

Etude des propriétés mécaniques des matériaux de réservoirs composites destinés au stockage d'hydrogène

Mechanical assessments of hydrogen-storage container components

Maximiliano Melnichuk, Frédéric Thiébaud, David Chapelle, Anne Maynadier

Université de Bourgogne Franche-Comté
FEMTO-ST Institute, CNRS/UFC/ENSMM/UTBM
Département of Applied Mechanics
24 rue de l'Épitaphe 25000 Besançon
e-mail : max.melnichuk@femto-st.fr ; frederic.thiebaud@univ-fcomte.fr

Résumé

Le stockage d'hydrogène comprimé à haute pression est réalisé dans de nombreuses applications à l'aide de réservoirs renforcés par des matériaux composites. Les réservoirs de type IV fabriqués par enroulement filamentaire sont composés d'un liner interne polymérique utile à l'étanchéité au gaz, renforcé par un matériau composite généralement à base de résine organique et de fibres de carbone. Ces réservoirs doivent pouvoir travailler sur une large gamme d'environnement thermique et de pression [1]. En particulier la variation de pression lors d'une dépressurisation rapide, peut désolidariser le liner du composite qui ensuite peut s'effondrer sur lui-même, impliquant ainsi la ruine du réservoir. La cause de ce phénomène, connu sous le nom de cloquage, ne semble pas parfaitement identifiée. Pour gagner en connaissance sur le sujet, diverses conditions expérimentales préalables sont appliquées sur des éprouvettes du liner, comme des traitements thermiques, reproduisant les conditions de fabrication des réservoirs de type IV (cycle de polymérisation du composite et d'autres traitements thermiques). De plus, nous avons également exposé ces échantillons à une pression d'hydrogène jusqu'à saturation; suivie de dépressurisations lente et rapide.

Abstract

Composite materials are used in high-pressure hydrogen storage for numerous applications. Containers type IV consist of an internal polymer liner which provides gas tightness, reinforced by an external support made out of a composite material based on epoxy resin and winded carbon fibers. This type of container have to stand extreme temperature and internal pressure conditions [1]. Noticeably pressure variation during a rapid depressurization, may cause that the liner detaches and collapses to the inside, which implies the loss of the container. The cause of this phenomenon, known as blistering, seems not to be perfectly identified. Thus, in order to gain understanding on the subject, we have studied polymer liner samples under experimental conditions such as thermal treatments, reproducing the conditions exerted to liner material during container production (composite polymerization cycle and other thermal treatments). Moreover, we have exposed samples to hydrogen pressure until saturation, and performed fast and slow depressurizations.

Mots Clés : réservoir type IV, cloquage, dépressurisation rapide, traitement thermique

Keywords : type IV container, blistering, fast depressurization, thermal treatment

1. Introduction

Dans les réservoirs de type IV, les conditions d'opération qui impliquent des grandes variations de pression, par exemple lors d'une dépressurisation rapide, peut poser des déformations irréversibles. En effet, le liner peut se désolidariser du composite et ensuite s'effondrer sur lui-même, impliquant ainsi la ruine du réservoir. Ce phénomène est connu sous le nom de cloquage (*blistering* ou *buckling* en anglais). Même si les causes du cloquage ne semblent pas parfaitement identifiées, il existe un consensus sur son mécanisme général. L'étanchéité au gaz assurée par le liner n'est pas parfaite, en effet sous haute pression les molécules d'hydrogène parviennent à traverser le matériau (phénomène de perméation). Le procédé de fabrication du réservoir peut entraîner la présence d'un gap entre le liner et le matériau composite, permettant une accumulation de gaz et donc une augmentation de

pression externe sur le liner au cours du temps. Une décharge rapide de l'hydrogène dans le contenant risquera d'entraîner un cloquage sur le liner et donc sa rupture.

Dans la littérature, on trouve des articles récents sur ce problème de cloquage avec des approches numériques et expérimentales. L'importance des effets du temps a été démontrée par Pépin et al. [2]. En 2018, ils ont observé un changement de taille des cloques en fonction du temps, à l'aide de technique de tomographie. La déformation initiale de leurs échantillons a été réduite au bout de sept jours, à mesure que l'hydrogène diffusait à travers le matériau. Egalement, ils ont trouvé une valeur minimale du taux de dépressurisation permettant à l'hydrogène de diffuser à travers l'échantillon, évitant ainsi la formation de cloques. Dans le même travail les auteurs soulignent que même avec une interface parfaitement collée entre le liner et le composite (sans gap), des cloques peuvent apparaître.

