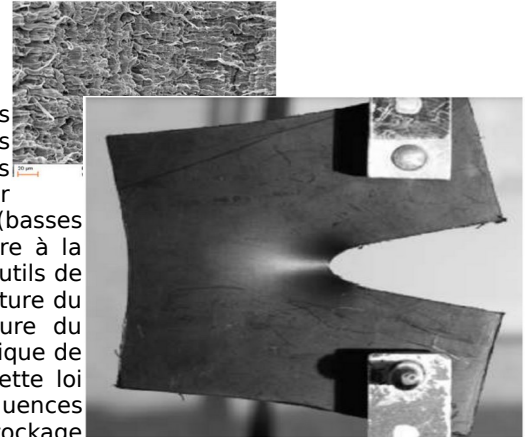


Étude de la fragilisation de polymères utilisés pour le stockage et la distribution d'hydrogène

Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M)
En collaboration avec l'Institut Pprime de Poitiers.



Contexte scientifique : Étudier les conditions de rupture de certains polymères peut s'avérer très complexe en raison de nombreux paramètres susceptibles d'altérer les propriétés mécaniques. Pour certains polymères dits hyperfragiles, ceux utilisés pour le stockage et la distribution de l'hydrogène par exemple, il est possible d'observer, dans des conditions très critiques (basses températures, choc, fatigue), des transitions ductiles-fragiles pouvant conduire à la ruine de la structure. En utilisant des moyens expérimentaux originaux et les outils de la mécanique de la rupture, il est possible de quantifier des paramètres de rupture du matériau en fonction du régime de fissuration. Estimer l'énergie de rupture du matériau en fonction de la vitesse de fissuration permet de décrire une loi cinétique de rupture, qui se veut représentative du comportement ultime du matériau. Cette loi révèle les transitions ductiles-fragiles et est sensible aux paramètres d'influences étudiés (température, choc, décompression rapide). Dans le cas du stockage hyperbare, il a été observé pour certains matériaux polymères et composites une modification de la microstructure et/ou un endommagement lors de décompressions rapides. En effet, lors de la vidange d'un réservoir, le gaz stocké ne peut pas désorber suffisamment vite au cours de la décompression et s'expande au sein du matériau. Cela peut provoquer l'apparition de nano/micro-cavités. Pour les matériaux étudiés, plusieurs questions se posent sur les paramètres influant une modification de microstructure potentielle et l'influence de cette modification sur l'évolution de la loi cinétique dont les paramètres de rupture sont majoritairement pilotés en quasi-statique par la rhéologie du polymère et en dynamique par les effets inertiels. Les éléments de réponse à ces questions permettront probablement d'alimenter des modèles prédictifs pour mieux prédire la fragilisation de ces composants utilisés dans de telles applications. Ces questions fondamentales sont au cœur du projet Rapsodhy soutenu par la région Nouvelle-Aquitaine qui réunit deux laboratoires (Pprime et I2M) et un industriel (Arkema).

Objectifs : L'objectif principal de la thèse est d'évaluer les conditions de rupture et de fragilisation pour des matériaux polymères thermoplastiques utilisés dans ce contexte applicatif. Le premier volet du projet examinera le cumul de dommage au cours de décompressions répétées depuis de fortes pressions (700 bar au minimum). Il s'agira également de caractériser les modifications du comportement visco-élastique plastique, susceptibles d'affecter les contributions énergétiques au comportement à rupture. Le second volet, plus conséquent, consistera à caractériser les différents régimes de rupture post-exposition et la transition ductile - fragile, à en comprendre les mécanismes et à dégager des lois cinétiques de rupture. L'objectif ultime est de formuler des lois analytiques qui pourront être utilisées comme critère dimensionnant pour un grand nombre d'applications, hyperbares notamment. Ces lois seront confrontées au modèle de décohéssion adiabatique connu de la littérature pour prédire fragilité de polymères supposés ductiles.

