)$$

Donc en connaissant deux des trois propriétés de transport, on peut en déduire la troisième.

Un état de l'art des propriétés de transport existantes est présenté. Concernant les élastomères et l'hydrogène, il y a relativement peu d'études sur les propriétés de transport. Fitch mesure les coefficients pour différents gaz et élastomères dont l'EPDM [40]. Kane-Diallo évoque les propriétés de transport d'un EPDM transparent [41], dont les propriétés sont issues d'une collaboration avec l'équipe de M. Yamabe [42]. Rutherford caractérise un EPDM par simulation et par expérience [43]. Enfin, Van Amerongen en 1950 apparaît comme un pionnier de la mesure des propriétés de transport en fournissant beaucoup de données, et travaille notamment sur du NBR [35]. Finalement, Jung et Wilson détermine les propriétés de transports d'EPDM par Thermal Desorption Analysis et simulation moléculaire [44], [45]. Les propriétés de transport de nuances de NBR et d'EPDM issues de la littérature sont consignées dans le Tableau 5.

Mat.	Réf.	Remarques	D _{H₂} (m ² /s)	S(mol/Pa/m ³)	Pe (USI)
EPDM	[39], [40]	Nordel 1470, CB et antioxydant	5.10 ⁻¹⁰	34.10 ⁻⁶	170.10 ⁻¹⁶
	[41], [42]	Transparent	1,5.10 ⁻¹⁰	12.10 ⁻⁶	18.10 ⁻¹⁶

	[42]	4 nuances	-	8-50.10 ⁻⁶	-
	[43]		8.10 ⁻¹⁰	17,5.10 ⁻⁶	140.10 ⁻¹⁶
	[45]	Simulation moléculaire	10-20.10 ⁻¹⁰	22-111.10 ⁻⁶	220-2000.10 ⁻¹⁶
	[44]		3,6.10 ⁻¹⁰	23.10 ⁻⁶	85.10 ⁻¹⁶
	[46]	A80	3.10 ⁻¹⁰	43.10 ⁻⁶	129.10 ⁻¹⁶
NBR	[39], [47]	5 nuances	2,4-6,4.10 ⁻¹⁰	10-13.10 ⁻⁶	24-85.10 ⁻¹⁶
	[42]	4 nuances	-	8-50.10 ⁻⁶	-
	[46]	HNBR A80	1,4.10 ⁻¹⁰	28.10 ⁻⁶	39.10 ⁻¹⁶

Tableau 5. Valeurs caractéristiques de propriétés de transport pour des polymères (élastomères EPDM et NBR).

Il faut souligner la variabilité importante pour les propriétés d'un même type de matériau. Elle peut être expliquée par les conditions de réalisation des essais (environnement, forme des échantillons), le montage expérimental utilisé (grande sensibilité aux fuites notamment), et la nuance de matériau (cristallinité, grade, historique thermomécanique, charges ajoutées, procédé de fabrication). Par exemple, il y a un facteur 5 sur les valeurs de diffusion de l'EPDM exposé dans le Tableau 5.

En termes d'ordres de grandeurs, pour l'EPDM et le NBR, la diffusion est située autour de 5.10⁻¹⁰ m²/s, la perméabilité à 10⁻¹⁵/10⁻¹⁴ mol.m/Pa/s/m². Néanmoins, le NBR semble présenter une perméabilité plus faible que les EPDM. Cette caractéristique est confirmée par les fabricants de joints tels Hutchinson qui préconisent le NBR comme matière de joints, avec comme intérêt une bonne imperméabilité aux gaz [27]. Pour le NBR, trois publications traitant des propriétés de transport sont identifiées, sept pour l'EPDM. Au vu de ce faible nombre, il est donc rigoureux de disposer de moyens d'essais en interne, pour connaître les propriétés de transport réelles.

En résumé, il existe donc trois propriétés de transport permettant de caractériser la diffusion d'un gaz au travers de la matière. La diffusion caractérise la cinétique des molécules de gaz, pour atteindre l'équilibre thermodynamique. La solubilité caractérise la propension du matériau à stocker les molécules de gaz par des interactions faibles. Enfin, la perméabilité évalue la capacité de barrière du matériau, et est le produit des deux autres propriétés. Deux propriétés suffisent donc pour caractériser intégralement le phénomène de transport des molécules d'hydrogène dans le polymère. Un résumé des trois propriétés est proposé Tableau 6.

Phénomène	Perméabilité	Solubilité	Diffusion
	Etanchéité	Quantité stockée	Temps d'établissement du régime stable
Notation	Pe	S, k	D
Ordre de grandeur (USI)	10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁰
Unité	mol.m/m ² /Pa/s	mol/Pa/m ³	m ² /s

Tableau 6. Caractéristiques des trois propriétés de transport

1.4.2 Description analytique de la diffusion

La description analytique de la diffusion consiste à déterminer la concentration c d'hydrogène dans la matière en fonction du temps et de l'espace, grâce aux lois de Fick. Elle est couplée à un mode de sorption, liant la pression P à la concentration c . En effet, cette dernière dépend de la pression environnante. Le mode le plus simple est la loi de Henry, équation (19) :

$$c = S.P \quad (19)$$

C'est-à-dire que la concentration c est linéaire par rapport à la pression selon la constante S appelée solubilité. On peut parler de « pression interne » pour P , correspondant alors à la pression qu'aurait une potentielle porosité présente dans le matériau. La loi de Henry est réputée vraie à basses pressions. Cependant, à hautes pressions, dans de nombreux systèmes, une déviation significative est observée par rapport à la loi de Henry [48]. D'autres modes plus précis existent mais rendent beaucoup plus difficile l'analyse du flux d'hydrogène dans le matériau. Il s'agit par exemple des modes de Langmuir, Dual-Mode, Flory-Huggins, BET [38]. Ils nécessitent une description par plusieurs variables. Le choix du mode dépend du gaz et du matériau, de la température, de la pression. La loi de Henry, ne nécessitant que la solubilité S comme paramètre, est donc plus abordable aussi bien en termes d'analyse que de données numériques existantes. C'est pourquoi, pour pouvoir exploiter simplement les courbes de perméation, la loi de Henry est utilisée comme mode de sorption.

Fick a décrit la diffusion dans la matière dans un milieu binaire, c'est-à-dire possédant deux éléments chimiques (un gaz dans un matériau par exemple). Il a établi deux lois permettant de calculer la concentration en fonction du temps et de l'espace et des conditions aux limites et initiales. Dans un état stationnaire, le flux massique d'hydrogène, noté J , est défini par la première loi de Fick. Cette loi est l'équation (20) [49] :

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} c \quad (20)$$

Avec c la concentration molaire exprimée en mol/m³, J le flux d'hydrogène (mol/m²/s) et D le coefficient de diffusion (m²/s). Pour un flux dans une seule direction \vec{x} , la première loi de Fick devient l'équation (21) :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (21)$$

Cette simplification est par exemple valable pour une membrane fine, si la direction de diffusion est \vec{x} , correspondant à la normale formant la membrane. L'hypothèse de membrane fine est vraie si deux dimensions sont beaucoup plus grandes que la troisième. Dans le cas d'un état transitoire, c'est-à-dire si les concentrations aux limites varient avec le temps, la concentration à l'intérieur de la membrane dépend également du temps. La première loi de Fick n'est donc pas applicable. Il faut alors utiliser la deuxième loi de Fick. Si la direction de diffusion est \vec{x} , et en considérant une diffusion constante sur toute l'épaisseur du polymère, elle est l'équation (22) :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (22)$$

La résolution de cette équation donne le profil de concentration dans la membrane, en fonction du temps. Si le mode de sorption utilisé est la loi de Henry, on peut convertir cette équation en pression interne P , correspond à la pression qu'aurait une porosité présente dans le matériau au temps t et à la distance x (équation (23)).

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \quad (23)$$

La résolution de cette équation donne alors le profil de pression dans la membrane, en fonction du temps. Néanmoins, pour certaines conditions aux limites, il existe des solutions, présentées par exemple dans l'ouvrage de Crank .

1.4.3 Conséquences de la diffusion sur les polymères

La diffusion confère tout d'abord aux polymères des faibles propriétés barrière aux gaz. Comparé aux métaux, leur valeur de perméabilité P_e est relativement élevée. De plus, ils ont une propension à être dégradés, en particulier lors de décompressions rapides. On considère un polymère, avec une porosité en son sein, dans une atmosphère hydrogène à une pression P_{ext} . On rappelle que cette pression est équivalente à une concentration C_{ext} appliquée sur l'extérieur du matériau (loi de Henry). La concentration en hydrogène augmente jusqu'à atteindre la saturation, c'est-à-dire que la pression dans la porosité P_{int} est la même que la pression P_{ext} . Lorsqu'on qu'on retire soudainement l'hydrogène, cela crée une situation déséquilibrée : les molécules diffusent vers la surface du matériau, car la concentration d'hydrogène est plus faible. La diffusion prenant du temps, il peut s'ensuivre une contrainte mécanique entre la porosité, toujours sous pression, et l'extérieur, où plus aucune pression ne contraint l'échantillon. Cela favorise l'augmentation de la taille de la porosité, qui peut devenir une dégradation majeure sous forme de fissure ou de cloques. La Figure 19 illustre ce processus issu de la diffusion.

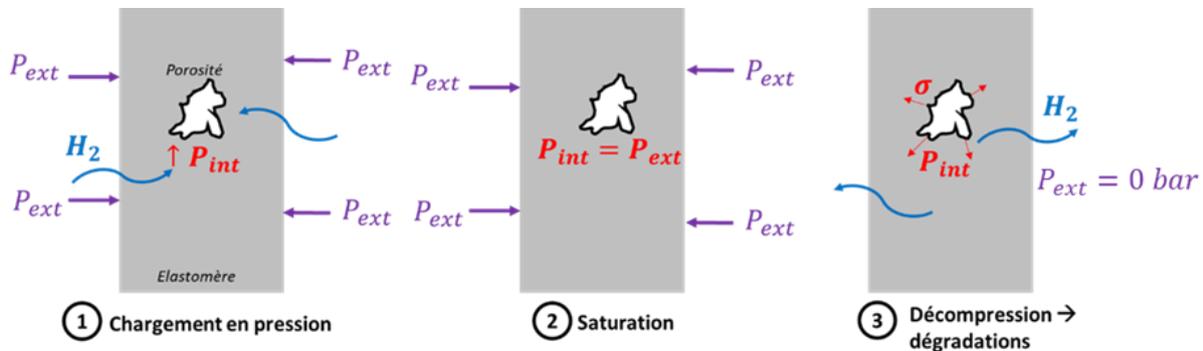


Figure 19. Description d'un mécanisme de dégradation interne d'un polymère, issu de la diffusion d'hydrogène haute-pression.

Ce mécanisme rend les polymères sensibles aux décompressions rapides, en particulier les élastomères. Si la décompression est suffisamment lente, l'hydrogène désorbe avant la propagation de la porosité. En règle générale, décompression rapide signifie décompression non contrôlée du moyen d'essai, elle a donc lieu en quelques dizaines de secondes maximum. L'état de l'art des influences d'une décompression rapide sur les élastomères est complété par un état de l'art concernant les thermoplastiques en annexe 4 p-155.

1.5 Etat de l'art de l'influence d'une décompression rapide sur les élastomères

L'influence principale d'une décompression rapide d'hydrogène sur les élastomères est l'apparition de dégradations majeures.

1.5.1 Dégradations des élastomères suite à une décompression rapide

La résistance des élastomères à la décompression rapide de gaz est un phénomène étudié dans la littérature pour des gaz comme l'azote, le dioxyde de carbone et le méthane [33], [50], [51], [52], [53]. Ces études sont notamment issues des industries pétrolières/gazières, et des produits dérivés, où des joints en élastomères sont employés. L'hydrogène étant une technologie moins mature, les études le concernant sont plus récentes (après 2005) et moins nombreuses. Deux différences majeures sont à noter entre l'hydrogène et d'autres gaz : 1) les valeurs de pression sont généralement plus élevées dans les systèmes à

hydrogène, 2) la nature des gaz implique une influence différente sur la résistance des élastomères. Plusieurs auteurs ont comparé l'influence du type de gaz sur les dégradations. Koga [54] observe que la nature des dommages est différente pour l'azote ou l'hélium. De plus, il montre que la taille de la molécule joue défavorablement sur les dégradations. Par exemple, le CH₄ ou le CO₂, gaz « lourds » comparés à l'hydrogène, dégradent plus les élastomères [51]. Concernant l'hydrogène, il a été montré que les élastomères pouvaient ne pas résister à l'application d'une décompression instantanée (c'est-à-dire sans contrôle de la vitesse de décompression, en général quelques secondes) depuis les hautes-pressions ([40] [42] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62]). Les auteurs conduisent alors la même expérience : ils mettent dans une enceinte des échantillons d'élastomères, montent la pression à un niveau élevé (jusqu'à 1000 bar dans la littérature) avant de vidanger instantanément l'enceinte. En général, les échantillons sont laissés libres dans l'enceinte, et sont étudiés par un moyen d'observation direct ou indirect. Ces expériences se traduisent par la présence de dégradations internes dans les élastomères, comme illustré dans le Tableau 7. La nature des dégradations est aussi bien le décollement d'une charge dans la matrice, que l'apparition de fissures. Ces dégradations sont identifiées sur des éprouvettes spécifiquement prévues pour l'expérience, ou bien sur des joints toriques.

1.5. Etat de l'art de l'influence d'une décompression rapide sur les élastomères

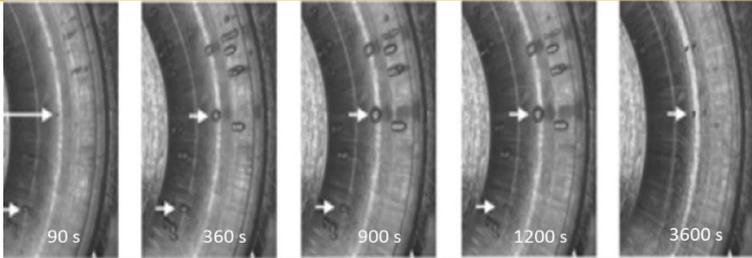
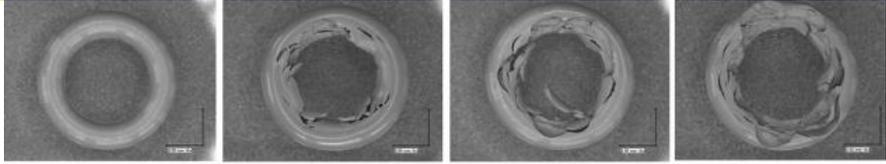
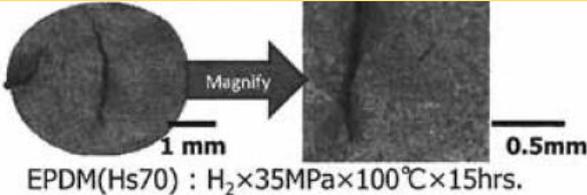
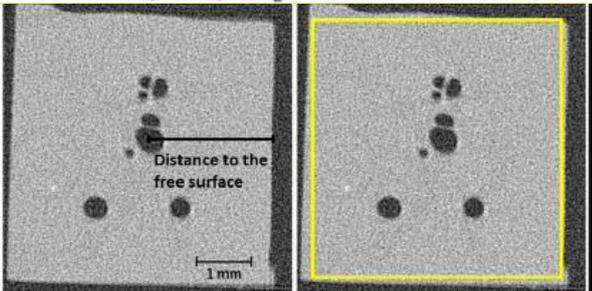
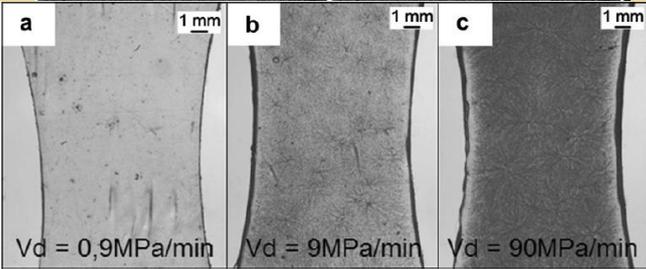
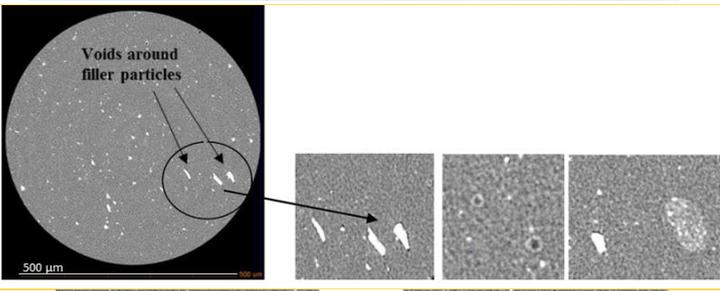
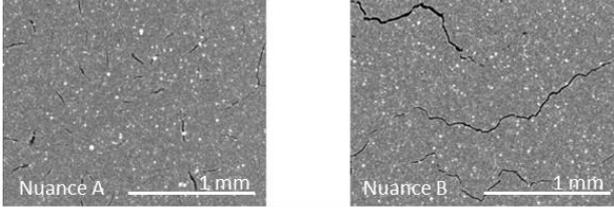
Conditions	Dégradations	Réf.
<p>EPDM 100 bar - Transparent - Différents temps après la décompression</p>		[54]
<p>EPDM</p>		[55]
<p>EPDM 350 bar Section d'un joint torique</p>		[56]
<p>EPDM 120 bar</p>		[63]
<p>Vinyltrimétoxy-silane 90 bar -Transparent -Vd=vitesse de décompression</p>		[59]
<p>Buna-N 1000 bar</p>		[61]
<p>EPDM 1000 bar</p>		[62]

Tableau 7. Exemples de dégradations subies par les élastomères lors d'une décompression rapide.

De telles dégradations sont également rapportées lors d'essais de traction, sous forme de cloques/fissures, dont M. Gent a fait sa spécialité [64]–[66]. Il montre l'apparition de cloques sphériques macroscopiques dans tout l'élastomère (Figure 20). Ce phénomène est appelé « cavitation », à ne pas confondre avec la cavitation des systèmes hydrauliques turbulents. Certains auteurs utilisent le terme de cloquage (blister), qui est plus générique que cavitation [42].



Figure 20. Cavitation dans un élastomère après un essai de traction [64].

Avec le même élastomère, pour des épaisseurs différentes (comprises entre 0,06 et 0,5 cm), on constate que des fissures peuvent également apparaître (voir Figure 21).

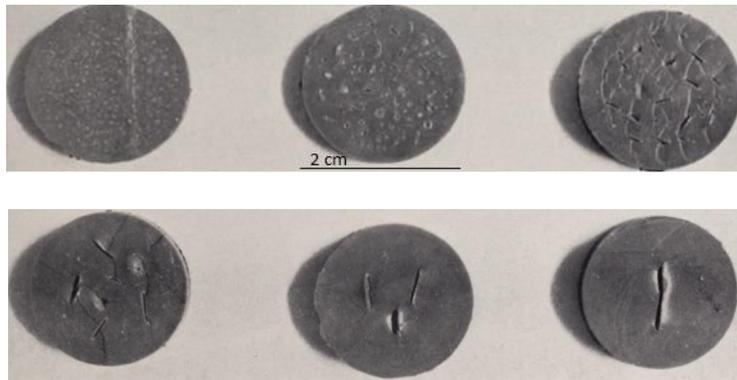


Figure 21. Différents types de dégradations dans un élastomère après un essai de traction [64].

1.5.2 Modélisation des dégradations

Le constat des dégradations a conduit des équipes à modéliser le phénomène pour identifier les leviers permettant de le limiter. L'approche traditionnelle de modélisation est analytique. Elle consiste à comparer deux contraintes pour savoir si des dégradations vont survenir :

- La contrainte maximale atteinte dans le matériau en présumant l'existence d'une porosité,
- Un critère de propagation des dégradations, qui peut s'exprimer comme une contrainte seuil.

Le calcul de la contrainte maximale autour de la porosité est issu de la diffusion des gaz dans les milieux solides, par la deuxième loi de Fick couplé à un mode de sorption (comme la loi de Henry, voir chapitre 1.4.2). Les paramètres alors impliqués sont le coefficient de diffusion de l'élastomère (D) et la pression appliquée sur le matériau. La contrainte seuil à ne pas dépasser dépend du comportement du matériau.

Trois critères sont recensés. Le critère dit de Gent, est basé sur le premier principe de la thermodynamique. Il considère une porosité sphérique de taille infinitésimale dans le matériau suivant un comportement de néo-Hooke [64]–[68]. Plusieurs auteurs l'ont

appliqué au cas de la décompression rapide d'hydrogène [54], [60], [69]. D'autres auteurs utilisent un critère basé sur la loi de Mooney, en conservant la même géométrie de porosité sphérique [42], [55], [56]. Enfin, un critère basé sur l'énergie de déchirement est proposé (tearing energy notée T , [70]). Il s'agit d'une approche de modélisation différente de la porosité sphérique imbriquée dans la matrice, puisque basée sur la résistance à la rupture des élastomères.

Aujourd'hui, certains auteurs travaillent sur une analyse numérique. Cela permet d'avoir plus de possibilités géométriques comparé à l'utilisation d'une description analytique. La détermination d'un VER (Volume Élémentaire Représentatif) est étudiée en particulier par le laboratoire P' à Poitiers [71], [72] (voir Figure 22 a). Cela fait suite à un article de Jaravel [60] modélisant l'influence d'une bulle dans un élastomère, comparant notamment le temps d'apparition des cavités, expérimental et numérique. Kulkarni et son équipe [62] travaillent à étudier l'influence d'une ou plusieurs cavités dans un élastomère soumis à de la pression interne. Un modèle de déformation est établi en éléments finis pour prédire la distribution des contraintes et la propagation des dommages lorsque l'élastomère subit une dépressurisation après une exposition à l'hydrogène à haute pression (voir Figure 22 b)). Les lois de comportement retenues sont Mooney à trois paramètres et Ogden. Il fait varier divers paramètres comme le nombre de cavité, leur diamètre, leur distance à la surface.

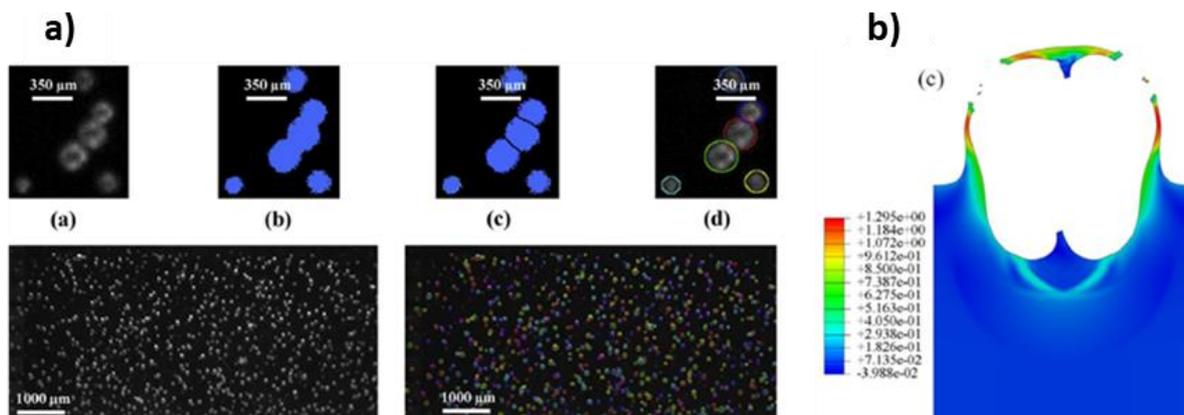


Figure 22. a) Détermination d'un volume élémentaire représentatif [72]
b) Modélisation de la propagation d'une porosité dans un élastomère [62].

1.5.3 Facteurs influant sur les dégradations

Le croisement des résultats expérimentaux et de la modélisation des dégradations permet de définir et de résumer les facteurs influant la tenue des élastomères aux dégradations après décompression de l'hydrogène. Expérimentalement, le travail proposé par Yamabe [55] sur un EPDM permet de résumer simplement l'influence de quelques paramètres (voir la Figure 23). Les influences du nombre de cycles, de la pression d'hydrogène, du type de cycle ainsi que de la température sont évaluées. Il en ressort par exemple que les dégradations surviennent à 100 °C, mais pas en dessous.

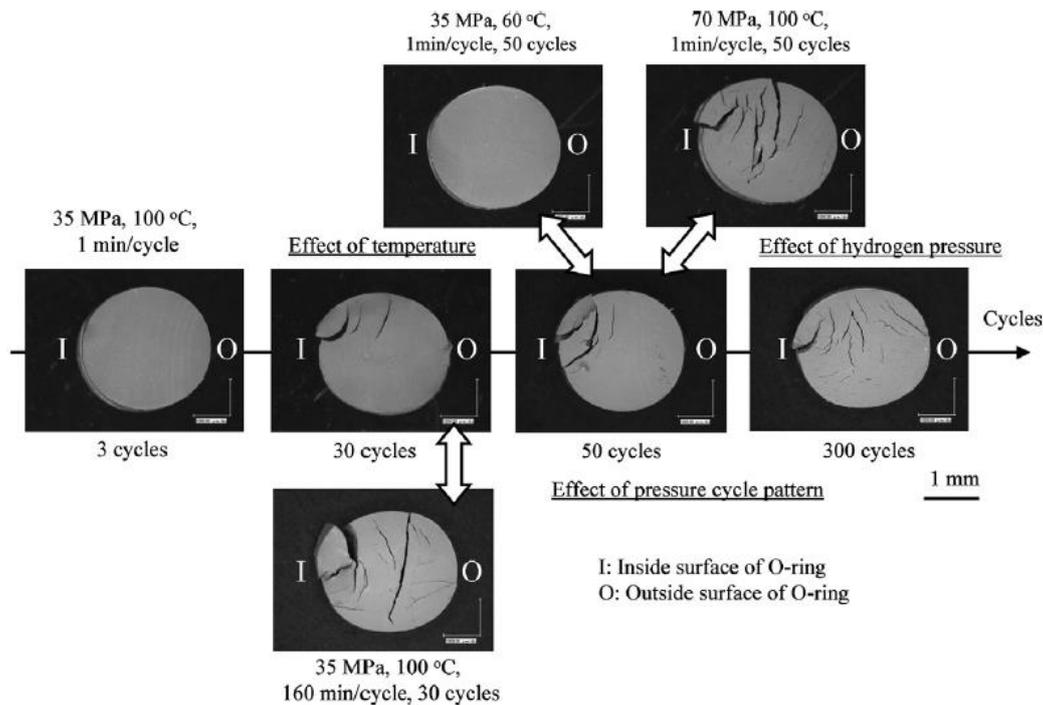


Figure 23. Facteurs influençant la dégradation des élastomères [55].

Nous classons les facteurs en plusieurs catégories : 1) les paramètres d'environnement 2) le matériau 3) la géométrie.

- 1) Les paramètres d'environnement sont essentiellement les paramètres de pression et la température appliquées. Yamabe, Jaravel et Kane-Diallo [41], [55], [59] ont montré que plus la **pression maximale** est élevée, plus les dégradations sont importantes. Les valeurs de pression peuvent atteindre 1000 bar dans certaines expériences. Les mêmes auteurs ont travaillé sur la **vitesse de dépressurisation** et ont conclu que plus la dépressurisation est rapide, plus les dégradations sont importantes. **Le temps de saturation** est un autre paramètre de pression important. En effet un matériau moins saturé est moins amené à se dégrader. Toutes les études connues traitent uniquement le cas d'une saturation totale. **Le cyclage** est un autre paramètre clé influençant la rupture de l'élastomère par fatigue [55]. Il peut également influencer les propriétés mécaniques, par exemple le module de stockage [73]. Peu d'études du cyclage sont recensées. La **température** joue également un rôle important dans le comportement des élastomères sous haute-pression hydrogène. Comme rappelé à la section 1.3.1, les élastomères présentent des propriétés très dépendantes de la température. Cela est particulièrement visible dans l'article de Yamabe [40] : des dégradations à 100 °C sont mises en évidence pour plusieurs situations de pression, ce n'est pas le cas pour les températures inférieures. L'influence de la température est peu étudiée.
- 2) En ce qui concerne le matériau, les modèles permettent de montrer que les paramètres clés sont les propriétés de **diffusion (D)** et les **propriétés mécaniques** (paramètres de loi de comportement notamment) [42], [74]. En regard de la deuxième loi de Fick équation (22) p-30, une haute valeur de diffusion est favorable car elle permet à la concentration d'hydrogène de diminuer rapidement lors de la dépressurisation. De la même manière, des caractéristiques mécaniques élevées permettent de limiter le risque de

dégradations. D'un point de vue expérimental, plusieurs équipes ont cherché à comparer les matériaux. Par exemple, Koga [54] travaille sur des EPDM et VMQ transparents, montrant que le VMQ est plus résilient que l'EPDM. La comparaison de NBR et de VitonA par Menon [61] montre que le matériau le plus résilient serait le NBR (pas de porosités détectées, au contraire du VitonA). Outre le type d'élastomères, l'ajout de divers additifs joue un rôle important dans l'apparition de dégradations. Les charges classiques utilisées dans les élastomères sont des noirs de carbone et des particules de silice. Elles ont un rôle important car elles peuvent être le lieu d'initiation de dégradations ([61], [73]). Il est par exemple relevé que l'ajout de silice augmente plus la résistance à la dégradation que l'ajout de noirs de carbone [42]. Kulkarni [62] montre que l'ajout de plastifiant comme additif favorise les dégradations. D'un point de vue propriétés mécaniques, au contraire l'ajout de silice provoque une baisse de module de stockage [73]. Certains travaux s'intéressent à des paramètres microstructuraux poussés, comme les masses moléculaires ou la fraction de volume de vide (Ono [58]). Pour conclure, la pluralité des couples charges/matériaux disponibles conduit à ne pas tirer de conclusion sur un matériau préférentiel pour la résilience aux décompressions d'hydrogène.

- 3) Les paramètres de géométrie sont également impliqués dans le risque de dégradation. D'un point de vue modèle, il est montré que la diffusion de l'hydrogène est favorisée par une faible **épaisseur** [74]. Les échantillons plus épais seraient donc plus sensibles aux dégradations. Globalement, aucune étude n'est relevée sur l'impact d'autres dimensions que l'épaisseur. La disposition expérimentale des échantillons est également clé puisque la mise en place dans une gorge modifie le champ de contraintes initial dans le matériau [75]. Peu d'études existent sur la prise en compte des contraintes initiales dans le risque de dégradation. Néanmoins des études calculant les contraintes dans un joint torique installé dans sa gorge ont été menés en modélisation [75]–[77].

1.5.4 Moyens de mise en évidence des dégradations

Les dégradations peuvent être mises en évidence par différentes techniques. L'observation directe, la tomographie, les émissions acoustiques sont décrites ci-après.

1) Observations directes

La méthode la plus basique de mise en évidence des dégradations est l'observation directe. En effet, des dégradations peuvent être visibles à la surface externe de l'échantillon, sous forme de cloques ou de fissures débouchantes. Yamabe et al. ont utilisé à la fois l'aspect extérieur (cloques à la surface), et la coupe d'un joint torique décompressé pour donner des indications sur l'état du matériau [55], [56]. Ils observent des fissures aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur. Il est donc possible de découper des échantillons pour évaluer les dommages internes, avec la réserve que c'est destructif pour l'échantillon, et que cela peut modifier les plus fines dégradations. Un cryomicrotome, ou une technologie de découpe au froid peut être utilisé pour limiter les dégradations induites par le processus de coupe [54]. Il est pertinent de mentionner que le niveau d'usure des joints toriques dans certaines normes pétrolières est évalué par une méthode d'observation directe, en sectionnant plusieurs fois le joint torique [78]. L'observation directe peut être complétée par de la microscopie optique ou la microscopie électronique à balayage (MEB). Néanmoins, l'étude de dégradations au MEB n'est pas reportée à notre connaissance. Pour avoir plus de détails sur la microstructure, certains auteurs utilisent des échantillons

d'EPDM transparents, ce qui permet d'étudier les dégradations de manière non destructive [41], [42], [63], [79]. Les bulles étant nombreuses, il est nécessaire d'utiliser des algorithmes appelés covariogrammes pour définir des statistiques sur les porosités créées. L'inconvénient de la transparence est qu'elle implique une modification de la structure comparée à des joints élastiques classiques. Cela limite également les possibilités d'études de la formulation du matériau. Globalement, l'observation directe est une technique rudimentaire car beaucoup de dégradations sont écartées, néanmoins elle permet de donner une idée de l'état du matériau simplement.

2) Observation par tomographie

La tomographie est une technologie d'imagerie permettant, par des rayons X, de visualiser l'intérieur d'objets [80]. La machine émet des rayons X au travers de la matière, comme une radiographie. Plusieurs centaines de radios sont effectuées sur 360 °. Puis la machine fait l'analyse de l'interaction entre ces rayons X et la matière. Des détecteurs enregistrent le nombre de photons N_1 l'ayant traversé. La loi de Beer-Lambert permet de remonter à un coefficient dit d'atténuation, noté μ , qui est corrélé à des variations de composition, de densité ou à la présence de vides par exemple. Un PC est dédié à la reconstruction du volume en 3D. Des algorithmes reconstruisent alors une succession des projections représentatives de tout l'objet, en niveaux de gris traduisant le coefficient d'atténuation local. Un empilement d'images, appelées slices, est fourni, selon une orientation choisie. Les résolutions pouvant être obtenues sont de l'ordre du micron, néanmoins pour atteindre cette précision, la taille de la zone tomographiée se réduit à quelques mm³. La résolution du volume dépend du volume tomographié, mais également de la distance entre l'échantillon et la source de rayons X. Cette distance doit permettre à l'échantillon d'effectuer une rotation complète sur l'axe du manche du tomographe. Il y a donc une résolution seuil impossible à améliorer lors de la tomographie d'un échantillon complet. Il faut faire un compromis entre résolution et volume tomographié. Une attention particulière doit être portée aux réglages de la machine pour obtenir des images exploitables (tension, intensité pour la source de rayons X). Lors d'une tomographie, le résultat obtenu est une reconstruction du volume tomographié par la combinaison d'images 2-D. Une manière abordable de traiter les images est d'analyser l'empilement d'images 2-D représentant l'échantillon dans une direction. Un logiciel libre comme Fiji/ImageJ permet de manipuler des empilements d'images, et d'effectuer des opérations permettant d'améliorer la qualité ou l'organisation des images. Deux slices sont séparés de la taille d'un voxel. Un exemple de slice d'élastomère est présenté sur la Figure 24.

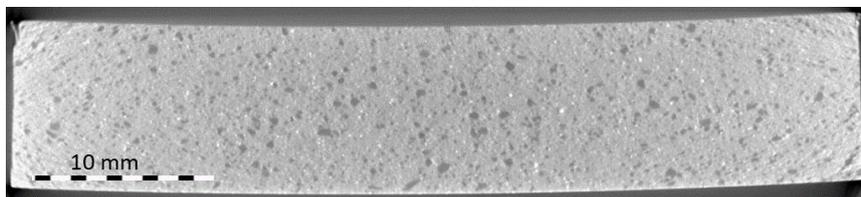


Figure 24. Slice d'un élastomère issu d'une tomographie.

Il est possible de parcourir l'échantillon en faisant défiler les slices. Il est également possible de recréer un empilement de slice issu d'une autre direction que la direction initiale. Le niveau de gris permet notamment d'identifier l'air, où la densité est faible par rapport à la matière : les porosités du matériau sont des tâches sombres. Certains échantillons présentent un haut niveau de charges, parfois blanches, parfois en niveaux de gris, s'apparentant à des porosités. Une attention particulière doit donc être portée sur

la distinction porosités/particules. La tomographie est une technologie utilisée dans différents secteurs dont la mécanique des matériaux, par exemple pour identifier la présence de dégradations, ou pour comprendre leur mécanisme d'initialisation/propagation. Elle est également utilisée pour étudier la fatigue d'élastomères sous des chargements comme la traction, ou bien pour étudier les charges présentes dans le matériau [81]. Les équipes du laboratoire Sandia l'utilisent pour identifier des dégradations, à la fois des fissures et des porosités se développant autour des charges présentes [61], [62]. Les résolutions atteintes sont $3 \mu\text{m}^3$. Les auteurs proposent de tester plusieurs résolutions pour avoir différentes échelles permettant de mieux comprendre la création des dégradations. Le laboratoire P' également travaille sur la compréhension de la cavitation en utilisant la tomographie. Ils effectuent une décompression d'hydrogène sur un EPDM transparent tout en le tomographiant [63], [71]. La possibilité de voir en direct la cavitation est une réelle avancée, par exemple en visualisant l'évolution 3D réelle des cavités dans l'élastomère.

3) Analyse par émission acoustique

Yamabe et ses collaborateurs [82] ont fait une étude sur la méthode d'émission acoustique pour détecter les ruptures internes d'un EPDM après une décompression d'hydrogène. Pour comprendre le comportement par les ondes acoustiques de la propagation de fissures, deux tests sous air ambiant sont réalisés dans un premier temps. Il s'agit d'un essai de traction, et d'un essai de propagation de fissures statiques. Il est observé lors de ces tests un nombre d'évènement acoustique important lors de la rupture. Ensuite, une décompression depuis 7 ou 50 bar est réalisée sur le même matériau. La Figure 25 présente le nombre d'évènements acoustiques en fonction du temps.

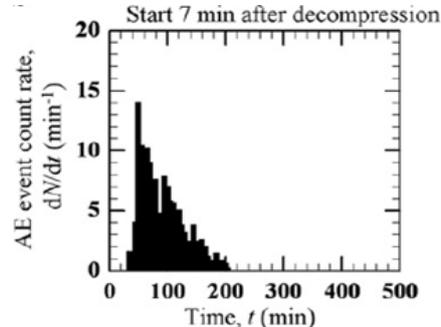


Figure 25. Nombre d'évènements d'émission acoustique suite à la décompression d'hydrogène [82].

Les auteurs expliquent que l'augmentation du nombre d'évènements acoustiques à la suite de la décompression semblent indiquer une dégradation interne du matériau, et donc que les émissions acoustiques peuvent être un moyen d'études des dégradations.

1.5.5 Autres influences de l'hydrogène haute-pression

L'influence d'une décompression rapide d'hydrogène haute-pression sur les élastomères ne se limite pas à des dégradations. Il est également rapporté un gonflement transitoire notable. Les propriétés mécaniques ainsi que certaines propriétés chimiques peuvent également être modifiées suite à l'hydrogène haute-pression.

1) Gonflement transitoire

En conséquence de la sorption d'un gaz, une augmentation du volume transitoire du matériau est signalée [55], [58], [83]. Dans le cas de l'hydrogène, cette augmentation est

relativement faible pendant le processus de saturation, contrairement au changement de volume après la dépressurisation qui peut atteindre $\approx 30\%$ ou plus [61], [83]. Par exemple, une sphère de NBR de 20 mm de diamètre est soumise à 300 bar d'hydrogène, puis subit une décompression instantanée. L'augmentation de volume atteint immédiatement 30 %, puis revient à son niveau initial en 40 h (voir Figure 26).

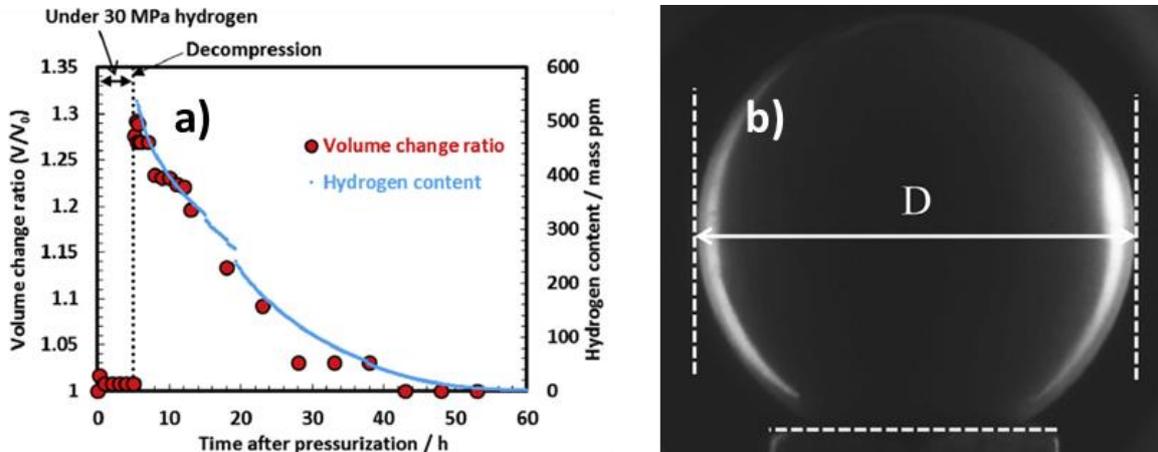


Figure 26. a) Changement de volume dû à une décompression hydrogène depuis 30 MPa sur une sphère de NBR. b) Méthode optique de mesure du diamètre [83].

Dans les travaux de Yamabe et al. [55], [69], l'auteur mesure l'augmentation d'épaisseur de joints toriques de diamètre 3,5 mm, préparés en EPDM, ayant subi des décompressions d'hydrogène allant jusqu'à 700 bar. Ils montrent une corrélation franche entre l'augmentation d'épaisseur et la pression de saturation des élastomères (voir Figure 27) : plus la pression de saturation est élevée, plus l'augmentation d'épaisseur est forte. On note que passer de 350 à 700 bar de pression de saturation est très impactant sur le gonflement, puisqu'on passe de 5 % à presque 20 % d'augmentation avant et après hydrogène. Le volume retrouve en quelques heures sa valeur initiale.

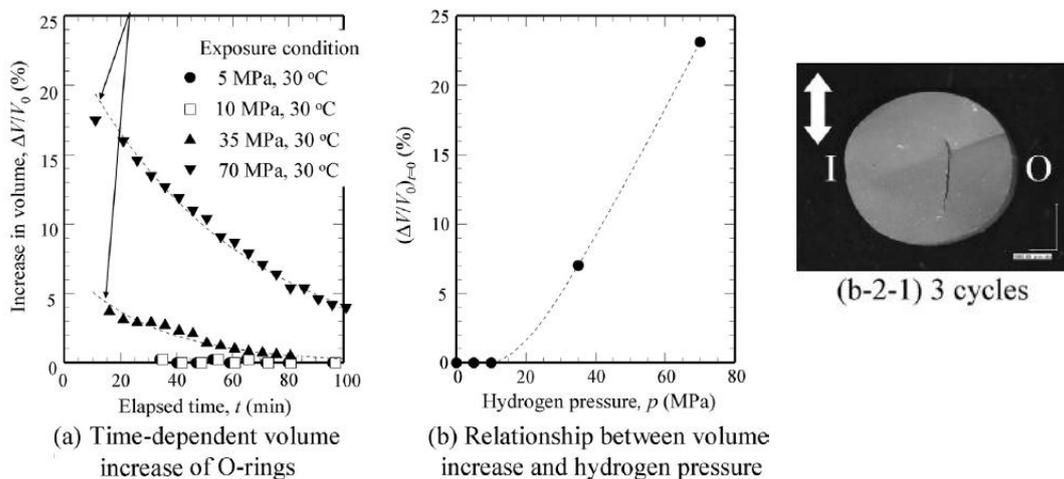


Figure 27. Augmentation de volume et dégradations d'O-rings soumis à des pressions d'hydrogène jusqu'à 700 bar [55].

Une autre étude conduite sur des échantillons de NBR par le même laboratoire japonais, présente l'augmentation de volume et les propriétés mécaniques consécutivement à une dépressurisation à 900 bar d'hydrogène [73]. La mesure est réalisée par un capteur optique mesurant l'aire des matériaux, une vérification par des méthodes densimétriques

permettant de s'assurer de l'équivalence augmentation de volume/augmentation de surface. Il apparaît que le changement de volume atteint jusqu'à 80 %, immédiatement après la décompression. Le volume se résorbe ensuite complètement pour retrouver sa valeur initiale, voir Figure 28.

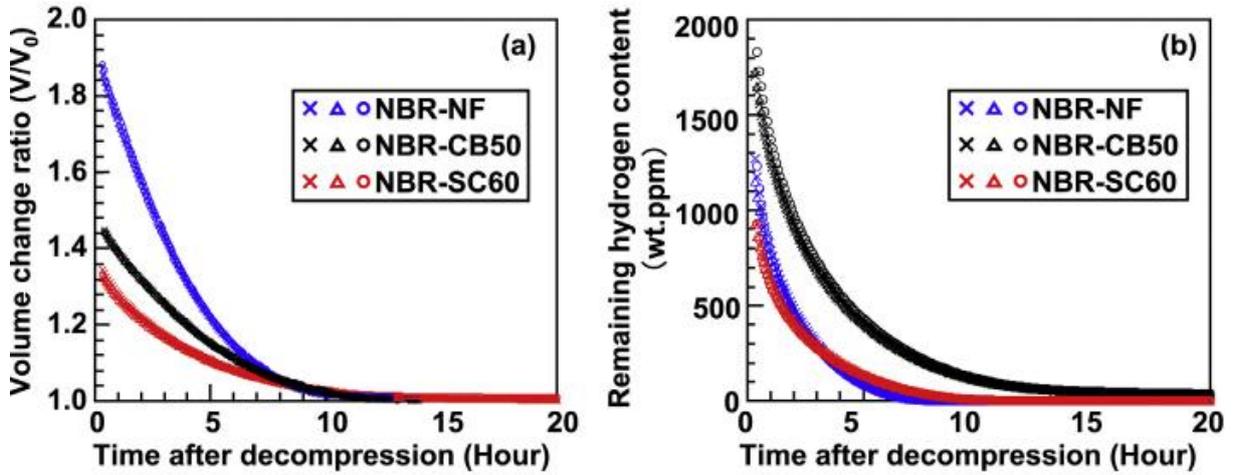


Figure 28. Augmentation de volume en fonction du temps après dépressurisation, pour des NBR (diamètre 13 mm, épaisseur 2 mm) [73].

Un gonflement transitoire des échantillons est donc systématiquement rapporté après des décompressions rapides d'hydrogène.

2) Modification des propriétés mécaniques

Quelques auteurs étudient les propriétés mécaniques avant et après application d'une décompression rapide. Fujiwara [73] expose différents NBR à plusieurs cycles d'hydrogène 900 bar, et détermine leur module de stockage par DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Ce module chute uniquement pour les nuances chargées de particules silices, à l'application de la haute-pression hydrogène (voir Figure 29). Il propose comme explication à la baisse de module, la modification de l'interface matrice/charges. Sans rentrer dans le détail, la chimie de la matrice n'est en effet pas modifiée.

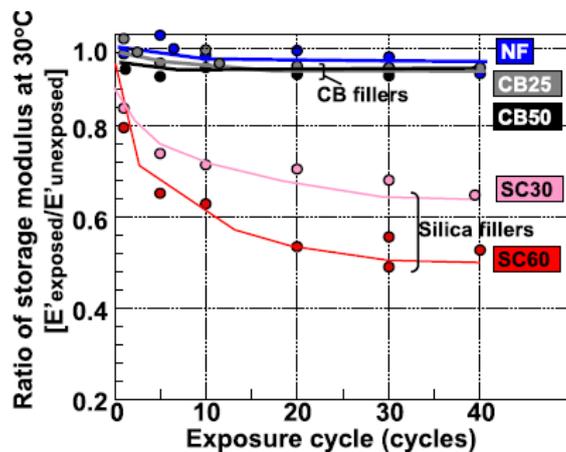


Figure 29. Module de stockage mesuré au DMA pour diverses nuances de NBR [73].

En effectuant des tests par DMA, sur deux élastomères (Buna N et Viton A), Menon [61] constate une chute comprise entre 20 et 50 % du module de stockage après l'application de 100 MPa d'hydrogène. Enfin, Yamabe [84] pratique des essais de traction sur des

échantillons d’NBR ayant subi 1000 bar de pression, et constate un retour aux propriétés mécaniques vierges 24 h après la dépressurisation. La comparaison à l’augmentation de volume montre que le retour au volume initial est corrélé avec le retour à des propriétés mécaniques vierges.

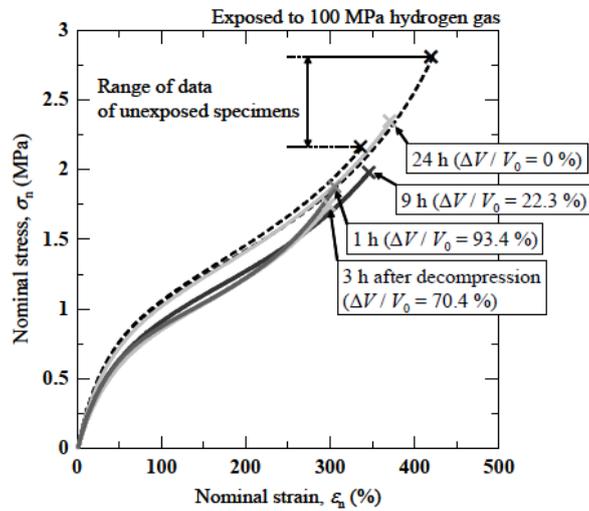


Figure 30. Essais de traction sur des NBR vierges et dépressurisés [84].

L’influence d’une décompression rapide d’hydrogène sur les propriétés mécaniques est donc assez peu étudiée.

3) Modifications chimiques

L’aspect chimique des élastomères est très complexe et s’écarte du cœur de cette thèse. Fujiwara [85] soumet un NBR non chargé à une décompression rapide depuis 1000 bar. La structure du matériau est très peu affectée par l’application de la décompression. En particulier, il n’est pas mis en évidence une hydrogénation des molécules de la matrice. Il en conclut que la dégradation structurelle observée après une décompression rapide depuis 1000 bar d’hydrogène, illustrée sur la Figure 31, n’est pas la conséquence d’une réaction chimique notable.

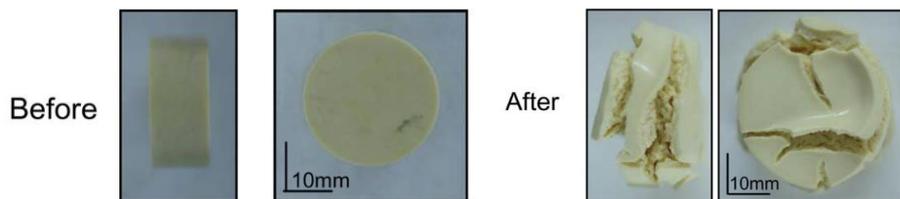


Figure 31. Dégradations d’un NBR non chargé suite à 100 MPa d’H₂ [85].

Le travail est complété par les mêmes auteurs en comparant cette fois des NBR dans lesquels sont ajoutées des charges (silices ou noirs de carbone) [73]. La conclusion sur la chimie de la matrice est la même : elle n’est pas modifiée suite à l’exposition hydrogène.

1.5.6 Résumé

Les expériences en décompression rapide consistent à mettre dans une enceinte à haute-pression d’hydrogène des échantillons d’élastomères, avant de vidanger en quelques secondes l’enceinte. Cela génère plusieurs phénomènes sur les élastomères, mis en évidence dans la littérature.

Des dégradations structurelles sont relevées (fissures, cloques). Elles peuvent être étudiées par observations directes, tomographie et dans une moindre mesure émissions acoustiques. Des questions sont encore en suspens sur l'origine des dégradations : y-a-t-il des porosités initiales ? Si oui, à quelle échelle ? Est-ce que les dégradations sont systématiquement des fissures, ou bien des porosités sphériques ? Ces questions n'étant pas résolues, la dénomination « dégradation interne » est utilisée dans cette thèse pour désigner toute forme de dégradations. De nombreux paramètres sont impliqués dans les dégradations. Ils peuvent être résumés en paramètres de pression (notamment pression maximale, temps de saturation et temps de dépressurisation), de géométrie (épaisseur) et de matériau (propriétés de transport et mécaniques).

Outre des dégradations, un gonflement transitoire est systématiquement relevé juste après une décompression rapide. Les élastomères retrouvent leurs dimensions initiales après quelques heures/jours. L'étude des propriétés mécaniques montre une modification de certaines propriétés, dépendant fortement de la formulation du matériau. Relativement peu d'études sont conduites sur ces propriétés. Quelques publications traitent de la chimie des élastomères. Les paramètres alors étudiés ne semblent pas être modifiés suite à l'application de l'hydrogène. Ces phénomènes questionnent sur la tenue des élastomères dans des systèmes d'hydrogène haute-pression alors qu'ils doivent assurer l'étanchéité et leur intégrité structurelle, notamment s'ils sont soumis à des dégradations ou des modifications de propriétés mécaniques.

1.6 Objectif de la thèse et organisation du manuscrit

1.6.1 Verrous technologiques et scientifiques

Le chapitre précédent permet de montrer que certains cycles de pression peuvent considérablement affecter les élastomères constituant l'étanchéité des systèmes d'hydrogène haute-pression, notamment par des fissures. L'intégrité et l'étanchéité de ces élastomères doivent pourtant être garantis pour avoir un fonctionnement robuste du système. Le cycle de pression le plus endommageant est la décompression rapide depuis une haute-pression d'hydrogène, après un temps de saturation suffisant. Néanmoins, les valeurs limites de pression, de temps de saturation, et de temps de décompression avant atteinte à l'intégrité structurelle des élastomères sont aujourd'hui mal connues. Mieux connaître l'influence de ces paramètres permettrait de donner des préconisations lors de l'usage et la conception de systèmes haute-pression à hydrogène pour garantir leur étanchéité et leur intégrité. Il s'agit du cadre de cette thèse.

1.6.2 Objectif

L'objectif est d'étudier l'impact des paramètres de pression sur l'intégrité de deux élastomères, l'EPDM et le NBR, ayant subi une décompression rapide d'hydrogène. Des approches de modélisation et expérimentale sont exploitées. L'intégrité des élastomères est étudiée par les dégradations, les propriétés de traction et l'augmentation de volume transitoire. Les paramètres de pression étudiés sont les suivants :

- La pression maximale,
- Le temps de saturation,
- Le temps de dépressurisation.

Les expériences permettent d'évaluer la qualité de la modélisation. D'autres paramètres sont étudiés uniquement en modélisation :

- La présence d'un plateau de pression,

- La géométrie,
- Le matériau.

1.6.3 Organisation du manuscrit

Pour répondre à l'objectif, tout d'abord un modèle de prédiction des dégradations à l'issue d'une décompression d'hydrogène est développé dans le Chapitre 2. Le modèle est capable de prédire les dégradations survenant avec un chargement de pression quelconque, par exemple issu d'essais réels. Pour pouvoir utiliser le modèle, il est requis de disposer de certaines propriétés mécaniques et de transport.

C'est l'objet du Chapitre 3, où les matériaux étudiés sont décrits. Il s'agit de deux NBR et de deux EPDM, élastomères courants. Leurs propriétés mécaniques en traction uniaxiale et leurs propriétés de diffusion nécessaires au modèle sont caractérisées.

Le Chapitre 4 est consacré à la mise en évidence expérimentale des influences issues d'une décompression rapide d'élastomères. Cela concerne tout d'abord le développement, la mise au point et la validation d'un système de haute-technologie permettant de monter à 700 bar d'hydrogène des échantillons. Il est testé lors d'un essai préliminaire, permettant de constater les phénomènes et de définir les protocoles d'étude des dégradations, des propriétés mécaniques et de l'augmentation de volume. Il permet dans un deuxième temps d'effectuer les essais à haute-pression, en faisant varier soit la pression maximale, soit le temps de saturation, soit le temps de dépressurisation, et de disposer d'un panel d'échantillons traités à l'hydrogène.

Le Chapitre 5 est consacré aux réponses à la problématique. Les influences de la pression maximale, du temps de saturation, du temps de décompression sont présentées pour les expériences et le modèle de prédiction de dégradations. L'influence d'autres paramètres (plateau, géométrie, matériau) est déterminée par le modèle. Les résultats expérimentaux permettent d'évaluer le modèle. Enfin, une discussion sur l'origine des phénomènes est proposée.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives sur l'étude expérimentale plus fine de l'influence des paramètres, sur la compréhension des mécanismes en jeu, et sur l'amélioration du modèle de dégradations.

Chapitre 2. Modèle de prédiction des dégradations

2.1	Description.....	47
2.2	Evaluations de Ppore-max.....	48
2.2.1	Plusieurs méthodes de résolution.....	48
2.2.2	Résolution « instantanée ».....	49
2.2.3	Résolution linéaire existante : NDCav.....	50
2.2.4	Résolution numérique : modèle aux différences finies QHD.....	52
2.3	Evaluations des critères Py.....	57
2.3.1	Critère Py-Gent.....	57
2.3.2	Critère Py-Mooney.....	60
2.3.3	Critère Py-Rupture : approche originale par la mécanique de la rupture....	61
2.4	Récapitulatif du modèle.....	62

Préambule

Une modélisation est développée pour étudier l'influence de paramètres de pression, de géométrie et de matériau, sur l'apparition de dégradations à l'issue d'une décompression rapide d'hydrogène. Il consiste à comparer une pression d'hydrogène dans une porosité potentielle du matériau, avec une pression critère au-delà de laquelle peut survenir une augmentation de volume de la porosité. La pression de la porosité est calculée à partir des lois de diffusion, en l'occurrence la loi de Fick associé au mode de sorption de Henry. Les pressions critères sont établies à partir de modèles de comportement typiques des élastomères (néo-Hooke et Mooney).

2.1 Description

On considère une porosité, de taille inconnue, dans une membrane élastomère, équivalente à une plaque infinie, d'épaisseur d . Ainsi, une seule dimension x est considérée. Une pression interne règne dans la porosité, elle est notée $P_{int}(x,t)$. Une pression $P_{ext}(t)$ s'exerce sur la surface extérieure du matériau. Si le matériau est incompressible, qui est une hypothèse réaliste pour les matériaux élastomères, il est possible d'exprimer une pression équivalente dans la porosité, notée P_{pore} [66], équation (24) :

$$P_{pore}(x,t) = P_{int}(x,t) - P_{ext}(t) \quad (24)$$

La Figure 32 illustre les chargements et la géométrie retenue.

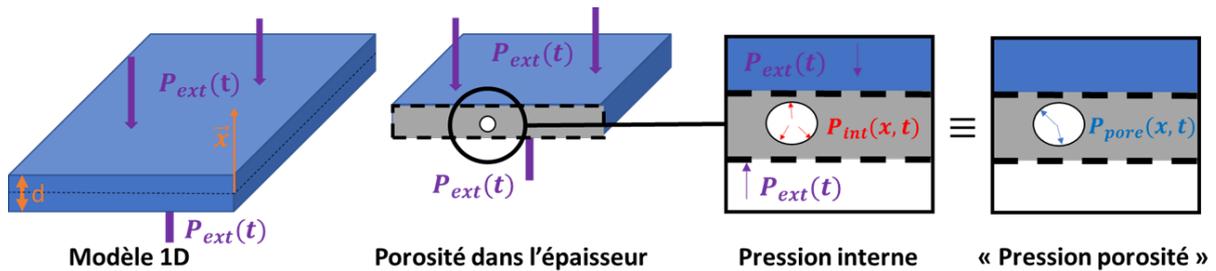


Figure 32. Porosité dans une membrane élastomère de faible épaisseur.

Pour modéliser la porosité, une géométrie sphérique de rayon a est considérée dans une sphère de rayon b . En faisant tendre ce rayon b vers l'infini, on peut raisonnablement considérer l'hypothèse d'une porosité infiniment petite dans une plaque (Figure 33).

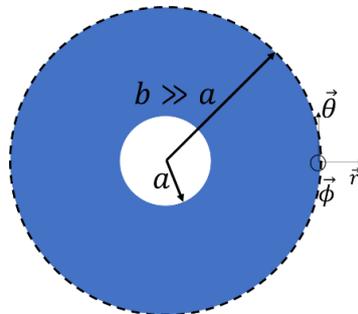


Figure 33. Géométrie sphérique retenue pour la porosité.

La pression interne dans cette porosité génère des contraintes locales. Si les contraintes maximales locales excèdent une valeur admissible, il peut y avoir une croissance de la porosité conduisant à des dégradations. Il faut donc, pour développer un modèle de prédiction des dégradations :

- 1) Estimer les contraintes locales, autour de la porosité, générées par la pression dans la porosité et issues des équations de diffusion de l'hydrogène,
- 2) Déterminer la contrainte maximale admissible avant croissance de la porosité, dite « contrainte critère » issue des propriétés mécaniques du matériau,
- 3) Comparer les contraintes locales et la contrainte critère.

Une autre approche, particulièrement adaptée à notre application, consiste à comparer les pressions et non des contraintes. Les pressions à comparer sont alors P_{pore} , et la pression

critère avant propagation, notée P_y . Le critère de comparaison entre P_{pore} et la pression critère avant propagation P_y est résumée par l'équation (25) :

$$P_{\text{pore}}(x,t) > P_y \quad (25)$$

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme (26) :

$$P_{\text{pore-max}}(x,t) = P_y \quad (26)$$

Avec $P_{\text{pore-max}}$ la valeur de pression de porosité à ne pas dépasser. Pour pouvoir simplement estimer les risques de dégradations, une variable adimensionnelle ND, pour « Non Dimensional », est définie équation (27) à partir de l'équation (26).

$$ND = \frac{P_{\text{pore-max}}}{P_y} \quad (27)$$

Si $ND < 1$, alors la dégradation n'est pas prédite. Si $ND > 1$, alors le risque de dégradations est probable. Cette mise en forme est initialement proposée par Melnichuk et al. [74] et en s'intitulant NDCav (Non-Dimensional Cavitation). Elle est alors utilisée avec un critère P_y pour les thermoplastiques. Nous maintenons ici volontairement la variable P_y permettant d'utiliser n'importe quelle pression critère. Le modèle présenté dans cette section peut donc être utilisé pour prédire des dégradations dans d'autres matériaux que les élastomères, sous réserve de disposer d'un critère P_y adapté.

2.2 Evaluations de $P_{\text{pore-max}}$

L'objectif de cette section est d'être en mesure de déterminer la pression équivalente maximale $P_{\text{pore-max}}$ atteinte dans un échantillon, lors des différentes situations de pression rencontrées. Elle dépend de la pression externe $P_{\text{ext}}(t)$, issue des conditions aux limites, ainsi que de la pression interne $P_{\text{int}}(x,t)$, qui peut être calculée en utilisant les équations de diffusion de l'hydrogène, en particulier la deuxième loi de Fick. Trois variantes de résolution correspondant à des pressions externes différentes sont proposées pour calculer $P_{\text{int}}(x,t)$.

2.2.1 Plusieurs méthodes de résolution

La pression $P_{\text{int}}(x,t)$ est issue de la diffusion des atomes dans le matériau. Il faut donc utiliser les équations de diffusion de Fick. En considérant la loi de Henry, il est montré à la section 1.4.2, que la pression interne $P_{\text{int}}(x,t)$ d'une porosité à la distance x et à l'instant t pouvait s'exprimer par l'équation (23) p-30 :

$$\frac{\partial P_{\text{int}}(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 P_{\text{int}}(x,t)}{\partial x^2} \quad (23)$$

Il n'y a pas de solutions générales, mais des solutions analytiques pour quelques situations, dépendant des conditions initiales et aux limites.

Les trois niveaux de résolution proposés doivent permettre d'étudier les paramètres suivants :

- La pression maximale P_{max} ,
- Le temps de saturation t_{sat} ,
- Le temps de dépressurisation t_{deso} (temps de désorption),
- La différence de pression $\Delta P = P_{\text{max}} - P_{\text{min}}$,

- La pression/le temps d'un plateau $P_{\text{plateau}}/t_{\text{plateau}}$,
- La géométrie, représentée uniquement par l'épaisseur d ,
- Le matériau, représenté par D et P_y .

Ils sont illustrés et nommés sur la Figure 34. Ils correspondent aux paramètres à étudier dans cette thèse.

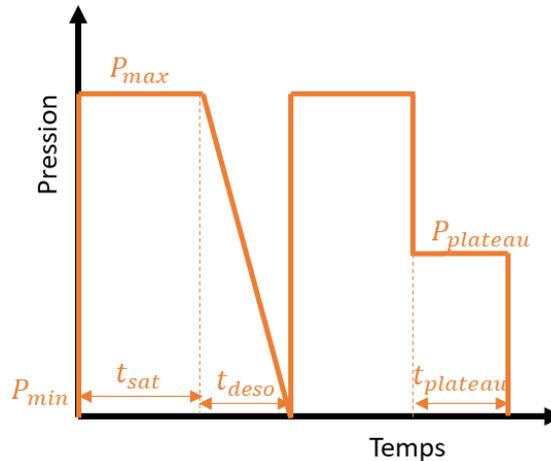


Figure 34. Dénominations des paramètres de pression.

