



Proposition de thèse (2022-2025)

Développement d'une approche d'équivalence en termes de fragilisation par l'hydrogène entre hydrogène gazeux et électrochimique pour des aciers perlito-ferritiques

Laboratoires d'accueil :

- *LaSIE UMR CNRS 7356, La Rochelle Université, Av. Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cedex 1*
- *CEA LITEN, 17 rue des martyrs, 38054 Grenoble cedex*

Contexte et sujet de thèse :

Dans l'objectif de réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère, l'hydrogène décarboné représente aujourd'hui une piste prometteuse. En ce sens, le gouvernement a mis en place un plan national hydrogène, dans lequel il a défini trois priorités nationales : décarboner l'industrie, développer une mobilité lourde à l'hydrogène décarboné et soutenir la recherche pour les usages de demain. Dans le cadre de cette dernière priorité, le projet PEPR-HYperstock a vu le jour dans l'objectif de consolider les compétences des équipes de recherche engagées sur ces thématiques, de leur donner les moyens de constituer des référentiels, des outils et des méthodologies garantissant un avantage stratégique en vue d'obtenir les matériaux et les procédés pour les usages de demain. Il permettra également de poser des bases scientifiques solides au développement de solutions technologiques de distribution et de stockage de l'hydrogène.

Un des axes de recherche identifié dans la partie durabilité des matériaux sous H₂ du projet HYperstock est l'étude de la sensibilité des métaux et alliages métalliques à la fragilisation par l'hydrogène (FPH). Ce sujet de thèse s'inscrit dans cet axe et concerne plus précisément le lien entre mécanismes de fragilisation sous hydrogène gazeux et ceux sous hydrogène électrochimique (chargement cathodique) en vue de mettre en place une démarche de qualification de structures métalliques destinées pour le transport et le stockage de H₂. En effet, la caractérisation des matériaux sous pression d'hydrogène nécessite l'utilisation de moyens expérimentaux spécifiques coûteux et peu nombreux. Étudier les équivalences possibles en termes d'endommagement sous hydrogène pourrait permettre de transposer les résultats obtenus sous chargement cathodique au comportement sous gaz. Cependant, les conditions d'absorption de H en surface des alliages sont fondamentalement différentes entre ces deux milieux. Des différences de comportement et de mécanismes ont été relevées et traduisent des différences en termes de fugacité équivalente et de conditions d'absorption d'hydrogène entre les deux milieux. En particulier, la présence d'oxyde natif a un rôle important sur les mécanismes d'absorption d'hydrogène gazeux et un rôle négligeable sous chargement cathodique. Il est donc proposé d'étudier les possibilités d'établir des équivalences de comportement et d'endommagement entre hydrogène gazeux et électrochimique sur des aciers perlito-ferritiques utilisés pour le stockage et le transport de H₂.

Travail attendu :

Le travail attendu durant cette thèse vise à identifier des conditions expérimentales et des propriétés mécaniques pour lesquelles des équivalences sont obtenues. Pour cela, trois axes de travail seront développés :

- 1) Équivalence perméation cathodique/gazeuse associée à une approche théorique basé sur un formalisme thermocinétique afin d'estimer les fugacités équivalentes.
- 2) Approche locale de la rupture pour quantifier les différents endommagements en fonction des sollicitations mécaniques (monotones ou/et cycliques).
- 3) Etude évaluant l'impact de l'oxyde natif sur les processus d'absorption d'hydrogène gazeux, et comprendre l'influence de la pression d'hydrogène sur la stabilité de l'oxyde.

Ce travail sera réalisé sur deux nuances d'aciers perlito-ferritiques destinés aux applications H₂ (stockage et transport), ainsi que sur le fer pur qui constituera l'état de référence. Des caractérisations microstructurales sont envisagées avec différents techniques (MEB-EDS-EBSD, MET, DRX...). Des

essais de perméation électrochimique et gazeuse selon différentes conditions (pression, température, densité de courant, milieux...) seront conduits afin d'identifier les conditions nécessaires pour établir une équivalence en termes des mécanismes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Des analyses par thermo-désorption (TDS) sont envisagées en complément afin de valider cette équivalence en termes de concentrations d'hydrogène. De plus, des essais de chargement en hydrogène par voies électrochimique et gazeuse selon différentes conditions seront également réalisés afin d'établir les courbes de solubilités et valider ainsi l'approche d'équivalence par perméation.