Une approche différente a été proposée par Jersak et al. en 2017 [3]; ils ont fondé leur étude sur l'hypothèse de vides préexistants dans le liner. Ils ont étudié les conditions nécessaires pour provoquer une défaillance mécanique à partir des vides conduisant ainsi à la formation de cloques. Ils soulignent l'importance d'avoir des propriétés de perméation précises pour obtenir une bonne corrélation calcul-expérience.

De plus, il existe des dispersions importantes des propriétés de perméation des polymères dans la bibliographie, probablement en raison de l'influence de la microstructure des polymères. Notamment, l'histoire des sollicitations thermiques subies par le liner lors de la fabrication du réservoir, l'utilisation de charges, etc. peuvent avoir une influence [1]. Dans une série de travaux d'A. Pawlak et de ses collaborateurs, ils ont démontré l'importance du recuit, de l'enchevêtrement entre les macromolécules, des effets de surface et de la vitesse de refroidissement dans les polymères semi-cristallins, notamment en rapport à leurs microstructures et à la possibilité de formation de bulles dans les matériaux [4-6].

L'analyse bibliographique menée dans cette étude a montré l'importance des mécanismes de diffusion de l'hydrogène et de l'histoire des chargements thermiques dans le phénomène de formation de cloques du liner. Les travaux présentés dans cet article porte sur la caractérisation des propriétés mécaniques du liner polymère, une étude sur les propriétés en perméation est également menée en parallèle. Une investigation sur la caractérisation du composite sur des échantillons représentatifs de la structure du réservoir industriel vient également de débiter.

2. Phase expérimentale

2.1 Préparation des échantillons

On présente dans cette section les échantillons de cette étude. Deux types de traitements ont été réalisés :

- Traitements thermiques : Le cycle de cuisson de la résine organique, constituant la structure composite du réservoir de type IV, peut impliquer un possible changement de la microstructure du liner polymérique. La littérature montre qu'un processus de refroidissement rapide après la phase de polymérisation diminuerait la présence de cavités dans le polymère constituant le liner [4]. Dans cette étude, des échantillons du liner représentatifs des cycles de température appliqués aux réservoirs durant sa fabrication sont caractérisés puis comparés à d'autres ayant subi les mêmes rampe de montée et maintien en température mais avec un procédé rapide de refroidissement.

La Figure 1 montre une illustration du cycle en température vu par le liner durant la fabrication du réservoir et le procédé équivalent appliqué au Laboratoire sur des échantillons d'une épaisseur de

2mm. Au Laboratoire, le refroidissement lent est obtenu en laissant les échantillons à l'intérieur d'un four ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{h}$) tandis que le refroidissement rapide a été réalisé à l'aide d'un mélange d'eau et de glace à une température approximative de 2°C .

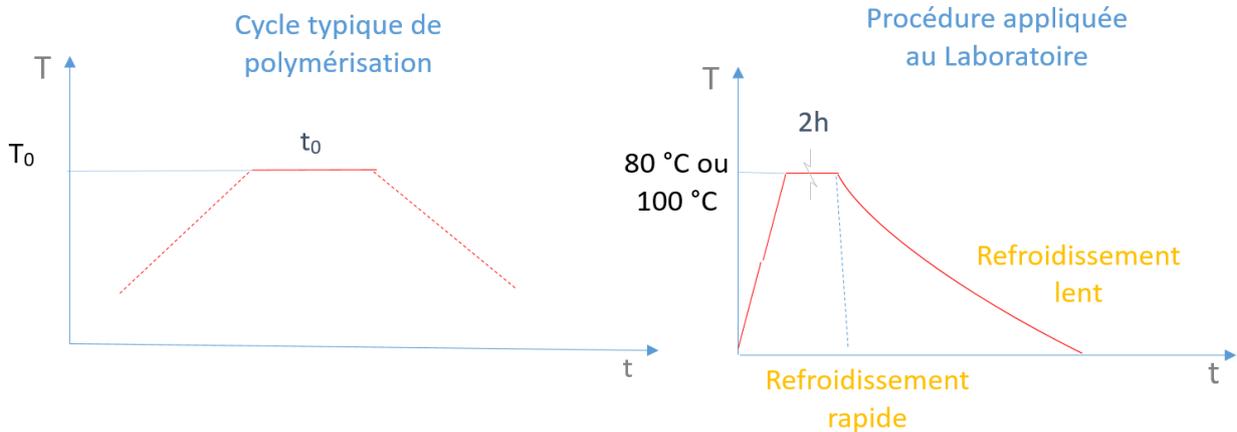


Fig. 1. Cycle typique de polymérisation et procédure appliquée au laboratoire

- **Traitements atmosphériques** : Des échantillons du liner toujours de 2mm d'épaisseur ont été exposés à une pression d'hydrogène de 150bar pendant une période assurant leur saturation (2h selon les calculs [7]) et suivie de deux types de dépressurisation : une quasi instantanée ($>500\text{bar}/\text{min}$), visant à générer des perturbations dans le matériau, et une autre aussi lente que possible, visant à éviter tout effet du taux de dépressurisation. À titre de référence, les travaux effectués par des collègues de l'Université de Poitiers ont montré qu'au-dessous de $0,4\text{bar}/\text{min}$, il n'a pas été observé de problèmes particuliers dans leurs expériences [2]. Dans notre cas, nous avons atteint un taux de dépressurisation minimal de $\approx 0,3\text{bar}/\text{min}$. La Figure 2 montre un schéma et une photo de la configuration utilisée pour ce type de traitement.