Pour permettre de faire varier tous ces paramètres, une résolution numérique appelée QHD (Quick Hydrogen Decompression) est proposée. Néanmoins, deux cas particuliers sont traités analytiquement. Le premier est le cas d'une saturation totale, suivie d'une dépressurisation instantanée (résolution instantanée). Le second est le cas d'une saturation totale, suivie d'une dépressurisation linéaire, présenté et publié par notre équipe [74] (résolution linéaire). Ces méthodes sont détaillées dans les trois sections suivantes.

2.2.2 Résolution « instantanée »

Le cas d'une dépressurisation instantanée est le cas le plus élémentaire. Les conditions initiales et aux limites sont décrites sur la Figure 35.

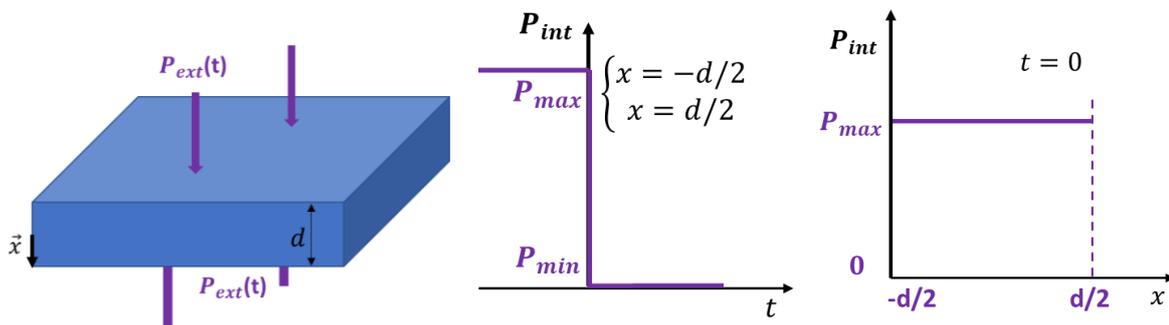


Figure 35. Illustration des conditions aux limites et initiale.

Une pression extérieure à l'échantillon est appliquée pour $x = d/2$ et $x = -d/2$. $d/2$ est la demi-épaisseur du matériau. Cette symétrie est avantageuse pour la résolution, mais limite de fait le modèle à un échantillon sous pression hydrostatique. On considère que la pression interne initiale vaut une valeur P_{max} issue d'une mise sous pression de l'échantillon pendant un temps suffisant permettant de le saturer. Au temps 0, la pression

externe P_{\max} saturant l'échantillon est retirée instantanément jusqu'à une pression P_{\min} , pouvant être nulle. Ces conditions se traduisent par l'équation (28).

$$\begin{cases} P_{\text{int}}(x)|_{t < 0} = P_{\max} \\ P_{\text{int}}(-d/2, t) = P_{\text{ext}}(t) = P_{\min} \\ P_{\text{int}}(d/2, t) = P_{\text{ext}}(t) = P_{\min} \end{cases} \quad (28)$$

Concernant ce cas de chargement, Crank donne une solution dans son ouvrage [33] (p-47). Pour la géométrie et les conditions aux limites retenues sur la Figure 35, la pression interne peut s'exprimer équation (29) :

$$P_{\text{int}}(x, t)|_{t \geq 0} = \frac{4(P_{\max} - P_{\min})}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{2d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) + P_{\min} \quad (29)$$

Avec D le coefficient de diffusion et d l'épaisseur. Comme la pression externe est égale à P_{\min} , on peut écrire l'équation (30) :

$$P_{\text{pore}}(x, t)|_{t \geq 0} = P_{\text{int}}(x, t) - P_{\min} = \frac{4(P_{\max} - P_{\min})}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) \quad (30)$$

La pression $P_{\text{pore-max}}$ se détermine en maximisant cette équation. Pour tout n , lorsque $0 \leq x/d \leq 1$, $\cos((2n+1)\pi x/d)$ est maximal lorsque $x = 0$. Pour tout n , $\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 D t/d^2)$ est maximal lorsque $t = 0$. Comme $\cos(0) = 1$ et $\exp(0) = 1$, donc $P_{\text{pore-max}}$ s'exprime comme l'équation (31) :

$$P_{\text{pore-max}} = P_{\text{pore}}(0, 0) = \frac{4(P_{\max} - P_{\min})}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \quad (31)$$

En considérant la formule de Leibniz équation (32) :

$$\frac{\pi}{4} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \quad (32)$$

La pression de pore maximale devient l'équation (33) :

$$P_{\text{pore-max}} = P_{\max} - P_{\min} \quad (33)$$

L'indicateur de dégradation s'intitule NDIns et s'exprime par l'équation (34).

$$\text{NDIns} = \frac{P_{\max} - P_{\min}}{P_y} \quad (34)$$

2.2.3 Résolution linéaire existante : NDCav

Un modèle de prédiction de dégradation a été développé par notre équipe pour les thermoplastiques [74] sur la base des travaux de Yersak [86]. L'indicateur de dégradation est appelé « NDCav » pour « Non-dimensional cavitation ». NDCav est une approche développée pour une dépressurisation linéaire et une saturation totale de l'échantillon. Les conditions initiales et aux limites sont décrites sur la Figure 36.

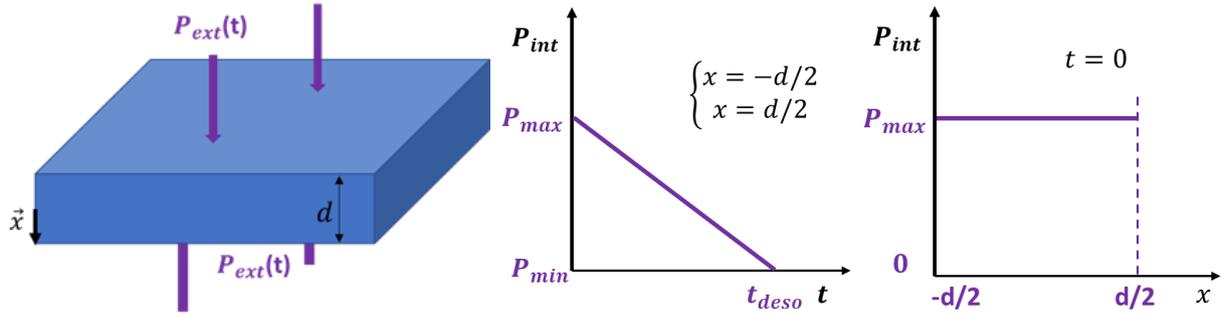


Figure 36. Illustration des conditions aux limites et initiale.

Une pression extérieure à l'échantillon est appliquée lorsque $x = -d/2$ et $x = d/2$. Cette symétrie est avantageuse pour la résolution mathématique. L'échantillon est initialement saturé en hydrogène à P_{\max} ; il est ensuite dépressurisé linéairement à une vitesse $k = (P_{\min} - P_{\max})/t_{\text{deso}} = -\Delta P/t_{\text{deso}}$ avec t_{deso} le temps de désorption, jusqu'à une pression minimale P_{\min} . Lorsque cette pression est atteinte, la pression externe est maintenue à P_{\min} . Ces conditions se traduisent par l'équation (35).

$$\begin{cases} P_{\text{int}}(x,0) = P_{\max} \\ P_{\text{ext}}(t)|_{t \leq t_{\text{deso}}} = k \cdot t = (P_{\min} - P_{\max}) \cdot t / t_{\text{deso}} \\ P_{\text{ext}}(t)|_{t > t_{\text{deso}}} = P_{\min} \end{cases} \quad (35)$$

D'après Crank, il existe une solution analytique à la deuxième loi de Fick en considérant ces hypothèses [33] (p-54). Jusqu'à $t = t_{\text{deso}}$, la pression interne peut être exprimée par l'équation (36) :

$$\frac{4DP_{\text{int}}(x,t)|_{t \leq t_{\text{deso}}}}{kd^2} = \frac{4Dt}{d^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{4x^2}{d^2} - 1 \right) + \frac{16}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) \quad (36)$$

Nous considérerons que l'expression de P_{int} est valable au-delà de t_{deso} , tant que P_{int} est supérieure à P_{\min} . De plus, en prenant en compte la condition initiale $P_{\text{int}}(x,0) = P_{\max}$, l'expression de P_{int} devient l'équation (37) :

$$\begin{cases} P_{\text{int}}(x,t)|_{P_{\text{int}} > P_{\min}} = P_{\text{sat}} - k \left[t + \frac{d^2}{8D} \left(\frac{4x^2}{d^2} - 1 \right) + \frac{4d^2}{\pi^3 D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) \right] \\ P_{\text{int}}(x,t)|_{P_{\text{int}} \leq P_{\min}} = P_{\min} \end{cases} \quad (37)$$

La deuxième partie de l'équation, où la pression P_{int} est inférieure à P_{\min} , n'est pas reprise ci-après pour simplifier la lecture des équations, car elle n'impacte pas sur l'étude de l'influence des paramètres. P_{pore} est calculée à partir de l'équation (37), et de l'équation de définition (24), $P_{\text{pore}}(t) = P_{\text{int}}(t) - P_{\text{ext}}(t)$. Elle s'exprime alors comme l'équation (38) :

$$P_{\text{pore}}(x,t) = P_{\text{sat}} - k \left[t + \frac{d^2}{8D} \left(\frac{4x^2}{d^2} - 1 \right) + \frac{4d^2}{\pi^3 D} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) \right] \quad (38)$$

L'étude de cette solution analytique montre que la pression dans le matériau est maximale à $t = t_{\text{deso}}$ et $x = 0$ au centre de l'échantillon. Le centre de l'échantillon étant le plus éloigné du bord de l'échantillon, il apparaît physique que les molécules d'hydrogène vont mettre plus de temps à désorber du matériau. Pour le temps, on voit bien sur la Figure 37 que l'écart de pression maximal entre la pression interne et la pression externe, limitant la différence de contrainte, a lieu lorsque la dépressurisation vient de se terminer, c'est-à-dire à t_{deso} . L'expression littérale de $P_{\text{pore-max}}$ devient donc l'équation (39) :

$$P_{\text{pore-max}} = P_{\text{pore}}(0, t_{\text{deso}}) = (P_{\text{sat}} - P_{\text{min}}) \left[\frac{l^2}{2Dt_{\text{deso}}} - \frac{16l^2}{\pi^3 Dt_{\text{deso}}} \sum \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right) \right] \quad (39)$$

L'indicateur des dégradations NDCav s'exprime comme l'équation (40).

$$\text{NDCav} = \frac{P_{\text{pore-max}}(d, P_{\text{max}}, P_{\text{min}}, t_{\text{deso}}, D)}{P_y} \quad (40)$$

Un exemple d'application est proposé. Grâce à l'équation (37), il est possible d'illustrer numériquement la problématique de cette thèse. Par exemple, nous fixons un coefficient de diffusion $D = 2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, un échantillon d'une épaisseur de 4 mm, une dépressurisation linéaire en 1 h depuis 700 bar. La pression au centre de l'échantillon ainsi que la pression externe sont tracées sur la Figure 37.

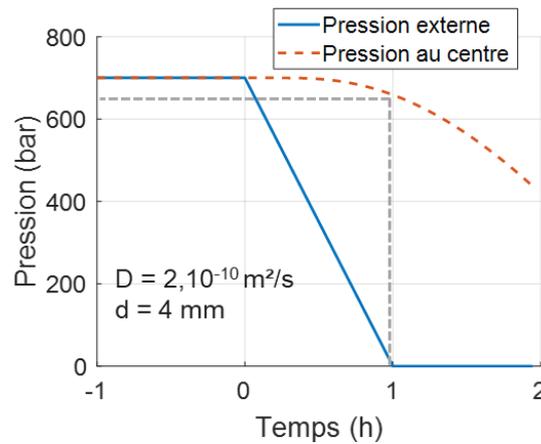


Figure 37. Pressions en fonction du temps pour une situation de dépressurisation.

Au bout d'une heure, on constate que la pression interne est encore de 650 bar alors que la pression externe est nulle. S'il y a une porosité, elle peut alors se muer en dégradation si le matériau n'est pas suffisamment résistant. On constate que les paramètres impliqués sont la diffusion D , la vitesse de dépressurisation, l'épaisseur d , la pression maximale P_{sat} et la différence de pression $P_{\text{min}} - P_{\text{sat}}$.

L'approche NDCav présente certaines limites :

- 1) L'hypothèse sur la validité de $P_{\text{int}}(x, t)$ au-delà de $t > t_{\text{deso}}$ n'est pas rigoureuse,
- 2) La pression externe est la même sur les deux surfaces du matériau,
- 3) On ne peut pas modifier le taux de saturation,
- 4) La pression initiale est uniforme dans l'épaisseur,
- 5) La dépressurisation est uniquement linéaire.

2.2.4 Résolution numérique : modèle aux différences finies QHD

Les conditions initiales et aux limites restrictives des deux approches précédentes conduisent à développer une approche plus générique à partir d'une méthode aux différences finies, pour calculer le risque de dégradations quelle que soit la pression appliquée dans le modèle une dimension.

Les conditions initiales et aux limites sont décrites sur la Figure 38.

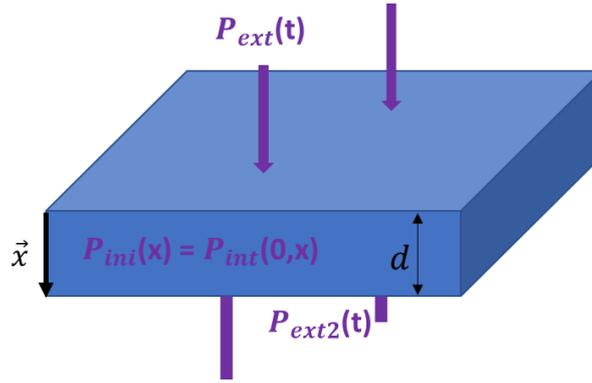


Figure 38. Conditions initiales et aux limites.

Il s'agit toujours d'une modélisation en une dimension, x . Une pression extérieure à l'échantillon est appliquée lorsque $x = 0$ et $x = d$. d est l'épaisseur du matériau. Il est prévu dans ce modèle de pouvoir dissocier la pression externe des deux surfaces. Elles sont respectivement nommée P_{ext2} et P_{ext} . De même, la pression initiale P_{ini} dans l'épaisseur peut varier en fonction de x . Les conditions aux limites et initiales sont résumées équation (41) :

$$\begin{cases} P_{int}(x,0) = P_{ini}(x) \\ P_{int}(0,t) = P_{ext}(t) \\ P_{int}(d,t) = P_{ext2}(t) \end{cases} \quad (41)$$

Les différences finies sont une méthode d'analyse numérique permettant de fournir une solution approchée d'une équation aux dérivées partielles. Elles font appel à une discrétisation de la variable, par exemple l'espace en une dimension peut être discrétisé en n intervalles. Il existe plusieurs schémas de différences finies, par exemple les schémas explicites, précis au premier ordre, rapides mais stables sous conditions. Le principe de ces schémas est de calculer les valeurs à l'indice de discrétisation n en fonction de valeurs à l'indice de discrétisation $n-1$ déjà connues, d'où le nom d'explicite. A contrario, les schémas dit implicites calculent les valeurs à l'indice de discrétisation n en utilisant une prédiction de la valeur à l'indice de discrétisation $n+1$ et celle à l'indice de discrétisation $n-1$ ou n par exemple. Ces schémas sont plus lents que les explicites, mais sont stables inconditionnellement. Il est possible d'utiliser ces schémas à divers ordres, pouvant apporter de la précision sur la qualité de l'approximation. Augmenter l'ordre est néanmoins préjudiciable à la rapidité et la simplicité du calcul. Pour notre application, l'équation aux dérivées partielles à résoudre est la deuxième loi de Fick en une dimension (équation (23) p-30) :

$$\frac{\partial P_{int}(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P_{int}(x,t)}{\partial x^2} \quad (23)$$

L'inconnue à identifier P_{int} dépend de deux variables, le temps t et l'espace x . Comme il s'agit d'une résolution à une unique dimension spatiale et temporelle, il est favorisé un schéma stable au détriment de la rapidité. Il s'agit du schéma implicite de Crank-Nicholson, à l'ordre 1 temporellement, et 2 spatialement (ordres d'une précision jugée suffisante sur l'identification de P_{int}). Il est également utilisé pour résoudre l'équation de conduction de la chaleur qui présente la même forme que cette équation de diffusion. Avec n la variable décrivant le temps, et j la variable décrivant l'espace, la discrétisation effectuée est l'équation (42) :

$$\frac{P_{int_j}^{n+1} - P_{int_j}^n}{\Delta t} = \frac{D}{2} \frac{(P_{int_{j+1}}^{n+1} - 2P_{int_j}^{n+1} + P_{int_{j-1}}^{n+1}) + (P_{int_{j+1}}^n - 2P_{int_j}^n + P_{int_{j-1}}^n)}{(\Delta x)^2} \quad (42)$$

Le caractère implicite est visible par la présence des variables $n+1$ et $j+1$. Pour être exploitable, cette expression est réagencée de manière à calculer P_{int} en fonction de l'espace à chaque pas de temps. Cela revient à regrouper les termes en $n+1$ d'un côté de l'égalité. Pour simplifier l'expression, il est posé $\alpha = D\Delta t/\Delta x^2$. Il vient donc l'équation (43) :

$$-\frac{\alpha}{2} P_{int_{j-1}}^{n+1} + (1+\alpha)P_{int_j}^{n+1} - \frac{\alpha}{2} P_{int_{j+1}}^{n+1} = \frac{\alpha}{2} P_{int_{j-1}}^n + (1-\alpha)P_{int_j}^n + \frac{\alpha}{2} P_{int_{j+1}}^n \quad (43)$$

En écriture matricielle, il est possible d'écrire le système (44) :

$$A\overline{P_{int}^{n+1}} = B\overline{P_{int}^n} \quad (44)$$

Où $\overline{P_{int}^n}$ est le vecteur espace des pressions internes au temps d'indice n , A et B deux matrices carrées, de longueur du nombre de pas d'espace. A et B sont respectivement l'équation (45) :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\alpha}{2} & (1+\alpha) & -\frac{\alpha}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\alpha}{2} & (1+\alpha) & -\frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\alpha}{2} & (1+\alpha) & -\frac{\alpha}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (45)$$

Et l'équation (46) :

$$B = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\alpha}{2} & (1-\alpha) & \frac{\alpha}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha}{2} & (1-\alpha) & \frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha}{2} & (1-\alpha) & \frac{\alpha}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (46)$$

On remarque qu'elles sont tridiagonales, et de dimension 2. La tridiagonalité est un atout majeur, elle rend possible une manipulation des matrices beaucoup plus légère (équivalentes à trois vecteurs plutôt qu'à une matrice entière). La résolution, c'est-à-dire le calcul de $\overline{P_{int}^{n+1}}$, est effectuée par la division matricielle équation (47) :

$$\overline{P_{int}^{n+1}} = B\overline{P_{int}^n} / A \quad (47)$$

La division matricielle est possible si la matrice est inversible, c'est-à-dire si le déterminant est non nul. Matlab® est utilisé pour résoudre ce système. Cela se code de la manière suivante :

$$P_{int}^{n+1} = A \setminus (B P_{int}^n)$$

Si le déterminant est nul, Matlab renvoie une erreur. Cette situation n'a pas été rencontrée lors de cette thèse. La condition initiale est donnée par le vecteur $\overline{P_{int}^1}$. Les conditions aux limites sont fixées pour $x = 0$ et $x = d$, c'est-à-dire au premier et au dernier indice d'espace 1 et j_d . A chaque pas de temps n , correspondant à un temps t_n , on peut donc écrire : $P_{int_1}^n = P_{ext}(t_n)$. Finalement, les conditions initiales et aux limites sont implémentées comme l'équation (48) :

$$\begin{cases} \overline{P_{int}^1} = \overline{P_{ini}(x)} \\ P_{int_1}^n = P_{ext}(t_n) \\ P_{int_{j_d}}^n = P_{ext2}(t_n) \end{cases} \quad (48)$$

Dans le cadre de la modélisation d'un échantillon dans une atmosphère hydrogène, $P_{ext2} = P_{ext}$. Dans cette situation, $P_{pore-max}$ est calculée numériquement au cas par cas comme la valeur maximale de la relation (24) présentée p-47 :

$$P_{pore-max} = \max(P_{int}(x,t) - P_{ext}(t))$$

L'indicateur de dégradations est nommé NDQHD.

D'un point de vue codage, la pression interne est calculée par une fonction interne appelée `pression_interne`, dont les entrées et les sorties, explicites, sont les suivantes :

```
function[P_matrice]=pression_interne(temps_total,d,x_vecteur,t_vecteur,Diff_1,P_ext2,P_ext,P_ini)
```

Les entrées sont explicites. La sortie est une matrice appelée `P_matrice` qui est la matrice des pressions internes en fonction du vecteur temps `t_vecteur` et du vecteur espace `x_vecteur`. Cette fonction est appelée par un script maître, dans lequel sont définies les données d'entrée, et les résultats à afficher. Plusieurs scripts maîtres ont été réalisés en fonction des applications souhaitées.

Pour assurer les résultats de la méthode par différences finies, plusieurs vérifications sont effectuées, à partir de deux approches :

- La première à partir d'une méthode de résolution d'équations aux dérivées partielles implémentée dans Matlab, appelée `pdepe`. Cette méthode présente l'inconvénient d'être utilisable pour des conditions aux limites et initiales uniques, ce qui limite de fait les possibilités d'étudier l'influence de certains paramètres (pression appliquée, épaisseur, coefficient de diffusion par exemple),
- La seconde, à partir d'une solution analytique existante, donnée par Crank.

On considère un échantillon d'épaisseur 1 cm et de diffusion $D = 4.10^{-10}$ m²/s. Deux situations différentes de pression sont testées.

La première situation de pression est une pression constante de 700 bar sur une face de l'échantillon, et une pression constante nulle sur l'autre face. La pression initiale est nulle dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Cela ne correspond pas à une situation expérimentale particulière. Les conditions initiales et aux limites s'écrivent donc équation (49) :

$$\begin{cases} P_{int}(x,0) = 0 \text{ bar} \\ P_{int}(0,t) = 700 \text{ bar} \\ P_{int}(d,t) = 0 \text{ bar} \end{cases} \quad (49)$$

La pression interne est alors calculée, en fonction du temps et de l'espace, en utilisant la méthode Matlab `pdepe` et la méthode QHD. Elle est tracée pour deux instants différents en fonction de la distance dans l'épaisseur, avec les deux méthodes, sur la Figure 39. Les deux instants choisis sont 10000 s et 30000 s.

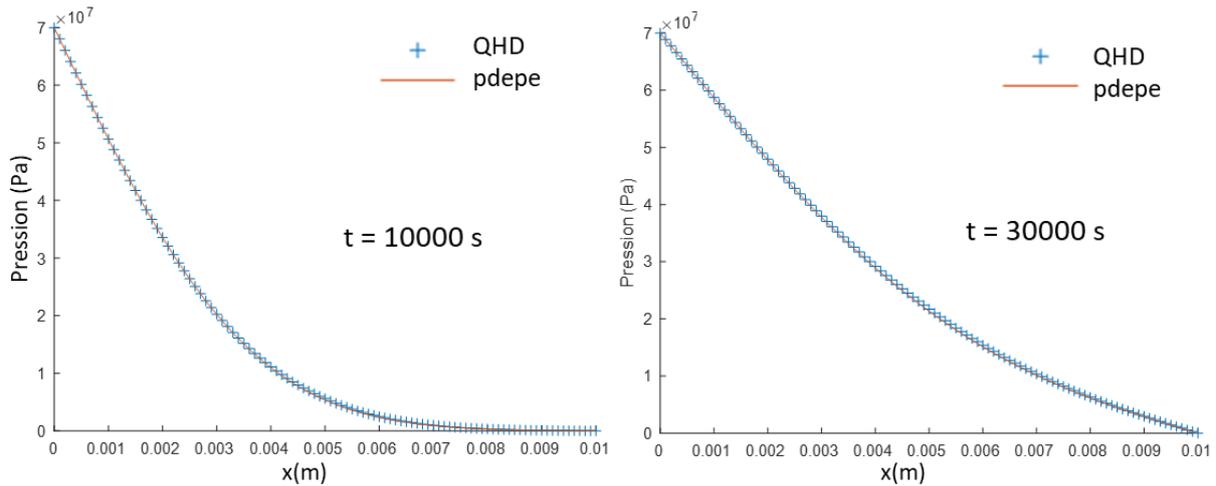


Figure 39. Pression interne en fonction de la distance dans l'épaisseur, en utilisant deux méthodes de calcul.

On constate que la pression tracée en fonction de la distance dans l'épaisseur est identique avec les deux méthodes.

La deuxième situation de pression choisie concerne une dépressurisation de 700 à 0 bar, sur une face de l'échantillon, en 50000 s. L'autre face est toujours à pression nulle constante. Le matériau est initialement vierge d'hydrogène : les 700 bar au début de la dépressurisation sont donc virtuellement apparus en un temps nul. Nous avons l'équation (50) :

$$\begin{cases} P_{\text{int}}(x,0) = 0 \text{ bar} \\ P_{\text{int}}(0,t) = -0,014t + 700 \text{ bar} \\ P_{\text{int}}(d,t) = 0 \text{ bar} \end{cases} \quad (50)$$

Comme précédemment, la pression interne est calculée, en fonction du temps et de l'espace, en utilisant la méthode Matlab pdepe et la méthode aux différences finies QHD. Elle est tracée pour deux instants différents en fonction de la distance dans l'épaisseur, avec les deux méthodes (Figure 40). Les deux instants choisis sont 10000 s et 30000 s. On constate que la pression tracée en fonction de l'épaisseur est également identique avec les deux méthodes.

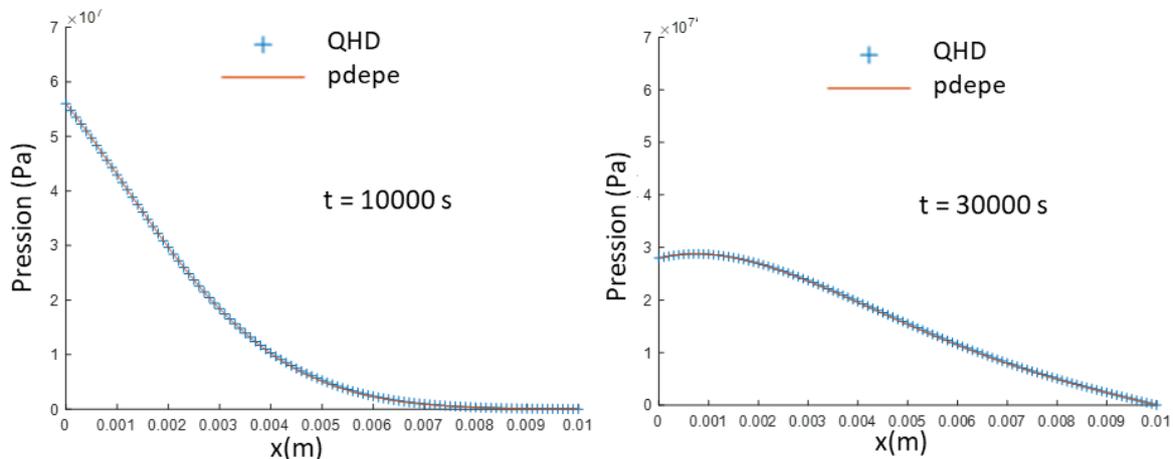


Figure 40. Pression interne en fonction de la distance dans l'épaisseur, en utilisant deux méthodes de calcul.

La méthode numérique est validée par ces résultats.

2.3 Evaluations des critères P_y

Pour obtenir prédire les risques de dégradations, il faut également établir le critère P_y . Trois pressions critères P_y , adaptées aux élastomères, sont établies par trois approches différentes. L'approche de Gent considère un comportement néo-hookéen à un seul paramètre, il s'agit de l'approche la plus élémentaire [68]. La pression critère obtenue est notée P_{y-Gent} . Une approche plus précise, utilisant un comportement de Mooney à deux paramètres, est détaillée avec les mêmes hypothèses [62]. Il s'agit de $P_{y-Mooney}$. Une approche originale par de la mécanique de la rupture est esquissée.

2.3.1 Critère P_{y-Gent}

M. Gent [64], ayant constaté des dégradations sphériques dans des élastomères soumis à de la traction, propose un critère de propagation des dégradations. Il se base sur la géométrie d'une porosité sphérique située dans une sphère de rayon infini, ce qui permet de considérer la porosité infiniment petite et une forme quelconque du matériau. Une telle hypothèse est compatible avec l'initialisation du phénomène de fissuration observé lors de saturation/dépressurisation en hydrogène dans les élastomères, c'est pourquoi nous avons détaillé cette approche pour définir une pression critère P_{y-Gent} .

La géométrie utilisée ainsi que les chargements en pression sont rappelés sur la Figure 41, où l'on voit que le matériau est une sphère de rayon b , contenant une porosité sphérique de rayon a .

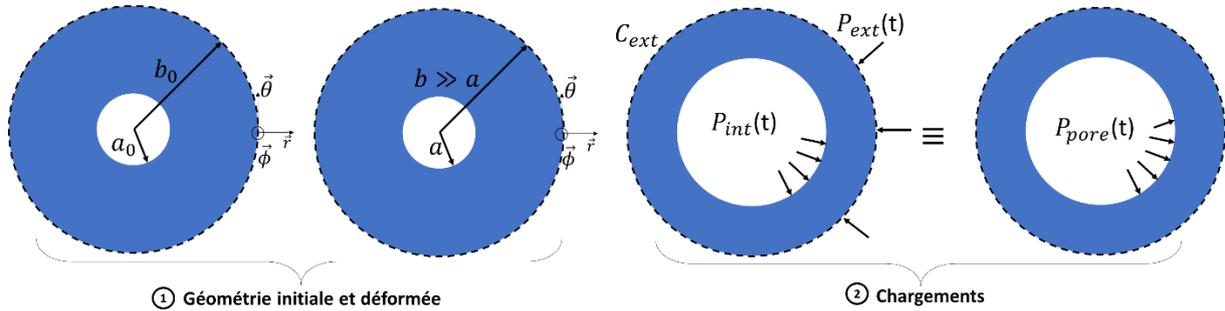


Figure 41. Modèle de porosité sphérique utilisé pour définir les critères de cavitation

Avec cette géométrie, les extensions radiales λ et λ_b sont définis à l'équation (51) :

$$\begin{aligned}\lambda &= a/a_0 \\ \lambda_b &= b/b_0\end{aligned}\quad (51)$$

Il s'agit donc d'une comparaison de l'état initial (a_0 et b_0) et déformé (a et b), les sphères ayant un rayon initial respectif b_0 et a_0 .

Pour exprimer la pression critère à partir de ces hypothèses, une approche énergétique est utilisée. Le point de départ de Diani [68], étudiant un critère de propagation de porosité sphérique, est le premier principe de la thermodynamique. Il permet de caractériser l'état énergétique d'un système. Dérivé par rapport au temps, il s'exprime par l'équation (52) :

$$\dot{E}_{int} + \dot{E}_{cin} = \dot{T}_{ext} + \dot{Q} - \dot{Y}_F \dot{S}_0 \quad (52)$$

Avec E_{int} l'énergie interne, E_{cin} l'énergie cinétique, T_{ext} le travail des forces extérieures, Q la chaleur fournie à la sphère, et $Y_F \dot{S}_0$ l'énergie perdue lors de la déformation du matériau

(influence de la tension superficielle). Nous simplifions cette équation en considérant deux hypothèses. 1) Q est nulle, aucun apport extérieur de chaleur, ce qui correspond à notre système. 2) La tension superficielle γ_F est considérée nulle [67]. Cette hypothèse est valide pour des porosités dont l'ordre de grandeur de rayon est supérieure à $5 \mu\text{m}$ [66]. En prenant en compte ces hypothèses, le premier principe devient donc l'équation (53) :

$$\dot{E}_{\text{int}} + \dot{E}_{\text{cin}} = \dot{T}_{\text{ext}} \quad (53)$$

D'après Diani [68] p-154, il est considéré qu'une déformation irréversible commence lorsque l'énergie cinétique du système augmente, c'est-à-dire lorsque $\dot{E}_{\text{cin}} \geq 0$. En partant de l'équation (53), il vient l'équation (54) :

$$\dot{E}_{\text{cin}} = \dot{T}_{\text{ext}} - \dot{E}_{\text{int}} \quad (54)$$

Donc le critère s'écrit (équation (55)) :

$$\dot{E}_{\text{int}} \leq \dot{T}_{\text{ext}} \quad (55)$$

Ce critère peut être utilisé si on considère :

- Une porosité sphérique,
- Le matériau incompressible,
- Le matériau isotrope,
- La géométrie non-déformée ne dépend pas du temps,
- Pas d'apport de chaleur extérieure,
- Tension surfacique négligée.

Pour résoudre énergétiquement notre système, on a donc besoin de la dérivée par rapport au temps de l'énergie interne E_{int} , et des travaux extérieurs T_{ext} . Les travaux extérieurs sont issus du chargement appliqué. La Figure 41 résume le chargement extérieur : dans la situation réelle, on a une pression interne et une pression externe. En considérant l'incompressibilité, on réduit ces deux pressions à une seule pression « relative » P_{pore} décrivant le chargement subi à l'origine de l'augmentation de taille de la fissure. D'après Diani [68] p-154, le taux des travaux extérieurs s'expriment comme l'équation (56) :

$$\dot{T}_{\text{ext}} = \oint \sigma \cdot \mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{x}} \, ds_{C_{\text{ext}}} \quad (56)$$

Avec \mathbf{n} vecteur normal à la surface C_{ext} , $\dot{\mathbf{x}}$ le vecteur vitesse d'un point sur C_{ext} . Or, en rappelant que le chargement pression hydrostatique est équivalent à de la traction isotrope et uniforme de Cauchy $\sigma \cdot \mathbf{n} = P_{\text{pore}} \mathbf{n}$, il vient, lorsque la pression P_{pore} négative est appliquée sur C_{ext} au rayon b : $\dot{T}_{\text{ext}} = 4 \cdot \pi \cdot P_{\text{pore}} \cdot \dot{b} \cdot b^2$. On rappelle que l'incompressibilité implique : $b^2 \dot{b} = a^2 \dot{a}$, d'où l'équation (57) :

$$\dot{T}_{\text{ext}} = 4 \cdot \pi \cdot P_{\text{pore}} \cdot \dot{a} \cdot a^2 \quad (57)$$

Les travaux extérieurs T_{ext} connus, il faut estimer le taux d'énergie interne \dot{E}_{int} pour évaluer le critère (55). L'évaluation de l'énergie interne dépend du modèle de comportement. Elle est évaluée ici avec le modèle de néo-Hooke et celui de Mooney, décrits section 1.3.3. Le premier présente l'avantage de la simplicité d'utilisation, le second donne une meilleure précision sur le comportement réel du matériau.

La densité d'énergie de déformation $W_{\text{néo-Hookéen}}$ d'une sphère est une fonction de l'extension, noté λ et d'un paramètre matériau μ . Elle a été introduite à l'équation (10) :

$$W_{\text{néo-Hookéen}}(I_1, I_2) = \frac{(I_1 - 3)\mu}{2}$$

Dans notre situation, nous avons deux sphères, l'une vide, imbriquée dans une autre, pleine. L'énergie interne E_{int} de notre système est obtenue par intégration volumique dans le contour C_{ext} de la densité énergétique de déformation $W_{\text{néo-Hookéen}}$ (en retranchant donc l'énergie de la sphère vide) (équation (58)) :

$$E_{\text{int}} = \oint W \, dv = \frac{4 \cdot \pi \cdot a^3}{3} \cdot W_a - \frac{4 \cdot \pi \cdot b^3}{3} \cdot W_b \quad (58)$$

L'incompressibilité implique que $b_0^2 \dot{b}_0 = a_0^2 \dot{a}_0$ (configuration initiale) et $b^2 \dot{b} = a^2 \dot{a}$ (configuration déformée). Finalement, en dérivant par rapport au temps l'équation (58), on trouve le taux d'énergie interne, d'après Diani [68] il s'exprime comme l'équation (59):

$$E_{\text{int}} \dot{} = 2\pi\mu(\dot{a}a^2 \left(\frac{4}{\lambda_b} + \frac{1}{\lambda_b^4} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \right) + a_0^2 \dot{a}_0 \left(\frac{4}{\lambda} - 2\lambda^2 \cdot \frac{4}{\lambda_b} + 2\lambda_b^2 \right)) \quad (59)$$

Avec quelques hypothèses, on peut simplifier cette équation.

- Comme la configuration initiale ne dépend pas du temps, $\dot{a}_0 = 0$. Donc il vient l'équation (60) :

$$E_{\text{int}} \dot{} = 2\pi\mu \dot{a} a^2 \left(\frac{4}{\lambda_b} + \frac{1}{\lambda_b^4} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \right) \quad (60)$$

- Lorsqu'on se place dans le cas d'un solide infiniment plus grand que la porosité, $\lambda_b = 1$. Cela implique la relation (61) :

$$E_{\text{int}} \dot{} = 2\pi\mu \dot{a} a^2 \left(5 - \frac{4}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} \right) \quad (61)$$

Le critère est exprimé par l'équation (53). En combinant les équations (61) et (57), on trouve donc la relation (62) :

$$P_{\text{pore}} \dot{a} a^2 \cdot 4\pi \geq 2\pi\mu \dot{a} a^2 \left(5 - \frac{4}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} \right) \quad (62)$$

Ce qui donne finalement l'équation (63) :

$$P_{\text{pore}} > \frac{\mu}{2} \left(5 - \frac{4}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} \right) \quad (63)$$

Sur la Figure 42, la pression P_{pore} est tracée en fonction de λ . On voit l'apparition d'une asymptote horizontale pour les grandes déformations, à la valeur de pression $P_{\text{pore}} = 5\mu/2$.

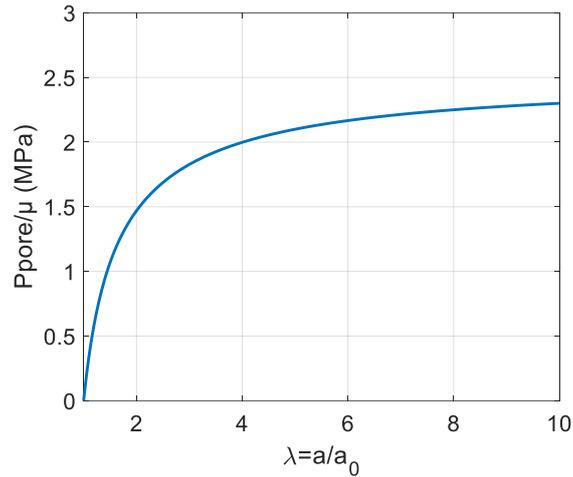


Figure 42. Pression en fonction de l'extension : Gent explique que l'on quitte la zone élastique lorsque λ tend vers l'infini.

Le critère proposé par Gent [64] consiste donc à considérer qu'on est certain qu'en dépassant $5\mu/2$ de pression P_{pore} , l'extension λ de la porosité sphérique tend vers l'infini, et est donc irrémédiable. Cette valeur de pression, dite de Gent, est l'équation (64) :

$$P_{y\text{-Gent}} = 5\mu/2 \quad (64)$$

Elle présente l'inconvénient d'être basé sur une loi de comportement à un paramètre restrictive sur le comportement réellement observé pour les élastomères, notamment en grandes déformations. De plus, aucun paramètre relatif à la rupture n'est pris en compte. En basant le critère sur une loi plus complète comme celle de Mooney, il est possible d'avoir une identification de meilleure qualité.

2.3.2 Critère $P_{y\text{-Mooney}}$

Kulkarni [62] utilise les hypothèses de chargement et de géométrie présentées au chapitre précédent, en remplaçant le modèle de néo-Hooke par un modèle de Mooney à deux paramètres. L'utilisation d'un comportement de Mooney rend plus complexe l'obtention de la pression seuil. $P_{y\text{-Gent}}$ ne dépend pas de l'extension : a contrario, P_{pore} pour un matériau dont le comportement est décrit par une loi de Mooney est toujours dépendant de l'extension de la porosité λ . Kulkarni considère que la propagation de la porosité survient lorsque l'extension principale maximale atteint la valeur d'extension à rupture atteinte lors d'un test de traction. Cette théorie est valide pour des ruptures brutales. Le critère est donné par l'équation (65) :

$$\lambda > \lambda_f \quad (65)$$

Avec λ l'extension et λ_f l'extension à rupture en traction. En considérant le modèle de Mooney, l'énergie stockée W_{Mooney} est fonction de deux coefficients C_{10} et C_{01} , et est introduite équation (13) p-25 :

$$W_{\text{Mooney}}(I_1, I_2) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (13)$$

I_1 et I_2 sont les invariants du tenseur des déformations. A partir de cette expression, il vient l'expression analytique de la pression interne P_{pore} en fonction de l'extension, décrite par Yamabe [42] p-1988 et s'exprimant par l'équation (66) :

$$P_{\text{pore}}(\lambda) = \left(5 - \frac{1}{\lambda^4} - \frac{4}{\lambda}\right) C_{10} - 2 \left(1 + \frac{1}{\lambda^2} - 2\lambda\right) C_{01} \quad (66)$$

La valeur de pression seuil de Mooney $P_{y\text{-Mooney}}$ correspond à la pression P_{pore} atteinte à l'extension maximal avant propagation de la porosité, c'est-à-dire λ_f . L'expression de $P_{y\text{-Mooney}}$ est alors l'équation (67) :

$$P_{y\text{-Mooney}} = \left(5 - \frac{1}{\lambda_f^4} - \frac{4}{\lambda_f}\right) C_{10} - 2 \left(1 + \frac{1}{\lambda_f^2} - 2\lambda_f\right) C_{01} \quad (67)$$

Dans la littérature, des fissures macroscopiques surviennent dans les élastomères. Bien que l'initialisation de ces fissures puissent provenir de la croissance d'une porosité sphérique, le mécanisme de propagation pourrait être décrit par de la mécanique de la rupture. Il existe quelques travaux sur la rupture des élastomères, notamment Rivlin [87], et plus récemment Balasooryia [88]. L'idée est donc de proposer dans le chapitre suivant une approche exploratoire correspondant mieux aux phénomènes observés suite à une décompression rapide.

2.3.3 Critère $P_{y\text{-Rupture}}$: approche originale par la mécanique de la rupture

L'approche proposée a pour but d'utiliser les théories de mécanique de la rupture classique développées par Griffith notamment, en utilisant des propriétés d'élastomères. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Faibles déformations : les fissures créées lors d'une dépressurisation ne sont pas issues de grandes déformations coutumières des élastomères,
- Le matériau est donc considéré élastique,
- La fissure est considérée plane.

Ces hypothèses, fortes, montrent le caractère exploratoire de cette approche. Les théories de mécanique de la rupture sont basées sur un facteur d'intensité de contraintes K_I , pour une ouverture de fissure en mode I (selon la normale au plan de la fissure). Il caractérise l'état de contraintes réel en front de fissures. Ce facteur est nécessaire car les approches classiques de mécanique prédisent une contrainte infinie en front de fissures (singularité). Si le facteur d'intensité de contraintes dépasse une certaine limite K_{IC} , alors la fissure est à même de se propager brutalement. L'état de contraintes peut également être exprimé en taux de relâchement d'énergie de déformation, noté G_I , la limite étant notée G_{max} . L'expression de K_I ou de G_I dépend du cas de fissure subi par les échantillons. Le cas de fissure retenu correspond au cas de la littérature jugé le plus proche des chargements subis par les élastomères sous décompression. Il est présenté sur la Figure 43.

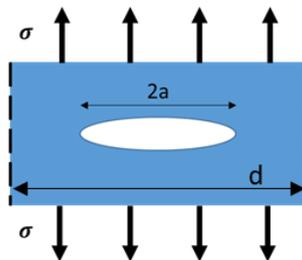


Figure 43. Géométrie et chargements retenus.

Il s'agit d'un milieu infini, de largeur d , muni d'une porosité plane de longueur $2.a$ au cœur. Le milieu est étiré par une contrainte σ sur les deux faces externes, ce qui provoque une

ouverture de fissures dite de mode I (selon la normale au plan de la fissure). En considérant que la largeur de fissure $2a$ est très inférieure à la largeur d , il vient pour le facteur d'intensité de contraintes admissibles, noté K_I et d'unité $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, l'équation (68) [89] :

$$K_I = \alpha \cdot \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (68)$$

Le coefficient α permet de prendre en compte l'allure de la fissure. Lorsque la fissure est plane, il est égal à 1. L'expression de K_{IC} , limite d'intensité de contraintes à ne pas dépasser pour une fissure de longueur a , s'écrit en fonction de la contrainte limite à ne pas dépasser σ_0 (équation (69)) :

$$K_{IC} = \sigma_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (69)$$

En considérant le matériau incompressible, cette équation doit pouvoir également être exprimée en fonction d'une pression critère P_y , de manière analogue à ce qui est réalisé pour les pressions critère de Gent et de Mooney. On peut donc écrire l'équation (70).

$$K_{IC} = f(P_y) \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (70)$$

L'expression analytique de $f(P_y)$ n'est pas identifiée aujourd'hui, et est donc un des verrous scientifiques à lever pour permettre l'élaboration de cette approche de mécanique de la rupture.

En élasticité linéaire, les valeurs de G et de K sont liées par le module de Young équivalent E' , dont l'expression dépend si le chargement est en contraintes ou déformations planes. Il s'agit de l'équation (71) :

$$G_I = \frac{K_I^2}{E'} \quad (71)$$

Il est possible qu'il y a une certaine fonction g , adaptée aux élastomères, entre les K_I et G_I (voir équation (72)) :

$$K = g(G, E') \quad (72)$$

Dans la littérature, des valeurs G_{\max} existent pour certains élastomères [90]. Ces valeurs seraient indépendantes des dimensions. L'ordre de grandeur de G_{\max} pour un HNBR est $G_{\max} \approx 200 \text{ kJ/m}^2$.

Il semble donc possible d'estimer $P_{y\text{-rupture}}$ en fonction des valeurs de G_{\max} issues de la littérature, de la longueur de fissures a et du module d'Young équivalent E' , par une fonction h comme l'exprime l'équation (73).

$$P_{y\text{-Rupture}} = h(G_{\max}, E', a) \quad (73)$$

Une perspective de cette thèse est donc d'étudier la faisabilité d'un tel critère, par des considérations analytiques ou expérimentales (identification de P_y sur des matériaux où G_{\max} et E' sont connus et où une fissure de longueur a est constatée), et le cas échéant d'identifier la fonction $h(G_{\max}, E', a)$.

2.4 Récapitulatif du modèle

Le principe du modèle est de comparer la pression $P_{\text{pore-max}}$ dans une porosité potentielle de l'élastomère située à une distance x du centre de l'échantillon, à une pression critère P_y

au-delà de laquelle le rayon de la porosité augmente, ce qui génère des dégradations. Pour calculer $P_{\text{pore-max}}$, une équation aux dérivées partielles, la deuxième loi de Fick, doit être résolue. Trois niveaux de résolution sont retenus pour étudier finement des conditions initiales et aux limites diverses. Trois indicateurs des dégradations sont créés à partir de l'expression(27), $ND = P_{\text{pore-max}}/P_y$. Ils s'intitulent respectivement NDIns, NDCav, NDQHD, correspondant à chaque résolution. S'ils sont supérieurs à 1, alors la dégradation du matériau est probable.

Le Tableau 8 résume les méthodes de résolution de la deuxième loi de Fick, les hypothèses d'utilisation de chacune ainsi que l'indicateur de dégradation associé. L'unique propriété matériau nécessaire aux résolutions est la diffusion D.

Résolution	Méthode de résolution	Condition initiale	Conditions aux limites	Expression des indicateurs de dégradations	Indicateurs de dégradations
Instantanée	Analytique	Saturation	Dépressurisation instantanée	$\frac{P_{\text{pore-max}}(P_{\text{max}}, P_{\text{min}})}{P_y}$	NDIns
Linéaire	Analytique	Saturation	Dépressurisation linéaire	$\frac{P_{\text{pore-max}}(d, P_{\text{max}}, P_{\text{min}}, t_{\text{deso}}, D)}{P_y}$	NDCav
QHD	Numérique	Saturation	Gestion de tous les paramètres	$\frac{P_{\text{pore-max}}}{P_y}$	NDQHD

Tableau 8. Trois niveaux de résolution de la deuxième loi de Fick.

Trois pressions critères P_y sont proposées. Les deux premières sont basées sur l'augmentation de rayon d'une porosité sphérique. Il ne s'agit donc pas à proprement parler du phénomène de fissuration observée, mais il peut s'agir de la manière donc les fissures sont initiées. La troisième est issue de la mécanique de la rupture, donc physiquement plus proche des dégradations observées. Elle doit encore être développée. Ces trois pressions critères sont récapitulées dans le Tableau 9.

Méthode	Hypothèses	Caractéristiques	Paramètres nécessaires
Gent [64]	Porosité sphérique	Elémentaire	μ
Mooney [62]	Porosité sphérique	Meilleure identification, paramètre de rupture	$C_{01}, C_{10}, \lambda_f$
Mécanique de la rupture	Fissures	Prise en compte de la taille de défauts, à développer	G_{max}, E'

Tableau 9. Trois méthodes pour déterminer P_y .

Finalement, les propriétés à identifier pour utiliser le modèle concernent les propriétés de transport (la diffusion D) ainsi que les propriétés mécaniques μ , C_{01} , C_{10} , et λ_f , qui permettent de calculer P_y . Des propriétés liées à la mécanique de la rupture seraient utiles à caractériser dans un deuxième temps, pour obtenir $P_{y\text{-rupture}}$.

Chapitre 3. Elastomères étudiés

3.1	Présentation des matériaux	65
3.2	Caractérisation mécanique.....	66
3.2.1	Essais de traction uniaxiaux	66
3.2.2	Méthode d'identification des propriétés mécaniques	68
3.2.3	Détermination des propriétés pour les élastomères étudiés.....	72
3.3	Caractérisation des propriétés de transport	73
3.3.1	Essais de perméation basse-pression	73
3.3.2	Identification des propriétés de transport pour le NBR1	78
3.3.3	Sources d'incertitudes de mesures	80
3.3.4	Récapitulatif des propriétés de transport	82
3.4	Récapitulatif des propriétés utiles au modèle de prédiction des dégradations ...	83

Préambule

Cette partie est une description des matériaux utilisés au cours de cette thèse. Il s'agit de deux élastomères courants, l'EPDM et le NBR. La microstructure est discutée. Puis les propriétés requises au fonctionnement du modèle sont identifiées par des caractérisations expérimentales. Des essais de traction uniaxiale sont conduits pour déterminer le paramètre μ de la loi de néo-Hooke, les paramètres C_{10} et C_{01} de loi de Mooney ainsi que l'extension à rupture λ_f . Le coefficient D de diffusion est déterminé grâce à un essai de perméation basse-pression, permettant de déterminer également la perméabilité, propriété caractéristique de l'étanchéité au gaz.

3.1 Présentation des matériaux

Parmi les familles d'élastomères, le NBR (butadiène-acrylonitrile) est largement utilisé et est préconisé par les fabricants de joints pour l'étanchéité au gaz [27]. L'influence de l'hydrogène haute-pression est étudiée à plusieurs reprises pour ce matériau [42], [61], [83], [84]. L'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) est une autre famille présente dans la littérature [42], [55], [62], [70]. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier ces deux familles d'élastomères. Deux nuances par matériau sont utilisées (EPDM1, EPDM2, NBR1, NBR2). Deux épaisseurs, issues de plaque laminées, sont disponibles par nuance. Les EPDM ont une dureté shore de 70, les NBR de 65. Le Tableau 10 récapitule les matériaux d'étude.

	EPDM1		EPDM2	NBR1		NBR2
Epaisseur (mm)	5	10	5	5	10	5
Dureté shore	70	70	70	65	65	65
Densité	1,59 ± 0,05	1,59 ± 0,05	1,30 ± 0,05	1,53 ± 0,05	1,53 ± 0,05	1,45 ± 0,05

Tableau 10. Récapitulatif des matériaux étudiés, propriétés connues.

Une étude de la microstructure de l'EPDM1 est conduite. D'un point de vue moléculaire, les EPDM sont issus d'une copolymérisation de trois hydrocarbures, composés organiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit de l'éthylène, du propylène et du diène dans une moindre mesure. Cette matrice de base est complétée par des charges pour donner des propriétés particulières (voir partie 1.3.2 décrivant les matériaux élastomères). Pour étudier la microstructure de L'EPDM1, un microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé. Deux résolutions sont illustrées à la Figure 44. La présence de charges est confirmée. On les distingue bien de la matrice éthylène/propylène. Elles sont de différentes tailles, toujours inférieure à 50 µm. Leur répartition est assez homogène.

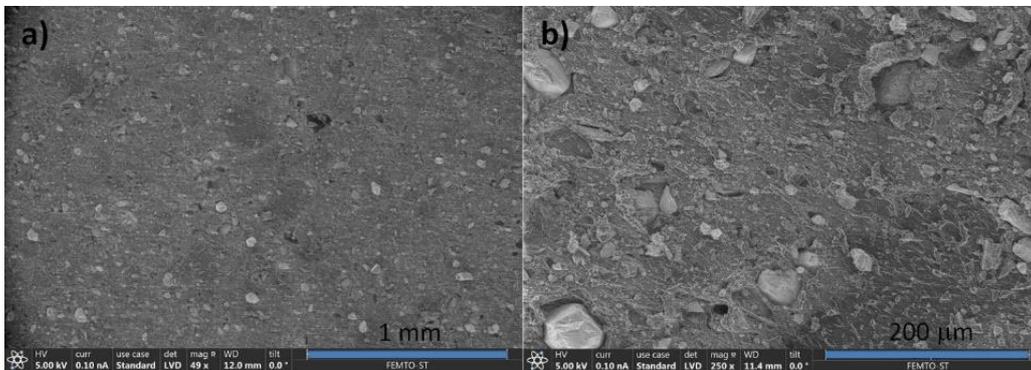


Figure 44. Images MEB d'un échantillon d'EPDM1.

L'échantillon étant coupé au cutter, l'aspect visuel n'est pas représentatif de la structure réelle. Un des intérêts du MEB est de pouvoir pratiquer une analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), technique permettant de connaître la composition chimique du matériau, bien qu'elle ne détecte pas l'hydrogène. Cette analyse montre une fraction importante de carbone (72 % du total), constituant de base de la matrice. L'oxygène constitue 18 % du total, a priori dans les charges puisque n'étant pas une molécule de base constituant l'EPDM. Enfin, des particules riches en calcium, aluminium, silicone, fer et magnésium sont identifiées. L'EDS ne permet pas de connaître la nature détaillée des charges. La tomographie est utilisée en complément pour observer et discuter la structure de l'EPDM1. Non destructive, cette technique présentée partie 1.5.4 permet d'observer la

distribution de charges dans l'ensemble du matériau. Une coupe obtenue pour l'EPDM1 est illustrée sur la Figure 45.

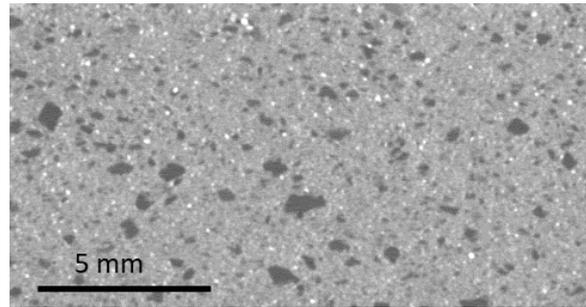


Figure 45. Tomographie d'un échantillon d'EPDM1 (résolution 10 μm).

Comme pour le MEB, des charges sont observées (points blancs, indiquant une densité supérieure). La matrice est visiblement constituée de deux éléments de base, puisque des niveaux de gris différents sont observés. Comme les essais MEB/EDS sont longs, coûteux, et peu pertinents sur la microstructure, cette dernière n'est observée qu'en tomographie pour les autres matériaux. Les propriétés mécaniques et de transport de ces élastomères sont caractérisées dans les chapitres suivants 3.2 et 3.3.

3.2 Caractérisation mécanique

Pour identifier des propriétés mécaniques, il est recommandé de faire des essais pour trois modes de déformation simples [29]. Il s'agit de la traction uniaxiale, du cisaillement pur et de la traction biaxiale. Par défaut, un essai de traction uniaxiale permet d'évaluer en première approche les paramètres.

3.2.1 Essais de traction uniaxiaux

L'objectif de ces essais est de déterminer la contrainte de l'ingénieur en fonction de l'extension. En pratique, l'équipement doit mesurer la force déployée et la distance d'étirement de l'éprouvette, à chaque instant. L'essai doit être reproductible, on s'inspire donc de normes existantes. La norme concernant la caractérisation par traction des élastomères au niveau américain est le standard D412-16 « Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension ». Au niveau international, il existe le standard ISO 37 : 2017(E), intitulé « Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties ». Ces normes donnent des préconisations notamment sur l'équipement, la vitesse de traverse, les mesures et la fabrication des échantillons, la procédure d'essai, la prise en compte de la température.

Concernant les éprouvettes, le nombre et la géométrie sont à optimiser. Pour le nombre, un minimum de trois éprouvettes par essai sont traitées. C'est un compromis entre la vérification de la reproductibilité et l'optimisation du temps d'essai. La géométrie traditionnelle des éprouvettes pour machine de traction est une forme d'haltère, pour que la rupture ait lieu dans la zone étirée. Les normes préconisent des dimensions différentes suivant les épaisseurs de matériau et le type d'essai réalisé (vitesse de déplacement de la traverse notamment). Nos matériaux sont issus de plaques de 5 mm d'épaisseur. Les normes ISO 37 : 2017 et ASTM D412 pour les essais de traction d'élastomères donnent des dimensions adaptées à des éprouvettes d'épaisseur inférieure, nous avons donc privilégié des dimensions d'éprouvettes inspirées de la norme ASTM D638-03, type I, applicable aux plastiques rigides et semi-rigides d'épaisseur inférieur à 7 mm et qui propose des tailles supérieures. Les dimensions sont définies sur la Figure 46.

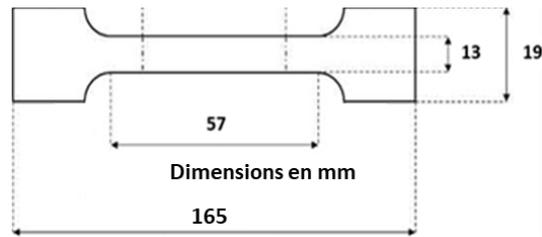


Figure 46. Forme et dimensions d'éprouvette retenues pour les essais de traction.

Ces éprouvettes sont découpées au jet d'eau, toujours dans la même direction de plaque pour ne pas avoir une influence d'une anisotropie du matériau. L'essai de traction uniaxiale est alors réalisé à l'aide d'une machine de traction, comme illustré sur la Figure 47.

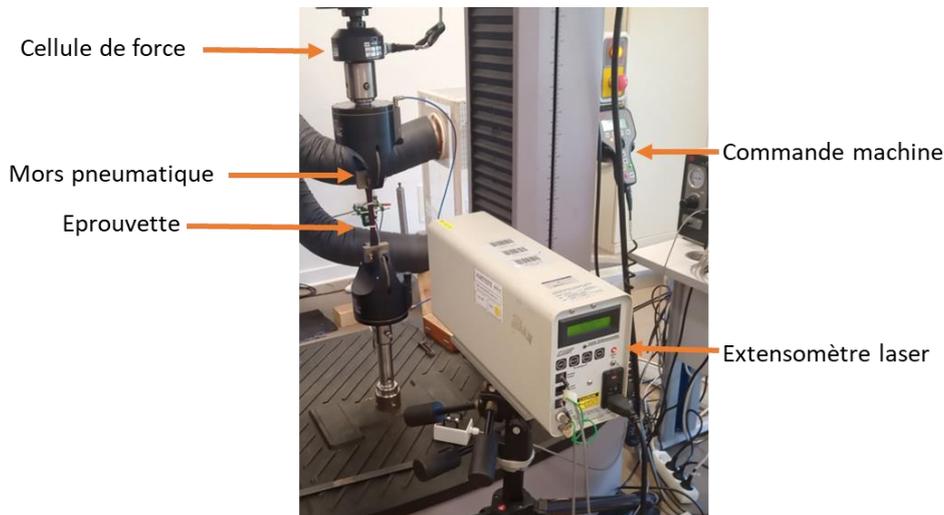


Figure 47. Montage expérimental utilisé lors des essais de traction uniaxiale.

Des équipements annexes sont nécessaires :

- Un ordinateur pour acquérir les données,
- Une centrale pneumatique pour gérer les mors,
- Un extensomètre pour mesurer en temps réel l'étirement de l'éprouvette.

Une cellule de force renvoie la force instantanée. Il faut prendre soin de faire la mise à zéro de cette cellule de force, sans éprouvette. Il est possible de piloter la traverse en déplacement ou en force. Nous choisissons de piloter en vitesse de déplacement. La température ambiante est relevée à chaque essai. Avant l'étirement, la section S_0 est mesurée au centre de l'éprouvette. Des bandes réfléchissantes autocollantes sont disposées pour pouvoir mesurer la distance lors de l'étirement, à l'aide d'un extensomètre laser. Ce dernier génère une « ligne » laser sur le matériau. Puis on installe l'éprouvette dans les mors de la machine. Ils sont pneumatiques pour assurer un serrage constant et adapté aux élastomères. On s'assure du bon positionnement du faisceau laser par rapport à la course prévue lors de la traction, notamment le centrage sur les bandes réfléchissantes. L'extensomètre laser renvoie alors la distance initiale entre ces bandes. Cette distance initiale, L_0 , est relevée, puis on fait le zéro en distance pour mesurer uniquement le delta de distance ΔL . L'essai est alors prêt à être lancé ; il est défini par une routine dans le logiciel de la machine de traction à une vitesse prédéfinie avec un arrêt automatique à partir d'un certain déplacement de traverse ou suite à une chute brutale de force

correspondant à une rupture matériau. Le système mesure alors, à une fréquence d'acquisition de 10 Hz, une force et un déplacement. Il faut post traiter ces résultats pour obtenir la contrainte et la déformation de l'ingénieur.

L'extension λ est issue de la mesure du déplacement entre les deux bandes autocollantes sur l'éprouvette. Le résultat physique rendu par l'extensomètre est une tension U (en volts) proportionnelle à la distance entre celles-ci, séparées initialement par une distance L_0 . Cette distance est mise à zéro avant le lancement de l'essai pour avoir une plage de mesure plus importante. Il faut donc convertir la tension en delta de distance ΔL . Plusieurs distances maximales de mesures sont programmables pour l'extensomètre. Elles sont notées L_{extenso} et peuvent être paramétrées de 2 à 100 mm, pour jouer sur la précision ou la plage mesurée. Cette longueur maximale est atteinte pour la tension maximale $U_{\text{max}} = 10$ V. Une longueur nulle correspond à 0 V. La formule de conversion est l'équation (74) :

$$\Delta L(t) = \frac{L_{\text{extenso}} \cdot U(t)}{U_{\text{max}}} \quad (74)$$

λ s'exprime alors équation (75) :

$$\lambda(t) = \frac{\Delta L(t) + L_0}{L_0} = \frac{L_{\text{extenso}} \cdot U(t) + L_0 \cdot U_{\text{max}}}{L_0 \cdot U_{\text{max}}} \quad (75)$$

La contrainte de l'ingénieur σ^{ing} s'obtient à partir des mesures de la cellule de force installée sur la machine de traction : celle-ci renvoie la force exercée F qu'on divise par la surface de traction initiale S_0 (épaisseur fois largeur), mesurée au pied à coulisse (équation (76)).

$$\sigma^{\text{ing}}(t) = \frac{F(t)}{S_0} \quad (76)$$

Pour s'adapter aux spécificités de nos élastomères, certains paramètres expérimentaux doivent être optimisés. Il s'agit de la gestion de l'encastrement de l'éprouvette dans la machine de traction, de la distance entre les bandes de mesure de distance et de la vitesse de déplacement de la traverse. La fixation des éprouvettes à la machine est faite par des mors pneumatiques dont la pression de serrage est contrôlée par un manomètre à aiguille. Expérimentalement, 20 psi suffisent à encastrement les éprouvettes tout en limitant leur écrasement (risque de rupture dans les mors si écrasement trop fort). La distance entre les bandes de mesure doit être inférieure aux 57 mm de la section droite de l'éprouvette. Elle doit être suffisamment importante pour maximiser la précision de mesure, on choisit donc de placer approximativement les bandes à 40 mm d'écart. Des indications sur la vitesse de la traverse sont données dans les normes. Les valeurs évoquées sont comprises entre 100 à 500 mm/min. Pour définir les propriétés de traction, nous retenons un taux de 100 mm/min, qui donne un essai rapide (environ 2 min à rupture), concourant à limiter les effets de la viscosité caractéristique des élastomères (voir partie 1.3.2). Ce paramètre peut être modifié si l'on souhaite évaluer la viscoélasticité.

