UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique du matériau**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sylvain GARRIER

Thèse dirigée par **Patricia De Rango** et
codirigée par **Philippe Marty**

préparée au sein de l'Institut Néel et du CRETA
dans **l'École Doctorale de Physique**

Conception et simulation d'un réservoir à hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase

Thèse soutenue publiquement le 31 janvier 2011,
devant le jury composé de :

M. Sassi Ben Nasrallah
Professeur (ENIM Monastir, Tunisie), rapporteur
M. Jean-Louis Bobet
Professeur (ICMCB Bordeaux), rapporteur
M. Gérard Bienvenu
Professeur (G-INP), président du jury
M. Michel Jehan
Ingénieur (MCPHy ENergy), examinateur
Mme Patricia De Rango
Chargée de recherche (Institut Néel), examinateur
M. Philippe Marty
Professeur (LEGI – UJF), examinateur
M. Daniel Fruchart
Directeur de recherche (Institut Néel), invité

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier l'Institut Carnot Energies du futur, dirigé par M. Yves Maréchal, pour avoir financé l'ensemble des travaux de thèse et ainsi m'avoir permis de travailler sur un sujet de recherche innovant avec de multiples thématiques.

Je remercie ensuite M. Jean-Louis Bobet et M. Sassi Ben Nasrallah pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse et M. Gérard Bienvenu pour avoir présidé le jury. Je remercie aussi M. Michel Jehan et M. Daniel Fruchart, ancien directeur de l'équipe IICE, pour leur participation à la soutenance.

Merci à Mme Patricia de Rango pour m'avoir encadré pendant ces 3 ans. Son expérience, sa disponibilité et sa rigueur ont été d'une grande utilité tout au long de mon travail de thèse. Merci aussi à mon co-directeur de thèse, M. Philippe Marty pour s'être rendu régulièrement au laboratoire afin de suivre l'avancement des recherches, pour toute l'aide fournie dans le domaine de la simulation numérique et pour ses explications d'une clarté sans pareille, lorsqu'il s'agit d'analyser des problèmes pourtant complexes.

Effectuer un doctorat au CRETA est une vraie chance. Je remercie d'ailleurs son ancien directeur, M. Eric Beaugnon, de m'avoir accueilli, mais aussi tous les chercheurs, ingénieurs et techniciens pour l'aide qu'ils ont pu me fournir (Pierre-Fred, Daniel, Sophie, Philippe, Jean-Louis, Laureline, Paul et Xavier).

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont pu me conseiller ou m'aider à l'utilisation de dispositifs de caractérisation : M. Philippe Plaindoux pour la DSC, M. Sébastien Pairis pour le MEB, M. Luc Ortega et M. Olivier Leynaud pour les rayons X, M. Bartosz Zawilski pour le dispositif de conductivité thermique. Je remercie aussi M. Emmanuel Maitre, professeur au laboratoire Jean Kuntzmann de Grenoble pour son aide précieuse quant à la programmation d'un code de calcul.

Je tiens à remercier plus particulièrement M. Albin Chaise pour tout ce qu'il a pu m'apprendre durant la 1ère année, Baptiste Delhomme, mon "co-équipier" et Dominique de Barros de la société Stigma, pour son aide infinie apportée sur la conception de la manip (et tes coups de gueule légendaires). Marie-Dominique Bernardinis pour sa redoutable efficacité à résoudre tous les problèmes administratifs, et M. Emmanuel Verloop pour les dizaines de fois où son intervention a permis de gagner un temps précieux, mériteraient eux aussi un paragraphe de remerciements chacun.

L'ambiance chaleureuse entre thésards d'un laboratoire participe largement à la qualité d'un travail. A ce titre je remercie Mélissa, Sophie et Alex de m'avoir supporté dans le bureau pendant ces 3 années, mais aussi Gildas, Tristan et Bianca. Quant à Thomas, Jeremy, Nathalie, Angélique ou Cécile, j'espère bien à l'avenir faire encore quelques séminaires "maison"….

Je remercie enfin ma famille, mes amis, qu'ils soient dijonnais, lyonnais ou grenoblois et la personne avec qui je partage ma vie : Manon.

Nomenclature :

α	Taux d'hydruration
C_{P_MCP}	Chaleur spécifique du MCP (J/kg/K)
C_{P_MgH2}	Chaleur spécifique du MCP (J/kg/K)
ΔH_{Mel}^{Eut}	Enthalpie de mélange de l'eutectique (J/kg)
ΔH_{Fus}^{i}	Enthalpie de fusion du matériau i (J/kg)
ΔH_{MCP}	Enthalpie de fusion du matériau à changement de phase (J/kg)
ΔH_{MgH_2}	Enthalpie de réaction de l'hydrure de magnésium : 75 kJ / mol H_2
ΔS_{MgH_2}	Entropie de réaction (J/K/mol H_2)
E_{inox}	Module d'Young de l'acier inoxydable 316L : 210 000 MPa
ε	Porosité de l'hydrure de magnésium compacté
χ_i	Fraction massique de l'élément i dans un alliage
H_{pas}	Hauteur d'une pastille d'hydrure de magnésium (m)
H_{res}	Hauteur totale du réservoir (m)
h_{int}	Coefficient de transfert thermique à la paroi du canal de circulation d'air (W/m²/K)
H_{pas}	Hauteur d'une pastille d'hydrure de magnésium
L_{Gaz}	Longueur caractéristique de diffusion de gaz (m)
L_{th}	Longueur caractéristique des transferts thermiques (m)
λ_{MgH2}	Conductivité thermique de l'hydrure de magnésium (W/m/K)
λ_{MCP}	Conductivité thermique du matériau à changement de phase (W/m/K)
λ_{inox}	Conductivité thermique de l'acier inoxydable (W/m/K)
M_{H_2}	Masse molaire du dihydrogène (kg/mol)
μ_{H2}	Viscosité dynamique de l'hydrogène (Pa.s)
υ	Coefficient de Poisson de l'acier inoxydable de type 316L : 0,3
P_i	Pression d'hydrogène (Pa)
P_0	Pression standard (101 325 Pa)
P_{abs}	Pression d'absorption du réservoir (Pa)
P_{des}	Pression de désorption du réservoir (Pa)
P_{elec}	Puissance électrique (W)
P_{pertes}	Pertes thermiques extérieures (W)
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
R	Constante des gaz parfaits (8.314 J.K^{-1}.mol^{-1})
R_f	Rayon du front de réaction de l'hydrure de magnésium (m)
t_{sol} - t_{fus}	Temps de solidification – temps de fusion (s)
T_{eq}	Température d'équilibre de l'hydrure de magnésium (K)
T_{paroi}	Température de paroi entre l'hydrure de magnésium et le MCP (K)
τ_{ax}	Temps de réaction analytique en géométrie axiale (s)
τ_{cyl}	Temps de réaction analytique en géométrie axisymétrique (ou cylindrique) (s)
u_r	Déplacement radial (m)
ω_t	Capacité massique d'absorption

Sommaire

Nomenclature 5

Sommaire 7

1. Introduction 11

1.1. Les enjeux du stockage de l'hydrogène 13

1.1.1. Le stockage hyperbare 14

1.1.2. Le stockage cryogénique 15

1.1.3. Le stockage solide 15

1.2. L'hydrure de magnésium 17

1.2.1. Le système Mg-MgH_2 17

1.2.2. Influence du broyage et des additifs 19

1.2.3. Compaction de la poudre 20

1.3. Objectifs de l'étude 22

1.4. Plan de thèse 24

1.5. Références bibliographiques. 25

2. Etude de l'hydrure de magnésium compacté 27

2.1. Introduction 29

2.2. Evolution des cinétiques et de la capacité massique d'absorption au cours du cyclage 32

2.2.1. Elaboration des échantillons 32

2.2.2. Dispositif de mesure de sorption 34

2.2.3. Etude des composites élaborés avec l'additif vanadium 35

2.2.4. Etude des composites élaborés avec l'additif Ti-V-Cr 38

2.3. Mesures de conductivité thermique à température ambiante 40

2.3.1. Dispositif expérimental 42

2.3.2. Résultats 44

2.3.3. Conclusion 48

2.4. Etude du gonflement de l'hydrure de magnésium compacté au cours des cycles 48

2.4.1. Introduction 48

2.4.2. Résultats expérimentaux 50

2.4.3. Conclusion 56

2.5. Mesure des contraintes engendrées par le gonflement……56
2.5.1. Présentation du dispositif expérimental……57
2.5.2. Résultats expérimentaux……59
2.6. Conclusion……61
2.7. Références bibliographiques……62

3. Mise en œuvre de l'hydrure de magnésium compacté : étude d'un réservoir. 65
3.1. Introduction……67
3.2. Le réservoir Nesshy……67
3.2.1. Présentation du réservoir……67
3.2.2. Fonctionnement……69
3.2.3. Influence de la pression……72
3.2.4. Influence du refroidissement……73
3.2.5. Couplage du réservoir Nesshy à une pile à combustible……76
3.3. Evolution de la capacité de chargement au cours des cycles……81
3.4. Mesure de déformation de l'enceinte……82
3.5. Conclusion……83
3.6. Références bibliographiques……84

4. Recherche d'un matériau à changement de phase……87
4.1. Introduction……89
4.2. Critères de sélection du MCP……91
4.2.1. Température de fusion……91
4.2.2. Enthalpie de fusion……92
4.2.3. Influence de la conductivité thermique……93
4.2.4. Importance de la variation de volume……96
4.2.5. Autres contraintes……97
4.2.6. Conclusion……97
4.3. Elaboration et caractérisation de MCP……98

4.3.1. Mesure des caractéristiques thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry) 98
4.3.2. Sels fondus 98
4.3.3. Alliage métallique $Mg_x Zn_{(1-x)}$ 100
4.3.4. Ajout d'additifs 109
4.3.5. Alliage $Mg_{(72-x)} Zn_{28} Al_x$ 109
4.3.6. Alliage $Mg_{(72-x)}Zn_{28}(Al_{88}Si_{12})_x$ 116
4.3.7. Alliage $Mg_{(72-x)} Zn_{28} Ca_x$ 116
4.3.8. Alliage $Mg_{(72-2x)} Zn_{28} Ca_x Al_x$ 118
4.3.9. Conclusion 120
4.4. Essai de fusion et de mesure d'enthalpie à l'échelle intermédiaire. 121
4.4.1. Fusion des lingots 121
4.4.2. Présentation du dispositif 123
4.4.3. Principe de mesure 124
4.4.4. Résultats 125
4.4.5. Etude du matériau après cyclage 129
4.5. Conclusion 132
4.6. Références bibliographiques. 133

5. Etude expérimentale et numérique d'un réservoir d'hydrure de magnésium stockant la chaleur de réaction 135
5.1. Conception, dimensionnement et réalisation. 137
5.1.1. Dimensionnement 137
5.1.2. Description du réservoir 145
5.1.3. Mise en place des composites et du MCP 148
5.2. Résultats expérimentaux 149
5.2.1. Estimation des pertes thermiques. 150
5.2.2. Fonctionnement en désorption 151
5.2.3. Fonctionnement en absorption 153
5.2.4. Influence des pertes de charge 156
5.2.5. Influence de la pression d'hydrogène 157
5.2.6. Couplage avec la pile à combustible Bahia 158
5.2.7. Conclusion 160

5.3. Simulation du réservoir Carnot avec Fluent. 161
5.3.1. Introduction 161
5.3.2. Description du modèle utilisé 161
5.3.3. Implémentation du logiciel Fluent 163
5.3.4. Résultats 164
5.4. Développement d'un nouveau code de calcul avec Matlab 169
5.4.1. Discrétisation et modélisation. 170
5.4.2. Exemples. 174
5.4.3. Géométrie cylindrique 179
5.4.4. Résultats et comparaisons. 180
5.5. Conclusions 182
5.6. Références bibliographiques. 184

6. Conclusions et perspectives 187

1. Introduction

1. Introduction 11

1.1. Les enjeux du stockage de l'hydrogène 13

1.1.1. Le stockage hyperbare 14

1.1.2. Le stockage cryogénique 15

1.1.3. Le stockage solide 15

1.2. L'hydrure de magnésium 17

1.2.1. Le système Mg-MgH_2 17

1.2.2. Influence du broyage et des additifs 19

1.2.3. Compaction de la poudre 20

1.3. Objectifs de l'étude 22

1.4. Plan de thèse 24

1.5. Références bibliographiques. 25

Le contexte énergétique actuel suscite de nombreux travaux de recherche dans le domaine de l'hydrogène. A ce titre, l'Institut Carnot "Energies du Futur" finance de nombreux projets destinés à palier la raréfaction des énergies fossiles dont la présente étude qui a été réalisée en collaboration avec l'Institut Néel, le CRETA et le LEGI, 3 laboratoires grenoblois. La société MCPHy Energy a été notre partenaire tout au long de ce travail.

1.1. Les enjeux du stockage de l'hydrogène

L'hydrogène constitue un vecteur énergétique prometteur dans le contexte environnemental actuel. Doté d'un pouvoir calorifique trois fois supérieur à celui des hydrocarbures (Tableau 1.1), l'hydrogène offre également la possibilité d'être stocké à grande échelle. Le stockage de l'hydrogène permettra notamment de pallier au problème de l'intermittence des énergies renouvelables et de faire face aux fluctuations de production et de consommation sur le réseau électrique. L'électricité produite en excès pourrait être transformée en hydrogène via un électrolyseur, pour être à nouveau transformée en électricité lors des pics de consommation grâce à une pile à combustible. L'utilisation de l'hydrogène pour la propulsion des véhicules constitue également une voie prometteuse.

Combustible	Pouvoir Calorifique Supérieur (en MJ/kg)
Dihydrogène	141.8
Méthane	55.5
Gaz naturel	54
Diesel	44.8

Tableau 1.1 : Pouvoir calorifique de différents combustibles

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit par reformage. Ce procédé, qui fait intervenir une réaction du méthane avec de la vapeur d'eau (800°C, 25 bars), conduit à une production très importante de CO_2 : près de 10 tonnes de CO_2 par tonne d'hydrogène produit.

Au contraire, l'électrolyse de l'eau est un moyen simple de produire de l'hydrogène de très haute pureté en quantité, et sans rejet de dioxyde de carbone. Faisant l'objet de nombreuses études, l'électrolyse à haute température (900°C – 1000 °C) devrait permettre

d'atteindre des rendements bien supérieurs à ceux actuellement obtenus par électrolyse dite « basse température » (environ 50 %).

Actuellement, les piles à combustibles concentrent une grande partie des recherches consacrées à l'hydrogène. Il s'agit essentiellement d'en augmenter la durée de vie et d'en réduire le coût. La problématique du stockage de l'hydrogène constitue cependant un verrou majeur dans le développement d'une véritable économie de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène est un gaz très léger, donc « encombrant » (densité volumique de 89 g/m^3 dans les conditions standard de température et de pression). De plus, il présente des domaines d'inflammabilité dans l'air et d'explosivité très étendus (Tableau 1.2). L'enjeu consiste donc à développer un mode de stockage sûr, permettant d'atteindre une densité volumique de stockage élevée, et une densité énergétique raisonnable.

Propriétés	Unités	Hydrogène	Propane
Domaine d'inflammabilité dans l'air	*% vol*	4 - 75	2,1 – 9,5
Energie minimale d'inflammation	*mJ*	0,02	0,26
Température d'auto-inflammation	*°K*	858	760
Vitesse de combustion dans l'air (à P_{atm} et T_{amb})	*cm/s*	265-325	30-40
Energie d'explosion	*g TNT/g produit*	24	10

Tableau 1.2 : Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du propane ([COM 93])

1.1.1. Le stockage hyperbare

Il s'agit du moyen de stockage de l'hydrogène le plus simple et le plus utilisé. Les réservoirs de dernière génération dits de « Type IV » permettent d'atteindre une pression d'utilisation de 70 MPa pour un coût énergétique d'environ 15%. La coque d'un tel réservoir est constituée d'un liner métallique assurant l'étanchéité et d'une superposition de couches composites fibres/polymère assurant la tenue mécanique. La capacité volumique de ce type de stockage reste néanmoins limitée (39 kg/m^3 à 70 MPa) et le stockage hyperbar soulève également la question de la sécurité, que le problème soit réel ou perçu (acceptabilité par le grand public) .

1.1.2. Le stockage cryogénique

Le stockage de l'hydrogène en phase liquide à 20 K permet d'atteindre une densité volumique de stockage plus élevée (71 kg/m^3). Il est néanmoins plus coûteux, la liquéfaction nécessitant une quantité d'énergie de l'ordre de 30% du pouvoir calorifique de l'hydrogène stocké. De plus le stockage cryogénique conduit à une perte progressive d'hydrogène par évaporation (environ 1% par jour). Ce mode de stockage est donc réservé à des applications spécifiques telles que dans le domaine spatial et dans certains véhicules (BMW). Enfin, en cas de rupture du réservoir, l'expansion volumique du gaz pourrait s'avérer particulièrement dangereuse.

1.1.3. Le stockage solide

Encore peu répandu, une troisième solution consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide, soit par absorption dans un composé pour former un hydrure, soit par adsorption en surface.

Certains éléments ont la propriété de créer des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène, pour former des hydrures métalliques. L'hydrogène est ensuite désorbé en abaissant la pression et/ou en augmentant la température. Il peut s'agir de métaux purs (Pd, Mg, V), de composés définis ($LaNi_5$, Mg_2Ni,…) ou d'alliages (Fe-Ti, Ti-V-Cr). Les hydrures métalliques permettent d'atteindre des capacités volumiques plus importantes qu'un stockage hyperbare ou cryogénique (Figure 1.1). Les impuretés présentes dans le gaz ayant tendance à rester piégées dans le métal, les hydrures métalliques permettent d'alimenter les piles à combustible avec de l'hydrogène de grande pureté, et d'en augmenter ainsi la durée de vie. Les hydrures métalliques constituent une solution de stockage particulièrement sûre : d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées (de l'ordre de 1 MPa), et d'autre part la réaction de désorption est endothermique, de sorte qu'en cas de fuite accidentelle, la température d'un réservoir chutera rapidement jusqu'à la température d'équilibre, limitant ainsi la libération d'hydrogène. Les capacités massiques présentées dans le Tableau 1.3 comparent les caractéristiques des hydrures les plus étudiés. L'hydrure de magnésium présente la capacité massique la plus élevée (7,6%) et une capacité volumique acceptable et en tout état de cause supérieure à celle de l'hydrogène liquide.

Hydrure métallique	Température d'utilisation (°C)	Capacité volumique réversible (kgH_2/m^3)	Capacité massique réversible (%m. H_2)
MgH_2	**300**	**111**	**7,6**
Mg_2NiH_4	250	97	3,2
$TiVCrH_6$	30 - 80	200	2
$FeTiH_{1,95}$	50	115	1,6
$LaNi_5H_{6,7}$	50	117	1,5

Tableau 1.3 : Température d'utilisation et capacité de stockage de quelques hydrures métalliques

Les hydrures complexes (Borohydrures, Alanates,…) constituent une seconde famille de matériaux potentiellement intéressants pour le stockage solide de l'hydrogène, du fait de leur capacité massique élevée (10,5% massique pour $LiAlH_4$). Ces hydrures posent néanmoins des problèmes de réversibilité et nécessitent d'appliquer des pressions élevées lors de l'hydruration (typiquement > 10 MPa). Une autre solution consiste à libérer l'hydrogène par hydrolyse, mais la non-réversibilité de la réaction impose de recycler les produits de fin de réaction.

La troisième famille de matériaux concerne le stockage par adsorption, sur des nanoparticules de composés carbonés ou encore des MOF (Metal Organic Framework), qui présentent une surface spécifique très élevée (plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de matière). Ce type de matériaux ne permet généralement d'atteindre des capacités massiques intéressantes qu'à très basse température (environ 77 K), ce qui en limite l'intérêt.

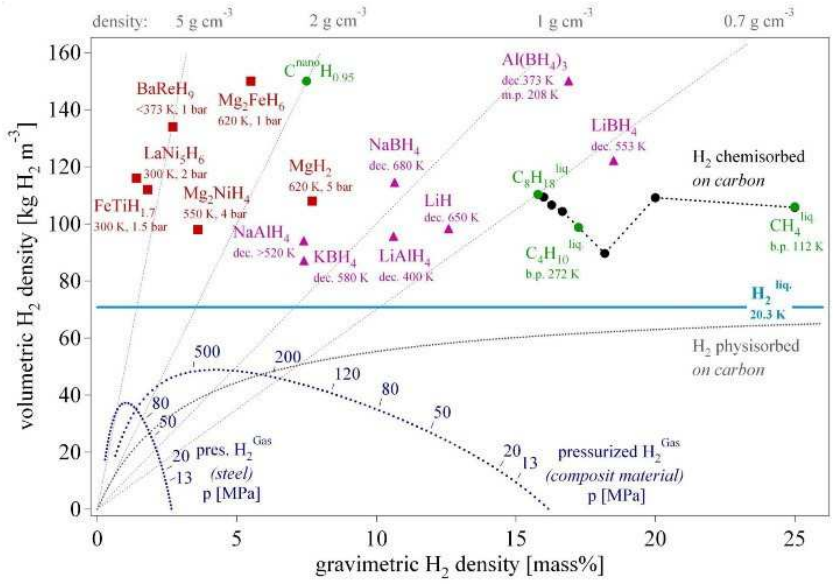


Figure 1.1 : Capacité de stockage massique et volumique des différents moyens de stockage [ZUT03]

1.2. L'hydrure de magnésium

1.2.1. Le système Mg-MgH_2

Parmi ces trois grandes familles de matériaux, les hydrures métalliques réversibles semblent être les plus prometteurs et en particulier l'hydrure de magnésium qui présente la capacité massique la plus élevée parmi les hydrures métalliques réversibles (7.67 %). Le fait qu'il constitue le 7ème élément le plus abondant de la croûte terrestre garantit également un approvisionnement à prix raisonnable pour une utilisation à l'échelle industrielle. La formation de l'hydrure sous atmosphère d'hydrogène peut être décrite en trois étapes :

- Pour de faibles pressions en hydrogène, celui-ci se dissout dans la matrice métallique pour former une solution solide. Le magnésium conserve sa structure cristallographique (phase α)
- Après saturation de la phase α, une transition structurale s'opère, la solution solide α se transformant progressivement en phase β (MgH_2). Les deux phases coexistent à pression constante, formant ainsi un plateau d'équilibre.
- Une fois la phase β entièrement formée, une forte pression d'hydrogène est nécessaire pour la saturer.

La Figure 1.2 présente un exemple idéal de courbes pression-composition. En traçant le logarithme des pressions d'équilibre en fonction de l'inverse de la température, on peut déterminer l'enthalpie de la réaction d'absorption (correspondant à la pente de la droite) ainsi que l'entropie (correspondant à l'ordonnée à l'origine).

En pratique, les courbes expérimentales présentent un plateau qui n'est pas parfaitement horizontal ainsi qu'un phénomène d'hystérésis : les courbes d'absorption et de désorption ne se superposent pas totalement. Ceci peut être expliqué par l'apparition de contraintes internes dues à la déformation de la maille cristalline lors de l'absorption.

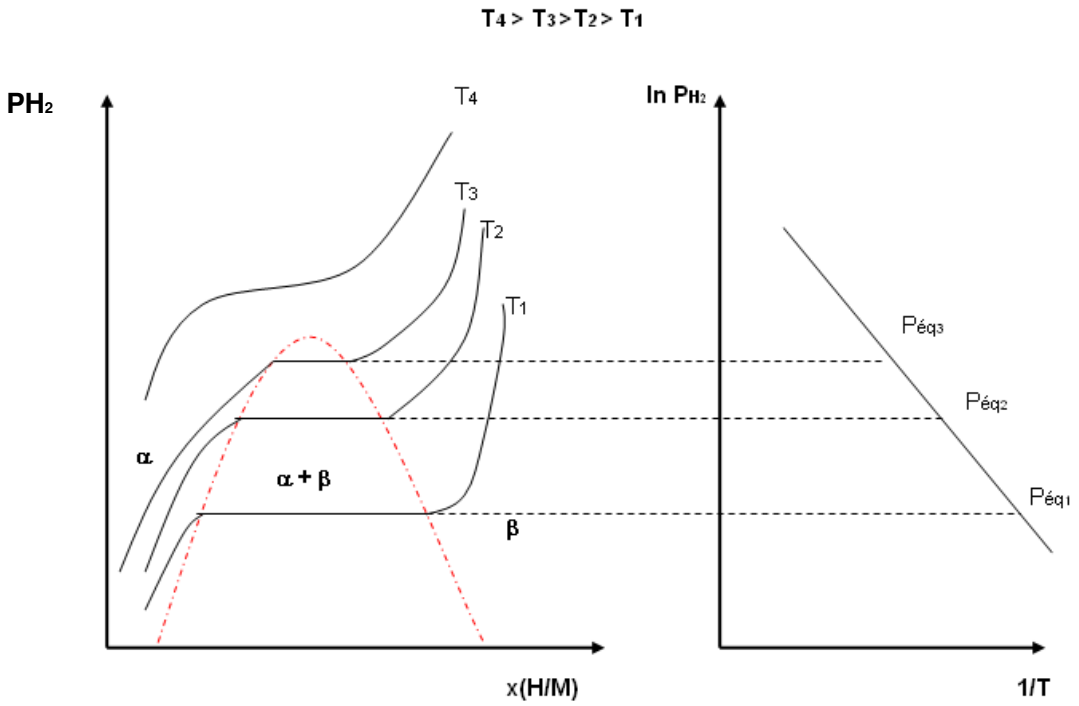


Figure 1.2 : Courbes isothermes pression-composition

Les propriétés thermodynamiques de l'hydrure de magnésium sont biens connues ([LIA 99) et la courbe d'équilibre s'obtient grâce à la loi de Van't Hoff intégrée (1.1)

$$\ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) = \frac{\Delta H_{MgH_2}}{RT} - \frac{\Delta S_{MgH_2}}{R} \qquad (1.1)$$

R = Constante des gaz parfaits (8.314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

P_i = Pression d'hydrogène (Pa)

P_0 = Pression standard (101 325 Pa)

Les mesures expérimentales (tracé des courbes pression-composition à différentes températures) permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie de réaction, et de tracer la courbe d'équilibre du système Mg-MgH_2 (Figure 1.3). Cette courbe montre que l'hydrure de magnésium est très stable : pour désorber l'hydrogène, il faut apporter une quantité de chaleur importante (ΔH = 75 kJ/mol H_2), et porter l'hydrure à une température supérieure à 280°C pour désorber à la pression atmosphérique.