[1] Jean-Benoît Kopp, Christophe Fond, Gilles Hochstetter, *Rapid crack propagation in PA11: An application to pipe structure*, Engineering Fracture Mechanics, 2018, [10.1016/j.engfracmech.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.08.025).

[2] Kopp Jean-Benoit and Girardot Jeremie, *Dynamic Fracture of a Semi-Crystalline Bio-Based Polymer Pipe: Effect of Temperature*, 2021, [10.4236/jmmce.2021.93016](https://doi.org/10.4236/jmmce.2021.93016).

[3] S. Castagnet, J.C. Grandidier, M. Comyn, G. Benoit, Hydrogen influence on the tensile properties of mono and multi-layer polymers for gas distribution. [10.1016/j.ijhydene.2010.04.155](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.155).

[4] Kopp Jean-Benoit and Girardot Jeremie. Dynamic fracture in a semicrystalline bio-based polymer: an analysis of the fracture surface. International Journal of Fracture, 2020, [10.1007/s10704-020-00482-y](https://doi.org/10.1007/s10704-020-00482-y).

Aspects pratiques : La thèse sera basée principalement à l'I2M, mais sera réalisée en collaboration avec Pprime et Arkema. Les deux laboratoires associent leurs expertises sur la mécanique des polymères sous hydrogène et la rupture dynamique de ces matériaux. Des déplacements sont donc à prévoir sur les sites des partenaires. Dans le cadre d'un projet soutenu par la région Nouvelle Aquitaine, cette thèse bénéficiera d'un environnement dédié, pour mettre en œuvre des essais de rupture de polymères utilisant la dernière génération d'imagerie rapide, pour conditionner des matériaux sous H₂ à très haute pression (jusqu'à 1000 bars), et pour participer à plusieurs colloques et conférences nationales et internationales. Selon les souhaits du candidat, il est également possible d'effectuer une mission d'enseignement à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers pendant la durée de la thèse.

Profil du candidat : Les candidats doivent être diplômés d'un Master 2 ou équivalent en mécanique et/ou matériaux, avec un goût particulier pour le travail expérimental. Ils doivent pouvoir communiquer en anglais couramment, à l'écrit comme à l'oral. Une expérience en théorie de la rupture sera appréciée.

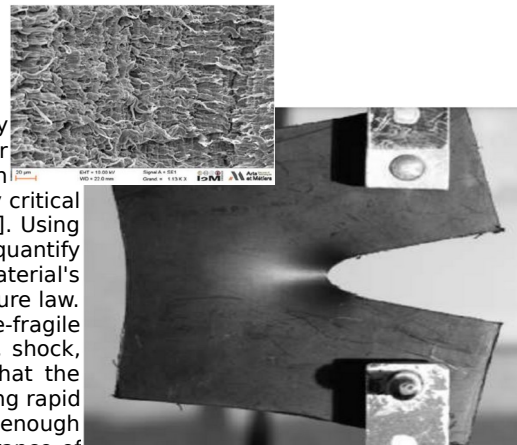
Candidature : Les candidats doivent envoyer une lettre de motivation, un curriculum vitae, les relevés de notes de master 2 ainsi qu'une ou plusieurs lettres de références (ou les contacts des personnes le cas échéant) aux adresses suivantes :

jean-benoit.kopp@ensam.eu
jeremie.girardot@ensam.eu
sylvie.castagnet@ensma.fr

Embrittlement of polymers dedicated to hydrogen storage and distribution

Institute of Mechanics and Mechanical Engineering (I2M)
Collaboration with Institut Pprime (Poitiers).

