

Fatigue des élastomères sous pression d'hydrogène

Incidence des conditions d'exposition et de l'endommagement induit par la décompression

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Exposer des composants élastomères à de fortes pressions d'hydrogène, pour l'étanchéité de structures de stockage notamment, n'est pas neutre. D'une part, la réponse mécanique peut être affectée par le niveau de pression appliqué (plusieurs dizaines de MPa) et/ou par la diffusion du gaz dans le réseau macromoléculaire. D'autre part, certaines conditions d'usage (telles que la connexion / déconnexion d'un véhicule à la station de remplissage) ou incidentelles s'accompagnent de transitoires de pression qui peuvent conduire à la nucléation et la croissance de cavités et/ou fissures, susceptibles d'affecter la tenue mécanique du composant polymère et sa perméabilité.

Reconstruction en micro-tomographie X de micro-fissures créées par décompression d'hydrogène dans un élastomère.



Les mécanismes d'endommagement sous décompression de ces élastomères et certaines formes de couplages diffuso-mécaniques sont étudiés par quelques équipes depuis une quinzaine d'années. Mais **leurs propriétés en fatigue sous cet environnement particulier sont encore méconnues**. Peu de laboratoires dans le monde, dont l'Institut Pprime, sont en mesure de conduire ce type d'essais sous les niveaux de pression d'hydrogène requis. C'est dans ce contexte très exploratoire qu'est proposée cette thèse, fortement expérimentale.

L'objectif global est de préciser le rôle sur la durée de vie en fatigue de différents effets induits par l'exposition au gaz : la pression hydrostatique au sens mécanique, la diffusion du gaz et l'endommagement induit par décompression, antérieurement ou postérieurement à la sollicitation de fatigue. Les interactions avec l'hydrogène pouvant affecter à la fois les phases d'initiation et de propagation, le parti pris est d'examiner ces deux régimes, dans des matériaux et des conditions ciblées.

METHODOLOGIE ET PROGRAMME DE TRAVAIL

Le travail s'amorcera par une première étape de bibliographie. Au-delà de l'objectif classique de familiarisation avec l'état de l'art et de positionnement du sujet, il y a ici un enjeu fort de définition de la stratégie expérimentale et du périmètre de travail. En effet, la mise en œuvre d'essais mécaniques sous hydrogène hyperbare reste délicate et sujette à un certain nombre de limitations, en termes de conditions d'essais et de métrologie. C'est un premier travail en soi que de définir deux cadres de travail, pour l'initiation et la propagation, par compromis entre le choix du matériau (en regard de ses propriétés en fatigue et des mécanismes sous-jacents, et de ses propriétés de sorption), la géométrie des échantillons, les conditions mécaniques appliquées (contrainte moyenne et rapport de charge ; multiaxialité pour le volet amorçage) et les grandeurs effectivement mesurables in-situ.

La démarche expérimentale d'ensemble vise à caractériser la tenue en fatigue, en regard des mécanismes responsables de la durée de vie. Il s'agira d'évaluer dans un premier temps l'effet de la pression hydrostatique et du gaz diffusant sur la durée de vie à l'amorçage ou la cinétique de propagation de fissure. Pour discriminer les deux, des essais comparatifs seront réalisés sous hydrogène et sous azote. Les résultats expérimentaux seront confrontés à des critères de durée de vie / lois de propagation valides sous air pour les élastomères choisis.

Selon une approche analogue, l'effet d'un pré-endommagement par décompression sera examiné avec pour but de comprendre comment les fissures créées par décompression (i) se développent au cours du chargement de fatigue (en termes de cinétique et de direction) et affectent la durée de vie résiduelle dans le cas de l'amorçage ou

(ii) influencent la propagation d'une fissure principale dans le cas de la propagation. Dans le même état d'esprit, on pourra s'intéresser à l'ampleur et la morphologie de l'endommagement induit par la décompression dans un matériau pré-cyclé en fatigue ou avec une fissure principale déjà propagée.

Même si le laboratoire a l'expérience d'un certain nombre d'essais mécaniques sous hydrogène gazeux hyperbare, (majoritairement monotones dans les polymères et en fatigue pour les matériaux métalliques), des adaptations et des développements seront nécessaires pour la réalisation (suivi de fissure, montages multiaxiaux) et le post-traitement de ces essais.

Dans toutes ces situations, les mécanismes seront caractérisés post-mortem par diverses techniques d'imagerie : microscopie électronique à balayage des faciès de rupture et micro-tomographie par absorption des rayons X.

La confrontation des résultats expérimentaux aux outils de prédiction de la durée de vie impliquera un travail de modélisation numérique complémentaire avec la méthode des Eléments Finis, notamment pour renseigner le critère de fatigue en amorçage. Son ampleur dépendra de l'avancée du travail et les résultats expérimentaux obtenus.

Profil du ou de la doctorant.e recherché.e Cette thèse s'adresse à des étudiant.e.s de Master Mécanique et/ou Matériaux, motivés/ées rigoureux/ses et méthodiques, avec des qualités et un goût certain pour l'expérimentation, les approches pluri-disciplinaires et le travail d'équipe. Des qualités rédactionnelles sont attendues en français et/ou anglais, de même qu'un bon niveau d'anglais oral.

Cadre du recrutement **Allocation doctorale** de l'ISAE-ENSMA

(salaire mensuel net : 2024: 1685 € / 2025: 1769 € / 2026: 1851 €)

Inscription à l'Ecole Doctorale MIMME (<https://mimme.ed.univ-poitiers.fr/>)

Possibilité de participer à des enseignements (à définir selon la formation initiale).