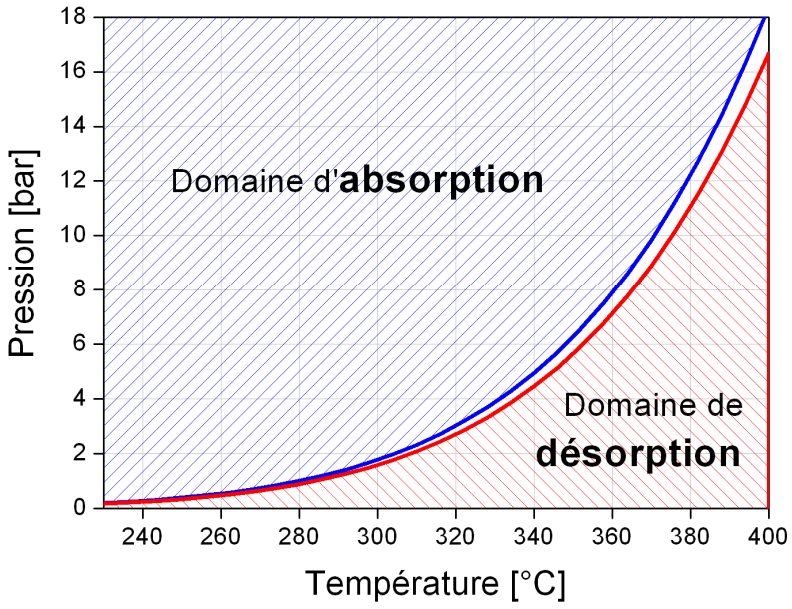


Figure 1.3 : Domaines d'existence du magnésium et de son hydrure

Bien qu'aucune dépendance des valeurs d'enthalpie vis-à-vis des conditions d'élaboration n'ait été observée, une équipe a montré que certaines poudres de granulométrie très fine (<500 nm) présentaient une enthalpie de réaction plus faible (57 kJ/mol) [VAR 05].

1.2.2. Influence du broyage et des additifs

Bien que la capacité massique d'absorption du magnésium soit attractive, son comportement cinétique à l'état de poudre standard est très lent. Plusieurs études ont montré l'influence d'un broyage mécanique de l'hydrure de magnésium sur les cinétiques de réaction ([CHA 06], [HUO 99]). Des cinétiques très rapides ont été obtenues en réalisant un co-broyage de l'hydrure de magnésium avec un métal de transition, dans un broyeur à billes (Figure 1.4).

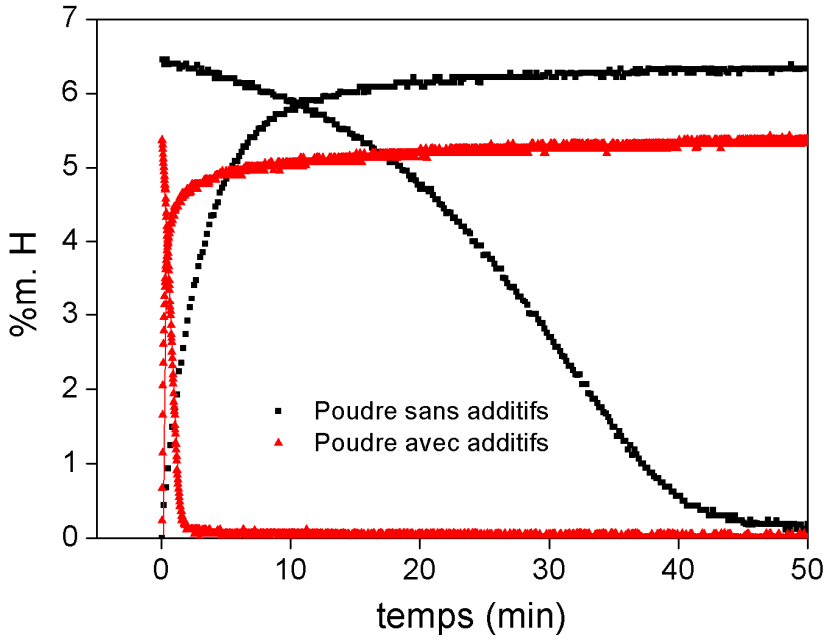


Figure 1.4 : Cinétiques mesurées à 300°C, 1MPa, 15kPa, sur des poudres d'hydrure de magnésium broyées avec 4% at. de vanadium ou sans additif

Concernant la stabilité de telles poudres, des travaux ont été effectués pour déterminer l'influence du cyclage sous hydrogène sur les cinétiques ainsi que sur le taux d'absorption : aucune dégradation de ces 2 paramètres n'a été constatée jusqu'à 2000 cycles ([DEH 00]).

1.2.3. Compaction de la poudre

La compaction uniaxiale d'hydrure de magnésium co-broyé et de GNE (Graphite Naturel Expansé) a été étudiée par A. Chaise [CHA 08]. Cette compression permet, par réduction de la porosité, de doubler la densité volumique de stockage de l'hydrure de magnésium (environ 60 kg/m^3). Le GNE, bien qu'introduit en faible proportion massique, conduit à une amélioration très significative de la conductivité thermique radiale (Figure 1.5). Il s'agit là d'une amélioration importante pour le fonctionnement des réservoirs. En effet, la réaction d'hydruration du magnésium étant très exothermique, l'absorption se traduit par une montée brutale de température, jusqu'à la température d'équilibre thermodynamique correspondant à la pression d'hydrogène appliquée. Les poudres d'hydrure de magnésium co-broyées présentant une conductivité thermique très faible (environ 0.5 W/m/K), la quantité de chaleur correspondant à l'enthalpie de réaction ne peut être évacuée rapidement, en particulier

si la masse de poudre dépasse quelques dizaines de grammes. Ceci entraine une augmentation très importante du temps de réaction. A l'inverse, avec un matériau bon conducteur thermique, l'évacuation plus rapide de la chaleur de réaction favorise la progression de la réaction d'absorption et réduit le temps de chargement d'un réservoir.

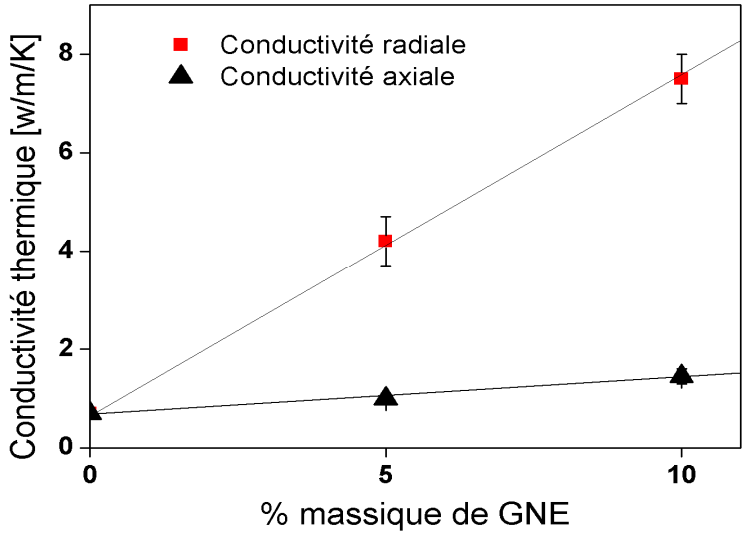


Figure 1.5 : Conductivité thermique radiale et axiale du matériau composite mesurée en fonction du taux de GNE

1.3. Objectifs de l'étude

L'intérêt d'utiliser l'hydrure de magnésium pour le stockage de l'hydrogène à grande échelle a été exposé. Néanmoins, l'hydrure de magnésium présente une enthalpie de réaction très élevée (ΔH = -75 kJ/mol H_2). Cette valeur correspond à plus de 30% du Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) de l'hydrogène et représente donc un coût énergétique très élevé, puisque cette énergie devra être fournie au système lors de la désorption.

Le Tableau 1.4 compare les coûts énergétiques de plusieurs modes ou systèmes de stockage, exprimés en pourcentage du PCI de l'hydrogène stocké. Pour les hydrures métalliques, seule l'énergie de réaction a été reportée dans ce tableau. D'autres sources de pertes d'énergie interviennent : les pertes de chaleur par convection à la surface des réservoirs, la différence de température de l'hydrogène entre l'entrée (gaz froid) et la sortie du réservoir (gaz chaud), ainsi que la différence de valeur d'enthalpie entre l'absorption et la désorption. Le coût énergétique attendu pour un stockage basé sur le système Mg/MgH_2 est donc encore supérieur à 31%.

Types de stockage	Coût énergétique
Hyperbare (70 MPa)	15 %
Cryogénique	30 %
$LaNi_5$	12.5%
Fe-Ti	13.8%
Mg	31%

Tableau 1.4 : Coût énergétique de plusieurs types de stockage

L'objectif principal de la thèse a donc été d'étudier la possibilité de stocker la chaleur dégagée lors de l'absorption pour la restituer lors de la désorption par l'intermédiaire d'un matériau à changement de phase (MCP) afin d'en faire un mode de stockage compétitif en termes de coût énergétique.

Le stockage de la chaleur sous forme d'enthalpie de fusion est une technologie très largement étudiée dans la mesure où elle permet de disposer de capacités massiques et volumiques de stockage beaucoup plus importantes qu'en utilisant la chaleur sensible (Tableau 1.5).

caractéristiques	Mode de stockage de l'énergie			
	Chaleur sensible		Chaleur latente	
	roche	eau	Matériau organique (densité=0.8, $\Delta H = 190 J/g$)	Matériau inorganique (densité = 1.6, $\Delta H = 230 J/g$
Masse nécessaire pour stocker 1 GJ (tonne)	67 (pour une différence de température de 15°C)	16 (pour une différence de température de 15°C)	5,3	4,35
Volume nécessaire pour stocker 1 GJ (m^3)	30	16	6.6	2.7

Tableau 1.5 : Comparaison des performances de stockage en utilisant la chaleur sensible et la chaleur latente [HAS 97]

L'idée de stocker la chaleur dégagée par l'absorption d'un hydrure n'est pas nouvelle. Un brevet a été déposé en ce sens par Gary Sandrock en 1986 ([GAR 86]). Différentes configurations de réservoirs ont été testées, en utilisant soit la chaleur sensible de l'eau, ou un matériau à changement de phase de type sel fondu (sulfate de sodium) pour stocker la chaleur de réaction d'un hydrure $(Ca,M)Ni_5$. Les deux configurations conduisent à des durées de chargement comparables. Par contre, l'utilisation du MCP permet de multiplier par deux les capacités volumique et massique.

1.4. Plan de thèse

Le chapitre 2 de ce manuscrit est consacré à l'évolution des performances de l'hydrure de magnésium compacté avec du Graphite Naturel Expansé (GNE) au cours des cyclages sous hydrogène. Outre l'évolution des capacités de sorption, nous avons mesuré l'impact du cyclage sur la conductivité thermique et sur les variations dimensionnelles des composites obtenus. Un dispositif équipé d'une jauge de contraintes a été développé pour quantifier les contraintes mécaniques induites par le gonflement des composites.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude d'un premier réservoir d'hydrure de magnésium ne possédant pas de système de récupération de la chaleur. Le fonctionnement de ce réservoir a été analysé dans différentes conditions expérimentales, y compris lors du couplage avec une pile à combustible de type PEMFC.

Le quatrième chapitre est consacré à la recherche et à l'étude d'un matériau à changement de phase approprié. Les principales caractéristiques thermiques à respecter nous ont conduit à sélectionner un alliage proche de la composition eutectique Mg_7Zn_3. Cet alliage a été caractérisé du point de vu microstructural et thermique. Un dispositif permettant de déterminer avec précision l'enthalpie de fusion d'une masse importante de MCP a été réalisé.

Enfin, la conception d'un réservoir équipé d'un système de récupération de la chaleur de réaction est présentée dans le dernier chapitre. Le fonctionnement du réservoir est étudié dans différentes conditions expérimentales. Deux approches numériques ont été mises en œuvre pour simuler le comportement du réservoir. L'une est basée sur le logiciel Fluent® et permet d'étudier avec précision le couplage 2D entre un domaine d'hydrure de magnésium et un domaine de MCP. La seconde utilise un modèle Matlab® uni-dimensionnel simplifié qui permet de décrire l'évolution temporelle des diverses grandeurs physiques.

1.5. Références bibliographiques.

[COM 93] Commision of the European Communities and the government of Québec, 1993

[CHA 06] J.Charbonnier. "Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène". *Thèse de l'Université J. Fourier 2006, Grenoble*

[CHA 08] A.Chaise. "Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium". *Thèse de l'Université J. Fourier 2008, Grenoble*

[DEH 00] Z. Dehouche, R. Djaozandry, J. Huot, S. Boily, J. Goyette, T. K. Bose, R. Schulz, "Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride", *Journal of Alloys and Compounds, Volume 305, Issues 1-2, 6 June 2000, Pages 264-271*

[GAR 86] G.D.Sandrock, Edwin Snape, "Reaction heat storage method for hydride tank", WO 4566281, *United State Patent*

[HAS 97] S.M. Hasnain. "Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and technique"

[HUO 99] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, "Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride", *J. Alloys Comp. 293-295 (1999) 495-500*

[LIA 99] G.Liang, J.Huot, S.Boily, A. Van Neste, R. Schulz. "Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2-V nanocomposite". *J. Alloys Comp., 291 (1999) 295-299*

[ZUT 03] A.Zuttel, EA Reneable Energy Working Party Seminar. "Storage and distribution". 2003

[VAR 06] R.A.Varin, T.Czujiko, Ch.Chiu, Z.Wronski. "Particle size effects on the desorption of nanostructured magnesium dihydride synthesized by controlled reactive mechanical miling (CRMM)". *J. Alloys Comp. 424 (2006) 356-364*

2. Étude de l'hydrure de magnésium compacté.

2. Etude de l'hydrure de magnésium compacté. 27

2.1. Introduction 29

2.2. Evolution des cinétiques et de la capacité massique d'absorption au cours du cyclage 32

2.2.1. Elaboration des échantillons. 32

2.2.2. Dispositif de mesure de sorption. 34

2.2.3. Etude des composites élaborés avec l'additif vanadium. 35

2.2.4. Etude des composites élaborés avec l'additif Ti-V-Cr. 38

2.3. Mesures de conductivité thermique à température ambiante. 40

2.3.1. Dispositif expérimental 42

2.3.2. Résultats 44

2.3.3. Conclusion 48

2.4. Etude du gonflement de l'hydrure de magnésium compacté au cours des cycles 48

2.4.1. Introduction 48

2.4.2. Résultats expérimentaux 50

2.4.3. Conclusion 56

2.5. Mesures de contraintes engendrées par le gonflement 56

2.5.1. Présentation du dispositif expérimental 57

2.5.2. Résultats expérimentaux 59

2.6. Conclusion 61

2.7. Références bibliographiques 62

2.1. Introduction

A l'issue du co-broyage, l'hydrure de magnésium présente une microstructure très divisée et plus ou moins amorphisée. Néanmoins, cette micro-structure évolue très rapidement au cours des 1ers cycles d'absorption / désorption de l'hydrogène (Figure 2.1). Ainsi, il a été montré au laboratoire que dès le 1er cycle, la poudre d'hydrure de magnésium présente, par diffraction des rayons X, des pics marqués et étroits traduisant un phénomène de recristallisation.

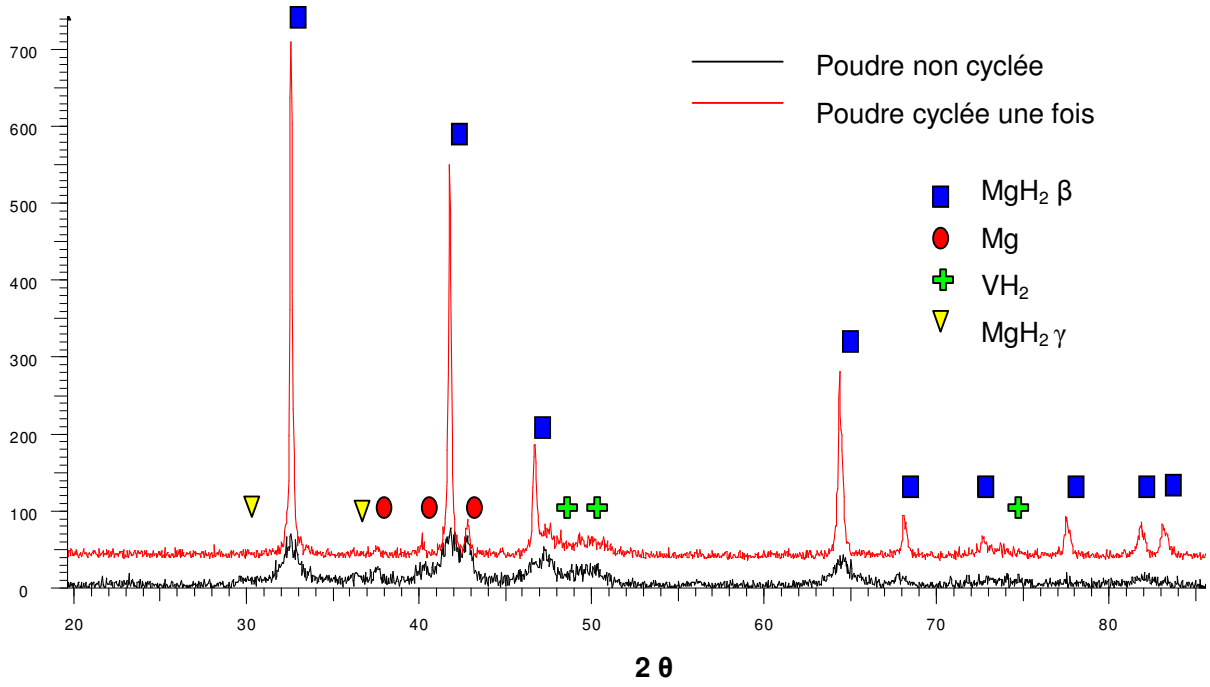


Figure 2.1 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de poudres d'hydrure de magnésium avec 4% at. de vanadium, avant cyclage et après un cycle d'absorption-désorption .

Une étude parallèle menée par microscopie électronique à transmission montre qu'au cours de la première déshydruration, on observe la recristallisation d'une multitude de cristallites de magnésium très bien facettées de plusieurs dizaines de nanomètres ([RAN 07], figure 2.2).

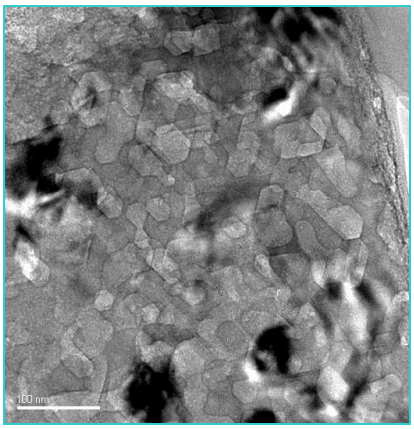


Figure 2.2 Formation de cristallites hexagonales de Mg sous l'impact du faisceau d'électrons d'un TEM

Différentes études ont été menées sur l'hydrure de magnésium afin de suivre l'évolution de la capacité massique d'absorption et des cinétiques de sorption au fur et à mesure des cyclages. Sur des poudres non broyées, A.S.Pedersen et al. ([PED 84]) ont réalisé 500 cycles. Ils observent une décroissance puis une ré-augmentation progressive de la capacité massique d'hydrogène absorbé par l'hydrure de magnésium. B.Vigelhom et al ([VIG 83]) observent d'abord une dégradation des cinétiques, puis une amélioration régulière au delà de 70 cycles. Ils observent parallèlement, un changement de morphologie des grains de magnésium : ceux-ci évoluent vers une taille plus homogène et une surface d'aspect « spongieux ». Ils observent également la formation d'une couche d'oxyde de magnésium à la surface des grains. Cette couche limite la diffusion de l'hydrogène dans le grain de magnésium mais évite aussi un phénomène de frittage entre grains. La surface spécifique du matériau reste importante au cours des cycles. Z. Dehouche et al. ont étudié l'évolution des performances de poudres d'hydrure de magnésium co-broyé avec 5% atomique de vanadium, au cours de 2000 cycles ([DEH 00]). Ces poudres sont très proches de celles utilisées dans nos expériences. Les auteurs observent là encore une première dégradation puis une ré-augmentation des cinétiques de réaction et du taux massique d'hydrogène. Ils montrent qu'aucun phénomène de décrépitation n'a lieu, ce qui permet de conserver une parfaite distribution du vanadium à la surface des grains, favorisant une cinétique rapide. Bien que les grains présentent une morphologie différente après cyclage, la surface spécifique mesurée reste constante (15 m^2/g). Enfin, une autre étude réalisée par les mêmes auteurs mais avec un additif de nature différente (Cr_2O_3, [DEH 02]) montre une nouvelle fois la conservation du taux massique d'hydrogène après 1000 cycles.

Les poudres nano-structurées s'avèrent plus ou moins sensibles à la contamination par différentes impuretés gazeuses. La connaissance du comportement de l'hydrure de magnésium face à une contamination gazeuse est aussi déterminante pour envisager l'utilisation de ce matériau sur le long terme (plusieurs milliers de cycles effectués). A.Chaise ([CHA 08]) a étudié l'impact de l'exposition à l'air sur une poudre nano-structurée élaborée par co-broyage.

Dans l'état hydruré, la dégradation est importante (perte de capacité massique d'environ 50% après 30 heures d'exposition) et irréversible. Dans l'état déshydruré, l'exposition à l'air de la poudre nano-structurée est moins rédhibitoire car elle n'endommage pas la poudre de façon irréversible : la cinétique initiale peut être restaurée après plusieurs cycles. Cette différence de sensibilité a été attribuée à la formation d'un composé différent selon que l'on est en phase hydrurée ou déshydrurée. La contamination de l'hydrure de magnésium aboutit à la formation de brucite ($Mg(OH)_2$), mise en évidence par diffraction des rayons X. La perméabilité à l'air de cette phase aboutit à la formation d'une transformation volumique irréversible.

En revanche, l'oxydation du magnésium métal conduit à la formation d'une fine couche de MgO à la surface des grains, assurant le rôle de passivation et limitant la contamination à un phénomène de surface. Lors des cycles ultérieurs, l'hydruration de la poudre et l'augmentation volumique associée à cette réaction provoquent la fissuration de la couche d'oxyde et la formation de nouvelles surfaces "propres". La poudre retrouve progressivement ses performances initiales. Si cette étude ne porte pas sur une contamination à long terme, elle permet néanmoins de comprendre les mécanismes d'oxydation.

D'autres travaux portent sur l'impact d'une contamination par différents gaz. Z. dehouche et al. montrent que 1000 cycles effectués sous une atmosphère d'hydrogène humide (100 ppm d'eau) n'affecte ni les cinétiques, ni le taux d'absorption [DEH 03].

Concernant le dioxyde de carbone CO_2, [BOU 02] et [PED 93] s'accordent à dire que les effets sont immédiats, avec une baisse de 90 % du taux massique d'absorption. Néanmoins, lorsqu'une atmosphère pure en hydrogène est à nouveau imposée lors des cyclages, les cinétiques initiales sont restaurées, ainsi que, partiellement, le taux massique d'absorption.

Tous ces travaux, bien que consacrés à l'étude de poudres, montrent que notre matériau est susceptible d'évoluer fortement au fur et à mesure des cycles. Dans la mesure où les applications envisagées impliquent une durée de vie importante des réservoirs (de l'ordre de 5000 cycles), il s'avère impératif d'étudier l'évolution des matériaux composites compactés avec du GNE, à travers la capacité massique et les cinétiques, mais également l'évolution de paramètres tels que la conductivité thermique qui conditionne directement le temps de chargement d'un réservoir. L'évolution dimensionnelle, susceptible d'engendrer des contraintes mécaniques importantes dans les réservoirs doit aussi être étudiée.

Cette étude présente d'abord les résultats obtenus quant à l'évolution des capacités de stockage et des cinétiques de réaction de l'hydrure de magnésium au cours des cycles. Une seconde partie est consacrée aux mesures de conductivité thermique effectuées sur plusieurs échantillons d'hydrure de magnésium compacté. Enfin, la variation dimensionnelle des composites au fur et à mesure des cycles a été étudiée dans différentes conditions de température et de pression, et les contraintes radiales exercées sur une paroi lors du gonflement ont été mesurées à l'aide d'un dispositif muni d'une jauge de déformation.

2.2. Evolution des cinétiques et de la capacité massique d'absorption au cours du cyclage

Cette partie est consacrée à l'évolution des cinétiques et de la capacité massique d'absorption de composites élaborés par compaction uniaxiale d'un mélange de poudres de MgH_2 activées et de Graphite Naturel Expansé (GNE). L'intérêt d'introduire du GNE a été décrit par A.Chaise ([CHA 09]). Le GNE se présente sous forme de vermicules d'environ 1cm de long. Il présente l'avantage d'avoir une très faible densité volumique et d'être très bon conducteur de la chaleur. Un ajout en faible quantité permet donc d'améliorer notablement les propriétés thermiques de la poudre d'hydrure de magnésium compacté. Le GNE utilisé dans ces expériences a été fournie par la société SGL, et présente une densité volumique de 3 kg/m^3. Toutes les études présentées ont été effectuées avec ce type de GNE, sauf mention contraire.