Scientific context: Studying the fracture conditions of polymers can be highly complex, due to the many parameters that can alter their mechanical properties. For certain so-called hyper-brittle polymers [1,4], such as those used for hydrogen storage and distribution, it is possible to observe ductile-fragile transitions under very critical conditions (low temperatures, shock, fatigue), which can lead to structural failure [3]. Using original experimental methods and fracture mechanics tools, it is possible to quantify material fracture parameters as a function of the cracking regime. Estimating the material's fracture energy as a function of cracking speed enables us to describe a kinetic fracture law. This law, intended to represent the material's ultimate behavior, reveals ductile-fragile transitions and is sensitive to the influencing parameters studied (temperature [2], shock, rapid decompression). In the case of hyperbaric storage, it has been observed that the microstructure (including damage) of polymer and composite materials changes during rapid decompression. [3] When emptying a tank, the stored gas cannot desorb quickly enough during decompression and expands within the material. This can lead to the appearance of nano/micro-cavities. For the materials studied, a number of questions arise concerning the parameters influencing a potential change in microstructure and the influence of this change on the evolution of the kinetic law, whose fracture parameters are mainly driven quasi-statically by polymer rheology and dynamically by inertial effects. The answers to these questions will probably enable us to feed predictive models to predict better the embrittlement of these components used in such applications. These fundamental questions are at the heart of the *Rapsodhy* project supported by the french Nouvelle-Aquitaine region, which brings together two CNRS laboratories (Pprime and I2M) and a manufacturer (Arkema).



Objectives: The main aim of the thesis is to evaluate the fracture and embrittlement conditions for thermoplastic polymer materials in this application context. The first part of the project will examine damage accumulation during repeated decompressions from high pressures (700 bar and more). It will also characterize changes in plastic viscoelastic behavior, likely to affect energy contributions to fracture behavior. The second, more substantial part of the project will involve characterizing the various post-exposure fracture regimes and the ductile-brittle transition, understanding the mechanisms involved and identifying the kinetic laws of fracture. The ultimate aim is to formulate analytical laws that can be used as dimensioning criteria for a large number of applications, notably hyperbaric. These laws will be compared with the adiabatic decohesion model known in the literature to predict the brittleness of polymers assumed to be ductile.

[1] Jean-Benoît Kopp, Christophe Fond, Gilles Hochstetter, *Rapid crack propagation in PA11: An application to pipe structure*, Engineering Fracture Mechanics, 2018, [10.1016/j.engfracmech.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.08.025).

[2] Kopp Jean-Benoit and Girardot Jeremie, *Dynamic Fracture of a Semi-Crystalline Bio-Based Polymer Pipe: Effect of Temperature*, 2021, [10.4236/jmmce.2021.93016](https://doi.org/10.4236/jmmce.2021.93016).

[3] S. Castagnet, J.C. Grandidier, M. Comyn, G. Benoit, Hydrogen influence on the tensile properties of mono and multi-layer polymers for gas distribution. [10.1016/j.ijhydene.2010.04.155](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.155).

[4] Kopp Jean-Benoit and Girardot Jeremie. Dynamic fracture in a semicrystalline bio-based polymer : an analysis of the fracture surface. International Journal of Fracture, 2020, [10.1007/s10704-020-00482-y](https://doi.org/10.1007/s10704-020-00482-y).

Practical aspects : The thesis will be based mainly at I2M, but will be carried out in collaboration with Pprime and Arkema. The two laboratories are combining their expertise in the mechanics of polymers under hydrogen and the dynamic fracture of these materials. Some travel will therefore be required to the partners' sites. As part of a project supported by the Nouvelle Aquitaine region, this thesis will benefit from a dedicated environment, to implement polymer fracture tests using the latest generation of rapid imaging, to condition materials under H₂ at very high pressures (up to 1000 bars), and to take part in several national and international symposia and conferences. Depending on the candidate's wishes, it may also be possible to carry out a teaching assignment at the Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers during the thesis.

Profil : We are looking for candidates with a Master's degree or an engineering diploma in physics, solid mechanics or materials engineering, with a very good knowledge of fracture mechanics and material science. Experience in fracture they would be appreciated.

Application : Applicants should send a cover letter and curriculum vitae, as well as one or more letters of reference (or contact details) to the following addresses :

jean-benoit.kopp@ensam.eu
jeremie.girardot@ensam.eu
sylvie.castagnet@ensma.fr