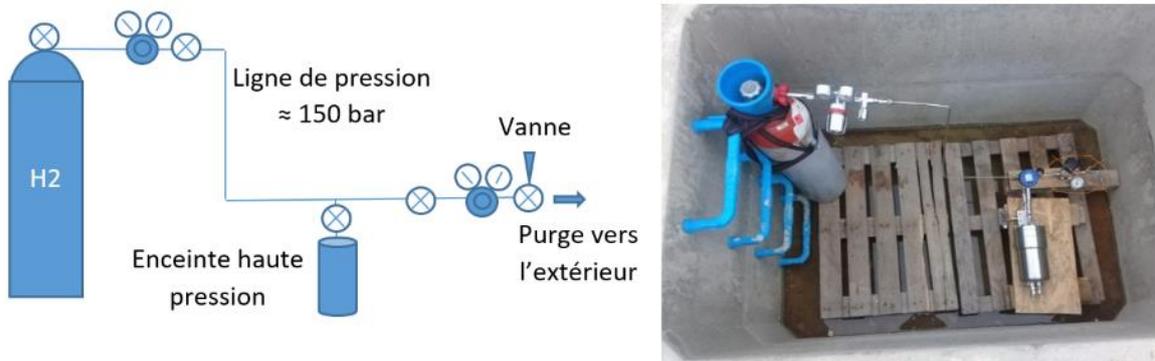


Fig. 2.: Schéma de principe de la dépressurisation et photo du montage (installation MAHYTEC)

2.2 Essais de caractérisation

Nous avons effectué des tests de traction sur des échantillons découpés par jet d'eau dans des plaques de 2mm. La géométrie des échantillons est conforme à la norme ASTM D638 type I [8]. Nous avons effectué les tests sur une machine de test de traction universelle MTS électromécanique. Le montage utilisé est illustré Figure 3 : a) Extensomètre à contact pour mesure de la déformation longitudinale ; b) Extensomètre à contact pour mesure de la déformation transversale ; c) Mors d'ancrage ; d) Cellule de charge 1kN ; e) Extensomètre laser ; f) Eprouvette

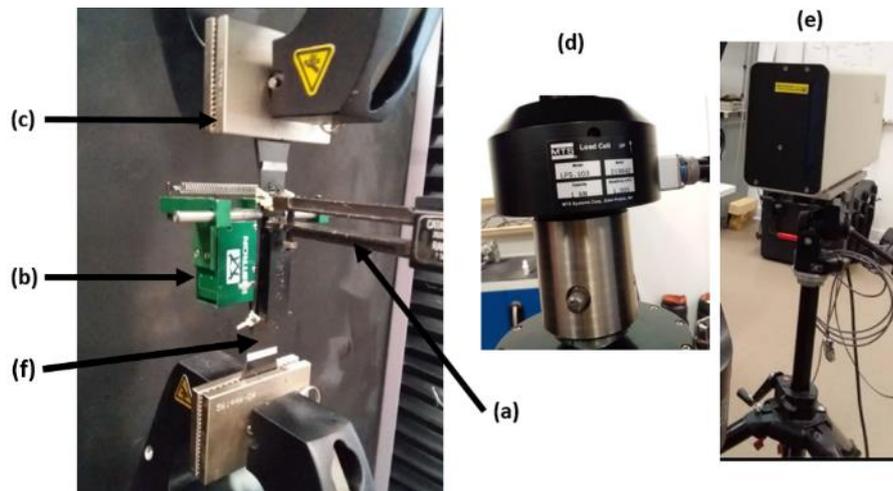


Fig. 3. Montage expérimental des tests de traction

Par défaut, les tests de traction ont été effectués à une vitesse de déplacement de 5mm/min à température ambiante. Les déformations à rupture des échantillons étant bien supérieures aux limites de mesure des divers extensomètres, nous focalisons nos travaux dans cet article sur l'analyse du comportement mécanique des divers échantillons pour des déformations jusqu'à environ 10% de la déformation longitudinale.