3.2.2 Méthode d'identification des propriétés mécaniques

A partir des courbes expérimentales, il faut minimiser l'écart entre les points expérimentaux et les points théoriques de chaque modèle, en considérant un domaine en extension restreint pour améliorer la précision de l'identification. On rappelle que les propriétés matériaux à identifier sont les suivantes :

- Paramètres de néo-Hooke μ et de Mooney C_{10} et C_{01} ,
- Contraintes et extensions à rupture σ_f et λ_f .

La méthode d'identification est présentée pour l'étude des propriétés d'un de nos matériaux, l'EPDM2.

Le protocole des essais de traction est appliqué pour trois éprouvettes d'EPDM2, numérotées respectivement EPDM2_1, EPDM2_2 et EPDM2_3. La section de chacune est mesurée au pied à coulisse : comme il s'agit d'un matériau mou, et que la découpe au jet d'eau a un certain degré de précision, on effectue au moins trois relevés pour chaque dimension, puis une moyenne. Les bandes réfléchissantes nécessaires au fonctionnement de l'extensomètre laser sont collées sur la section étirée, approximativement espacées de 40 mm. La première éprouvette est ensuite insérée dans les mors pneumatiques. On vérifie que le faisceau laser touche bien les deux bandes, et que l'éprouvette est centrée 1) par rapport au faisceau, et 2) par rapport aux mors. L'extensomètre laser donne alors la distance initiale L_0 entre ces bandes : elle est consignée (voir Tableau 11).

	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	L_0 (mm)
EPDM2_1	13,2	5,05	37,3
EPDM2_2	13,2	5,1	40,5
EPDM2_3	13,1	5,1	42,4

Tableau 11. Dimensions relevées avant essai de traction des éprouvettes d'EPDM2.

On met à zéro la mesure de l'extensomètre, de manière à un renvoi de la différence de distance directement. On peut alors lancer l'essai de traction, à la vitesse de traverse fixée de 100 mm/min. L'essai est interrompu lorsque l'éprouvette rompt. Après post-traitement des données de déplacement et de force (voir section précédente), la contrainte de l'ingénieur est obtenue en fonction de l'extension (exprimée en %). Elle est tracée pour les trois éprouvettes d'EPDM2 sur la Figure 48.

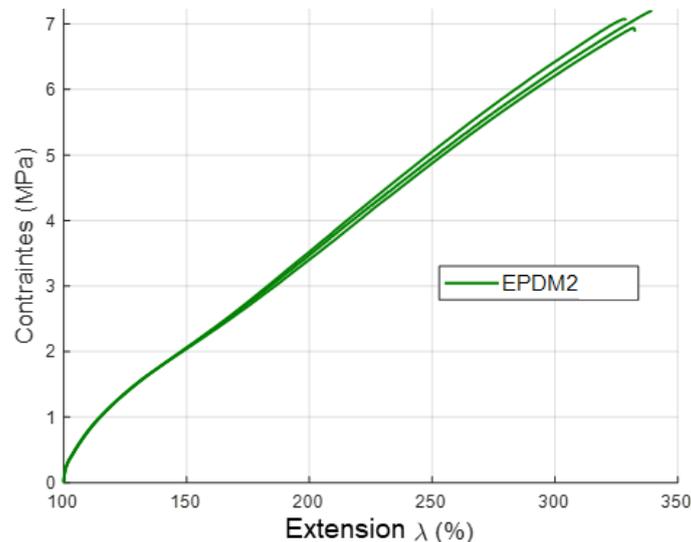


Figure 48. Essai de traction uniaxiale à 100 mm/min pour trois éprouvettes d'EPDM2.

On constate sur la Figure 48 la bonne reproductibilité entre les trois éprouvettes, et un comportement typique des élastomères. Jusqu'à 150 % d'extension, la courbe s'infléchit. L'origine peut être l'organisation des chaînes moléculaires dans la même direction. Puis, on a une extension de ces chaînes pratiquement linéaire jusqu'à la rupture survenant au-delà des 300%. Concernant l'anisotropie, des essais de traction complémentaires conduits

dans une direction à 90 ° de la plaque montre des courbes de traction identiques, indiquant le peu d'anisotropie des plaques d'élastomères utilisées.

On rappelle l'équation (12), présentée p-25, qui donne les expressions théoriques des contraintes en traction uniaxiale pour le modèle de néo-Hooke :

$$\sigma_{1\text{-néo-Hooke}}^{\text{ing}} = \mu \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (12)$$

On rappelle l'équation (15), présentée p-26, qui donne les expressions théoriques des contraintes en traction uniaxiale pour le modèle de Mooney :

$$\sigma_{1\text{-Mooney}}^{\text{ing}} = 2 \cdot C_{10} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 2 \cdot C_{01} \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (15)$$

Les courbes expérimentales obtenues permettent d'identifier les propriétés mécaniques correspondant à ces comportements. L'identification requiert de définir la plage d'identification en extension. En effet, les paramètres identifiés dépendent de celle-ci. Pour définir cette plage, nous partons des hypothèses suivantes, issues des essais réalisés et de l'application à l'hydrogène :

- Le modèle de néo-Hooke est généralement limité à 150 % d'extension ([29]),
- Dans la perspective des essais sous hydrogène, le comportement vers la rupture nous intéresse. Nous privilégions donc une identification sur une plage de grandes déformations.

La plage d'identification choisie est une extension λ comprise entre 1 et 2, compromis des deux précédents points.

Pour ajuster les coefficients de ces équations, l'outil « résoudre l'ajustement de la courbe » d'ANSYS® est initialement utilisé. Néanmoins, une erreur liée à la positivité des coefficients (le coefficient C_{10} doit être strict positif, C_{01} positif [29]) survient lors de l'identification des coefficients de Mooney. C'est pourquoi, la méthode d'identification utilisée par ANSYS® est implémentée dans Matlab®, après être recherchée et identifiée dans la documentation. Elle consiste en un algorithme minimisant la différence entre la courbe théorique et la courbe expérimentale de N points. Une boucle teste les combinaisons de valeurs de modules (μ pour néo-Hooke et C_{10} , C_{01} pour Mooney) par paliers de 0,05 MPa, entre 0 et 3 MPa. Pour chaque combinaison, la différence est évaluée dans une variable notée erreur et définie par l'équation (77) :

$$\text{erreur} = \sum_{i=1}^N (\sigma_{\text{exp}}^i - \sigma_{\text{th}}^i)^2 \quad (77)$$

Avec σ_{exp}^i la valeur de contrainte expérimentale au point i et σ_{th}^i la valeur estimée par un des modèles de comportement. Il s'agit d'une méthode dites des moindres carrés. L'erreur relative, appelée résidu, est également définie (équation (78)) :

$$\text{résidu} = \text{erreur} / N \quad (78)$$

Ce résidu permet de comparer la qualité d'identification des courbes. La combinaison de propriétés retenues est celle présentant le plus faible résidu. Pour le modèle de Mooney, la sensibilité au résidu est étudiée puisqu'il y a deux paramètres. Il y a une unique valeur minimale de résidu pour toutes les combinaisons. Pour le cas de l'EPDM2, elle vaut 0,01

lorsque $C_{10} = 0,7$ MPa et $C_{01} = 0,45$ MPa. Sur la Figure 49, le résidu est affiché en fonction de C_{10} et C_{01} .

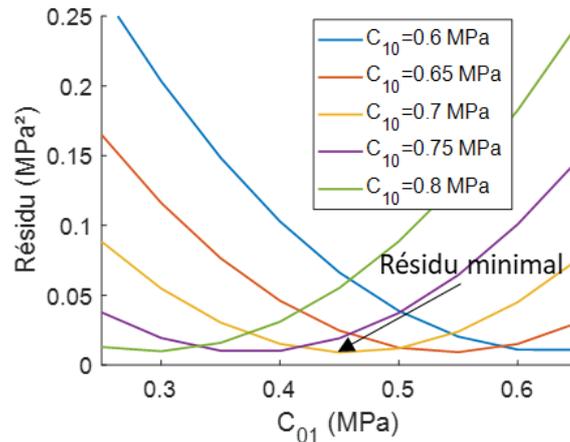


Figure 49. Résidu en fonction de C_{10} et C_{01} pour l'EPDM2.

On voit que d'autres combinaisons permettent d'obtenir un résidu faible également. Il faut donc manipuler avec précautions les valeurs identifiées de la loi de Mooney. En toute rigueur, les données affichées dans cette thèse correspondent toujours au minimum absolu. A titre indicatif, les valeurs avec un résidu environ égal à 1,5 fois le résidu minimum sont toutefois précisées.

Sur la Figure 50 est illustré le résultat de l'ajustement des coefficients des modèles pour l'EPDM2.

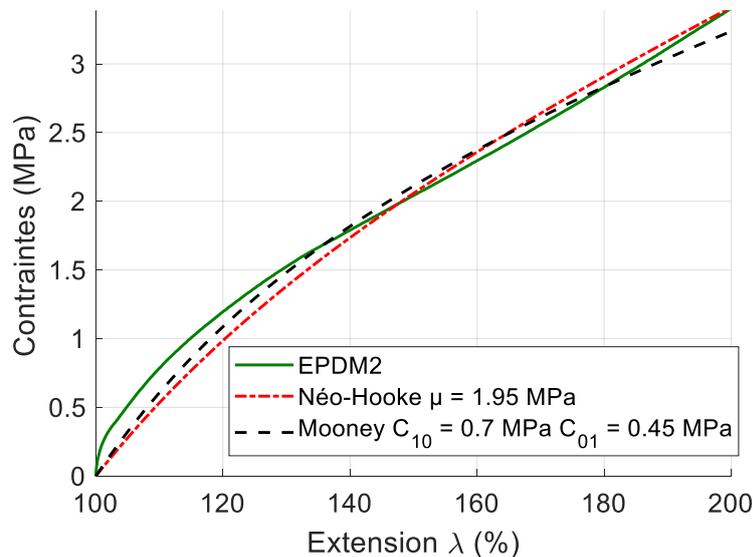


Figure 50. Courbes de traction expérimentales et théoriques pour l'EPDM2.

Les deux lois ajustées sont donc tracées sur le graphique, ainsi qu'une des trois courbes de matériau vierge. L'identification est graphiquement correcte, aussi bien pour néo-Hooke que pour Mooney. Les coefficients identifiés sont $\mu = 1,95$ MPa (résidu $0,01$ MPa²) et $C_{10} = 0,7$ MPa et $C_{01} = 0,45$ MPa (résidu $0,01$ MPa²). Les résidus presque similaires montrent que l'identification de néo-Hooke ou de Mooney présente la même précision. Outre les paramètres de lois de comportement, les paramètres à rupture sont identifiés. Il s'agit de la contrainte maximale, notée σ_f , et l'extension à rupture, notée λ_f . Une moyenne des

éprouvettes testées est donnée pour ces paramètres à rupture. Pour l'EPDM2, on identifie $\lambda_f = 320 \%$ et $\sigma_f = 7 \text{ MPa}$.

3.2.3 Détermination des propriétés pour les élastomères étudiés

La procédure de détermination des propriétés de traction est appliquée aux autres matériaux. La Figure 51 présente les courbes de tractions expérimentales et théoriques des trois autres matériaux, obtenues avec le même protocole.

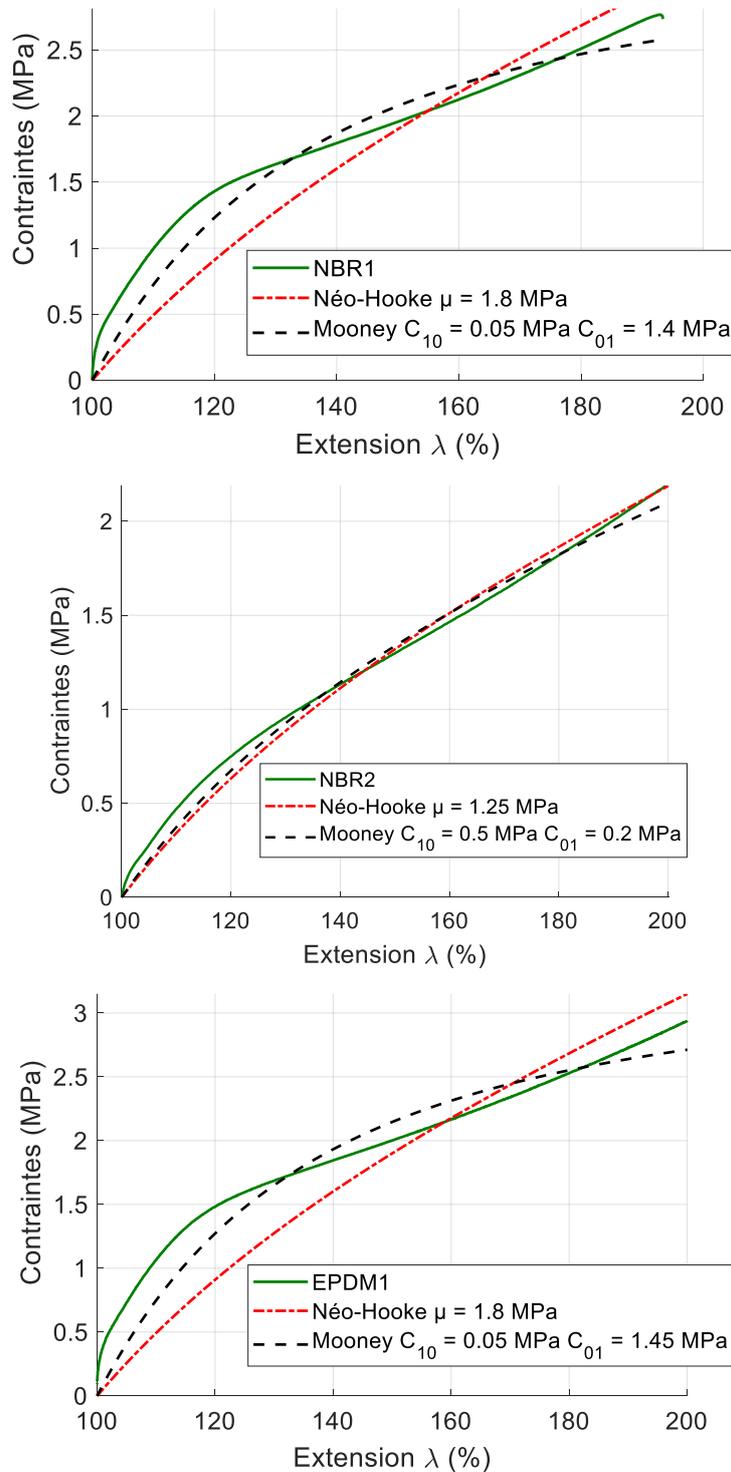


Figure 51. Courbes de traction expérimentales et théoriques (Néo-Hooke et Mooney) pour le NBR1, le NBR2 et l'EPDM1.

On constate que l'identification des EPDM1 et NBR1 est moins précise que l'EPDM2 et le NBR2. Le modèle de néo-Hooke est inadapté à définir une loi de comportement robuste. Le modèle de Mooney permet une amélioration, mais insuffisante pour reproduire fidèlement le comportement de ces deux matériaux. Une loi d'un ordre supérieur, pouvant prendre en compte l'inflexion de la courbe visible à partir de 160 % d'extension, est souhaitable. Les paramètres identifiés permettent néanmoins de donner la tendance du comportement.

Les propriétés mécaniques sont détaillées dans le Tableau 12. En gris sont également affichés les résidus d'identification et les coefficients de Mooney présentant des résidus proches du résidu minimum.

	μ (MPa)	Résidu μ	C_{10} (MPa)	C_{01} (MPa)	Résidu Mooney	λ_f (%)	σ_f (MPa)
EPDM1	1,8	0,1	0,05	1,45	0,0282	210 %	3,3
			0,4	0,85	0,0411		
EPDM2	1,95	0,016	0,45	0,9	0,0158	320 %	7
			0,7	0,45	0,0090		
NBR1	1,8	0,08	0,05	1,4	0,0397	190 %	2,6
			0,5	0,65			
NBR2	1,25	0,003	0,35	0,45	0,0047	300%	4,4
			0,5	0,2	0,0028		
			0,6	0,05	0,004		

Tableau 12. Propriétés mécaniques identifiées.

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de valeurs identifiées par Yamabe [42] pour différents EPDM et NBR. Les propriétés à rupture de l'EPDM1 et du NBR1 sont identiques. L'EPDM2 et le NBR2 présentent une rupture plus tardive. La comparaison des résidus confirme un comportement plus fidèle pour les EPDM2 et NBR2 que pour les EPDM1 et NBR1. Le comportement de Mooney est systématiquement plus fidèle que celui de néo-Hooke.

3.3 Caractérisation des propriétés de transport

Les propriétés de transport (diffusion, solubilité, perméabilité) sont présentées au chapitre 1.4.1. Pour les mesurer, un banc de perméation basse-pression est utilisé. Les lois analytiques présentées au chapitre 1.4.2 sont requises.

3.3.1 Essais de perméation basse-pression

Il existe plusieurs moyens de mesurer les propriétés de transport dans les polymères. Une équipe de l'Institut Français du Pétrole (IFP) a effectué une revue sur les méthodes expérimentales, appliquée aux polymères [91]. Le gaz utilisé n'est pas déterminant. Il ressort trois stratégies techniques possibles pour atteindre les propriétés de transport.

- 1) Technique de sorption/désorption : l'idée est de saturer un échantillon en gaz, puis de le laisser se désaturer tout en mesurant la quantité de gaz émise. Un appareil type spectromètre de masse est utilisé pour établir la courbe de la masse de gaz en fonction du temps. Sur cette courbe, il est possible d'identifier la solubilité. La diffusion est obtenue par un temps caractéristique de la courbe.
- 2) Perméation à travers une membrane vers un volume constant : un différentiel de pression est appliqué de part et d'autre de la membrane. Ce différentiel génère un flux. Quantifier ce flux permet de remonter à la perméabilité et à la diffusion. Pour mesurer le flux, une variété de techniques existe. Elles sont classées en quatre

catégories : gravimétrique (mesure de masse du pénétrant), volumétrique (mouvement d'un fluide dans un capillaire, de moins en moins utilisée), manométrique (mesure de pression, adaptée à la haute pression et aux hautes températures), et enfin analytiques (certains paramètres sont proportionnels à la quantité de gaz ayant traversé).

- 3) Perméation à travers une membrane vers un volume ouvert balayé par un fluide : cette technique semble être utilisée majoritairement pour des mélanges de gaz.

Le laboratoire est équipé d'un banc de perméation basse-pression, basé sur le principe n°2. L'idée est de générer, et de mesurer, un flux d'hydrogène au travers d'une membrane élastomère cylindrique de rayon R. Elle est donc insérée entre une chambre amont « haute-pression » et une chambre aval basse-pression, dans une cellule de perméation. La différence de pression permet de générer le flux. Le schéma de principe du système est présenté Figure 52.

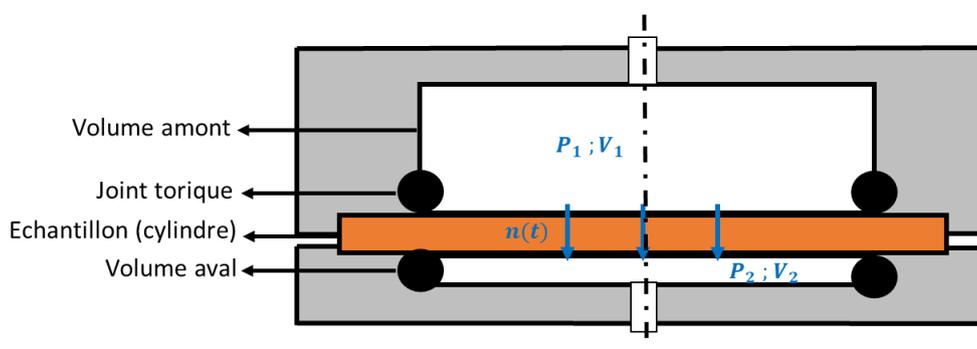


Figure 52. Schéma de principe d'une cellule de perméation (vue en coupe).

La pression et le volume dans la partie amont sont notés respectivement P_1 et V_1 , dans la partie aval P_2 et V_2 . Un nombre de molécules $n(t)$ traverse à chaque instant la surface utile de l'échantillon de rayon r , définie par le rayon des joints toriques. La cellule de perméation est cylindrique, l'échantillon également. Il est d'épaisseur faible comparée au rayon pour avoir un flux vers l'aval de la cellule. La géométrie de l'échantillon est présentée sur la Figure 53.

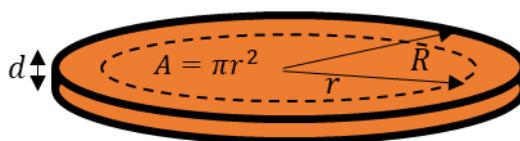


Figure 53. Géométrie d'un échantillon de perméation.

Le flux d'un gaz au travers de l'échantillon de perméation, noté $Q(t)$ s'exprime équation (79).

$$Q(t) = \frac{\Delta n(t)}{\Delta t} \quad (79)$$

$\Delta n(t)$ est le nombre de moles ayant traversé l'échantillon en un temps Δt . Au regard de l'expression de la perméabilité (16), proposée par Yasuda [35], $Q(t)$ peut alors s'exprimer en fonction de la perméabilité Pe , comme l'équation (80) :

$$Q(t) = \frac{\Delta n(t)}{\Delta t} = \frac{A}{d} (P_1(t) - P_2(t)) \cdot Pe \quad (80)$$

Avec A la surface de passage du gaz, d l'épaisseur, $P_1(t)-P_2(t)$ la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Au vu de cette équation, mesurer le flux d'hydrogène traversant un échantillon de polymère est un moyen de mettre en évidence la perméabilité Pe du matériau. L'expression de la perméabilité est donc l'équation (81) :

$$Pe = \frac{\Delta n(t).d}{(P_1(t)-P_2(t)).A.\Delta t} \quad (81)$$

Une courbe typique $n(t)$ en fonction de t , obtenue par un banc de perméation, est présentée sur la Figure 54. La perméabilité est la pente en régime permanent. La diffusion est relative au temps caractéristique d'établissement du régime permanent. Il est possible de montrer que ce temps, noté τ , est également déterminable sur cette courbe à l'intersection de l'asymptote du régime permanent et de l'axe des abscisses (voir annexe 5 p-160). Il vient alors pour la diffusion D l'équation (82) [49] :

$$D = \frac{d^2}{6\tau} \quad (82)$$

Obtenir la diffusion et la perméabilité nécessite donc de déterminer le nombre de moles ayant traversé la membrane polymère en fonction du temps.

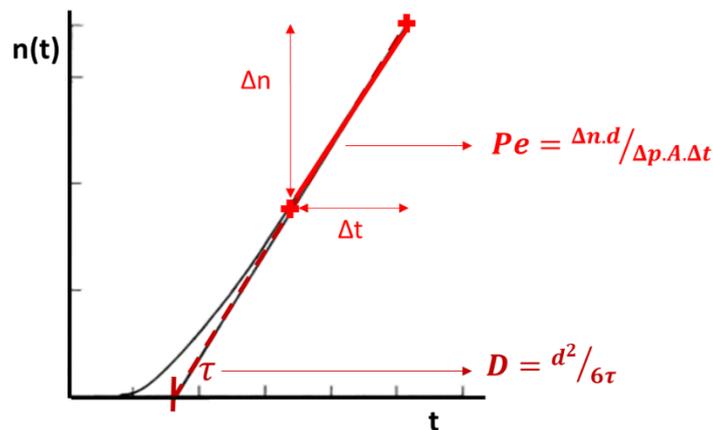


Figure 54. Principe de la mesure des propriétés de transport.

Pour déterminer le nombre de moles, la mesure de la pression du volume aval est utilisée. La pression est convertie en nombre de moles par la loi des gaz parfaits. C'est-à-dire que $n_2(t)$ peut s'exprimer par la loi des gaz parfaits (équation (1)). Il vient donc l'équation (83) :

$$n_2(t) = \frac{P_2(t).V_2}{R.T} \quad (83)$$

On considère les hypothèses suivantes sur les cellules de perméation :

- Une parfaite étanchéité,
- Le flux amont se dirige intégralement vers la portion avale de la chambre.

Le nombre de moles ayant traversé la membrane $n(t)$ revient alors au nombre de moles du volume aval $n_2(t)$, c'est-à-dire l'équation (84).

$$n(t) = n_2(t) \quad (84)$$

L'expression de la perméabilité devient alors, en combinant les équations (81), (83) et (84), l'équation (85) :

$$Pe = \frac{d}{A.(P_1(t)-P_2(t))} \frac{\Delta P_2.V_2}{R.T} \quad (85)$$

Pour avoir une expression de la perméabilité indépendante du temps, on fait l'hypothèse que $P_1(t)-P_2(t)$ est constante en fonction du temps. A cet effet, il faut que la pression amont soit maintenue constante et que la pression avale reste largement inférieure à la pression amont. On considère donc que $P_1(t)-P_2(t) \approx P_1(0)-P_2(0)$. Finalement, la perméabilité s'exprime dans l'équation (86) :

$$Pe = \frac{d}{A.\Delta t.(P_1(0)-P_2(0))} \frac{\Delta P_2.V_2}{R.T} \quad (86)$$

Le banc du laboratoire est présenté sur la Figure 55. Il peut fonctionner jusqu'à 10 bar. Le dispositif est équipé de trois cellules de perméation (reproductibilité des mesures), établi sur le schéma de principe présenté Figure 52.



Figure 55. Dispositif de perméation du laboratoire.

La fourniture en gaz est réalisée grâce à une bouteille de 200 bar d'hydrogène. Deux détendeurs en série réduisent la pression à 10 bar. L'arrivée en hydrogène, et donc la pression amont P_1 , est pilotée par un déverseur, qui harmonise en permanence la pression amont et compense la perte d'hydrogène issue de la perméation au travers des échantillons, ainsi que d'éventuelles fuites. Un limiteur de débit est ajouté pour réduire les pertes. P_1 est mesurée par un capteur commun aux trois cellules. Les parties avales des cellules sont chacune équipées de leur capteur. Il s'agit de capteurs de pression absolue mesurant P_2 pour chaque cellule. La plage de pression absolue est 0 à 300 mbar, la pression initiale $P_2(0)$ est donc le vide. Pour faire le vide, une pompe à vide est utilisée. Sur la Figure 56, est présenté une des cellules de perméation ouverte.

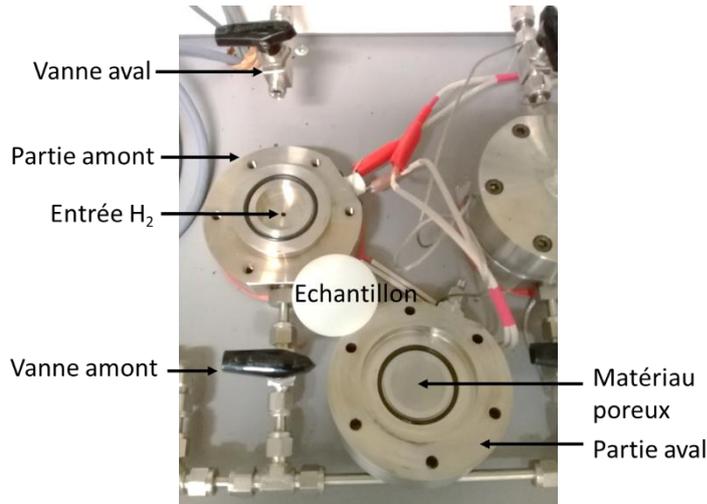


Figure 56. Cellule de perméation ouverte.

Chaque cellule est constituée d'une partie fixe (volume amont) et d'une partie mobile (volume aval). Les deux sont reliées par six vis. Une vanne en amont et une en aval permettent d'isoler la cellule. Pour assurer l'étanchéité, un joint torique est disposé sur chaque partie de la cellule. Ainsi, lors de l'insertion d'un échantillon, il est au contact des deux joints toriques. Le diamètre interne du joint torique est 42 mm : l'échantillon doit donc être un cylindre dont le diamètre est supérieur à 42 mm et inférieur à 54 mm, la largeur maximale disponible dans la cellule. L'épaisseur doit être inférieure à 5 mm. En aval, chaque cellule est reliée au circuit d'évacuation d'hydrogène. Le volume aval V_2 mesure 8 cm³. Lors de la mise en pression amont, le différentiel de pression pourrait conduire à déformer l'éprouvette de perméation, et donc à réduire le volume aval. C'est pourquoi, un matériau poreux est installé dans la cellule avale pour laisser passer le flux de molécules tout en empêchant la déformation de l'éprouvette.

Les étapes nécessaires pour relever les valeurs de perméabilité et diffusion sont les suivantes :

- 1) Mise en place de l'échantillon de perméation dans la cellule,
- 2) Fermeture de la cellule en prenant soin de serrer de manière homogène les six vis de maintien de la partie haute sur la partie basse,
- 3) Mise au vide de part et d'autre de l'échantillon,
- 4) Chargement en amont de 1 bar d'hydrogène pendant ½ journée,
- 5) Chargement en pression en amont à 5 bar (ou 8 bar pour les matériaux peu perméables) pendant 1 à 2 journées,
- 6) Vidange de l'intégralité du circuit à l'atmosphère,
- 7) Retrait des échantillons.

Certains paramètres de ce protocole sont optimisés : la pression amont, le temps de maintien en pression, et l'épaisseur. Les objectifs sont d'atteindre un régime permanent le plus tard possible (pour avoir une mesure plus précise de la diffusion, issue du temps caractéristique du régime transitoire), et un débit Q important (pour limiter l'effet des fuites sur l'allure du régime permanent, mesure de perméabilité). La pression amont doit être maximale, car elle permet d'augmenter le débit Q sans réduire le temps d'atteinte du régime permanent. Il faut trouver le meilleur temps de pressurisation. Ce temps est le fruit d'un compromis entre atteindre largement le régime permanent, et limiter le temps d'expérience. Le retour d'expérience sur les élastomères montre qu'un temps de maintien

d'une journée garantie des données suffisantes pour l'essai. L'épaisseur joue sur deux aspects : une épaisseur plus fine favorise un haut-débit de gaz, et donc une identification fiable de la perméabilité par rapport aux fuites. Par contre, cela peut réduire de manière trop importante le temps du régime transitoire, nécessaire à calculer la diffusion D . Dans notre situation, nous disposons d'une seule épaisseur par formulation de matériau, 5 mm. Cette épaisseur donne de bonnes conditions expérimentales pour identifier la diffusion et la perméabilité.

Une fois effectuée, l'expérience se poursuit par l'analyse des données de pression et de température. Les données expérimentales sont obtenues dans un fichier .txt. Matlab® est utilisé pour avoir un affichage graphique des pressions en fonction du temps. Les résultats à afficher sont la pression de consigne, réelle et souhaitée en fonction du temps sur l'intégralité de l'essai ; la pression dans les cellules en fonction du temps sur l'intégralité de l'essai ; la pression dans les cellules en fonction du temps sur la partie concernant la mesure de propriétés de transport. La température n'est pas relevée sur les cellules car la salle d'expérience dispose d'une climatisation toujours réglée à 20°C. L'identification de la pente de perméabilité ainsi que de τ est graphique, par l'utilisateur qui ajuste les instants d'identification de la pente en régime permanent. Le code renvoie alors en texte les éléments nécessaires au calcul des propriétés de transport :

- La différence de pression avale ΔP_2 en un certain temps Δt ,
- Les valeurs de τ nécessaires au calcul de diffusion,
- La pression de consigne réellement appliquée $P_1(0)$.

Ce banc est donc opérationnel pour déterminer les propriétés de transport.

3.3.2 Identification des propriétés de transport pour le NBR1

Les propriétés de transport à température ambiante des élastomères sont déterminées. La démarche complète est présentée pour le NBR1, dont les propriétés de transport sont évaluées sur deux cellules. Deux éprouvettes de NBR1, cylindres d'épaisseur 5 mm, sont testées en perméation. La température de la pièce, par conséquent de l'essai, est maintenue à 20 ± 2 °C. Après avoir fait le vide en amont et en aval des échantillons, la pression amont des cellules est montée à 1 bar, conformément au point 4) du protocole. Cette pression amont est maintenue pendant 92 h, soit un temps largement suffisant pour l'établissement d'un régime permanent. Cette expérience de perméation donne accès à la pression amont P_1 , commune aux cellules de perméation, et aux pressions avales P_2 . Sur la Figure 57, sont tracées les pressions en fonction du temps lors de l'essai de perméation du NBR1. On constate que les pressions avales dans les deux cellules augmentent légèrement pour passer de 0 à 22 mbar. La reproductibilité est satisfaisante entre les deux cellules. Ensuite, la pression amont est montée à 6,35 bar. On constate alors immédiatement l'augmentation de la pression dans la partie avale des cellules. Pendant environ 100000 s, la pression amont est maintenue. Graphiquement, on constate bien la tendance des pressions avales à atteindre un régime linéaire assimilé à un régime permanent.

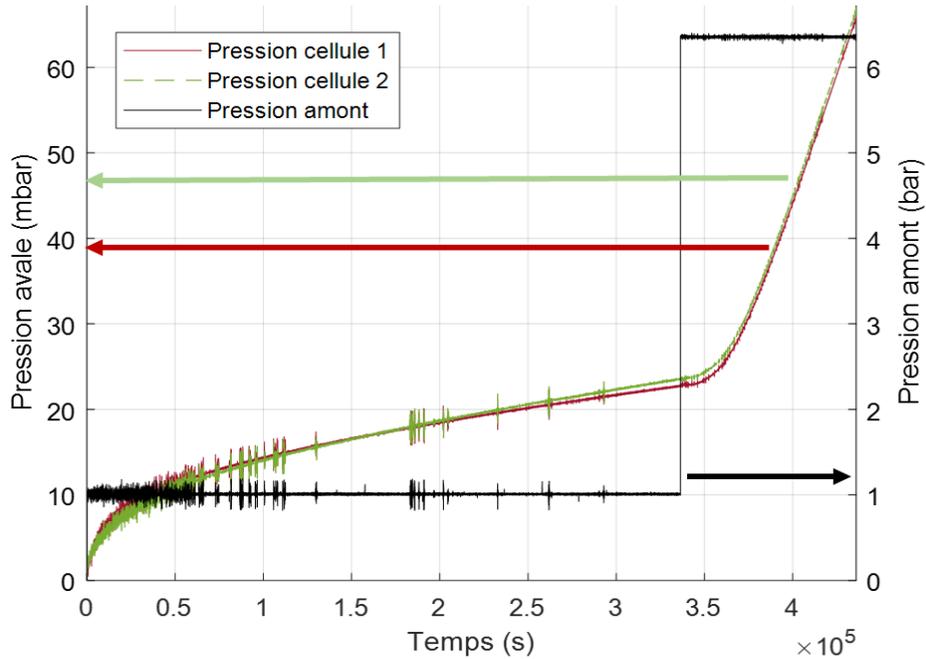


Figure 57. Pressions en fonction du temps lors d'un essai de perméation (NBR1).

Les propriétés de transport sont identifiées à partir de la Figure 57 sur la portion où la pression amont est maximale, ici 6,35 bar. Pour la lisibilité, la pression et le temps sont mis à zéro à l'instant où la pression amont est fixée à 6,35 bar. La pression avale est alors tracée sur la Figure 58 en fonction du temps. Comme les deux cellules présentent une montée en pression très reproductible, nous choisissons d'identifier les propriétés à partir de la pression de la cellule 1 uniquement.

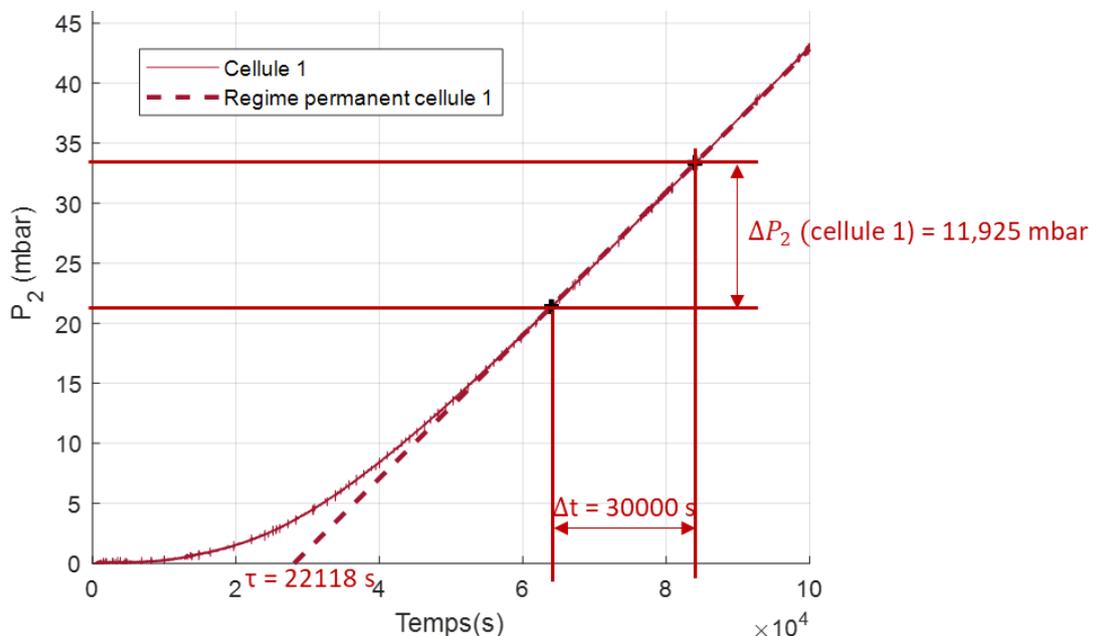


Figure 58. Focus sur la zone d'identification de la diffusion et de la perméabilité du NBR1.

On rappelle l'expression de la diffusion :

$$D = \frac{d^2}{6\tau} \quad (82)$$

Et de la perméabilité :

$$Pe = \frac{d}{A \cdot \Delta t \cdot (P_1(0) - P_2(0))} \frac{\Delta P_2 \cdot V_2}{R \cdot T} \quad (86)$$

Les données à identifier sur la Figure 58 sont donc le temps du régime transitoire τ , ΔP_2 , Δt et $P_1(0) - P_2(0)$. Les autres données nécessaires sont d l'épaisseur, A l'aire de passage de l'hydrogène, R la constante des gaz parfait, T la température et V_2 le volume de la chambre avale. Ces constantes sont consignées dans le Tableau 13.

V_2 (mm ³)	A (mm ²)	R (USI)	d (mm)	T (K)
8000	1385	8,314	5	293

Tableau 13. Constantes nécessaires pour l'identification des propriétés de transport.

Sur la Figure 58, on identifie finalement $\Delta P_2 = 11,925$ mbar pour un $\Delta t = 30000$ s. La valeur de temps du régime transitoire est $\tau = 22118$ s. On rappelle que la différence de pression initiale est $P_1(0) - P_2(0) = 6,35$ bar. En appliquant les équations (82) et (86), la perméabilité et la diffusion sont respectivement identifiées. La solubilité S est déduite de ces propriétés par l'équation (18) $Pe = D \cdot S$. Les propriétés de transport du NBR1 sont listées dans le Tableau 14.

Pe (mol.m/Pa/m ² /s)	D (m ² /s)	S (mol/Pa/m ³)
$1,25 \cdot 10^{-15}$	$1,46 \cdot 10^{-10}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$

Tableau 14. Propriétés de transport du NBR1.

3.3.3 Sources d'incertitudes de mesures

Ces valeurs sont à prendre comme ordre de grandeur car il y a plusieurs sources d'incertitudes de mesure, certaines étant difficilement évaluables. Théoriquement, il faut que le mode de sorption et que les lois de transport s'appliquent, ce qui n'est pas directement vérifié.

Expérimentalement, la source d'incertitude majeure réside dans les fuites qui peuvent survenir lors du montage/démontage des cellules de perméation. Il est donc proposé une méthode d'estimation des fuites, pour éliminer des essais que le taux de fuites estimé rend réducteur. Deux hypothèses expérimentales sont posées dans le cadre de la détermination des propriétés de transport par le banc de perméation (voir section 3.3.1) :

- Le flux amont se dirige intégralement vers la portion avale de la chambre,
- Il n'y a pas de fuites.

Concernant la direction du flux amont, il semble peu probable qu'il se dirige vers l'extérieur de l'échantillon, frontière beaucoup plus éloignée que le vide présent en aval (depuis le centre de l'échantillon, il faut 25 mm pour qu'une molécule s'échappe vers l'extérieur, uniquement 5 mm pour atteindre la partie avale de la cellule). De plus, la pression absolue en aval est nulle alors qu'elle est de 1 atm à l'extérieur. Considérer un flux amont intégralement dirigé vers la portion avale semble donc réaliste.

Concernant les fuites, en réalité, l'étanchéité n'est pas parfaite. Les fuites ne concernent pas la partie amont du système car elle est reliée à la fourniture en hydrogène, qui compense en cas de pertes d'hydrogène. Elles concernent donc uniquement la partie avale du système. Expérimentalement, les sources de fuites sont identifiées et présentées sur la Figure 59.

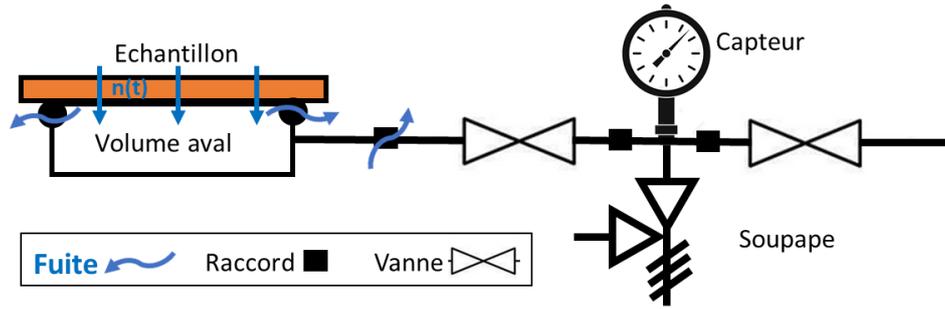


Figure 59. Sources théoriques de fuites.

En faisant divers tests en pression, il est constaté la bonne étanchéité :

- Des vannes,
- Des tubes,
- Du capteur de pression absolue, et de la soupape (au vide, la pression n'évolue pas entre les vannes autour de ces composants).

A l'inverse, deux sources se distinguent :

- Les raccords. L'un d'eux est par ailleurs manipulé à chaque ouverture pour réinstaller la partie avale de la cellule dans son logement,
- L'installation de l'échantillon au-dessus du volume aval. Un joint torique relie la cellule à l'échantillon, mais si le serrage de la partie amont sur la partie avale n'est pas uniforme, des fuites peuvent survenir.

L'installation de l'échantillon et le raccord entre la partie avale de la cellule sont à effectuer à chaque mesure, il faut donc s'assurer des fuites à chaque montage. Les fuites sont complexes à étudier. En effet, théoriquement la pression partielle d'hydrogène est nulle à l'extérieur des cellules (pas d'hydrogène dans l'air). Donc l'hydrogène doit chercher à s'échapper de la cellule, ce qui fait baisser la pression P_2 . De même, la pression partielle d'air est nulle dans la cellule, donc l'air de la pièce devrait chercher à pénétrer la cellule aval ce qui ferait augmenter la pression P_2 . C'est pourquoi, une méthode expérimentale de détermination du taux de fuites, basée sur deux mesures de perméation est proposée. Elle est fondée sur l'hypothèse que le flux de fuites, nommé Q_{fuites} , est indépendant de la pression amont et de la pression aval. La validité de cette hypothèse sur la pression amont vient du fait que les fuites ne concernent que le volume aval. Les valeurs de pressions aval mesurées restant inférieures à 100 mbar, nous considérons que la pression aval a un faible impact sur les fuites. La mesure de perméation avec une pression amont P_1 faible (typiquement 1 bar) est effectuée avant de monter la pression amont à la valeur nominale, ce qui donne une deuxième mesure de perméation avec une « haute » pression (typiquement 8 bar). Le flux issu de la première mesure est noté $Q_{\text{mesuré-BP}}$. Lors de la deuxième mesure, le flux mesuré est $Q_{\text{mesuré-HP}}$. Pour les deux mesures, le flux mesuré est la somme des flux issus de la perméation $Q_{\text{perméation}}$ et des fuites potentielles Q_{fuites} (positives ou négatives), voir équation (87) :

$$Q_{\text{perméation}} + Q_{\text{fuites}} = Q_{\text{mesuré}} \quad (87)$$

En rappelant que $Q_{\text{perméation}} = \frac{A}{d} \cdot P_1 \cdot P_e$ (voir équation (80)), et en considérant P_e indépendant de la pression (vrai à ces pressions), il vient l'équation (88) :

$$Q_{\text{perméation-BP}} = Q_{\text{perméation-HP}}(P_{1\text{-BP}}/P_{1\text{-HP}}) \quad (88)$$

C'est-à-dire que le flux issu de la perméation lors de la première mesure $Q_{\text{perméation-BP}}$ doit être proportionnel au flux issu de la perméation de la deuxième mesure $Q_{\text{perméation-HP}}$, par le rapport des pressions amont $P_{1\text{-BP}}/P_{1\text{-HP}}$. Comme Q_{fuites} est considéré indépendant de la pression amont P_1 , les mesures de $Q_{\text{mesuré-BP}}$ et de $Q_{\text{mesuré-HP}}$ (équations (87)) couplés à l'équation (88) permettent de définir un système (89) de trois équations à trois inconnues.

$$\begin{cases} Q_{\text{perméation-BP}} + Q_{\text{fuites}} = Q_{\text{mesuré-BP}} \\ Q_{\text{perméation-HP}} + Q_{\text{fuites}} = Q_{\text{mesuré-HP}} \\ Q_{\text{perméation-BP}} = Q_{\text{perméation-HP}}(P_{1\text{-BP}}/P_{1\text{-HP}}) \end{cases} \quad (89)$$

En résolvant ce système, on peut calculer Q_{fuites} par l'équation (90) :

$$Q_{\text{fuites}} = (Q_{\text{mesuré-BP}} - \frac{Q_{\text{mesuré-HP}}}{\Delta P_{\text{HP}}/\Delta P_{\text{BP}}}) \left(\frac{P_{1\text{-HP}}}{P_{1\text{-HP}} - P_{1\text{-BP}}} \right) \quad (90)$$

En comparant Q_{fuites} et $Q_{\text{mesuré-HP}}$, il est alors possible d'estimer la qualité de l'étanchéité du système. Pour le NBR1, la première portion de la Figure 57 présente l'augmentation de pression dans les cellules aval lorsqu'une pression de 1 bar d'hydrogène est présente en amont. On détermine donc $Q_{\text{mesuré-BP}}$. A partir de 335 000 s, la pression amont passe à 6,35 bar donc on peut mesurer $Q_{\text{mesuré-HP}}$. En utilisant l'équation (90), l'influence des fuites lors de l'essai du NBR1 est présentée dans le Tableau 15. Les fuites représenteraient 11 % du flux mesuré lors de la mise sous pression amont à 6,35 bar, c'est-à-dire de la mesure de perméabilité. On appelle ce pourcentage $\%_{\text{fuites}}$. Elles ont donc un impact raisonnable sur la mesure des propriétés de transport.

	Mesure "basse pression"				Mesure "haute-pression"				Bilan	
	ΔP_2	$P_1 - P_2$	Δt	$Q_{\text{mesuré-BP}}$	ΔP_2	$P_1 - P_2$	Δt	$Q_{\text{mesuré-HP}}$	Q_{fuites}	$\%_{\text{fuites}}$
Unité	mbar	bar	s	mol/s	mbar	bar	s	mol/s	mol/s	
NBR1	5,1	1	150000	1.10^{-11}	12	6,4	200000	2.10^{-10}	2.10^{-11}	11 %

Tableau 15. Qualité de l'étanchéité lors des mesures du NBR1.

Cette approche théorique reste une proposition pour évaluer l'influence des fuites du système sur la qualité d'identification des propriétés de transport. La prochaine étape est d'estimer l'erreur induite par ce taux de fuites sur les valeurs de diffusion et de perméabilité.

3.3.4 Récapitulatif des propriétés de transport

Le protocole d'identification des propriétés de transport est répété pour les trois autres matériaux. Les propriétés obtenues sont consignées dans le Tableau 16, accompagnées par les données expérimentales. L'influence des fuites est limitée pour tous les matériaux.

	Données expérimentales				Propriétés de transport			Fuites
	ΔP_2	$P_1 - P_2$	Δt	τ	Pe	D	S	$\%_{\text{fuites}}$
	mbar	bar	s	s	USI	m^2/s	$\text{mol}/\text{Pa}/\text{m}^3$	%
NBR1	12	6,4	20000	28000	$1,25.10^{-15}$	$1,5.10^{-10}$	$8,2.10^{-6}$	11
NBR2	19	6,6	30000	20000	$1,2.10^{-15}$	2.10^{-10}	6.10^{-6}	6
EPDM1	11	7,3	20000	23000	10^{-15}	$1,8.10^{-10}$	$5,5.10^{-6}$	12
EPDM2	52	7,5	35000	21500	$2,6.10^{-15}$	$1,9.10^{-10}$	13.10^{-6}	1,5

Tableau 16. Propriétés de transport (deux chiffres significatifs).

3.4 Récapitulatif des propriétés utiles au modèle de prédiction des dégradations

Les propriétés matériaux établis dans ce chapitre permettent de synthétiser les propriétés nécessaires à la modélisation du Chapitre 2, c'est-à-dire la diffusion D et P_y . Elles sont calculées et consignées dans le Tableau 17 pour les élastomères de cette thèse.

	D (m ² /s)	P_{y-Gent} (MPa)	$P_{y-Mooney}$ (MPa)
EPDM1	1,8.10 ⁻¹⁰	4,5	8,8
			6,2
EPDM2	1,9.10 ⁻¹⁰	4,9	11,2
			7,4
			4
NBR1	1,5.10 ⁻¹⁰	4,5	7,2
			4,7
NBR2	2.10 ⁻¹⁰	3,1	5,7
			3,8
			2,7

Tableau 17. Récapitulatif des propriétés utiles à la modélisation de la prédiction des dégradations pour l'EPDM et le NBR.

Les équations (64) et (67) p-61 permettent d'établir respectivement P_{y-Gent} et $P_{y-Mooney}$. Les propriétés mécaniques sont issues du Tableau 12 p-68. Comme détaillé à la section 3.2, plusieurs couples de coefficients sont utilisés pour les coefficients de Mooney, pour prendre en compte l'imprécision de l'identification des paramètres. Nous avons donc une unique valeur de pression critère pour P_{y-Gent} , et une plage de valeur pour $P_{y-Mooney}$. La diffusion D est issue du Tableau 16. Plusieurs remarques peuvent être faites par rapport aux valeurs identifiées :

- Le critère de Gent entre l'EPDM1 et le NBR1 est presque similaire,
- L'ordre de grandeur des pressions admissibles avant dégradation est de l'ordre de quelques dizaines de bar,
- Le critère de Mooney dépend largement des valeurs identifiées (pour l'EPDM2, $P_{y-Mooney}$ est pratiquement multipliée par 3 selon les coefficients retenus),
- Le critère de Mooney est supérieur au critère de Gent,
- Le critère de Mooney donne plus résistants le NBR1 par rapport au NBR2, et l'EPDM1 par rapport à l'EPDM2.

Chapitre 4. Méthodes expérimentales

4.1	Développement d'un système haute-pression	85
4.1.1	Equipements existants	85
4.1.2	Cahier des charges.....	86
4.1.3	Système final	86
4.1.4	Mise en place.....	87
4.1.5	Validation et retour d'expérience	90
4.2	Essai préliminaire	92
4.2.1	Présentation des moyens de mise en évidence.....	92
4.2.2	Déroulement de l'essai préliminaire	93
4.3	Protocoles d'étude des influences de la décompression rapide d'hydrogène	96
4.3.1	Protocole d'étude des dégradations	97
4.3.2	Protocole d'étude des propriétés mécaniques.....	100
4.3.3	Protocole d'étude de l'augmentation de volume transitoire.....	102
4.3.4	Conclusions	103
4.4	Campagnes expérimentales.....	103
4.4.1	Campagne d'essai pression maximale.....	104
4.4.2	Campagne d'essai temps de saturation.....	105
4.4.3	Campagne d'essai temps de dépressurisation.....	106

Préambule

Cette partie présente les méthodes expérimentales appliquées pour mettre en évidence les phénomènes de dégradations, de modifications des propriétés mécaniques et d'augmentation de volume, ainsi que pour disposer d'éprouvettes subissant une décompression rapide. Tout d'abord, un système -une enceinte- est mis au point, permettant le confinement d'éprouvettes jusqu'à 700 bar d'hydrogène. Ce système est utilisé lors d'un essai préliminaire pour mettre en évidence les phénomènes. Grâce à ces résultats préliminaires, des protocoles d'étude sont proposés pour chacun des phénomènes. L'enceinte est alors utilisée lors de trois campagnes expérimentales. Chacune concerne un des paramètres de pression étudié : la pression maximale, le temps de saturation, le temps de dépressurisation. Chaque essai consiste à insérer dans l'enceinte des éprouvettes spécifiques pour l'étude des propriétés de traction et des dégradations. Puis une pression est appliquée, pendant un temps de saturation déterminé, avant de décompresser rapidement l'enceinte. Ces essais permettent de disposer d'échantillons traités à l'hydrogène en ayant fait varier systématiquement un des paramètres de pression.

4.1 Développement d'un système haute-pression

Les moyens disponibles au laboratoire permettent d'assurer la fourniture d'hydrogène jusqu'à 1000 bar. Pour réaliser des dépressurisations depuis une haute-pression hydrogène, une enceinte permettant de confiner ces hautes-pressions est commandée à un prestataire extérieur. La définition du cahier des charges, l'appel d'offres, ainsi que l'installation du système sont une partie conséquente du travail de cette thèse.

4.1.1 Equipements existants

Le laboratoire est équipé d'un local hydrogène spécifique, permettant d'effectuer des expériences sous haute-pression en sécurité. Il est composé de trois pièces : une pièce de commande, une pièce technique et une pièce « hydrogène », où sont installés les dispositifs expérimentaux. Cette dernière pièce est régulée en température, naturellement ventilée, équipée d'un toit soufflant, et de détecteurs d'hydrogène pour assurer la sécurité en cas de fuites d'hydrogène. Parmi les équipements équipant la pièce hydrogène, une armoire permet de piloter la pression jusqu'à 1000 bar d'hydrogène ou d'azote. L'azote, gaz neutre, permet d'inertier le circuit à haute-pression, évitant donc les problèmes de sécurité lors de la présence d'hydrogène et d'oxygène. La fourniture d'hydrogène et d'azote est assurée par des bouteilles 200 bar, à l'extérieur du local. La pression du circuit hydrogène est augmentée par un booster, fonctionnant à l'air comprimé. Le banc est équipé d'un réservoir tampon. La gestion de la pression s'effectue par l'ouverture/fermeture d'un ensemble de vannes, alimentées par de l'air comprimé. Une vanne dôme pouvant être ouverte à différents taux, permet de gérer la pression avale en pressurisation et en dépressurisation. Le pilotage de l'armoire s'effectue avec un ordinateur déporté dans la pièce de commande. A côté de l'armoire haute-pression, il y a une chambre de confinement, où il est possible de faire le vide ou de travailler sous gaz neutre. Cet équipement est présenté à la Figure 60.

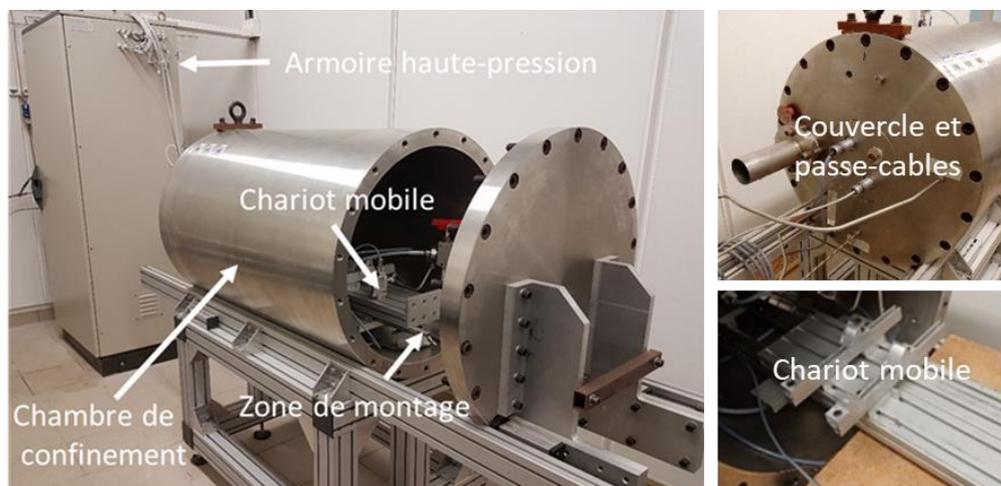


Figure 60. Chambre de confinement existante.

Une zone de montage existante permet de monter des réservoirs sur un chariot mobile. Une porte sur rails permet d'isoler l'intérieur de la chambre de confinement. A l'arrière, un couvercle permet d'accéder au fond de la chambre, et permet notamment le passage des câbles requis s'il y a des capteurs par exemple. Les tubulures issues de l'armoire haute-pression arrivent directement à l'intérieur de cette chambre, c'est pourquoi elle est utilisée comme emplacement de l'enceinte commandée. Pour la fabrication et la conception de cette dernière, un appel d'offre est lancé par notre équipe.

4.1.2 Cahier des charges

Le cahier des charges concerne « la conception, la réalisation, la certification d'un système d'expérimentation instrumenté haute pression sous gaz d'hydrogène ». Il doit permettre de réaliser l'expérience à haute-pression hydrogène suivante : mettre en évidence des dégradations sur des éprouvettes de diverses formes tout en étant adapté à l'existant. Parmi les spécifications retenues, nous pouvons citer :

- Pression maximale 700 bar,
- Diamètre interne minimal 6 cm,
- Volume interne > 300 cm³,
- Contrôle passif de la vitesse de dépressurisation,
- Les valeurs de pression et de température doivent être mesurées in situ dans l'enceinte par deux capteurs,
- Une régulation en température est requise sur une plage de - 40 à 85 °C,
- Une fuite de l'enceinte est tolérée telle que la perte soit inférieure à 0,1 % pression présente/jour à température constante,
- Certifications pour l'usage à 700 bar.

Comme montré dans la partie 1.1.2 et comme tout gaz, l'hydrogène présente des risques par rapport au feu et à la pression, particulièrement en phase de stockage. Une réglementation dite ATEX (« ATmosphères EXplosives »), résultant de la directive européenne 1999/92/CE, permet de classer les zones soumises à des gaz en différents niveaux de risques explosifs, dans le but de garantir la sécurité et la santé des travailleurs [92]. Le classement est constitué de trois zones : une zone 0 est un emplacement où une atmosphère explosive est présente en permanence ou fréquemment. Les zones 1 et 2 peuvent être soumises à une atmosphère explosive respectivement occasionnellement et hors fonctionnement normal. Cette réglementation doit être respectée par le système. Les besoins identifiés sont résumés par le schéma de la Figure 61.

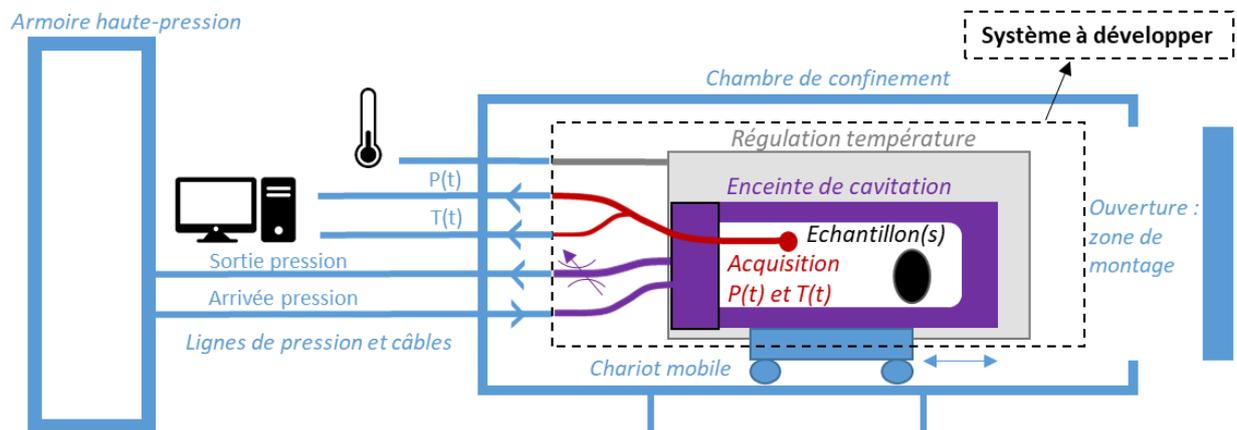


Figure 61. Expression du besoin pour le système de mise sous haute-pression H₂.

A la suite de cet appel d'offres, un prestataire extérieur est retenu.

4.1.3 Système final

Le système proposé est constitué d'une enceinte cylindrique, d'une capacité de 0,5 L et d'un diamètre intérieur de 0,06 m. L'accès au cœur de l'enceinte est réalisé par un bouchon fermé par 8 vis. L'arrivée d'hydrogène est réalisée par le fond de l'enceinte. L'évacuation est réalisée à la fois par le fond et par le bouchon d'entrée. L'étanchéité entre le bouchon et l'enceinte est faite par joint torique. De la graisse est rajoutée pour maximiser

l'étanchéité. L'enceinte est équipée de deux capteurs de pression absolue et de température sur le bouchon et à l'arrière du cylindre. Une soupape de sûreté assure l'intégrité de l'enceinte en cas de dépassement de la pression de service. Un fluide caloporteur permet de réguler la température, en traversant une chemise ajoutée sur l'enceinte. Une centrale permettant de faire varier la température du fluide de -40 à 85°C . Elle est livrée avec des tuyaux calorifugés, à brancher sur la chemise de la chambre.

Un schéma de principe de l'enceinte est présenté sur la Figure 62. Une photographie est proposée à la Figure 65 p-89.

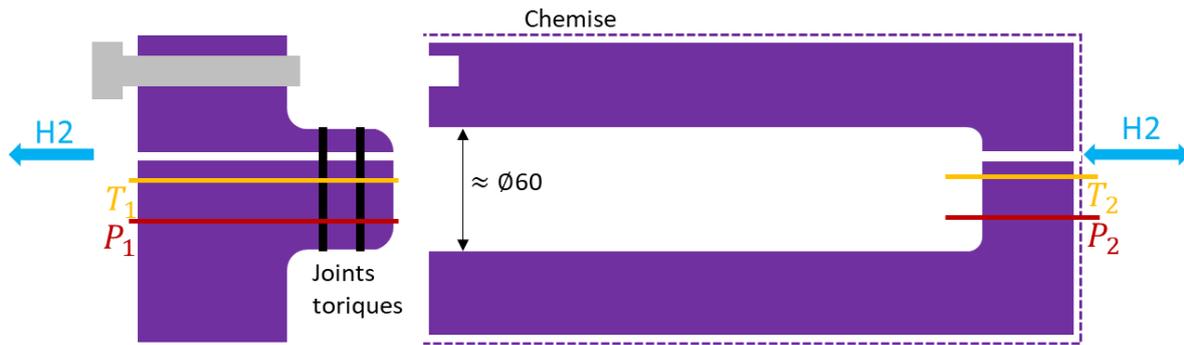


Figure 62. Schéma de principe de l'enceinte.