2.2.1. Elaboration des échantillons.

Toutes les pastilles cyclées ont été élaborées dans les mêmes conditions expérimentales. Les poudres d'hydrure, produites par MCP Technologies, proviennent toutes du même lot, conservé en boite à gants. Il s'agit d'hydrure de magnésium activé par co-broyage avec 4 % at. de vanadium. Afin de limiter l'oxydation, toutes les opérations s'effectuent sous atmosphère contrôlée, depuis l'introduction du GNE jusqu'à la compaction du mélange et la mise en place du composite dans le porte-échantillon de la PCT. Les pastilles sont élaborées par compaction uniaxiale, en appliquant une force de 1t / cm^2. Elles mesurent 10,05 mm de diamètre (diamètre de la matrice de compaction), présentent une hauteur comprise entre 8 et 10 mm, et une masse variant de 700 à 900 mg. Le GNE utilisé au laboratoire provient de la société SGL. Bien que les références commandées aient été les mêmes, des différences sensibles de morphologie ont été observées entre les 2 lots livrés.

Le lot 1, peu dense (3 kg/m^3), présente des vermicules très allongées, de l'ordre de 10 à 20 mm. Le lot 2, d'aspect plus grossier, est plus dense (25 kg/m^3) et présente des particules plus courtes.

Des Analyses Thermo-Gravimètriques (ATG) ont été réalisées sur les deux lots de GNE SGL. Les mesures ont été effectuées jusqu'à la température de 400°C, correspondant à la température maximale de fonctionnement des réservoirs. Les résultats reportés Figure 2.3 font apparaître un comportement relativement similaire pour les deux lots, avec une première désorption dès 40°C, puis une seconde après 100°C. L'identification des composés évaporés à l'aide un spectromètre de masse n'a pas été possible. Néanmoins, l'acide sulfurique intervenant dans l'élaboration du GNE, la présence de sulfure de carbone (CS_2) a été attribuée à la première transition ($T_{ébullition}$= 46°C). La seconde désorption est attribuée à la présence d'humidité dans le GNE. Au delà de 140°C, la quantité d'impuretés désorbées par le lot 1 reste très faible. Par contre, le lot 2 continue à désorber jusqu'à 300°C, pour atteindre une quantité représentant de l'ordre de 1% en masse. Bien que les résultats obtenus avec le lot 2 montrent que les composés dégazés n'affectent pas directement la capacité massique d'absorption (paragraphe 2.2), il s'avère nécessaire de poursuivre cette investigation, afin d'identifier le ou les composés dégazés, et de s'assurer qu'ils ne risquent pas de dégrader les propriétés de sorption, voire de polluer les membranes de piles à combustible.

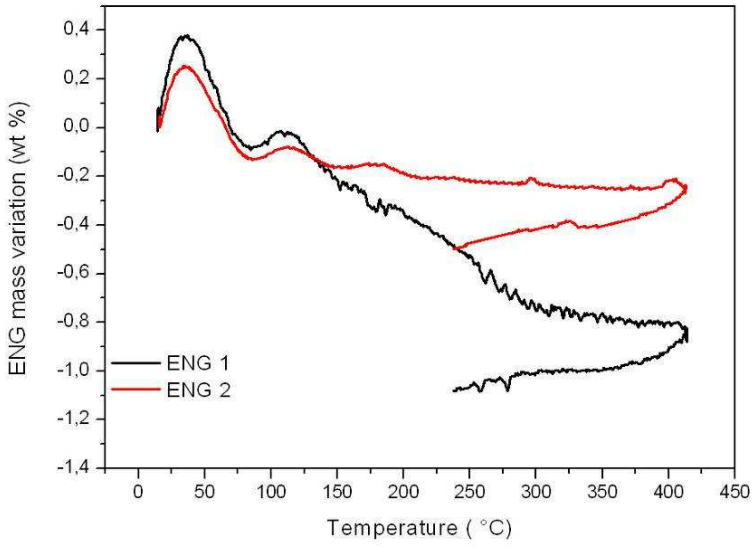


Figure 2.3 : Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) sur 2 lots de GNE.

2.2.2. Dispositif de mesure de sorption.

L'appareil utilisé pour cycler les matériaux composites est un appareil de marque HERA (C2-3000). Ce dispositif utilise la méthode volumétrique de Sievert pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbée ou libérée par l'échantillon. Il comporte deux circuits de mêmes volumes : l'un contenant l'échantillon à étudier et l'autre servant de référence. Une jauge différentielle permet d'enregistrer à chaque instant la différence de pression entre les deux circuits et d'en déduire la quantité d'hydrogène qui a réagi avec le matériau. Des volumes de référence de différentes tailles peuvent être connectés afin d'établir le meilleur compromis entre précision de la mesure et condition isobare de travail. La Figure 2.4 présente le synoptique de l'appareil.

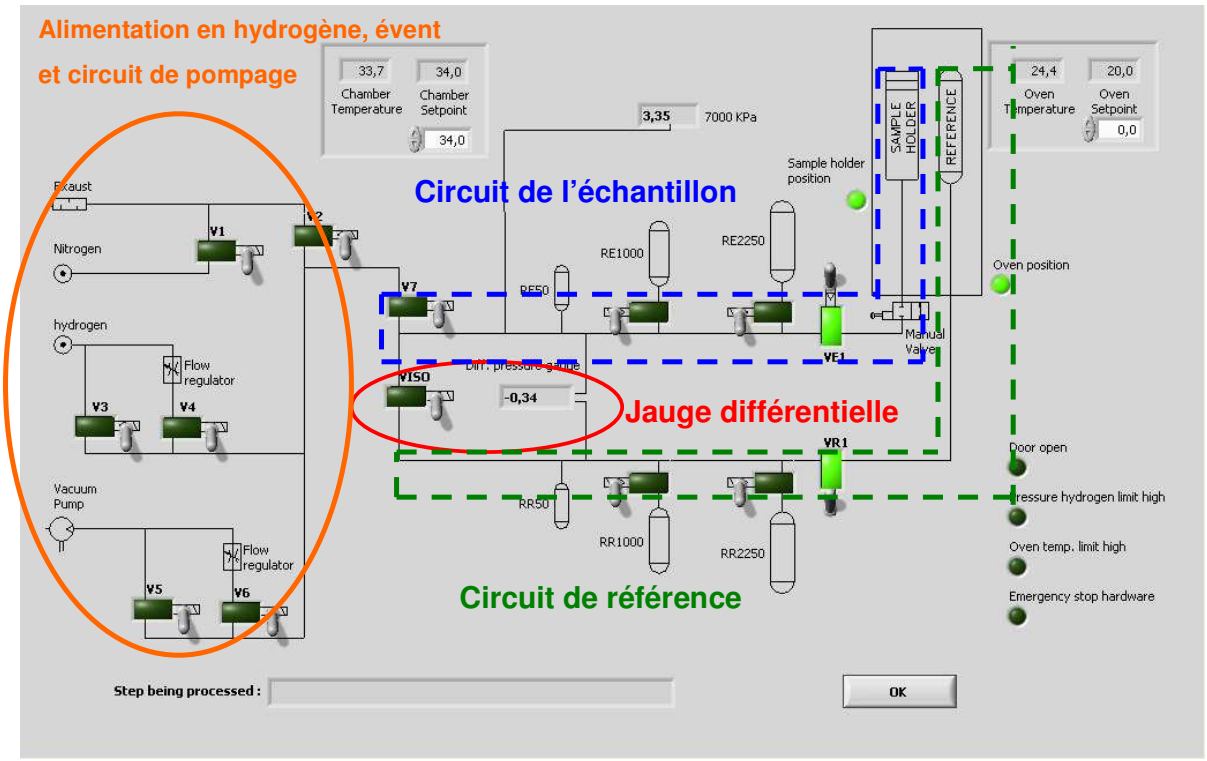


Figure 2.4 : écran de contrôle de l'appareil de mesure volumétrique

Sur cet appareil, 2 types de mesures peuvent être effectués :

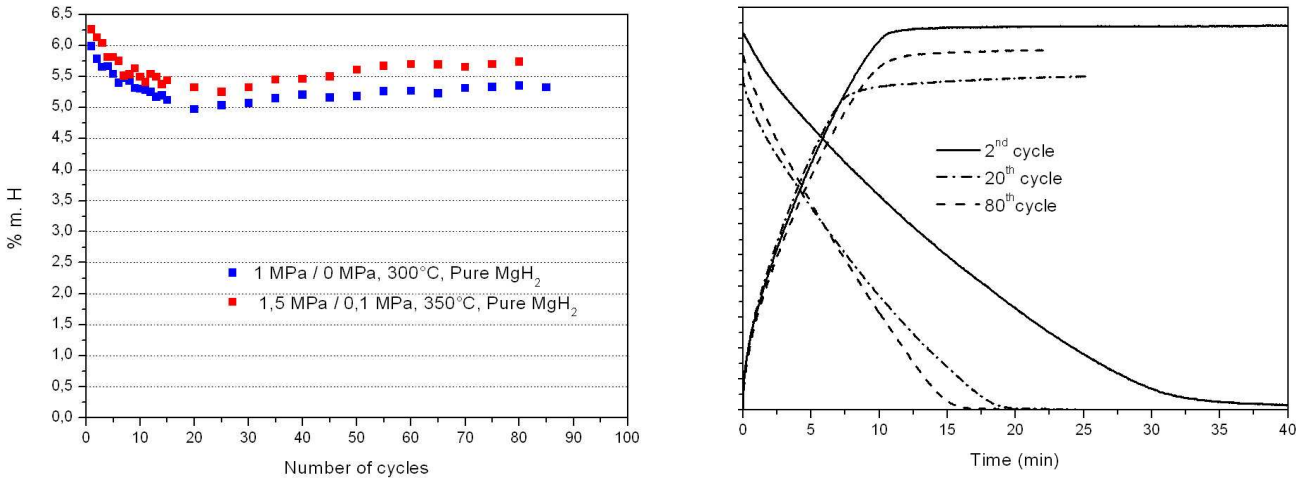
- Tracé d'une courbe Pression-Composition-Température (PCT) : cette mesure isotherme consiste à déterminer le taux massique d'hydrogène absorbé (noté %m. H) en fonction de la pression d'hydrogène appliquée. Chaque point du diagramme est déterminé après qu'est été établi l'équilibre thermodynamique du système métal-hydrure. Ce type de mesure permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie de réaction, et d'en déduire éventuellement la courbe d'équilibre (P=f(T)) du système étudié.

- Mesure de cinétiques : ces mesures consistent à enregistrer le taux massique d'hydrogène absorbé au cours du temps, en imposant une pression et une température fixes, et en se plaçant hors des conditions d'équilibre thermodynamique. Toutefois des précautions sont à prendre afin de conserver des conditions de pression et de température stables : choix d'un volume de référence suffisant pour limiter la variation de pression liée à l'absorption, et masse d'échantillon suffisamment faible pour limiter l'élévation de température lorsque l'enthalpie de réaction est importante et que les échantillons présentent des cinétiques très rapides.

2.2.3. Etude des composites élaborés avec l'additif vanadium.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé des échantillons d'hydrure de magnésium compactés sans GNE. Deux échantillons identiques ont été mesurés dans des conditions différentes : l'un à 300°C, en appliquant 1MPa à l'absorption et de 15 kPa à la désorption, l'autre à 350°C, en appliquant respectivement une pression d'hydrogène de 1,5 MPa et 0,1 MPa. La Figure 2.5 (a) montre l'évolution des capacités massiques de stockage, mesurées à chaque cycle, en fin d'absorption. Dans les deux cas, les capacités massiques suivent le même type d'évolution. Une chute de la capacité de stockage de l'ordre de 15 % se produit lors des 20 premiers cycles. Au-delà de 20 cycles, la capacité ré-augmente progressivement. Toutefois, les valeurs atteintes à 80 cycles (respectivement 5,76 et 5,41 % m. H) restent en deçà des valeurs initiales (respectivement 6,27 et 6,01 % m. H).

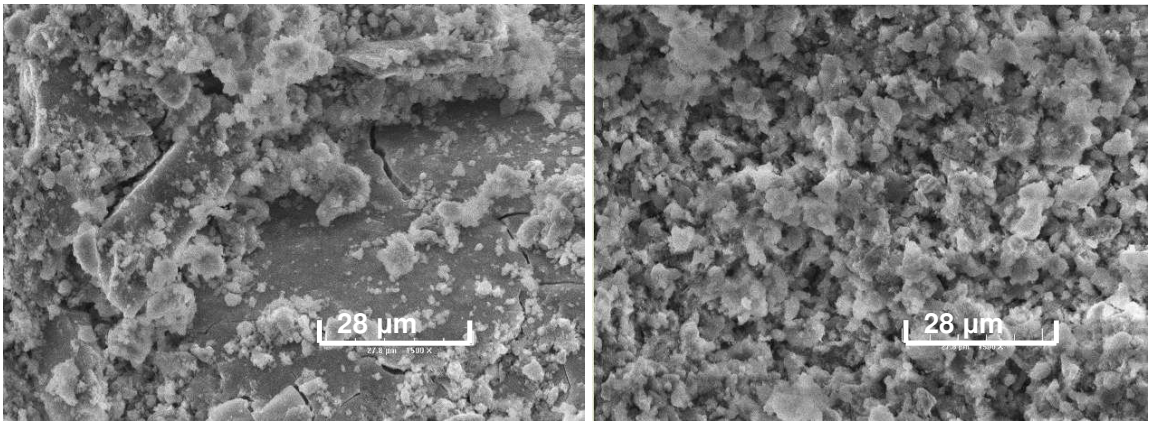
Figure 2.5 (b) présente les cinétiques enregistrées au cours des 2ème, 20ème et 80ème cycles. Lors de l'absorption, les vitesses de réaction sont tout à fait comparables. A la désorption, la cinétique s'améliore très rapidement au cours des 20 premiers cycles, puis continue à évoluer plus lentement, pour atteindre une cinétique deux fois plus rapide après 80 cycles.



(a) *(b)*

Figure 2.5 : Evolution du taux d'hydruration des pastilles d'hydrure de magnésium en fonction du nombre de cycles (a) et comparaison de cinétiques pour la pastille cyclée sous 1,5MPa / 0,3 MPa, 350 °C (b)

Les images réalisées en microscopie à balayage (Figure 2.6), permettent de comparer les microstructures observées directement après compaction de la poudre d'hydrure de magnésium activée, et après avoir appliqué 80 cycles à 350°C (1MPa, 0,1 MPa). Bien qu'il s'agisse de matériaux compactés et non plus de poudres libres, le changement de morphologie correspond à celui décrit dans les publications citées en introduction de ce chapitre. Le cyclage sous hydrogène tend à homogénéiser la microstructure en favorisant la fracturation des grains les plus gros, pour atteindre une granulométrie apparente de l'ordre de quelques micromètres (figure 2.6 b).



(a) *(b)*

Figure 2.6 : cliché MEB de la surface d'une pastille d'hydrure de magnésium pur après compaction (×1500) (a) et après 80 cycles (×1500) (b)

Cette fragmentation favorise la diffusion de l'hydrogène. Elle est donc vraisemblablement à l'origine de l'amélioration des cinétiques de désorption. Il est néanmoins surprenant de constater que le mécanisme responsable de la chute de capacité ne conduit pas aussi à une dégradation des cinétiques.

Par ailleurs, aucune amélioration de cinétique n'est observée à l'absorption. La masse de l'échantillon (environ 750 mg) étant importante par rapport aux masses couramment mesurées avec ce dispositif (typiquement 150 mg), il est à craindre que la quantité de chaleur dégagée par la réaction exothermique soit trop importante et que la vitesse d'absorption soit contrôlée non par la cinétique intrinsèque du matériau, mais par la capacité du système à évacuer la chaleur de réaction.

Les mêmes mesures ont été conduites sur des composites contenant du GNE (Graphite Naturel Expansé). La figure 2.7 présente l'évolution de la capacité de stockage d'un composite contenant 5% massique de GNE. Le taux massique d'absorption est rapporté à la masse d'hydrure présent dans l'échantillon (MgH_2 + 4% V at.). Les composites contenant du GNE se comportent de manière tout à fait similaire aux matériaux ne comportant pas de GNE (Figure 2.5), avec une diminution de la quantité d'hydrogène stocké lors des 20 premiers cycles, puis une augmentation progressive au cours des cycles ultérieurs. Néanmoins, à l'échelle de la centaine de cycles, les capacités de stockage mesurées (5,07 % wt. H à 110 cycles) restent très en deçà de la capacité de stockage initiale (6,27 % wt. H).

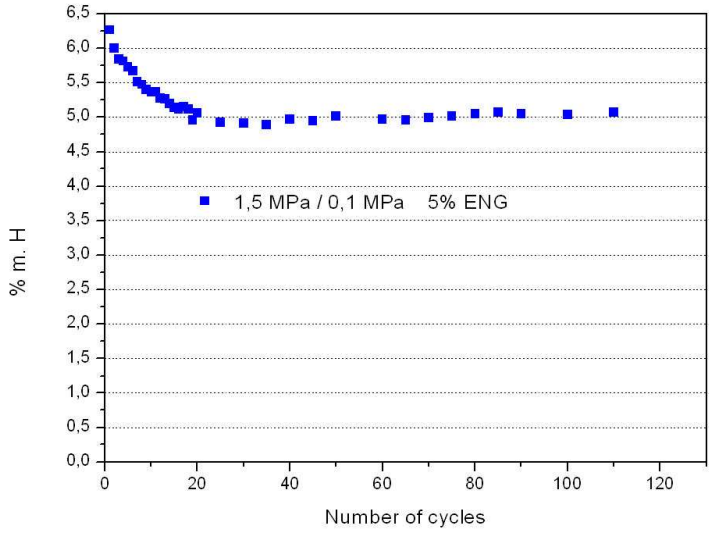


Figure 2.7 : évolution de la capacité de stockage des pastilles d'hydrure de magnésium + 5% de GNE en fonction du nombre de cycles

2.2.4. Etude des composites élaborés avec l'additif Ti-V-Cr.

Tous les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus à partir d'hydrure de magnésium co-broyé avec 4% at. de vanadium. Néanmoins, il a été montré au laboratoire que l'utilisation d'un alliage bcc de type Ti-V-Cr en tant qu'additif permettait d'obtenir de meilleurs résultats, tout en s'affranchissant des brevets antérieurs [WO2]. Les composites élaborés par MCPhy Energy pour notre réservoir Carnot ont été co-broyés avec 4 % at. d'additif base Ti-V-Cr. L'alliage de composition $Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}$ a été co-fondu avec 4% massique de phase Zr_7Ni_{10} puis décrépité sous hydrogène. Ce matériau n'ayant été mis à notre disposition qu'en fin de thèse, nous n'avons pu réaliser une étude exhaustive. Néanmoins, un échantillon du matériau fourni par MCPHy a été cyclé en PCT, afin de s'assurer que les capacités massiques et les cinétiques de réaction étaient comparables. La Figure 2.8 permet de comparer les capacités massiques d'absorption mesurées sur des composites préparés avec l'additif Ti-V-Cr aux résultats précédants. Au cours du premier cycle, l'hydrure de magnésium activé avec Ti-V-Cr présente une capacité d'absorption légèrement supérieure. Par contre, au delà du premier cycle, on observe une différence importante de comportement entre les deux types d'additifs, le Ti-V-Cr ne conduisant qu'à une très faible dégradation de la capacité massique d'absorption.

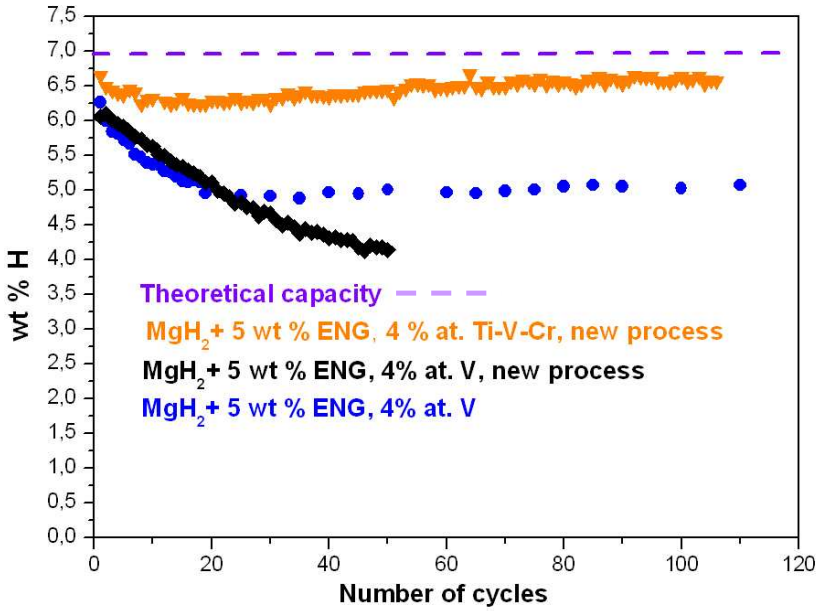


Figure 2.8 : Capacités d'absorption de l'hydrure de magnésium activé avec différents métaux de transition

Hormis la nature de l'additif, seuls la pureté du magnésium précurseur ou un changement dans le processus d'élaboration des différents lots de poudre pourrait expliquer cette différence de comportement. Nous avons donc demandé à MCPhy Energy de nous fournir un nouvel échantillon de matériau composite, élaboré à partir du même lot de magnésium, et dans les mêmes conditions expérimentales, mais co-broyé avec 4 % atomique de vanadium. Cet échantillon conduit à une dégradation encore plus importante de la capacité massique d'absorption, de sorte qu'après 50 cycles, cette capacité est inférieure d'au moins 30% à celle mesurée avec l'additif Ti-V-Cr. La nature de l'additif joue donc bien un rôle déterminant quant à l'évolution de la capacité d'absorption. Une étude approfondie de l'interface Mg/additif en microscopie électronique, ainsi que des expériences de diffraction neutronique in-situ restent à mener pour déterminer avec précision l'origine de ce phénomène.

Le tracé des cinétiques des différents lots indique que les cinétiques sont équivalentes aussi bien à l'absorption qu'à la désorption (Figure 2.9). Seule l'absorption du composite activé avec Ti-V-Cr parait être légèrement améliorée après 50 cycles.

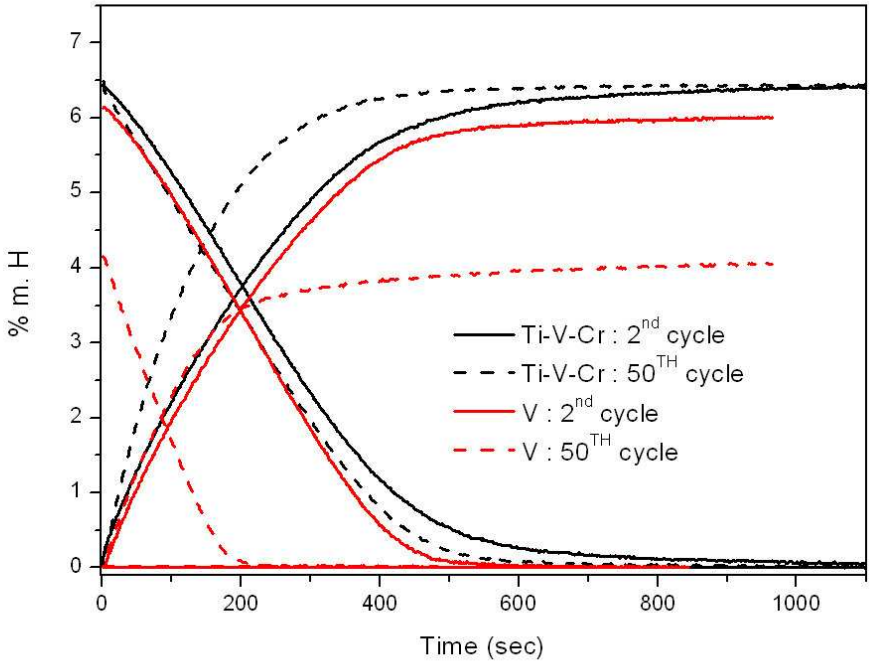


Figure 2.9 : Comparaison des cinétiques à 340°C, 1 MPa, 0,1 MPa entre des composites d'hydrure de magnésium activé avec 4 % at. de vanadium ou de Ti-V-Cr, avec 5 % massique de GNE.

2.3. Mesures de conductivité thermique à température ambiante.

La connaissance des propriétés thermiques de l'hydrure de magnésium utilisé dans les réservoirs est très importante pour pouvoir disposer d'outils de simulation fiables. Les modèles numériques font intervenir la conductivité thermique du matériau pour déterminer les transferts thermiques et en déduire les profils de température et de taux d'hydruration.

Dans le cadre de la thèse d'A.Chaise [CHA 08], les conductivités thermiques de 3 échantillons d'hydrure de magnésium compactés avec différents taux de GNE ont été mesurées au PROMES en 2008. Des mesures axiales et radiales ont respectivement été réalisées parallèlement et perpendiculairement à l'axe de compaction des composites. Les résultats révèlent une anisotropie marquée, la conductivité thermique augmentant très rapidement avec la proportion de GNE dans le sens radial, alors que la conductivité thermique axiale n'augmente qu'avec une pente 10 fois plus faible (Figure 2.10).