Des tests de traction d'Analyse Mécanique Dynamique AMD ont été également effectués à l'aide d'une machine de test Metravib DMA 300 (cf. Figure 4). Nous avons réalisé des échantillons de dimensions 2mm x 10mm avec une hauteur maximale de 70mm.



Fig. 4. Machine DMA Metravib et montage de l'éprouvette

Un cycle sinusoïdal d'amplitude 4 microns en déplacement est imposé à l'AMD. La plage de fréquence a été définie entre 0,1Hz et 10Hz. Une valeur initiale de 30°C a été retenue pour toutes les expériences, avec un temps de stabilisation de 10mn.

Chaque courbe présentée dans ce document, issue des tests de traction sur la machine électromécanique et par la technique AMD, provient de la moyenne de 3 mesures, les dispersions observées demeurent faibles.

3. Résultats

3.1 Tests de traction

Nos échantillons sont issues de plaques de dimensions 1m x 2m et de 2mm d'épaisseur. Nous avons au préalable validé l'isotropie de notre matériau d'étude. Pour cela, des éprouvettes avec diverses orientations de découpe (0° , 45° et 90°) ont été testées en traction et ont montré très peu de différence en termes de comportement mécanique. Les éprouvettes vierges, traitées thermiquement et sous pression d'hydrogène ont toutes été testées selon le même sens de traction par rapport à la plaque.

Afin de valider la présence de déformations viscoélastiques habituellement identifiés dans le comportement des polymères, des essais de traction sur la machine MTS ont été pratiqués à des vitesses *0,1 et *10 de la vitesse retenue pour l'étude de l'influence des traitements appliqués aux échantillons. Il est clair au regard de ces courbes que le comportement du matériau constituant le liner semble de nature viscoélastique. Cette remarque justifie en partie le choix de retenir au final plutôt une caractérisation mécanique à l'aide de l'AMD que sur une machine de traction classique, où il est plus difficile de différencier comportements élastique et viscoélastique.

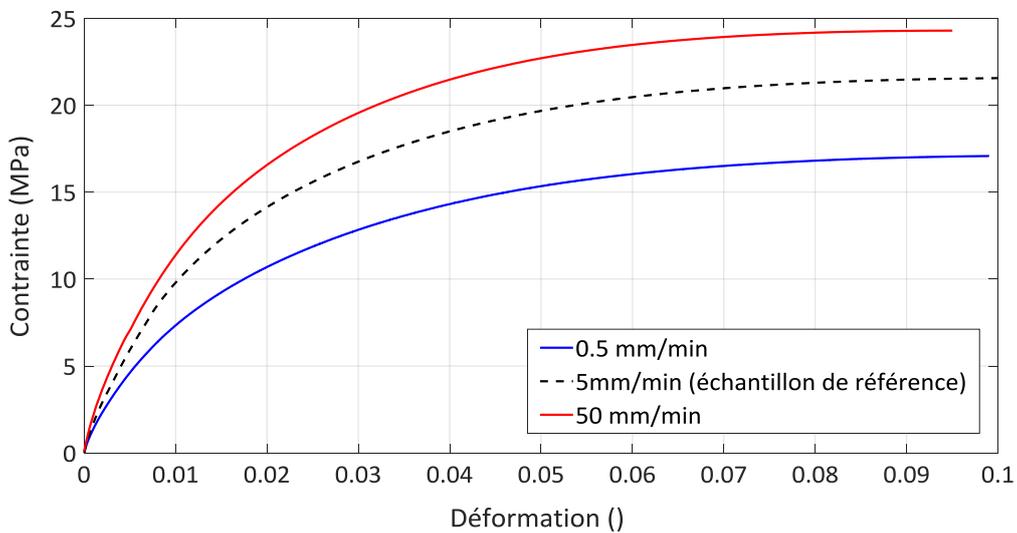


Fig. 5. Comportement mécanique à différentes vitesses de sollicitation

Les résultats de l'influence des traitements thermiques (80°C et 100°C) sont illustrés Figure 6.