Les capteurs pression-température sont adaptés respectivement aux plages de mesure suivantes :

- $0-700$ bar pour les capteurs de pression, ressortant une information analogique $4-20$ mA. Ils peuvent également ressortir une information au standard numérique RS485,
- $-40-85^{\circ}\text{C}$ pour le premier capteur de température, $0-85^{\circ}\text{C}$ pour le second, ce sont des thermocouples. La plage des deux capteurs est différente pour avoir à la fois une mesure sur la plage complète, et une mesure plus précise car la résolution dépend de l'étendue de la plage d'utilisation.

Les capteurs sont adaptés à un usage en zone ATEX 0. Ils sont reliés au système d'acquisition par des câbles sans raccord jusqu'à des composants appelés barrières. Ces dernières sont nécessaires pour assurer l'absence de risques électriques autour de la source d'hydrogène, en séparant les signaux de la zone sûre de la zone sensible. Elles convertissent si besoin le type de signal. Elles sont alimentées en 24 V et ressortent une information analogique en intensité $4-20$ mA pour les capteurs de pression et de température. Elles sont programmées pour assurer la bonne conversion de données.

4.1.4 Mise en place

Comme le cahier des charges et l'appel d'offre, le cadre de cette thèse inclut la supervision de la préparation opérationnelle du système, notamment l'installation dans son environnement. Quatre tâches sont relevées :

- Assurer l'acquisition des données de pression et de température,
- Disposer l'enceinte, les équipements d'acquisition et de température,
- Détecter et limiter les fuites,
- Pouvoir accueillir les échantillons à l'intérieur de l'enceinte.

L'acquisition des données en aval des barrières, est exclue de la fourniture de l'enceinte haute-pression par le prestataire. Elle est donc pilotée en collaboration avec le service d'instrumentation du laboratoire. Les barrières fournies par le prestataire permettent d'isoler le signal de la zone dangereuse. Le signal à acquérir pour les quatre capteurs, à la sortie de ces barrières, est une intensité sur 4-20 mA. Des équipements d'acquisition National Instruments sont utilisés. Ils se composent d'un châssis Compact-Daq sur lequel peuvent être raccordés jusqu'à 4 modules d'acquisition, pour des types d'entrée différents. Le châssis retenu présente l'avantage d'être compatible avec certaines normes ATEX, donnant la possibilité d'un usage en zone dangereuse. Il est connecté à un ordinateur de commande, où un script Labview est développé par le service d'instrumentation du laboratoire, dans le but :

- D'enregistrer les données de pression et de température,
- D'afficher en direct les données.

La fréquence d'acquisition est 100 Hz. Une moyenne des 100 mesures par seconde est effectuée pour atteindre une fréquence d'enregistrement de 1 Hz. La liaison entre le module et l'ordinateur de commande est réalisée par un câble Ethernet, présentant l'avantage de présenter une bonne qualité d'acquisition à longue distance. La Figure 63 récapitule le principe de l'acquisition des données.

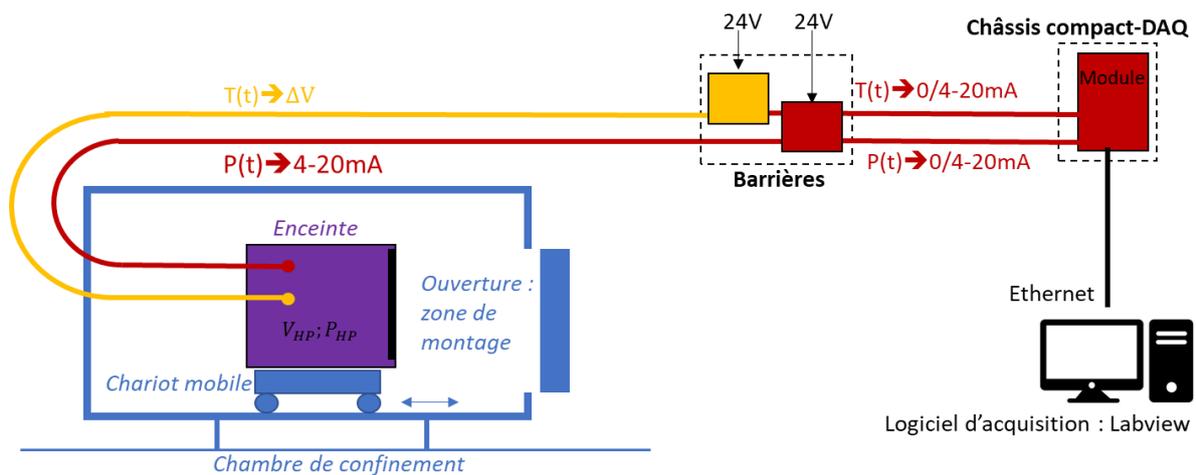


Figure 63. Principe de l'acquisition des données.

Les équipements à disposer sont les équipements d'acquisition, l'enceinte et le système de température. Les équipements d'acquisition sont les barrières, le châssis Compact-Daq, le PC d'acquisition. Ils sont installés dans la salle de commande, de manière à ce qu'aucun équipement non compatible-ATEX ne se situe en zone dangereuse. La Figure 64 présente la disposition des matériels d'acquisition. Concernant l'enceinte, elle est installée dans la chambre de confinement, sur le chariot mobile (voir Figure 60 p-85), en collaboration avec le prestataire. Elle est raccordée à l'armoire haute-pression par les lignes d'arrivée et de départ de pression, située au fond de la chambre maîtresse. Les tubulures sont préparées (coupées, filetées, cintrées) dans une partie technique du local hydrogène. Une vanne micrométrique est ajoutée sur la ligne de sortie pour influencer sur la vitesse de dépressurisation. Deux vannes d'isolement sont disposées à l'entrée et à la sortie de l'enceinte. Pour permettre l'usage du chariot mobile, des flexibles haute-pression sont utilisés. La Figure 65 récapitule la disposition de l'enceinte et les éléments la constituant. Le bouchon arrière et le couvercle de la chambre de confinement restent ouverts pour

effectuer les manipulations. Le matériel étant certifié, il n'y a pas d'obstacle réglementaire ou sécuritaire. Comme la centrale de température ne peut pas être installée dans une atmosphère explosive, il est envisagé de l'installer dans une des pièces contiguës au local hydrogène, seuls les tuyaux atteindraient l'enceinte. L'installation complète du système de chaleur est une perspective de cette thèse.

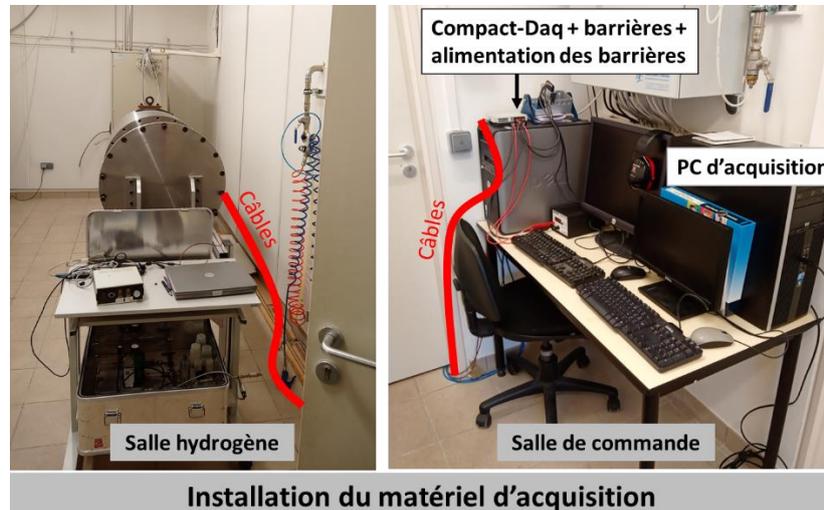


Figure 64. Disposition du matériel d'acquisition dans la salle de commande.

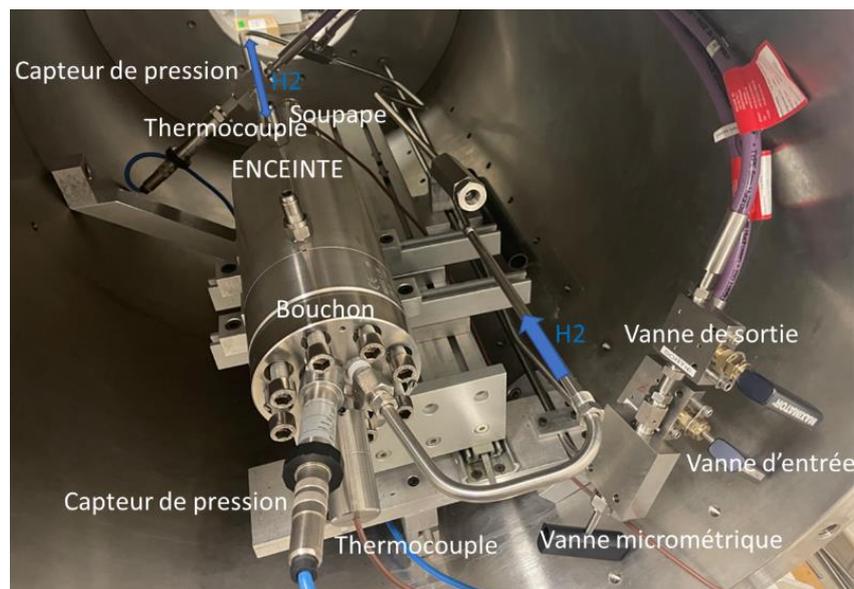


Figure 65. Disposition de l'enceinte dans la chambre de confinement.

L'installation de l'enceinte nécessite de nombreux raccords. Chaque raccord est une **source potentielle de fuites**, or les temps de maintien à haute-pression peuvent être de plusieurs jours. Il faut donc garantir l'étanchéité maximale du système. La Figure 66 est un exemple de raccord femelle. L'étanchéité est réalisée par le contact du cône sur la pièce mâle. Il faut donc serrer le raccord suffisamment, tout en évitant de mater la surface du cône, ce qui pourrait conduire à une perte d'étanchéité irrémédiable. Les premières manipulations à plusieurs dizaines de bar mettent en évidence des fuites résiduelles qui n'ont pas été détectées à plus basse pression. Des recherches de fuites sont donc menées. Le circuit est mis sous une pression d'azote de quelques dizaines de bar, puis les raccords sont sondés par un détecteur à bulle. Cela permet d'identifier les fuites les plus

importantes. S'il subsiste des fuites légères, un détecteur électronique est utilisé. Une fois la fuite identifiée, les raccords sont ajustés, les tubulures réusinées au besoin. Plusieurs campagnes sont effectuées, permettant de garantir l'absence de fuites.



Figure 66. Exemple de raccord.

La disposition des échantillons doit être préparée en amont. En effet, une problématique liée à la dépressurisation est l'aspiration des échantillons vers les orifices d'évacuation de l'hydrogène, lors du retrait de la pression. La sécurité est mise en jeu car les orifices peuvent être alors bouchés, ce qui empêcherait de piloter la pression. Pour contourner cette problématique, deux éléments sont apportés :

- L'hydrogène s'évacue à la fois du côté du bouchon, et du côté du fond de l'enceinte,
- Un panier, constitué de deux grilles et de tiges filetées, est adapté à l'enceinte. Il garantit que les échantillons ne bouchent pas les évacuations d'hydrogène (voir Figure 67).



Figure 67. Principe d'un panier porte-échantillon.

4.1.5 Validation et retour d'expérience

Le système est mis au point grâce à divers essais à moyenne pression (< 100 bar). Cette mise au point concerne le bon fonctionnement de l'acquisition des données, la prise en main du banc haute-pression existant, la résolution des fuites. Un essai bilan est conduit pour valider le système expérimental, c'est-à-dire sa capacité à mettre sous haute-pression d'hydrogène des éprouvettes de diverses formes, en connaissant le chargement de pression/de température. L'objectif est de tenir 500 bar pendant 45 h, avec des matériaux élastomères dans l'enceinte. La pression est ensuite retirée en quelques dizaines de secondes par ouverture de la vanne de sortie. Le déroulement de cet essai est présenté sur la Figure 68. Trois cycles d'azote à 10 bar sont effectués pour inerte l'enceinte. Puis la pression est montée jusqu'à 450 bar (complétée à 500 bar au bout de quatre heures). Pendant 45 h, la haute-pression a bien été maintenue dans l'enceinte. Les deux capteurs de pression indiquent la même valeur. La température dans l'enceinte lors du maintien en haute-pression se stabilise à environ 21°C, température ambiante, pour les deux capteurs également.

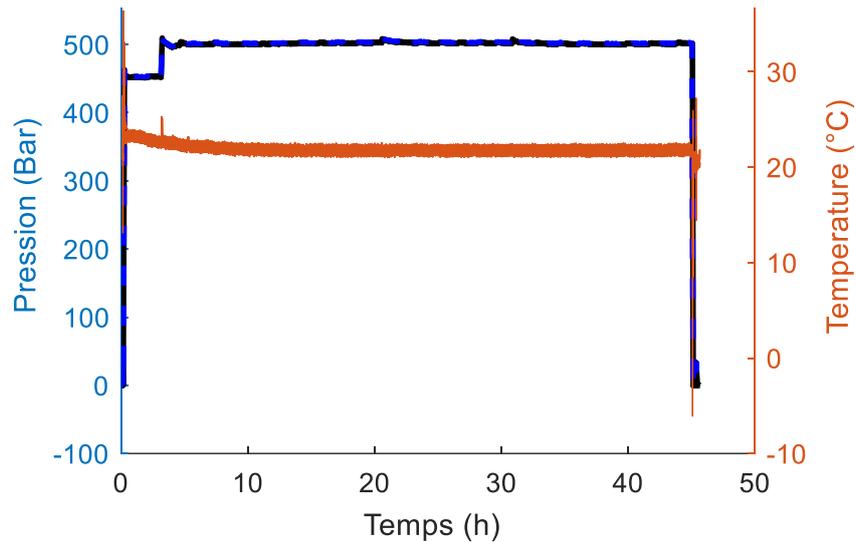


Figure 68. Maintien d'une pression de 500 bar dans l'enceinte pendant 45 h.

Un focus sur les pressions et températures lors de la pressurisation et la dépressurisation est détaillé sur la Figure 69.

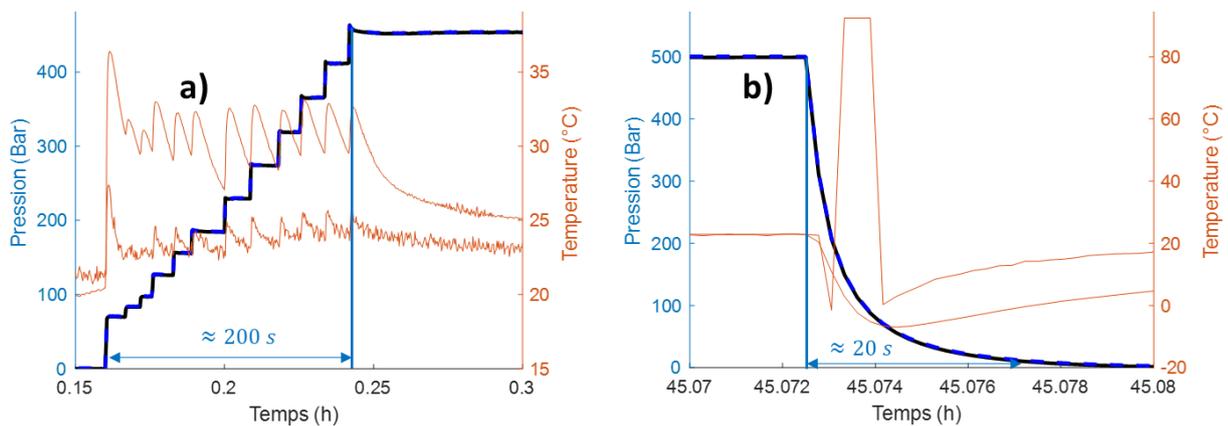


Figure 69. Pressions et températures en fonction du temps, lors de la a) pressurisation et de la b) dépressurisation.

La pressurisation est faite par paliers de pression, néanmoins la pression maximale est atteinte en moins de 250 s. La température en fond d'enceinte augmente ponctuellement jusqu'à 36 °C. La température à l'entrée de l'enceinte reste inférieure, il y a donc un gradient thermique temporaire dans l'enceinte. En limitant le temps de pressurisation et les sauts de pression, il est aisé de maintenir la température maximale sous les 30 °C.

La dépressurisation est provoquée par l'ouverture de la vanne d'échappement de l'armoire haute-pression. Le comportement en température montre une chute jusqu'à des températures négatives (environ -10 °C) avant un lent retour à l'équilibre. Le capteur dont la plage d'utilisation est limitée à 0-85 °C sature pendant quelques secondes (température < 0 °C). Au sujet de la pression, elle passe de 500 à 20 bar en une vingtaine de secondes. N'étant pas pilotée, elle n'est pas linéaire : plus la pression amont est importante, plus la dépressurisation est importante. Par exemple, en moins de 5 s, la pression est passée de 500 à 200 bar, alors qu'il faut 15 s supplémentaires pour atteindre 20 bar.

Concernant les échantillons, une augmentation de volume importante des élastomères est constatée, il est donc préconisé de ne pas surcharger le panier. Ce dernier remplit son rôle

puisque l'enceinte n'est pas bouchée même lors de la dépressurisation. Finalement, les conclusions suivantes sont tirées de cet essai de validation :

- Le pilotage du banc haute-pression est effectif,
- Il y a très peu de fuites résiduelles,
- Les données de température et de pression sont bien acquises,
- La température évolue différemment entre l'entrée et le fond de l'enceinte,
- Il ne faut pas charger le panier d'échantillons élastomères, à cause d'un gonflement important.

4.2 Essai préliminaire

La validation de l'enceinte permet de l'utiliser lors d'un essai préliminaire de mise sous haute-pression d'élastomères, pour constater l'influence sur les dégradations, les propriétés mécaniques et l'augmentation de volume. Les moyens de mise en évidence retenus pour les dégradations sont l'analyse visuelle et la tomographie. Concernant la modification des propriétés mécaniques, il s'agit de l'essai de traction.

4.2.1 Présentation des moyens de mise en évidence

La tomographie est une technique d'analyse d'image non destructive, décrite à l'état de l'art partie 1.5.4. Elle est mentionnée dans de nombreuses publications relatives aux dégradations des élastomères. L'apport de la tomographie est d'identifier des dégradations/porosités à l'intérieur des matériaux. Le laboratoire est équipé d'un tomographe RX Solutions permettant d'atteindre sur des volumes de quelques mm³, une résolution de 1 µm. Ce post-traitement est assez lourd et coûteux, le nombre d'éprouvettes est donc limité. Le résultat de la tomographie est un dossier contenant un empilement d'image, appelée slice, de l'intérieur de l'échantillon. Un exemple de slice de l'EPDM1, à la résolution de 40 µm, est illustré à la Figure 70.

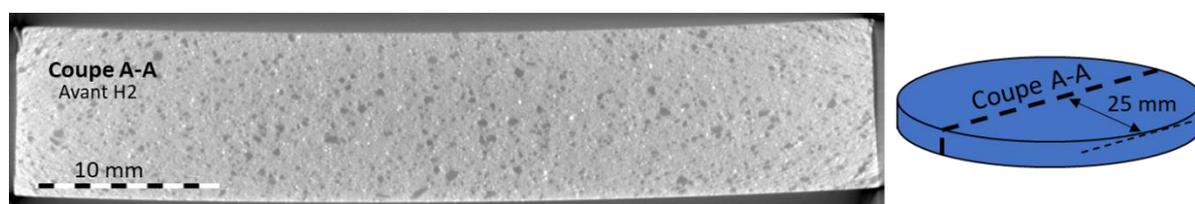


Figure 70. Slice d'un EPDM1 vierge.

L'empilement d'images doit être post-traité par ImageJ, un logiciel libre d'analyse/traitement d'image. Le post-traitement consiste à adapter la luminosité et le contraste pour mettre en exergue la microstructure, éventuellement réaligner les images. Il est alors possible, en parcourant les slices de l'échantillon, d'identifier des fissures ou des porosités par exemple. Il s'agit des inclusions noires, caractéristiques d'une faible densité et donc de l'air présent dans les porosités/fissures. En termes de résolution, il est préconisé de tomographier dans un premier temps les échantillons entièrement. Si aucune dégradation n'est constatée, il est alors possible d'effectuer une tomographie à une résolution plus fine vers le centre de l'échantillon. Si une comparaison vierge/dépressurisée n'est pas requise, il n'est pas nécessaire d'avoir la localisation exacte de la zone tomographiée.

Effectuer la tomographie nécessite de positionner les échantillons, de définir une taille de voxel qui donnera la résolution finale, et de fixer les paramètres physiques de l'acquisition des images. Le positionnement des échantillons dans le tomographe est réalisé par le

collage sur une tige, qui permet de mettre en rotation l'échantillon. Pour optimiser le nombre de tomographie, il est possible de superposer plusieurs échantillons sans diminuer la résolution. Par exemple, concernant l'étude des élastomères, si deux matériaux sont traités en épaisseur 5 et 10 mm, il est possible de les disposer comme illustré sur la Figure 71. Chaque échantillon est séparé par une mousse peu dense qui n'est pas détectée par les rayons de la tomographie. Un des échantillons est collé sur la tige du tomographe.

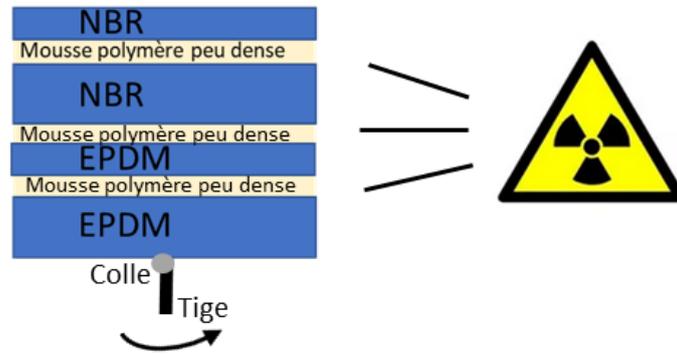


Figure 71. Exemple de disposition d'éprouvettes en tomographie.

La taille de voxel (pixel en trois dimensions) est un paramètre clef dans l'obtention de résultats satisfaisants sur la porosité : elle conditionne à la fois la taille minimale de porosité visible, et le volume visible de l'échantillon. Les valeurs de résolution correspondent à la longueur d'un côté du voxel, pour identifier une porosité il faut prendre en compte au moins quelques voxels ce qui renchérit la taille minimale de la porosité identifiable. Les performances atteintes en tomographie sont de quelques microns pour un volume tomographié de l'ordre du cm^3 . Pour nos échantillons, un arbitrage doit donc être fait sur voir l'intégralité de l'échantillon, ou avoir une résolution plus précise. De plus, la tomographie nécessite une rotation de l'échantillon pour avoir l'intégralité du volume : la dimension la plus importante des échantillons conditionne la distance minimale entre la source de rayons X et l'éprouvette, et si cette distance augmente, la résolution minimale atteignable augmente aussi. A titre d'exemple, pour tomographier intégralement un échantillon de diamètre 50 mm, la résolution atteinte est 40 μm . Enfin, il faut fixer les paramètres physiques de l'acquisition, qui sont la tension et l'intensité d'émission des rayons X, ainsi que la distance échantillon/sources de rayons X. Ces paramètres dépendent du matériau et doivent être affinés par le responsable du tomographe pour avoir une image permettant de distinguer nettement les fissures/porosités, de la matrice. A titre indicatif, les tomographies de l'essai préliminaire sont réalisées à 80 V et 150 mA.

Les essais de traction sont effectués en suivant le protocole présenté lors de la caractérisation mécanique partie 3.2. Il concerne l'utilisation de la machine et le post-traitement des données notamment. Les essais de traction longitudinale permettent d'obtenir l'extension λ ainsi que la contrainte de l'ingénieur σ^{ing} . La vitesse de traction préférentielle est 100 mm/min. Néanmoins, pour comparer les résultats de traction, un autre taux peut être retenu. En l'occurrence, au cours de certains des essais, les tractions sont effectuées avec un taux de 5 mm/min. Les essais sont initialement réalisés jusqu'à rupture, de manière à relever les limites à rupture.

4.2.2 Déroulement de l'essai préliminaire

Lors de l'essai préliminaire, les matériaux insérés sont l'EPDM1 et le NBR1. Les épaisseurs disponibles sont 5 et 10 mm. Des éprouvettes spécifiques concernent chaque

phénomène. Pour étudier les dégradations, des éprouvettes octogonales sont découpées. Pour étudier les propriétés mécaniques, des éprouvettes similaires à celles utilisées lors de la caractérisation mécanique sont utilisées (longueur 165 mm, voir section 3.2.1). Enfin, l'augmentation de volume est estimée directement sur ces éprouvettes. Toutes ces éprouvettes sont insérées dans l'enceinte. Trois cycles d'hydrogène haute-pression sont ensuite appliqués. A chaque cycle, les échantillons sont saturés à 480 bar d'hydrogène pendant au moins 40 h, puis subissent une décompression rapide (moins d'une minute pour passer de 480 à 5 bar). La pression en fonction du temps est tracée sur la Figure 72.

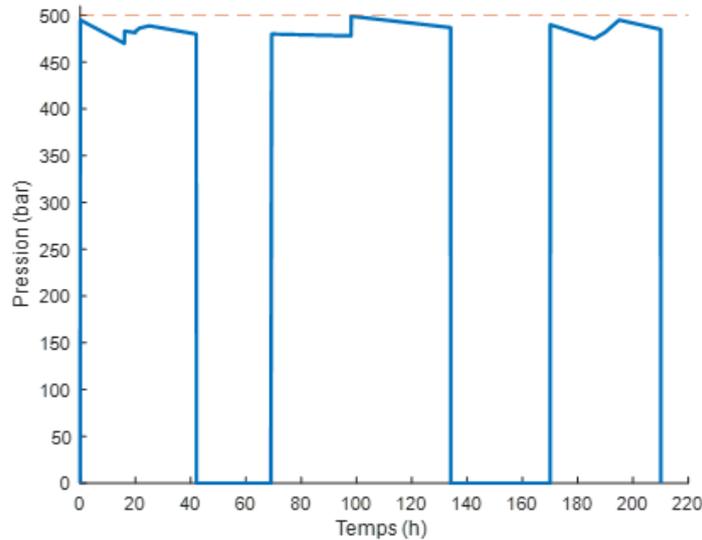


Figure 72. Cycles de pression appliqués.

Les échantillons sont extraits de l'enceinte après la décompression. Les éprouvettes d'étude des dégradations dépressurisées sont analysées visuellement. Sur la Figure 73, sont illustrées les éprouvettes d'épaisseur 10 mm ayant subi la dépressurisation.



Figure 73. NBR1 (à gauche) et EPDM1 (à droite) après dépressurisation.

On constate des cloques visibles sur la surface des échantillons d'épaisseur 10 mm. L'échantillon de 5 mm est touché par une cloque majeure. Une augmentation de volume notable est visible dans les trois directions (épaisseur, longueur et largeur). Après la

désorption de l'hydrogène, les cloques se résorbent. L'échantillon d'EPDM1 est alors tomographié. Des slices représentatives sont présentées à la Figure 74.

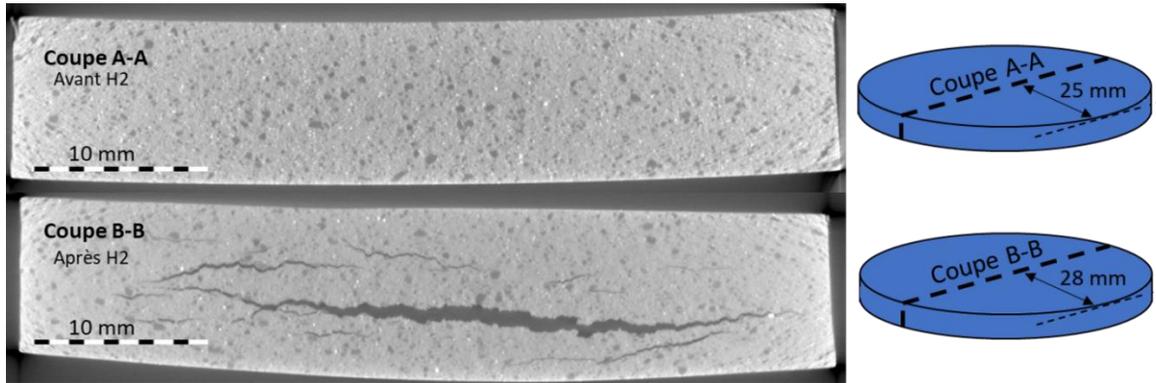


Figure 74. Slice de l'EPDM1 avant et après l'essai préliminaire.

Il y a donc bien des dégradations induites par l'hydrogène, pouvant être mises en évidence par analyse visuelle et tomographie.

L'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques est étudiée en comparant les courbes de traction d'éprouvettes vierges à celles d'éprouvettes dépressurisées. Pour ne pas étudier un phénomène transitoire, les échantillons sont isolés une semaine pour laisser désorber complètement l'hydrogène, avant l'essai de traction des éprouvettes dépressurisées. Le Tableau 18 récapitule les paramètres des essais de traction effectués.

Matériau	Nombre	Eprouvette	Vitesse (mm/min)	Température (°C)
EPDM1	2 H ₂ + 2 vierges	Voir partie 3.2.1	5	21-23
NBR1	2 H ₂ + 3 vierges	Voir partie 3.2.1	5	21-23

Tableau 18. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.

Sur la Figure 75 sont présentées les deux éprouvettes de traction d'EPDM1 et du NBR1, après l'essai de traction et la dépressurisation.



Figure 75. Eprouvettes de traction dépressurisées : a) EPDM1 b) NBR1.

Des cloques résiduelles sont visibles en surface des éprouvettes, indiquant un matériau dégradé par des fissures. Sur la Figure 76, les contraintes de deux éprouvettes

dépressurisées, et deux non dépressurisées sont tracées en fonction de l'extension longitudinale.

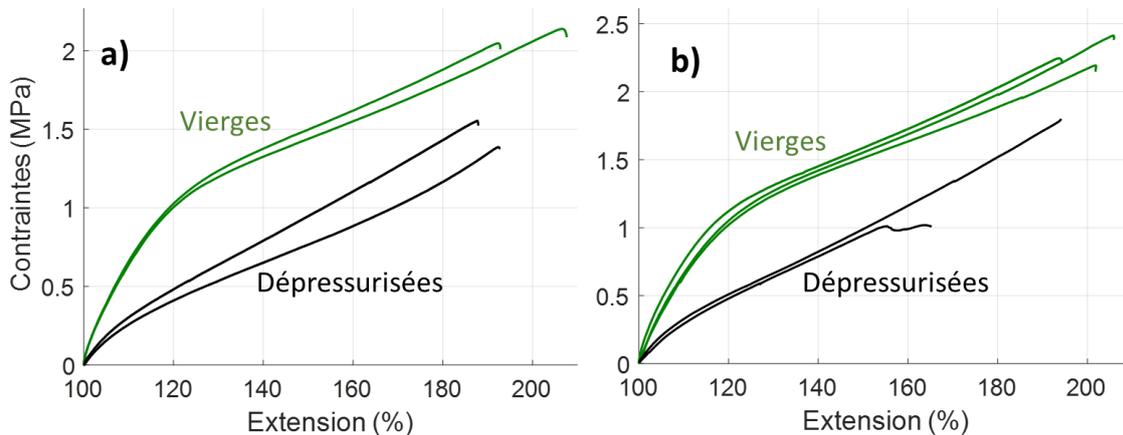


Figure 76. Influence de la haute-pression hydrogène sur le comportement en traction a) de l'EPDM1 et b) du NBR1.

On constate donc une modification importante du comportement en traction des deux élastomères suite à l'application de la décompression rapide d'hydrogène.

Pour analyser l'augmentation de volume, les éprouvettes de traction sont mesurées vierges, immédiatement à la sortie de l'enceinte (5-15 minutes après la décompression de l'hydrogène), et après une semaine. Un pied à coulisse est utilisé pour mesurer l'épaisseur, et la longueur. Les éprouvettes de tomographie ne sont pas mesurées car elles sont découpées avec une forme non régulière. Les dimensions relevées sont compilées dans le Tableau 19. Il s'agit de la moyenne observée sur les trois éprouvettes.

Epreuves	Epaisseur (mm)			Longueur (mm)		
	Vierge	H ₂	Evolution	Vierge	H ₂	Evolution
EPDM1	4,9 ± 0,1	5,9 ± 0,1	+17 %	165 ± 0,1	192 ± 0,1	+16 %
NBR1	4,8 ± 0,1	6,2 ± 0,1	+23 %	165 ± 0,1	201 ± 0,1	+22 %

Tableau 19. Dimensions avant et après hydrogène des éprouvettes de traction.

Une augmentation de l'épaisseur et de la longueur est constatée suite à la décompression rapide. L'ordre de grandeur est + 20 %, aussi bien pour le NBR1 que l'EPDM1. Trois jours après le retrait de l'hydrogène, toutes les éprouvettes ont retrouvé leur taille initiale.

4.3 Protocoles d'étude des influences de la décompression rapide d'hydrogène

L'essai préliminaire confirme donc l'apparition de fissures, une modification importante du comportement en traction, et une augmentation de volume transitoire. L'EPDM1 et le NBR1 sont affectés de la même manière par l'hydrogène. Cela permet d'établir un protocole d'étude reproductible pour ces trois phénomènes, applicables lors d'une campagne d'essai. Chaque protocole d'étude est constitué des éléments suivants :

- Echantillons nécessaires,
- Protocole expérimental,
- Analyse des résultats.

4.3.1 Protocole d'étude des dégradations

Pour étudier l'apparition de fissures ou de cloques dans les élastomères, l'analyse visuelle et la tomographie sont utilisées. Les échantillons d'études sont des cylindres dont le diamètre est très supérieur à l'épaisseur pour limiter les effets de bords. Les épaisseurs sont 5 et 10 mm. Le diamètre retenu est 52 mm, ce qui garantit un facteur supérieur à 5 entre le diamètre et l'épaisseur (voir Figure 77).

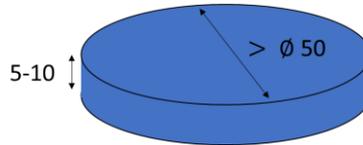


Figure 77. Eprouvettes d'étude des dégradations d'élastomères.

Les échantillons sont découpés soit à l'aide d'une scie cloche de diamètre 52 mm, soit par découpe au jet d'eau.

Le protocole d'étude est présenté sur la Figure 78. En premier lieu, une analyse visuelle directe est effectuée pour constater l'absence de cloques/défauts visibles sur l'échantillon. Une tomographie des matériaux vierges peut être effectuée. Néanmoins, au cours de l'essai préliminaire, il n'est jamais constaté de porosité ou fissures dans les élastomères vierges, à l'échelle d'observation du tomographe. Pour optimiser le nombre de tomographie, on considère qu'il n'est pas nécessaire de tomographier les matériaux vierges. Ensuite, l'essai haute-pression est effectué. Les échantillons sont retirés de l'enceinte. Pendant la période transitoire où l'hydrogène désorbe des échantillons, une observation visuelle des éventuelles dégradations est réalisée. Puis lorsque la désorption est terminée, une tomographie des échantillons est réalisée. Le temps de désorption est estimé analytiquement à l'annexe 6 p-161, et correspond au minimum à 48 h pour nos échantillons.

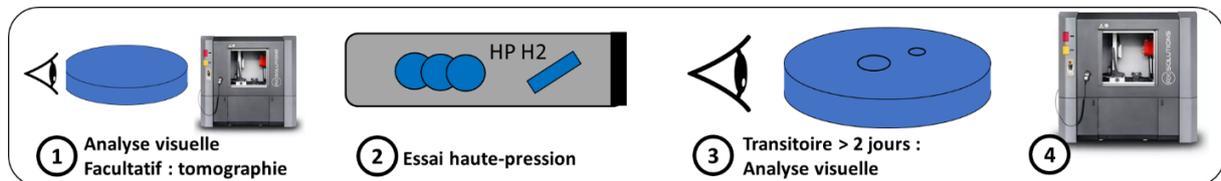


Figure 78. Protocole expérimental d'étude de l'influence de l'hydrogène sur les dégradations.

A l'issue de l'essai de la tomographie, les résultats sont analysés. En premier lieu, la tomographie permet de dire s'il y a occurrence de fissures ou non dans le matériau. Pour illustrer la présence de fissures, il est proposé d'afficher un slice par échantillon. Pour situer le slice par rapport au bord de l'échantillon, une distance d_{bord} est définie comme sur la Figure 79. Le slice affiché est systématiquement la coupe A-A. Aucune orientation préférentielle de l'échantillon n'est retenue.

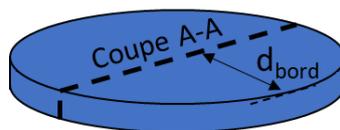


Figure 79. Définition de la distance d_{bord} .

Pour aller plus loin, des statistiques sur les fissures sont déterminées. En effet, dans les normes de l'industrie pétrolière, des informations comme le nombre de fissures, la fissure

de longueur maximale et la longueur cumulée des fissures sont utilisées pour évaluer l'état d'un joint torique ayant subi des décompressions. Ces statistiques permettent de noter de 0 à 5 l'état du joint [78]. Une démarche permettant d'établir ces « statistiques fissures » est donc présentée. Une première approche numérique n'ayant pas donné des résultats probants, une méthode manuelle a été finalement utilisée pour les établir.

La technique numérique envisagée est décrite pour un slice d'EPDM1 sur la Figure 80. Elle est basée sur le logiciel d'analyse d'images ImageJ.

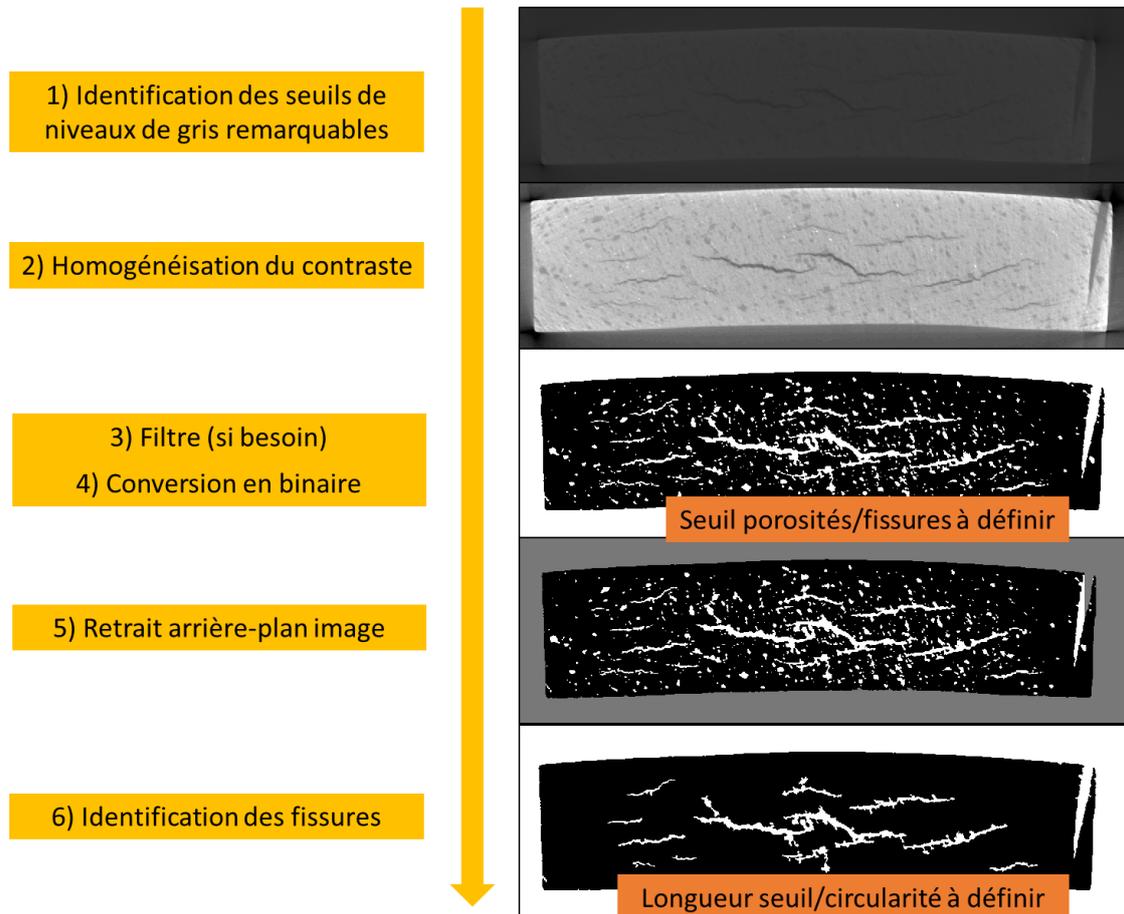


Figure 80. Illustration sur un slice d'EPDM1 de la méthode numérique envisagée pour déterminer les statistiques sur les fissures.

Le principe est d'identifier, sur quelques slices ou toutes les slices d'un échantillon, un seuil de niveau de gris adapté permettant de distinguer la matrice d'une porosité/d'une fissure. Il est alors possible d'avoir une image binaire où le blanc représente les porosités par exemple. Chaque porosité est alors identifiée comme un objet avec des propriétés spécifiques (longueur, positionnement, circularité par exemple). Malgré de nombreux ajustements, cette technique n'est pas exploitable de manière fiable. En effet, les niveaux de gris de la matrice et des porosités sont trop proches pour pouvoir distinguer les fissures. De nombreux objets sont donc identifiés comme fissures alors qu'il s'agit de morceaux de matrice, et inversement des fissures ne sont pas identifiées. Le niveau de gris n'étant pas homogène sur l'ensemble des slices de la tomographie d'un échantillon, il apparaît en plus nécessaire de revoir le niveau de gris seuil en fonction des slices. En utilisant la circularité et la longueur des objets, les artefacts issus du traitement des images sont éliminés, ce qui

permet d'améliorer la qualité d'identification. Mais cela reste beaucoup trop aléatoire pour être exploité.

Une méthode manuelle d'identification des statistiques fissures a donc été proposée ci-après. ImageJ est également utilisé. L'idée est de sélectionner manuellement les fissures sous forme d'une ligne entre le début et la fin de la fissure, au slice où la fissure apparaît de longueur maximale. Le protocole est le suivant :

- 1) On identifie la fissure au slice où elle apparaît.
- 2) On défile les slices en avançant dans le matériau, en constatant l'évolution de la fissure.
- 3) Lorsque la longueur de la fissure est maximale, la fissure est matérialisée par une ligne, comme illustrée sur la Figure 81.
- 4) On répète l'opération pour toutes les fissures.
- 5) On extrait ensuite les propriétés de lignes, notamment la longueur. Le nombre de lignes du tableau d'extraction donne le nombre de fissures.

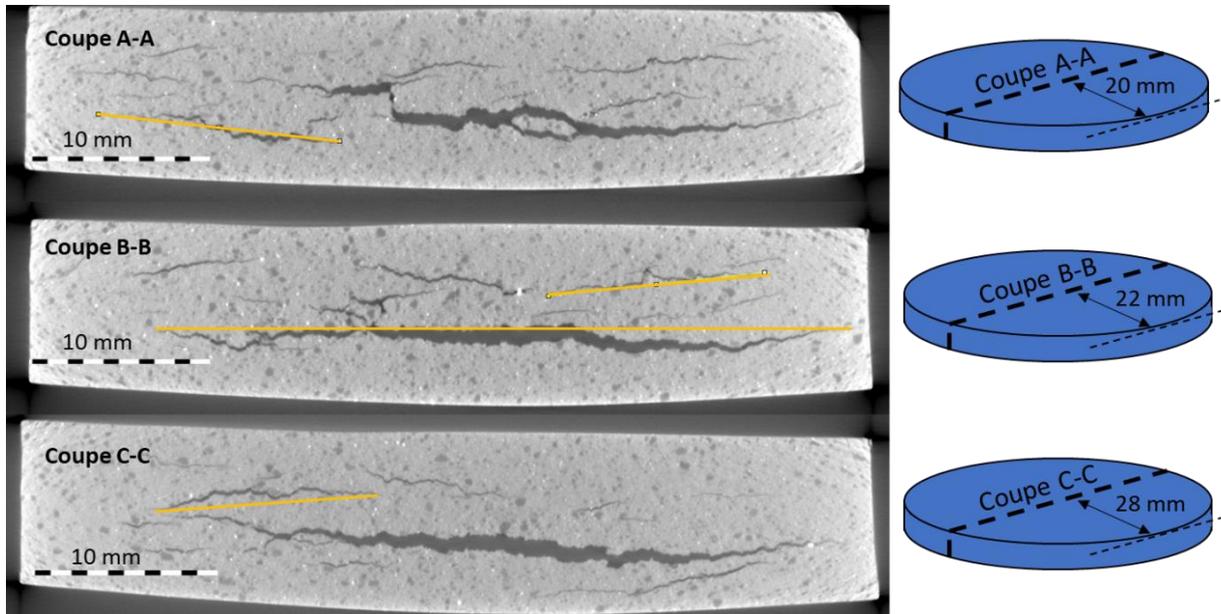


Figure 81. Exemple d'identification de fissures sur l'EPDM1, issu de l'essai préliminaire.

La fiabilité des statistiques obtenus dépend de la capacité à dissocier et identifier correctement les fissures : la multiplicité de fissures est source d'incertitude pour une bonne identification. Pour estimer la fiabilité des résultats, les statistiques sont établies à trois reprises pour chaque échantillon, permettant de définir un écart-type σ_x des mesures (équation (91)). x peut être le nombre de fissures, la longueur cumulée ou la longueur de la fissure la plus longue.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 x_i - \bar{x}}{3}} \quad (91)$$

Bien qu'il y ait peu de mesures, cet écart-type est utilisé pour donner une première approximation de la dispersion des résultats. Dans le Tableau 20, les statistiques sur les fissures de l'EPDM1 lors de l'essai préliminaire sont compilés.

	Longueur cumulée (mm)	Longueur max. (mm)	Nombre
EPDM1	337	40,7	46
EPDM1	379	40,7	56
EPDM1	330	40,1	44
σ	21,6	0,2	5,2

Tableau 20. Statistiques avec écart-type sur les fissures pour l'EPDM1, issu de l'essai préliminaire.

Ce tableau confirme la possibilité d'utiliser cette technique, puisqu'en trois analyses des fissures, les statistiques obtenus sont proches. Le retour d'expérience lors du décompte des fissures montre qu'en dessous de 20 fissures, les statistiques sont très fiables. Au-delà de 35, il apparaît difficile d'identifier toutes les fissures, pour plusieurs raisons.

- Tout d'abord, certaines fissures sont issues de la rencontre de plusieurs fissures initiales, un arbitrage est donc nécessaire pour savoir si l'on compte une seule ou plusieurs fissures,
- Ensuite, si une zone est soumise à un nombre très important de fissures, il est facile de manquer certaines fissures,
- Il est également possible de compter plusieurs fois une même fissure, bien que cela soit rare,

Pour un grand nombre de fissures, la méthode donne donc des ordres d'idée plutôt que des valeurs exactes. Néanmoins, la fissure de longueur maximale est toujours apparue comme un indicateur plus fiable, puisqu'aisé à identifier. Une amélioration possible de la méthode d'identification serait d'établir les statistiques selon plusieurs orientations de l'échantillon. A l'heure actuelle, l'orientation de l'échantillon n'est pas contrôlée, aussi bien dans l'enceinte que lors de l'essai. Le nombre de fissures doit en théorie être le même quelle que soit l'orientation. On s'attend à avoir le même ordre de grandeur pour les autres statistiques. Plus de relevés permettraient également d'améliorer la qualité de l'identification.

4.3.2 Protocole d'étude des propriétés mécaniques

Pour étudier l'influence sur le comportement mécanique, des essais de traction de matériaux vierges et dépressurisés sont conduits. Les éprouvettes traitées sont similaires à celle de la partie sur la caractérisation, c'est-à-dire issues de la norme ASTM D638-03, type I, applicable aux plastiques rigides et semi-rigides d'épaisseur inférieur à 7 mm, également utilisées pour les élastomères pour avoir des éprouvettes plus volumineuses et donc plus susceptibles d'être endommagées. Les dimensions sont rappelées sur la Figure 82.

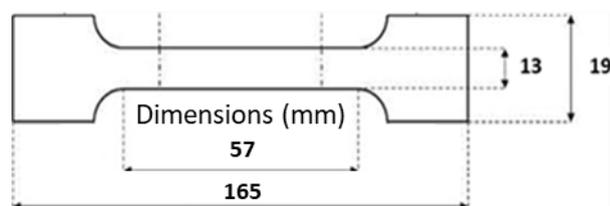


Figure 82. Rappel des dimensions des éprouvettes de traction standard.

Ces éprouvettes sont considérées « standards ». Toutes les éprouvettes sont découpées dans la même plaque parallèle pour éviter une éventuelle anisotropie. Idéalement, trois éprouvettes sont traitées par cycle d'hydrogène, pour vérifier la reproductibilité des résultats et pallier à d'éventuels problèmes expérimentaux.

L'expérience réalisée pour établir l'influence de l'hydrogène sur les propriétés de traction est résumée par la Figure 83.

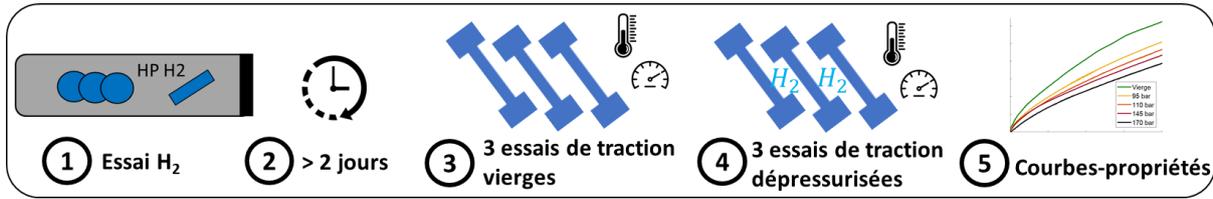


Figure 83. Protocole expérimental d'étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés de traction.

Des éprouvettes de traction sont insérées dans l'enceinte puis soumises à l'essai de pression. Les éprouvettes sont alors extraites de l'enceinte, et stockées pendant un minimum de deux jours pour laisser l'hydrogène désorber. Comme pour la tomographie, ce temps de désorption est déterminé analytiquement à l'annexe 6 p-161. Une fois ce temps écoulé, un essai de traction des éprouvettes dépressurisées est effectué. Dans la foulée, l'essai d'éprouvettes vierges est réalisé, ce qui permet de limiter l'influence de l'environnement d'essai. En effet, la machine de traction n'est pas équipée d'une enceinte climatique permettant de garder constantes l'humidité et la température. Les paramètres de l'essai de traction sont identiques entre les éprouvettes à comparer. A chaque essai de traction, il est donc préconisé d'indiquer la vitesse de traction, le matériau, la géométrie d'éprouvettes, le nombre d'éprouvettes, ainsi que la température.

A l'issue de l'essai de traction, les données sont analysées. Une modification importante du comportement mécanique est constatée lors de l'essai préliminaire (voir Figure 76 p-96). Pour quantifier cette modification, il est proposé d'identifier les propriétés mécaniques avant et après l'application de l'hydrogène. L'exemple du NBR1 traité lors de l'essai préliminaire est décrit ci-dessous. Les paramètres à identifier peuvent être :

- La paramètre μ de la loi de néo-Hooke,
- Les paramètres de Mooney C_{10} et C_{01} ,
- Les propriétés à rupture (λ_f et σ_f).

L'identification de ces paramètres est similaire à celle de la caractérisation mécanique décrite à la section 3.2.2, en utilisant une méthode de minimisation aux moindres carrés. La plage d'identification reste 100-200 % d'extension (ou 100 %-rupture si elle survient avant 200 %) pour avoir une base comparative, bien que l'identification puisse parfois être plus reproductible sur une plage différente. Pour avoir une estimation de la qualité des identifications, les résidus, également décrits à la section 3.2.2 sont calculés pour les paramètres de néo-Hooke et de Mooney. Dans le Tableau 21, les paramètres mécaniques identifiés ainsi que les résidus sont compilés.

		μ (MPa)	Résidu	C_{10} (MPa ²)	C_{01} (MPa ²)	Résidu	λ_f (%)	σ_f (MPa)
NBR1	Vierges	1,4	0,032	0,2	0,85	0,0076	205	2,4
		1,35	0,031	0,15	0,9	0,0043	193	2,2
		1,45	0,036	0,1	1,05	0,0074	201	2,2
	H2	0,9	0,0007	0,3	0,2	0,0002	193	1,8
		1	0,0028	0,45	0,1	0,0048	164	1

Tableau 21. Propriétés mécaniques du NBR1 issu de l'essai préliminaire, avant et après hydrogène.

Les paramètres μ , C_{10} et C_{01} , identifiés pour chaque courbe de traction, permettent de faire une moyenne pour avoir finalement une unique valeur pour les éprouvettes vierges et dépressurisées. L'écart-type est également calculé pour illustrer la dispersion. Les propriétés à rupture, hétérogènes, ne sont pas concernées par ces moyennes. A titre indicatif, l'identification de néo-Hooke pour chaque courbe ainsi que les moyennes du paramètre μ sont illustrées sur la Figure 84. Un écart-type représente les barres d'erreur.

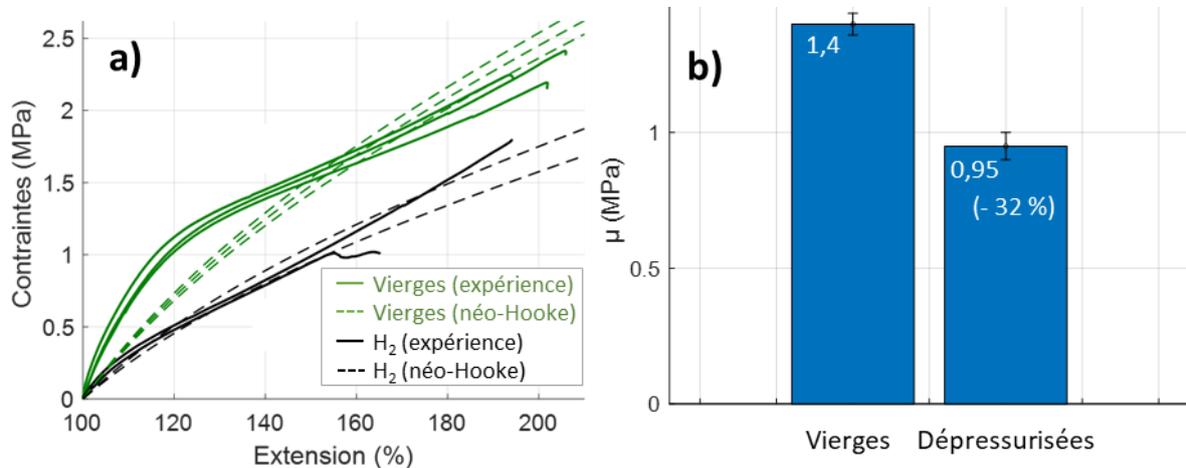


Figure 84. a) Identification du paramètre μ pour chaque courbe de traction. b) Moyennes obtenues pour les éprouvettes vierges et les dépressurisées.

On constate que les résidus très importants pour les éprouvettes vierges sont confirmés par une identification de mauvaise qualité par rapport aux courbes expérimentales. Néanmoins, la tendance observée graphiquement est conservée, et se traduit dans la moyenne du paramètre μ , qui chute de 32 % pour les éprouvettes dépressurisées par rapport aux éprouvettes vierges. Il est possible de tracer le même type de graphiques pour le modèle de Mooney, mais il est difficile de tirer une tendance de l'évolution de deux paramètres. C'est pourquoi, l'identification par néo-Hooke est privilégiée, toujours dans l'optique d'avoir un outil de comparaison des propriétés mécaniques, et non une identification fidèle du comportement.

4.3.3 Protocole d'étude de l'augmentation de volume transitoire

L'augmentation de volume peut être déterminée sur les éprouvettes de traction et de tomographie. Elle est déterminée au pied à coulisse, rigoureusement ce sont donc des augmentations de dimensions qui sont relevés : longueurs, épaisseurs, diamètres. Le protocole est présenté sur la Figure 85.

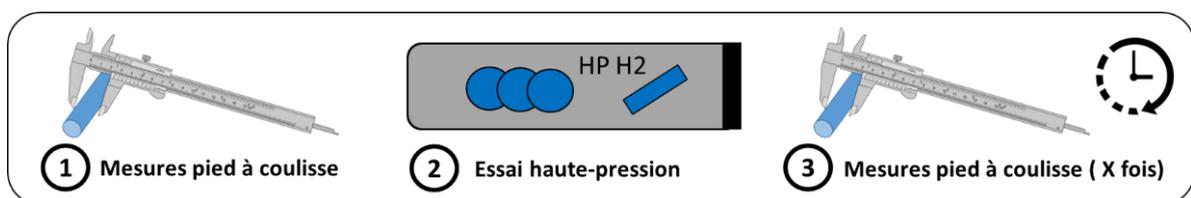


Figure 85. Protocole expérimental d'étude de l'influence de l'hydrogène sur l'augmentation de volume transitoire.

Chaque dimension est mesurée avant l'application de l'hydrogène. Les échantillons juste dépressurisés (< 15 minutes), les dimensions sont à nouveau mesurées. Chaque mesure est répétée entre 4 et 6 fois. Il est constaté sur des éprouvettes cylindriques une circularité

imparfaite, pouvant venir du moyen de coupe (scie cloche avec une plaque légèrement incurvée par exemple) ou d'une désorption inhomogène de l'hydrogène. Si les différences de diamètres restent acceptables, seule la valeur minimale de diamètre est retenue. Plusieurs mesures peuvent être effectuées au cours de la désorption de l'hydrogène s'il est souhaité d'étudier le transitoire. La méthode par pied à coulisse est rudimentaire mais permet une mesure immédiatement après la dépressurisation, même pour plusieurs échantillons en série. Cela n'est pas possible pour des méthodes de volumétrie plus précises, mais nécessitant de lourds moyens. Outre le pied à coulisse, une technique de mesure du volume par pycnométrie à gaz est évaluée sur des chutes d'EPDM et de NBR. Il s'agit d'une technologie permettant de calculer le volume de petits échantillons ($< 3,5 \text{ cm}^3$) par mesures de différence de pression. Elle n'a pas donné de résultats probants, à cause de la taille requise des échantillons et des lenteurs du processus.

4.3.4 Conclusions

L'essai préliminaire permet de mettre en évidence les phénomènes décrits dans la bibliographie : apparition de fissures, modification des propriétés mécaniques, augmentation transitoire de volume. Les résultats expérimentaux préliminaires permettent de mettre en place des protocoles d'étude pour chaque phénomène, résumés dans le Tableau 22.

Phénomène	Méthode	Limites	Analyse des résultats
Dégradations	Tomographie	Résolution, coût	Dégradé/non dégradé
	Analyse visuelle	Impossible de certifier qu'il n'y a pas de dégradation	Statistiques fissures Dégradé/non dégradé
Comportement mécanique	Essais de traction	Nombre d'éprouvettes	Comparaison graphique
			Paramètres mécaniques
Augmentation volume	Mesures pied à coulisse	Mesures de dimensions et non du volume	Augmentation volume

Tableau 22. Bilan sur les protocoles d'étude de l'influence de l'hydrogène.

4.4 Campagnes expérimentales

Pour répondre aux objectifs de la thèse p-43, trois campagnes d'essai concernant la pression maximale, le temps de saturation et le temps de dépressurisation sont menées pour étudier l'influence de chacun de ces paramètres. Cela consiste à faire subir un cycle de pression à des éprouvettes d'élastomères, lors de plusieurs essais où un unique paramètre varie. Les dégradations, les propriétés de traction et le volume des éprouvettes dépressurisées sont étudiés après le retrait des échantillons de l'enceinte. Les tomographies et essais de traction sont réalisés lorsque l'hydrogène a désorbé des échantillons. Les matériaux d'étude sont systématiquement un EPDM et un NBR. La Figure 86 récapitule le lot standard d'éprouvettes traités lors de chaque montée en pression : trois éprouvettes de traction (5 mm d'épaisseur), deux éprouvettes destinées à la tomographie (cylindres de 10 et 5 mm d'épaisseur).



Figure 86. Lot d'éprouvettes standards à insérer lors de chaque essai.

Le Tableau 23 résume les trois campagnes d'essai menées, avec en blanc les « paramètres d'essai » et en gris les « paramètres fixés ». L'optimisation de ces paramètres est détaillée en annexe 7 p-162.

Campagne d'essai	Pression	Temps de saturation	Temps de dépress.
Pression	65-95-110-140-170 bar	48 h	Quelques secondes
Saturation	350 bar	0-3-6-19-30-48-96-102 h	Quelques secondes
Dépress.	350 bar	48 h	0-2-4-8 h

Tableau 23. Campagnes expérimentales à mener.

4.4.1 Campagne d'essai pression maximale

Une campagne d'essai est menée pour étudier l'influence de la pression sur les dégradations physiques et les propriétés mécaniques des élastomères. A cet effet, cinq essais avec des niveaux de pression différents (65-95-110-140-170 bar) sont réalisés. Les échantillons sont pressurisés à une vitesse supérieure à 5 MPa/min. Ils sont saturés en hydrogène pendant 48 h. Ils sont ensuite dépressurisés instantanément (> 100 MPa/min) de manière à étudier uniquement le paramètre pression. La campagne d'essais est récapitulée sur la Figure 87.

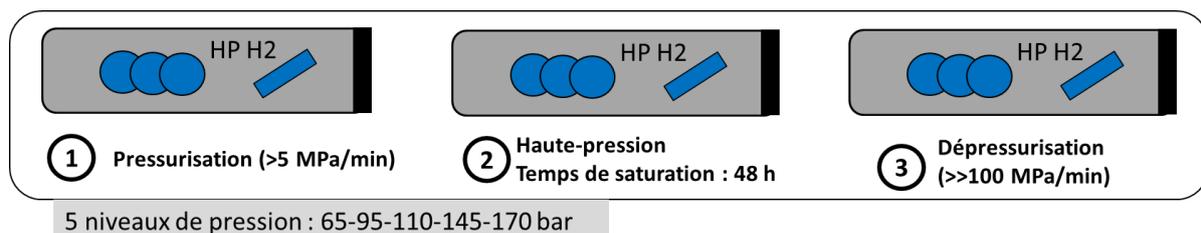


Figure 87. Campagne d'essais pression.

La Figure 88 représente les pressions issues du système d'acquisition du banc à hydrogène, en fonction du temps.

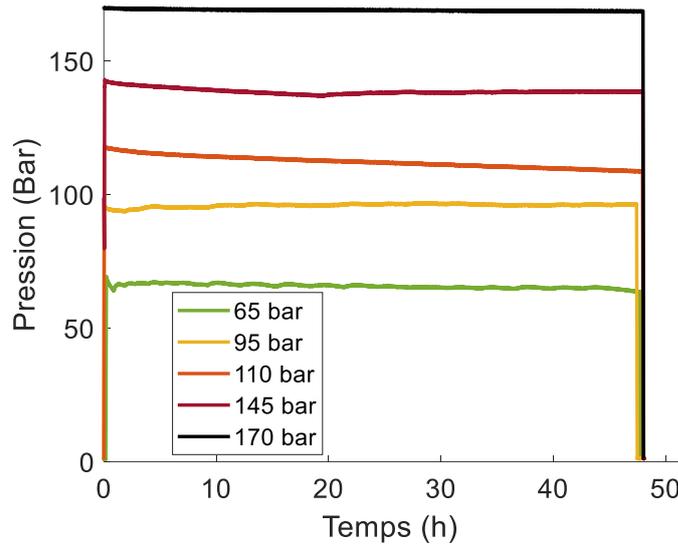


Figure 88. Pressions en fonction du temps lors de la campagne d'essai sur la pression.

Lors de chaque pressurisation, la température reste inférieure à 32 °C. La dépressurisation provoque une chute de température qui atteint -15 °C dans une des sorties d'hydrogène de l'enceinte. Sur l'autre sortie d'hydrogène, la température atteint 0 °C. Les matériaux traités sont l'EPDM1 et le NBR1, tous deux d'épaisseur 5 et 10 mm. Le Tableau 24 récapitule les éprouvettes traitées au cours des essais.

Matériaux	Dégradations				Propriétés mécaniques	
	NBR1 5 mm	NBR1 10 mm	EPDM1 5 mm	EPDM1 10 mm	NBR1 5 mm	EPDM1 5 mm
Vierge	1	1	1	1	2	2
65 bar	1	1	1	1	-	-
95 bar	1	1	1	1	3	3
110 bar	1	1	1	1	3	3
145 bar	1	1	1	1	3	3
170 bar	-	-	-	-	3	-

Tableau 24. Nombre d'éprouvettes traitées en tomographie et en traction.