Une fois cette équivalence en concentration obtenue, il est nécessaire de vérifier si une équivalence en endommagement est obtenue, en particulier du fait des phénomènes de surface différents. Pour cela, des essais mécaniques monotones et cycliques seront conduits sous différentes conditions de chargement d'hydrogène électrochimique ou gazeux (pour des pressions maximales inférieures à 400 bars). Une approche locale de la rupture sera adoptée en utilisant des éprouvettes entaillées afin d'identifier l'impact des caractéristiques mécaniques locales sur les processus d'absorption d'hydrogène et donc sur l'équivalence entre H électrochimique et H₂ gazeux. De plus, cette approche couplée à des analyses fractographiques apportera des éléments de compréhension quant aux mécanismes d'endommagement assistés par l'hydrogène. Des simulations par éléments finis (FEM) sont prévues afin d'identifier les caractéristiques mécaniques locales (contrainte hydrostatiques et déformations plastique équivalente).

Finalement, une attention particulière sera portée aux phénomènes de surface et sur leur influence sur les conditions d'équivalence établies. Ainsi, des chargements en hydrogène gazeux avec des conditions données (pression, température) ainsi que des essais mécaniques sous H₂ seront réalisés sur des échantillons et éprouvettes revêtues d'un dépôt de palladium. Cette démarche permettra de limiter les effets de surface en gazeux et de comparer avec les résultats de la partie électrochimique. Une étude plus approfondie de l'évolution de l'oxyde de surface sous pression de H₂ est envisagée afin d'identifier l'influence des conditions de chargement (pression H₂, température) sur la stabilité de l'oxyde, et donc sur les mécanismes d'absorption d'hydrogène en environnement gazeux.

L'ensemble des résultats obtenus permettra d'identifier les conditions de chargement hydrogène et les sollicitations mécaniques pour lesquels une équivalence entre chargement gazeux et cathodique peut être mise en place. La thèse se déroulant dans le cadre du projet HYperstock, des réunions régulières avec les laboratoires participant à cette thématique (en particulier le CIRIMAT et l'IFPEN) seront organisées. De plus, les travaux seront aussi régulièrement partagés avec l'ensemble des partenaires et des doctorants et post-doctorants du projet HYperstock.

Profil recherché : Le ou la candidat.e devra posséder une solide formation (master ou ingénieur) en sciences des matériaux, ou en sciences physiques, avec des compétences en mécanique des matériaux et des affinités dans la caractérisation des matériaux ou des surfaces, et la réactivité des surfaces (électrochimie/corrosion). Il devra faire preuve d'autonomie, de bonnes aptitudes expérimentales, d'une bonne maîtrise de l'anglais et de bonnes capacités de synthèse et d'analyse.

Candidature : Curriculum vitae + lettre de motivation + recommandations à envoyer aux adresses mails ci-dessous au plus tard **le 30 septembre 2022**.

Démarrage de la thèse : fin 2022 (Contrat CEA)

Déroulement : La thèse sera coencadrée par le CEA/LITEN à Grenoble et le LaSIE à La Rochelle. De ce fait, il est prévu que le doctorant passe 18 mois à La Rochelle Université (LaSIE) et 18 mois au CEA de Grenoble.

Groupe de travail et contacts :

CEA LITEN / LaSIE - La Rochelle Université :

L. Briottet – Ingénieur/Chercheur CEA HDR	: laurent.briottet@cea.fr
A. Oudriss – MCF (LaSIE-ULR)	: abdelali.oudriss@univ-lr.fr
X. Feaugas – Professeur (LaSIE-ULR)	: xavier.feaugas@univ-lr.fr