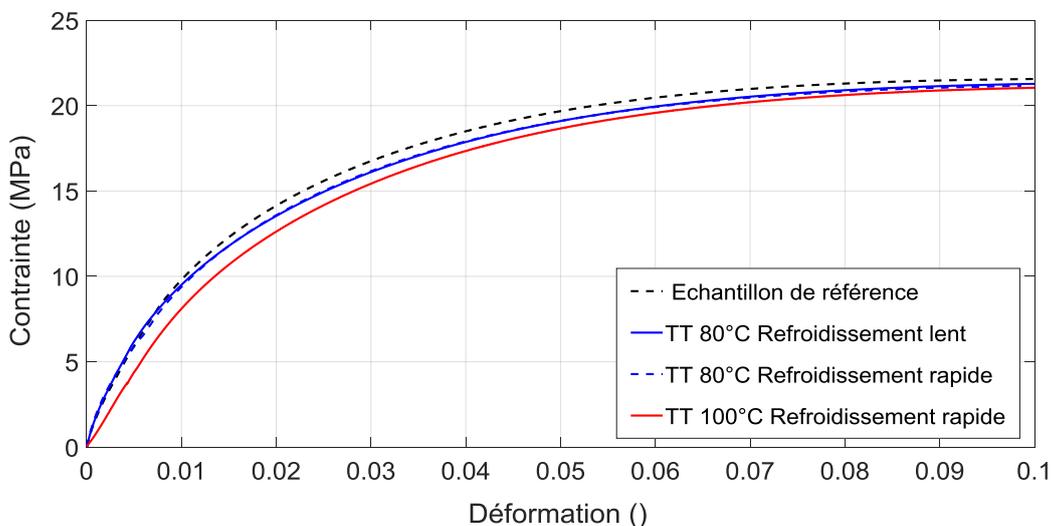


Fig. 6. Courbes contraintes-déformations pour les échantillons ayant subi des traitements thermiques

Nous ne constatons pas de différences notables entre les processus de refroidissement lent et rapide après 2 heures pour les deux températures. Les résultats des essais de traction montrent que les traitements thermiques actuels ne provoquent pas de changements structurels majeurs dans le matériau du liner

La procédure de dépressurisation a été effectuée sur 6 éprouvettes pour chaque vitesse (rapide et lente). La Figure 7 montre que la dépressurisation rapide, bien que ce soit un processus relativement intense pour le matériau (de 150bar à la pression atmosphérique en quelques secondes), ne montre aucun effet évident sur la réponse mécanique des échantillons. Les différentes courbes se superposent avec des dispersions attendues liées aux moyens techniques utilisés.

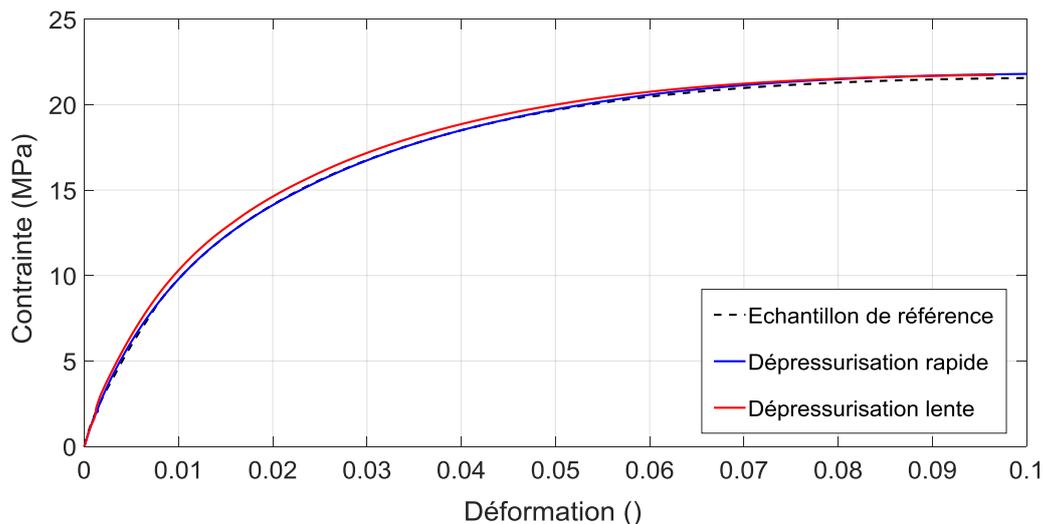


Fig. 7. Courbes contrainte déformation avec différentes vitesses de dépressurisation

Dans la suite de l'analyse, on propose de déterminer le module d'Young apparent en évaluant la tangente de la courbe contrainte-déformation en chaque point de la déformation et pour chaque essai. Pour cela, nous choisissons un polynôme du 5^{ème} degré qui donne une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ensuite, on détermine les dérivées de ces polynômes représentant le module d'Young instantané en chaque point.

A partir de la Figure 8, on voit que le module d'Young apparent à l'origine est compris entre 1100MPa et 1200MPa selon le type d'essai. De manière générale, nous observons sur la Figure 8 une diminution rapide du module d'Young apparent jusqu'à 3% de déformation du matériau, suivie d'une diminution moins nette du module de Young apparent. Là encore, aucune différence évidente n'est détectée pour les différents traitements effectués en fonction de la déformation.