4.4.2 Campagne d'essai temps de saturation

Pour étudier l'influence du temps de saturation sur les dégradations physiques et les propriétés mécaniques des élastomères, huit essais avec des temps de saturation différents (0-3-6-19-30-48-96-102 h) sont réalisés. Les échantillons sont pressurisés à une vitesse supérieure à 5 MPa/min. Ils sont saturés en hydrogène à 350 bar pendant différents temps, de manière à étudier uniquement le paramètre temps de saturation. Ils sont ensuite dépressurisés instantanément (> 100 MPa/min). La campagne d'essais est récapitulée sur la Figure 89.

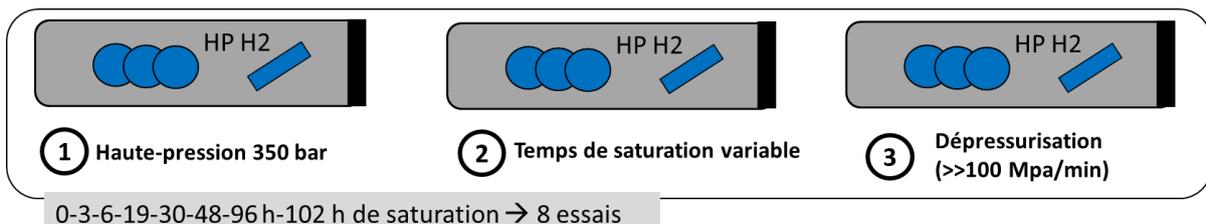


Figure 89. Campagne d'essai temps de saturation.

La Figure 90 représente les pressions issues du système d'acquisition du banc à hydrogène, en fonction du temps.

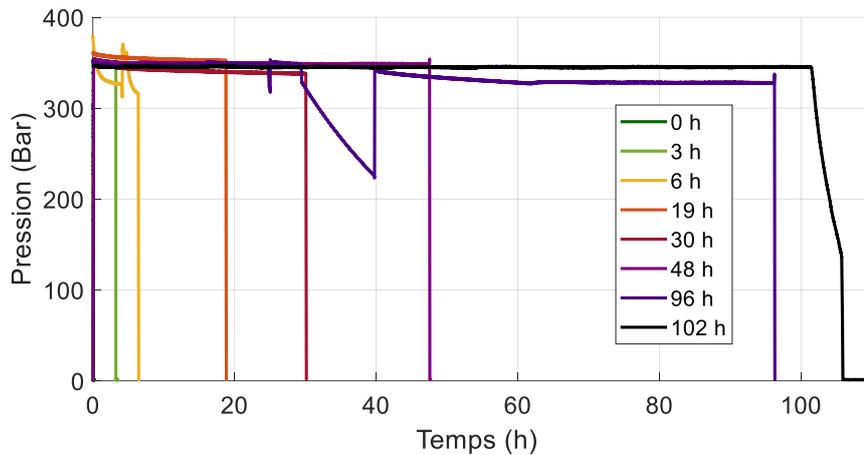


Figure 90. Pressions en fonction du temps pour les essais sur le temps de saturation.

Les essais de 0 à 48 h présentent une saturation et une dépressurisation convenable. L'essai de 96 h n'a pas complètement saturé. L'essai de 102 h a subi une dépressurisation lente pendant 4 h, due à une fuite. Il y a eu finalement une dépressurisation instantanée depuis 140 bar. On constate que la pression maximale lors de tous les essais évolue entre 315 et 350 bar. Représentant moins de 10 % de la pression attendue de 350 bar, on considère que les différences de pressions maximales ont peu joué sur les résultats expérimentaux, imputables alors uniquement au taux de saturation. Les matériaux traités sont l'EPDM1 et le NBR1 en épaisseur 10 mm, l'EPDM2 et le NBR2 en épaisseur 5 mm. Le Tableau 25 récapitule les éprouvettes traitées au cours des essais.

Temps sat.	Dégradations				Propriétés mécaniques	
	NBR1 10 mm	NBR2 5 mm	EPDM1 10 mm	EPDM2 5 mm	NBR2 5 mm	EPDM2 5 mm
Vierge	1	1	1	1	3	3
0 h	1	1	1	1	3	3
3 h	1	1	1	1	3	3
6 h	1	1	1	1	3	3
19 h	1	1	1	1	3	3
30 h	1	1	1	1	3	3
48 h	1	1	1	1	-	2
96 h	-	-	-	-	-	2+2
102 h	1	1	1	1	3	3

Tableau 25. Nombre d'éprouvettes traitées en tomographie et en traction, en fonction du temps de saturation.

4.4.3 Campagne d'essai temps de dépressurisation

Pour étudier l'influence du temps de dépressurisation sur les dégradations physiques et les propriétés mécaniques des élastomères, quatre essais sont réalisés avec des dépressurisations variables : 0 h, 2 h, 4 h, 8 h. Les échantillons sont pressurisés à une vitesse supérieure à 5 MPa/min. Ils sont saturés en hydrogène à 350 bar pendant 48 h. Ensuite, idéalement ils sont dépressurisés à différentes vitesses, constantes. Le système haute-pression ne permettant pas un fonctionnement aussi fin, il est choisi de réaliser une dépressurisation par paliers s'approchant d'une dépressurisation linéaire. Chaque palier est une dépressurisation instantanée de 70 bar (à une vitesse > 100 MPa/min), le temps de tous les paliers est identique pour un essai. Cela donne donc quatre paliers par essais.

Un essai complémentaire se déroule avec deux paliers de 115 bar, ce qui permet de discuter de l'influence du nombre de paliers (décrite à l'annexe 8 p-166). La campagne d'essai est récapitulée sur la Figure 91.

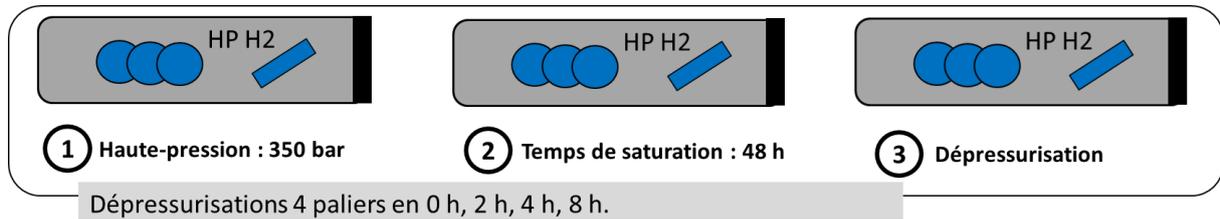


Figure 91. Campagne d'essai temps de dépressurisation.

La Figure 92 représente les pressions issues du système d'acquisition du banc à hydrogène, en fonction du temps.

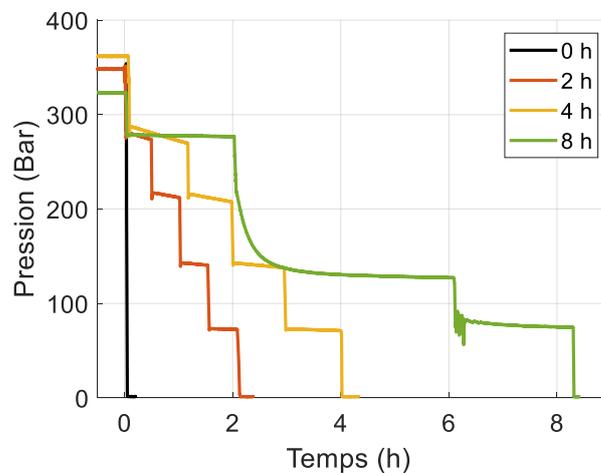


Figure 92. Pressions en fonction du temps pour les essais principaux sur le temps de saturation.

La pression de saturation, 350 bar, est comprise en fonction des essais entre 320 et 360 bar, ce qui a une faible influence sur les résultats finaux. Chaque essai est bien divisé par quatre paliers. Les pressions visées sont 280, 210, 140 et 70 bar. L'essai de 8 h subit un problème expérimental qui conduit à manquer le plateau de 210 bar. Les résultats de cet essai sont donc à prendre avec précaution, car les échantillons ont quasiment subi une dépressurisation rapide de 140 bar au lieu de 70 bar maximum dans les autres situations. Globalement, les plateaux de pression sont bien exécutés en temps, le maintien en pression est correct même si la pression chute légèrement parfois.

Les éprouvettes de dégradations sont en EPDM1 et NBR1, tous deux d'épaisseur 5 et 10 mm. Pour les propriétés mécaniques, il s'agit de l'EPDM2 et du NBR2. Les éprouvettes traitées et insérées dans l'enceinte sont listées dans le Tableau 26.

Temps dépress.	Dégradations			Propriétés mécaniques		
	NBR1 10 mm	NBR2 5 mm	EPDM1 10 mm	NBR1 5 mm	NBR2 5 mm	EPDM2 5 mm
Vierges	-	-	-	-	3	3
0 h	1	1	1	1	-	2
2 h	1	1	1	1	2	2
4 h	1	1	1	1	2	2
8 h	1	1	1	1	2	3

Tableau 26. Éprouvettes traitées en tomographie et en traction.

Ces campagnes expérimentales permettent de disposer d'éprouvettes ayant subi différents chargements de pression, et donc d'étudier l'influence des paramètres de pression d'hydrogène sur leurs dégradations, propriétés mécaniques et volume.

Chapitre 5. Résultats

5.1	Influence de la pression maximale	111
5.1.1	Analyse des dégradations	111
5.1.2	Prédiction des dégradations par le modèle	112
5.1.3	Analyse des propriétés mécaniques	112
5.1.4	Conclusions sur l'influence de la pression maximale.....	115
5.2	Influence du temps de saturation.....	115
5.2.1	Analyse des dégradations	115
5.2.2	Prédiction des dégradations par le modèle	117
5.2.3	Analyse des propriétés mécaniques	117
5.2.4	Conclusions sur l'influence du temps de saturation	120
5.3	Influence du temps de dépressurisation	120
5.3.1	Analyse des dégradations	120
5.3.2	Prédiction des dégradations par le modèle	122
5.3.3	Analyse des propriétés mécaniques	122
5.3.4	Analyse de l'augmentation de volume transitoire	124
5.3.5	Conclusions sur l'influence du temps de décompression	124
5.4	Influence d'autres paramètres par la modélisation	125
5.4.1	Influence des paramètres en dépressurisation « instantanée ».....	125
5.4.2	Influence des paramètres en dépressurisation linéaire.....	126
5.4.3	Influence de plateaux de pression	130
5.4.4	Autres influences	132
5.4.5	Bilan sur l'influence des paramètres sur les dégradations.....	132
5.5	Evaluation de la modélisation.....	132
5.5.1	Comparaisons expérience/modélisation	132
5.5.2	Origine des erreurs de prédiction.....	134
5.6	Discussions.....	135

Préambule

Dans ce chapitre, les influences de la pression maximale, du temps de saturation, du temps de dépressurisation sur les dégradations, les propriétés de traction et l'augmentation de volume transitoire, sont évaluées expérimentalement, en suivant les protocoles d'étude décrits chapitre 4.3, et à partir des échantillons traités lors des campagnes expérimentales décrites au chapitre 4.4. Elles sont également évaluées par la modélisation décrite au Chapitre 2. L'influence d'autres paramètres sur les dégradations est étudiée uniquement par le modèle. Les expériences permettent d'évaluer la qualité du modèle, en comparant

prédictions et réalité. Une discussion concernant l'origine des pertes de propriétés mécaniques, et l'apparition des dégradations est finalement proposée.

5.1 Influence de la pression maximale

La campagne expérimentale sur la pression maximale consiste à comparer l'influence d'une décompression rapide depuis 65, 95, 110, 145 et 170 bar.

5.1.1 Analyse des dégradations

Les caractéristiques des échantillons étudiés en tomographie sont présentées dans le Tableau 27. La résolution obtenue est d'environ 40 μm .

Matériaux	EPDM1	EPDM1	EPDM1	NBR1
Épaisseur (mm)	5	10	5	10
Diamètre (mm)	50	50	50	50

Tableau 27. Matériaux étudiés en tomographie à une résolution de 40 μm .

A cette résolution, une unique fissure majeure est mise en évidence : elle est apparue dans le NBR1 d'épaisseur 10 mm soumis à 110 bar. Cette fissure provoque une cloque macroscopique visible de l'extérieur du matériau, illustrée sur la Figure 93.

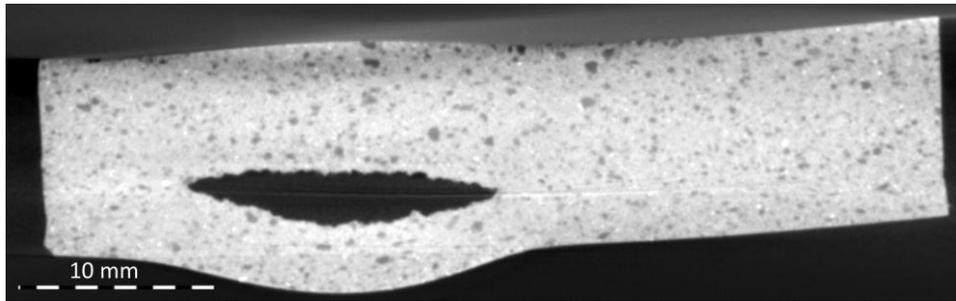


Figure 93. Cloque macroscopique (NBR1 d'épaisseur 10 mm, ayant subi 110 bar).

La tomographie a eu lieu avant la désorption complète de l'hydrogène. Une semaine après le retrait de l'échantillon de l'enceinte, la cloque s'est complètement résorbée. Le matériau reste dégradé par la fissure résiduelle. Pour les autres niveaux de pression d'hydrogène, et notamment les échantillons soumis à 145 bar, aucune autre fissure n'est mise en évidence. C'est donc un cas isolé qui ne permet pas de conclure sur la présence de dégradations systématiques à cette échelle d'étude dans les élastomères. Pour vérifier l'initialisation des dégradations à une échelle inférieure, une tomographie est effectuée à la résolution la plus précise atteignable par nos moyens. La résolution atteinte est 10 μm , au centre des éprouvettes présentant le plus de risque de dégradations (éprouvettes d'épaisseur 10 mm, traitées à 145 bar d'hydrogène). Deux slices sont illustrés sur la Figure 94.

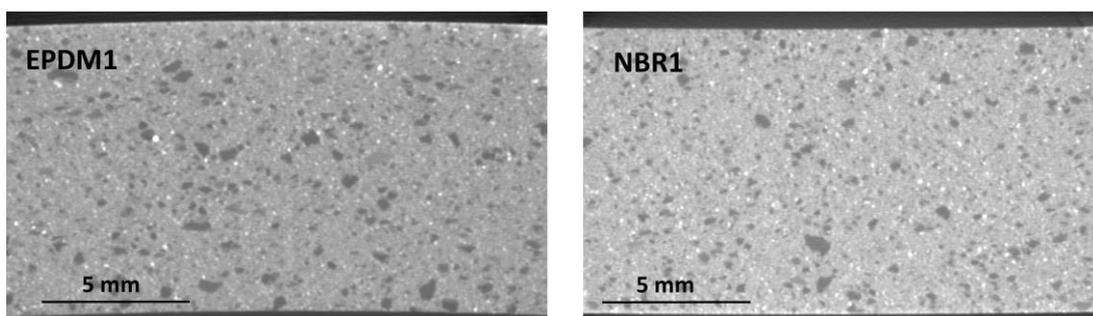


Figure 94. Microstructure de l'EPDM1 et du NBR1, ayant subis 145 bar d' H_2 (résolution : 10 μm).

Même à cette échelle plus faible, aucune amorce de dégradation n'a été identifiée. Le Tableau 28 résume les dégradations identifiées en fonction de la pression appliquée.

Pression (bar)	Résolution (µm)	NBR1		EPDM1	
		5 mm	10 mm	5 mm	10 mm
65	40				
95	40				
110	40		1 fissure		
145	10				
	40				

Tableau 28. Identification de dégradations lors des essais pression.

Comme un seul des échantillons a présenté une dégradation, à une pression intermédiaire, on peut conclure qu'il n'y a pas de fissuration systématique à cette échelle d'observation, pour ces pressions. La fissuration semble donc être un phénomène régi par une probabilité d'apparition de dégradations, pouvant augmenter avec la pression jusqu'à atteindre une pression où la fissuration est systématique. Vu le peu de nombre de fissures, il n'est pas pertinent de déterminer des statistiques sur les dégradations.

5.1.2 Prédiction des dégradations par le modèle

Il est possible d'utiliser la résolution « instantanée » de la modélisation pour déterminer la probabilité d'apparition de dégradation (décrite partie 2.2.2). En effet, dans cette situation les échantillons sont saturés et la dépressurisation instantanée. Il y a probabilité de dégradations si la variable NDIns est supérieure à 1. On rappelle que $NDIns = P_{max}/P_y$: augmenter la pression P_{max} conduit mathématiquement à augmenter le risque de dégradations. NDIns ne dépend ni de l'épaisseur, ni de la diffusion des matériaux. Sur la Figure 95 sont tracées les valeurs de NDIns pour chaque matériau en fonction de la pression maximale, avec un repère lorsque NDIns = 1. Les critères P_y de Gent et de Mooney sont utilisés pour déterminer NDIns.

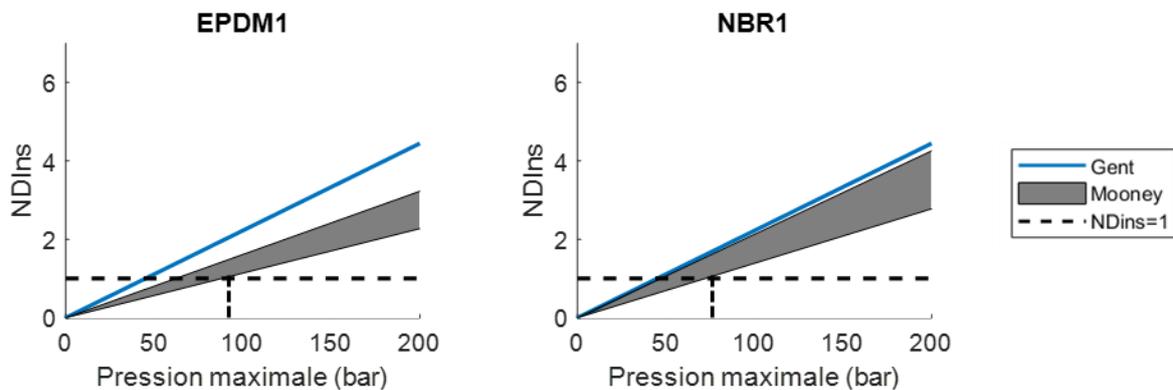


Figure 95. NDIns en fonction de la pression maximale pour les deux matériaux et pour les pressions critères de Gent et de Mooney.

Des dégradations sont donc prédites par la modélisation au-delà d'une pression seuil P_{seuil} définie par l'équation (35).

$$P_{seuil} = P_y \tag{35}$$

Pour l'EPDM1 et le NBR1, quel que soit le critère, P_{seuil} est inférieure à 100 bar.

5.1.3 Analyse des propriétés mécaniques

Les paramètres des essais de traction sont consignés dans le Tableau 29.

Matériau	Eprouvette	Vitesse (mm/min)	Température (°C)
EPDM1	Standard	5	21-23
NBR1	Standard	5	21-23

Tableau 29. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.

La reproductibilité par niveau de pression est évaluée par la traction d'au moins deux éprouvettes par niveau de pression. La Figure 96 est la superposition de toutes les courbes de traction obtenues pour l'EPDM1, en fonction de la déformation et non de l'extension.

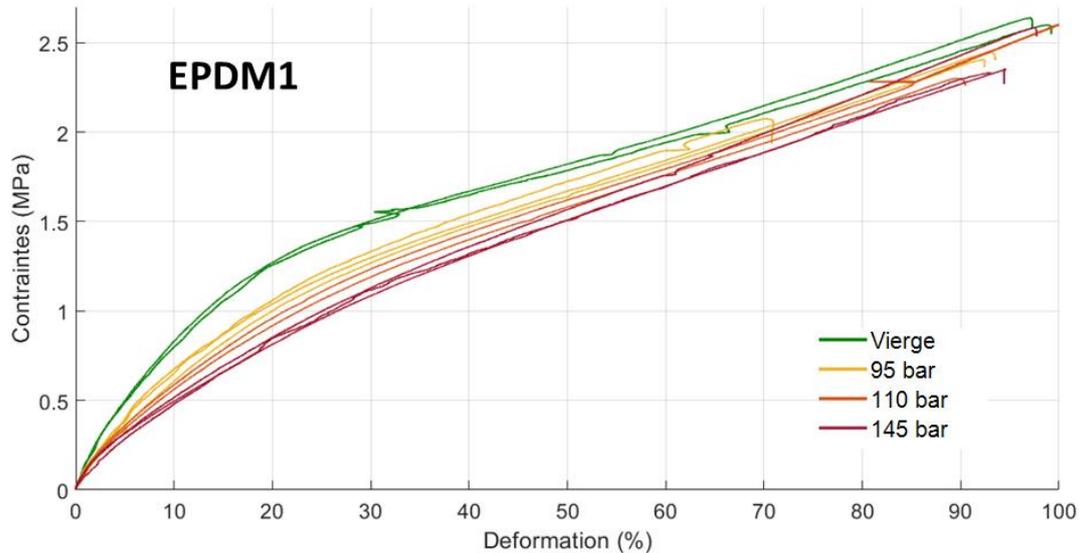


Figure 96. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM1.

On constate une dégradation du comportement mécanique en fonction de la pression d'hydrogène. De plus, pour une même pression, les deux ou trois courbes de traction présentent des comportements voisins, signe d'une bonne reproductibilité. Le comportement en rupture est très hétérogène, indiquant qu'aucune tendance précise ne peut être tirée sur une influence de l'hydrogène. La Figure 97 est la superposition de toutes les courbes de traction obtenues pour le NBR1.

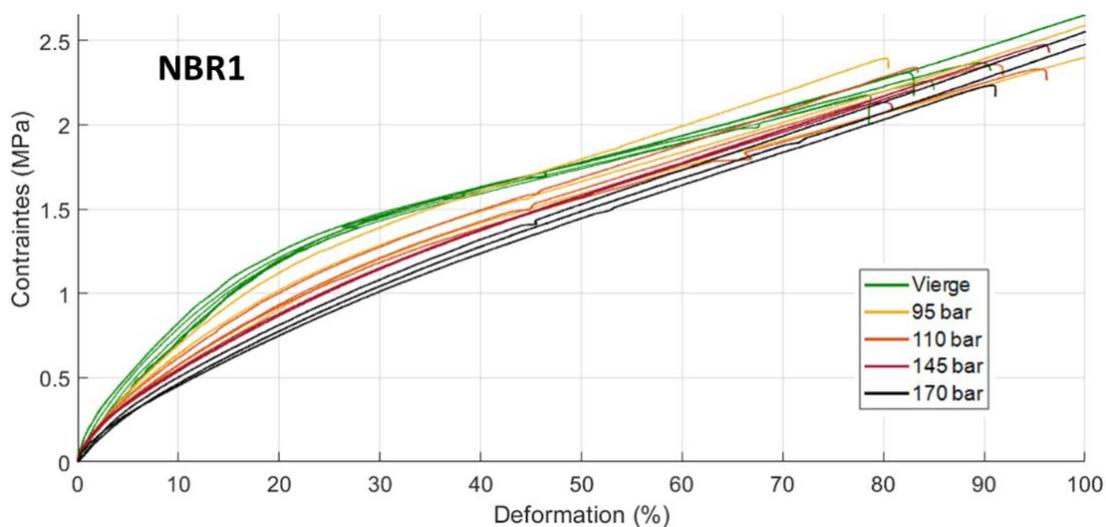


Figure 97. Courbes contraintes-déformations du NBR1.

Il y a plus de variabilité sur les courbes du NBR1 que de l'EPDM1. Néanmoins, l'influence progressive de la pression maximale sur le comportement est manifeste. C'est sur la plage

de déformations entre 0 et 20 % que la modification des propriétés mécaniques est la plus visible. Concernant la rupture, aucune tendance ne peut être tirée sur une influence de l'hydrogène car l'hétérogénéité est marquée à un même niveau de pression.

Pour quantifier l'influence du niveau de pression sur le comportement mécanique, le paramètre néo-hookéen μ est évalué pour toutes les éprouvettes, sur une plage de 0 à 100 % de déformation, (ou jusqu'à rupture si elles surviennent avant). Sur la Figure 98, sont tracés les moyennes des coefficients μ identifiés en fonction de la pression maximale. Un écart-type est affiché pour juger de la dispersion. Les courbes théoriques obtenues sont comparées à une seule des trois courbes expérimentales, pour la lisibilité des graphiques.

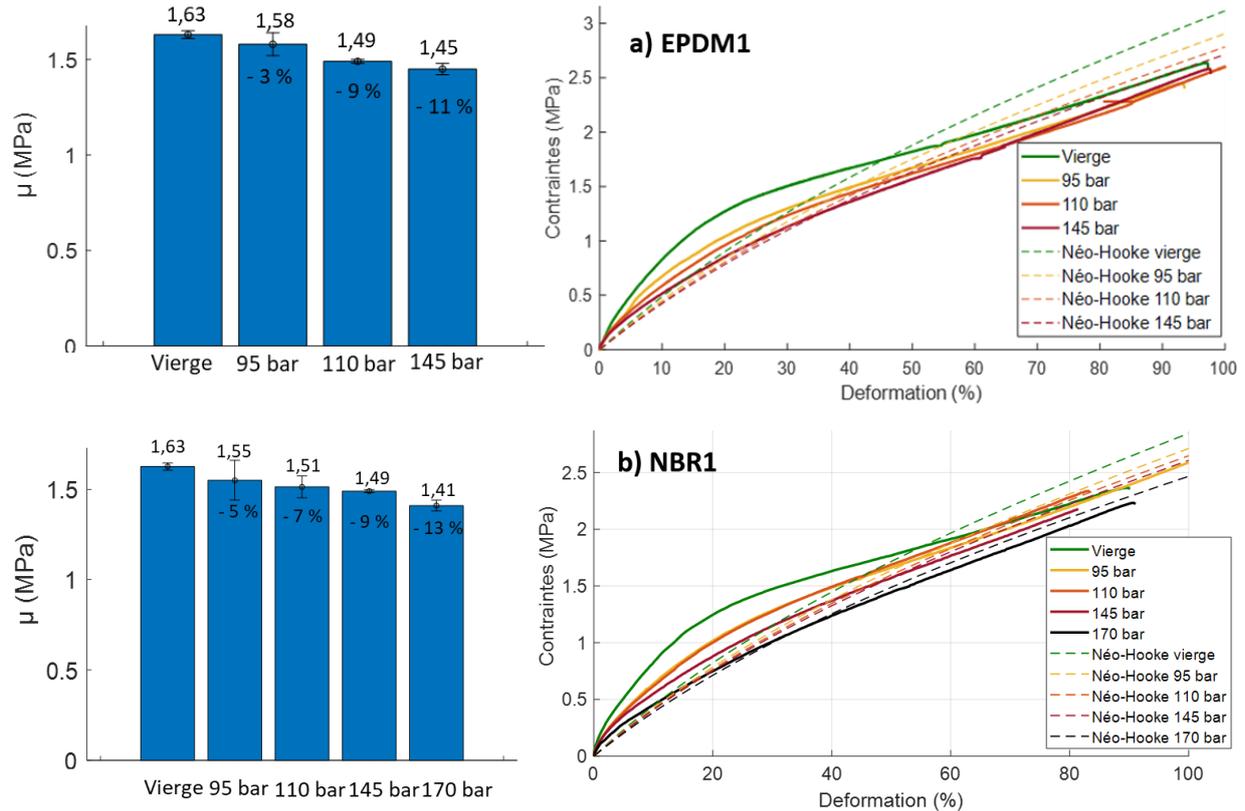


Figure 98. Évaluation de l'influence de la pression sur le comportement mécanique a) de l'EPDM1 et b) du NBR1.

On constate tout d'abord que le modèle néo-hookéen est clairement insuffisant pour représenter correctement le comportement de l'EPDM1 et du NBR1. Néanmoins, la tendance graphique observée de la chute de μ en fonction de la pression est bien mise en évidence par les courbes théoriques. A 95 bar, les deux matériaux présentent une chute de 7 %. Le NBR1 soumis à 170 bar voit une chute de 13 % de μ . Par contre, surtout pour le NBR1, il y a peu de différence sur les niveaux intermédiaires de pression. Il apparaît difficile d'établir une relation entre μ et le niveau de pression, mais il est clair que μ donne la tendance de l'influence la pression maximale sur les propriétés de traction. A titre indicatif, les coefficients de Mooney sont également déterminés pour le NBR1 dans le Tableau 30. On constate que la somme des deux coefficients C_{01} et C_{10} permet de quantifier la tendance observée graphiquement.

	Vierge					95 bar			110 bar			145 bar		170 bar			
C_{01}	1,25	1,2	0,95	1,2	1,25	0,7	0,95	0,55	0,5	0,7	0,7	0,55	0,55	0,4	0,1	0,15	0,2
C_{10}	0,05	0,05	0,25	0,05	0,05	0,35	0,25	0,4	0,45	0,35	0,3	0,4	0,4	0,5	0,65	0,6	0,6
Somme	1,3	1,25	1,2	1,25	1,3	1,05	1,2	0,95	0,95	1,05	1	0,95	0,95	0,9	0,75	0,75	0,8

Tableau 30. Influence de la pression sur les coefficients de Mooney pour le NBR1.

5.1.4 Conclusions sur l'influence de la pression maximale

Les deux élastomères étudiés, NBR1 et EPDM1 présentent des comportements similaires par rapport à la pression maximale. D'un point de vue dégradations, à l'échelle d'étude il est difficile de conclure sur l'influence de la pression appliquée. En effet, seul un échantillon présente une fissure macroscopique depuis 110 bar. A 145 bar, aucune fissure majeure n'apparaît. A une résolution inférieure, en l'occurrence 10 μm , aucune augmentation de taille de porosité ou de fissures ne sont relevées également. La modélisation montre qu'augmenter la pression augmente proportionnellement le risque de dégradations. Ces dernières sont censées apparaître au-delà d'une pression seuil. D'un point de vue propriétés mécaniques, on constate une dégradation du comportement mécanique fonction du niveau de pression, phénomène constaté par des courbes bien reproductibles. Cela se traduit par une chute de μ , fonction de la pression appliquée. Le Tableau 31 synthétise l'influence de la pression maximale.

Paramètre	Propriétés mécas.	Dégradations	
$\uparrow P_{\max}$	\downarrow	Expérience	Modèle
		$\emptyset (< 170 \text{ bar})$	\uparrow

Tableau 31. Synthèse des influences expérimentales et de modélisation observées pour les essais de pression.

5.2 Influence du temps de saturation

La campagne expérimentale sur le temps de saturation consiste à comparer l'influence d'une décompression rapide à 350 bar après 0 h, 3 h, 6 h, 19 h, 30 h, 48 h, 96 h et 102 h. Suite à un problème expérimental, l'essai de 102 h est atypique car la dépressurisation s'est déroulée en 4 h au lieu de quelques secondes.

5.2.1 Analyse des dégradations

A l'issue de la campagne expérimentale, tous les échantillons sont tomographiés avec une résolution de 40 μm . Le Tableau 32 présentent des slices représentatifs de chaque matériau en fonction du temps de saturation, à des valeurs où des fissures surviennent. La distance à un bord de l'échantillon notée d_{bord} est définie au chapitre 4.3.1. Les échantillons vierges, de 0 h et 3 h de saturation ne présentent pas de dégradations. A 6 h, une fissure de quelques millimètres apparaît dans le NBR1. L'EPDM1 ne présente aucune dégradation, tout comme les matériaux d'épaisseur 5 mm. A 19 h de saturation, l'EPDM1 présente ses premières fissures. Leurs tailles, moins d'un centimètre, est limitée par rapport à l'échantillon entier. Pour 30 h et 48 h de saturation, les deux matériaux en épaisseur 10 mm sont soumis à des dégradations. Les fissures sont visuellement plus nombreuses et plus longues à 48 h. Enfin, pour 102 h de saturation, et bien que la dépressurisation se soit déroulée en 4 h au lieu de quelques secondes, les échantillons sont dégradés par des fissures plus importantes que les autres temps de saturation. Il faut également souligner l'apparition d'une cloque macroscopique dans le NBR d'épaisseur 5 mm à ce temps de saturation. En changeant de direction de coupe, on constate que cette

cloque couvre pratiquement la surface de l'échantillon. La cloque ne s'est pas résorbée au cours du temps.

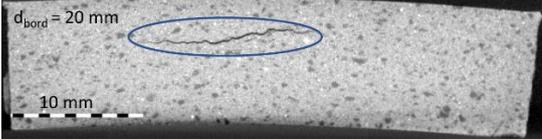
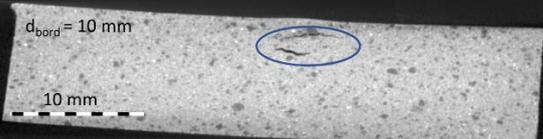
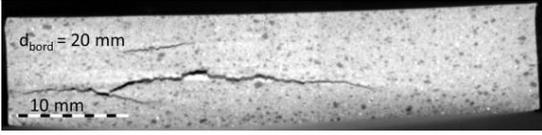
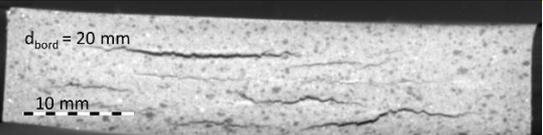
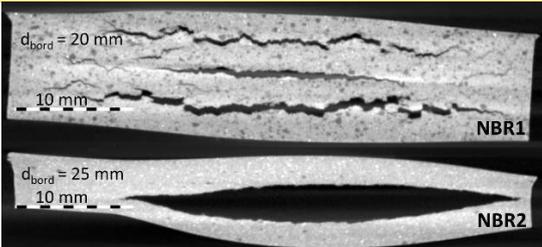
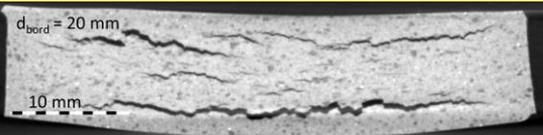
Sat (h)	Tomographie	
	NBR1/2	EPDM1
6		Pas de fissures identifiées
19	Pas de fissures identifiées	
30		
48		
102		

Tableau 32. Synthèse des tomographies des échantillons traités à différents temps de saturation.

Il est clair que l'augmentation de temps de saturation rend plus probable l'apparition de fissures. Pour préciser cette tendance, les statistiques sur les fissures sont tracées sur la Figure 99, en fonction du temps de saturation.

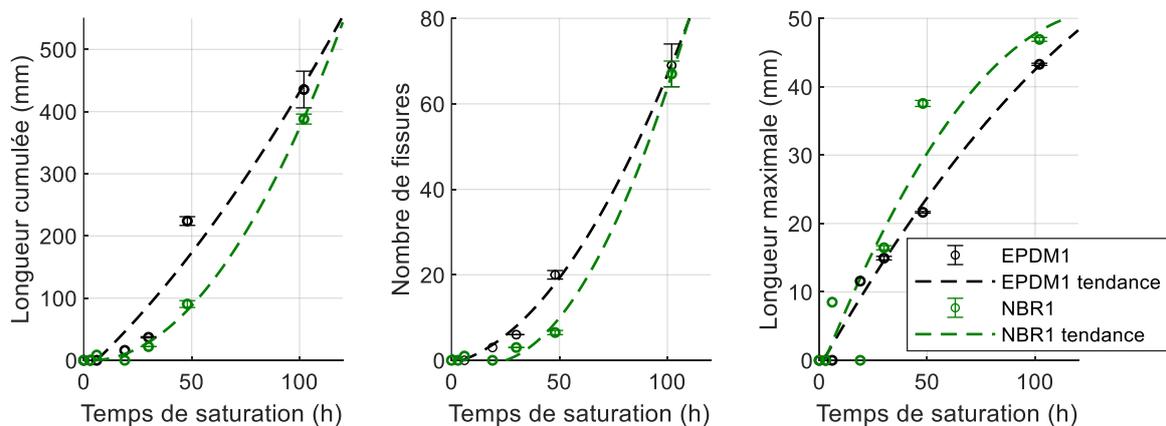


Figure 99. Statistiques sur les fissures pour l'EPDM1 et le NBR1 en fonction du temps de saturation.

Les points expérimentaux sont complétés par une courbe de tendance polynomiale de degré 2, et des barres d'incertitude correspondent à un écart-type. On constate une très forte

corrélation entre le nombre de fissures et la longueur totale avec le temps de saturation, Cela est valable pour les deux matériaux. Bien que le nombre de fissures important complexifie l'établissement de statistiques robustes, l'écart entre 48 h et 102 h est tel que cela ne peut pas être issu d'une erreur de décompte de fissures. Une tendance à l'augmentation est également notée pour la longueur maximale, jusqu'à la valeur maximale possible qui est le diamètre des échantillons (≈ 50 mm).

5.2.2 Prédiction des dégradations par le modèle

Concernant la modélisation, la méthode de résolution QHD est utilisée : en effet, les deux autres méthodes, plus simples, considèrent une saturation totale du matériau. Sur la Figure 100, NDQHD obtenu avec les critères de Gent et de Mooney est tracé en fonction du temps de saturation pour les quatre matériaux. On rappelle qu'il y a probabilité de dégradations si NDQHD est supérieur à 1.

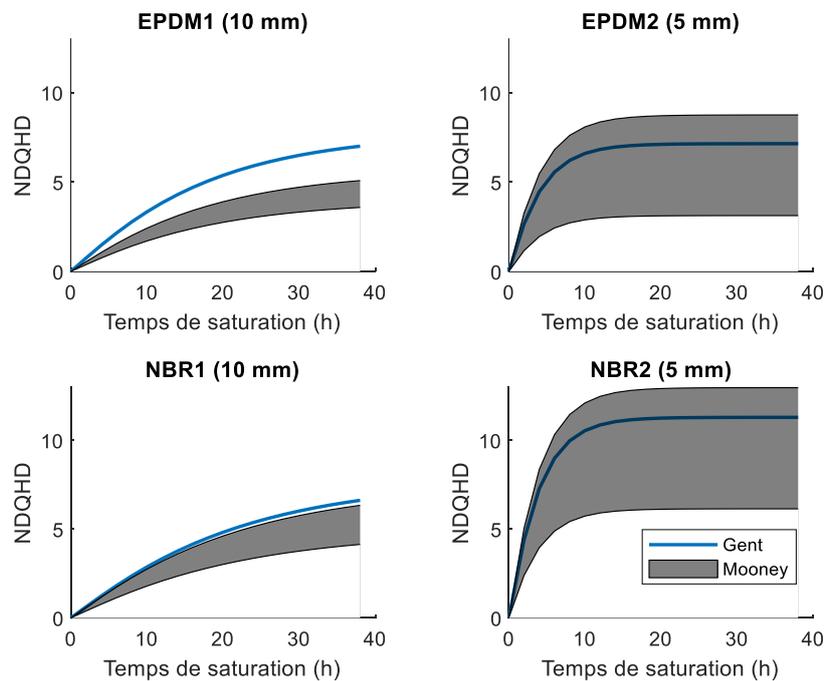


Figure 100. NDQHD en fonction du temps de saturation pour les quatre matériaux.

On constate que le temps de saturation influence la probabilité de dégradations. En effet, augmenter le temps de saturation conduit à augmenter NDQHD, jusqu'à atteindre une valeur fixe à saturation. Comme pour la pression, il existe un temps de saturation seuil au-dessus duquel peuvent survenir les dégradations. Il ne peut pas être déterminé analytiquement, mais graphiquement, les quatre temps de saturation seuil sont inférieurs à 5 h. Bien que les nuances de matériaux soient différentes, on remarque une influence attribuable à l'épaisseur. En effet pour les NBR2 et EPDM2, d'épaisseur 5 mm, la saturation est atteinte plus rapidement que les échantillons de 10 mm d'épaisseur. En saturation, NDQHD ne dépend plus de l'épaisseur mais uniquement de P_y .

5.2.3 Analyse des propriétés mécaniques

Les paramètres des essais de traction sont consignés dans le Tableau 33.

Matériau	Eprouvette	Vitesse (mm/min)	Température (°C)
EPDM2	Standard	100	21-23
NBR2	Standard	100	21-23

Tableau 33. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.

La Figure 101 présente les courbes de traction obtenues en fonction du temps de saturation pour l'EPDM2 pour tous les temps de saturation sauf 96 et 102 h.

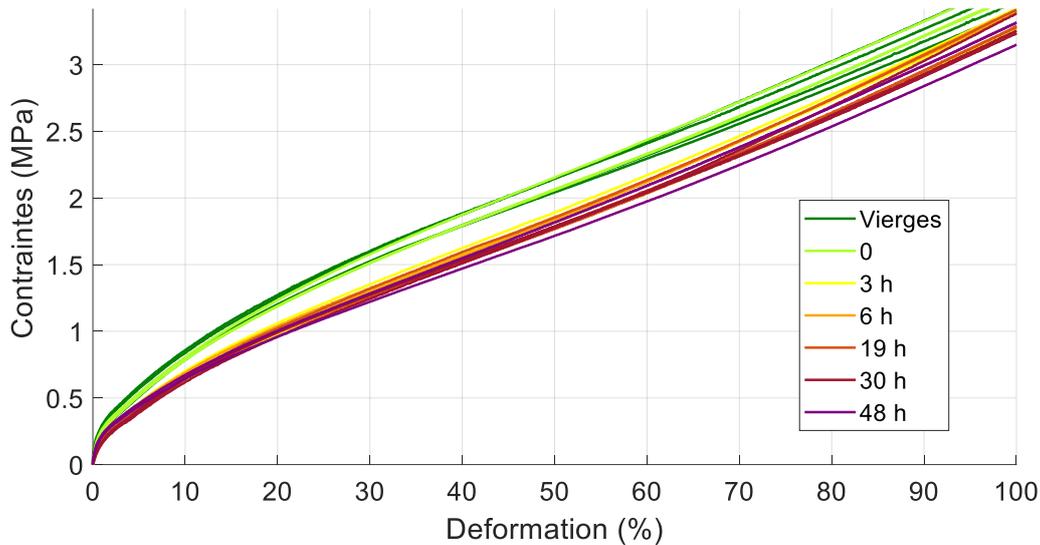


Figure 101. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2.

On constate que la variabilité des courbes d'un même temps de saturation est faible. Les courbes vierges et dépressurisées immédiatement présentent rigoureusement le même comportement sur les deux plages de déformation, ce qui montre l'influence de la saturation. Une dégradation du comportement mécanique est observée pour toutes les autres éprouvettes dépressurisées. Par contre, aucune différence manifeste n'apparaît entre les différents temps de saturation, que ce soit 3 h ou 48 h. La saturation est peut-être atteinte dès 3 h ou 6 h de saturation. Pour cette raison, le paramètre μ n'est pas identifié comme cela a été fait à la partie 5.1.3.

La Figure 102 présente toutes les courbes de traction obtenues pour le NBR2 en fonction du temps de saturation pour les temps de saturation inférieurs ou égaux à 30 h.

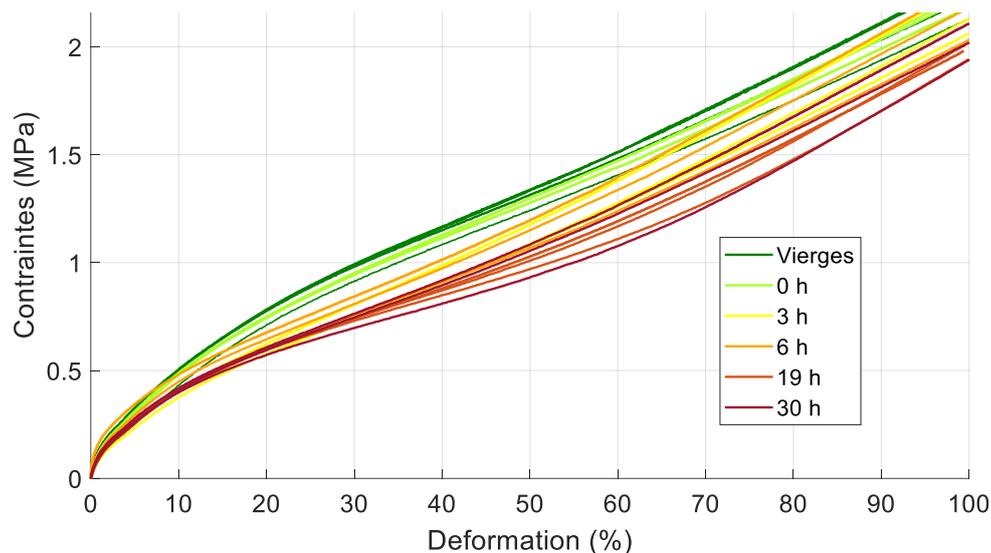


Figure 102. Courbes contraintes-déformations du NBR2.

La variabilité est supérieure pour les NBR2 comparée aux EPDM2. Elle s'aggrave aux grandes déformations, en particulier pour les temps de 3 h et 6 h. Par contre, pour les

éprouvettes vierges ou dépressurisées immédiatement, les courbes sont identiques. On constate une tendance à la dégradation du comportement mécanique en fonction du temps de saturation. Par exemple les éprouvettes de 19 et 30 h saturation semblent avoir un comportement plus dégradé que celles à 3 et 6 h. La dispersion importante empêche également de définir des paramètres mécaniques comme μ .

Deux résultats complémentaires pertinents sont présentés. Sur la Figure 103 sont présentés les comportements de l'EPDM2 et du NBR2 pour l'essai de 102 h ayant vu une dépressurisation en 4 h au lieu de quelques secondes.

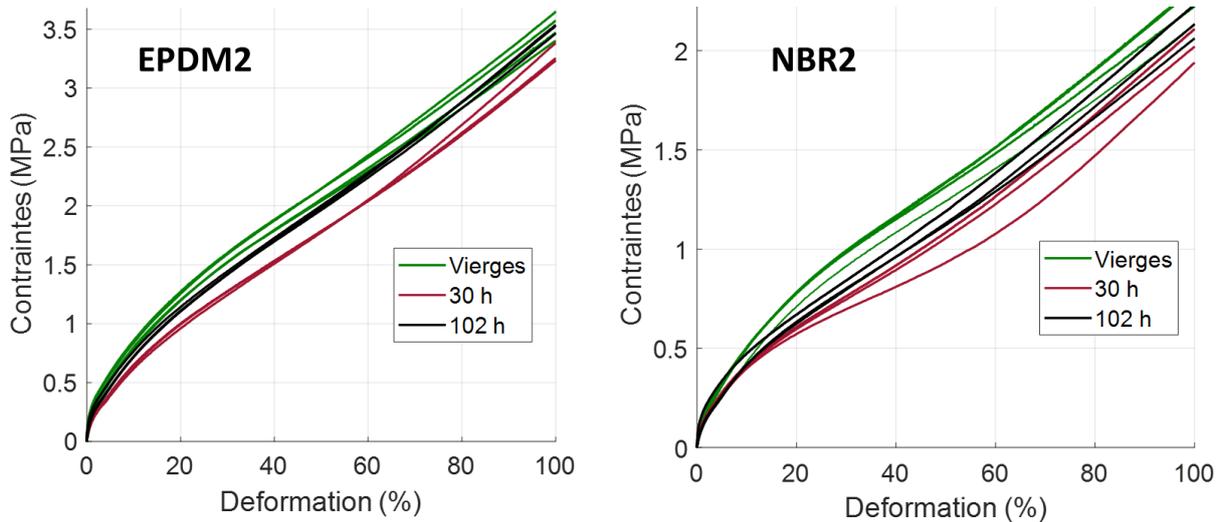


Figure 103. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2 et du NBR2 pour les temps de saturation vierges, 30 h et 102 h.

On note tout d'abord que la variabilité est importante pour le NBR2, correcte pour l'EPDM2. Pour les deux matériaux, une dégradation du comportement est relevée à 102 h de saturation, mais elle est inférieure à celle des 30 h de saturation, particulièrement pour l'EPDM2 dont le comportement n'est presque pas modifié. L'essai de 102 h permet de conclure que la dépressurisation lente est bien un moyen de limiter l'influence de l'hydrogène haute-pression sur les propriétés mécaniques.

Une étude à caractère exploratoire est conduite pour chercher à comprendre l'origine de la dégradation du comportement observé. L'essai en 96 h de saturation a été conduit avec quatre échantillons de traction d'EPDM2. A la sortie de la dépressurisation, au lieu d'être laissées à l'air libre, deux des quatre éprouvettes sont chauffées pendant 40 h à 70 °C. Puis elles sont soumises à un essai de traction, comme les autres. L'idée est que le chauffage puisse contribuer à un réagencement des molécules et donc à retrouver les propriétés de traction initiales. Les courbes de traction sont tracées sur la Figure 104.

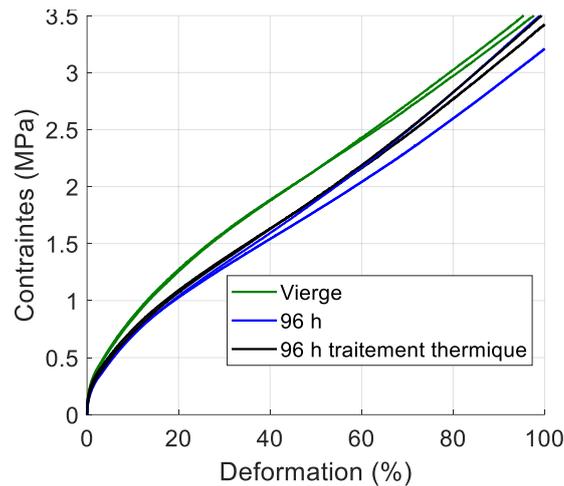


Figure 104. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2 traité et non traité thermiquement.

On constate que ce chauffage n'a pas permis de modifier le comportement mécanique des éprouvettes dépressurisées.

5.2.4 Conclusions sur l'influence du temps de saturation

L'objectif de l'essai était d'étudier l'influence du temps de saturation sur les élastomères. Il ressort de l'expérience que le temps de saturation impacte les propriétés mécaniques et les dégradations. Les propriétés mécaniques chutent avec le temps de saturation, mais peu d'écart sont relevés entre 3 h et 48 h de saturation, ce qui indiquerait une saturation rapide. Les dégradations sont impactées graduellement avec le temps de saturation, sur les échantillons les plus épais. A 48 h, les échantillons en 10 mm d'épaisseur n'ont en tous cas pas atteint leur saturation maximale. Le modèle confirme cette tendance, mais se révèle imprécis sur un temps de saturation seuil et prend mal en compte l'épaisseur. Le Tableau 34 synthétise les influences du temps de saturation observées.

Paramètre	Propriétés mécas.	Dégradations	
$\uparrow t_{\text{sat}}$	\downarrow légère de contraintes	Expérience	Modèle
		\uparrow	\uparrow

Tableau 34. Synthèse des influences expérimentales et de modélisation observées pour le temps de saturation.

5.3 Influence du temps de dépressurisation

La campagne expérimentale sur le temps de dépressurisation consiste à comparer l'influence d'une décompression en 0 h, 2 h, 4 h, 8 h, depuis 350 bar, et en 4 paliers. L'essai de 8 h subit un problème expérimental qui conduit à manquer un des paliers, il est donc à considérer avec du recul. Des résultats expérimentaux sur l'influence du nombre de paliers sont disponibles à l'annexe 8 p-166.

5.3.1 Analyse des dégradations

Pour analyser les dégradations, l'analyse visuelle de chaque échantillon a été complétée par une tomographie permettant d'étudier l'intégralité des échantillons d'un essai, soit les deux échantillons d'épaisseur 10 mm (NBR1 et EPDM1) et d'épaisseur 5 mm (EPDM2 et NBR2). La résolution obtenue est d'environ 40 μm . Tous les échantillons dépressurisés rencontrent des dégradations, quel que soit le temps de dépressurisation. Le Tableau 35 présentent des slices représentatifs de chaque matériau en fonction du temps de dépressurisation. La distance à un bord de l'échantillon notée d_{bord} est définie au chapitre 4.3.1.

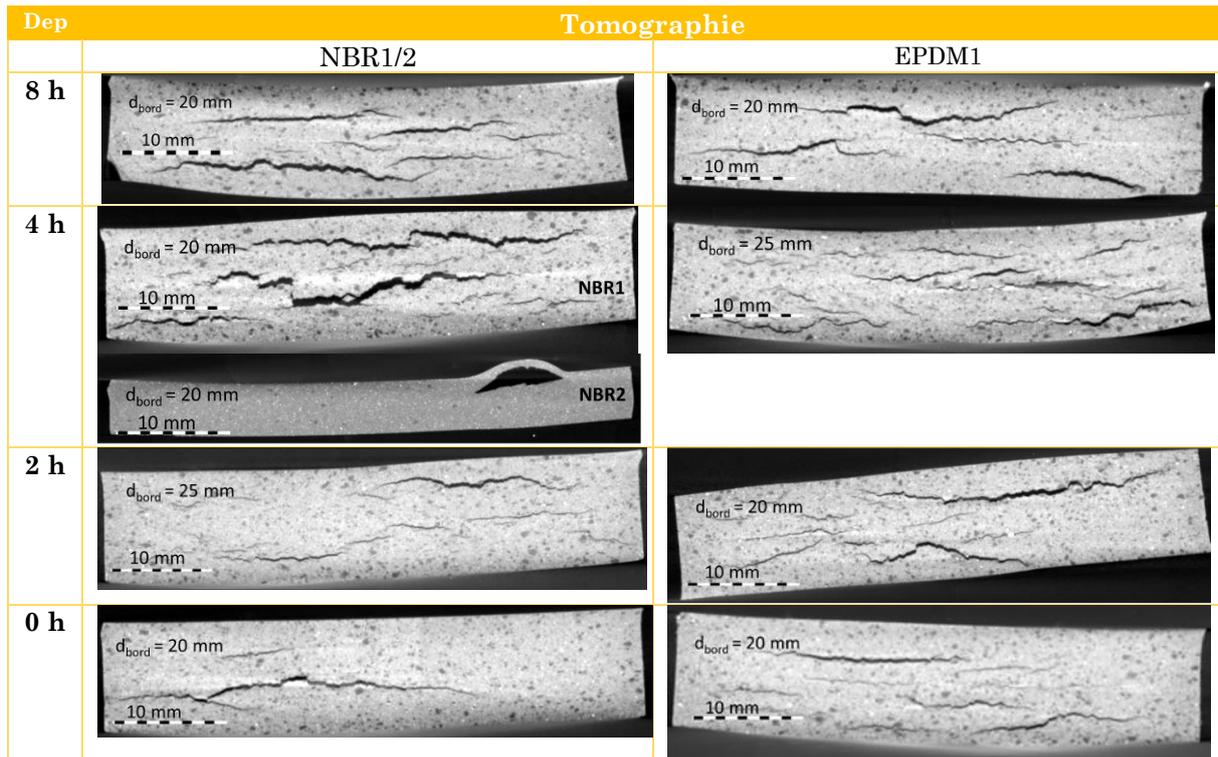


Tableau 35. Synthèse des tomographies des échantillons traités à différents temps de dépressurisation en 4 paliers.

L'influence du temps de dépressurisation n'est pas évidente. En effet, tous les échantillons en 10 mm d'épaisseur présentent des dégradations, même à 8 h de dépressurisation. De plus, l'occurrence de dégradations des échantillons en 5 mm est aléatoire, et ne concerne jamais l'EPDM2. Les statistiques sur les fissures sont tracées sur la Figure 105, en fonction du temps de dépressurisation.

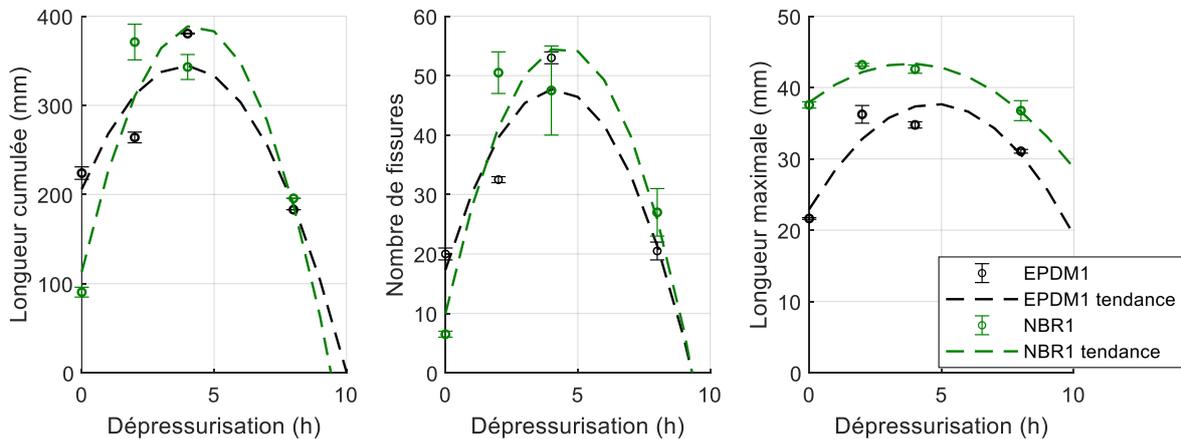


Figure 105. Statistiques sur les fissures pour l'EPDM1 et le NBR1 en fonction du temps de dépressurisation (4 paliers).

Les points expérimentaux sont complétés par une courbe de tendance polynomiale de degré 2. On constate que les statistiques sont systématiquement les plus faibles pour la dépressurisation instantanée ou de 8 h. Ils sont maximums à 2 ou 4 h de dépressurisation. L'EPDM1 présente une longueur de fissure maximale toujours inférieure à celle du NBR1.

5.3.2 Prédiction des dégradations par le modèle

Concernant la modélisation, le modèle QHD est utilisé pour avoir les prédictions exactes de NDQHD en donnant en entrée de pression, les pressions issues de l'enceinte lors de chaque essai effectué en 4 paliers. Les critères de Gent et Mooney sont calculés. Sur la Figure 106 sont tracées les valeurs de NDQHD pour chaque matériau en fonction du temps de dépressurisation.

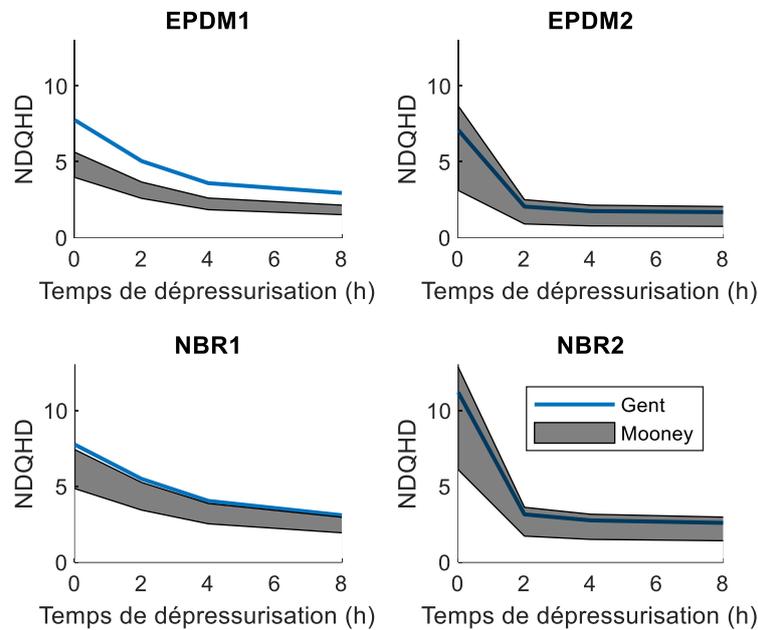


Figure 106. NDQHD en fonction du temps de dépressurisation pour les quatre matériaux et pour les pressions critères de Gent et de Mooney.

Pour toutes les situations de dépressurisation rencontrées, avec le critère de Gent et de Mooney, la valeur de NDQHD est supérieure à 1, prédisant donc des dégradations. La tendance du modèle est clairement un risque de dégradations supérieur en dépressurisation instantanée, quel que soit le matériau.

5.3.3 Analyse des propriétés mécaniques

Les paramètres des essais de traction sont consignés dans le Tableau 36.

Matériau	Eprouvette	Vitesse (mm/min)	Température (°C)
EPDM2	Standard	100	21-23
NBR2	Standard	100	21-23

Tableau 36. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.

La Figure 107 permet d'étudier l'influence du temps de dépressurisation, en présentant les courbes de traction obtenues en fonction du temps de dépressurisation pour l'EPDM2.

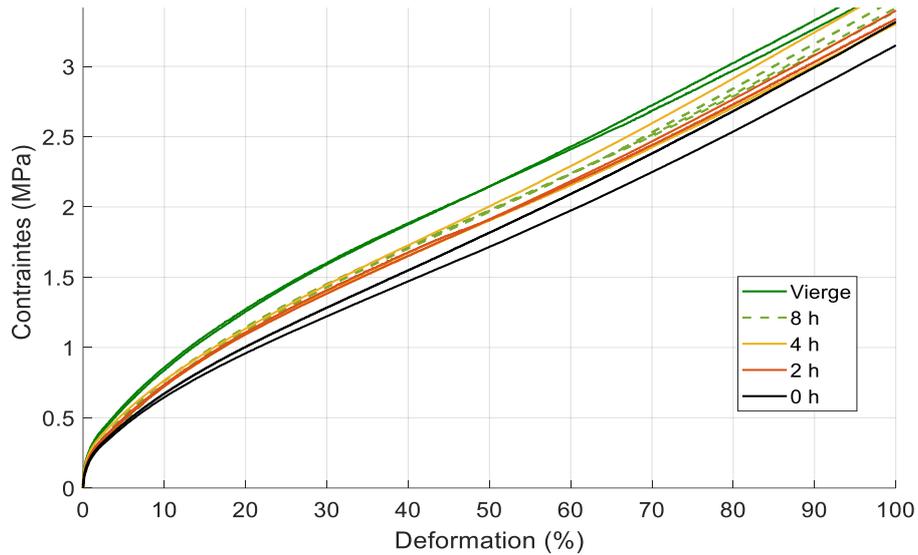


Figure 107. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2.

La reproductibilité est correcte, quel que soit le temps de dépressurisation. On constate que le comportement mécanique est dégradé pour toutes les éprouvettes dépressurisées. Les éprouvettes dépressurisées instantanément présentent le comportement le plus dégradé. Il y a peu d'écart entre les éprouvettes dépressurisées en 2 h et 4 h, bien que les 4 h semblent plus proches des éprouvettes vierges. Enfin, l'essai atypique de 8 h présente un comportement similaire aux éprouvettes de 4 h et 2 h, ce qui ne permet pas de conclure sur l'influence d'une gestion différente de la dépressurisation. Comme toutes les courbes sont dans un intervalle très faible, il n'est pas jugé pertinent d'estimer le paramètre μ .

La Figure 108 présente les courbes de traction obtenues en fonction du temps de dépressurisation pour le NBR2.

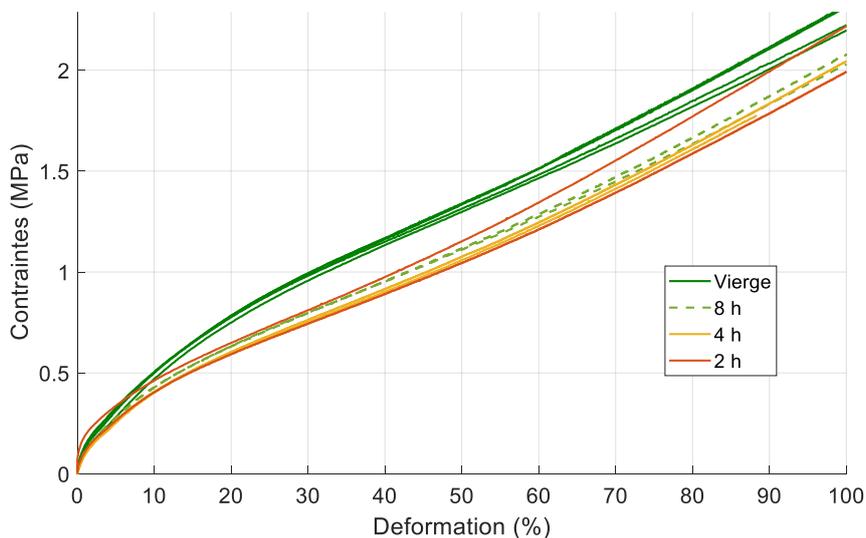


Figure 108. Courbes contraintes-déformations du NBR2.