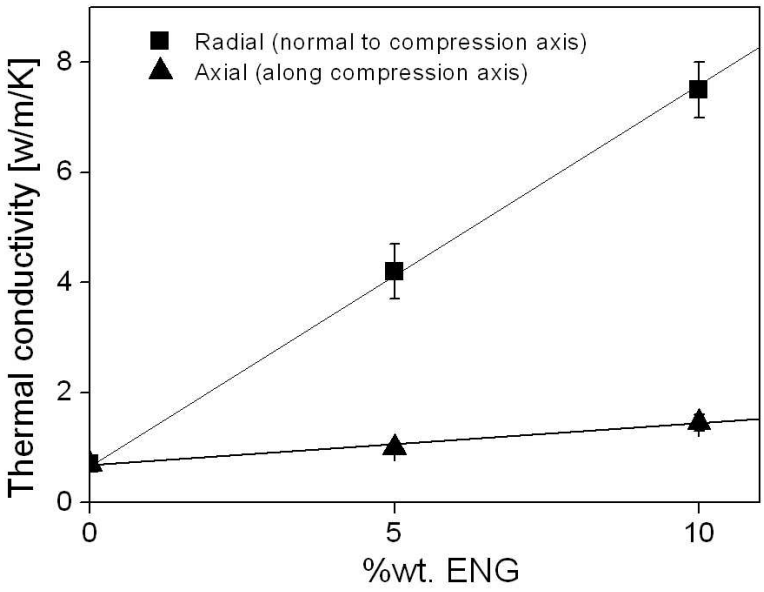


Figure 2.10 : Conductivités thermiques radiales et axiales pour des pastilles d'hydrure de magnésium compactées avec différents taux de GNE

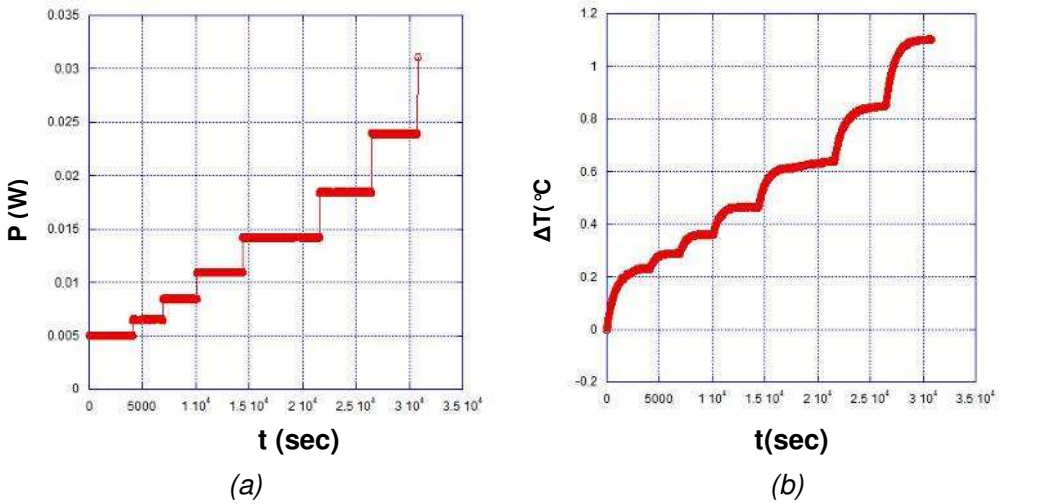
Jusqu'à présent, peu de travaux autres que ceux de notre équipe au sujet de l'étude des propriétés thermiques de l'hydrure de magnésium compacté avec un composé carboné. Très récemment, C.Pohlmann et al ont étudié l'évolution de la conductivité thermique axiale et radiale de matériaux composites de Mg-Ni et d'hydrure de magnésium non broyé en fonction du taux de GNE et du taux de compaction ([POH 10]). Cette étude confirme l'anisotropie induite par l'introduction de GNE et les ordres de grandeur obtenus pour la conductivité thermique sont tout à fait comparables aux résultats obtenus au laboratoire. C.Pohlmann et al montrent que la pression de compaction joue un rôle important, surtout à faible taux de GNE. La réduction de la porosité, induite par l'application d'une pression importante de 6 t/cm^2 augmente sensiblement la surface de contact intergranulaire, ce qui améliore les transferts de chaleur et donc la conductivité thermique radiale et radiale du composite (avec 5% de GNE, la conductivité radiale est multipliée par 2 entre 1,5 t/cm^2 et 6 t/cm^2). Plus le taux de GNE augmente, moins cet effet de la pression de compaction est marqué, le réseau de graphite devenant de plus en plus prépondérant dans la conduction de chaleur.

Au laboratoire, il est apparu nécessaire de développer un dispositif de mesure de conductivité thermique, afin d'étudier l'impact éventuel de différents types de GNE, et surtout l'évolution de la conductivité thermique après cyclage et en fonction de l'état hydruré ou déshyduré du matériau.

Tous les réservoirs conçus au laboratoire font intervenir principalement des transferts thermiques radiaux. C'est pourquoi dans ce chapitre, seules des mesures de conductivité thermique radiale seront présentées. La conductivité axiale peut théoriquement être déterminée avec le dispositif conçu au laboratoire. Cependant, il s'avère très difficile de découper des échantillons allongés dans le sens axial, les composites ayant alors tendance à se cliver perpendiculairement à l'axe de compaction.

2.3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été développé avec l'appui de B. Zawilsky, du Pôle Caractérisation de l'Institut Néel. Le principe de la mesure consiste à enregistrer la différence de température induite par l'injection d'une puissance thermique contrôlée dans un échantillon de section constante et connue (Figure 2.13 (a)). Le dispositif permet de mesurer, à l'équilibre thermique, la différence de température générée entre les deux extrémités de l'échantillon, pour différentes puissances de chauffage (Figure 2.11). Afin de s'affranchir des variations de température de la salle de travail, le support inférieur est maintenu à une température constante grâce à un circuit d'eau industrielle. Pour éviter la convection et l'oxydation de l'échantillon, l'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte sous vide secondaire dynamique (3×10^{-5} mbar). Le tracé de la courbe puissance de chauffage en fonction de la différence de température à l'équilibre permet d'obtenir une conductance moyenne (correspondant au coefficient directeur de la droite obtenue, Figure 2.12). Cette conductance moyenne, soustraite à la conductance propre au dispositif obtenue en effectuant une ligne de base, permet de déduire la conductance propre à l'échantillon.



(a) *(b)*

Figure 2.11 : Puissance injectée dans l'échantillon (a) et écart de température mesuré (b) en fonction du temps

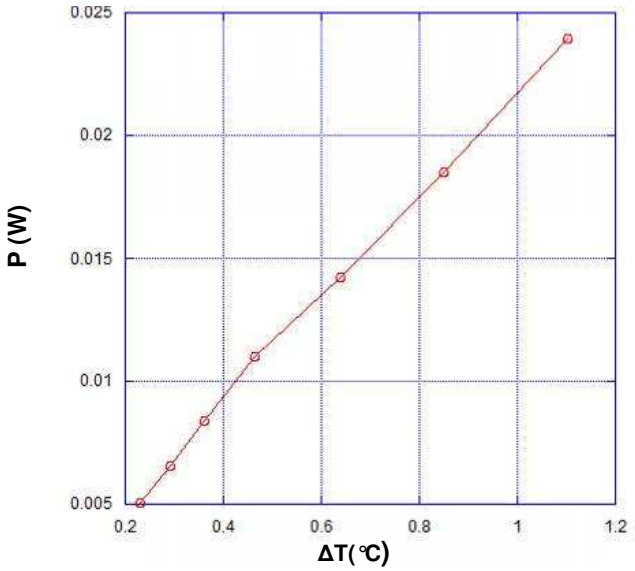
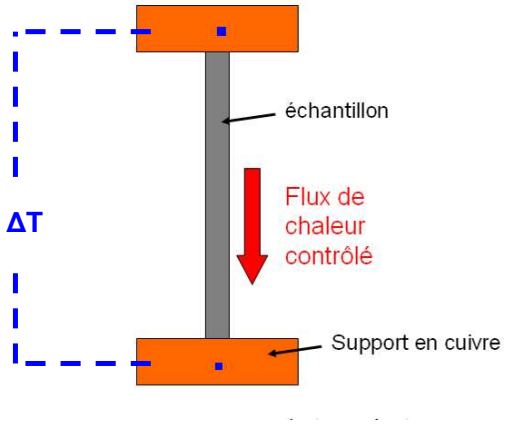


Figure 2.12 : écart de température à l'équilibre en fonction de la puissance injectée

La conductivité thermique de l'échantillon se déduit ensuite après mesure de ses dimensions. La gamme de puissances utilisées s'échelonne de 5 à 20 mW. La puissance est très précisément gérée par le contrôle de l'intensité (réglage à 10 µA près) et de la tension (réglage à 10 µV près). Les mesures de température, ainsi que la gestion de la puissance thermique sont instrumentées à l'aide du logiciel Labview. L'incertitude de la mesure est principalement due à la mesure de la section de l'échantillon. Celle-ci est effectuée au pied à coulisse, avec une précision de l'ordre de 0,02 mm, ce qui conduit à une incertitude de l'ordre de 8 %.



(a)



(b)

Figure 2.13 : Schéma de principe de la mesure de conductivité thermique (a) et photographie illustrant la découpe d'un échantillon (b)

Le dispositif photographié Figure 2.14 se compose de 2 supports en cuivre. L'échantillon se présente sous la forme d'un barreau (5 × 5 mm^2 de section, 40 mm de longueur). Ce barreau est découpé en boite à gants à l'aide d'un gabarit en inox, dans un composite de 5 cm de diamètre (Figure 2.13 (b)). L'échantillon est placé verticalement entre les deux supports de cuivre. Un thermocouple différentiel permet de mesurer la différence de température générée entre les 2 socles en cuivre avec une précision importante. Le contact thermique entre l'échantillon et les supports en cuivre est assuré avec de la laque d'argent.



(a) *(b)*

Figure 2.14 : photographie du porte-échantillon (a) et de l'ensemble de l'installation (b)

2.3.2. Résultats

2.3.2.1. Influence du type de GNE

Dans le cadre de la thèse d'A. Chaise, des mesures de conductivité thermique radiale ont été effectuées sur un intervalle de 0 à 10% massique de GNE, avec du GNE SGL provenant du lot 1. Afin de comparer les lots de GNE, la conductivité thermique radiale a été mesurée sur des pastilles préparées à partir du lot 2. L'intervalle d'étude a par ailleurs été élargi à 20 % massique. Les valeurs mesurées sont reportées en Figure 2.15 en fonction de la proportion de GNE introduite, et comparées aux valeurs mesurées au PROMES en 2008. Bien que présentant des densités massiques différentes, les deux lots conduisent à des valeurs très similaires. Ces résultats confirment également le comportement linéaire de la conductivité

thermique radiale sur l'intervalle 5-20 % massique de GNE. Avec 20% de GNE, la valeur mesurée est de 12,8 W/m/K.

La densité du GNE SGL étant très faible, sa manipulation s'avère délicate à grande échelle. Nous avons donc été amenés à tester d'autres types de GNE, plus denses, afin de comparer les valeurs de conductivité thermique. Le Timrex® est un graphite expansé utilisé pour augmenter la conductivité thermique de matériaux en poudre. Il est beaucoup plus dense que le GNE SGL (environ 120 kg/m^3). Les mesures montrent que pour un même taux massique introduit (5 %), la conductivité thermique radiale obtenue avec le Timrex® est plus faible qu'avec le GNE SGL (Tableau 2.1).

Type de GNE	Conductivité thermique (en W/m/K)	Incertitude
GNE SGL lot 1	4,2	0,3
GNE SGL lot 2	3,9	0,3
GNE Timrex®	1,7	0,15

Tableau 2.1 : Comparaison des conductivités thermiques pour 3 types de GNE

Le Timrex® pourrait néanmoins s'avérer intéressant pour des applications où les temps de chargement / déchargement sont relativement longs (typiquement supérieurs à 12h). D'autres composés carbonés ont été testés (Suie, Graphite massif broyé manuellement), mais contrairement aux graphites expansés, qui permettent d'obtenir une certaine cohésion après compaction, le manque de tenue mécanique de ces échantillons n'a pas permis de découper des barreaux pour réaliser des mesures de conductivité radiale.

2.3.2.1. Influence d'un recuit

Durant le fonctionnement d'un réservoir, la température de l'hydrure de magnésium varie entre les deux températures correspondant respectivement aux pressions d'alimentation et de désorption du réservoir, soit environ entre 300°C et 370°C. Dans cette gamme de température, le matériau subit des transformations pouvant modifier la valeur de conductivité thermique. Un échantillon d'hydrure de magnésium contenant 5 % massique de GNE a été recuit pendant 48 heures à 350°C, sous une pression de 1 MPa. Ce recuit a donc été appliqué dans l'état hydruré. La valeur de conductivité thermique radiale mesurée à l'issue de ce recuit (Tableau 2.2) fait apparaitre une augmentation de 46 %. Ceci permet d'affirmer que dès les premiers

jours de mise en fonctionnement d'un réservoir, la capacité du matériau à transmettre de la chaleur du matériau devrait être améliorée.

Temps de recuit (en heures)	Conductivité thermique (en W/m/K)	Incertitude
0	3,9	0,3
48	5,7	0,5

Tableau 2.2 : comparaison des conductivités avant et après recuit

2.3.2.2. Influence des cyclages sous hydrogène.

Compte tenu de l'impact observé après un simple recuit de 48h dans l'état hydruré, nous avons cherché à caractériser l'évolution de la conductivité thermique au cours des cyclages sous hydrogène. Des échantillons contenant 5 et 10 % de GNE ont été soumis à 10 cycles d'absorption (1MPa) / désorption (0,1 MPa) à 340°C. Les conductivités thermiques radiales mesurées après cyclage et dans l'état hydruré sont respectivement de 9,7 et 15,7 W/m/K avec 5 et 10 % massique de GNE (Figure 2.15), ce qui correspond à environ 150 % et 140% d'augmentation.

Les particules de graphite étant peu susceptibles d'évoluer du fait des cyclages sous hydrogène à 340°C, l'augmentation de conductivité thermique est à rapprocher d'une amélioration de la percolation entre grains de magnésium. Des phénomènes de frittage, et/ou de croissance cristalline expliquent vraisemblablement en partie ce phénomène. Néanmoins, le temps nécessaire pour effectuer 10 cycles est bien inférieur à 48h. Or la conductivité thermique radiale obtenue après 10 cycles est très supérieure à celle obtenue après recuit de 48 heures. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation : d'une part les poudres sont vraisemblablement plus sujettes à des mécanismes de recristallisation dans l'état métallique, d'autre part, le cyclage proprement dit peut induire des modifications au niveau de l'interface entre grains de magnésium. La mesure d'échantillons recuits dans l'état deshydruré s'avère nécessaire pour approfondir cette étude.

Les deux échantillons cyclés ont également été mesurés dans l'état déshydruré. Les valeurs obtenues sont respectivement de 12 W/m/K et 22 W/m/K avec 5 et 10 % de GNE, ce qui correspond à une augmentation de 25 et 40 % par rapport à l'état déshydruré. Le magnésium métallique massif présentant une conductivité thermique de 156 W/m/K, une augmentation plus importante aurait pu être attendue. Cependant, l'état très finement divisé de

la matière (granulométrie moyenne de la poudre : 1 µm) diminue très fortement la conductivité thermique du matériau.

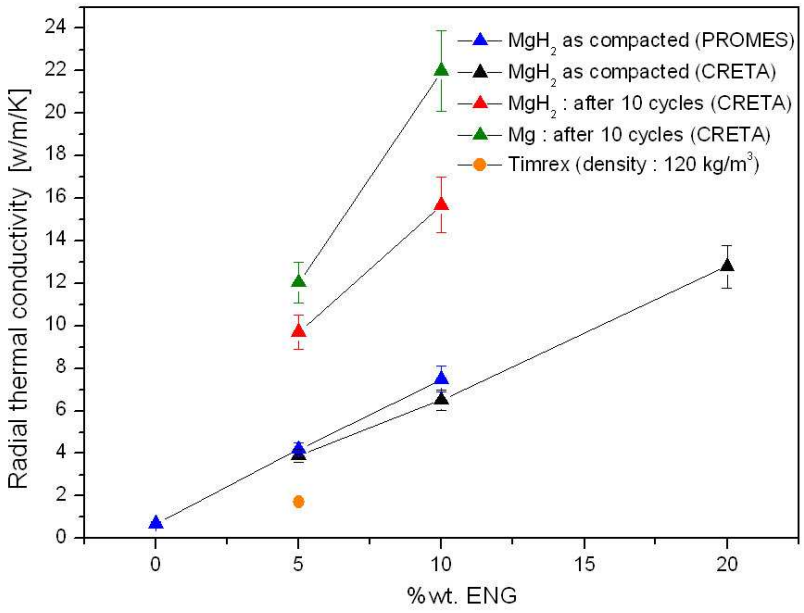


Figure 2.15 : Mesures de conductivité thermique radiale de l'hydrure en fonction du taux de GNE après compaction, et après différents traitements.

2.3.2.1. Influence d'une exposition à l'air.

Un composite contenant 5 % massique de GNE a été exposé pendant 48 heures à l'air libre. Le Tableau 2.3 montre une diminution de 38 % de la conductivité thermique radiale. Outre la dégradation de la capacité de stockage, l'exposition à l'air induit aussi une diminution non négligeable des caractéristiques thermiques.

Temps de mise à l'air (en heures)	Conductivité thermique (en W/m/K)	Incertitude
0	3,9	0,4
48	2,4	0,3

Tableau 2.3 : comparaison des conductivités thermiques avant et après oxydation

2.3.3. Conclusion

La Figure 2.15 rassemble l'ensemble des résultats précédents. Les mesures de conductivité thermique réalisées sur l'hydrure de magnésium compacté montrent que la conductivité thermique croit de façon linéaire avec le taux massique de GNE introduit (jusqu'à 20%). D'autre part, la conductivité thermique radiale est multipliée par deux après 10 cycles. Ceci permet d'anticiper une amélioration sensible des échanges thermiques après quelques jours de mise en fonctionnement des réservoirs.

Cette étude est à poursuivre afin d'identifier les mécanismes mis en jeux, et de déterminer si la conductivité thermique continue à augmenter au fur et à mesure des cycles.

Par ailleurs, la nature du graphite employé a une influence importante sur la conductivité thermique puisque pour un même taux massique (5%), les composites contenant du GNE SGL ont une conductivité thermique deux fois supérieure aux composites contenant du GNE Timrex®.

2.4. Etude du gonflement de l'hydrure de magnésium compacté au cours des cycles

2.4.1. Introduction

Au cours des différentes expériences réalisées, nous avons été amenés à constater un « gonflement » progressif et irréversible des composites lorsqu'ils subissent plusieurs cycles successifs. La Figure 2.16 permet de rendre compte de l'importance du phénomène. Un réservoir de faible capacité, développé dans le cadre du projet Hystory (120 g de MgH_2) a été chargé avec des composites se présentant sous forme de disques, en prenant soin de laisser un jeu de 1 mm entre les composites et la paroi interne du réservoir. Lors de l'ouverture du réservoir, après 17 cycles, les composites d'hydrure de magnésium occupaient l'ensemble du volume interne du réservoir et exerçaient une pression importante sur les parois. Malgré l'application d'une pression importante sur le matériau (utilisation d'une presse), l'extraction n'a pas pu être possible. La quantification de ce phénomène est donc déterminante, puisque faute de trouver une solution pour éviter ce gonflement, il sera nécessaire de le prendre en compte lors du dimensionnement des réservoirs.



Figure 2.16 : photographie illustrant l'expansion de composites MgH_2 + 5% GNE après cyclage (réservoir Hystory) : les pastilles occupent l'ensemble du volume interne du réservoir.

Plusieurs phénomènes sont susceptibles de faire évoluer les dimensions des composites depuis la phase de compaction jusqu'à l'application de cycles d'hydruration / déshydruration. Nous en avons recensés un certain nombre, que nous avons tentés de quantifier :

- La relaxation de contraintes se produit lorsqu'on extrait le composite après la compaction. La mesure d'une pastille cylindrique après pressage met en évidence une dilatation de 0,2 % par rapport au diamètre de la matrice.

- L'hydruration du magnésium engendre une transformation structurale s'accompagnant d'une augmentation de volume de la maille de 18%. Cette réaction étant totalement réversible, la variation de volume devrait, en théorie, être elle aussi parfaitement réversible. Dans la pratique, le matériau étudié est compacté dans l'état hydruré. Les mesures réalisées au pied à coulisse sur des composites ne contenant pas de GNE montrent que lors de la première désorption, une rétraction de l'ordre de 2% est observée dans chacune des dimensions (diamètre et hauteur). A l'échelle d'un cycle, cette variation est réversible. Lors de l'hydruration suivante, on observe à nouveau une dilatation isotrope de l'ordre de 2%. Ces variations dimensionnelles correspondent à une variation de seulement 6% du volume de la pastille. Nous attribuons cette constatation au fait que la variation de volume, présente à l'échelle du grain, est en partie masquée à l'échelle macroscopique par une modification de la porosité du composite.

- La réaction de l'hydrure de magnésium avec l'humidité et l'oxygène de l'air conduit à la formation des composés MgO, et $Mg(OH)_2$. Cette formation s'accompagne d'un changement

de morphologie des grains et engendre une dilatation isotrope, pouvant atteindre jusqu'à 20 % lorsque l'exposition est prolongée.

- La dilatation thermique de l'hydrure de magnésium compacté a été déterminée par la méthode d'interférométrie laser, à la fois dans l'état hydruré et dans l'état déshydruré ([CHA 08]). Les valeurs obtenues, respectivement 10^{-5} K^{-1} et $2*10^{-5}$ K^{-1} dans l'état hydruré et dans l'état déshydruré, indiquent qu'une augmentation volumique de l'ordre de 2 % apparaît entre la température ambiante et la température de fonctionnement du réservoir.

Parmi les effets mentionnés, seule une réaction avec l'humidité ou l'oxygène de l'air apparaît à priori irréversible. Néanmoins ces réactions sont à écarter, car elles s'accompagnent obligatoirement d'une prise de masse, qui n'est pas observée sur nos matériaux après cyclage.

2.4.2. Résultats expérimentaux

Lors des expériences consacrées à l'étude de l'évolution du taux massique d'hydrogène (chapitre 2.2), le porte-échantillon a été démonté quotidiennement en boite à gants (soit environ tous les 20 cycles), afin de procéder à la mesure de la hauteur et du diamètre du matériau composite. Un pied à coulisse d'une précision de 0,01 mm a été utilisé pour mesurer les déformations. Les valeurs de diamètre et de hauteur retenues sont issues d'une moyenne réalisée sur plusieurs mesures. Enfin, pour des raisons de sécurité, toutes les mesures ont été effectuées dans l'état hydruré, le matériau s'avérant beaucoup plus réactif dans l'état deshydruré, surtout lorsqu'il a été cyclé.

La Figure 2.17 présente les changements d'aspect que prennent les pastilles après cyclage. Bien que les pastilles subissent de grandes déformations, aucune désagrégation n'est constatée. Après 160 cycles, la pastille, en appui sur les parois du porte-échantillon, a dû être extraite en force. Malgré une forte dilatation, celle-ci conserve une résistance mécanique importante. En revanche, les pastilles prennent progressivement une forme caractéristique de diabolo : la différence de diamètre entre les extrémités et le centre de la pastille devient de plus en plus importante au fur et à mesure des cycles. Les valeurs de déformation relevées utilisent des valeurs moyennées sur plusieurs diamètres. C'est pourquoi les incertitudes de mesure sur les diamètres sont supérieures aux incertitudes obtenues sur les hauteurs

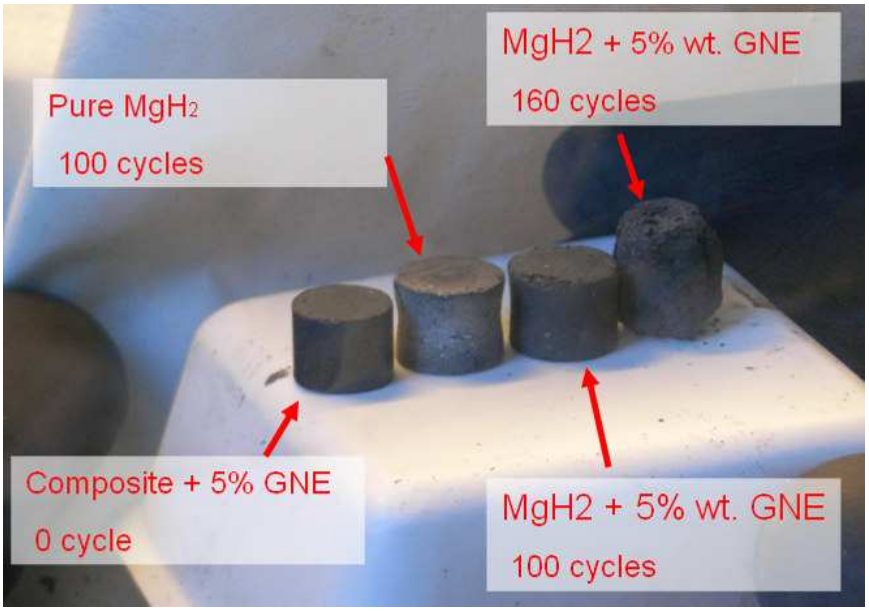


Figure 2.17 : photographie montrant différentes pastilles cyclées

2.4.2.1. Influence des conditions de température et de pression.

Dans un premier temps, nous avons cherché à quantifier le « gonflement » des composites en fonction des conditions de pression et de température. Afin de dissocier les effets induits par le GNE, de ceux inhérents à l'hydrure, ces premiers tests ont été effectués sans GNE. Des pastilles cylindriques de 10 mm de diamètre et 8 mm de hauteur ont été préparées à partir d'hydrure de magnésium activé. De manière à pouvoir « gonfler » librement, ces pastilles sont introduites dans un porte échantillon dont le diamètre interne (12 mm) est très largement supérieur à celui des pastilles. Les échantillons ont été cyclés respectivement à 300°C (1 MPa / 15 kPa) et à 350°C (1,5 MPa / 0, 1 MPa).

La Figure 2.18 compare l'évolution de la hauteur et du diamètre de 2 pastilles. Les dilatations observées restent parfaitement isotropes au cours des cycles. On remarque qu'après 20 cycles la déformation s'accélère pour atteindre, après 80 cycles, une dilatation de 15 % dans chacune des 2 dimensions, soit une augmentation de 56 % du volume. La superposition des courbes montre que les écarts de température et de pression imposés lors du cyclage n'ont aucun impact sur l'ampleur du phénomène de dilatation.