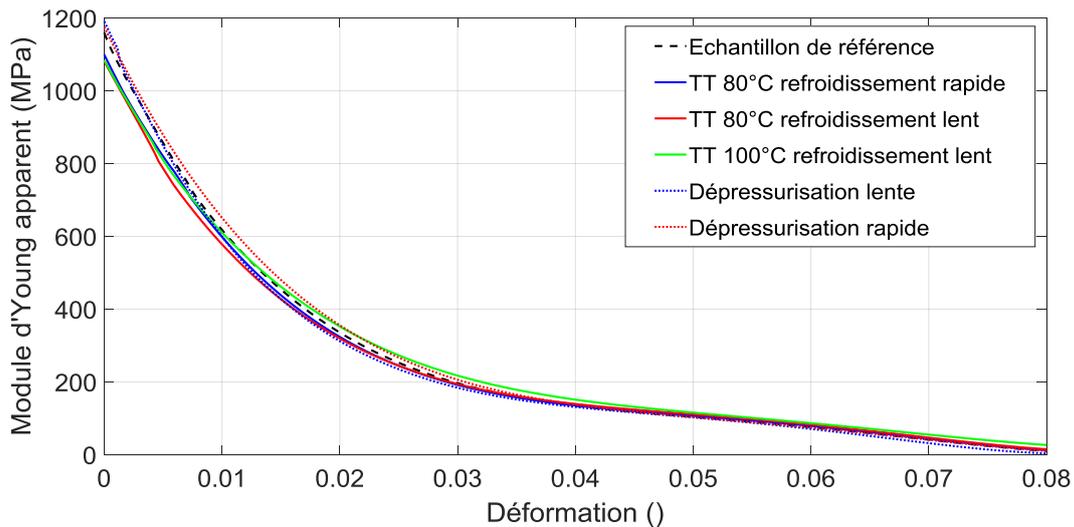


Fig. 8. Détermination du module d'Young apparent selon différents traitements

Selon les références [8, 9], la notion même de module de Young ne peut avoir de sens dans le cas de polymères comme celui de cette étude et présentant un comportement non linéaire dès le début des expériences. Conscient de ces difficultés dans l'analyse, nous effectuons des tests AMD pour vérifier ou compléter les résultats des tests de traction.

3.2 AMD tests

Les résultats issus de l'appareil AMD donnent des informations sur le comportement viscoélastique du polymère qui peut être représenté par un module d'élasticité complexe E^* . La partie réelle du module complexe E' est appelé module de stockage et traduit la capacité du matériau à stocker et à restituer l'énergie de déformation. La partie imaginaire E'' est appelé module de perte et représente la composante visqueuse du matériau. Le facteur d'amortissement, appelé aussi facteur de perte tangente delta ($\tan\delta$), est le rapport entre ces modules et exprime l'aptitude du matériau à dissiper l'énergie mécanique. L'analyse dynamique mécanique permet d'estimer ces valeurs qui varient en fonction de la fréquence et de la température de l'essai. Cette technique étant non destructive, nous avons pu effectuer une comparaison directe sur les mêmes échantillons vierges puis traités.

Les résultats des échantillons traités à 80°C pendant 2 heures suivi d'un refroidissement rapide et lent, sont présentés Figure 9. Pour faciliter la comparaison, les symboles « vides » correspondent aux éprouvettes vierges tandis que les symboles « remplis » représentent respectivement les mêmes éprouvettes mais traitées thermiquement. A chaque fréquence, la différence moyenne des modules de stockage E' des échantillons avant et après traitement suivi d'un refroidissement lent est d'environ 2%, valeur correspondant aux dispersions attendues et signifiant qu'aucun changement majeur n'est observé dans le polymère.

Dans le cas du refroidissement rapide, nous observons des diminutions de E' supérieures à 15% entre les échantillons vierges puis traités. Les facteurs de perte montrent aussi un décalage majeur dans le cas du refroidissement rapide. On suppose que ce type de traitement modifie la microstructure du polymère. Cette différence de réponse mécanique n'a pas été observée lors des tests de traction sur la machine MTS. Rappelons que lors de ces essais destructifs par rapport aux essais AMD, nous changeons d'éprouvettes pouvant expliquer en partie ce résultat.

Notons également que le facteur de perte diminue en fonction de la fréquence, car le matériau étudié dissipe difficilement l'énergie à des déformations plus élevées.