La reproductibilité est bonne, exceptée pour l'éprouvette ayant subi une dépressurisation en 2 h. On constate que le comportement mécanique est dégradé pour toutes les éprouvettes dépressurisées. Une légère tendance semble se dessiner sur l'influence de la vitesse de dépressurisation sur les propriétés mécaniques : hormis une éprouvette dépressurisée en 2 h, plus le temps de dépressurisation est court, plus le comportement

mécanique est dégradé. L'absence de dépressurisation instantanée est préjudiciable pour appuyer cette tendance.

5.3.4 Analyse de l'augmentation de volume transitoire

La longueur et l'épaisseur des éprouvettes de traction sont mesurées moins de 15 minutes après le retrait des échantillons de l'enceinte. Pour les éprouvettes de tomographies, le diamètre est mesuré à la place de la longueur. La Figure 109 représente l'évolution de ces dimensions en fonction du temps de dépressurisation appliqué. Des courbes de tendance linéaires sont ajoutées pour donner des informations sur les tendances.

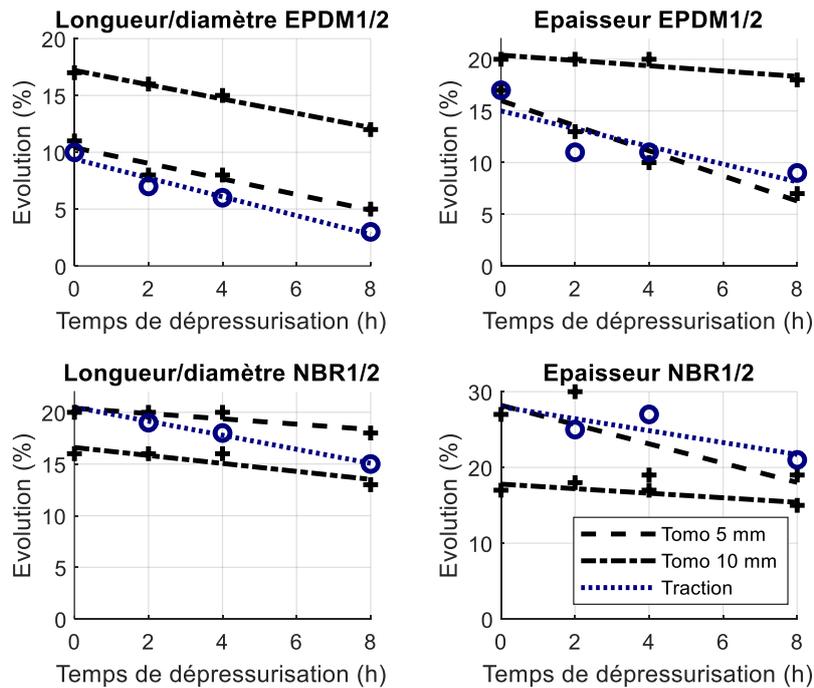


Figure 109. Evolution des dimensions des élastomères avant/après hydrogène, en fonction du temps de dépressurisation (dépressurisation en 4 paliers).

Tous les échantillons sont soumis à une augmentation de dimensions de l'ordre de grandeur 10-20 %. La tendance observée pour tous les échantillons est claire : les dimensions augmentent plus lorsque le temps de dépressurisation est court. L'interprétation de ce résultat est que la saturation en l'hydrogène provoque l'augmentation de volume : le temps de dépressurisation augmentant provoque la chute du taux de saturation, ce qui diminue l'évolution de dimensions relevée. La tendance observée sur l'épaisseur est inversée entre les NBR et les EPDM. L'EPDM1, 10 mm, gonfle plus que l'EPDM2 en 5 mm. C'est l'inverse pour le NBR. On rappelle que les nuances ne sont pas identiques, il n'est donc pas possible de conclure sur l'influence de l'épaisseur sur l'augmentation de volume relative. Maximum cinq jours après le retrait des éprouvettes, toutes les dimensions retrouvent leurs valeurs initiales, l'augmentation de volume est bien transitoire.

5.3.5 Conclusions sur l'influence du temps de décompression

L'objectif de l'essai était d'étudier l'influence du temps de dépressurisation sur les élastomères. D'un point de vue propriétés mécaniques, le temps de dépressurisation a un impact léger sur le comportement mécanique. Il n'y a pas de progressivité observée dans la dégradation du comportement : pour des temps de 2 h et 4 h, les courbes sont voisines. D'un point de vue dégradations, les temps de dépressurisation intermédiaires (2 et 4 h)

sont plus impactés qu'une dépressurisation de quelques secondes. La modélisation prédit que la dépressurisation instantanée est la plus dégradante, et que tous les échantillons doivent être dégradés. L'influence de l'épaisseur semble toujours mal prédite. Le Tableau 37 synthétise les influences du temps de décompression observées.

Paramètre	Propriétés mécas.	Dégradations		Volume
↑ t_{deso}	↑ légère de contraintes	Expérience ↑ puis ↓	Modèle ↓	↓

Tableau 37. Synthèse des influences expérimentales et de modélisation observées pour le temps de décompression.

5.4 Influence d'autres paramètres par la modélisation

Outre les paramètres étudiés au chapitre précédent, la modélisation est utilisée pour étudier l'influence d'autres paramètres sur les dégradations, étant :

- La différence de pression $\Delta P = P_{max} - P_{min}$,
- La pression/le temps d'un plateau $P_{plateau}/t_{plateau}$,
- La géométrie, représentée par l'épaisseur d ,
- Le matériau, représenté par la diffusion D et ses propriétés mécaniques P_y .

Ces paramètres sont étudiés en considérant deux situations de dépressurisation. Il s'agit de la dépressurisation instantanée, et la dépressurisation linéaire. La présence d'un plateau de pression ne correspondant ni à une dépressurisation instantanée, ni linéaire, la résolution QHD est donc utilisée. Les prérequis sur la modélisation sont décrits au Chapitre 2.

5.4.1 Influence des paramètres en dépressurisation « instantanée »

En dépressurisation instantanée, le modèle prédit que la dégradation dépend uniquement de la différence de pression $P_{max} - P_{min}$ et de la pression limite P_y . En effet, l'indicateur de dégradations NDIns s'exprime comme l'équation (34) p-50 :

$$NDIns = \frac{P_{max} - P_{min}}{P_y} \tag{34}$$

Cela implique que l'épaisseur et les propriétés de transport ne jouent pas sur le risque de dégradations. On peut noter également que la différence de pression $P_{max} - P_{min}$ prime sur la pression maximale P_{max} par rapport au risque de dégradation : une dépressurisation instantanée de 700 à 400 bar est théoriquement équivalente à une de 300 à 0 bar. L'influence des paramètres est présentée dans le Tableau 38.

Evolution du paramètre	Evolution des dégradations (modèle)
↑ D	-
↑ $P_{max} - P_{min}$	↑
↑ P_{max}	↑ (sauf si P_{min} ↑)
↑ d	-
↑ P_y	↓

Tableau 38. Influence des paramètres en dépressurisation « instantanée ».

La notion d'instantanéité doit être précisée pour pouvoir utiliser l'approche NDIns. Au chapitre 5.4.2, il est montré que pour la plupart des conditions expérimentales de cette thèse (c'est-à-dire épaisseur > 2 mm, $D \approx 2.10^{-10}$ m²/s), la dépressurisation peut être considérée instantanée pour des temps de dépressurisation inférieurs à 30 minutes.

5.4.2 Influence des paramètres en dépressurisation linéaire

La résolution linéaire est utilisée pour évaluer l'influence des paramètres en dépressurisation linéaire. Cette approche est largement issue de travaux de notre équipe donnant lieu à deux articles [93] [94]. Pour évaluer l'influence des paramètres, deux variables adimensionnelles M_y et T_{deso} sont définies équations (92) et (93).

$$M_y = \frac{(P_{max} - P_{min})}{P_y} \quad (92)$$

$$T_{deso} = \frac{4Dt_{deso}}{d^2} \quad (93)$$

Mathématiquement, on constate que T_{deso} est identifiable dans l'expression de P_{int} équation (36) présentée p-51. En combinant cette dernière et l'équation (27), $NDCav$ s'exprime mathématiquement comme l'expression (94) :

$$NDCav(M_y, T_{deso}) = M_y \left[\frac{1}{2T_{deso}} - \frac{16}{\pi^3 T_{deso}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left(-\frac{(-2n+1)^2 \pi^2 T_{deso}}{4}\right) \right] \quad (94)$$

Il est alors possible de proposer un format convivial et rapidement utilisable pour identifier un risque de dégradations en connaissant M_y et T_{deso} . Il s'agit de l'abaque $NDCav$ présenté sur la Figure 110. Différentes valeurs de $NDCav$ sont tracées en fonction des variables M_y et T_{deso} .

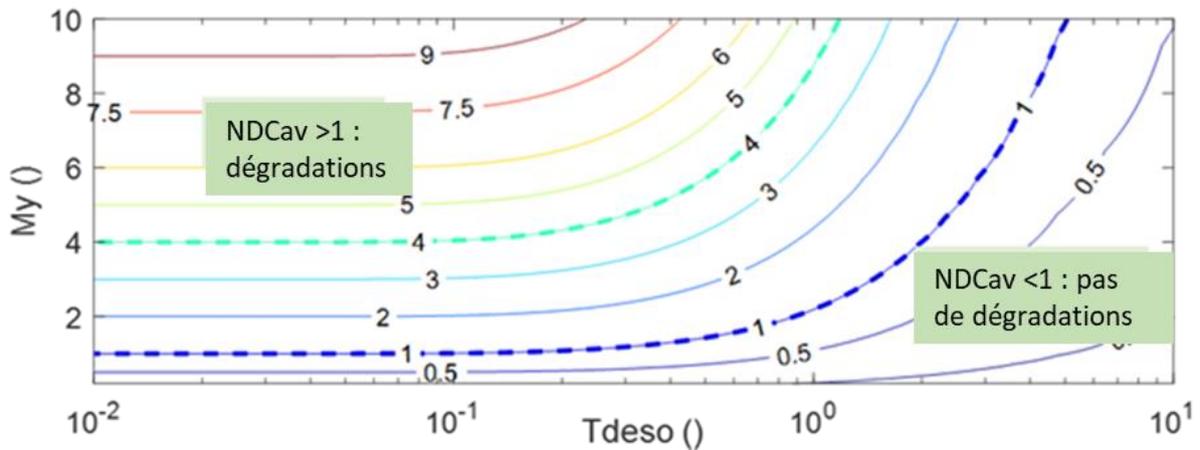


Figure 110. $NDCav$ en fonction des paramètres adimensionnels M_y et T_{deso} [93]

Les zones de dégradation sont identifiées sur l'abaque. Il est ainsi possible de qualifier l'influence de chaque paramètre.

Un exemple d'utilisation de l'abaque est proposé. La question du domaine de validité d'une dépressurisation « instantanée » a été posée au chapitre précédent. Elle est étudiée avec les hypothèses présentées Figure 111 et à l'aide de l'approche $NDCav$.

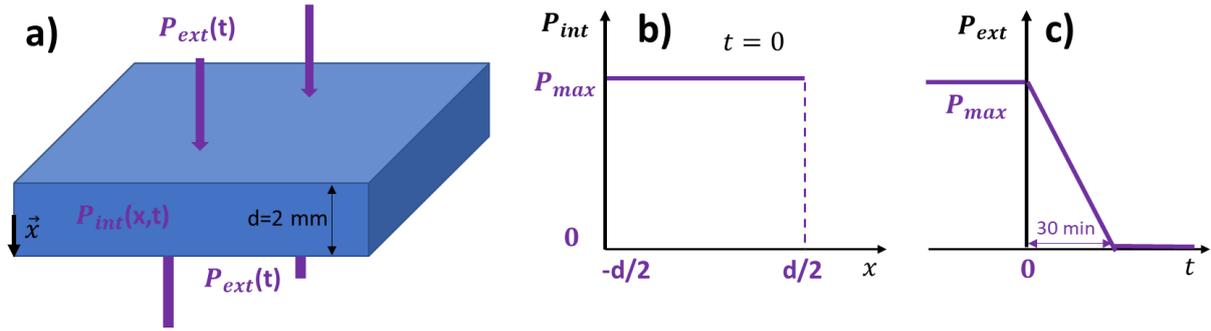


Figure 111. Hypothèses d'études de la validité d'utilisation de la dépressurisation instantanée, par l'approche d'une dépressurisation linéaire.

Nous considérons une valeur typique de diffusion correspondant aux élastomères ($D = 2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), un échantillon d'épaisseur 2 mm, et un temps de décompression d'une demi-heure. T_{deso} est alors égal à 0,36. Sur l'abaque Figure 110, on constate que le risque de dégradations ne dépend pratiquement plus de T_{deso} mais uniquement de M_y . Pour les situations rencontrées au cours de cette thèse (épaisseur $> 2 \text{ mm}$, $D \approx 2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), nous considérerons donc que la dépressurisation est instantanée pour des temps de dépressurisation inférieurs à 30 minutes. Le cas d'un échantillon d'épaisseur 10 mm est également intéressant. On considère toujours la diffusion $D \approx 2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Lorsque le temps de dépressurisation $t_{\text{deso}} = 45000 \text{ s}$, soit plus de 10 h, $T_{\text{deso}} = 0,36$. Cela montre que le temps de dépressurisation n'a pratiquement pas d'impact sur le risque théorique de dégradations en dessous de 10 h pour des échantillons de 10 mm d'épaisseur.

Pour avoir une expression analytique simplifiée de NDCav , une approximation mathématique a été proposée par notre équipe [94]. En effet, pour quantifier l'influence des paramètres, l'équation (94) est complexe du fait de la présence d'une suite. C'est pourquoi, une approximation de NDCav , basée sur trois domaines où l'expression de NDCav est simplifiée, a été proposée et présentée dans un article de notre équipe [94]. Cette expression simplifiée de NDCav est appelée NDCav'' . Les portions du domaine sont définies par $]-\infty, 0,1]$; $]0,1, 1]$; $]1, +\infty[$. Mathématiquement, quand T_{deso} tend vers l'infini, la suite de l'équation (94) tend vers 0, donc on a l'équation (95) :

$$\text{NDCav}|_{T_{\text{deso}} \geq 1} = M_y / 2T_{\text{deso}} \quad (95)$$

De la même façon, quand T_{deso} tend vers 0, cette suite tend vers 1 donc on a l'équation (96) :

$$\text{NDCav}|_{T_{\text{deso}} \leq 0,1} = M_y \quad (96)$$

Il manque donc NDCav pour la plage T_{deso} comprise entre 0,1 et 1. Nous choisissons l'hypothèse d'une droite linéaire définie par l'expression (97) :

$$M_y = a(\text{NDCav})T_{\text{deso}} + b(\text{NDCav}) \quad (97)$$

Avec b ordonnée à l'origine et a coefficient directeur. Il faut trouver b et a , or on dispose de 2 points de cette droite, ces extrémités en $T_{\text{deso}} = 1$ et $T_{\text{deso}} = 0,1$. Quand $T_{\text{deso}} = 1$, alors $M_y = 2\text{NDCav}$. Et quand $T_{\text{deso}} = 0,1$, alors $M_y = \text{NDCav}$. Donc il faut résoudre le système (98) :

$$\begin{cases} 2\text{NDCav} = a+b \\ \text{NDCav} = 0,1a+b \end{cases} \quad (98)$$

Tous calculs faits, on trouve finalement l'équation (99) :

$$\text{NDCav}|_{0,1 \leq T_{\text{deso}} \leq 1} = 0,9M_y / (T_{\text{deso}} + 0,8) \quad (99)$$

Donc NDCav'' , s'exprime par l'équation (100) :

$$\text{NDCav}'' = \begin{cases} M_y & \forall \quad 0 < T_{\text{deso}} < 0,1 \\ 0,9M_y / (T_{\text{deso}} + 0,8) & \forall \quad 0,1 \leq T_{\text{deso}} < 1 \\ M_y / 2T_{\text{deso}} & \forall \quad 1 \leq T_{\text{deso}} \end{cases} \quad (100)$$

La différence entre NDCav et NDCav'' est présentée sur la Figure 112 en deux graphiques. Tout d'abord les abaques NDCav et NDCav'' sont superposés (a). L'erreur entre NDCav et NDCav'' est ensuite évaluée en fonction de T_{deso} (b) et n'excède pas 10 %, un taux jugé raisonnable.

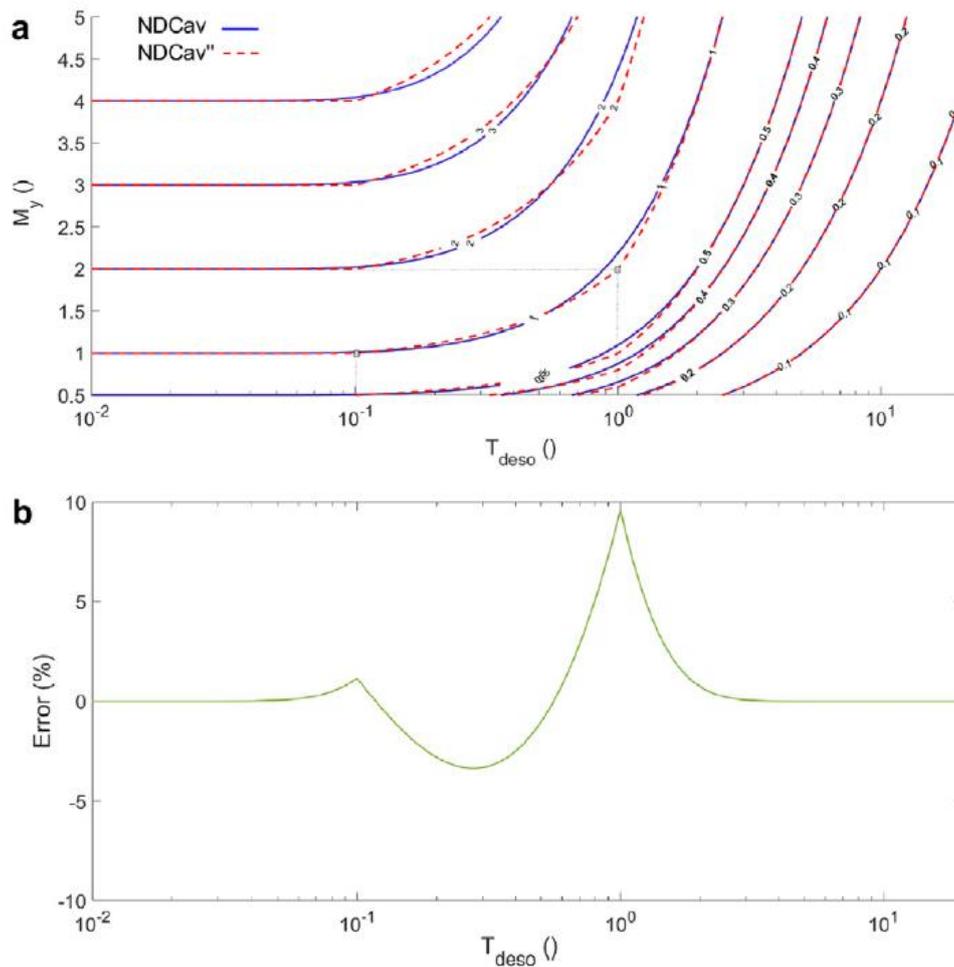


Figure 112. Comparaisons de NDCav et NDCav'' .

Cette approximation est commode pour estimer l'influence des paramètres. D'autres approximations sont testées, par exemple une division en deux du domaine T_{deso} . Aucune n'a donné un compromis simplicité/qualité de l'identification aussi satisfaisant que celle présentée ici.

L'influence du matériau peut être en particulier simplement étudiée à partir de l'approximation NDCav'' (système (100)). Il est possible d'établir l'expression d'un temps au-delà duquel ne surviennent plus de dégradations, c'est-à-dire NDCav devient inférieur

à 1. Il est appelé $t_{\text{deso-min}}$, c'est-à-dire temps de désorption minimal avant dégradations. Il s'agit de l'équation (101).

$$t_{\text{deso-min}} = \begin{cases} \frac{l^2}{D} \left(\frac{0,9\Delta P - 0,8P_y}{P_y} \right) & \forall 1 < \frac{\Delta P}{P_y} < 2 \\ \frac{\Delta P}{2P_y} \frac{l^2}{D} & \forall 2 \leq \frac{\Delta P}{P_y} \end{cases} \quad (101)$$

On constate que pour un $\Delta P/P_y > 2$, on peut identifier un critère dépendant uniquement du matériau, c'est-à-dire D et P_y . Ce critère noté β est un indicateur du temps de désorption minimum requis pour éviter les dégradations à un matériau, indépendant de l'épaisseur. Il faut donc le maximiser. β est défini par l'équation (102).

$$\beta = \frac{l^2}{t_{\text{deso-min}}} \quad (102)$$

Ce qui donne l'équation (103) à partir des équations (101) et (102).

$$\beta = \begin{cases} \left(\frac{P_y \Delta P}{0,9\Delta P - 0,8P_y} \right) D & \forall 1 < \frac{\Delta P}{P_y} \leq 2 \\ 2P_y D & \forall 2 \leq \frac{\Delta P}{P_y} \end{cases} \quad (103)$$

Il peut être utilisé pour proposer un classement de la résilience des matériaux en dépressurisation, pour une certaine différence de pression. β est tracé sur la Figure 113 pour une différence de pression de 30 MPa, en fonction de la diffusion et de P_y .

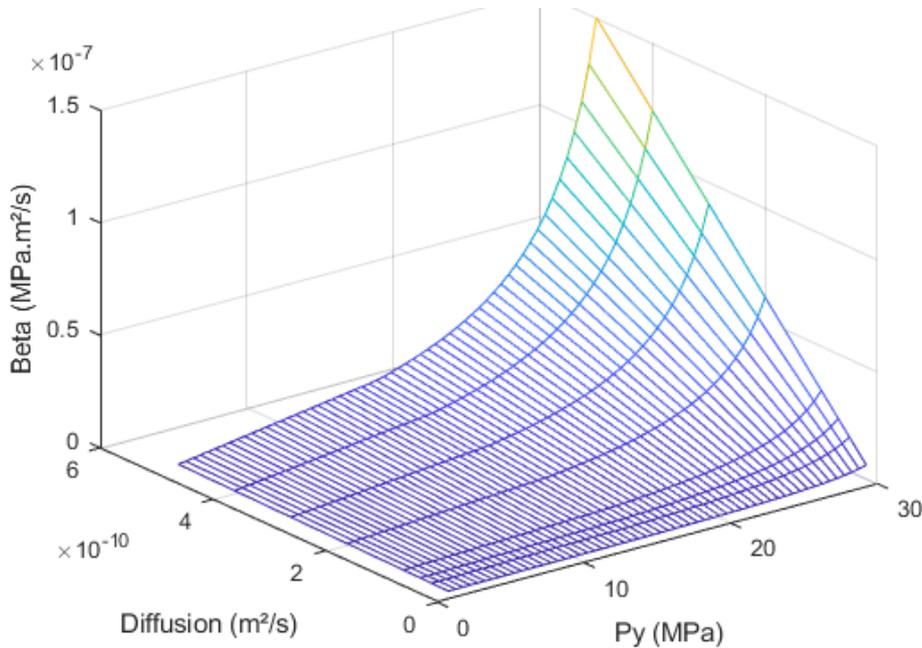


Figure 113. β en fonction de P_y , D , pour $P_{\text{sat}} - P_{\text{min}} = 30 \text{ MPa}$.

On cherche donc à maximiser la diffusion et les paramètres mécaniques du matériau pour maximiser β . Ce résultat interpelle car cela revient à vouloir un matériau à la fois étanche, sa fonction principale, et pourvue d'une haute diffusion, qui favorise la perméabilité (on rappelle que $Pe = D.S$).

Outre le matériau, l'influence des autres paramètres peut être simplement étudiée en utilisant l'expression de $NDCav$, équation (100) : pour diminuer le risque de dégradations, il faut diminuer $NDCav$. A cet effet, on constate qu'il faut augmenter T_{deso} et diminuer M_y pour limiter le risque de dégradation. Cette conclusion est également visible sur l'abaque Figure 110. En considérant les équations M_y et T_{deso} (92), (93), cela signifie par exemple qu'il faut diminuer la valeur de $(P_{sat}-P_{min})$ et augmenter P_y . Autrement dit, limiter le chargement en pression, et augmenter la résistance du matériau, ce qui est physiquement réaliste. Le terme T_{deso} montre que la diffusion D , le temps de décompression t_{deso} et l'épaisseur du matériau d ont un impact sur le risque de dégradations. Une diffusion et un temps de décompression élevés limitent le risque. Une forte épaisseur l'augmente, car les molécules d'hydrogène mettent plus de temps à s'échapper en dépressurisation. L'influence des paramètres est résumée dans le Tableau 39. Comme pour le cas de la dépressurisation instantanée, la différence de pression $P_{sat}-P_{min}$ prime sur la pression de saturation P_{sat} .

Evolution du paramètre	Evolution du risque de dégradations (modèle)
$\uparrow D$	\downarrow
$\uparrow P_{max}-P_{min}$	\uparrow
$\uparrow P_{max}$	\uparrow (sauf si $P_{min} \uparrow$)
$\uparrow d$	\uparrow
$\uparrow t_{deso}$	\downarrow
$\uparrow P_y$	\downarrow

Tableau 39. Influence des paramètres en dépressurisation linéaire.

5.4.3 Influence de plateaux de pression

La résolution QHD permet de travailler avec une dépressurisation non linéaire, elle est donc adaptée à être utilisée pour étudier la présence d'un plateau de pression. Dans une situation avec un plateau, deux paramètres peuvent être modifiés : le temps de plateau $t_{plateau}$, et la pression du plateau $P_{plateau}$, comme illustré sur la Figure 114.

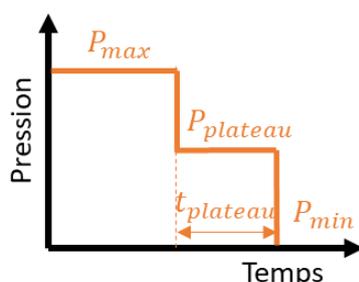


Figure 114. Rappel de la définition de $t_{plateau}$ et $P_{plateau}$.

Nous considérons un échantillon d'élastomère d'épaisseur $d = 0,04$ m, aux propriétés matériaux définies équation (104) :

$$\begin{cases} D = 2E-10 \text{ m}^2/\text{s} \\ P_y = 20 \text{ MPa} \end{cases} \quad (104)$$

Et avec les conditions initiales et aux limites suivantes équation (105) :

$$\begin{cases} P_{int}(x,0) = 700 \text{ bar} \\ P_{int}(-d/2,t) = P_{int}(d/2,t) = P_{plateau} & \forall t < t_{plateau} \\ P_{int}(-d/2,t) = P_{int}(d/2,t) = 0 \text{ bar} & \forall t > t_{plateau} \end{cases} \quad (105)$$

NDQHD est calculé pour différentes pressions de plateau P_{plateau} (50, 150, 250, 350, 450, 550 et 650 bar) en fonction de différents temps t_{plateau} , compris entre 0 et 12 h. NDQHD est tracé sur la Figure 115. Une comparaison avec le cas de la dépressurisation linéaire d'une durée de t_{plateau} , est également proposée.

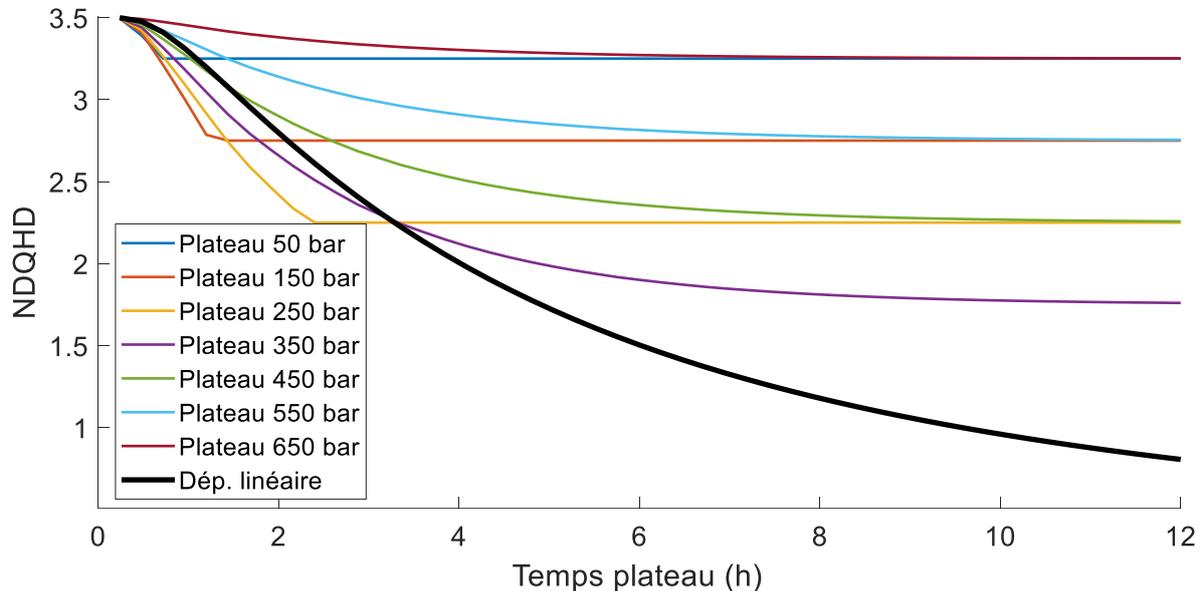


Figure 115. NDQHD en fonction du temps de plateau, pour différentes pressions de plateaux et une dépressurisation linéaire.

Aux temps courts (<2 h), on constate que la dépressurisation linéaire est plus endommageante que la plupart des plateaux de pression (car NDQHD est supérieur). Les plateaux les moins endommageants sont ceux à la plus basse pression. Aux temps longs (> 6 h), on constate que chaque plateau de pression tend vers une limite finie de valeur de NDQHD. Il est par exemple impossible avec un plateau de 150 bar d'avoir une valeur de NDQHD inférieure à 2,75. On identifie également qu'une dépressurisation linéaire est favorable par rapport à l'application d'un plateau. Le plateau de pression le plus favorable est celui dont la pression est 350 bar, c'est-à-dire la moitié de la pression de saturation initiale. Les plateaux également situés par rapport à cette pression, comme 450 et 250 bar ou 550 et 150 bar présentent la même limite de NDQHD. Néanmoins elle est atteinte beaucoup plus rapidement pour les plateaux inférieurs à 350 bar. Pour conclure sur l'influence d'un plateau de pression, deux points sont à mentionner :

- Aux temps courts, un plateau de pression est favorable par rapport à une dépressurisation linéaire, quelle que soit la pression de saturation,
- Aux temps longs, la pression de plateau la plus favorable représente la moitié de la pression initiale. Une pression limite est atteinte quelle que soit la pression, les plateaux de basse pression l'atteignant plus rapidement.

La simulation étant réalisée pour une situation d'échantillon particulière, une optimisation peut être réalisée au cas par cas pour d'autres pressions de saturation, épaisseur etc. Le nombre de plateaux de pression peut également être augmenté, donnant des situations plus complexes à résoudre par le modèle QHD.

5.4.4 Autres influences

Deux paramètres clés dans le risque de dégradations de polymères sous haute-pression hydrogène sont la température et le cyclage. La souplesse de la résolution QHD peut permettre de les prendre en compte. La température a été étudié par notre équipe pour un thermoplastique, par l'approche NDCav [95]. L'idée est d'évaluer NDCav à plusieurs températures en faisant évoluer les propriétés matériaux Py et D, à partir de données expérimentales ou bibliographiques. Il en résulte une forte dépendance des probabilités de dégradations à la température. Concernant le cyclage, la modélisation présentée dans cette section est basée sur des lois indépendantes de ces phénomènes et ne permet donc de prédire son influence. Par contre, si une corrélation est connue entre les propriétés matériaux Py et D et un paramètre tel le nombre de cycles, alors elle peut être prise en compte en ajoutant un ou des paramètres au modèle QHD. Il s'agit d'une perspective de la thèse.

5.4.5 Bilan sur l'influence des paramètres sur les dégradations

L'influence des paramètres, lorsque que les élastomères sont saturés en hydrogène est résumée dans le Tableau 40. L'étude de la saturation* est un cas particulier où les matériaux ne sont pas saturés.

Paramètre	Evolution paramètre	Dépress.	Calculs $P_{\text{pore-max}}$	Evolution du risque de dégradations (modèle)
Pression maximale	$\uparrow P_{\text{max}}$	Instantanée	NDIns	\uparrow
Saturation*	$\uparrow t_{\text{sat}}$	Instantanée	NDQHD	\uparrow
Temps de dépress.	$\uparrow t_{\text{deso}}$	Variable	NDCav/ NDQHD	- \downarrow - Aucune si grande épaisseur
Différence de pression	$\uparrow P_{\text{max}} - P_{\text{min}}$	Instantanée	NDIns	\uparrow
Plateau	$\uparrow P_{\text{plateau}}$, $\uparrow t_{\text{plateau}}$	Variable	NDQHD	Dépend du temps de dépressurisation
Géométrie	$\uparrow d$	Instantanée	NDIns	Aucune
		Linéaire	NDCav	\uparrow
Matériau	$\uparrow D$	Instantanée	NDIns	Aucune
		Linéaire	NDCav	\downarrow
	$\uparrow P_y$	Instantanée	NDIns	\downarrow
		Linéaire	NDCav	\downarrow

Tableau 40. Résumé de l'influence des paramètres sur les dégradations des polymères.

On constate les leviers d'action pour limiter les dégradations. Une approche au cas par cas, en utilisant une résolution du modèle, reste pertinente car l'influence de certains leviers peut être négligeable (cas par exemple d'un échantillon « épais » pour lequel le risque avec un temps de dépressurisation de 1 h ou 10 h est pratiquement le même).

5.5 Evaluation de la modélisation

Les trois campagnes d'essais pression maximale, temps de saturation et temps de dépressurisation permettent d'évaluer la qualité des prédictions du modèle de dégradation.

5.5.1 Comparaisons expérience/modélisation

Concernant la pression maximale, on a montré qu'on peut définir des pressions seuils au-delà desquelles surviennent les dégradations. Ces pressions seuils dépendent du critère utilisé, ici Gent et Mooney. La résolution instantanée suffit pour la déterminer (voir section 5.1.2). La Figure 116 est la comparaison des pressions seuils calculées et des

valeurs de pression pour lesquelles des dégradations expérimentales ont été mises en évidence.

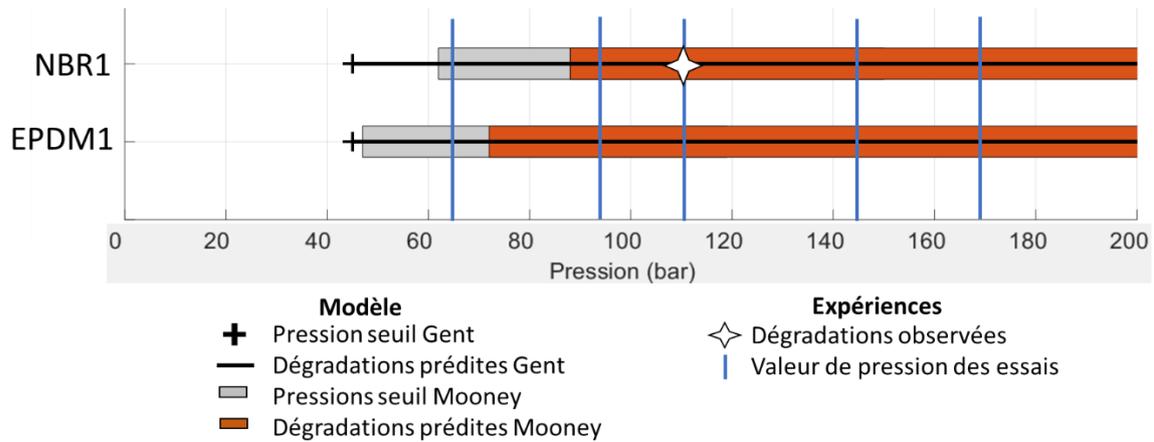


Figure 116. Comparaison des pressions seuil de dégradations de Mooney et de Gent, et des dégradations observées lors de la campagne d'essai sur la pression maximale.

La comparaison avec les valeurs de pression de la campagne d'essai montre que dans toutes les situations au-delà de 9 MPa, la propagation des dégradations est prédite par les critères de Gent et de Mooney. La probabilité de dégradations augmente avec la pression, car la valeur de NDIns y est proportionnelle. Le seul niveau de pression pour laquelle le critère de Mooney est incertain est 65 bar. Les résultats expérimentaux donnent une seule fissure dans le NBR1 à 110 bar, alors que les dégradations sont prévues dans les autres situations. Le seuil est donc imprécis, la notion de pression seuil est inadaptée ou alors des dégradations ont lieu à une échelle inférieure à la résolution d'étude.

Une valeur seuil, au-delà desquels surviennent les dégradations, peut également être déterminée pour les essais sur le temps de saturation par la résolution QHD (voir section 5.2.2). La Figure 117 est la comparaison des temps de saturation seuils calculés et des valeurs de pression pour lesquelles des dégradations expérimentales sont mises en évidence.

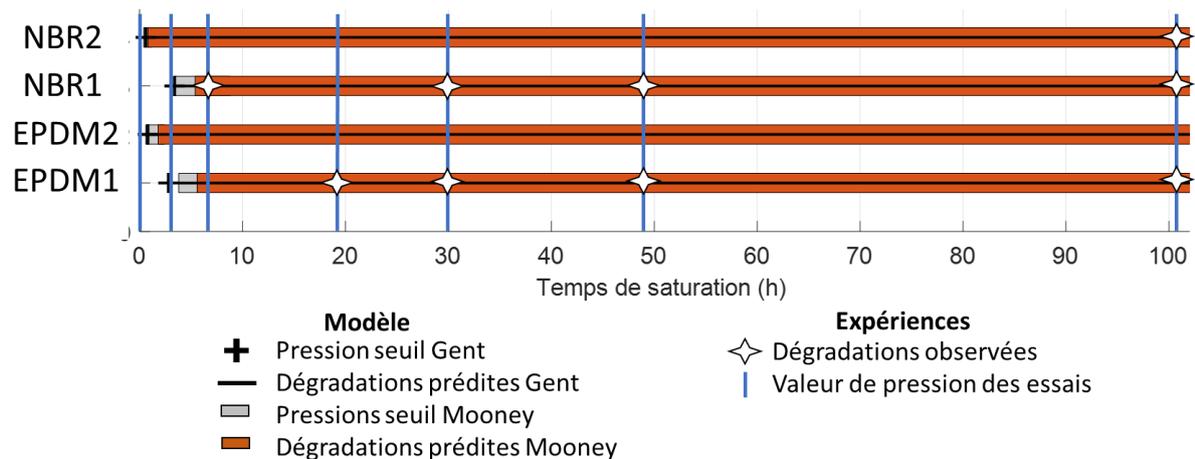


Figure 117. Comparaison des temps de saturation seuil de dégradations de Mooney et de Gent, avec les dégradations observées lors de la campagne d'essai sur le temps de saturation.

Au-delà de 5 h de saturation, quel que soit le critère, le modèle prédit des dégradations (voir section 5.3.2). La probabilité de dégradations augmente avec le temps de saturation.

En effet, NDQHD augmente jusqu'à une valeur plafond quand la saturation est complète. Toutes les fissures expérimentalement observées surviennent au-delà des 5 h seuil. La première fissure survient dans le NBR1 à 6 h de saturation. La présence de fissures augmente jusqu'à devenir récurrente à partir de 102 h de saturation, sauf dans l'EPDM2 qui ne présente jamais de fissures. Le niveau de pression de 350 bar est manifestement insuffisant pour le dégrader. Les dégradations apparaissant de manière non systématiques, et beaucoup plus tard que le seuil, confirment que les temps de saturation seuils déterminés sont imprécis ou inadaptés à une étude en tomographie à 40 μm de résolution.

Enfin, la modélisation montre pour le temps de dépressurisation que l'intégralité des échantillons traitée expérimentalement doit être soumise à des dégradations. Comme tous les échantillons (excepté l'EPDM2) présentent des dégradations, l'occurrence de dégradation est donc prédite correctement par la modélisation. Par contre, en théorie, la dépressurisation instantanée est plus critique que les dépressurisations en 2 ou 4 h (car la valeur NDQHD est supérieure). L'expérience montre le contraire.

Outre des prédictions très larges, dues à des critères présentant des résultats différents, la qualité des prédictions du modèle apparaît limitée.

5.5.2 Origine des erreurs de prédiction

Les erreurs de prédiction du modèle peuvent provenir de l'expérience, des critères P_y ou du calcul de $P_{\text{pore-max}}$. Expérimentalement, la principale source d'incertitude est la résolution d'étude en tomographie. En effet, à 10 ou 40 μm , des dégradations de taille inférieure peuvent être exclues de l'analyse. De plus, deux moyens expérimentaux sont utilisés pour découper les échantillons (scie cloche et découpe jet d'eau), ce qui pourrait avoir eu une influence sur le comportement observé des élastomères.

Concernant les critères P_y , plusieurs commentaires sont à faire :

- Ils semblent a minima conservatifs. En effet, aucune dégradation n'est apparue en dessous des seuils préconisés,
- Les dégradations observées sont des fissures alors que les critères prédisent la propagation de porosités sphériques préexistantes. L'initialisation des dégradations n'est pas mise en évidence dans ce travail de thèse : si elles sont issues d'un décollement de matrice autour des charges par exemple, la physique du critère est mise à mal,
- Le critère fait l'hypothèse d'une porosité de taille infinitésimale. Disposer d'un critère dépendant d'une taille initiale permettrait de le tester plus rigoureusement,
- Les dégradations surviennent en général à des valeurs de NDQHD très supérieures à 1. Elles sont non systématiques pour des valeurs de NDQHD légèrement supérieures à 1. Le critère P_y étant binaire ne peut prendre en compte ces hétérogénéités de résultats. L'idéal serait de proposer un seuil au-dessus duquel il y a 100 % de chance de dégradation, et un en-dessous duquel 0 %. Sans changer le critère, il est possible de jouer sur la valeur de NDQHD en expliquant par exemple qu'en-dessous de NDQHD = 1, il n'y aurait pas de risque de dégradations, et qu'au-dessus de NDQHD = 3, il y aurait un haut risque.
- En saturation, l'épaisseur n'impacte théoriquement pas le risque de dégradation. Or, on constate que les échantillons de 5 mm ont une occurrence de dégradation plus faible que ceux de 10 mm. P_y peut donc être dans les faits dépendant de l'épaisseur,

- Pour le temps de dépressurisation, il est étonnant d'avoir moins de dégradations en 0 h qu'en 2 h ou 4 h, mais la viscosité des polymères n'est pas prise en compte dans les calculs de Py,
- Le dernier grief au sujet de ces critères concerne l'EPDM2 et le NBR2. Bien que présentant des propriétés mécaniques voisines, et donc de Py similaires, ils n'observent pas le même comportement à l'hydrogène. Cela confirme l'idée que les expressions de Py par Gent et Mooney sont trop limitées pour décrire le phénomène.

Concernant le calcul de Ppore-max, il donne la tendance de l'influence de la pression, du temps de saturation et du temps de dépressurisation sur les dégradations. Les tendances proposées par le modèle sont respectées pour la pression maximale et le temps de saturation. Pour le temps de dépressurisation, quel que soit Py, il y a théoriquement plus de dégradations en dépressurisation instantanée qu'en dépressurisation en 2 ou 4 h. L'expérience ne corrobore pas cet aspect théorique. La tendance sur l'épaisseur est respectée.

Pour améliorer la modélisation, il faut tout d'abord multiplier les essais. L'architecture du modèle Ppore-max/Py n'est pas remise en cause, mais le critère Py doit être ajusté. Il faut mieux comprendre l'initialisation des dégradations pour trouver un critère adapté, notamment sur la géométrie initiale. On peut imaginer développer l'approche par la mécanique de la rupture esquissée partie 2.3.3 dans un premier temps. Il est également envisageable d'utiliser des modèles prenant en compte la viscosité des élastomères. Peu d'études semble exister sur de tels critères aujourd'hui. Une approche empirique, pour établir le critère à partir des résultats expérimentaux est pertinente mais complexe vu le nombre de paramètres en jeu. Si les modifications de propriétés mécaniques sont confirmées, établir un critère de prédiction pour celles-ci est intéressant. Il serait également pertinent de vérifier si les calculs de concentration d'hydrogène permettant d'obtenir Ppore-max, correspondent à la physique réelle de la diffusion de l'hydrogène. Il faudrait alors être capable de mesurer la désorption ou l'absorption d'un échantillon en pression hydrogène.

5.6 Discussions

L'origine des fissures observées est questionnée. Il ressort en général de la campagne d'essai que l'apparition de dégradations est un phénomène non systématique, que seul un nombre important d'éprouvettes peut atténuer. Le phénomène peut être gouverné par la microstructure initiale du matériau, où par nature des hétérogénéités, comme des charges ou des porosités initiales issues de la fabrication, peuvent modifier la probabilité d'occurrence de fissures. La nature des dégradations observée est constituée uniquement de fissures à l'échelle d'observation, nous ne sommes donc pas en mesure d'expliquer l'initialisation des dégradations. Des études à des résolutions plus faibles par d'autres techniques pourraient être conduites pour étudier les porosités plus en détail.

La corrélation entre les dégradations, les propriétés de traction, l'augmentation de volume est discutée. Les essais sur le temps de saturation semblent indiquer une corrélation entre les dégradations et les modifications de propriétés de traction. Lors des essais sur la pression maximale, les propriétés mécaniques sont très affectées, alors qu'une unique dégradation est relevée. La résolution d'étude, supérieure à 10 μm , peut être en cause. Lors des essais sur la dépressurisation, les dégradations sont plus importantes pour les temps de dépressurisation de 2 h et 4 h, alors que les pertes de propriétés mécaniques sont

plus importantes lors d'une dépressurisation instantanée. Il faut mentionner le cas de l'essai atypique de 102 h issu de la campagne sur le temps de saturation. En effet, avec une dépressurisation en 4 h au lieu de quelques secondes, le comportement attendu est celui d'une dépressurisation non instantanée, qui aurait donc tendance à réduire la chute des propriétés mécaniques ou les dégradations. Par rapport aux essais de traction, on observe bien une dégradation moindre des deux élastomères par rapport à 30 h de saturation. Par contre, les dégradations sont beaucoup plus prononcées en 102 h que les autres temps de saturation, ce qui laisse penser que cette dépressurisation lente n'a pas permis de réduire le nombre ou la longueur de fissures. Un découplage du rôle de la dépressurisation sur les propriétés mécaniques par rapport aux dégradations (à l'échelle d'étude) est donc mis en évidence. Un dernier point concerne l'augmentation de dimensions : elle diminue presque linéairement en fonction du temps de dépressurisation, alors qu'aucune progressivité n'est observée pour les propriétés de traction. En général, les trois phénomènes apparaissent ici décorrélés.

L'origine de la chute des propriétés de traction peut être comparée avec l'effet Mullins : il s'agit de la perte de rigidité des élastomères lors d'un essai de traction en fonction du nombre de cycles appliqués (voir Figure 118). L'application de la décompression d'hydrogène serait alors similaire à un premier cycle de traction, qui est suivi par un deuxième cycle lors de l'étirement de l'éprouvette dans la machine de traction.

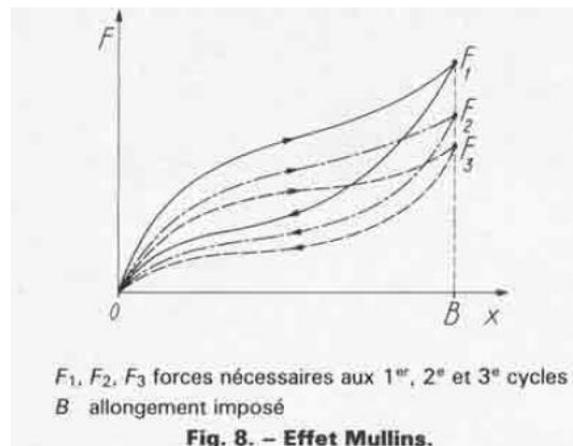


Figure 118. Illustration de l'effet Mullins [30].

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer la chute des propriétés de traction. Une hypothèse est qu'il s'agisse d'un phénomène chimique, dans la mesure où les pertes de propriétés sont décorrélées des dégradations. Ou bien la résolution d'étude est trop grande pour voir des dégradations qui seraient à l'origine de cette chute de propriétés de traction. Une comparaison avec un autre gaz comme l'hélium est suggérée pour mieux comprendre la modification de propriétés mécaniques. Une étude avec des moyens de mise en évidence à plus basses résolutions est aussi envisageable.

Les essais effectués permettent de mettre en lumière les faiblesses du protocole expérimental utilisé dans cette thèse. La grande dispersion des résultats expérimentaux doit conduire à utiliser plus d'échantillons par essai. Il est donc conseillé d'utiliser un seul matériau, ce qui permet de multiplier le nombre d'éprouvettes par essai, pour assurer la reproductibilité. Ensuite, il est recommandé de monter à la plus haute-pression possible pour garantir une dégradation maximale et donc des tendances plus nettes. Enfin, il ne faut surcharger l'enceinte en échantillons pour gérer l'augmentation de volume

convenablement. La disposition des éprouvettes dans l'enceinte, sans porte-échantillon, est également questionnée sur son influence sur les résultats observés. Il n'y a néanmoins pas de raison que cela ait influencé sur la propension des dégradations, dans la mesure où pour la plupart des montées en pression, le lot d'échantillons inséré était identique.

Chapitre 6. Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions

Cette thèse s'inscrit dans la perspective de donner des préconisations lors de l'usage et la conception de systèmes hydrogène à haute-pression. Il est rapporté qu'une décompression rapide dans les systèmes d'hydrogène haute-pression peut dégrader les élastomères, par des porosités ou des fissures. Les élastomères sont sensibles à la diffusion de l'hydrogène, qui est une molécule de faibles dimensions. Lorsqu'on applique une haute-pression sur des élastomères, ils seaturent. Le retrait rapide de l'hydrogène provoque un déséquilibre de concentration en hydrogène, qui se traduit par l'apparition de dégradations dans le matériau. Les dégradations dépendent du cycle de pression appliqué. Dans cette thèse, nous avons cherché à étudier l'impact des paramètres de pression sur les dégradations, les propriétés de traction et le volume de deux élastomères, l'EPDM et le NBR, ayant subi une décompression rapide d'hydrogène. Des approches de modélisation et expérimentale sont proposées.

Un travail préparatoire conséquent est conduit pour pouvoir répondre à cette problématique. Un modèle de prédiction des dégradations, en fonction des paramètres de pression, est établi (Chapitre 2). Il consiste à comparer la pression d'hydrogène dans une porosité potentielle du matériau, avec une pression critère au-delà de laquelle peut survenir des dégradations. La pression de la porosité est calculée à partir des lois de diffusion. Trois modalités de résolutions sont alors proposées en fonction de conditions aux limites différentes. De même, trois critères, établis à partir de modèles de comportement typiques des élastomères, sont discutés. Le modèle peut être utilisé pour d'autres types de matériaux comme les thermoplastiques, si un critère approprié existe. Le modèle est alimenté par des propriétés obtenues lors d'une caractérisation expérimentale (Chapitre 3). Les propriétés mécaniques, issues d'un essai de traction uniaxiale, sont les paramètres des lois de néo-Hooke et de Mooney, ainsi que les propriétés à rupture. Les propriétés de transport (diffusion, perméabilité et solubilité), sont également déterminées, ce qui comble une lacune de la littérature. Pour permettre la réalisation expérimentale de dépressurisations rapides, un cahier des charges est établi pour commander un système expérimental -une enceinte- permettant le confinement d'éprouvettes jusqu'à 700 bar à plusieurs températures (Chapitre 4). Au vu de la pression appliquée, il s'agit d'un système de haute-technologie, pour lequel des problématiques de sécurité, d'acquisition de signaux, de fuites sont résolues lors de l'installation et de la mise au point. Lors d'un essai préliminaire de décompression rapide depuis 500 bar, il est mis en évidence trois phénomènes. Il s'agit de l'apparition de fissures pouvant atteindre le diamètre des échantillons, une modification des propriétés de traction ainsi qu'un gonflement de plusieurs dizaines de pourcents pendant quelques heures. Des protocoles d'étude adaptés à ces trois phénomènes sont alors présentés. Finalement, des campagnes expérimentales de mise sous haute-pression d'hydrogène d'élastomères sont conduites, permettant de disposer d'un panel d'échantillons ayant subi des pressions, des temps de saturation et des temps de dépressurisation différents.

Le modèle et les campagnes expérimentales permettent alors d'étudier l'influence de ces paramètres de pression sur les dégradations, les propriétés mécaniques et le gonflement transitoire (Chapitre 5). Il apparaît que la pression maximale joue sur les dégradations. En dessous de 170 bar, les éprouvettes ne sont pas dégradées. A 350 bar, elles sont systématiquement dégradées. Le modèle prédit une pression seuil au-delà de laquelle des dégradations peuvent apparaître, une augmentation de pression conduisant à une hausse des risques de dégradations. Concernant les propriétés de traction, on constate que la

chute des courbes de traction est corrélée au niveau de pression. Elle est quantifiée en déterminant le paramètre de néo-Hooke μ , diminuant avec le niveau de pression. Il peut donc être utilisé comme un indicateur de modification des propriétés de traction.

Le temps de saturation influence également les dégradations et les propriétés mécaniques. Une augmentation du temps de saturation provoque une augmentation du nombre et de longueur cumulée de fissures. La même tendance est prévue par le modèle. Il y a peu d'écart de courbes de traction relevés entre 6 h et 48 h de saturation, il n'est donc pas possible de conclure sur une corrélation entre le temps de saturation et une baisse de propriétés mécaniques.

Le temps de dépressurisation a une influence contrastée sur les dégradations. Les éprouvettes testées en dépressurisation instantanée ne sont pas les plus dégradées. Or, la modélisation prédit que la dépressurisation instantanée est systématiquement le chargement le plus dégradant. Il s'agit donc d'un résultat inattendu, à confirmer et à comprendre, puisque cela implique qu'une décompression lente pourrait être plus endommageante qu'une décompression instantanée. Les propriétés de traction sont affectées par le temps de dépressurisation, mais pas suffisamment pour assurer qu'il existe une corrélation entre le temps de dépressurisation et une baisse de propriétés mécaniques. Une augmentation de dimensions de plusieurs dizaines de pourcents est relevée juste après la dépressurisation. Elle est linéaire par rapport au temps de dépressurisation.

D'autres paramètres de pression sont étudiés uniquement en modélisation. Un abaque permet de prédire simplement les risques de dégradations pour une situation donnée en décompression linéaire. Des tables permettent de synthétiser l'influence de tous paramètres pour divers cycles de pression. En résultats remarquables, il est mis en évidence l'absence d'influence théorique de l'épaisseur, de la diffusion et de bonnes propriétés mécaniques en dépressurisation instantanée. Il est pertinent de disposer d'un matériau à haute diffusion et aux bonnes propriétés mécaniques en dépressurisation linéaire. Pour dépressuriser avec un temps similaire, une dépressurisation linéaire est théoriquement moins endommageante que des plateaux de pression, quel que soit le niveau de pression. Le modèle développé présente une grande souplesse d'utilisation permettant d'envisager un usage pour des situations de pression très variées, d'inclure de nouveaux critères de dégradations voire de prendre en compte la température ou le cyclage.

Les expériences permettent d'évaluer la qualité du modèle. Le modèle prédit globalement des tendances correctes. L'équation de diffusion utilisée semble donc adaptée au modèle, bien qu'un point reste à éclaircir : l'épaisseur a une influence expérimentale sur le comportement en décompression instantanée, alors que le modèle prédit une non-influence sur les dégradations. Les critères mécaniques retenus sont basés sur une géométrie sphérique qui ne correspond pas au phénomène observé de fissuration, apparaissant de manière non systématique puisque pouvant être issu d'hétérogénéité du matériau. Il est donc préconisé d'étudier de nouveaux critères. Enfin, la résolution d'étude des dégradations bride la capacité de prédiction du modèle, basé sur des porosités de taille infinitésimale.

L'origine des phénomènes observés est discutée. L'apparition de fissures est non systématique et peut être gouvernée par la microstructure initiale du matériau. L'initialisation des dégradations ne peut pas être étudiée à nos résolutions d'étude, elle

est supposée provenir de décollement de charges sur la matrice ou de porosités initiales provenant de la fabrication. La modification du comportement mécanique semble être un phénomène non issu de la fissuration du matériau. En effet, une décorrélation des tendances d'évolution des dégradations, des propriétés mécaniques et d'augmentation de volume, est observée notamment lors des essais sur le temps de dépressurisation.

6.2 Perspectives

Ce travail ouvre de nombreux champs d'investigation. La possession et la maîtrise d'un système haute-pression jusqu'à 700 bar permet d'envisager la déroulement d'un grand nombre d'expériences supplémentaires. Tout d'abord, il pourrait y avoir une consolidation des résultats obtenus, en ayant un panel d'essais considérant plus de niveaux de pression, de temps de saturation ou de temps de dépressurisation. Le nombre d'éprouvettes d'étude d'un même phénomène doit être augmenté pour vérifier la reproductibilité. Il est ensuite possible d'imaginer étudier plus de paramètres d'essais. Un des paramètres les plus intéressants semble être l'épaisseur. Elle est seulement abordée dans cette thèse et mérite une étude approfondie. Une étude sur des plateaux de pression est également pertinente pour voir s'il s'agit d'un moyen de réduire les risques de dégradations ou de pertes de propriétés mécaniques en situation réelle. D'autres matériaux peuvent être étudiés grâce au système haute-pression, notamment des thermoplastiques composant le liner. Le cyclage et la température sont deux paramètres clés non étudiés dans le cadre de cette thèse. Le cyclage est compliqué à mettre en pratique, mais très pertinent par rapport aux cycles réellement subis dans les systèmes à haute-pression hydrogène. L'influence de la température pourra être réalisée lors de l'installation de la centrale thermique permettant de varier la température de l'enceinte. Enfin, des adaptations sur le système haute-pression pourrait par exemple permettre de mesurer les propriétés de transport à haute-pression, domaine inexploré dans la littérature aujourd'hui.

Il faut également confirmer que la modification de propriétés de traction et les dégradations surviennent pour des échantillons en situation réelle. En effet, contrairement aux expérimentations menées dans cette thèse, ils sont contraints par l'insertion dans leur gorge. Il est possible d'imaginer un dispositif équipé de gorges pour mettre sous haute-pression des joints toriques en situation réelle. Ce dispositif permettrait d'étudier à la fois l'apparition de fissures, les dimensions préférentielles de joints (diamètres du tore), l'influence du taux de serrage ou de la nuance de matériau par exemple. Un volet modélisation multiphysique éléments finis est envisageable pour connaître l'état de contraintes du joint en combinant la diffusion de l'hydrogène et les contraintes issues de l'insertion dans la gorge.

La mise en évidence de l'influence d'une décompression rapide peut être faite par d'autres moyens. Concernant les dégradations, l'utilisation d'un tomographe disposant d'une meilleure résolution est envisageable. Des techniques comme le SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) sont coûteuses mais permettent d'étudier les porosités à un niveau de résolution très faible. Concernant les propriétés mécaniques, d'autres essais que la traction uniaxiale, par exemple la compression, peuvent être conduits.

L'aspect modélisation des dégradations pourrait être amélioré de plusieurs manières. Il est envisageable d'utiliser des modes de diffusion plus réalistes que la loi de Henry. Concernant les critères, des lois de comportement plus adaptées pourraient être envisagées. La viscosité des élastomères n'est par exemple pas prise en compte. L'approche par la mécanique de la rupture évoquée est une piste intéressante pour coller aux

phénomènes observés, au moins à nos résolutions d'étude. La résolution numérique du modèle, QHD, ne se limite pas à une situation type échantillon et peut donc être utilisée dans d'autres cadres comme l'effondrement du liner.

Enfin, des expériences doivent être menées pour chercher à étudier l'origine des phénomènes observés, par exemple en utilisant d'autres matériaux ou gaz. Une étude de la chimie des matériaux étudiés semble indispensable pour comprendre ces modifications de propriétés mécaniques, ces dégradations et cette augmentation de volume transitoire.

Annexes

1. Filière de l'hydrogène-énergie

Cette annexe donne des compléments sur l'hydrogène énergie, notamment l'histoire de la molécule et sa filière qui est introduit à la section 1.1.3. La filière de l'hydrogène-énergie est ainsi résumé : 1) production, 2) stockage, 3) distribution, 4) conversion en énergie utile.

Origine de l'hydrogène

C'est en 1766 que l'hydrogène est découvert par Cavendish, physicien britannique. Il le surnomme « l'air inflammable » puisqu'il brûle dans l'atmosphère en dégageant de l'eau, en comparaison avec l'oxygène appelé « l'air vital ». Cette propriété de dégager de l'eau lui donna son nom (« hydrogène » signifie littéralement « créer de l'eau »). Lavoisier, Meunier mènent des expériences permettant de produire en laboratoire ce nouveau gaz, par oxydation du fer ($\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$). Constatant la très faible densité du gaz, le physicien français Jacques Alexandre Charles et les frères Montgolfier finissent par développer un ballon gonflé à l'hydrogène, utilisé a posteriori dans l'armée. Au cours du XIXème siècle, il s'en suit des découvertes physiques et industrielles (électrolyse, éclairage de ville, voiture à hydrogène, liquéfaction de l'hydrogène) dont on peut retenir la première pile à combustible en 1839 par William Grove et Christian F. Schönbein. Cantonné depuis sa découverte aux laboratoires de physique, l'hydrogène prend une dimension industrielle au début du XXème par la généralisation des becs de gaz, la synthétisation de l'ammoniac (réfrigérants, engrais...) et une visibilité populaire par les vols commerciaux de dirigeables Zeppelin. Enfin, alors que certains de ces usages ont disparu à la fin du XXème siècle par l'essor d'autres technologies, l'utilisation d'hydrogène combustible pour les fusées a ouvert la voie au développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie [2].

Production de l'hydrogène

L'hydrogène est chimiquement présent dans les combustibles fossiles que sont le charbon ou les hydrocarbures (CH_4), et dans l'eau notamment (H_2O). Pour l'isoler de ces molécules il existe divers procédés pouvant être classés en fonction de la source d'origine. Pour chaque procédé, l'hydrogène arbore une « couleur ».

- A partir de gaz naturel, de biomasse, de charbon ou de gaz lourds : le procédé de vapo-reformage est le plus utilisé lorsque la ressource de base est du gaz naturel (principalement du CH_4). Obtenir de l'hydrogène se fait en plusieurs étapes. La réaction chimique où les molécules d'hydrogène sont créées est suivie de la séparation des produits de la réaction par une membrane. Voici un exemple de réaction chimique ayant lieu : $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$. La température de l'opération est d'environ 900 °C, et la pression quelques dizaines de bar. On voit bien que l'hydrogène doit être isolé du CO_2 . Deux technologies sont mises au point : le PSA, Pressure Swing Adsorption, technique d'adsorption des impuretés (CO , CO_2 , CH_4 grâce à un tamis moléculaire) et la méthanisation, où une partie du CO_2 est convertie en méthane. Après cette étape, il est possible d'obtenir un hydrogène pur à 99,9%. L'oxydation partielle conduit, suite à plusieurs réactions chimiques, à la création de gaz de synthèse dont le dihydrogène. Ce procédé est adapté à des molécules moins « raffinées » que sont les gaz lourds, le charbon ou la biomasse. Ces procédés émettent massivement des gaz à effet de serre, l'hydrogène est alors « gris/brun » [2].