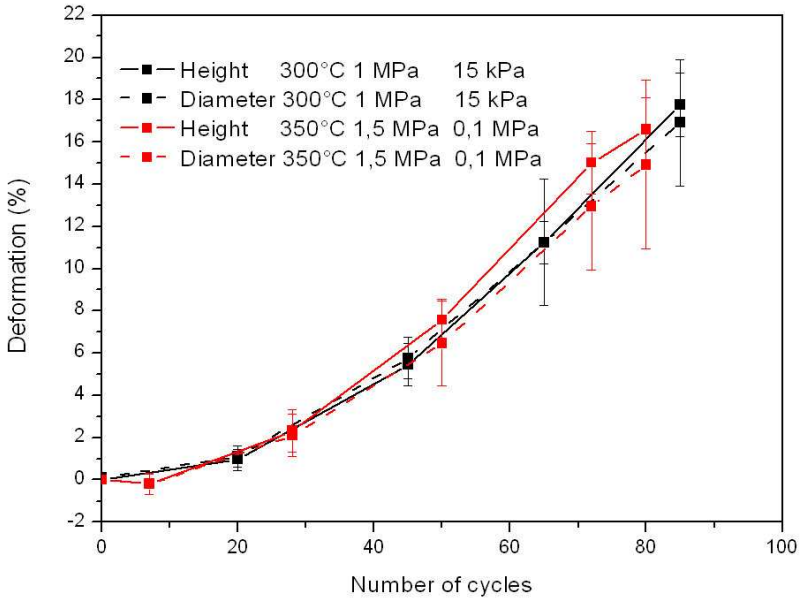


Figure 2.18 : Comparaison de l'évolution des dimensions de pastilles d'hydrure de magnésium pur pour 2 conditions de cyclage.

Dans un premier temps, nous avions envisagé que le gonflement puisse être induit par une réaction de l'hydrure avec les impuretés incluses dans le GNE. Les expériences précédentes montrent clairement que le phénomène de gonflement n'est pas corrélé à la présence de GNE. Le même type d'expériences a néanmoins été reconduit sur des pastilles compactées avec 5% GNE, afin de voir dans quelle mesure le réseau crée par les vermicules de GNE pouvait limiter le phénomène de gonflement.

Deux pastilles ont été cyclées à 350°C, l'une entre 1 MPa et 0,2 MPa, l'autre entre 1,5 MPa et 0,1 MPa. La Figure 2.19 présente l'évolution des diamètres et hauteurs respectives. Comme auparavant, les conditions de pression ne semblent pas influencer la dilatation, et les pastilles acquièrent progressivement une forme de diabolo. Par contre, on voit apparaitre progressivement un comportement anisotrope, les composites ayant tendance à se dilater plus vite en hauteur que selon le diamètre.

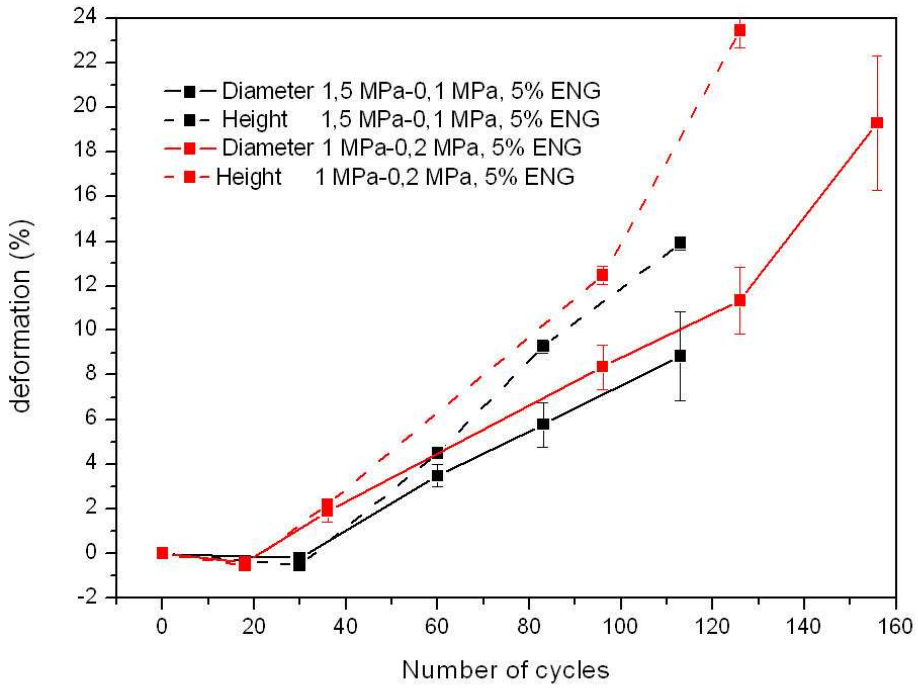


Figure 2.19 : Comparaison de l'évolution des dimensions de pastilles d'hydrure de magnésium et 5 % de GNE

Enfin, lorsqu'on compare l'amplitude des déformations mesurées dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec et sans GNE (Figure 2.20), il apparaît clairement que le phénomène est plus mesuré en présence de GNE, avec, à 80 cycles et selon le diamètre, une dilatation de 6% au lieu de 15%. Le réseau constitué par les vermicules de GNE entrave donc en partie le gonflement dans le plan radial. Néanmoins, à l'échelle de la centaine de cycles, nous n'avons pu mettre en évidence une limite dans le gonflement des composites qui continuent à croitre linéairement. La réalisation d'un plus grand nombre de cycles n'a pu être réalisée, les portes échantillons étant trop petit pour contenir des dilatations plus importantes.

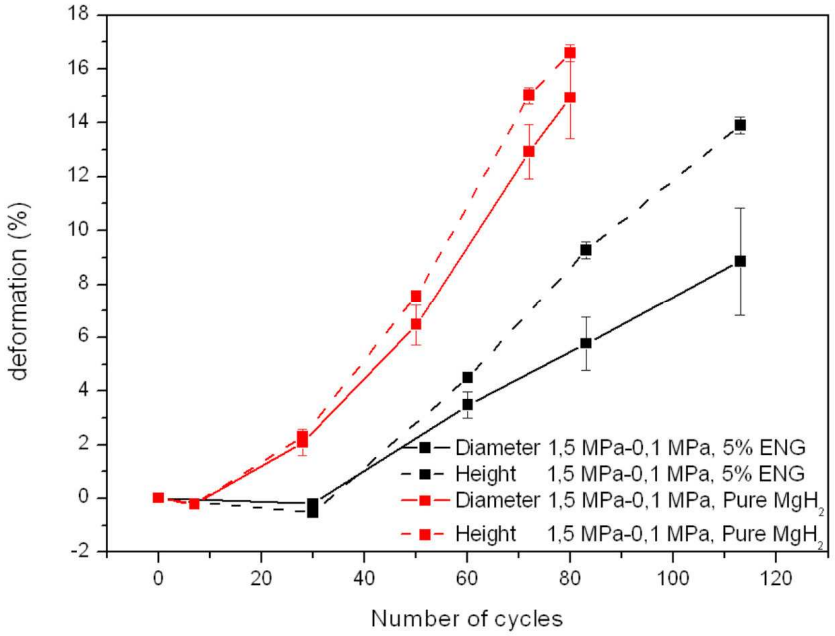


Figure 2.20 : Comparaison de l'évolution des dimensions pour des pastilles d'hydrure de magnésium compactées sans GNE et avec 5 % de GNE

2.4.2.2. Influence du recuit

Les expériences ci-dessus ont montré que lors des premiers cycles, les pastilles se contractent légèrement. Le phénomène de "gonflement" entre donc en compétition avec un second phénomène, qui conduit au contraire à une contraction du matériau. Pour quantifier celui-ci, des recuits ont été effectués à différentes températures sur des pastilles d'hydrure de magnésium, en appliquant une pression de 1 MPa. La Figure 2.21 présente les résultats obtenus en fonction du temps de recuit, pour 3 températures différentes. Les températures de 330°C et 350°C correspondent à un recuit dans l'état hydruré, tandis qu'à 380°C, le recuit est réalisé dans l'état déshydruré.

Toutes les contractions mesurées étant isotropes, seule l'évolution des hauteurs est reportée. A 330°C, aucun retrait n'est observé. A 350°C, un retrait est mesuré après 20h de recuit. Toutefois ce retrait est limité à 0,3%, et se stabilise au delà de 20 heures. Au contraire, à 380°C, la contraction de la pastille est plus importante. Elle atteint 0,8% après 40 heures de recuit, et semble susceptible de continuer à évoluer avec le temps de recuit. Ce phénomène de retrait étant beaucoup plus marqué dans l'état métallique que dans l'état hydruré, il pourrait s'agir d'un mécanisme de frittage.

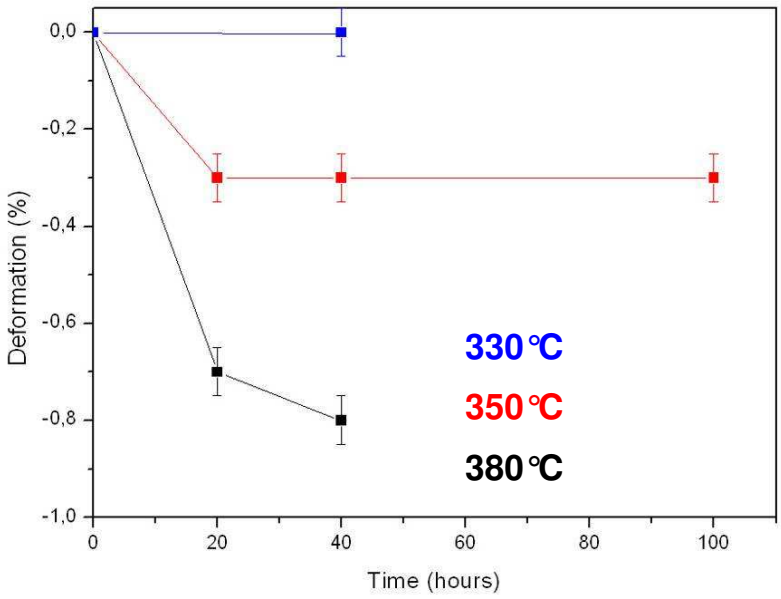


Figure 2.21 : Déformation de pastilles en fonction du temps de recuit.

Plusieurs expériences ont été menées par ailleurs, afin de mettre éventuellement en évidence un recuit susceptible de limiter la dilatation. Or, quelles que soient les conditions expérimentales appliquées, aucun recuit n'a pu éviter, ni même limiter le phénomène de gonflement.

Une étude similaire sur le gonflement a été conduite par A. Khandelwal et al ([KHA 10]). Ceux-ci observent une dilatation allant jusqu'au désagrégement de la pastille après 50 cycles. Ce phénomène n'a pourtant jamais été observé sur les pastilles testées au laboratoire. Cela tient probablement à la morphologie des poudres d'hydrure de magnésium cobroyées dans des conditions expérimentales différentes, et avec d'autres additifs (5 %m. de Nb_20_5 et 1 % m de graphite). Une solution permettant de réduire l'ampleur du phénomène de gonflement est présentée, les auteurs proposent de mélanger l'hydrure avec de la poudre d'aluminium (5 à 20 % massique) et d'effectuer au préalable un recuit de 10 minutes à 450°C. Cependant, un tel niveau de température provoquerait, pour les poudres d'hydrure de magnésium nano-structuré, une dégradation irréversible de la capacité d'absorption par formation d'un alliage Mg-Al.

2.4.3. Conclusion

La dilatation des composites d'hydrure de magnésium compactés apparait systématique, quelles que soient les conditions de température et de pression appliquées. Aucune stabilisation du phénomène n'a pu être observée, des gonflements isotropes allant jusqu'à 20% sur le diamètre ont été mesurées après 160 cycles. Si la présence de GNE permet d'atténuer le phénomène en particulier dans le sens radial, le phénomène n'a jamais pu être contré. Ce phénomène constitue donc un problème sérieux, à prendre en compte dans le développement des futurs réservoirs.

2.5. Mesures de contraintes engendrées par le gonflement

Plusieurs études se focalisant sur la mesure de contraintes exercées par de la poudre de $LaNi_5$ sur les parois de réservoirs ont été menées ([QIN 08], [NAS 98]). Celles-ci relèvent des pressions exercées très importantes augmentant linéairement avec le nombre de cycles (250 MPa à 100 cycles). Les contraintes sont telles que des déformations plastiques apparaissent dans certaines parties des enceintes en acier inoxydable. Les études montrent que ces contraintes sont engendrées par un processus de décrépitation. La granulométrie des grains de matériau, au fur et à mesure des cycles, diminue. Ce phénomène provoque progressivement une accumulation de matériau dans les parties inférieures des réservoirs. Cette inhomogénéité dans la répartition du matériau s'accentue avec le nombre de cycles, ce qui augmente progressivement les contraintes sur les parois.

En ce qui concerne les composites à base d'hydrure de magnésium et de GNE, les problèmes sont plus limités. En effet, l'hydrure de magnésium n'a pas tendance à se décrépiter, et les composites restent stables mécaniquement au fur et à mesure des cycles. Il n'y a donc pas "déplacement de matière" au sein du réservoir. Il reste néanmoins important d'évaluer les contraintes exercées par le matériau, lorsqu'il entre en contact avec une paroi. Cet aspect de l'étude constitue un élément déterminant pour la conception de réservoirs. Il s'agit en effet de savoir quelle épaisseur de paroi sera nécessaire pour contenir une éventuelle pression de la part du matériau. Un dispositif spécifique a donc été conçu afin de répondre à cette problématique.

2.5.1. Présentation du dispositif expérimental

L'objectif était de faire gonfler une pastille à l'intérieur d'un tube cylindrique équipé d'une jauge de contrainte. A partir de l'allongement mesuré, il est possible de remonter à la pression intérieure exercée par le matériau.

Un porte-échantillon pouvant se connecter au dispositif de mesures PCT a été construit (Figure 2.22). A mi-hauteur, celui-ci présente une surface cylindrique de faible épaisseur (1 mm) sur laquelle est collée une jauge de contrainte bi-axiale (mesure de contraintes radiale et axiale).

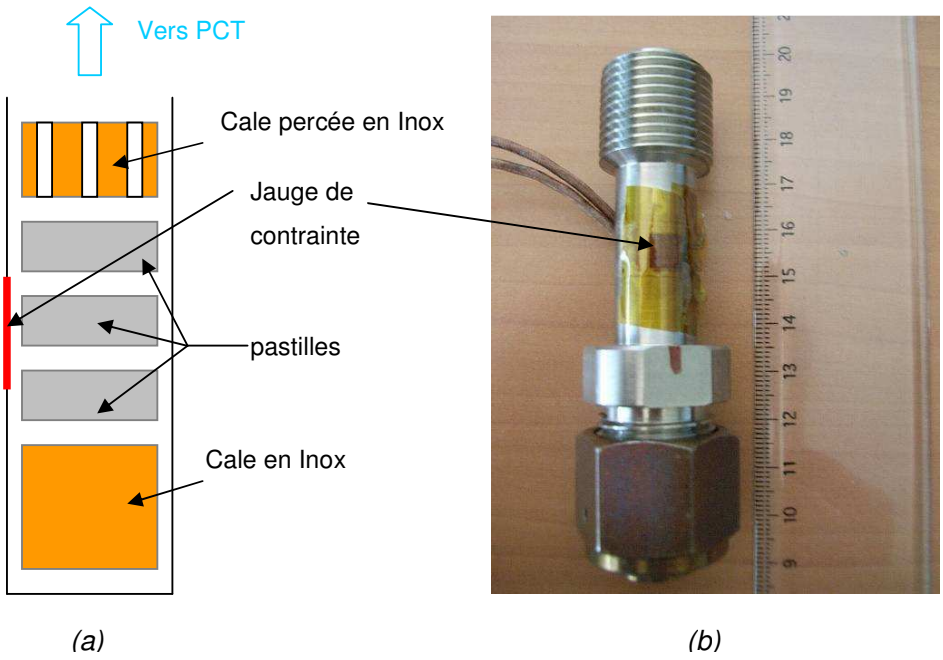


Figure 2.22 : Coupe schématique (a) et photographie du porte-échantillon (b)

Trois pastilles de 10,05 mm de diamètres ont été superposées de manière à disposer d'une hauteur de matériau suffisante. Le diamètre intérieur du porte-échantillon étant de 13,5 mm. Ceci permet de mesurer des contraintes à 3,8% de déformation sur le diamètre, lorsque le matériau entre en contact avec la paroi. Des cales sont disposées dans la partie inférieure et supérieure du porte-échantillon. Elles permettent de placer les pastilles au niveau de la surface sur laquelle s'effectuent les mesures. Elles permettent aussi de contraindre axialement les pastilles pour que le gonflement s'effectue uniquement dans le sens radial.

Le temps de fonctionnement des jauges de contrainte étant inversement proportionnel à la température, les cycles ont dû être effectués à une température inférieure à celles

habituellement pratiquées. La consigne de température du four a été réglée à 260°C. La pression d'absorption (respectivement de désorption) a été fixée à 0,3 MPa (respectivement 2 kPa). Le porte échantillon étant maintenu à 260°C, des cycles ont été effectués jusqu'à ce qu'un allongement soit détecté. Tous les cycles ont été faits en mode "manuel" afin de pouvoir relever les valeurs d'allongement en fin de désorption et d'absorption. Ainsi, le dispositif est refroidi à la température ambiante à la fin de chaque journée d'expérience.

Avant chaque nouvelle montée en température, un test en pression a été effectué pour vérifier le bon fonctionnement de la jauge : une pression d'hydrogène est appliquée (environ 3 MPa) et les valeurs de déformation dans les deux directions (il y a un rapport 1/3 entre la déformation axiale et radiale)) relevées par le pont d'extensiométrie sont vérifiées par les calculs analytiques. Lorsque la température de consigne est atteinte, et que la valeur d'allongement est stabilisée, le zéro est effectué, avant d'entreprendre le 1er cycle. Pendant le fonctionnement, un relevé de valeurs d'allongement a été effectué à la fin de chaque absorption et de chaque désorption.

A partir des mesures d'allongement relevées par un pont d'extensiométrie Vishay (modèle 3800) et exprimées directement en µm/m, il est possible de déterminer la pression interne dans le porte-échantillon grâce à la théorie des poutres. L'expression reliant l'allongement d'un cylindre fermé (de rayon interne R_0 et de rayon extérieur R_1) à la pression interne est la suivante :

$$u_r = \frac{R_0^2}{(R_1^2 - R_0^2)} \frac{P_i}{E_{inox}} \left[(1-2\upsilon) \frac{(R_1 + R_0)}{2} + (1+\upsilon) \frac{2R_1^2}{(R_1 + R_0)} \right]$$

E_{inox} : le module d'Young de l'acier inoxydable (210 GPa)

R_0 : rayon interne du porte-échantillon (6,75 mm)

R_1 : rayon externe du porte-échantillon (7,75 mm)

υ : Coefficient de Poisson de l'acier inoxydable : 0,3 (sans dimension)

P_i : Pression interne (en Pa)

u_r : déplacement radial (mm)

Le calcul de la pression interne a ensuite été calculé grâce à l'équation ci-dessus. Pour ne prendre en compte que la pression due au matériau, les pressions de gaz sont déduites des résultats. Enfin, le montage de la jauge étant en quart de pont, le système est fortement dépendant de la température. Toutes les valeurs sont donc pondérées par rapport à la

température de régulation en ajoutant un terme proportionnel à l'écart de température entre la température de régulation et la température mesurée par le thermocouple placé dans le four.

2.5.2. Résultats expérimentaux

La Figure 2.23 présente les valeurs de pression interne calculées en fonction du nombre de cycles. Durant les 45 premiers cycles, aucune contrainte n'est détectée de la part des pastilles sur la paroi. Entre le cycle 45 et le cycle 55, on observe une diminution de la pression. Si physiquement ce phénomène ne peut être expliqué, une modification des conditions expérimentales peut être à l'origine de ce phénomène. Une explication possible est la modification des échanges thermiques dans le porte-échantillon dû au fait que les pastilles, juste avant d'exercer une contrainte, viennent toucher le porte-échantillon.

A partir du 55ème cycle, une augmentation rapide et régulière de la pression exercée sur la paroi est mesurée, à la fois dans l'état hydruré et dans l'état déshydruré. On remarque toutefois que la contrainte est environ deux fois plus faible après déhydruration du matériau. Jusqu'au 84ème cycle, les contraintes exercées ne cessent d'augmenter pour atteindre 5,9 MPa en fin d'absorption et 3,4 MPa en fin de désorption.

La précontrainte axiale des pastilles a forcément accéléré l'apparition des contraintes au sein du porte-échantillon. En effet, il a été remarqué à plusieurs reprises qu'aucune contrainte n'était appliquée sur les parois du porte échantillon tant que la pastille dispose d'un volume disponible pour se dilater en hauteur (sens axial). Dans un réservoir offrant un jeu axial et radial, l'apparition d'efforts dus à la pression mécanique du matériau devrait donc apparaître après un nombre de cycles plus important.

La poursuite de cette étude n'a pas été possible. En effet, après le 89ème cycle, le test en pression a révélé une erreur de mesure significative. Cette erreur est probablement due à une dégradation de la jauge et/ou de son collage, de sorte qu'à haute température, elle ne suit plus avec précision les mouvements du porte-échantillon.

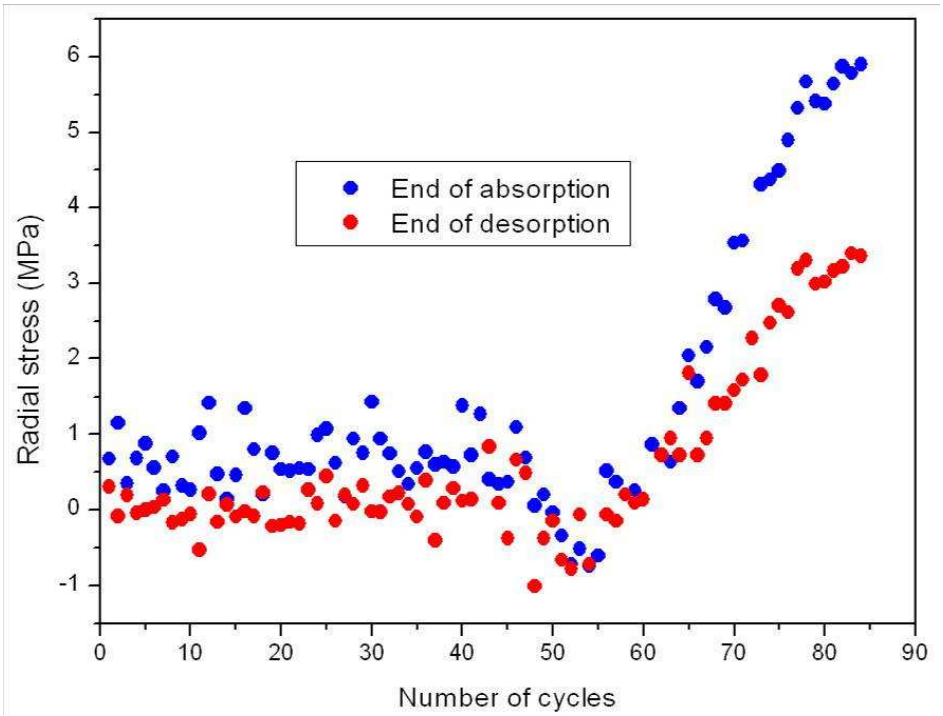


Figure 2.23 : contraintes radiales mesurées en fin d'absorption et en fin de désorption

Nous avons ainsi démontré que l'hydrure de magnésium compacté avec du GNE exerce bien une contrainte croissante sur les parois du dispositif, au fur et des à mesure des cyclages. En revanche, la valeur maximale de pression que peut exercer le matériau sur la paroi n'a pas être déterminée. Pour le dimensionnement des futurs réservoirs, il est indispensable de poursuivre cette étude afin de déterminer les contraintes exercées pour différents taux de déformation de pastilles et un nombre de cycles plus important.

2.6. Conclusion

Pour le développement du stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures, la connaissance du comportement mécanique et des propriétés thermiques du matériau sont indispensables dès lors qu'un grand nombre de cycles est envisagé.

- Nous avons montré que le cyclage améliore sensiblement les propriétés thermiques de l'hydrure de magnésium compacté. Une dizaine de cycles permettent en effet d'augmenter d'environ 150% la conductivité thermique de pastilles contenant de 5 à 10 % de GNE.
- Dans des conditions normales d'utilisation (température limitée à 365°C), l'évolution de la capacité massique d'absorption est différente suivant le métal de transition employé comme additif d'activation. En effet, les lots d'hydrure de magnésium activé avec du vanadium voient leurs capacités diminuer lors des 25 premiers cycles pour ensuite se stabiliser autour de 5% massique. Pour les lots activés avec 4% at. d'alliage Ti-V-Cr, les capacités restent stables, proches d'une valeur de 6,5% massique. Par contre, pour les 2 types d'hydrure de magnésium, les cinétiques ne sont que peu affectées par le cyclage, en accordance avec les références bibliographiques sur le sujet.
- Nous avons également mis en évidence et quantifié le gonflement systématique de l'hydrure de magnésium compacté. Tous les échantillons cyclés en PCT se dilatent, certains atteignant même une déformation isotrope de 20 %. Aucun paramètre testé (conditions de température, de pression, recuit, pression de compaction) ne réduit le gonflement observé. Par contre, la présence de GNE a permis de diminuer l'impact de cette dilatation de moitié.
- Nous avons également mis en évidence et quantifié le gonflement systématique de l'hydrure de magnésium compacté. Tous les échantillons cyclés en PCT se dilatent, certains atteignent même une déformation isotrope de 20 %. Aucun paramètre testé (conditions de température, de pression, recuit, pression de compaction) ne réduit le gonflement observé. Par contre, la présence de GNE a permis diminuer l'impact de cette dilatation de moitié.

Afin de déterminer si ce gonflement peut induire des contraintes mécaniques sur les parois du réservoir, un porte-échantillon comportant une jauge de déformation s'adaptant sur la PCT a été conçu. Les résultats montrent l'apparition d'une pression radiale due à la déformation du matériau à partir de 55 cycles. Après 84 cycles, la pression mesurée sur la paroi est d'environ 6 MPa en fin d'absorption. Si l'étude n'a pu être poursuivie, elle montre la nécessité de prendre ce facteur en compte pour la conception future de réservoirs.