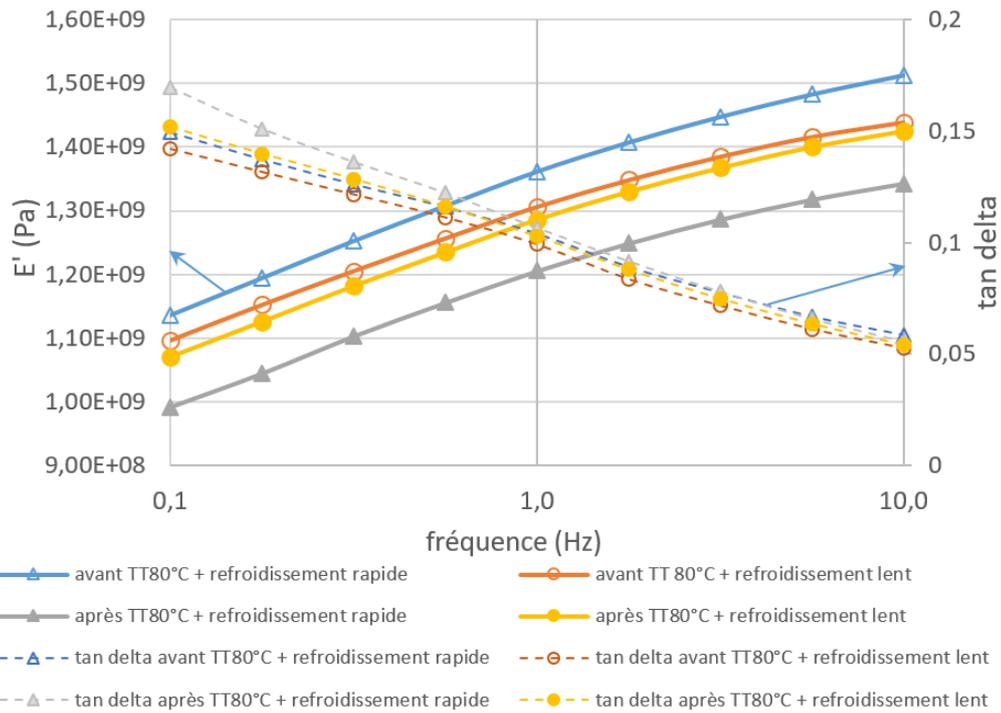


Fig. 9. Mesures DMA sur des échantillons traités thermiquement à 80°C suivi d'un refroidissement lent et rapide

Nous présentons ensuite des résultats sur des échantillons du polymère exposés à 150bar dans des conditions de dépressurisation rapide et à une température d'environ 10°C. Nous avons testé 6 échantillons avec une condition de saturation de 2 heures et dans un second temps 3 échantillons saturés pendant 7 jours (cf. Figure 10)

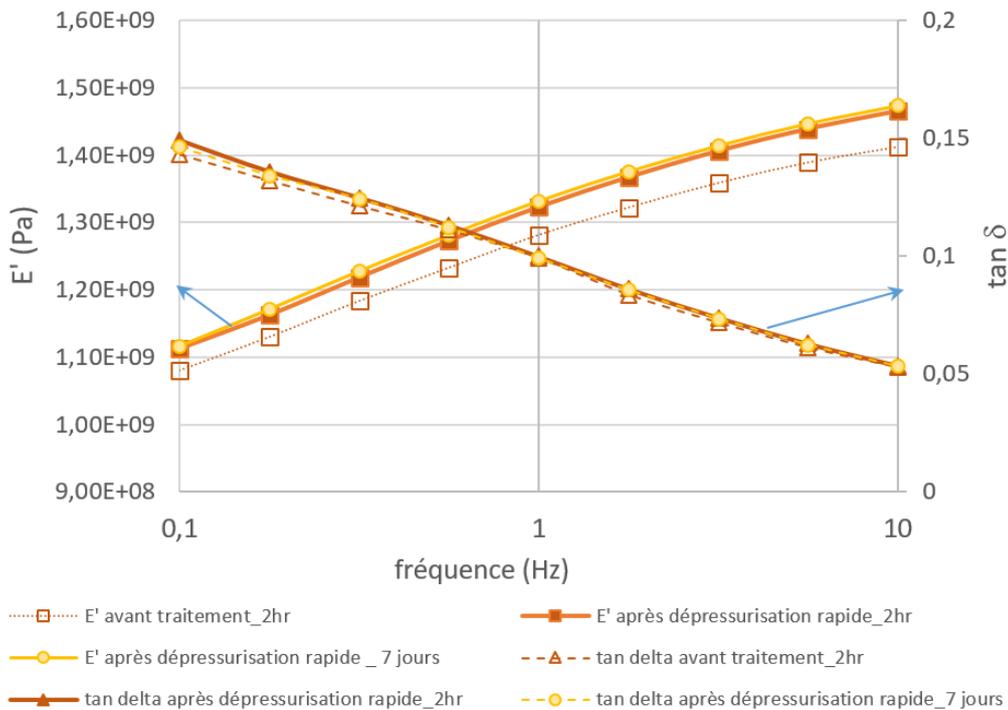


Fig. 10. Essais AMD sur éprouvettes vierges et saturées en hydrogène suivies d'une dépressurisation rapide

La présence d'une quantité importante de cavités dans le matériau après les dépressurisations peut être écartée, car le comportement mécanique ne change pas de manière significative. Pour les échantillons déjà saturés sous 2 heures d'hydrogène, les résultats montrent une légère augmentation de E' (~ 4%). A priori, cela pourrait être causée par l'exposition à l'hydrogène.