- A partir d'eau : la molécule d'eau est en elle-même deux atomes d'hydrogène reliés par un atome d'oxygène. Il existe plusieurs méthodes pour isoler l'hydrogène de l'eau. La plus connue s'appelle l'électrolyse de l'eau. La réaction chimique s'écrit : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2$. L'enthalpie de dissociation de l'eau est $\Delta H = 285 \text{ kJ/mol}$, ce qui signifie qu'il faut une haute quantité d'énergie pour isoler l'hydrogène. Le principe est donc d'injecter de l'électricité au travers d'une anode et d'une cathode, reliées à un générateur de courant continu et plongées dans un électrolyte (voir Figure 119). L'électrolyte est un milieu conducteur pouvant être de différentes formes : solution acide ou basique, membrane polymère ou céramique. Le rendement d'une électrolyse peut atteindre 70 à 85 %. Il existe diverses technologies d'électrolyse. Trois familles majeures se détachent : alcalin, Proton Exchange Membrane, et Solid Oxide Fuel Cell. Aujourd'hui, l'électrolyse alcaline est une technologie mature exploitée à l'échelle industrielle [2]. Suivant la source d'électricité utilisée, l'hydrogène peut être bleu, vert ou jaune.

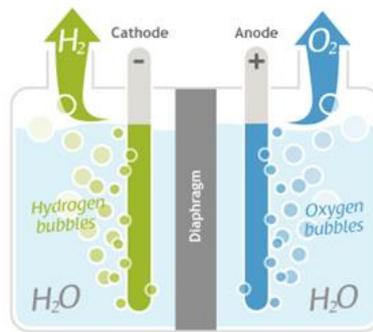


Figure 119. Réaction d'électrolyse [2].

- Sources alternatives : d'autres solutions physiques existent pour produire de l'hydrogène. Par exemple, la photo-électrolyse de l'eau est la production en utilisant directement de la lumière pour dissocier l'hydrogène de l'oxygène. Il faut éclairer un photocatalyseur à semi-conducteur dans l'eau. Néanmoins, à l'heure actuelle, les semi-conducteurs nécessaires n'ont pas des performances suffisantes pour permettre un déploiement de la technologie à grande échelle. Des microorganismes pourraient aussi, à partir de soleil et d'eau, produire dans certaines conditions de l'hydrogène. Tous les verrous scientifiques ne sont pas encore levés pour exploiter à grande échelle cette solution.
- Hydrogène récupéré : certaines industries chimiques émettent l'hydrogène pur lors de leurs procédés, qui peut être récupéré pour être réutilisé.
- Hydrogène à l'état naturel : pendant des années, il a été observé des émissions d'hydrogène autour du globe. Elles étaient prises pour des curiosités géologiques. Dans le contexte actuel, une attention plus grande a été portée à ces gisements, et il s'avère que la quantité dégagée est plus importante qu'estimée. Une filière de prospection est donc en voie de développement qui pourrait mener à une exploitation de l'hydrogène. Apparemment, l'apparition de l'hydrogène se fait dans des situations géologiques variées, l'océan, la montagne, la croûte continentale. Une source potentielle se distingue : le cœur de la terre serait constitué d'hydrures

de fer générant par dégazage des quantités d'hydrogène conséquentes et en permanence.

Il y a donc un panel de possibilités pour produire l'hydrogène. Les moyens de production « verts » se caractérisent par des coûts de développement élevés et des technologies peu matures au stade industriel. Il s'agit donc d'un verrou à débloquent pour envisager un déploiement à grande échelle d'hydrogène vert. Aujourd'hui, l'hydrogène vert représente moins de 5 % de la production française, c'est le même ordre de grandeur au niveau mondial.

Stockage gazeux haute-pression de l'hydrogène

Le stockage gazeux a été décrit partie 1.2 p-13.

Stockage liquide de l'hydrogène

L'hydrogène devient liquide à -253 °C et est alors 700 fois plus dense que le gaz à température et pression ambiantes. Par contre, maintenir la basse température implique des dispositifs cryogéniques de très haute technologie. Le réservoir s'appelle un cryostat, c'est un récipient à double isolation thermique. Le principal débouché est la technologie aérospatiale puisque depuis les années 60, certaines fusées utilisent l'hydrogène liquide comme combustible. Néanmoins, certains véhicules prototypes ont fonctionné, ou fonctionnent à l'hydrogène liquide, cas de la BMW Série 7 « hydrogen 7 » lancée à une centaine d'exemplaires en 2006. Un des inconvénients majeurs est que le réservoir doit résister à une hausse de la pression due à l'évaporation progressive de l'hydrogène, à cause de l'isolation thermique imparfaite. Ou alors, le véhicule doit être stocké dans un local toujours ventilé en cas de fuites de dihydrogène. Dans tous les cas, le stockage liquide présente des risques importants à gérer pour garantir la sécurité [2]. Pour le transport de très gros volumes néanmoins, le stockage liquide semble privilégié (par exemple transport intercontinental par cargo d'hydrogène).

Stockage physico/chimique de l'hydrogène

Il est possible de stocker l'hydrogène en augmentant le nombre d'atomes d'hydrogène dans la structure du matériau par changement des conditions de pression/température. Il peut s'agir de matériaux solides ou liquides. Il est possible de stocker l'hydrogène dans des solides par deux stratégies différentes.

L'adsorption est un phénomène où certains ions, atomes ou molécules se fixent sur une surface solide. Un exemple typique est la vapeur d'eau sur les vitres. Il s'agit d'une réaction uniquement physique par force intermoléculaire, et donc parfaitement réversible. Une haute pression ou une basse température favorisent la « physi-sorption ». Une grande surface d'échange est aussi indispensable. Les charbons actifs peuvent être utilisés pour cette application, puisqu'ils présentent un réseau de pores du diamètre de l'ordre du nanomètre, créant alors une surface active pour l'adsorption de plusieurs milliers de m^2 par gramme de carbone. Aujourd'hui, les technologies de stockage solide par adsorption présentent l'inconvénient d'un stockage massique insuffisant pour être appliqué en pratique. Cependant, en utilisant des matériaux nano-structurés (par exemple des nanotubes de carbone), des améliorations de la quantité stockée d'hydrogène sont à venir.

L'absorption est aussi un moyen de stocker l'hydrogène. Contrairement à l'adsorption, il s'agit d'une réaction chimique et non physique. On parle donc de « chimie-sorption ». Traditionnellement, la chimie-sorption se présente sous forme d'hydrures métalliques, à

basses pressions et température ambiante. Hydrures désignent les composés formés par de l'hydrogène et un élément moins électronégatif, par exemple l'hydrure de sodium NaH. Certains matériaux métalliques absorbent l'hydrogène atomique, qui doit se présenter sous forme gazeuse pour être « incorporé » au métal. Le métal est sous forme de poudre compactée avec un autre élément, comme du graphite. La réaction est réversible pour permettre une utilisation « indéfinie » des hydrures. Dans certaines situations, les réservoirs atteignent une densité énergétique de stockage supérieur à l'hydrogène liquide, on peut donc considérer qu'ils ont de bonnes performances énergétiques. De plus, il n'y a pas l'inconvénient des réservoirs gazeux devant résister à des hautes pressions.

Le « stockage solide » a donc du potentiel pour certaines applications mais la recherche doit avancer pour en augmenter les performances. Malgré des avantages, cette technologie présente le revers d'un remplissage et d'une vidange compliqués par des conditions thermiques et de pressions particulières à atteindre pour hydrurer le matériau.

Le stockage dans des liquides est l'usage de substances contenant un nombre important d'atomes d'hydrogène récupérables par une réaction chimique. Le liquide peut être organique ou inorganique. Un des liquides organiques utilisable est l'ammoniaque. Certains envisagent le convoyage d'hydrogène sous forme d'ammoniaque pour faciliter le transport. Cela présente deux inconvénients : le procédé d'obtention est très couteux en énergie, et l'ammoniaque est un produit dangereux. Néanmoins, c'est une option retenue par l'agence internationale de l'énergie (IAE) pour des transports longues distances, typiquement en bateau [96]. Le stockage dans des liquides organiques est désigné par l'acronyme LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) et est peu développé aujourd'hui. Un recul supérieur est nécessaire à savoir la pertinence de cette technologie émergente.

Synthèse sur le stockage

Une comparaison de quelques caractéristiques des moyens de stockage est effectuée dans le Tableau 41.

	Liquide	Solide	Gazeux
Exemple d'application	BMW série 7 H2	-	Toyota Mirai
Température	20 K	Variable	Ambiante
Performances massiques (m_{H_2}/m_{totale})	6%	<8 %	6 %
Pression	< 20 bar	< 20 bar	< 700 bar
Conversion de l'H₂	Liquéfaction	Chaleur/ compression	Compression HP

Tableau 41. Comparaison des caractéristiques des moyens de stockage [2].

Les stockages liquides et « solides » présentent l'avantage d'éviter la haute pression, source de risque dans le stockage. Néanmoins leur mise en œuvre est plus complexe car ils nécessitent des processus chimiques/physiques plus complexes que la compression de gaz. Pour profiter des avantages de chaque technologie, des moyens combinés, comme le stockage solide à haute-pression ou gazeux froid, sont envisagés, avec des gains prometteurs notamment sur la performance massique. Globalement, stocker de l'hydrogène en sécurité pour un coût raisonnable reste un défi technologique car aucune des solutions n'est facile à mettre en œuvre.

Distribution de l'hydrogène

Le réseau de distribution est une clé pour établir une filière hydrogène durable. La distribution comporte deux éléments : les stations, et la livraison de l'hydrogène à ces stations. Aujourd'hui, le nombre de stations est relativement insignifiant du fait du

manque de demande. Fin 2019, 37 sites délivrent de l'hydrogène en France [97]. Les équipements nécessaires à la sécurité et la prise en compte des risques en station freinent les investissements, comme l'absence de besoin. La livraison de l'hydrogène est un point particulièrement sensible. Traditionnellement, l'hydrogène transporté par camion l'est dans des bouteilles de 200 bar en acier, mais le volume stocké est vraiment faible, et au bout de 500 km, « le camion a consommé l'intégralité de l'hydrogène transporté » [2]. Pour illustrer ce propos, une comparaison de la performance énergétique du transport d'hydrogène par rapport à l'essence est proposée. D'après une étude américaine de la société Hexagon Lincoln, un semi-remorque d'hydrogène pressurisé à 540 bar pèse 46 T en permettant de transporter 1500 kg d'hydrogène [98]. Il s'agit d'un camion prototype équipé de réservoirs type IV (voir Figure 120). L'avantage de transporter l'hydrogène sous cette forme est la disponibilité immédiate de l'hydrogène haute-pression pour alimenter des véhicules légers par exemple, ce qui réduit le coût de la station-service.



Figure 120. Camion d'hydrogène prototype équipé de réservoirs type IV et développé la société américaine Hexagon composites [98].

Des remorques d'hydrogène liquide, commercialisées par la société française Cryolor sont proposés au gabarit européen standard avec une contenance maximale de 4000 kg [99]. Enfin, une remorque citerne d'essence standard transporte 40 m³, soit 28 T d'essence en considérant une masse volumique de 700 kg/m³. En connaissant la masse transportée, il est donc possible d'estimer l'énergie transportée à partir du pouvoir calorifique inférieur. Le Tableau 42 résume l'énergie transportée par chacun des moyens de transport. On constate que l'énergie transportée par un camion d'essence est très supérieure à l'énergie transportée par un camion d'hydrogène, que le stockage soit liquide ou gazeux.

	H ₂ Liquide Cryolor [99]	H ₂ gazeux Hexagon [98]	Essence [100]
Masse stockée (kg)	4000	1500	28000 (40 m ³)
PCI (kWh/kg) [2], [3]	33	33	12
Energie stockée (kWh)	132 000	49 500	336 000

Tableau 42. Comparaison des performances de transport de camion.

De plus, vidanger une citerne pleine de gaz à haute pression est chronophage et rajoute une contrainte au ravitaillement par camion. Le modèle de distribution des produits pétroliers n'est donc pas le plus adapté à l'hydrogène. D'autres moyens imaginables sont donc :

- Gazoduc : infrastructure lourde à mettre en place mais qui évite le stockage local autre que tampon, aujourd'hui il y a plus de 30000 km de pipelines gaziers en France, avec des expérimentations visant à convertir une partie du gaz convecté en hydrogène [101],
- Stockage et production locale : la spécificité de l'hydrogène est de pouvoir être produite s'il y a une présence d'une source d'énergie [102],
- Stockage et approvisionnement par camion [2], [98].

A la lumière des bilans énergétiques de la distribution, il ressort que l'hydrogène doit donc être transporté le moins possible.

Conversion en énergie utile de l'hydrogène

Un des moyens de récupérer l'énergie stockée par l'hydrogène est la pile à combustible. Elle produit de l'électricité en émettant de l'eau par la réaction inverse de l'électrolyse : $1/2O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ (voir Figure 121).

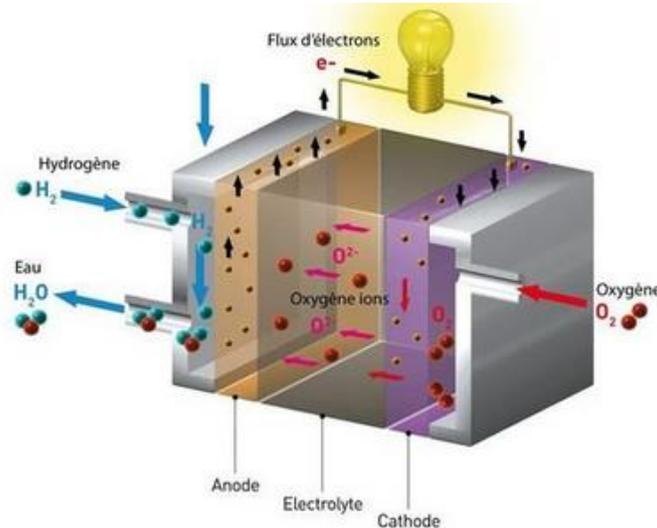


Figure 121. Schéma de principe de la pile à combustible, dans lequel se produit la réaction inverse de l'électrolyse [2].

La pile dégage donc de l'eau lors de la production d'énergie. La réaction est une oxydoréduction qui nécessite une anode et une cathode, et qui se déclare à température ambiante par un catalyseur, en général le platine. La réaction chimique est hautement exothermique, c'est-à-dire produit de la chaleur en quantité. A noter que l'hydrogène doit être très pur pour être utilisé, comme l'indique la norme l'ISO 14687-2 [2]. Il y a exemple un nombre maximum d'impuretés tels l'oxygène, le CO₂, l'eau, à ne pas dépasser. Le rendement d'une pile atteint 55 % au point nominal de fonctionnement. Aujourd'hui, c'est la voie technologique privilégiée pour les applications de moyenne puissance telles l'automobile. En complément de la pile à combustible, une batterie électrique reste indispensable pour assurer la gestion de puissance.

Il est aussi possible, dans le cas de la mobilité, d'utiliser un moteur à combustion interne, dont le fonctionnement s'apparente à celui des moteurs thermiques essence ou diesel. Le principe du moteur ne change pas, c'est-à-dire des pistons mis en mouvement par l'explosion d'un carburant entraînent un vilebrequin et ainsi les roues. Des adaptations technologiques sont requises : le carburant introduit est gazeux, il faut donc adapter certains équipements, prendre en compte une grande sensibilité au retour de flammes, une combustion plus rapide que l'essence, un haut taux de compressibilité permettant des rendements élevés. Le rendement de la technologie est légèrement inférieur à la pile à combustible, et elle présente l'inconvénient d'émettre des NO_x (bien qu'il soit possible de les dépolluer avec l'AdBlue par exemple). Enfin, par principe, il est aussi possible de convertir l'hydrogène sur la même physique que les turbines à gaz d'avions ou de centrales électriques, technologie qui pourrait intéresser l'aviation notamment. Performances de l'hydrogène-énergie

2. Performances de l'hydrogène énergie

Les performances discutées concernent le coût, l'environnement et l'aspect sécuritaire.

Coût de l'hydrogène

L'aspect économique de l'hydrogène est très complexe et hypothétique : c'est pourquoi quelques éléments disparates sont donnés, sans la prétention de fournir le coût de la chaîne entière d'hydrogène. Aujourd'hui, le coût de l'hydrogène est impacté par toutes les étapes de la filière de l'hydrogène : la production, la distribution, le stockage, la conversion énergétique. Dans la production d'hydrogène, plusieurs facteurs jouent. Le coût de l'électricité, forcément décarbonée donc à des coûts plus élevés que la moyenne. L'investissement pour l'électrolyseur. Enfin, le taux d'utilisation de l'électrolyseur. D'après la PPE (programmation pluriannuelle de l'énergie), le prix de l'hydrogène vert pourrait atteindre à environ 7 €/kg [103]. Pour obtenir le prix « à la pompe », il faut ajouter le coût de distribution/stockage, et les taxes. La distribution présente un coût plus élevé que les hydrocarbures puisque nécessitant des infrastructures plus complexes. Il est également nécessaire d'approvisionner en hydrogène les stations. Pour le stockage à haute-pression, le coût majeur est la fibre de carbone qui représente entre 50 et 80 % du coût pour un réservoir 700 bar gazeux, selon certaines hypothèses établies en 2005 [104]. Enfin, le coût de la conversion énergétique, c'est-à-dire l'installation d'une pile à combustible, serait divisé par cinq d'ici 2030 selon l'équipementier automobile Plastic Omnium. Ce dernier prévoit un coût de 6000 à 8000 € d'ici 2030 pour installer tout le système hydrogène sur un véhicule léger [105]. Ces données sur le coût restent hypothétiques et illustre le fait que la technologie est chère comparée aux hydrocarbures. Pour résumer, une comparaison du coût à long terme des véhicules « verts » faite par l'IEA (International Energy Agency) est illustrée sur la Figure 122.

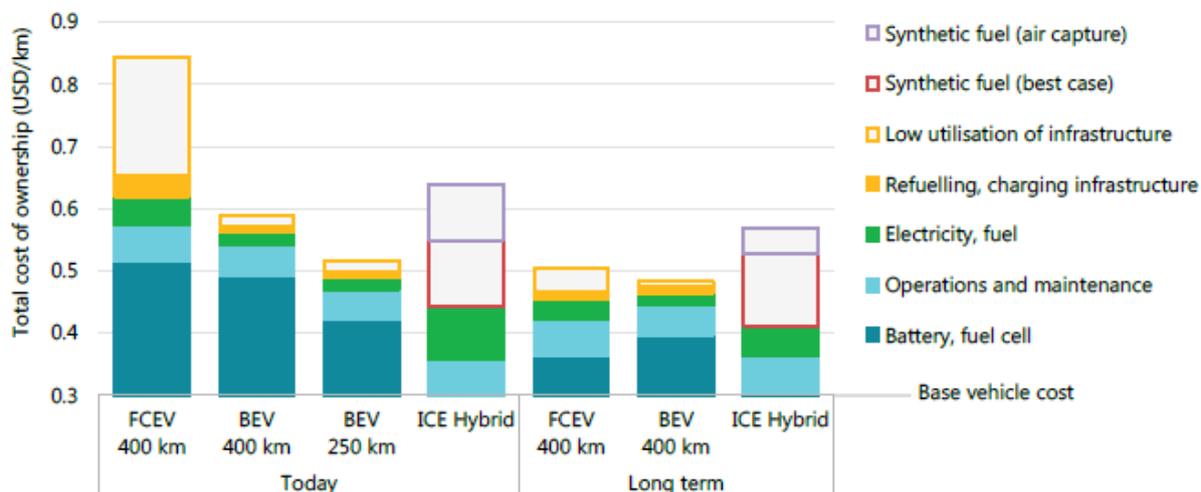


Figure 122. Coût total de possession d'un véhicule hydrogène par rapport à un véhicule électrique, estimé par l'agence internationale de l'énergie [106].

La comparaison montre que les coûts sur le long terme pour les véhicules à hydrogène (FCEV, Fuel Cell Electric Vehicle) pourrait être similaire à ceux des véhicules électriques (BEV, Battery Electric Vehicle). Actuellement, le coût des véhicules hydrogène est supérieur.

Performances environnementales de l'hydrogène

Pour discuter les performances environnementales de l'hydrogène, deux critères sont retenus : la consommation de ressources naturelles, et le bilan carbone. En termes de consommation de ressources naturelles, l'hydrogène en lui-même nécessite uniquement de l'eau. Lors de l'usage, en prenant en compte les hypothèses suivantes :

- 1) La consommation en hydrogène d'un véhicule particulier est inférieure à 1 kg/100 km (une Toyota Mirai annonce 650 km d'autonomie pour 5,6 kg d'H₂ [2]),
- 2) 1 mole H₂O → 1 mole H₂ ⇔ 18 g H₂O → 2 g H₂. Donc théoriquement, 9 kg d'eau permettent de produire 1 kg d'hydrogène.

Pour moins de 10 L d'eau, il est donc possible de faire 100 km de voiture. D'un point de vue bilan carbone, l'ADEME a produit un rapport comparant les différentes énergies utilisables pour un véhicule [107]. Avec les hypothèses retenues par les auteurs du rapport, sur la Figure 123, il est possible de voir que l'hydrogène vert a un pouvoir de réchauffement environ équivalent à la voiture électrique, bien inférieure aux véhicules thermiques classiques.

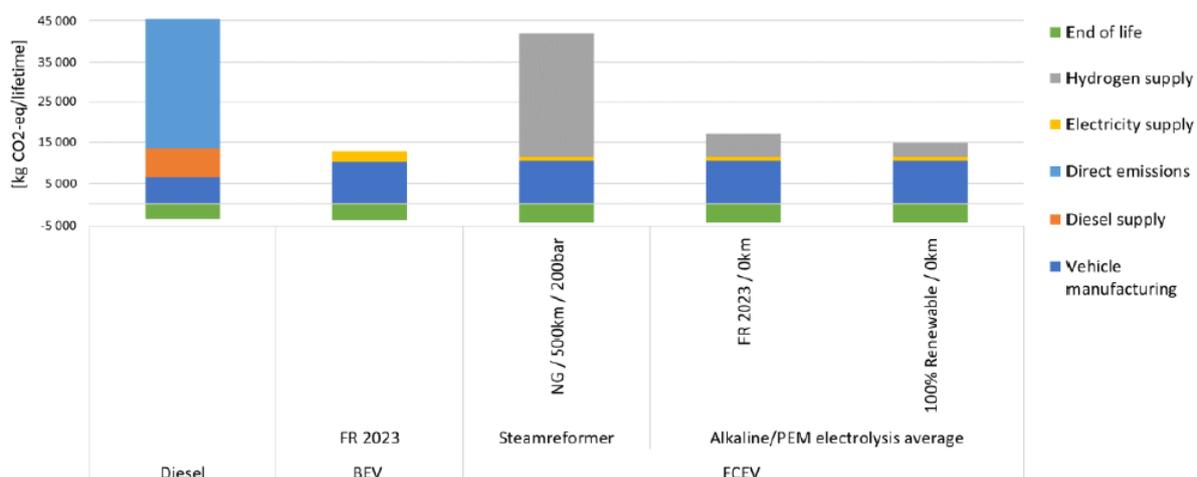


Figure 123. Comparaison du potentiel de réchauffement climatique de différents moyens de propulsion pour véhicules légers [107].

Sécurité de l'hydrogène

Les normes sur l'usage de l'hydrogène n'empêchent pas d'avoir des incidents/accidents sur des systèmes à hydrogène. Le bureau d'analyse des risques et pollutions industrielles, établissement public, a recensé 372 événements liés à l'hydrogène [97]. En moyenne, sur les 372 événements liés à l'hydrogène, 15 % ont provoqué la mort d'au moins une personne, 43 % des blessés. 73 % des incidents sont des explosions/incendies, le reste des fuites ou des contraintes engendrées sur les matériaux. Le niveau de gravité des incidents liés à l'hydrogène est donc élevé.

3. L'hydrogène dans les années 2020 et ses perspectives

Suite à la crise Covid et climatique, les politiques ont pris en 2020 un virage pour faire de l'Europe le premier continent « climatiquement neutre » en 2050. Le 16 septembre 2020, la présidente de l'Union Européenne a annoncé une cible de réduction des émissions de gaz à effet de serre de 55 % en 2030 comparé à 1990 (la précédente cible était de 40 %) [2]. De plus, l'article 1 de la loi Energie vient inscrire dans le code de l'énergie l'objectif de neutralité carbone en 2050 en France [108]. Pour atteindre ces objectifs, plusieurs moyens d'action sont envisagés :

- 1) Diminuer la consommation globale d'énergie,
- 2) Remplacer les énergies carbonées par des énergies non carbonées,
- 3) Stocker les gaz à effets de serre (CO₂ et méthane en tête).

Ces moyens d'action sont complémentaires. Dans le cadre de l'émergence d'énergie non carbonées, l'hydrogène vert joue un rôle car comme expliqué dans la partie 1.1.2, l'hydrogène est le seul combustible non carboné. Les usages attendus pour l'hydrogène concernent différents secteurs [109] :

- 1) La mobilité : véhicules légers et lourds,
- 2) L'énergie : stockage inter-saisonnier, injection d'hydrogène dans le réseau de gaz, générateurs à hydrogène,
- 3) L'industrie : hydrogène destiné à la chimie, ammoniac pour les engrais, procédés métallurgiques (par exemple la réduction du minerai de fer, utilisant du gaz naturel ou du charbon, très émettrice de carbone, peut être effectuée par de l'hydrogène [110]).

Dans les cas de la mobilité et de l'énergie, l'hydrogène est utilisé comme un moyen de stockage, au même titre que les batteries (l'hydrogène-énergie). L'hydrogène en industrie est utilisé comme un élément chimique. Le stade de développement de l'hydrogène est insuffisant pour en faire une technologie démocratisée. Les verrous majeurs sont le réseau de distribution, le stockage, la pile à combustible et la production verte d'hydrogène, sur plusieurs aspects : technologiques, économiques, sociaux entre autres. En particulier, il faut faire accepter une technologie présentant des dangers, ce qui est une étape sociétale cruciale.

La conséquence est illustrée sur la Figure 124 : un développement limité de l'hydrogène, au moins pour le secteur de la mobilité. On compte moins de 1000 stations à hydrogène dans le monde en 2019, dont une vingtaine en France.

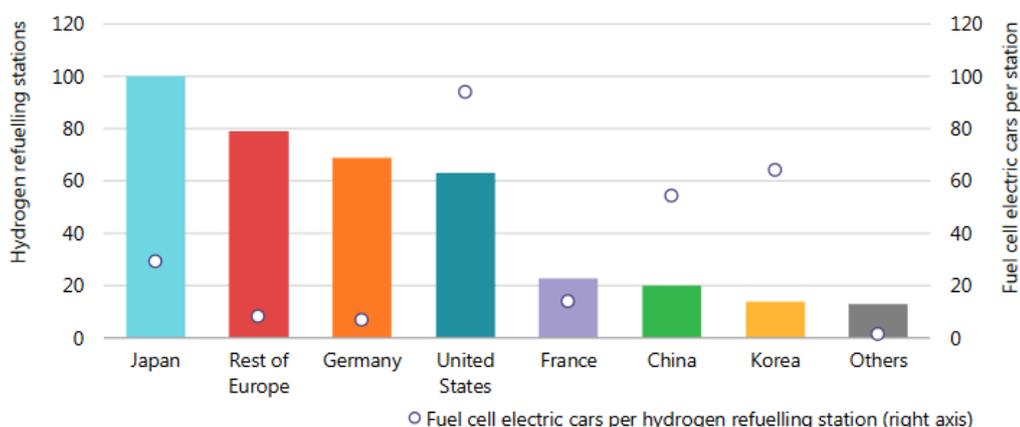


Figure 124. Nombre de stations d'hydrogène dans le monde par pays en 2019 [96].

De la même manière, le nombre de véhicules légers à hydrogène immatriculés en 2019 en France est de 110, le nombre de véhicules lourds est de 17, soit des parts de marché négligeables sur la totalité des véhicules vendus [109]. Cela confirme un marché balbutiant. Une dynamique hydrogène se fait néanmoins sentir depuis quelques années, et se traduit par les chiffres fournis par l'agence internationale de l'énergie (IAE). Ainsi, comme indiqué sur la Figure 125, la capacité de production par électrolyseurs augmente depuis les années 1990 où a émergé la technologie hydrogène vert. Parallèlement, la vente de véhicules prend son envol. Au niveau mondial, entre 2017 et 2018 le nombre a été multiplié par deux. De plus, la diffusion concernait deux pays, les USA et le Japon : l'année suivante, elle concernait l'Europe, la Corée et la Chine en plus.

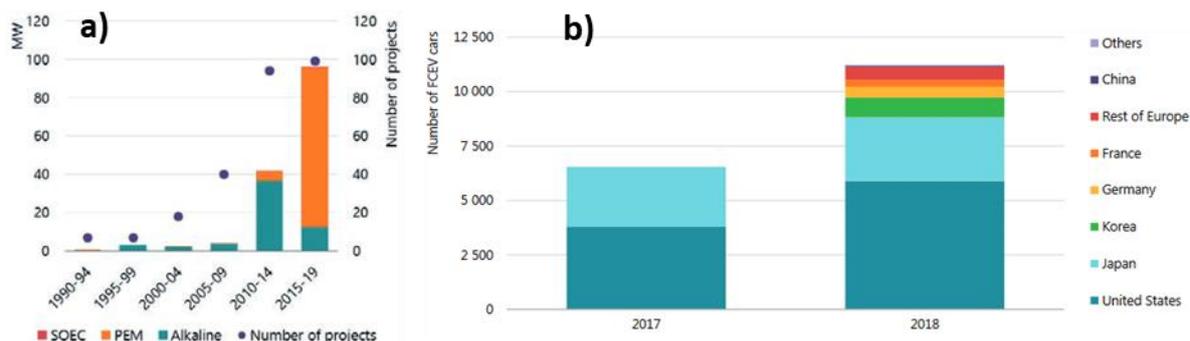


Figure 125. Evolution du marché de l'hydrogène, illustré par a) la capacité d'électrolyse entre 1990 et 2019, et b) le nombre de véhicules à hydrogène vendus dans le monde en 2017 et 2018 [96].

Concernant la France, quelques données sur l'évolution de l'hydrogène sont données dans le Tableau 43. Elles illustrent également une montée en puissance de l'hydrogène.

	2019 [97]	2022 [112]	2028 [103]
Nombre de véhicules légers immatriculés	110	550	50 000
Nombre de stations de distribution	35	60	1000
H2 vert dans l'H2 industriel (% prod. totale)	5	5	20-40
Véhicules lourds	17	33 (bus)	2000

Tableau 43. Données françaises en 2019, 2022 et 2028 (prévisionnelles) sur l'hydrogène.

Afin que l'hydrogène poursuive cette dynamique positive, un soutien public semble indispensable pour lancer la filière et atteindre une forme d'équilibre économique.

Le cas de la France est détaillé. Une stratégie nationale pour développement de l'hydrogène a été lancée en 2020, suite à la crise Covid, avec pour priorités de décarboner l'industrie, développer une mobilité hydrogène, et soutenir la recherche [108]. Sept milliards d'euros sur la période 2020-2030 ont donc été alloués pour le développement de l'hydrogène [111]. Sur la période 2020-2023, 3,5 Mds d'euros ont déjà été alloués, dont 54 % pour décarboner l'industrie, 27 % pour la mobilité, 19 % pour la recherche [112]. La Programmation Pluriannuelle de l'Énergie considère en effet l'hydrogène comme une solution « complémentaire aux batteries et au bioGNV ». Le soutien public se traduit par des appels à projet réguliers par l'ADEME, l'agence française de développement. Les projets sont de différentes natures. Par exemple, le projet Jupiter 1000 est un démonstrateur industriel dont l'objectif est de produire de l'hydrogène vert en exploitant des énergies renouvelables intermittentes. L'hydrogène est alors soit intégré à du gaz naturel dans certaines proportions (jusqu'à 6 %), soit combiné à du CO₂ issu d'usines pour former du méthane de synthèse par méthanation. Cela permet de décarboner le gaz tout en stockant une énergie intermittente. Le projet est situé à Fos-sur-Mer, site industriel où

les ressources sont disponibles. Le 20 février 2020 a eu lieu la première injection d'hydrogène dans les réseaux existants de gaz. Le projet est de la coopération entre plusieurs partenaires financeurs, dont l'ADEME, des partenaires institutionnels et des partenaires industriels (CNR, McPhy, GRTGaz...) [101]. D'un point de vue mobilité, des écosystèmes de mobilité à hydrogène complets sont développés. Par exemple, le projet H2Ouest a pour but de faire circuler une flotte de 30 bus à hydrogène à l'aide d'énergie produite localement, pour 31 M€ [113]. D'autres projets financés par l'ADEME sont illustrés sur la Figure 126.

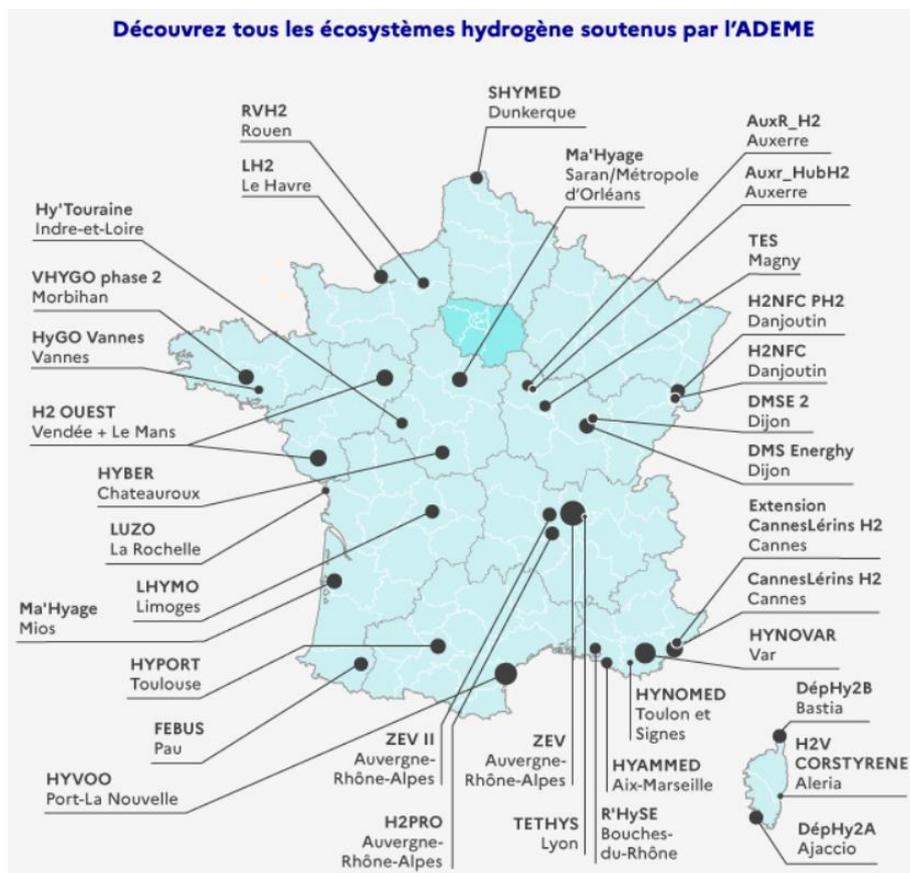


Figure 126. Ecosystèmes hydrogène soutenus par l'ADEME en 2023 [113].

Ces programmes publics favorisent le développement de nouveaux acteurs. Des start-ups prometteuses émergent. Pour le cas de la France, on peut citer Lhyfe (unités de production d'hydrogène), qui produit à partir de Septembre 2021 jusqu'à 1 T d'hydrogène par jour en Vendée [102] ; McPhy, qui produit des électrolyseurs et des solutions de distribution [114] ; Mahytec, spécialiste des réservoirs haute pression, certifiée en 2020 des réservoirs 500 bar [115], et est rachetée en 2022 par Hensoldt, groupe industriel allemand. Des grands groupes comme Faurecia et Michelin (coentreprise Symbio [116]), EDF (filiale Hynamics), Engie (Storengy), Air liquide (distribution, production), Areva ont également investi le secteur de l'hydrogène. La montée en puissance du tissu industriel permet d'avoir des produits plus aboutis, comme le train à hydrogène qui circule depuis 2018 en Allemagne, et qui est annoncé en France, Angleterre et Italie.

4. Influence d'une décompression sur les thermoplastiques

Les élastomères sont sensibles aux décompressions rapides (voir partie 1.4.3 p-31). Le liner du réservoir type IV, constitué de thermoplastique, l'est également. Deux phénomènes de dégradations sont recensés. Tout d'abord, comme les élastomères, les thermoplastiques peuvent être soumis à des dégradations internes comme des fissures. Néanmoins leur mise en évidence est beaucoup plus complexe, en effet les dégradations sont d'une échelle inférieure car les thermoplastiques ont une résistance mécanique supérieure aux élastomères. Le deuxième phénomène est l'effondrement du liner suite à cette décompression rapide, qui conduit à la ruine de réservoirs ou de pipelines.

Spécificités des matières plastiques

Les matières plastiques sont une catégorie de polymères, introduits partie 1.3.1. Elles se définissent par « Toute substance pouvant être mise en œuvre par modelage ou par moulage », c'est-à-dire les polymères susceptibles d'être façonnés pour obtenir un produit. La laine, les textiles, les élastomères sont des polymères, mais pas des plastiques. Il existe des milliers de nuances de plastiques, aux usages très variés. Les additifs au polymère de base permettent de modifier les propriétés, notamment des charges minérales (poudres d'origine naturelles ou synthétiques, dont le but peut être de remplir à moindres frais le volume, ou de modifier les propriétés mécaniques), et des plastifiants (diminution de la T_g) [117]. Quelques plastiques courants ainsi que leur usage sont illustrés sur la Figure 127.



Figure 127. Exemples de matières plastiques et leurs usages.

La plupart des plastiques sont issues de la pétrochimie. Ils présentent en général un prix abordable, une densité faible ($1-2 \text{ g/cm}^3$) et un comportement mécanique visqueux et non-linéaire marqué. Cela se traduit par une grande dépendance à la vitesse de mesure (caractère visqueux) et à la charge appliquée (caractère non-linéaire). Il n'y a pas ou peu de zone élastique lors d'essais mécaniques, le matériau entre en plasticité même pour des faibles sollicitations. Le comportement à rupture est variable. Ils présentent une forte dépendance à la température. La T_g évolue entre -100 et $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les plastiques communs. La Figure 128 illustre la diversité de propriétés rencontrées : bien que généralement situé autour du GPa, le module d'élasticité des thermoplastiques évolue de quelques centaines de MPa à 10 GPa, et peut varier d'un facteur 10-20 pour une même matrice de base.

Tableau 3 – Module d'élasticité en traction, selon NF EN ISO 527 (indice de classement T 51-034) ou norme équivalente (GPa)				
Plastique	Article	Mini	Maxi	
PE-IBD	[AM 3 310]	0,01	0,145	
PP/EPDM-VD	[AM 3 400]	0,01	0,35	
TPU	[AM 3 400]	0,01	0,73	
TPE oléfiniques (TPO)	[AM 3 400]	0,01	2,5	
E/VA	[AM 3 310]	0,013	0,2	
Copolyesters – COPE	[AM 3 400]	0,03	0,9	
PEBA Bio	[AM 3 401]	0,04	0,56	
E/MA	[AM 3 310]	0,06	0,06	
Amidon/copolyester		0,08	0,09	
COPE Bio		0,16	0,26	
PE-BD	[AM 3 310]	0,19	0,6	
Amidon/PE		0,2	0,3	
PA 11 ou 12 sec	[A 3 360]	0,25	1,3	
FEP	[AM 3 390]	0,3	0,7	
PVDC		0,35	0,5	
PA 11 ou 12 50 % HR		0,4	1	
CAB		0,4	1,7	
CP		0,45	1,4	
PE-HD	[AM 3 315]	0,5	1,1	
PMP		0,5	1,5	
CA		0,6	2,8	
PFA	[AM 3 390]	0,7	0,8	
PP copo	[AM 3 320]	0,7	1,4	
PTFE	[AM 3 390]	0,75	0,75	
PA 6 50 % HR		0,8	2	
E/TFE	[AM 3 390]	0,825	0,825	
PP 4-6 50 % HR		1	1,5	
PA 6-9 ou 6-10 ou 6-12 50 % HR		1	2	
PA 6 6 50 % HR		1	3,5	
WPC PVC bois		1	8	
TPU 20-50 % FV		1	13	
PP homo	[AM 3 320]	1,1	1,6	
PVC plastifié chargé			1,5	
Amidon/PP		1,1	1,1	
PCTFE	[AM 3 390]	1,4	1,4	
WPC PP 60 bois		1,4	6	
PA 6-9 ou 6-10 ou 6-12 sec	[A 3 360]	1,5	2,8	
POM choc	[AM 3 384]	1,53	2,96	

Figure 128. Module d'élasticité de quelques thermoplastiques [118].

De nombreux procédés de mises en œuvre sont utilisés, dépendant des usages du produit fini :

- 1) Extrusion : fabrication par une filière de profilés (feuilles, plaques, tubes etc),
- 2) Filage : fabrication de fibres,
- 3) Moulage par injection : pièces finies de formes complexes,
- 4) Moulage par soufflage : fabrication de corps creux de manière discontinue où le polymère est soufflé contre le moule (bouteilles notamment),
- 5) Rotomoulage : fabrication de corps creux simples par rotation du moule (jouets, réservoirs, capots...),
- 6) Thermoformage : chauffage d'une plaque de plastique pour le ramollir, ce qui permet une mise en forme (emballages, pare-chocs, gobelets...),
- 7) Moulage par compression : c'est la pression qui déforme la matière première chauffée.

Dans les systèmes de gaz haute-pression, la fonction des thermoplastiques sont essentiellement l'étanchéité (liner). Il a été rapporté qu'une décompression rapide d'hydrogène pouvait conduire à des dégradations internes de certains thermoplastiques.

Dégradations internes des thermoplastiques

Concernant la dégradation de thermoplastiques sous hydrogène haute-pression, plusieurs équipes ont cherché à mettre en évidence des cavités/fissures après une exposition à des décompressions instantanées depuis de hautes pressions [98], [119], [120]. En particulier, Baldwin [98] soumet un polyamide et un HDPE à cinq cycles d'hydrogène à très hautes pressions (650 bar), suivi d'une dépressurisation rapide. L'HDPE présente des fissures internes, visibles après découpe par un moyen cryogénique, voir Figure 129.

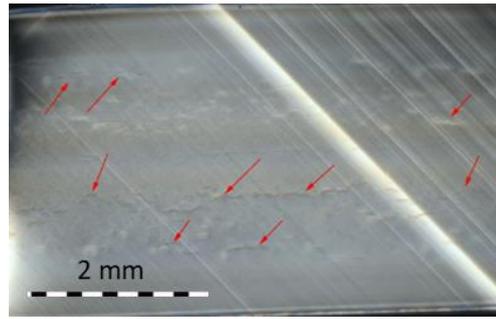


Figure 129. Dégradations internes dans un HDPE [98].

Le polyamide ne présente pas de dégradation suite au cycle de pression hydrogène, ce qui laisse penser que la nuance influe sur la présence de dégradations ou non. A notre connaissance, il s'agit de la seule mise en évidence par observation directe de dégradations internes aux thermoplastiques. Des modifications structurales de PE et PA ont été mises en évidence suite à une exposition à 875 bar d'hydrogène, par Yersak et al. [119]. Des photographies du cœur d'un HDPE et de certaines nuances de polyamides, montrent qu'un blanchiment est observé, et pour les auteurs il s'agit d'un marqueur de dégradations (voir Figure 130). La technologie d'observation n'est pas clairement précisée.

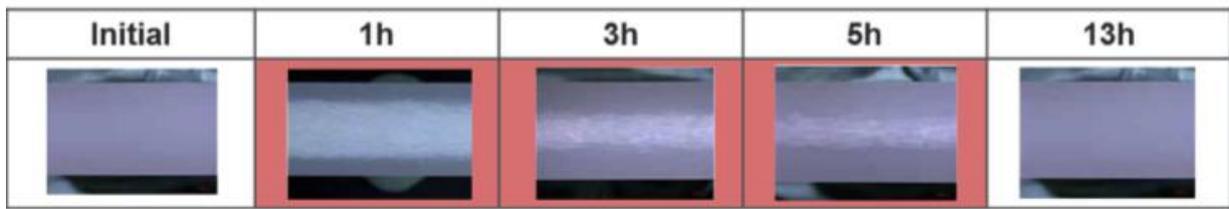


Figure 130. Observations du blanchiment de l'intérieur d'un HDPE après 875 bar d'H₂ [119].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé sur un PVDF soumis à 40 et 120 bar d'hydrogène, tout en étant sous traction [121]. L'usage du MEB est possible car un dispositif élaboré de coupe (microtome, -80 °C) est utilisé pour découper des tranches fines de l'échantillon (80 nm). La résolution obtenue est inférieure à 1 µm, et permet de mettre en exergue des porosités dans le matériau, même vierge. Les auteurs indiquent que l'application de l'hydrogène haute-pression n'a pas influencé sur ces cavités, supposant une pression maximale trop faible.

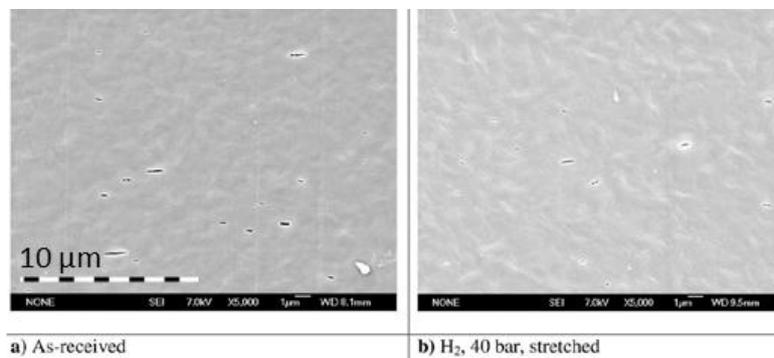


Figure 131. MEB d'une tranche de PVDF soumis à de l'hydrogène à 40 bar sous traction [121].

Une technique par transmission de lumière est utilisée en 2019 par Ono et al., sur un HDPE soumis à plusieurs cycles de 900 bar d'hydrogène [120]. Cette technique permet de

définir un indice quantitatif de dégradations, basé sur la luminosité transmise par le matériau, qui est transparent. La Figure 132 montre que les dégradations augmentent avec le nombre de cycles.

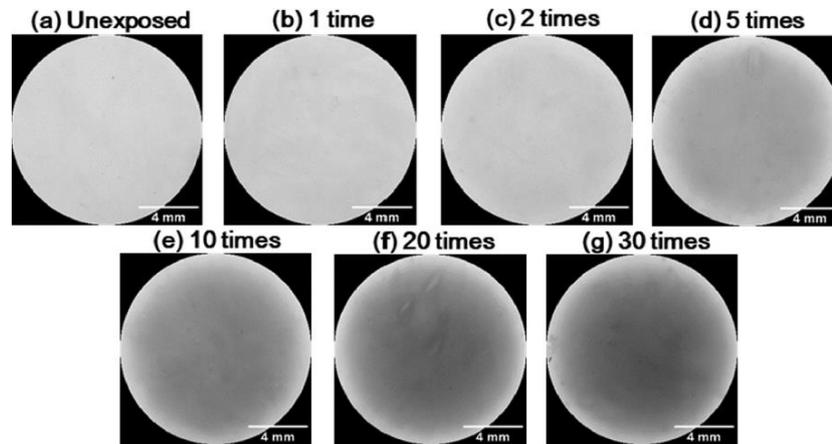


Figure 132. Indice de dégradation d'un HDPE en fonction du nombre de cycles d'hydrogène [120].

L'application d'une décompression d'hydrogène semble donc favorable à la croissance de dégradations internes dans certains thermoplastiques. Néanmoins, il faut souligner le peu d'études relatives au phénomène dans la littérature. De plus, seul le document de Baldwin montre l'apparition de dégradations à une échelle macroscopique. Certaines nuances de thermoplastiques ne présentent pas de dégradations, il est donc possible que ce problème de dégradations internes soit marginal et n'impacte pas le bon fonctionnement d'un système haute-pressure hydrogène.

Effondrement du liner thermoplastique dans le réservoir

L'autre phénomène de dégradations reporté est l'effondrement du liner thermoplastique sous décompression rapide. Ce problème structurel a été constaté en premier lieu sur les pipelines gaziers et pétrolier, pouvant également être équipé d'un liner thermoplastique [122]–[125]. Ces déformations sont de nature à rendre le liner inapte à assurer ces fonctions de barrière, et donc le tube devient inopérant. En effet, on voit bien sur la Figure 133 que le liner est totalement décollé alors qu'il devrait être le long des parois.

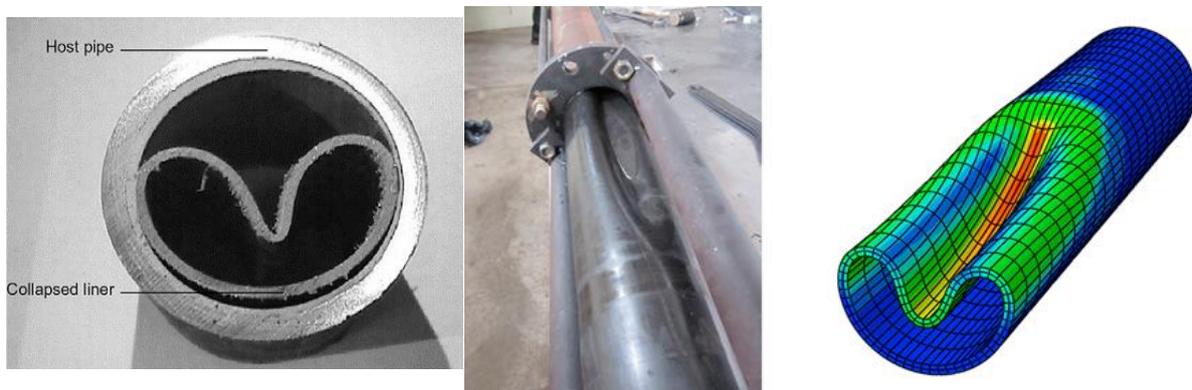


Figure 133. Echantillons de pipeline présentant un effondrement de liner thermoplastique [122] [125].

L'effondrement des liners de réservoir d'hydrogène, à des pressions nettement supérieures à celles rencontrées dans les pipelines gaziers, est mis en exergue également. Une équipe

de l'Institut Français du Pétrole [9] rapporte que la vidange rapide du réservoir peut conduire à la déformation du liner. L'effondrement du liner est également relevé comme une problématique majeure, notamment dans la revue de Zhang [17] et dans un article de l'institut P' de Poitiers [18]. La Figure 134 est une vue par tomographie de deux liners s'effondrant sur eux-mêmes après l'application d'une décompression rapide d'hydrogène depuis des hautes-pressions.

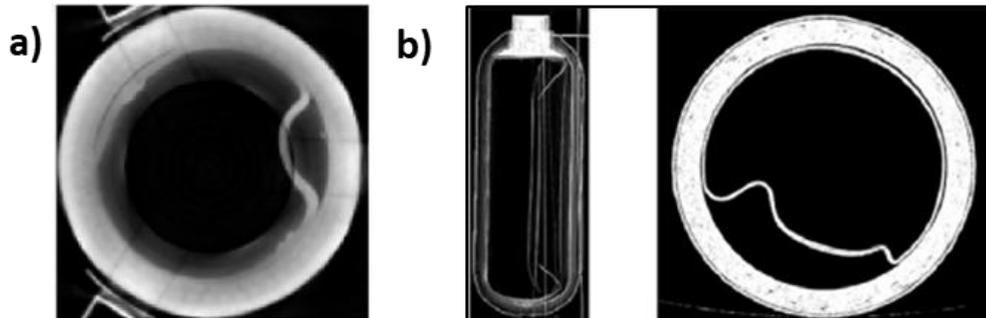


Figure 134. Exemples d'effondrement du liner de réservoirs d'hydrogène, analysés par tomographie. a) Barthelemy [9]. b) Blanc-Vannet [18], depuis 700 bar.

L'équipe de Poitiers a poursuivi des investigations en répliquant le phénomène à l'échelle expérimentale, par une éprouvette « sandwich » composite-liner-composite, étirée dans une machine de traction, tout en étant soumise à une décompression rapide [126]. La machine est en effet équipée d'une étuve haute-pression adaptée à l'hydrogène. En parallèle, avec le même type d'échantillons et de montage, l'influence de plusieurs facteurs est analysée : température, pression maximale, taux de dépressurisation, présence d'un plateau à pression intermédiaire, humidité, expansion thermique. Globalement, il est qualitativement confirmé l'importance de la pression maximale et du taux de dépressurisation sur le décollement du liner [127]. Comme pour les dégradations internes, le phénomène peut être expliqué par la diffusion de l'hydrogène, qui génère temporairement un déséquilibre de pression entre l'interface composite/liner et l'intérieur du réservoir.

Conclusions

Il est établi que les liners thermoplastiques sont de nature à s'effondrer à la suite de certains cycles de pression, en particulier la décompression rapide. Les conditions pour atteindre un tel effondrement sont aujourd'hui mal connues. Une dégradation interne des thermoplastiques semble possible, mais l'influence réelle sur les systèmes haute-pression est à démontrer.

5. Détermination analytique du coefficient de diffusion

Les propriétés de transport calculées partie 3.3 p-73 nécessite un prérequis notamment pour le calcul du coefficient de diffusion. Il est déterminé analytiquement à partir des hypothèses de la Figure 135. Elles reproduisent la situation de pression rencontrée lors d'un essai de perméation.

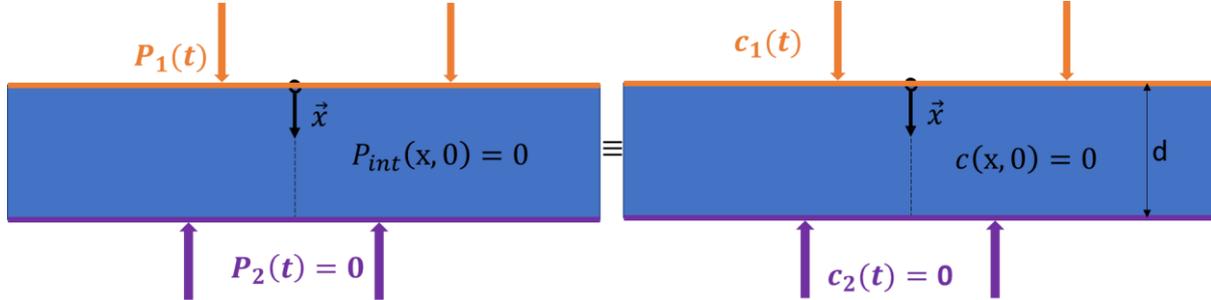


Figure 135. Conditions initiale et aux limites sur l'échantillon (en bleu) pour le calcul de la diffusion.

L'échantillon est fin par rapport à son diamètre (maximum 5 mm d'épaisseur pour 50 mm de diamètre). C'est pourquoi, un modèle à une dimension x est considéré. L'échantillon a une épaisseur d et une diffusion D . On a en amont une pression P_1 et en aval une pression P_2 . Initialement, la pression interne P_{int} est nulle. La pression P_2 est maintenue au vide lors de l'expérience. En considérant la loi de Henry (équation (19) p-29), les pressions aux limites sont proportionnelles à la concentration en gaz à chacune des surfaces. D'après Crank [33], pour une membrane fine, ayant des concentrations c_1 et c_2 constantes par rapport au temps sur ses deux surfaces, une concentration initiale uniforme dans le matériau, l'évolution de la concentration $c(x,t)$ par rapport au temps (t) et à l'espace (x) s'écrit :

$$c(x,t) = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)x}{(d/2)} + \frac{d}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_2 \cos(n\pi) - c_1}{n} \left[\sin\left(\frac{n\pi x}{(d/2)}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(d/2)^2}\right) \right] + \frac{2c_0 d}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{2m+1} \frac{\sin(2m+1)\pi x}{d} \exp\left(-\frac{D(2m+1)^2\pi^2 t}{(d/2)^2}\right)$$

Le débit $Q(t)$ du nombre de molécules émergeant de la surface avale est donnée par l'équation (106) :

$$Q(t) = \int -D \left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right)_{x=d} dt \quad (106)$$

Dans le cas d'une concentration initiale et avale c_0 et c_2 nulles, il vient alors l'équation (110) :

$$\frac{2Q(t)}{dP_1} = \frac{Dt}{(d/2)^2} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(d/2)^2}\right) \quad (107)$$

Finalement, en régime permanent, c'est-à-dire aux temps infinis, $Q(t)$ s'exprime équation (111) :

$$Q(t) = \frac{2DP_1}{d} \left(t - \frac{(d/2)^2}{6D} \right) \quad (108)$$

Cette équation permet d'identifier la diffusion connaissant le temps caractéristique où le débit $Q(t)$ du régime permanent croise l'axe des abscisses : $Q(\tau) = 0 \rightarrow \tau = (d/2)^2 / 6D$.

6. Détermination analytique d'un temps de désaturation

Lors de l'étude des dégradations et des propriétés de traction (voir partie 4.3 p-96), l'hydrogène doit être désorbé de l'échantillon pour ne pas étudier des phénomènes transitoires. Dans cette annexe, le temps de désaturation est évalué pour les élastomères avec les hypothèses illustrées sur la Figure 136.

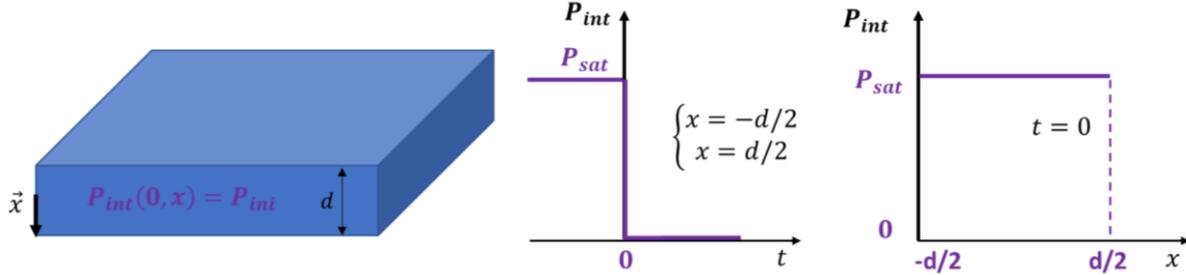


Figure 136. Hypothèses retenues pour estimer le temps de désaturation.

On considère l'échantillon saturé en hydrogène à une pression P_{sat} . Nous cherchons à exprimer la pression interne en fonction du temps. Il faut résoudre la deuxième loi de Fick (équation (23) p-30). D'après Crank [33], la pression interne s'exprime par l'équation (109) :

$$P_{int}(x,t) |_{t \geq 0} = \frac{4P_{sat}}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{d}\right) \quad (109)$$

Il est aisé de montrer que le temps de désaturation doit être évalué au centre de l'échantillon, lieu le moins propice à la désorption de l'hydrogène. Le pourcentage de désaturation $\%_{desat}$ est alors défini comme l'équation (110) :

$$\%_{desat}(t) = 100 \cdot \frac{P_{int}(t,0)}{P_{sat}} \quad (110)$$

Le taux de désaturation, lors du retrait de l'hydrogène s'exprime alors en combinant les équations (109) et (110) , donnant l'équation (111) :

$$\%_{desat}(t) = 100 \cdot \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right) \quad (111)$$

Pour illustrer la désaturation, une situation expérimentale est considérée. L'échantillon retenu est défini par la diffusion D et l'épaisseur d . Or, on remarque à l'équation (111) que le temps de désaturation augmente si D diminue, et si d augmente. La situation défavorable est donc rencontrée lorsque D est minimum, et d maximum. Par rapport aux données bibliographiques et expérimentales connues, D_{min} et d_{max} sont définis équation (112) :

$$D_{min} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}; d_{max} = 10 \text{ mm} \quad (112)$$

Un tel échantillon est mis sous 700 bar jusqu'à 90 % de saturation (630 bar au centre), puis est dépressurisé rapidement (Figure 137 a)). Sur la Figure 137 b), l'évolution de la pression interne $P_{int}(x,t)$ en fonction de la distance dans l'épaisseur est tracée lorsque le pourcentage de désaturation atteint 10 % de la pression maximale, c'est-à-dire 63 bar au centre. Le temps de désaturation est alors de 1,43 j.

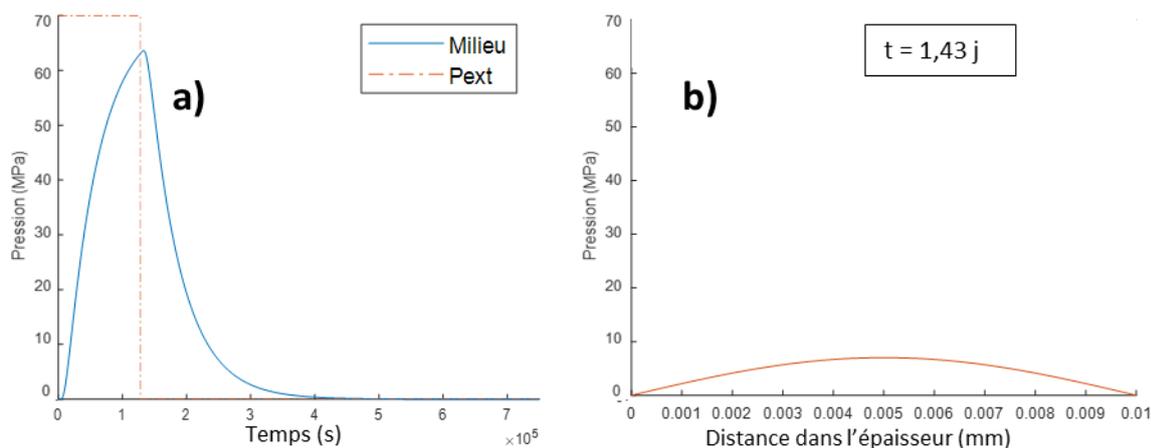


Figure 137. a) Pression au centre ($x = 0$) en fonction du temps pour une saturation à 90 % suivie d'une désaturation. b) Pression interne en fonction de x , désaturation à 10 %.

A l'aide de l'équation (111), plusieurs taux de désaturation sont évalués, 0,1, 1 et 10 % et consignés dans le Tableau 44.

Diffusion (m^2/s)	Taux de désaturation (%)	Temps de désaturation (j)
2^e-10	0,1	4,1
	1	2,76
	10	1,43

Tableau 44. Temps de désaturation pour plusieurs taux de saturation.

On peut déduire de ce tableau que le temps de désaturation préconisé est de 2 jours, avec un minimum à 1 jour. Il est donc préconisé d'attendre 2 jours avant de poursuivre les mises en évidence d'influences de l'hydrogène pour étudier des phénomènes non transitoires.

7. Optimisation des paramètres d'essais

Sur le Tableau 45, sont rappelées les campagnes expérimentales menées, présentées au chapitre 4.4 p-103. Elles concernent la pression maximale, le temps de saturation et le temps de dépressurisation.

Campagne d'essai	Pression	Temps de saturation	Temps de dépress.
Pression	65-95-110-140-170 bar	48 h	Quelques secondes
Saturation	350 bar	0-3-6-19-30-48-96-102 h	Quelques secondes
Dépress.	350 bar	48 h	0-2-4-8 h

Tableau 45. Rappel des paramètres étudiés lors des campagnes expérimentales.

Lors de l'étude d'un paramètre, les deux autres sont fixés. Les paramètres fixés (en gris dans le tableau), ainsi que les paramètres d'étude (en blanc dans le tableau), sont optimisés analytiquement, dans l'optique d'avoir des temps d'expérience corrects et une consommation d'hydrogène limitée.

7.1 Optimisation des paramètres fixés

Pression maximale

Le retour d'expérience d'essais haute-pression conduit à fixer une pression de 350 bar comme pression maximale. En effet à 500 bar, lors de l'essai préliminaire de la partie 4.2 concernant le protocole expérimental, les dégradations sont largement mises en évidence

dans les élastomères. La valeur de 350 bar a été retenue car elle permet de limiter la consommation d'hydrogène.

Temps de saturation

Il est montré au chapitre 1.4.3 qu'une saturation maximale est propice aux dégradations. La saturation est la concentration maximale atteignable dans le matériau, et elle est dépendante de la diffusion de l'hydrogène. Les hypothèses retenues pour calculer le temps de saturation d'un échantillon correspondent à la situation réellement rencontrée lors des essais. Une éprouvette est initialement vierge d'hydrogène, c'est-à-dire sa concentration interne est nulle. On rappelle qu'en considérant la loi de Henry, la concentration interne est équivalente à une pression interne P_{int} , correspondant à la pression qu'aurait une porosité présente dans le matériau au temps t et à la distance x (voir section 1.4.2). Lorsqu'on met l'éprouvette dans l'enceinte, au temps initial, elle est soumise à une pression notée P_{sat} sur ces deux surfaces. Ces hypothèses sont illustrées sur la Figure 138.