Début : octobre 2024

Lieu : ISAE-ENSMA – Site du Futuroscope – Poitiers

Eléments de contexte L'étudiant.e évoluera dans un contexte stimulant puisque plusieurs projets nationaux et internationaux sont en cours sur ce thème dans l'équipe de recherche. Une collaboration, active depuis plus de 10 ans, avec le laboratoire Hydrogenius (Japon) donne lieu à des séjours réguliers de chercheurs dans les deux laboratoires.

Candidature **DATE LIMITE DE CANDIDATURE : 5 avril 2024**

CV détaillé, lettre de motivation et relevés de notes de Master déjà disponibles sont à adresser par mail à l'adresse suivante : sylvie.castagnet@ensma.fr.

Les lettres de recommandation ne sont pas indispensables mais bienvenues si vous en disposez, de même que des contacts d'enseignants et/ou encadrants de stage s'ils vous y autorisent.

Fatigue of rubbers exposed to high-pressure hydrogen

Impact of exposure conditions and decompression failure on fatigue lifetime

CONTEXT AND OBJECTIVES

Exposure to high hydrogen pressures can be detrimental to elastomeric components used for the sealing of hyperbaric storage structures. On the one hand, the mechanical response can be affected by the applied pressure level (several tens of MPa) and/or by the gas diffusion in the macromolecular network. On the other hand, certain conditions of use (such as the connection/disconnection of a vehicle to the filling station) or incidental conditions may lead to pressure transients which can enhance the nucleation and growth of cavities and/or cracks, likely to affect the mechanical strength of the polymer component and its permeability.

μ -CT X-Ray tomography of micro-cracks nucleated upon decompression in an unfilled rubber.



The decompression failure of these elastomers and some aspects of diffuso-mechanical couplings have been studied by several groups for about fifteen years. However, their fatigue properties in this specific environment are still unknown. Few laboratories in the world, including the Pprime Institute, can conduct this type of experiment under the required hydrogen pressure levels. **The PhD project, mainly experimental, is proposed in this very exploratory context.**

The overall objective is to clarify the role of different effects induced by exposure to gas on fatigue lifetime: hydrostatic pressure as a mechanical parameter, gas diffusion and damage induced by decompression, before or after fatigue testing. Since interactions with hydrogen can affect both the initiation and propagation phases, the aim is to examine these two regimes, in targeted materials and conditions.

METHODOLOGY AND WORKING PROGRAM

The work will classically start with a literature survey. There is a strong issue here in defining the experimental strategy and the scope of work. Indeed, the implementation of mechanical tests under hyperbaric hydrogen remains delicate and subject to some limitations, in terms of test conditions and metrology. It is a work in itself to define two working frameworks, for initiation and propagation, by compromising the choice of material (meaning its sorption and fatigue properties and the underlying fatigue mechanisms and possible artefacts), the geometry of the samples, the mechanical conditions applied (average stress and load ratio; multiaxiality for the priming component) and the in-situ measurable quantities.

The overall experimental approach aims to characterize the fatigue life and the mechanisms responsible for the lifetime. The first step will be to evaluate the effect of hydrostatic pressure and gas diffusion on the initiation lifetime or the crack propagation kinetics. To discriminate these two effects, comparative tests will be carried out under hydrogen and nitrogen environments. The experimental results will be compared with fatigue criteria / crack propagation laws validated in air for the selected rubbers.

Using a similar approach, the effect of decompression failure will be examined to understand how cracks created by decompression (i) propagate during fatigue loading (in terms of kinetics and direction) and affect the residual lifetime in the case of initiation or (ii) influence the propagation of a main crack in the case of propagation. In the idea, attention could be paid to the effect of decompression failure after fatigue cycling, and more precisely to the extent and morphology of damage in a material pre-cycled in fatigue or with a main crack already propagated.

Even if the laboratory has experience with a certain number of mechanical tests under hyperbaric hydrogen gas (mostly monotonic tests in polymers and fatigue ones in metallic alloys), adaptations and developments will be necessary to carry out (monitoring of crack, multiaxial assemblies) and post-process these tests.

In all these situations, mechanisms will be characterized post-mortem by various imaging techniques: fractography in scanning electron microscopes and damage reconstruction from μ -CT X-ray tomography.

The comparison of experimental results with lifetime prediction tools will involve additional numerical modeling work with the Finite Element method, e.g. to compute the inputs for fatigue criterion during initiation. The time dedicated to this section will depend on the work progress and the obtained experimental results.

Candidate Talented, motivated and enthusiastic candidates with a MSc degree in Mechanical Engineering, Materials Science or Polymer Science are encouraged to apply. Candidates must have a strong interest in multidisciplinary research, a deep scientific curiosity and ability to learn new methods and concepts, especially in the experimental field. Good communication skills are required in oral and written English.

Job conditions **French Gouvernement grant** (net monthly salary 2024: 1685 € / 2025: 1769 € / 2026: 1851 €)
Starting in Octobre 2024
Location : ISAE-ENSMA – Site du Futuroscope – Poitiers - France

Lab context Several national and international projects are conducted on hydrogen-polymers in the research group. A collaboration, active for more than 10 years with Hydrogenius laboratory (Japan) with several scientific stays of researchers from the two laboratories.

Application **Deadline: April 5, 2024**
Application documents (PDF format) **must contain a letter of motivation, detailed curriculum vitae, and transcripts of (BSc and) MSc grades.** Contact information of potential referees would be appreciated.
Documents must be sent to Dr. Sylvie Castagnet (sylvie.castagnet@ensma.fr)