2.7. Références bibliographiques

[BOU 02] S.Bouaricha, J.Huot, D.Guay, R.Schulz. Reactivity during cycling of nanocrystalline. "Mg-based hydrogen storage compounds". *International Journal of Hydrogen Energy, 27, 2002, 909-913.*

[CHA 08] A.Chaise. "Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium", Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble, 2008.

[CHA 09] A.Chaise, P.de Rango, P.Marty, D.Fruchart, S.Miraglia, R.Olivès, S.Garrier. "Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite". *International Journal of Hydrogen Energy, 34, 20 2009, 8589-8596.*

[DEH 00] Z.Dehouche, R.Djaozandry, J.Huot, J.Goyette, T.KBose, R.Schulz. "Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride". *Journal of Alloys and Compounds, 305 (2000), 264-271.*

[DEH 02] Z.Dehouche, T.Klassen, W.Oelerich, J.Goyette, T.KBose, R.Schulz."Cycling and thermal stability of annostructured MgH_2-Cr_2O_3 composite for hydrogen storage". *Journal of Alloys and Compounds, 347 (2002), 319-323.*

[DEH 03] Z.Dehouche, J.Goyette, T.KBose, R.Schulz. "Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured MgH_2-V-Ti composite". *International Journal of Hydrogen Energy, 28, 2003, 983-988.*

[KHA 10] A.Khandelwal, F.Agresti, G.Capurso, A.Maddalena, S.Gialanella, G.Principi. "Pellets of MgH_2 based composites as practical material for solid state hydrogen storage". *International Journal of Hydrogen Energy, 35, (2010), 3565-3570*

[PED 84] A.S.Pedersen, J.Kjoller, B.Larsen, B.Vigeholm, J.A.Jensen. "Effect of oxygen on the Mg-H reaction". International Journal of Hydrogen Energy, Vol 9, N°9, (1984), 799-802

[PED 93] A.S.Pedersen, B.Larsen. "The storage of industrially pure hydrogen in magnesium". *International Journal of Hydrogen Energy, Vol 18, N°4, (1993), 297-300*

[POH 10] C.Pohlmann, L.Rontzsch, S.Kalinichenka, T.Hutsch, B.Kieback. "Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications". *International Journal of Hydrogen Energy, vol 35, 2010, 12829-12836.*

[NAS 98] K. Nasako, Y. Ito, N. Hiro, M. Osumi. "Stress on a reaction vessel by the swellingof a hydrogen absorption alloy". *Journal of Alloys and Compounds*, *Volume 264, Issues 1-2*, *9 January 1998*, *Pages 271-276*

[QIN 08] F. Qin, L.H. Guo, J.P. Chen, Z.J. Chen. "Pulverization, expansion of $La_{0,6}Y_{0,4}Ni_{4,8}Mn_{0,2}$". *International Journal of Hydrogen Energy*, *Volume 33, Issue 2*, *2008*, *Pages 709-717*

[RAN 07] P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, P. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina. "Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development". *Journal of. Alloys Comp. 446-447 (2007) 52-57.*

[VIG 83] B.Vigegolm, J.Kjoller, B.Larsen. "Hydrogen sorption performance of pure magnesium during continued cycling". *International Journal of Hydrogen Energy, Vol 8, N°10, (1983), 809-817*

[WO2] WO2007125253. J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, M. Jehan, S. Miraglia, S. Rivoirard. *Nanocrystalline composite for storage of hydrogen*.

3. Mise en œuvre de l'hydrure de magnésium compacté : étude d'un réservoir.

3. Mise en œuvre de l'hydrure de magnésium compacté : étude d'un réservoir. 65

3.1. Introduction 67

3.2. Le réservoir Nesshy 67

3.2.1. Présentation du réservoir 67

3.2.2. Fonctionnement 69

3.2.3. Influence de la pression 72

3.2.4. Influence du refroidissement 73

3.2.5. Couplage du réservoir Nesshy à une pile à combustible 76

3.3. Evolution de la capacité de chargement au cours des cycles 81

3.4. Mesure de déformation de l'enceinte 82

3.5. Conclusion 83

3.6. Références bibliographiques 84

3.1. Introduction

La mise en œuvre de l'hydrure de magnésium dans des réservoirs conçus au laboratoire a débuté en 2006. Jean Charbonnier a conçu un premier réservoir d'un volume interne de 270 cm^3 (dans le cadre du projet européen Hystory) afin de démontrer la faisabilité d'un réservoir d'hydrure de magnésium [CHA 06]. Utilisant ce même réservoir, A. Chaise a démontré le rôle prédominant que jouait la thermique, lorsqu'une quantité importante d'hydrure était mise en œuvre [CHA 08]. Plusieurs configurations d'échangeurs thermiques ont été étudiées afin de réduire le temps de chargement en hydrogène. Grâce à l'expérience acquise avec le réservoir Hystory, un système échangeur thermique efficace a été retenu pour la conception d'un second réservoir de plus grande capacité. Ce réservoir a été conçu par A.Chaise dans le cadre du projet européen Nesshy. Néanmoins, A. Chaise arrivant en fin thèse, il n'a pu réaliser que les tous premiers tests de ce réservoir. J'ai ainsi été amené à compléter les essais dans différentes conditions expérimentales.

3.2. Le réservoir Nesshy

3.2.1. Présentation du réservoir

Ce réservoir de géométrie cylindrique contient 1.72 kg de matériau (poudre d'hydrure de magnésium activé avec 4% at. de vanadium + 5 % massique de GNE SGL lot 1). Le matériau a été compacté sous forme de 27 disques (diamètre 100 mm, épaisseur 10 mm, pression de compaction : 1t/cm^2). Ces disques sont percés en plusieurs points pour accueillir 3 résistances chauffantes et un tube refroidi par air comprimé (Figure 3.1). Des ailettes de cuivre (diamètre 100 mm, épaisseur 1 mm) sont intercalées entre chaque disque afin d'accroitre la conductivité thermique de l'ensemble, en augmentant la surface de contact entre le matériau et les appareils thermiques (résistances, refroidisseur). L'empilement disques + ailettes une fois présenté une hauteur de 30 cm. Ceci permet de diminuer les temps de chargement et de déchargement.

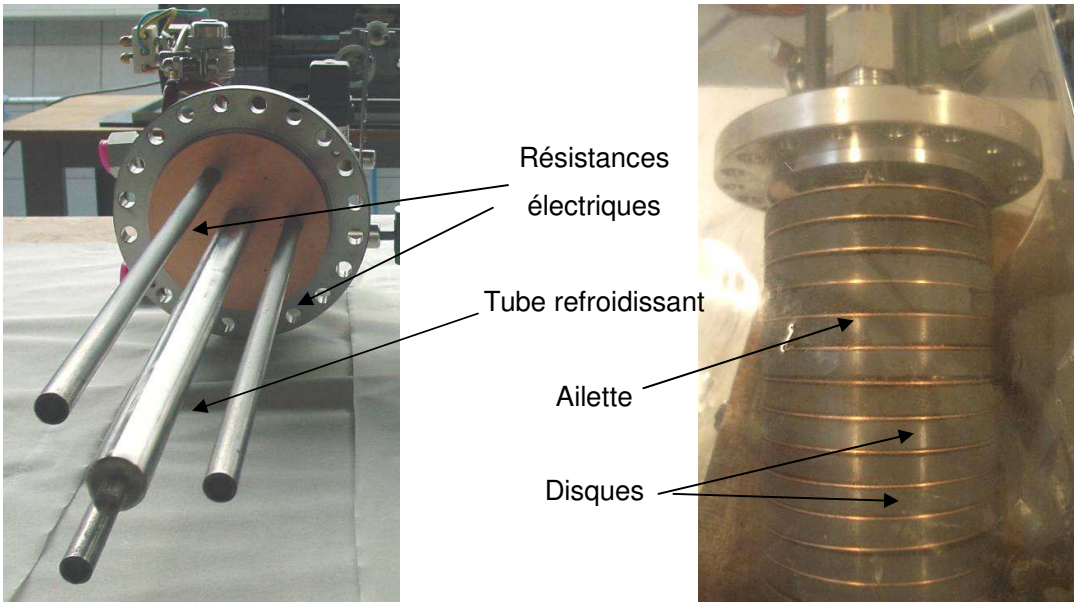


Figure 3.1 : Photographies de l'intérieur du réservoir (a) et de l'empilement des composites et des ailettes de cuivre (b)

Huit thermocouples permettent de suivre l'évolution des températures à l'intérieur du réservoir. Dans la suite de ce chapitre, seuls 3 thermocouples placés dans le matériau et localisés dans un même plan à mi-hauteur du réservoir et à différents rayons seront reportés sur les graphiques (Figure 3.2). Ils permettent de suivre le front de réaction durant les différentes expériences.

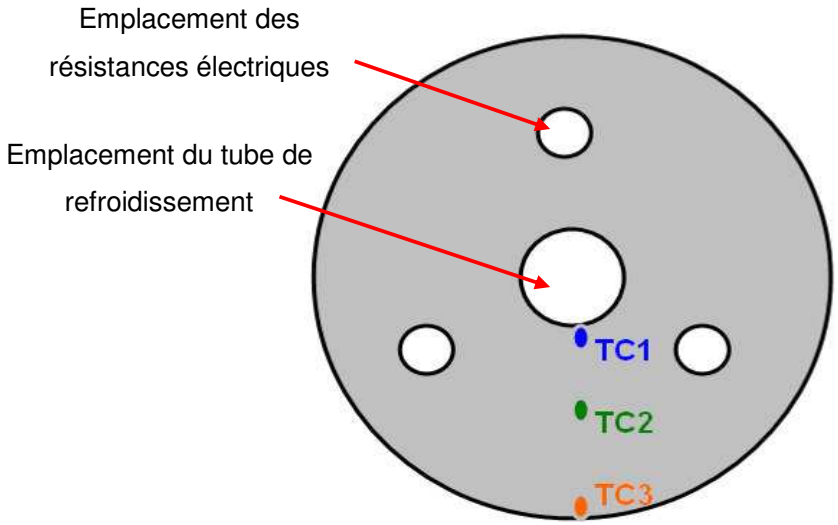


Figure 3.2 : Schéma de l'emplacement de 3 thermocouples dans la pastille située à la mi-hauteur du réservoir

3.2.2. Fonctionnement

Un premier chargement a été réalisé en appliquant une pression de 1MPa, après avoir stabilisé le réservoir à la température initiale de 295°C. Pour accélérer l'absorption, une circulation d'air comprimé est établie simultanément à la mise sous pression, avec un débit modéré de 10 Nm^3/h.

A l'absorption, le processus est limité par la capacité du réservoir à évacuer la chaleur de réaction. La mise sous pression d'hydrogène provoque une augmentation brutale des températures, qui convergent en quelques secondes vers la température d'équilibre correspondant à la pression imposée (365°C), à l'exception du themocouple TC1 en contact direct avec le tube d'air comprimé (Figure 3.2). Le matériau rejoint sa position d'équilibre thermodynamique. Un front d'hydruration progresse ensuite depuis les parties du réservoir les mieux refroidies (tube central) vers l'extérieur du réservoir, dernière zone à être hydrurée. C'est pourquoi les thermocouples TC 2 et TC 3 décroissent successivement lorsque les zones correspondantes sont hydrurées. Lors de cette première absorption, un volume de 1150 NL a été absorbé, soit une masse de 103 grammes d'hydrogène, représentant une capacité massique de 5,99 %.

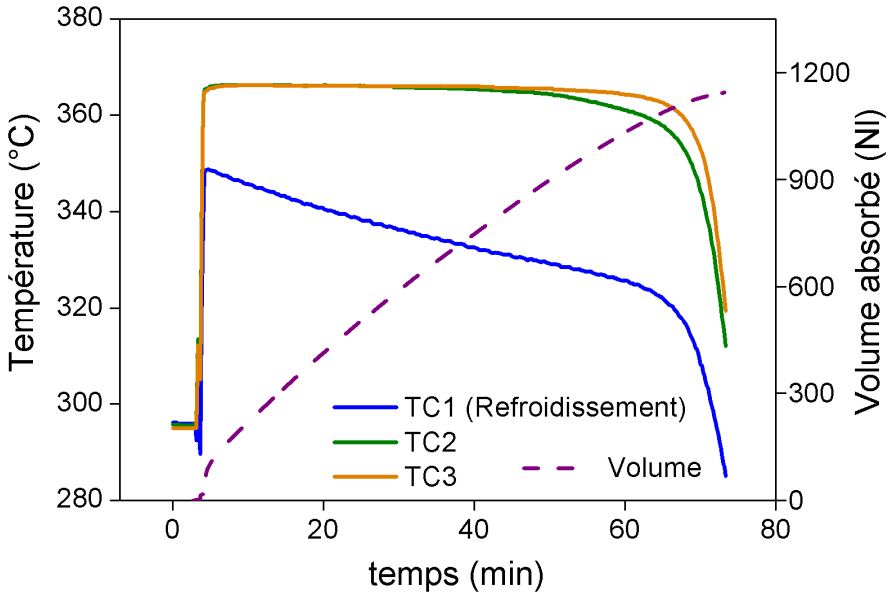


Figure 3.3 : Chargement à une température initiale de 300°C, une pression de 1MPa et un refroidissement modéré (10 Nm^3/h).

Après avoir imposé plusieurs cycles d'absorption / désorption, l'hydrure de magnésium s'avère particulièrement réactif, au point qu'il devient possible de démarrer le rechargement du réservoir à température ambiante. Dès 25°C, et en l'absence de refroidissement, la mise sous pression du réservoir donne lieu à une absorption (Figure 3.4). A ce niveau de température, les cinétiques de réaction sont très lentes (plusieurs heures), et dans un premier temps l'absorption reste limitée. Néanmoins, le dégagement de chaleur de la réaction d'absorption permet d'augmenter progressivement la température, de sorte qu'au delà de 50 minutes, la cinétique devient beaucoup plus rapide. Lors de cette expérience, la pression d'hydrogène appliquée en amont du réservoir était de 0,9 MPa. Cependant, l'utilisation d'un débitmètre de trop faible débit provoque une perte de charge importante, de sorte que la pression interne reste inférieure à cette valeur, et que la température se stabilise d'abord à 325°C. Progressivement, l'évacuation de la chaleur devient le phénomène limitant : la réaction d'absorption ralentie et la pression interne augmente à nouveau. Le système rejoint la température d'équilibre correspondant à une pression de 0,9 MPa. A ce stade, plus de 530 NL d'hydrogène ont été absorbés sans aucune extraction de chaleur par le système de refroidissement. La circulation d'air comprimé, nécessaire pour rétablir une absorption rapide, a été mise en route à 76 minutes. En fin de chargement, un volume de 900 NL a été absorbé. Bien que cette valeur reste inférieure à la capacité maximale de chargement, ce comportement se révèle intéressant d'un point de vue énergétique. Le réservoir n'a pas besoin d'être préchauffé avant l'absorption, ce qui constitue un gain d'énergie non négligeable pour l'utilisateur.

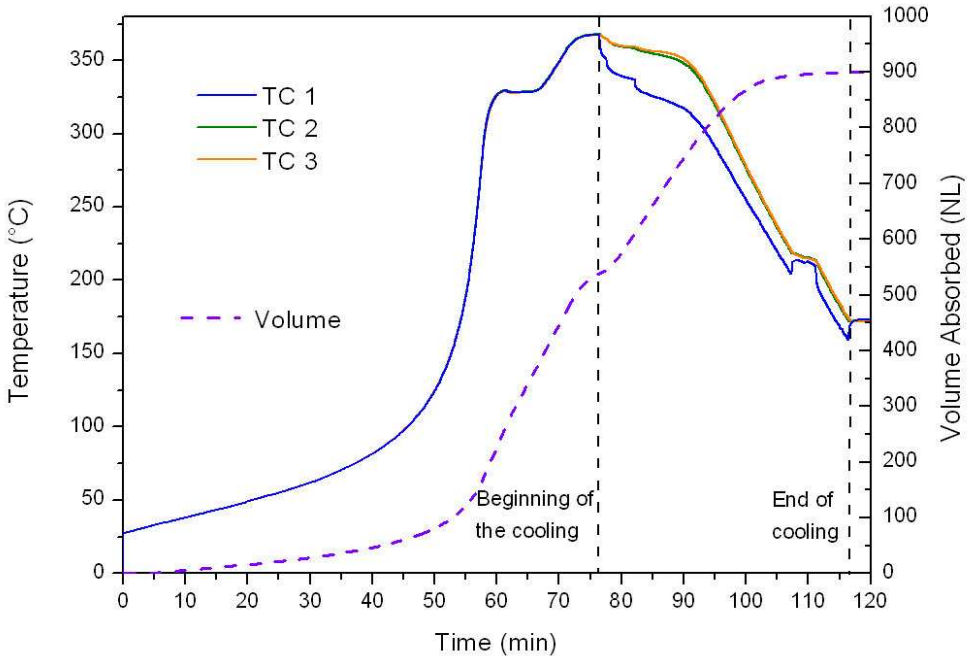


Figure 3.4 : Chargement débutant à la température ambiante, à une pression de 0,9 MPa.

Un déchargement a été effectué en fixant la température de consigne du réservoir à 345°C, en imposant une pression d'hydrogène de 0,2 MPa en sortie de réservoir. Lors du déchargement, le comportement est similaire à celui observé à l'absorption : la pression fixée par l'utilisateur impose la température d'équilibre du système. Dans la configuration présente, la baisse de pression induit une chute de température : une valeur de l'ordre de 310°C est établie en quelques secondes dans l'ensemble du réservoir (Figure 3.5). Seul le thermocouple de régulation, en contact direct avec une résistance chauffante conserve une température supérieure. La consigne de température étant fixée à 345°C, le régulateur réagit en imposant la puissance de chauffage maximale (1500W). Cette puissance est transmise au matériau pour être absorbée sous forme de chaleur de réaction, de sorte que le débit massique d'hydrogène reste constant pendant toute la phase de désorption. En fin de réaction, le système rejoint progressivement la température de consigne. Lors du 1er cycle, 1180 Nl (105 g) d'hydrogène ont été désorbés, ce qui correspond à une capacité massique du matériau de 6,1 %. La capacité gravimétrique du réservoir (rapport de la masse d'hydrogène stocké à la masse du réservoir) est de 0.9%.

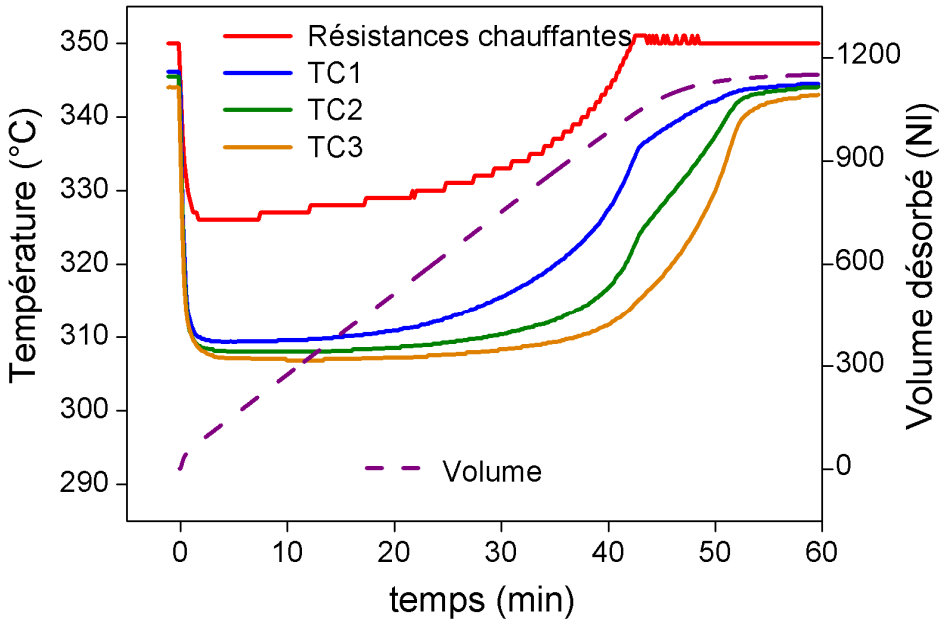


Figure 3.5 : Déchargement à une pression de 0.2 MPa et une température de consigne de 345°C

3.2.3. Influence de la pression

Pour tester l'influence de la pression d'entrée sur le temps de chargement, deux absorptions ont été effectuées (à 0.6 MPa et 1 MPa) dans les mêmes conditions de refroidissement. La Figure 3.6 montre que les températures d'équilibre s'établissent respectivement à 342°C et 365°C. Par contre la pression ne modifie que très peu le temps de chargement. En effet, le chargement à 1 MPa dure 37 minutes et le chargement à 0.6 MPa nécessite 41 minutes. La cinétique intrinsèque d'absorption de l'hydrure de magnésium étant très dépendante des conditions de pression appliquées, ceci confirme que ce ne sont pas les cinétiques mais les transferts thermiques qui sont limitant lors d'une réaction d'absorption dans ce réservoir.

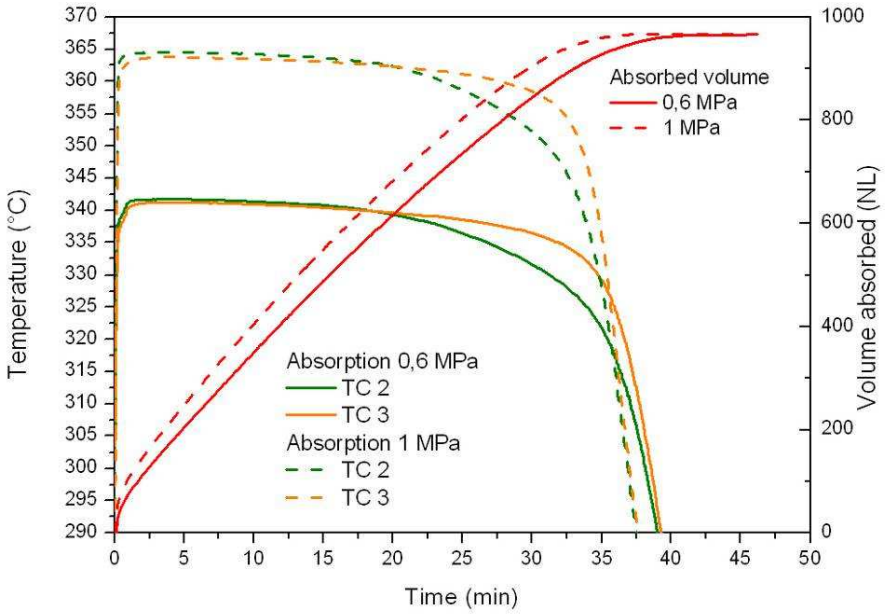


Figure 3.6 : Absorptions à des pressions de 0.6 MPa et 1 MPa : comparaison des profils de température et des volumes absorbés.

3.2.4. Influence du refroidissement

Lorsque le réservoir n'est pas refroidi, le temps de chargement est de 9 heures. Afin de tester l'influence des conditions de refroidissement, plusieurs absorptions ont été réalisées à une pression de 1 MPa, en imposant des débits de circulation d'air comprimé croissants (5, 10, 20, 40 et 60 Nm^3/h). La Figure 3.7 montre qu'un faible débit (de l'ordre de $5Nm^3/h$) est suffisant pour réduire le temps de chargement à environ 2 heures. Lorsqu'on augmente le débit, on observe une influence significative de ce paramètre, avec l'apparition de 2 régimes. Pour des débits d'air modérés (< 40 Nm^3/h), le temps de chargement décroit très rapidement lorsque le débit augmente. Pour des débits plus importants (> 40 Nm^3/h), l'augmentation du débit ne permet pratiquement plus de réduire le temps de chargement du réservoir. Par ailleurs, le temps de chargement nécessaire pour réaliser l'absorption sans refroidissement (9 heures) permet d'évaluer les pertes thermiques par convection naturelle à environ 120 W (±5 W).

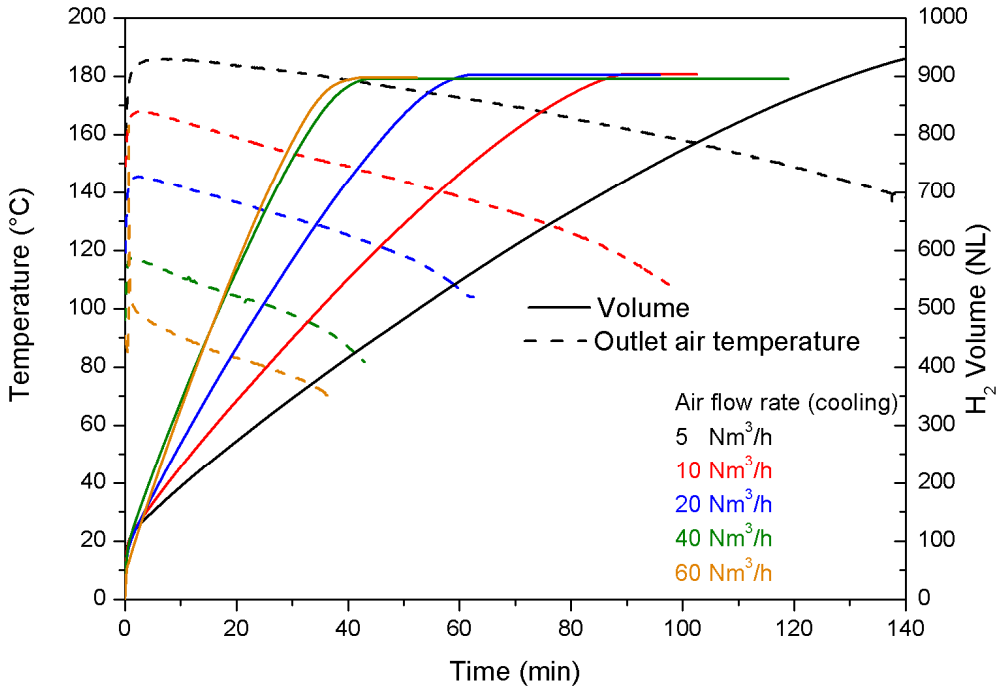


Figure 3.7 : Absorption pour différentes débits de refroidissement : comparaison des volumes absorbés et des températures d'air en sortie de circuit de refroidissement

Pour expliquer la limitation du temps de chargement lorsque le débit d'air augmente, on peut représenter le comportement du réservoir comme une circulation d'un flux de chaleur à travers 3 résistances thermiques mises en série (Figure 3.8).