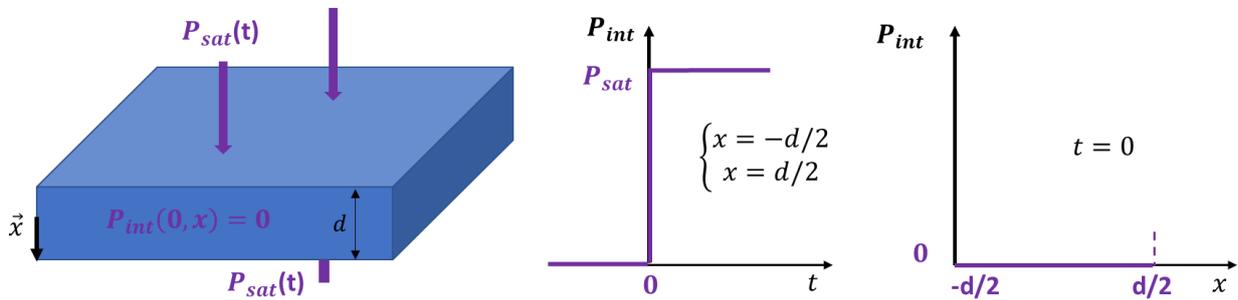


Figure 138. Hypothèses retenues pour estimer le temps de saturation.

Nous cherchons à exprimer la pression interne en fonction du temps. Il faut résoudre la deuxième loi de Fick (équation (23) p-30). D'après Crank [33], il est aisé de montrer que la pression interne à un échantillon s'exprime alors par l'équation (113) :

$$P_{int}(x,t) |_{t \geq 0} = P_{sat} \cdot \frac{4P_{sat}}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{d^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi \cdot x}{d}\right) \quad (113)$$

La pression interne est évaluée en fonction du temps et de l'espace pour la situation exemple suivante. On considère un échantillon de 10 mm d'épaisseur d et de diffusion $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. La pression P_{sat} est fixée à 700 bar. L'évolution de la pression interne $P_{int}(x,t)$ en fonction du temps et de la distance dans l'épaisseur est présentée sur la Figure 139, en résolvant l'équation (113).

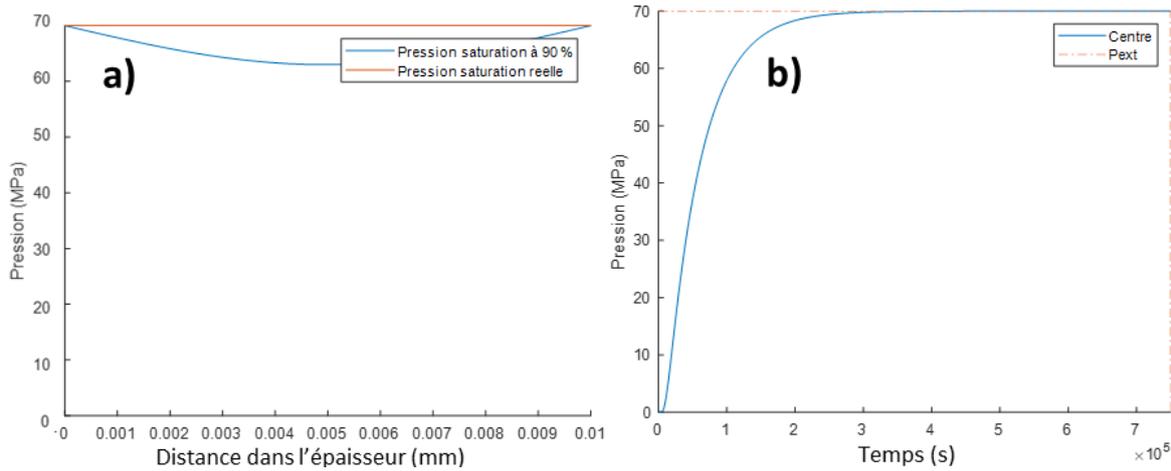


Figure 139. a) Pressions en fonction de x , pour 90 % de saturation (1,5 jour) et saturation totale. b) Pression au centre ($x = 0$) en fonction du temps.

On constate sur la figure a) que la pression est minimale au centre de l'échantillon ($x = 5$ mm), ce qui est physiquement acceptable comme il s'agit du point le plus éloigné des surfaces extérieures de l'échantillon. De plus, sur la figure b) on voit que la pression au centre de l'échantillon augmente très rapidement avant d'atteindre la pression de saturation 700 bar graphiquement vers 300 000 s. Pour étudier quantitativement la saturation, un taux de saturation noté $\%_{\text{sat}}$ est défini comme le ratio de la pression interne minimale $P_{\text{int-min}}(t)$ dans l'épaisseur du matériau, sur la pression de saturation P_{sat} (équation (114)) :

$$\%_{\text{sat}}(t) = 100 \cdot \frac{P_{\text{int-min}}(t)}{P_{\text{sat}}} \quad (114)$$

A partir de l'équation (113), il est aisé de montrer que la pression interne est minimale au centre de l'échantillon, c'est-à-dire quand $x=0$. C'est-à-dire que $P_{\text{int-min}}(t) = P_{\text{int}}(0, t)$. Ainsi, en combinant les équations (113) et (114), le taux de saturation en fonction du temps t , de la diffusion D et de l'épaisseur d est décrit par l'équation (115) :

$$\%_{\text{sat}}(t) = 100 \cdot \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{d^2}\right) \right) \quad (115)$$

On constate que le taux de saturation $\%_{\text{sat}}$ ne dépend pas de la pression de saturation. A partir de cette équation, on voit que le taux de saturation diminue si l'épaisseur d augmente et si la diffusion D diminue. Les échantillons les plus lents à saturer sont donc les plus épais et ceux avec la diffusion la plus faible. Pour avoir un temps de saturation garantissant que tous types d'éprouvettes soit saturé, il faut donc connaître les valeurs minimales de diffusion et maximales d'épaisseur. Par rapport aux données bibliographiques et expérimentales connues, les valeurs D_{min} et d_{max} retenues sont identiques à celle de l'étude sur le temps de désaturation (voir annexe 6) : $D_{\text{min}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; $d_{\text{max}} = 10 \text{ mm}$. Le taux de saturation de 100 % est théoriquement inatteignable. De plus, il est très lent d'approcher ce taux, il est donc pertinent de viser un taux de saturation compromis entre la saturation théorique totale et un temps d'atteinte acceptable. Dans l'optique des essais haute-pression, il est jugé pertinent d'évaluer les temps nécessaires pour avoir un taux supérieur ou égal à 90 %, ce qui signifie que lorsqu'une pression externe de 700 bar est appliquée, la pression minimale au cœur de

l'échantillon atteint 630 bar. Le temps de saturation est donc calculé à partir de l'équation (115) pour différents taux de saturation (90, 99 et 99,9 %). Le Tableau 46 compile les temps de saturation identifiés.

Diffusion (m ² /s)	Taux de saturation (%)	Temps de saturation (j)
2.10⁻¹⁰	90	1,47
	99	2,81
	99,9	4,15
1.10⁻¹⁰	90	2,95
	99	5,63
	99,9	8,3

Tableau 46. Temps de saturation en fonction de la diffusion et du taux de saturation.

Les temps de saturation obtenus pour une diffusion de 2.10⁻¹⁰ m²/s à 90 % sont de l'ordre du jour, et croissent pour atteindre quatre jours pour un taux de saturation de 99,9 %. Pour la diffusion de 1.10⁻¹⁰ m²/s, les temps de saturation sont le double des temps de saturation pour la diffusion de 2.10⁻¹⁰ m²/s. Pour indication, un jour de saturation avec une diffusion de D=2.10⁻¹⁰ m²/s, le taux de saturation atteint 77 %. Il s'agit donc d'un taux intéressant, mais comme la valeur de diffusion minimum est incertaine (on peut avoir un matériau moins diffusif), on privilégie un temps de saturation le plus large possible.

Le temps de saturation préconisé est donc de 48 h avec un minimum à 36 h. Ce temps peut être adapté à des expériences spécifiques.

Temps de dépressurisation

Il est expliqué au chapitre 1.4.3 p-31 que la décompression rapide d'hydrogène est propice aux dégradations. C'est une tendance confirmée par les résultats de la modélisation, quel que soit la nature de l'échantillon (voir chapitre 5.4.5 p-132). La modalité par défaut de la vitesse de dépressurisation est donc instantanée, à l'échelle du banc haute-pressure cela correspond par exemple à 20 s pour passer de 500 à 20 bar (voir Figure 69 p-91).

7.2 Optimisation des paramètres essais

Choix des pressions maximales

Nous considérons le critère de Gent pour l'EPDM1 et le NBR1, c'est-à-dire qu'ils suivent une loi de comportement de néo-Hooke. A la section 2.3.1, il est montré que dans le cas d'une décompression instantanée, la pression maximale au-delà de laquelle des porosités sphériques de taille infinitésimale peuvent augmenter de volume est équivalente à $5\mu/2$, avec μ le paramètre de la loi néo-hookéenne. La « pression seuil » est alors déterminée pour les deux élastomères, à partir des données matériaux identifiées section 3.2.2. Les pressions seuils sont compilées dans le Tableau 47.

	μ (MPa)	Pression seuil (bar)
EPDM1	1,8	45
NBR1	1,8	45

Tableau 47. Prédiction des pressions seuil de dégradations pour l'EPDM1 et le NBR1 avec le critère de Gent.

Le système haute-pressure ne permettant pas une régulation précise au bar, une marge est fixée sur la pression de saturation à ± 10 bar. Un nombre de cinq pressions est retenu, pour avoir un panel expérimental suffisant. Avec pour objectif de mettre en évidence une influence progressive de l'hydrogène, il est proposé des valeurs de pressions suivantes :

60-90-120-150-180 bar. Les pressions maximales sont adaptées aux contraintes expérimentales, notamment le banc haute-pression ne permet pas une régulation au bar, et il peut survenir de légères fuites.

Choix des temps de saturation

Les temps de saturation sont calculés pour les matériaux traités lors de l'essai sur le temps de saturation (voir partie 4.4). La méthode utilisée est celle présentée précédemment dans cette annexe. Les valeurs de temps de saturation pour 90 % et 99 % de saturation sont présentées dans le Tableau 48.

	Epaisseur (mm)	D (m ² /s)	90 % saturation (j)	99 % saturation (j)
EPDM1	10	1,8.10 ⁻¹⁰	1,63	3,12
EPDM2	5	1,9.10 ⁻¹⁰	0,41	0,78
NBR1	10	1,8.10 ⁻¹⁰	1,63	3,12
NBR2	5	2.10 ⁻¹⁰	0,37	0,7

Tableau 48. Exemples de temps de saturation pour l'EPDM2 et le NBR2 considérés avec deux épaisseurs chacun.

On constate que 90 % de saturation est atteint au bout d'environ 1,5 j pour tous les échantillons. Pour les échantillons d'épaisseur 5 mm, c'est beaucoup moins (inférieur à 0,5 j). C'est pourquoi, les temps de saturation évolueront entre 0 h et 100 h. Les temps sont adaptés en fonction des contraintes expérimentales H₂, néanmoins on peut imaginer les temps suivants : 0-3-6-18-36-48-96 h.

Choix des temps de dépressurisation

Les temps de dépressurisation ont été arbitrairement définis comme 0-2-4-8 h de dépressurisation, correspondant à des échelles de temps réalistes pour l'usage de système hydrogène.

8. Influence du nombre de paliers

Lors de l'essai sur le temps de dépressurisation (voir section 5.3 p-120), un essai complémentaire a été réalisé en deux paliers au lieu de 4, ce qui permet de mettre en évidence l'influence du nombre de paliers. Le lot standard d'éprouvettes de la campagne est inséré dans l'enceinte (voir section 4.4). Après 48 h de saturation, les pressions obtenues sont tracées sur la Figure 140.

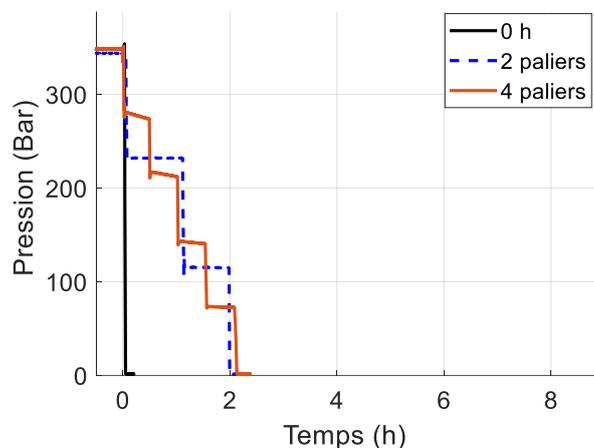


Figure 140. Pressions en fonction du temps pour sur l'influence du nombre de paliers (dépressurisation en 2 h).

Comme pour les autres essais, les dégradations, les modifications de propriétés mécaniques ainsi que l'augmentation de volume transitoire sont étudiées.

Le Tableau 49 présentent des slices représentatifs de chaque matériau en fonction du nombre de paliers de pression.

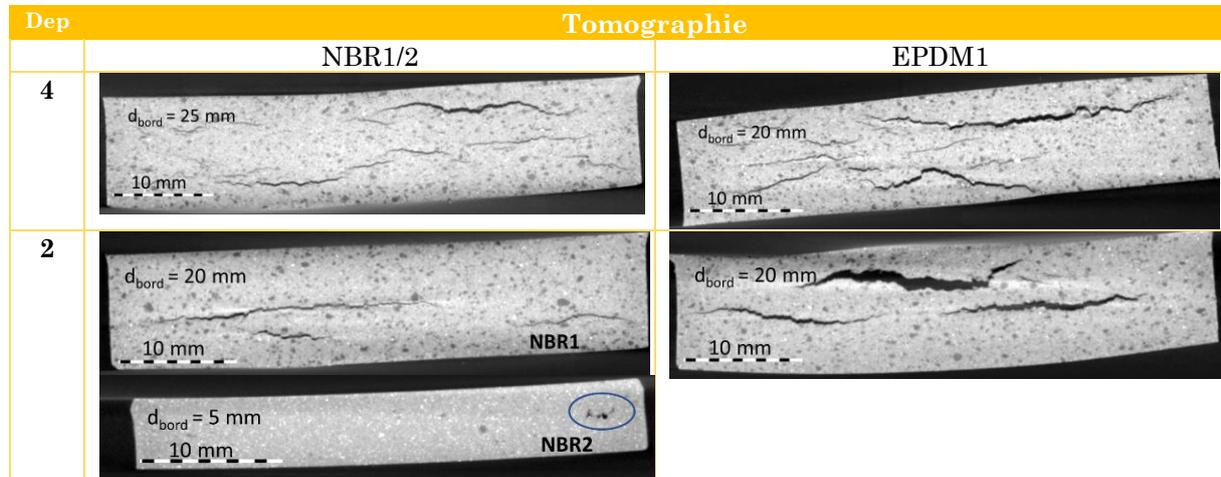


Tableau 49. Synthèse des tomographies des échantillons traité à différents nombres de paliers (dépressurisation de 2 h).

Visuellement, les échantillons en quatre paliers sont plus dégradés que ceux en deux paliers, bien que le NBR2 soit uniquement dégradé dans le cas du deux paliers. Les statistiques sur les fissures sont tracées sur la Figure 141.

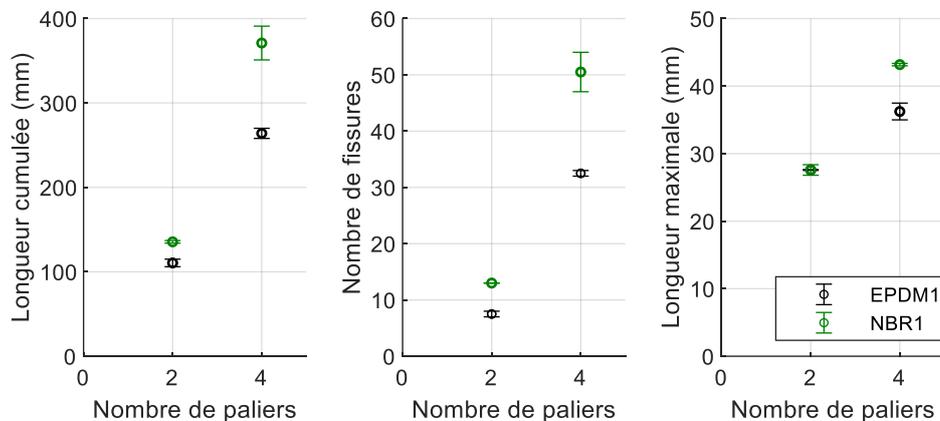


Figure 141. Statistiques sur les fissures pour l'EPDM1 et le NBR1 en fonction du nombre de paliers (2 h de dépressurisation).

Ces statistiques confirment la tendance observée graphiquement. On constate que les statistiques des échantillons soumis à 4 paliers sont systématiquement plus élevées que ceux soumis à 2 paliers, comme si quatre dépressurisations de 70 bar étaient plus dégradantes que deux de 115 bar. Par contre, l'échantillon de 5 mm d'épaisseur a une fissure lors de l'application de 2 paliers, pas de 4.

Les essais de traction réalisés en 2 h de dépressurisation, mais avec deux ou 4 paliers ont été comparés sur la Figure 142.

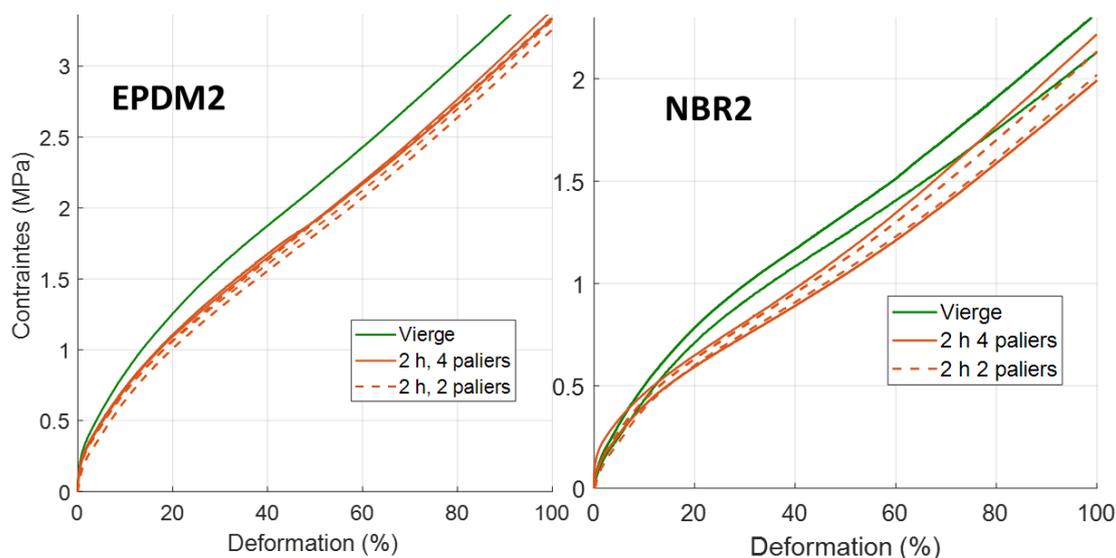


Figure 142. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2 et du NBR2 (comparaison du nombre de paliers).

Pour les deux matériaux, aucune tendance ne peut être tirée sur l'influence du nombre de paliers. En effet, les éprouvettes 4 paliers et 2 paliers sont pratiquement superposées.

La Figure 143 représente l'évolution des dimensions en fonction du nombre de paliers de pression.

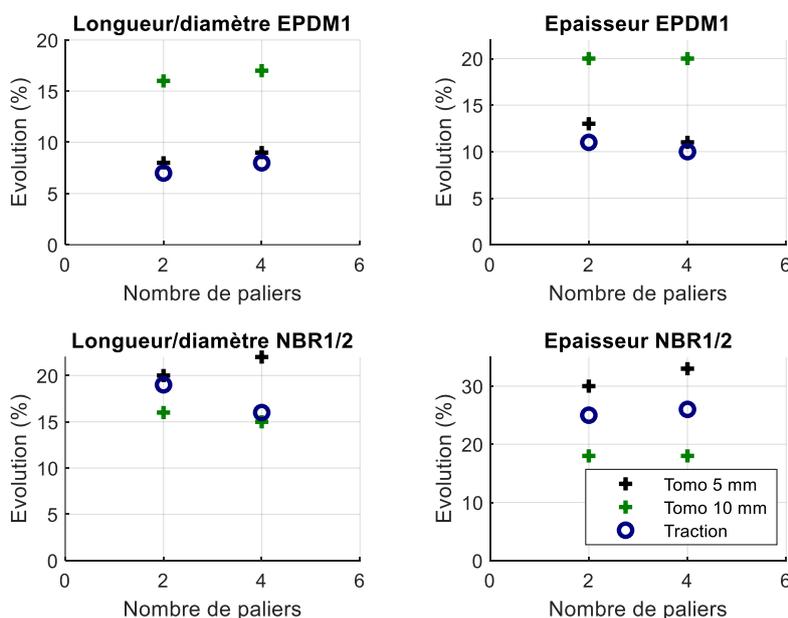


Figure 143. Evolution des dimensions des élastomères avant/après hydrogène, en fonction du nombre de paliers.

Cette figure montre qu'il n'y a pas d'influence majeure du nombre de paliers sur l'augmentation de dimensions.

Le nombre de paliers semble donc avoir une influence uniquement sur les dégradations.

Bibliographie

- [1] Giec, « Changements climatiques 2014 », 2014. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_fr.pdf
- [2] France Hydrogène, « L'encyclopédie H2 », 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.france-hydrogene.org/fiches-techniques/>
- [3] J.-C. Guibet, « Caractéristiques des produits pétroliers », *Techniques de l'ingénieur*, n° K 325, 1997.
- [4] ISO, « ISO/TC 197 Technologies de l'hydrogène », ISO. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iso.org/fr/committee/54560.html>
- [5] ADEME, « Rendement de la chaîne hydrogène », janv. 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/rendement-chaîne-h2_fiche-technique-02-2020.pdf
- [6] Safra, « Constructeur, leader des bus hydrogène en France ». [En ligne]. Disponible sur: <https://safra.fr/constructeur/>
- [7] Association française du gaz naturel pour véhicules, « Véhicules BioGnv ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.afgnv.org/vehicules/>
- [8] A. Lallemand, « Compression et détente des gaz ou des vapeurs », *Techniques de l'ingénieur*, n° BE 8 013, 2021.
- [9] H. Barthemely, M. Weber, et F. Barbier, « Hydrogen storage : recent improvements and industrial perspectives », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 7254-7262, 2017.
- [10] P. Krawczak, « Réservoirs haute pression en composites », *Techniques de l'ingénieur*, n° AM 5 530, 2002.
- [11] O. Comond, D. Perreux, F. Thiébaud, et M. Weber, « Methodology to improve the lifetime of type III HP tank with a steel liner », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 3077-3090, 2009.
- [12] F. Gasquez, « Etude des réservoirs entièrement bobinés en composites destinés au stockage de l'hydrogène sous pression : cas des réservoirs de type III », Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2008.
- [13] Mahytec, « Applications ». Consulté le: 22 octobre 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mahytec.com/fr/produits/>
- [14] E. Rivard, M. Trudeau, et K. Zaghbi, « Hydrogen Storage for Mobility: A Review », *Materials*, vol. 12, n° 1973, 2019.
- [15] J.-M. Berthelot, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures.*, Masson. le Mans, 1992.
- [16] « Règlement no 134 de la Commission économique pour l'Europe des Nations unies (CEE-ONU) — Prescriptions uniformes relatives à l'homologation des véhicules automobiles et de leurs composants en ce qui concerne les prescriptions de sécurité des véhicules fonctionnant à l'hydrogène [2019/795] », *Journal officiel de l'union européenne*, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:42019X0795>
- [17] M. Zhang, H. Lv, H. Kang, W. Zhou, et C. Zhang, « A literature review of failure prediction and analysis methods for composite high-pressure hydrogen storage tanks », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, p. 25777-25799, 2019.
- [18] P. Blanc-Vannet *et al.*, « Sample scale testing method to prevent collapse of plastic liners in composite pressure vessel », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, p. 8682-8691, 2019.
- [19] N. De Miguel, B. Acosta, D. Baraldi, R. Melideo, R. Ortiz Cebolla, et P. Moretto, « The role of initial tank temperature on refuelling of on-board hydrogen tanks », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, p. 8606-8615, 2016.

-
- [20] A. Elgowainy, K. Reddi, E. Sutherland, et F. Joseck, « Tube-trailer consolidation strategy for reducing hydrogen refueling station costs », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 20197-20206, 2014.
- [21] « Regulation (EC) No 79/2009 of the european parliament and of the council of 14 January 2009 on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles, and amending Directive 2007/46/EC », Official Journal of European Union.
- [22] H. U. Khalid, M. C. Ismail, et N. Nosbi, « Permeation Damage of Polymer Liner in Oil and Gas Pipelines: A Review », *Polymers*, vol. 12, n° 2307, 2020.
- [23] W. Balasooriya, C. Cute, B. Schritteser, et G. Pinter, « A Review on Applicability, Limitations, and Improvements of Polymeric Materials in High-Pressure Hydrogen Gas Atmosphere », *Polymer reviews*, 2021, [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1897997>
- [24] M.-H. Klopffer, P. Berne, S. Castagnet, M. Weber, G. Hochstetter, et E. Espuche, « Polymer pipes for distributing mixtures of hydrogen and natural gas: evolution of their transport and mechanical properties after an ageing under an hydrogen environment », présenté à 18 th World Hydrogen Energy Conference, 2010.
- [25] « Precision high pressure catalog ». 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://precisionhighpressure.com/wp-content/uploads/2021/01/PHP-Catalog-compressed.pdf>
- [26] C. Houdret, « Elastomères, ingrédients », *Techniques de l'ingénieur*, n° A 7 710, 1990.
- [27] L. J. F. Hutchinson, « Etanchéité de précision ». 2019.
- [28] C. Janin, « Matières premières du caoutchouc », *Techniques de l'ingénieur*, n° AM 8 010, 2016.
- [29] E. Verron, « Modèles hyperélastiques pour le comportement mécanique des élastomères », *Techniques de l'ingénieur*, n° AM 8 210, 2018.
- [30] G. Gallas, « Les élastomères dans l'art de l'ingénieur: propriétés mécaniques », *Techniques de l'ingénieur*, n° A 7 735, 1984.
- [31] J. Curchod et F. Alarcon-Lorca, « Elastomères: généralités », *Techniques de l'ingénieur*, 1983.
- [32] G. Marckmann et E. Verron, « Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 79, n° 5, p. 835-858, 2006.
- [33] J. Crank, *THE MATHEMATICS OF DIFFUSION*, Second. Oxford, 1975.
- [34] P. Adams, A. Bengaouer, B. Cariteau, V. Molkov, et A. G. Venetsanos, « Allowable hydrogen permeation rate from road vehicles », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 2742-2749, 2016.
- [35] H. Yasuda, « Units of permeability constants », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 19, p. 2529-2536, 1975.
- [36] A. Sangroniz, J. R. Sarasua, M. Iriarte, et A. Etxeberria, « Survey on transport properties of vapours and liquids on biodegradable polymers », *European Polymer Journal*, vol. 120, p. 109232, 2019.
- [37] R. M. Barrer et G. Skirow, « Transport and Equilibrium Phenomena in Gas-Elastomer Systems. I. Kinetic Phenomena », *Journal of Polymer Science*, vol. 3, p. 549-563, 1948.
- [38] M. H. Klopffer et B. Flaconnèche, « Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review », *Oil & gas science and technology*, vol. 56, p. 223-244, 2001.
- [39] R. P. Barth, K. L. Simmons, et C. San Marchi, « Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems: Applications, Properties, and Gap Analysis », Sandia National Laboratories, USA, 2013.
- [40] M. W. Fitch, W. J. Koros, R. L. Nolen, et J. R. Carnes, « Permeation of Several Gases through Elastomers, with Emphasis on the Deuterium/Hydrogen Pair », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 47, p. 1033-1046, 1993.

- [41] O. Kane-Diallo, S. Castagnet, A. Nait-Ali, G. Benoît, et J.-C. Grandidier, « Time-resolved statistics of cavity fields nucleated in a gas-exposed rubber variable decompression conditions - Support to a relevant modeling framework », *Polymer testing*, vol. 51, p. 122-130, 2016.
- [42] J. Yamabe et S. Nishimura, « Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas », *International journal of hydrogen energy*, vol. 34, p. 1977-1989, 2009.
- [43] S. W. Rutherford, D. T. Limmer, M. G. Smith, et K. G. Honnell, « Gas transport in ethylenepropylene diene (EPDM) elastomer: Molecular simulation and experimental study », *Polymer*, vol. 48, p. 6719-6727, 2007.
- [44] J. K. Jung, I. G. Kim, K. S. Chung, et U. B. Baek, « Gas chromatography techniques to evaluate the hydrogen permeation characteristics in rubber: ethylene propylene diene monomer », *Nature scientific reports*, vol. 11, n° 4859, 2021.
- [45] M. A. Wilson et A. L. Frischknecht, « High-pressure hydrogen decompression in sulfur crosslinked elastomers », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, p. 15094-15106, 2022.
- [46] A. Koga, K. Uchida, J. Yamabe, et S. Nishimura, « Evaluation on High-Pressure Hydrogen Decompression Failure of Rubber O-ring Using Design of Experiments », *International Journal of Automotive Engineering*, vol. 2, p. 123-129, 2011.
- [47] G. J. Van Amerongen, « Influence of structure of elastomers on their permeability to gases. », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, p. 307-332, 1950.
- [48] J. Lee et al., « Measurement Methods for Solubility and Diffusivity of Gases and Supercritical Fluids in Polymers and Its Applications », *Polymer reviews*, vol. 57, n° 4, p. 695-747, 2017.
- [49] Rogers, « Permeation of Gases and Vapours in Polymers », in *Polymer permeability*, Chapman & Hall, 1985, p. 11-77.
- [50] B. Schritteser, G. Pinter, T. Schwarz, Z. Kadar, et T. Nagy, « Rapid Gas Decompression performance of elastomers - a study of influencing testing parameters », présenté à 21st European Conference on Fracture, Catania (Italia), juin 2016.
- [51] P. Embury, « High-pressure gas testing of elastomer seals and a practical approach to designing for explosive decompression service », *Sealing technology*, p. 6-11, 2004.
- [52] B. J. Briscoe, T. Savvas, et C. T. Kelly, « Explosive decompression failure of rubber: a review of the origins of pneumatic stress induced rupture in elastomers », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 67, p. 384-416, 1994.
- [53] C. W. Stewart, « Nucleation and Growth of Bubbles in Elastomers », *Journal of polymer science : part A-2*, vol. 8, p. 937-955, 1970.
- [54] A. Koga et al., « A visualizing study of blister initiation behavior by gas decompression », *Tribology online*, vol. 8, n° 1, p. 68-75, 2013.
- [55] J. Yamabe, A. Koga, et S. Nishimura, « Failure behaviour of rubber O-ring under cyclic exposure to high-pressure hydrogen gas. », *Engineering Failure Analysis*, vol. 35, p. 193-205, 2013.
- [56] S. Nishimura, « Fracture behaviour of ethylene propylene rubber for hydrogen gas sealing under high pressure hydrogen », *Nippon Gomu Kyokaishi*, n° 12, p. 360-366, 2013.
- [57] S. Castagnet, D. Mellier, A. Nait-Ali, et G. Benoit, « In-situ X-ray computed tomography of decompression failure in a rubber exposed to high-pressure gas », *Polymer testing*, vol. 70, p. 255-262, 2018.
- [58] H. Ono, H. Fujiwara, et S. Nishimura, « Penetrated hydrogen content and volume inflation in unfilled NBR exposed to high-pressure hydrogen - What are the characteristics of unfilled NBR dominating them? », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, p. 18392-18402, 2018.

-
- [59] J. Jaravel et al., « On key parameters influencing cavitation damage upon fast decompression in a hydrogen saturated elastomer », *Polymer testing*, vol. 30, p. 811-818, 2011.
- [60] J. Jaravel, S. Castagnet, J.-C. Grandidier, et M. Gueguen, « Experimental real-time tracking and diffusion/mechanics numerical simulation of cavitation in gas-saturated elastomers », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 50, p. 1314-1324, 2013.
- [61] N. C. Menon, A. M. Kruizenga, A. Nissen, B. E. Mills, et J. Campbell, « Polymer behavior in high pressure hydrogen, helium, and argon environments as applicable to the hydrogen infrastructure », Sandia National Laboratories, 2016.
- [62] S. S. Kulkarni et al., « Damage evolution in polymer due to high-pressure hydrogen gas », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, p. 19001-19022, 2021.
- [63] M. Fazal, S. Castagnet, A. Nait-Ali, et S. Nishimura, « Local kinetics of cavitation in hydrogen-exposed EPDM using in-situ X-ray tomography: focus on free surface effect and cavity interaction », *Polymer testing*, vol. 91, n° 106723, 2020.
- [64] A. N. Gent et P. B. Lindley, « Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension », *Sir Eric Rideal, F. R. S.*, vol. 249, p. 195-205, 1958.
- [65] A. N. Gent et D. A. Tompkins, « Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers », *Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 6, p. 2520-2525, 1969.
- [66] A. N. Gent et C. Wang, « Fracture mechanics and cavitation in rubber-like solids », *Journal of material science*, vol. 26, p. 3392-3395, 1991.
- [67] C. Fond, « Cavitation Criterion for Rubber Materials: A Review of Void-Growth Models », *Journal of Polymer Science : part B : Polymer Physics*, vol. 39, p. 2081-2096, 2001.
- [68] J. Diani, « Irreversible growth of a spherical cavity in rubber-like material: a fracture mechanics description », *International Journal of Fracture*, vol. 112, p. 151-161, 2001.
- [69] S. Nishimura et J. Yamabe, « Tensile Properties and Swelling Behavior of Sealing Rubber Materials Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas », *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, vol. 6, n° 6, p. 466-477, 2012.
- [70] J. Yamabe et S. Nushimira, « Crack growth behavior of sealing rubber under static strain in high-pressure hydrogen gas », *Journal of solid mechanics and materials engineering*, vol. 5, n° 12, p. 690-701, 2011.
- [71] S. Castagnet, D. Mellier, A. Nait-Ali, et G. Benoit, « In-situ X-ray computed tomography of decompression failure in a rubber exposed to high-pressure gas », *Polymer testing*, vol. 70, p. 255-262, 2018.
- [72] O. Kane-Diallo, S. Castagnet, A. Nait-Ali, G. Benoît, et J.-C. Grandidier, « Time-resolved statistics of cavity fields nucleated in a gas-exposed rubber variable decompression conditions - Support to a relevant modeling framework », *Polymer testing*, vol. 51, p. 122-130, 2016.
- [73] H. Fujiwara, H. Ono, et S. Nishimura, « Degradation behavior of acrylonitrile butadiene rubber after cyclic high-pressure hydrogen exposure », *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 40, p. 2025-2034, 2014.
- [74] M. Melnichuk, F. Thiébaud, et D. Perreux, « Non-dimensional assessments to estimate decompression failure in polymers for hydrogen system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, p. 6738-6744, 2020.
- [75] C. Zhou, J. Zheng, C. Gu, Y. Zhao, et P. Liu, « Sealing performance analysis of rubber O-ring in high-pressure gaseous hydrogen based on finite element method », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 11996-12004, 2017.
- [76] C. Zhou, G. Chen, et P. Liu, « Finite Element Analysis of Sealing Performance of Rubber D-Ring Seal in High-Pressure Hydrogen Storage Vessel », *J Fail. Anal. and Preven.*, vol. 18, p. 846-855, 2018.

- [77] C. Zhou, G. Chen, S. Xiao, Z. Hua, et C. Gu, « Study on fretting behavior of rubber O-ring seal in high-pressure gaseous hydrogen », *International journal of hydrogen energy*, vol. 44, p. 22569-22575, 2019.
- [78] Norsok Standard, « Qualification of non-metallic sealing materials and manufacturers », 1994.
- [79] A. Nait-Ali, O. Kane-Diallo, et S. Castagnet, « Catching the time evolution of microstructure morphology from dynamic covariograms », *Comptes rendus mécanique*, p. 301-306, 2015.
- [80] J.-Y. Buffière et E. Maire, *Imagerie en 3D en mécanique des matériaux*. Editions Lavoisier, 2014.
- [81] V. Le Saulx, Y. Marco, S. Calloch, et P. Charrier, « Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using computed micro-tomography », *Polymer engineering and science*, p. 1253-1263, 2011.
- [82] J. Yamabe, T. Matsumoto, et S. Nishimura, « Application of acoustic emission method to detection of internal fracture of sealing rubber material by high-pressure hydrogen decompression », *Polymer testing*, p. 76-85, 2010.
- [83] S. Castagnet, O. Hiroaki, G. Benoit, H. Fujiwara, et S. Nishimura, « Swelling measurement during sorption and decompression in a NBR exposed to high-pressure hydrogen », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 19359-19366, 2017.
- [84] J. Yamabe et S. Nishimura, « Tensile Properties and Swelling Behavior of Sealing Rubber Materials Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas », *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, vol. 6, n° 6, p. 466-477, 2012.
- [85] H. Fujiwara, J. Yamabe, et S. Nishimura, « Evaluation of the change in chemical structure of acrylonitrile butadiene rubber after high-pressure hydrogen exposure », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 8729-8733, 2012.
- [86] T. A. Yersak *et al.*, « Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 28910-28917, 2017.
- [87] R. S. Rivlin et A. G. Thomas, « Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing », *Journal of Polymer Science*, vol. X, p. 291-318, 1953.
- [88] W. Balasooriya, « Aging and long-term performance of elastomers for utilization in harsh environments », Doctoral thesis, Montan Universität Leoben, 2019.
- [89] J.-A. Ruiz-Sabariego, « Mécanique de la rupture », *Techniques de l'ingénieur*, n° BM 5 060, 2014.
- [90] W. Balasooriya, B. Schritteser, G. Pinter, et T. Schwarz, « A fracture mechanical approach to identify the behavior of elastomers in hostile environments », présenté à International Rubber Conference 2018, Kuala Lumpur, Malaysia, 2018.
- [91] B. Flaconèche, J. Martin, et M. H. Klopffer, « Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental methods », *Oil & gas science and technology*, vol. 56, p. 245-259, 2001.
- [92] J. Chaineaux et N. Kiefer, « Application de la réglementation ATEX au laboratoire », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 6, n° 165v2, 2020.
- [93] M. Melnichuk, F. Thiébaud, et D. Perreux, « Non-dimensional assessments to estimate decompression failure in polymers for hydrogen system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, p. 6738-6744, 2020.
- [94] M. Melnichuk, Q. Gardavaud, F. Thiébaud, et D. Perreux, « Numerical assessments of maximum depressurisation rate for polymer materials under high-pressure hydrogen », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, p. 27088-27095, 2021.
- [95] M. Melnichuk, Q. Gardavaud, F. Thiébaud, et D. Perreux, « Temperature effect in cavitation risk assessments of polymers for hydrogen systems », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, p. 23020-23026, 2020.
- [96] IAE, « The future of hydrogen », G20, juin 2019.

-
- [97] Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels, « Hydrogène et mobilité : risques à ne pas minimiser ! » [En ligne]. Disponible sur: https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/uploads/2020/06/200609_flash_H2_mobilite_vf.pdf
- [98] D. Baldwin, « Development of High Pressure Hydrogen Storage Tank for Storage and Gaseous Truck Delivery », Lincoln, Final report, Décembre 2015.
- [99] Cryolor, « Storage & transport of liquid hydrogen ». mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cryolor.com/sites/cryolor/files/2023-03/cryolor-lh2-brochure-03.23-sd.pdf>
- [100] Magyar, « Citernes de transport de carburants ». 2023. [En ligne]. Disponible sur: http://www.magyar.fr/produits/produits.0_2_.php
- [101] GRT Gaz et RICE, « Jupiter 1000 : Démonstrateur industriel de Power-to-Gas », 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.jupiter1000.eu/_files/ugd/940962_37b45cebbbe842c6b3eaad4b6dcaaea2.pdf
- [102] Lhyfe, « Hydrogène écologique produit en Vendée ». [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.lhyfe.com/nos-unites-de-production/usine-lhyfe-bouin/>
- [103] Ministère de la transition énergétique, « 20200422 Programmation pluriannuelle de l'énergie », p. 339, 2018.
- [104] D. Halm, B. Magneville, J. Renard, P. Saffré, et S. Villalonga, « Optimisation des réservoirs composites de stockage hyperbare de l'hydrogène : bilan du projet Osirhys IV », Lyon, août 2015.
- [105] L'Argus, « Hydrogène : les grandes ambitions des équipementiers autos français ». Consulté le: 2 avril 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://pro.largus.fr/actualites/hydrogene-les-grandes-ambitions-des-equipementiers-autos-francais-10476395.html>
- [106] International Agency of Energy, « The future of hydrogen », G20, juin 2019.
- [107] ADEME, « Analyse du cycle de vie relative à l'hydrogène : production d'hydrogène et usage en mobilité légère », 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://librairie.ademe.fr/changement-climatique-et-energie/4213-analyse-de-cycle-de-vie-relative-a-l-hydrogene.html>
- [108] Ministère de l'économie, « Stratégie nationale pour le développement de l'hydrogène décarboné en France ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.economie.gouv.fr/plan-de-relance/mesures/strategie-nationale-developpement-hydrogene-decarbhone>
- [109] France Hydrogène, « Une décennie pour le développement de l'hydrogène renouvelable et bas-carbone ». 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/5/2021/03/FH-Infographie-Hydrogene-FR.pdf>
- [110] ArcelorMittal, « Le DRI à hydrogène, pour produire de l'acier sans charbon ». 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://france.arcelormittal.com/neutralite-carbone/dri-hydrogene>
- [111] Ministère de la transition écologique et de la transition des territoires, « France Relance / appel à projets Écosystèmes territoriaux Hydrogène ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.ecologie.gouv.fr/france-relance-appel-projets-ecosystemes-territoriaux-hydrogene#_ftn1
- [112] France Hydrogène, « VIG'HY l'observatoire de l'hydrogène ». [En ligne]. Disponible sur: <https://vighy.france-hydrogene.org/chiffres-cles/>
- [113] ADEME, « Optez pour l'hydrogène renouvelable et bas carbone ». [En ligne]. Disponible sur: https://agirpourlatransition.ademe.fr/entreprises/node/52013#summaryAnchor_7

- [114] McPhy, « McPhy ». [En ligne]. Disponible sur: <https://mcphy.com/fr/marches/industrie/>
- [115] Mahytec, « Datasheet Tank-500 bar from 160 L to 300 L ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.mahytec.com/wp-content/uploads/2021/07/CL-DS7-Data-Sheet_500bar-EN.pdf
- [116] Symbio, « Symbio va investir 1 milliard d'euros en France ». 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.symbio.one/news/PR-global-invest-IPCEI_FR.pdf
- [117] M. Carrega, *Matériaux polymères*. in Matériaux industriels. Dunod, 2003.
- [118] M. Biron, « Propriétés des thermoplastiques - tableaux comparatifs », *Techniques de l'ingénieur*, n° AM 3 360v2, 2014.
- [119] T. A. Yersak *et al.*, « Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 28910-28917, 2017.
- [120] H. Ono, H. Fujiwara, K. Onoue, et S. Nishimura, « Influence of repetitions of the high-pressure hydrogen gas exposure on the internal damage quantity of high density polyethylene evaluated by transmitted light digital image », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, p. 23303-23319, 2019.
- [121] M. Gerland, S. Boyer, et S. Castagnet, « Early stages of cavitation in a stretched and decompressed poly(vinylidene fluoride) exposed to diffusive hydrogen, observed by Transmission Electronic Microscopy at the nanoscale », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 1766-1774, Art. n° 1766-1774, 2016.
- [122] F. Rueda, J. L. Otegui, et P. Frontini, « Numerical tool to model collapse of polymeric liners in pipelines », *Engineering Failure Analysis*, vol. 20, p. 25-34, 2012.
- [123] S. R. Frost, A. M. Korsunsky, Y. Wu, et G. A. G., « Collapse of polymer and composites liners constrained within tubular conduits », *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 29, n° 566, 2000.
- [124] K. M. El-Sawy, « Inelastic stability of tightly fitted cylindrical liners subjected to external uniform pressure », *Thin-walled structure*, vol. 39, p. 731-744, 2011.
- [125] F. Rueda, A. Marquez, J. L. Otegui, et P. M. Frontini, « Buckling collapse of HDPE liners : Experimental set-up and FEM simulations », *Thin-walled structure*, vol. 109, p. 103-112, 2016.
- [126] J. Pépin *et al.*, « Replication of liner collapse phenomenon observed in hyperbaric type IV hydrogen storage vessel by explosive decompression experiment », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, p. 4671-4680, 2018.
- [127] J. Pépin *et al.*, « Determination of key parameters responsible for polymeric liner collapse in hyperbaric type IV hydrogen storage vessels », *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 16386-16399, 2018.

Liste des figures

Figure 1. Origine des pertes d'énergie au cours du cycle hydrogène [5]	13
Figure 2. Exemple de gaz sous pression de la vie quotidienne.	13
Figure 3. Comparaison de loi de van der Waals et des gaz parfaits pour l'hydrogène, à volume fixe.	15
Figure 4. Bouteille d'hydrogène Alphagaz 200 bar (type I, standard).....	15
Figure 5. Comparaison des types de réservoirs d'hydrogène [9].	16
Figure 6. Comparaison des performances gravimétriques des différents types de réservoir gazeux [10].	16
Figure 7. Réservoir d'hydrogène de type IV de la société Mahytec [13].	17
Figure 8. Éléments constituant un réservoir type IV [14].	17
Figure 9. Illustration de l'enroulement filamentaire (photo Mahytec)[14].	18
Figure 10. Exemple d'utilisation de réservoirs type IV dans une station-service [20].	19
Figure 11. Ensemble de réservoirs type IV [13].	19
Figure 12. a) Macromolécules typiques des polymères. b) Motif chimique du PVC (polychlorure de vinyle).	21
Figure 13. Exemple d'ingrédients entrant dans la composition des élastomères [27].	22
Figure 14. Exemple d'usage d'élastomères.....	22
Figure 15. Exemple de courbe de traction uniaxiale d'un élastomère [29].....	23
Figure 16. Passage à un problème monodimensionnel [29].....	24
Figure 17. Illustration de la diffusion.	26
Figure 18. Illustration du phénomène de diffusion dans le cas hydrogène-polymère.....	27
Figure 19. Description d'un mécanisme de dégradation interne d'un polymère, issu de la diffusion d'hydrogène haute-pression.....	31
Figure 20. Cavitation dans un élastomère après un essai de traction [64].	34
Figure 21. Différents types de dégradations dans un élastomère après un essai de traction [64].....	34
Figure 22. a) Détermination d'un volume élémentaire représentatif [72] b) Modélisation de la propagation d'une porosité dans un élastomère [62].....	35
Figure 23. Facteurs influençant la dégradation des élastomères [55].	36
Figure 24. Slice d'un élastomère issu d'une tomographie.....	38
Figure 25. Nombre d'évènements d'émission acoustique suite à la décompression d'hydrogène [82].	39
Figure 26. a) Changement de volume dû à une décompression hydrogène depuis 30 MPa sur une sphère de NBR. b) Méthode optique de mesure du diamètre [83].	40
Figure 27. Augmentation de volume et dégradations d'O-rings soumis à des pressions d'hydrogène jusqu'à 700 bar [55].	40
Figure 28. Augmentation de volume en fonction du temps après dépressurisation, pour des NBR (diamètre 13 mm, épaisseur 2 mm) [73].	41
Figure 29. Module de stockage mesuré au DMA pour diverses nuances de NBR [73].	41
Figure 30. Essais de traction sur des NBR vierges et dépressurisés [84].	42
Figure 31. Dégradations d'un NBR non chargé suite à 100 MPa d'H ₂ [85].	42
Figure 32. Porosité dans une membrane élastomère de faible épaisseur.	47
Figure 33. Géométrie sphérique retenue pour la porosité.	47
Figure 34. Dénominations des paramètres de pression.....	49
Figure 35. Illustration des conditions aux limites et initiales.	49
Figure 36. Illustration des conditions aux limites et initiales.	51
Figure 37. Pressions en fonction du temps pour une situation de dépressurisation.	52

Figure 38. Conditions initiales et aux limites.....	53
Figure 39. Pression interne en fonction de la distance dans l'épaisseur, en utilisant deux méthodes de calcul.....	56
Figure 40. Pression interne en fonction de la distance dans l'épaisseur, en utilisant deux méthodes de calcul.....	56
Figure 41. Modèle de porosité sphérique utilisé pour définir les critères de cavitation ...	57
Figure 42. Pression en fonction de l'extension : Gent explique que l'on quitte la zone élastique lorsque λ tend vers l'infini.....	60
Figure 43. Géométrie et chargements retenus.....	61
Figure 44. Images MEB d'un échantillon d'EPDM1.....	65
Figure 45. Tomographie d'un échantillon d'EPDM1 (résolution 10 μm).....	66
Figure 46. Forme et dimensions d'éprouvette retenues pour les essais de traction.....	67
Figure 47. Montage expérimental utilisé lors des essais de traction uniaxiale.....	67
Figure 48. Essai de traction uniaxiale à 100 mm/min pour trois éprouvettes d'EPDM2.....	69
Figure 49. Résidu en fonction de C10 et C01 pour l'EPDM2.....	71
Figure 50. Courbes de traction expérimentales et théoriques pour l'EPDM2.....	71
Figure 51. Courbes de traction expérimentales et théoriques (Néo-Hooke et Mooney) pour le NBR1, le NBR2 et l'EPDM1.....	72
Figure 52. Schéma de principe d'une cellule de perméation (vue en coupe).....	74
Figure 53. Géométrie d'un échantillon de perméation.....	74
Figure 54. Principe de la mesure des propriétés de transport.....	75
Figure 55. Dispositif de perméation du laboratoire.....	76
Figure 56. Cellule de perméation ouverte.....	77
Figure 57. Pressions en fonction du temps lors d'un essai de perméation (NBR1).....	79
Figure 58. Focus sur la zone d'identification de la diffusion et de la perméabilité du NBR1.....	79
Figure 59. Sources théoriques de fuites.....	81
Figure 60. Chambre de confinement existante.....	85
Figure 61. Expression du besoin pour le système de mise sous haute-pression H_2	86
Figure 62. Schéma de principe de l'enceinte.....	87
Figure 63. Principe de l'acquisition des données.....	88
Figure 64. Disposition du matériel d'acquisition dans la salle de commande.....	89
Figure 65. Disposition de l'enceinte dans la chambre de confinement.....	89
Figure 66. Exemple de raccord.....	90
Figure 67. Principe d'un panier porte-échantillon.....	90
Figure 68. Maintien d'une pression de 500 bar dans l'enceinte pendant 45 h.....	91
Figure 69. Pressions et températures en fonction du temps, lors de la a) pressurisation et de la b) dépressurisation.....	91
Figure 70. Slice d'un EPDM1 vierge.....	92
Figure 71. Exemple de disposition d'éprouvettes en tomographie.....	93
Figure 72. Cycles de pression appliqués.....	94
Figure 73. NBR1 (à gauche) et EPDM1 (à droite) après dépressurisation.....	94
Figure 74. Slice de l'EPDM1 avant et après l'essai préliminaire.....	95
Figure 75. Eprouvettes de traction dépressurisées : a) EPDM1 b) NBR1.....	95
Figure 76. Influence de la haute-pression hydrogène sur le comportement en traction a) de l'EPDM1 et b) du NBR1.....	96
Figure 77. Eprouvettes d'étude des dégradations d'élastomères.....	97
Figure 78. Protocole expérimental d'étude de l'influence de l'hydrogène sur les dégradations.....	97

Figure 79. Définition de la distance d_{bord}	97
Figure 80. Illustration sur un slice d'EPDM1 de la méthode numérique envisagée pour déterminer les statistiques sur les fissures.....	98
Figure 81. Exemple d'identification de fissures sur l'EPDM1, issu de l'essai préliminaire.	99
Figure 82. Rappel des dimensions des éprouvettes de traction standard.	100
Figure 83. Protocole expérimental d'étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés de traction.	101
Figure 84. a) Identification du paramètre μ pour chaque courbe de traction. b) Moyennes obtenues pour les éprouvettes vierges et les dépressurisées.	102
Figure 85. Protocole expérimental d'étude de l'influence de l'hydrogène sur l'augmentation de volume transitoire.	102
Figure 86. Lot d'éprouvettes standards à insérer lors de chaque essai.....	104
Figure 87. Campagne d'essais pression.....	104
Figure 88. Pressions en fonction du temps lors de la campagne d'essai sur la pression.....	105
Figure 89. Campagne d'essai temps de saturation.	105
Figure 90. Pressions en fonction du temps pour les essais sur le temps de saturation.	106
Figure 91. Campagne d'essai temps de dépressurisation.	107
Figure 92. Pressions en fonction du temps pour les essais principaux sur le temps de saturation.....	107
Figure 93. Cloque macroscopique (NBR1 d'épaisseur 10 mm, ayant subi 110 bar).....	111
Figure 94. Microstructure de l'EPDM1 et du NBR1, ayant subis 145 bar d' H_2 (résolution : 10 μm).....	111
Figure 95. NDIns en fonction de la pression maximale pour les deux matériaux et pour les pressions critères de Gent et de Mooney.	112
Figure 96. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM1.	113
Figure 97. Courbes contraintes-déformations du NBR1.....	113
Figure 98. Évaluation de l'influence de la pression sur le comportement mécanique a) de l'EPDM1 et b) du NBR1.....	114
Figure 99. Statistiques sur les fissures pour l'EPDM1 et le NBR1 en fonction du temps de saturation.....	116
Figure 100. NDQHD en fonction du temps de saturation pour les quatre matériaux...	117
Figure 101. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2.	118
Figure 102. Courbes contraintes-déformations du NBR2.....	118
Figure 103. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2 et du NBR2 pour les temps de saturation vierges, 30 h et 102 h.	119
Figure 104. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2 traité et non traité thermiquement.	120
Figure 105. Statistiques sur les fissures pour l'EPDM1 et le NBR1 en fonction du temps de dépressurisation (4 paliers).	121
Figure 106. NDQHD en fonction du temps de dépressurisation pour les quatre matériaux et pour les pressions critères de Gent et de Mooney.....	122
Figure 107. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2.	123
Figure 108. Courbes contraintes-déformations du NBR2.....	123
Figure 109. Evolution des dimensions des élastomères avant/après hydrogène, en fonction du temps de dépressurisation (dépressurisation en 4 paliers).	124
Figure 110. NDCav en fonction des paramètres adimensionnels M_y et T_{deso} [93].....	126
Figure 111. Hypothèses d'études de la validité d'utilisation de la dépressurisation instantanée, par l'approche d'une dépressurisation linéaire.....	127

Figure 112. Comparaisons de NDC_{cav} et NDC_{cav}'	128
Figure 113. β en fonction de P_y , D , pour $P_{sat}-P_{min} = 30$ MPa.	129
Figure 114. Rappel de la définition de $t_{plateau}$ et $P_{plateau}$	130
Figure 115. $NDQHD$ en fonction du temps de plateau, pour différentes pressions de plateaux et une dépressurisation linéaire.	131
Figure 116. Comparaison des pressions seuil de dégradations de Mooney et de Gent, et des dégradations observées lors de la campagne d'essai sur la pression maximale.	133
Figure 117. Comparaison des temps de saturation seuil de dégradations de Mooney et de Gent, avec les dégradations observées lors de la campagne d'essai sur le temps de saturation.	133
Figure 118. Illustration de l'effet Mullins [30].	136
Figure 119. Réaction d'électrolyse [2].	145
Figure 120. Camion d'hydrogène prototype équipé de réservoirs type IV et développé la société américaine Hexagon composites [98].	148
Figure 121. Schéma de principe de la pile à combustible, dans lequel se produit la réaction inverse de l'électrolyse [2].	149
Figure 122. Coût total de possession d'un véhicule hydrogène par rapport à un véhicule électrique, estimé par l'agence internationale de l'énergie [106].	150
Figure 123. Comparaison du potentiel de réchauffement climatique de différents moyens de propulsion pour véhicules légers [107].	151
Figure 124. Nombre de stations d'hydrogène dans le monde par pays en 2019 [96].	152
Figure 125. Evolution du marché de l'hydrogène, illustré par a) la capacité d'électrolyse entre 1990 et 2019, et b) le nombre de véhicules à hydrogène vendus dans le monde en 2017 et 2018 [96].	153
Figure 126. Ecosystèmes hydrogène soutenus par l'ADEME en 2023 [113].	154
Figure 127. Exemples de matières plastiques et leurs usages.	155
Figure 128. Module d'élasticité de quelques thermoplastiques [118].	156
Figure 129. Dégradations internes dans un HDPE [98].	157
Figure 130. Observations du blanchiment de l'intérieur d'un HDPE après 875 bar d' H_2 [119].	157
Figure 131. MEB d'une tranche de PVDF soumis à de l'hydrogène à 40 bar sous traction [121].	157
Figure 132. Indice de dégradation d'un HDPE en fonction du nombre de cycles d'hydrogène [120].	158
Figure 133. Echantillons de pipeline présentant un effondrement de liner thermoplastique [122] [125].	158
Figure 134. Exemples d'effondrement du liner de réservoirs d'hydrogène, analysés par tomographie. a) Barthelemy [9]. b) Blanc-Vannet [18], depuis 700 bar.	159
Figure 135. Conditions initiale et aux limites sur l'échantillon (en bleu) pour le calcul de la diffusion.	160
Figure 136. Hypothèses retenues pour estimer le temps de désaturation.	161
Figure 137. a) Pression au centre ($x = 0$) en fonction du temps pour une saturation à 90 % suivie d'une désaturation. b) Pression interne en fonction de x , désaturation à 10 %....	162
Figure 138. Hypothèses retenues pour estimer le temps de saturation.	163
Figure 139. a) Pressions en fonction de x , pour 90 % de saturation (1,5 jour) et saturation totale. b) Pression au centre ($x = 0$) en fonction du temps.	164
Figure 140. Pressions en fonction du temps pour sur l'influence du nombre de paliers (dépressurisation en 2 h).	166

Figure 141. Statistiques sur les fissures pour l'EPDM1 et le NBR1 en fonction du nombre de paliers (2 h de dépressurisation).....	167
Figure 142. Courbes contraintes-déformations de l'EPDM2 et du NBR2 (comparaison du nombre de paliers).	168
Figure 143. Evolution des dimensions des élastomères avant/après hydrogène, en fonction du nombre de paliers.	168

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène (conditions ambiantes).	11
Tableau 2. Comparaison des propriétés au feu [2].....	12
Tableau 3. Propriétés énergétiques de quelques combustibles.....	12
Tableau 4. Quelques spécifications requises pour les réservoirs d'hydrogène de véhicules [16].....	18
Tableau 5. Valeurs caractéristiques de propriétés de transport pour des polymères (élastomères EPDM et NBR).	29
Tableau 6. Caractéristiques des trois propriétés de transport	29
Tableau 7. Exemples de dégradations subies par les élastomères lors d'une décompression rapide.	33
Tableau 8. Trois niveaux de résolution de la deuxième loi de Fick.	63
Tableau 9. Trois méthodes pour déterminer P_y	63
Tableau 10. Récapitulatif des matériaux étudiés, propriétés connues.....	65
Tableau 11. Dimensions relevées avant essai de traction des éprouvettes d'EPDM2.	69
Tableau 12. Propriétés mécaniques identifiées.....	73
Tableau 13. Constantes nécessaires pour l'identification des propriétés de transport.....	80
Tableau 14. Propriétés de transport du NBR1.....	80
Tableau 15. Qualité de l'étanchéité lors des mesures du NBR1.....	82
Tableau 16. Propriétés de transport (deux chiffres significatifs).	82
Tableau 17. Récapitulatif des propriétés utiles à la modélisation de la prédiction des dégradations pour l'EPDM et le NBR.	83
Tableau 18. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.....	95
Tableau 19. Dimensions avant et après hydrogène des éprouvettes de traction.	96
Tableau 20. Statistiques avec écart-type sur les fissures pour l'EPDM1, issu de l'essai préliminaire.	100
Tableau 21. Propriétés mécaniques du NBR1 issu de l'essai préliminaire, avant et après hydrogène.....	101
Tableau 22. Bilan sur les protocoles d'étude de l'influence de l'hydrogène.....	103
Tableau 23. Campagnes expérimentales à mener.	104
Tableau 24. Nombre d'éprouvettes traitées en tomographie et en traction.	105
Tableau 25. Nombre d'éprouvettes traitées en tomographie et en traction, en fonction du temps de saturation.	106
Tableau 26. Eprouvettes traitées en tomographie et en traction.	108
Tableau 27. Matériaux étudiés en tomographie à une résolution de 40 μm	111
Tableau 28. Identification de dégradations lors des essais pression.....	112
Tableau 29. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.....	113
Tableau 30. Influence de la pression sur les coefficients de Mooney pour le NBR1.	115
Tableau 31. Synthèse des influences expérimentales et de modélisation observées pour les essais de pression.	115
Tableau 32. Synthèse des tomographies des échantillons traités à différents temps de saturation.....	116
Tableau 33. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.....	117
Tableau 34. Synthèse des influences expérimentales et de modélisation observées pour le temps de saturation.	120
Tableau 35. Synthèse des tomographies des échantillons traités à différents temps de dépressurisation en 4 paliers.....	121
Tableau 36. Paramètres des essais de traction pour chaque échantillon.....	122

Tableau 37. Synthèse des influences expérimentales et de modélisation observées pour le temps de décompression.	125
Tableau 38. Influence des paramètres en dépressurisation « instantanée ».....	125
Tableau 39. Influence des paramètres en dépressurisation linéaire.....	130
Tableau 40. Résumé de l'influence des paramètres sur les dégradations des polymères.	132
Tableau 41. Comparaison des caractéristiques des moyens de stockage [2].....	147
Tableau 42. Comparaison des performances de transport de camion.	148
Tableau 43. Données françaises en 2019, 2022 et 2028 (prévisionnelles) sur l'hydrogène.	153
Tableau 44. Temps de désaturation pour plusieurs taux de saturation.	162
Tableau 45. Rappel des paramètres étudiés lors des campagnes expérimentales.....	162
Tableau 46. Temps de saturation en fonction de la diffusion et du taux de saturation..	165
Tableau 47. Prédiction des pressions seuil de dégradations pour l'EPDM1 et le NBR1 avec le critère de Gent.....	165
Tableau 48. Exemples de temps de saturation pour l'EPDM2 et le NBR2 considérés avec deux épaisseurs chacun.	166
Tableau 49. Synthèse des tomographies des échantillons traité à différents nombres de paliers (dépressurisation de 2 h).	167



Titre : Contribution à l'étude de l'influence des paramètres de pression sur des élastomères soumis à une décompression rapide d'hydrogène

Mots clés : hydrogène, élastomères, décompression rapide, diffusion, propriétés de traction, tomographie

Résumé : Il est rapporté qu'une décompression rapide dans les systèmes d'hydrogène à haute-pression peut dégrader les polymères, par des porosités ou des fissures. Cela est due à leur sensibilité à la diffusion de l'hydrogène. Les dégradations dépendent du chargement de pression appliqué. Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre quels impacts ont les paramètres de pression sur ces dégradations et sur les propriétés de traction de deux élastomères.

Des éprouvettes ont été soumises à différentes hautes pressions d'hydrogène. La présence de dégradations, ainsi que les propriétés mécaniques sont comparées avant et après l'application de l'hydrogène. Les moyens d'étude respectifs sont la tomographie et les essais de traction. Un modèle prédisant l'apparition de dégradations est proposé, et est évalué grâce aux résultats expérimentaux.

Title: Contribution to the study of the influence of pressure parameters on elastomers subjected to rapid hydrogen decompression

Keywords: hydrogen, elastomer, rapid decompression, diffusion, tensile properties, tomography

Abstract: It is reported that rapid decompression in high-pressure hydrogen systems can degrade polymers, through porosity or cracking. The degradation depends on the pressure loading applied. In this thesis, we set out to understand the impact of pressure parameters on these degradations and on the tensile properties of two elastomers. Specimens are subjected to high-pressure hydrogen loadings.

The presence of degradation and the mechanical properties are compared before and after the application of hydrogen. Tomography and tensile tests were respectively used. A model predicting degradation appearing is proposed, and assessed using experimental results.