L'influence de la présence d'hydrogène au sein du polymère sur une période relativement longue est également présentée Figure 10 à partir d'éprouvettes traitées à 150bar pendant 7 jours. Nous obtenons des courbes similaires au cas d'une saturation de 2 heures. Les résultats de la Figure 10 montrent que même avec des temps de saturation plus élevés, il n'y a pas d'effet de l'hydrogène saturé à 150bar et dépressurisé rapidement.

4. Discussion et conclusion

Des tests mécaniques de traction ont été effectués sur des polymères avec une machine classique uniaxiale. Les résultats n'indiquent pas de changement significatif du comportement du matériau traité thermiquement et sous pression d'hydrogène. Les essais à l'aide d'une technique AMD montrent une diminution de E' de l'ordre de 15% entre un matériau vierge et un matériau ayant subi un traitement thermique 80°C durant 2 heures suivi d'un refroidissement rapide.

De la bibliographie [4], on s'attend à une meilleure résistance à la formation de cavités pour le polymère traité thermiquement suivi d'un refroidissement rapide due notamment à un changement de microstructure. À partir de ces premiers résultats expérimentaux, nous avons observé un module de stockage E' plus faible pour un refroidissement rapide. Il faudrait constater dans les prochaines études si cette diminution des propriétés mécaniques peut compenser une microstructure mieux adaptée pour des variations de pression sévères.

Concernant les expériences de dépressurisation, nous n'avons pas constaté d'effets notables dans les conditions les plus sévères de cette étude : un cycle de dépressurisation à partir de 150bar avec une vitesse >500 bar/min, et même après un temps de saturation de 7 jours. Ce résultat ne prouve pas la stabilité mécanique du matériau de liner pour d'autres conditions, mais représente tout de même une vitesse de dépressurisation importante par rapport à l'état de l'art.

En perspective à ce travail, il est envisagé d'augmenter la pression d'hydrogène, et d'étudier et analyser pour diverses vitesses de dépressurisation, s'il y a une influence ou non sur la stabilité mécanique du liner. Des cycles pression/dépressurisation sont également envisagés afin d'évaluer l'accumulation des dommages, comme avancée dans des publications récentes. [3, 10].

5. Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier les collègues du Laboratoire pour leur contribution notamment dans la préparation des échantillons et des tests mécaniques, ainsi que les membres de l'entreprise MAHYTEC de DOLE pour les essais spécifiques sous hydrogène. Cette étude est réalisée dans le cadre du projet Vhyctor, les auteurs remercient BPI et le FEDER Région Bourgogne Franche-Comté pour le support financier.

6. References

- [1] R. Barth “Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems: Applications, Properties, and Gap Analysis”, Sandia Laboratories report: SAND2013-8904, 2013.
- [2] J. Pepin, E. Lainé, J-C. Grandidier, S. Castagnet, P. Blanc-Vannet, P. Papin, M. Weber “Determination of key parameters responsible for polymeric liner collapse in hyperbaric type IV hydrogen storage vessels”, International Journal of Hydrogen Energy. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.177>, 2018
- [3] T. A. Yersak, D. R. Baker, Y. Yanagisawa, S. Slavik, R. Immel, A. Mack-Gardner, M. Herrmann, M. Cai “Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage”, International Journal of Hydrogen Energy 42, pp. 28910-28917, 2017.
- [4] A. Pawlak “Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene”, Polymer 48, pp. 1397-1409; 2007
- [5] A. Pawlak, A. Galenski “Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene”, Polymer 51, pp. 5771-5779, 2010
- [6] A. Pawlak, J. Krajenta, A. Galeski “Cavitation phenomenon and mechanical properties of partially disentangled polypropylene”, Polymer 151, pp.15-26, 2018
- [7] Form the Mathematics of Diffusion, J. Crank, Clarendon Press. Oxford (1975) Chapter 4: Diffusion in plane sheets (p 44-68)
- [8] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D638-03
- [9] Contribution à l’utilisation des polymères à mémoire de forme pour les structures à amortissement contrôlé. Thèse doctorant Pauline Butaud 2015. Univ. Franche-Comté
- [10] Analyse morphologique des champs de cavités dans un polymère sous décompression d’hydrogène: Influence des conditions de décompression et effets d’interaction. Thèse doctorant Ousseynou Kane-Diallo 2016. Université de Poitiers.