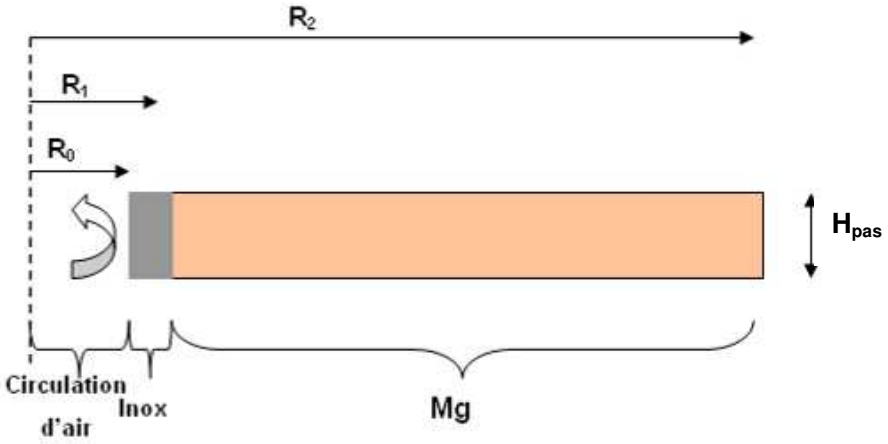


Figure 3.8 : Coupe schématique d'une tranche de réservoir

- La résistance de conduction dans la paroi en inox, notée R_{inox}.

$$R_{Inox} = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_0}\right)}{2\pi H_{pas}\lambda_{Inox}}$$

- La résistance de conduction dans l'hydrure de magnésium, notée R_{Mg}.

$$R_{Mg} = \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi H_{pas}\lambda_{MgH_2}}$$

- La résistance convective de la couche limite entre le flux d'air et la paroi, notée R_{conv}.

$$R_{conv} = \frac{1}{2h_{\text{int}}\pi R_0 H_{res}}$$

h_{int} est le coefficient de transfert thermique à la paroi du canal de circulation d'air. La résistance thermique constituée par la paroi en inox est négligeable, l'épaisseur de celle-ci étant faible devant celle du magnésium.

Pour les faibles débits d'air, R_{conv} est supérieure à $R_{Mg.}$ L'extraction de chaleur du réservoir est alors limitée par l'évacuation du flux de chaleur par convection. La situation est inversée pour les débits importants : la résistance thermique de conduction dans l'hydrure de magnésium constitue le facteur limitant en comparaison de la résistance convective. Dans cette situation, l'amélioration du temps de chargement ne peut se faire que par l'augmentation de la conductivité thermique de l'hydrure de magnésium.

La transition entre les 2 situations correspond à un ratio R_{Mg}/R_{conv} de l'ordre de l'unité. Sur la Figure 3.7, on n'observe plus d'amélioration significative du temps de chargement pour des débits d'air supérieurs à 40 Nm^3/h. Pour ce débit, le calcul du coefficient d'échange convectif h_{int}, fonction du nombre de Nusselt et du nombre de Prandtl permet d'estimer le ratio R_{Mg}/R_{conv}. L'utilisation de formules empiriques dans le cas d'une convection forcée turbulente en conduite circulaire permet de déterminer le nombre de Nusselt (loi de Dittus-Boelter). Le nombre de Prandtl de l'hydrogène est estimé à 0,7. La détermination de ces paramètres conduit à une valeur du coefficient d'échange convectif forcé h de 240 $W/m^2/K$ et à un ratio R_{Mg}/R_{conv} égal à 0,17. Cette valeur est certes éloignée de 1, mais reste toutefois acceptable si l'on considère la simplicité des hypothèses formulées.

3.2.5. Couplage du réservoir Nesshy à une pile à combustible

En site isolé, certaines piles à combustible sont utilisées en régime constant sur des temps relativement longs. Par contre, pour répondre à une demande ponctuelle du réseau électrique, une pile à combustible doit fonctionner en régime variable. Il est donc important de tester le couplage entre réservoir d'hydrure de magnésium et pile à combustible, afin de s'assurer que le réservoir peut fournir des débits d'hydrogène adaptés aux besoins de la pile à combustible, en particulier répondre suffisamment rapidement aux variations brutales de régimes imposées à la pile à combustible.

Des expériences similaires ont été effectuées avec des réservoirs utilisant des alanates ([PFE 09]) ou des hydrures conventionnels de type AB_2 ([MAC 06]). Ces deux études ont montré la faisabilité d'un couplage entre un réservoir à stockage solide d'hydrogène et une pile à combustible de type PEMFC. L'importance de la conductivité thermique du matériau stockant l'hydrogène a également été notée. En effet, pour pouvoir fournir des débits suffisants, la chaleur de réaction doit être fournie au matériau le plus rapidement possible.

Cependant, à notre connaissance, aucun réservoir d'hydrure de magnésium n'avait été testé dans ces conditions. Notre objectif était donc d'étudier le comportement thermique et fluidique du réservoir Nesshy, lors de l'alimentation d'une pile à combustible de type PEMFC. Plusieurs conditions de fonctionnement ont été testées, en régime stationnaire et en régime variable.

Un premier couplage a été réalisé avec la pile EPICEA, développée et mise à notre disposition par le CEA-LITEN. Cette pile délivre une puissance électrique maximale de 2 kW. Le test a été réalisé en régime permanent, la pile fonctionnant à pleine puissance. Le réservoir a permis d'alimenter la pile pendant 44 minutes. A l'issu de cet essai, le volume d'hydrogène désorbé par le réservoir était de 950 Nl, soit la quasi-totalité de l'hydrogène stocké dans le réservoir.

La société MCPhy Energy nous a permis de réaliser des tests plus approfondis en mettant à notre disposition la pile « Bahia » commercialisée par la société Hélion (groupe Areva). Cette pile de type PEMFC délivre une puissance maximale de 1200 W. Une charge électrique variable est connectée à la pile, afin de pouvoir programmer à la demande des profils de puissance précis. La Figure 3.9 présente l'installation.



Figure 3.9 : Photographie du couplage Nesshy - Bahia

Le premier test a consisté à faire fonctionner la pile le plus longtemps possible à puissance maximale (1200 W). La température de régulation du réservoir a été réglée à 330°C. La Figure 3.10 présente les profils de température à l'intérieur du réservoir, ainsi que le débit instantané d'hydrogène libéré par le réservoir.

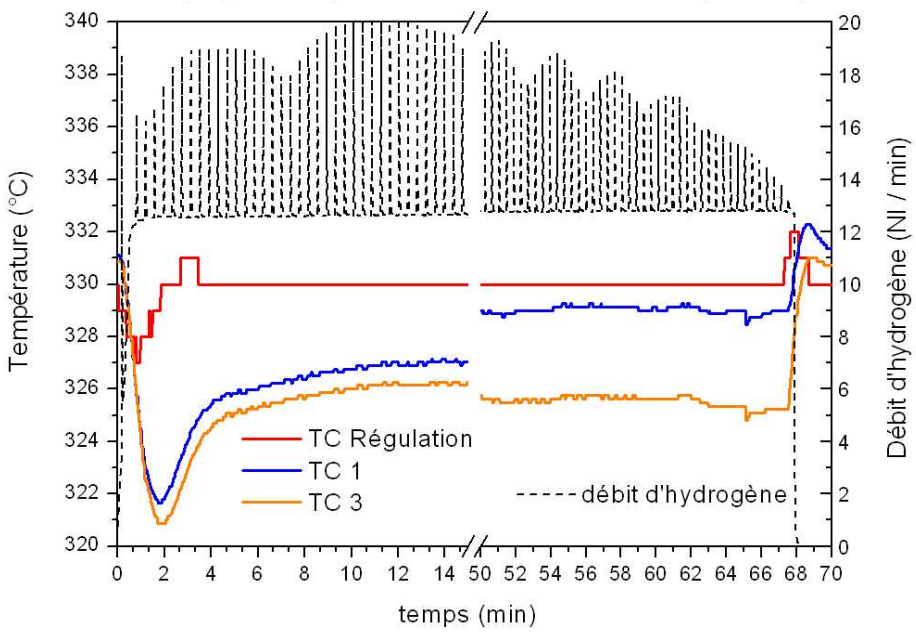


Figure 3.10 : Profils de température et débit d'hydrogène libéré par le réservoir lors d'un couplage avec la pile Bahia, en régime permanent.

La mise en route de la pile provoque une baisse de pression d'hydrogène qui s'accompagne d'une baisse de température, le réservoir restant dans les conditions d'équilibre thermodynamique. Après un temps de réponse lié au PID de la régulation, ainsi qu'à la conductivité thermique du matériau, la puissance électrique injectée dans les résistances chauffantes du réservoir augmente, et celui-ci se stabilise thermiquement : l'énergie thermique apportée par les résistances correspond, aux pertes près, à l'énergie de réaction consommée par la désorption de l'hydrogène fourni à la pile. Les purges en hydrogène, intervenant toutes les 30 secondes pour évacuer l'eau de la pile, n'ont aucune conséquence sur le comportement du réservoir. Le volume offert par la tuyauterie et la porosité du matériau joue le rôle de « volume tampon », ce qui permet de pallier les pics ponctuels de demande en hydrogène liés aux purges. La fin de l'expérience se produit lorsque la pression du réservoir devient trop faible (0,15 MPa). La pile effectue alors un arrêt automatique. Lors de cette expérience, la pile a été alimentée pendant en 67 minutes, et le volume total désorbé était de 880 NL. Ce volume correspond à 90% de l'hydrogène stocké dans le réservoir. Pour permettre la désorption complète du réservoir, il faudrait fonctionner avec une température de consigne plus élevée.

Dans un second temps, le réservoir a été testé en régime variable, en programmant un profil de charge électrique comportant des variations plus ou moins brutales de puissance. Le couplage réservoir – pile est une nouvelle fois parfaitement autonome, le comportement thermique du réservoir s'adaptant à la demande en hydrogène (Figure 3.11). Les profils de débit d'hydrogène libérés par le réservoir et de puissance délivrée par la pile sont corrélés.

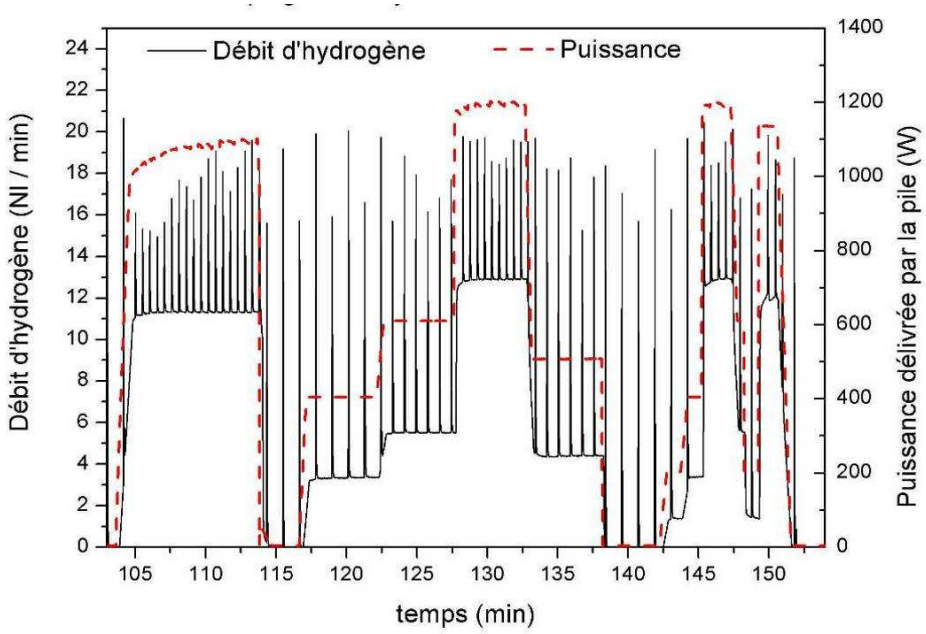


Figure 3.11 : Débit instantané d'hydrogène et puissance électrique produite par la pile Bahia.

La Figure 3.12 présente le retard pris (noté Δt sur la figure) par la puissance de la pile par rapport à la consigne lors d'une montée en puissance. D'une moyenne de 3,67 sec / kW, cette réactivité impose un temps de réaction au moins aussi rapide. Or le réservoir a pu répondre à toutes les montées en température imposées par la pile, preuve que le réservoir présente une réactivité au moins aussi élevée.

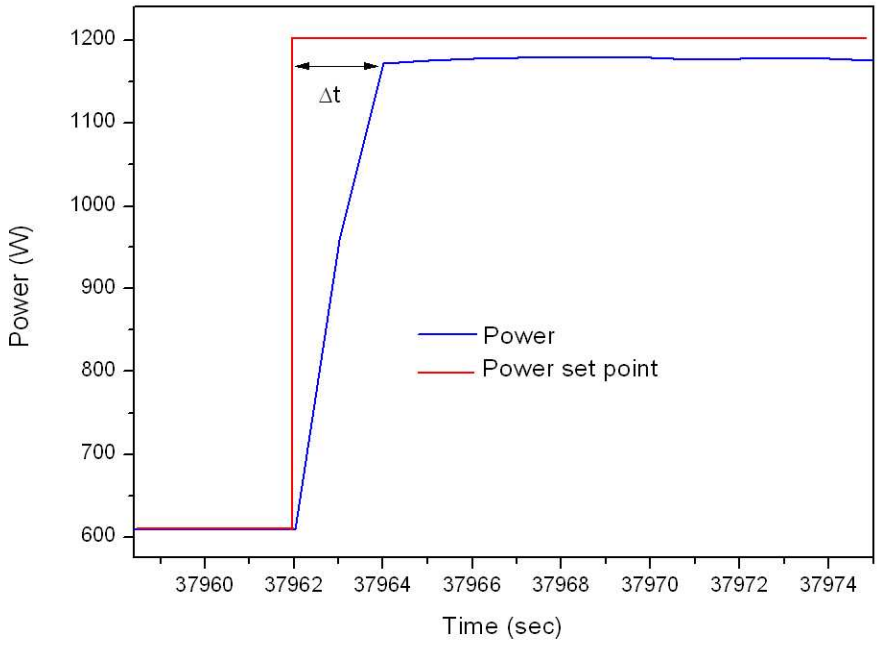


Figure 3.12 : Retard temporel de la puissance de la pile par rapport à la consigne lors d'une montée à la puissance maximale.

Lorsque la puissance appelée augmente brusquement, c'est d'abord l'hydrogène gazeux présent dans le réservoir qui est consommé (volume tampon). Ceci se traduit par une baisse de pression dans le réservoir (Figure 3.13). L'ensemble du matériau tendant à rester dans les conditions d'équilibre, la température diminue en suivant la courbe d'équilibre (Figure 1.3). A cette baisse de température correspond une quantité de chaleur sensible directement transmise au matériau. Cette chaleur sensible permet d'alimenter dans un premier temps la réaction de désorption endothermique, ce qui contribue à rendre le réservoir très réactif face aux variations brutales de régime. Parallèlement, le PID de régulation compense la baisse de température en augmentant la puissance injectée dans les résistances électriques. L'alimentation électrique du réservoir prend alors le relais pour fournir la chaleur nécessaire à la désorption.

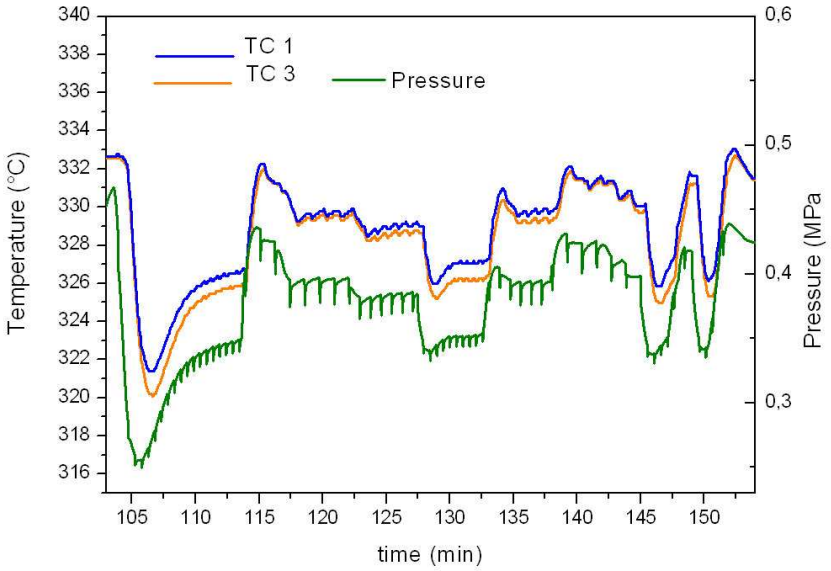


Figure 3.13 : Pression interne du réservoir et températures du matériau lors d'un couplage.

A l'inverse, à l'arrêt de la pile ou lors d'une baisse de régime, la réduction de la consommation en hydrogène provoque une hausse de la pression, engendrant une hausse de température globale du réservoir suivant la courbe d'équilibre. Le système rejoint progressivement une position thermique stable correspondant à la température de consigne, de sorte que le PID de régulation réduit la puissance injectée dans les résistances électriques.

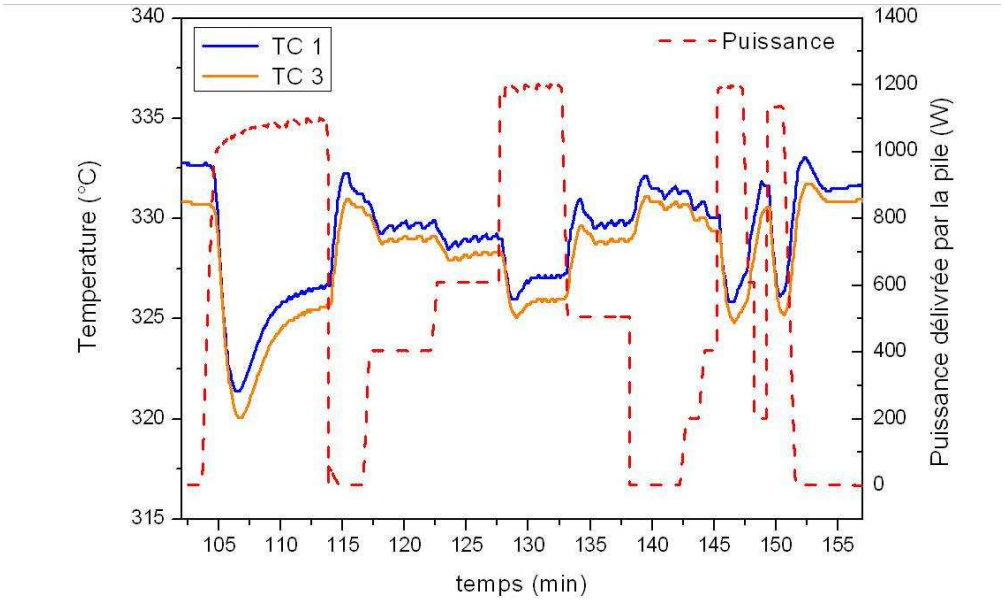


Figure 3.14 : Températures dans le réservoir et puissance électrique produite par la pile Bahia.

Ce phénomène d'autorégulation permet ainsi de répondre rapidement à une demande variable en hydrogène de la part de la pile (Figure 3.11) : les courbes de débit d'hydrogène et de puissance, concordent parfaitement. Plusieurs paramètres contribuent à atteindre cette rapidité de réaction du réservoir : une conductivité thermique et une perméabilité du matériau suffisamment élevées, un PID de régulation ajusté pour permettre un temps de réponse très court de l'alimentation de puissance, et enfin un écart suffisant entre la température de consigne imposée et la température d'équilibre correspondant à la pression d'alimentation de la pile.

3.3. Evolution de la capacité de chargement au cours des cycles

En ne considérant que les cycles d'absorption/désorption pour lesquels au moins un tiers de l'hydrogène contenu dans le réservoir a été désorbé, soit environ 350 NL, ce réservoir a été à ce jour cyclé 55 fois. L'évolution de la capacité massique d'absorption relevée au fur et à mesure des cycles a été comparée au comportement observé sur les échantillons cyclés en PCT. La Figure 3.15 ne présente que les capacités relevées lorsque des cycles complets sont réalisés sur le réservoir (totalité de l'hydrogène désorbé puis absorbé). On remarque la même évolution de la capacité massique qu'avec les échantillons cyclés en PCT. Un taux supérieur à 6% est obtenu pour le 1er cycle. Durant les 20 cycles suivants, la capacité décroit progressivement jusqu'à 5%, puis se stabilise autour de cette valeur jusqu'aux dernières expériences (55 cycles au total). La quantité d'hydrogène absorbée dépend en partie de la vitesse de refroidissement imposée : lorsque celle-ci est très élevée, le taux d'hydruration maximal atteint est plus faible, ce qui explique une certaine dispersion des points. L'évolution de la capacité massique d'absorption du réservoir suit le même comportement que les pastilles (avec ou sans GNE) cyclées en PCT. Une ré-augmentation progressive est donc attendue dans les prochains cycles du réservoir même si la capacité initiale (6%) n'est pas atteinte.

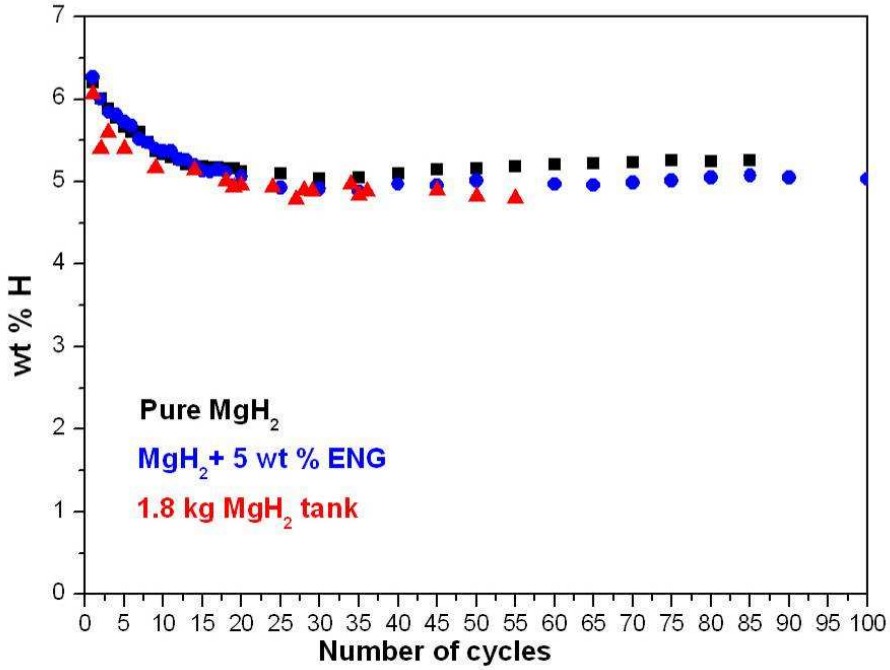


Figure 3.15 : Capacités d'absorption au cours des cycles pour des échantillons en PCT et pour le réservoir 1,8 kg.

3.4. Mesure de déformation de l'enceinte

Peu après la mise en service du réservoir (5 cycles d'absorption - désorption), un suivi des dimensions extérieures a été effectué. Une mesure précise des diamètres extérieurs a été réalisée systématiquement dans les mêmes conditions, avec le même vernier, en 5 points également répartis sur la hauteur du réservoir (température extérieure 20°C, pression interne du réservoir 1 MPa). Aucune déformation radiale n'a été mesurée (précision de la mesure : 0,02 mm). La reproductibilité du comportement thermique du réservoir confirme cette hypothèse. En effet, la disparition du jeu entre les disques compactés et la paroi interne bloquerait la circulation de l'hydrogène dans le réservoir. La perméabilité axiale des composites étant très faible (capacité du matériau à l'écoulement d'un fluide : 3.10^{-16} m^2 pour l'hydrure de magnésium compacté avec 5% de GNE), des pertes de charge très importantes apparaitraient lors de l'absorption et de la désorption. La pression interne du réservoir ne serait alors plus homogène, et le comportement thermique de celui-ci serait modifié. Or, aucune modification du comportement thermique n'a été observée après 55 cycles.

3.5. Conclusion

Ce chapitre étudie plusieurs aspects du fonctionnement d'un réservoir contenant 1,8 kg d'hydrure de magnésium compacté avec du GNE, ainsi que les paramètres influant sur ses performances :

- Si l'impact de la pression d'absorption sur le temps de chargement est faible, l'efficacité du refroidissement est déterminante. L'amélioration des échanges convectifs permet de réduire le temps de chargement à 40 min. Cette valeur constitue une limite qu'il n'est pas possible de dépasser avec ce réservoir, la conductivité thermique de l'hydrure de magnésium devenant le paramètre limitant lorsque le débit d'air comprimé dépasse une valeur limite.

- Le couplage entre le réservoir d'hydrure de magnésium et une pile à combustible de type PEMFC a permis de démontrer le bon fonctionnement d'un tel système, aussi bien en régime stationnaire qu'en régime variable. Le réservoir est capable de répondre à de fortes variations de consommation en hydrogène. L'ajustement quasi instantané entre pression d'hydrogène et température d'équilibre permet de disposer d'un système auto adaptatif, fonctionnant de manière autonome.

- La capacité de stockage décroit au cours des premier cycles, mais se stabilise ensuite à une valeur de l'ordre de 5% massique, en accord avec les résultats observés auparavant sur différents échantillons par des mesures en PCT.

- Afin de déterminer si le réservoir subit une déformation due au gonflement des pastilles, un suivi du diamètre du réservoir en plusieurs points a été mis en place. Après 55 cycles, aucune déformation radiale n'a été mesurée.

3.6. Références bibliographiques

[CHA 06] J.Charbonnier. "Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène". Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble, 2006.

[CHA 08] A.Chaise. "Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium". Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble, 2008.

[MAC 06] B. D. Mac Donald, Andrew M. Rowe. "A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and ful cell system". *Journal of power sources, 161, (2006), 346-355*

[PFE 09] P.Pfeifer, C.Wall, O.Jensen, H.Hahn, M.Fichtner. "Thermal coupling of a high temperature PEM fuel cell with a complex hydride tank". *International Journal of Hydrogen Energy, 34, (2009) 3457-3466*

4. Recherche d’un matériau à changement de phase

4. Recherche d'un matériau à changement de phase 87

4.1. Introduction 89

4.2. Critères de sélection du MCP 91

4.2.1. Température de fusion 91

4.2.2. Enthalpie de fusion 92

4.2.3. Influence de la conductivité thermique 94

4.2.4. Importance de la variation de volume. 96

4.2.5. Autres contraintes 97

4.2.6. Conclusion 97

4.3. Elaboration et caractérisation de MCP 98

4.3.1. Mesure des caractéristiques thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry) 98

4.3.2. Sels fondus 98

4.3.3. Alliage métallique $Mg_x Zn_{(1-x)}$ 100

4.3.4. Ajout d'additifs 109

4.3.5. Alliage $Mg_{(72-x)} Zn_{28} Al_x$ 109

4.3.6. Alliage $Mg_{(72-x)}Zn_{28}(Al_{88}Si_{12})_x$ 116

4.3.7. Alliage $Mg_{(72-x)} Zn_{28} Ca_x$ 116

4.3.8. Alliage $Mg_{(72-2x)} Zn_{28} Ca_x Al_x$ 118

4.3.9. Conclusion 120

4.4. Essai de fusion et de mesure d'enthalpie à l'échelle intermédiaire. 121

4.4.1. Fusion des lingots 121

4.4.2. Présentation du dispositif 123

4.4.3. Principe de mesure 124

4.4.4. Résultats 125

4.4.5. Etude du matériau après cyclage 129

4.5. Conclusion 132

4.6. Références bibliographiques 133

4.1. Introduction

Le stockage d'énergie sous forme de chaleur latente (de fusion ou de vaporisation) est aujourd'hui en plein développement. Les matériaux répertoriés, dits "Matériaux à Changement de Phase" ou "MCP", permettent de couvrir une large gamme de températures et d'atteindre des densités énergétiques très supérieures à celles atteintes avec un stockage thermique classique utilisant la chaleur sensible. L'énergie stockée peut être restituée directement sous forme de chaleur. A titre d'exemple, dans le bâtiment, on envisage des matériaux à base de paraffine pour stocker la chaleur lors des périodes d'ensoleillement et la restituer durant les périodes nocturnes lorsque l'air est plus frais.

Dans les centrales thermiques, la chaleur peut également être stockée à plus haute température (sels fondus passant de l'état solide à l'état liquide), puis être utilisée pour produire de l'électricité à l'aide d'une turbine (vaporisation de l'eau), lors des pics de consommation électrique. En micro-informatique, les MCP sont utilisés dans les caloducs pour évacuer des puissances thermiques surfaciques élevées. Le MCP, encapsulé dans un tube étanche, se vaporise dans les parties chaudes et se condense dans les parties froides. Cette circulation constante de fluide diphasique permet d'atteindre une conductivité thermique équivalente bien supérieure à la conductivité thermique des métaux couramment utilisés (cuivre, aluminium). Pour chaque application, il est nécessaire de définir un MCP adapté en termes de température et d'enthalpie de fusion, mais également en terme de conductivité thermique.

De très nombreux MCP, appartenant à différentes familles de matériaux (chlorures, hydroxydes, fluorures), ont été identifiés à ce jour (Tableau 4.1). Il s'agit essentiellement de composés eutectiques, permettant d'obtenir une température de changement de phase définie et non un intervalle de température. Ils sont généralement classés en fonction de leur température de fusion, afin de permettre de comparer directement les caractéristiques des différents composés susceptibles d'être utilisés ([FAR 03], [ZAL 03], [KEN 07]).

MCP	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Famille de matériaux
Paraffine	64	173	Paraffine
NaCl(8)-5NaF-87$NaNO_3$	288	224	eutectique de sels fondus
$MgCl_2$(63)-22,3NaCl-14KCl	385	461	eutectique de sels fondus
LiOH(80)-20LiF	427	1163	eutectique de sels fondus
KF(40)-60KBr	576	315	eutectique de sels fondus

Tableau 4.1 : Exemples de matériaux à changement de phase ([KEN 09], [FAR 03]))

Les données bibliographiques fournissent la plupart des valeurs d'enthalpie des corps purs. Pour les mélanges eutectiques, la détermination de l'enthalpie de fusion (ΔH_{Fus}^{Eut}) fait intervenir les enthalpies de fusion des corps purs composant le mélange (ΔH_{Fus}^{i}) et un terme d'enthalpie de mélange (ΔH_{Mel}^{Eut}) suivant l'équation suivante :

$$\Delta H_{Fus}^{Eut} = \chi_1 \Delta H_{Fus}^{1} + \chi_2 \Delta H_{Fus}^{2} + \Delta H_{Mel}^{Eut}$$

χ_1 et χ_2 représentent les compositions massiques de chaque élément composant l'eutectique. Tous les termes de l'équation sont positifs, sauf l'enthalpie de mélange (ΔH_{Mel}^{Eut}) qui est, dans la grande majorité des cas, négative. Elle vient se soustraire à l'enthalpie calculée en effectuant la moyenne pondérée des enthalpies des éléments constituant l'alliage. C'est pourquoi l'enthalpie réelle est très souvent inférieure à l'enthalpie calculée. L'influence de l'enthalpie de mélange peut être importante (28% de l'enthalpie obtenue par moyenne pondérée pour le système $CaCl_2$-KCl, [BRO 79]). L'enthalpie de mélange peut être mesurée expérimentalement ([GAU 72]) ou déterminée par des modèles se basant sur une connaissance approfondie du diagramme de phase ([BLA 64]). Ces modèles conduisent à une incertitude de l'ordre de 10 à 15%. Pour la suite de l'étude, la détermination expérimentale des chaleurs latentes se révèle indispensable.

4.2. Critères de sélection du MCP

4.2.1. Température de fusion

La température de fusion du MCP doit être comprise dans un intervalle de température précis. Compte tenu des applications envisagées (alimentation en hydrogène de piles à combustible et stockage d'hydrogène produit par un électrolyseur), la pression d'alimentation P_{abs} varie de 0,8 à 1,2 MPa et la pression de désorption P_{des} de 0,1 à 0,4 MPa. A la vue du diagramme d'équilibre entre le magnésium et l'hydrure de magnésium, cela conduit à une température d'absorption T_{abs} comprise entre 365°C et 385°C et à une température de désorption T_{des} comprise entre 280°C et 335°C (Figure 4.1). Le matériau à changement de phase doit présenter une température de fusion T_f située entre T_{des} et T_{abs}. De plus, le temps de chargement et de déchargement d'un réservoir est proportionnel à la différence de température (T_{abs}-T_f) et (T_f-T_{des}). A moins de chercher à favoriser un sens de réaction par rapport à l'autre (en termes de temps de chargement ou de déchargement), la température de fusion du MCP devra être aussi proche que possible de la valeur (T_{abs}+T_{des})/2. Dans notre cas (absorption à 1 MPa, désorption à 0,2 MPa), cette valeur se situera au voisinage de (310+374)/2 = 342°C.

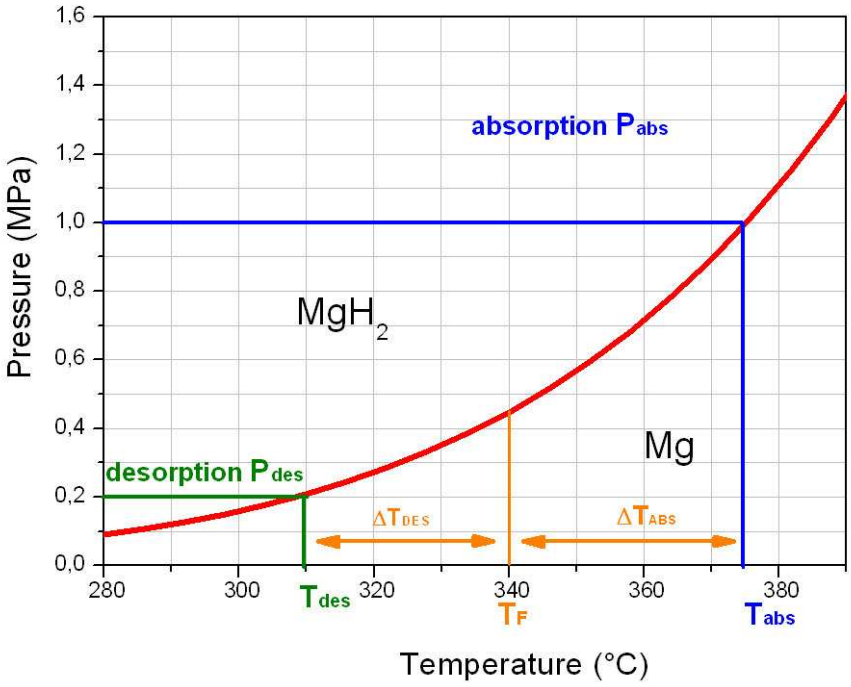


Figure 4.1 : Diagramme d'équilibre Mg-MgH_2

4.2.2. Enthalpie de fusion

L'enthalpie de fusion représente la capacité du MCP à stocker l'énergie thermique. Elle s'exprime soit par unité de masse (ΔH_{MCP}, en J /g), soit par unité de volume (en J/cm^3). Ces 2 valeurs influencent le volume et la masse totale du réservoir et constituent donc 2 critères très importants. L'objectif de cette étude est de pouvoir stocker la totalité de la chaleur libérée lors de la réaction d'hydruration. L'enthalpie de la réaction d'hydruration du magnésium est ΔH_{MgH2} = -75 kJ/mol H_2. Selon qu'on cherche en priorité à réduire l'encombrement ou bien la masse du dispositif, on s'intéressera à l'une ou l'autre valeur. Le rapport entre la masse de MCP nécessaire à absorber la chaleur dégagée par la réaction d'un kilogramme de magnésium est $-\frac{\omega_t \Delta H_{MgH_2}}{M_{H_2} \Delta H_{MCP}}$ (sans dimension), ω_t étant la capacité massique d'absorption.

Le volume de MCP nécessaire à stocker l'énergie thermique dégagée par un kilogramme d'hydrure de magnésium est $-\frac{\omega_t \Delta H_{MgH_2}}{\rho_{MCP} M_{H_2} \Delta H_{MCP}}$ (en m^3/kg).

Le Tableau 4.2 présente les caractéristiques thermiques de MCP dont la température de fusion est proche de la température idéale recherchée pour notre étude.

Composé	Température de fusion (°C)	Enthalpie massique (J/g)	Remarque	Référence
$NaNO_3$	307	172	Nocif	[ZAL 03]
$LiCl_{58}$-KCL_{42}	348	170	Hygroscopique	
$FeCl_3$	309	267	Corrosif	
Mg_7Zn_3	340	180	Conductivité thermique élevée	[FAR 85]
Mg_7Zn_3	340	138	Conductivité thermique élevée	[BIR 80]

Tableau 4.2 : exemples de matériaux à changement de phase adaptés à notre étude

On remarque que, suivant la publication choisie, les valeurs d'enthalpie concernant Mg_7Zn_3 varient énormément. Une fois ces valeurs d'enthalpie obtenues, il est possible de déterminer les rapports de masse et de volume pour chacun des composés du Tableau 4.2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3.

Composé	Masse volumique (kg/m^3)	Rapport des Masses (MCP / Mg)	Enthalpie volumique (J/cm^3)	Volume de MCP / masse Mg (cm^3/g)
$NaNO_3$	2000	10,9	331,8	5,45
$LiCl_{58}$-KCL_{42}	2000	11,03	340	5,51
$FeCl_3$	2800	7,02	774	2,42
Mg_7Zn_3	2900	13,58→10,42	400→522	3,59→4,68

Tableau 4.3 : calcul des rapports massiques et volumiques de chaque composé

Le chlorure de fer semble être le matériau le plus intéressant tant sur le plan massique que volumique. Néanmoins, d'autres critères sont à prendre en considération, tels que le risque de corrosion et la conductivité thermique des composés.

4.2.3. Influence de la conductivité thermique

Pour des raisons pratiques de mise en œuvre, nous avons choisi d'étudier et de concevoir un réservoir à géométrie cylindrique, constitué de 2 cylindres concentriques. La Figure 4.2 présente le schéma du réservoir en vue de dessus. Les disques d'hydrure de magnésium placés dans la partie centrale sont percés d'un trou de rayon R_1, afin de permettre une bonne diffusion de l'hydrogène sur toute la hauteur du réservoir (notée H_{res}). Les rayons R_2 et R_3 correspondent au rayon externe du domaine d'hydrure de magnésium et au rayon externe du domaine de MCP.

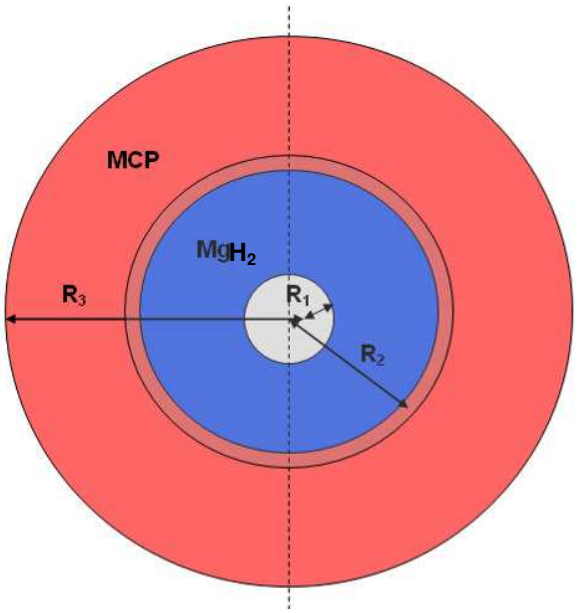


Figure 4.2 : Schéma du réservoir en vue de dessus

R_1, R_2 et R_3 sont respectivement les rayons intérieurs du canal d'hydrogène, du domaine de l'hydrure de magnésium et du domaine de MCP. La résistance thermique de la paroi en inox étant considérée comme négligeable (son épaisseur est très faible devant celle de l'hydrure), les échanges de chaleur entre l'hydrure de magnésium et le matériau à changement de phase peuvent être modélisés par la mise en série de 2 résistances thermiques.

- La résistance thermique de conduction dans l'hydrure de magnésium

$$R_{MgH_2} = \frac{1}{2\pi\lambda_{MgH_2} H_{res}} \ln\frac{R_2}{R_1}$$

- La résistance thermique de conduction dans le MCP

$$R_{MCP} = \frac{1}{2\pi\lambda_{MCP} H_{res}} \ln\frac{R_3}{R_2}$$

Le matériau limitant les transferts thermiques (hydrure de magnésium ou matériau à changement de phase) dépend du rapport R_{MgH2}/R_{MCP}. Pour que la conduction dans le MCP ne limite pas les échanges de chaleur, il faut que R_{MCP} soit très inférieur à R_{MgH2}. En considérant la conductivité thermique radiale et les dimensions retenues pour la construction du réservoir (chapitre 5 et Tableau 4.4), la résolution de l'égalité $R_{MCP} = R_{MgH2}$ conduit à une valeur de conductivité thermique de MCP égale à 3 W/m/K. Or les MCP classiques (sels fondus) présentent des conductivités thermiques plus faibles (<1 W/m/K).

Conductivité thermique de l'hydrure de magnésium	λ_{MgH2}	8 W/m/K
Rayon du canal d'arrivée d'hydrogène	R_1	1 cm
Rayon extérieur du domaine de l'hydrure de magnésium	R_2	7 cm
Rayon extérieur du domaine de MCP	R_3	15 cm

Tableau 4.4 : Valeurs utilisées pour calculer l'évolution du taux de chargement

L'évolution du taux de chargement d'un domaine cylindrique de magnésium a été calculée avec les paramètres du Tableau 4.4, pour différentes conductivités thermiques de matériaux à changement de phase (Figure 4.3). Ce calcul (système considéré comme adiabatique vis-à-vis de l'extérieur, les effets de l'écoulement ne sont pas pris en compte), a été effectué avec le logiciel Fluent® décrit en détail dans le chapitre 5. Au-delà de 3 W/m/K, l'augmentation de la conductivité thermique du MCP a de moins en moins d'impact sur le temps de chargement, la vitesse de réaction étant progressivement dominée par les transferts thermiques au sein de l'hydrure de magnésium. La faible conductivité thermique des sels fondus (~1 W/m/K) conduit à des temps de chargement et de déchargement trop importants (> 10 h). On observe que pour pouvoir effectuer un chargement rapide (< 3h), une conductivité thermique supérieure à 10 W/m/K est nécessaire. Les métaux et les alliages métalliques présentant une conductivité thermique élevée (> 15 W/m/K) apparaissent mieux adaptés au stockage de la chaleur de réaction dans les réservoirs d'hydrure de magnésium.

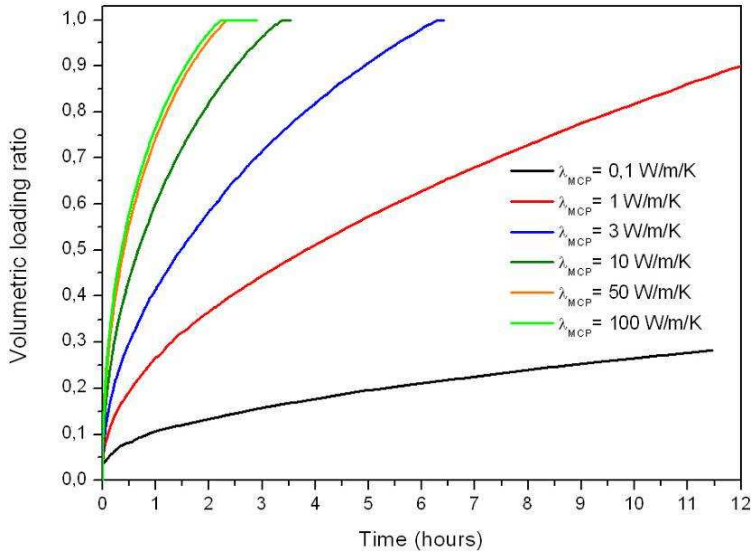


Figure 4.3 : Evolution du taux de chargement d'un domaine cylindrique d'hydrure de magnésium pour différentes conductivités thermiques du MCP.

4.2.4. Importance de la variation de volume.

Pratiquement tous les matériaux présentent une augmentation de leur masse volumique lors de la transition de l'état solide vers l'état liquide. Cette variation est particulièrement importante pour les sels fondus (Tableau 4.5). Le dimensionnement des réservoirs doit prendre en compte ce phénomène, en prévoyant une enceinte de volume supérieur à celui occupé par le matériau en phase solide. Lors de la solidification, le retrait qui résulte de la différence de masse volumique entraine généralement la formation d'un creux dans la partie supérieure du matériau solidifié. Ce retrait porte le nom de retassure. Pour un réservoir de géométrie cylindrique, la désorption de l'hydrogène entraine la propagation d'un front de solidification du MCP depuis le centre vers l'extérieur du réservoir. Dans ce cas particulier, la retassure devrait donc être située à la périphérie, et ne pas entraver les échanges thermiques entre l'hydrure de magnésium et le MCP en venant intercaler un espace limitant la conduction de la chaleur.

Matériau à changement de phase	Variation volumique (%)	T_{fusion} (°C)
KNO_3	3,3	337
$NaNO_3$	10,7	306
LiF	45	850

Tableau 4.5 : Exemples de variations volumiques de MCP lors de leur fusion

4.2.5. Autres contraintes

Nos réservoirs d'hydrures métalliques sont réalisés en acier type 316L. Afin de garantir la longévité et la sécurité du système, il est impératif qu'aucune réaction n'ait lieu entre le MCP et l'acier employé dans les conditions normales de fonctionnement (entre 20°C et 400°C).

La toxicité du MCP doit être prise en considération, en particulier s'il n'est pas prévu de charger les réservoirs sous atmosphère contrôlée. Cet aspect est aussi important dans l'optique du recyclage des matériaux en fin de vie du réservoir.

L'objectif de l'étude étant le stockage stationnaire à grande échelle, il faut également prendre en considération le prix du matériau.

Les réservoirs d'hydrure de magnésium étant prévus pour fonctionner plusieurs milliers de cycles, le MCP choisi devra conserver ses caractéristiques au cours du temps. Aucun phénomène de démixion et/ou de ségrégation ne doit apparaître dans le composé.

4.2.6. Conclusion

Les MCP de type métallique, bien que n'étant pas les composés les plus performants en termes d'enthalpie massique, présentent des densités volumiques comparables à celles des sels fondus, tout en offrant des conductivités thermiques très supérieures (> 15 W/m/K). Après prise en compte de ces paramètres, une sélection de MCP de type sel fondu et de type métallique a été effectuée en s'appuyant sur la bibliographie disponible, puis sur les résultats obtenus avec les échantillons élaborés et caractérisés au laboratoire.

4.3. Elaboration et caractérisation de MCP

4.3.1. Mesure des caractéristiques thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Utilisée pour la détermination de la capacité calorifique des matériaux, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) consiste à comparer la quantité de chaleur nécessaire à augmenter la température d'un échantillon à celle d'une référence inerte, au cours d'une rampe de montée en température. Cette technique permet de déterminer les températures de transitions structurales et/ou les changements d'état ainsi que les enthalpies correspondantes. L'appareil utilisé dans notre laboratoire est un Netzsch DSC 404 S. Les échantillons (50 à 70 mg), sont placés dans des creusets en alumine. Pour limiter l'oxydation, toutes les mesures sont réalisées sous balayage d'argon (100 ml/min). Nous avons systématiquement appliqué 2 cycles successifs à tous les échantillons. Sauf mention contraire, tous les cycles de fusion – solidification sont réalisés avec la même vitesse de chauffe et de refroidissement (rampe de 5 K/min).

4.3.2. Sels fondus

Plusieurs compositions ont été testées parmi les systèmes suivants : NaOH, LiCl-KCl, NaCl-LiCl-KCl. Le ternaire à base de chlorures NaCl-LiCl-KCl présente 2 eutectiques [AKO 56]. Parmi ces 2 eutectiques, la composition $NaCl_{7.5}$-$LiCl_{54}$-$KCl_{38.5}$ est celle qui possède les meilleures caractéristiques thermiques vis-à-vis du cahier des charges énoncé. La Figure 4.4 présente le thermogramme de ce composé. Une enthalpie de 176 J/g a été mesurée lors de la fusion. Les températures de fusion et de solidification sont respectivement de 348°C et 349°C.

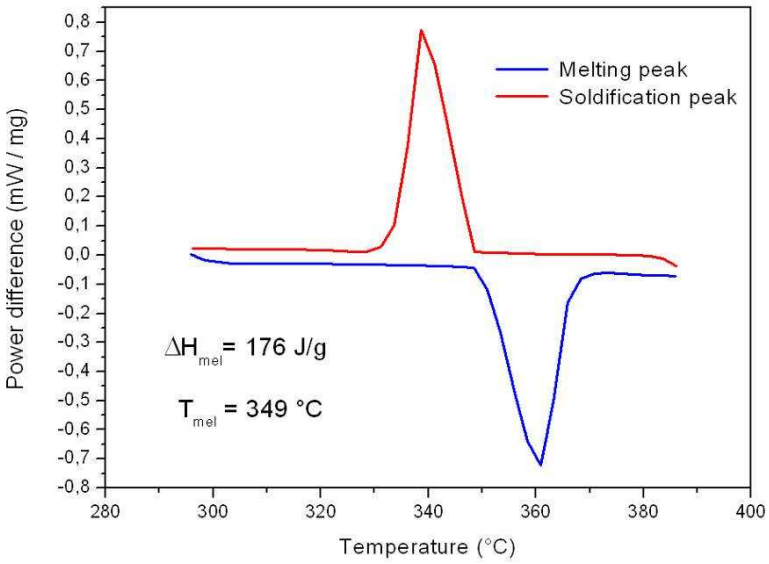


Figure 4.4 : DSC enregistrée sur la composition eutectique $NaCl_{7.5}$-$LiCl_{54}$-$KCl_{38.5}$

L'enthalpie est relativement élevée et la température de fusion est très proche de la température définie comme optimale de 342°C (chapitre 4.2.1). Cependant, la faible conductivité thermique de ce sel fondu (inférieure à 1 W/m/K) conduirait à un temps de chargement de l'ordre de 15 heures (Figure 4.3). Plusieurs solutions existent pour augmenter la conductivité thermique des sels fondus :

- Le Graphite Naturel Expansé peut être employé de la même façon qu'il est utilisé pour les composites à base d'hydrure de magnésium. Que ce soit par compression uniaxiale à froid d'un mélange de particules de graphite naturel expansé et du sel, ou d'une infiltration à chaud d'une matrice de graphite préalablement mise en forme par compression uniaxiale de GNE, le matériau composite obtenu présente des caractéristiques thermiques améliorées et anisotropes (conductivité thermique radiale multipliée par 10 pour une teneur massique de GNE de 20 % par rapport à la conductivité thermique radiale sans GNE, [PIN 07]).
- Des mousses métalliques en aluminium ou en cuivre sont régulièrement mises en œuvre dans les échangeurs de chaleur. Cela permet aussi d'augmenter la conductivité effective du MCP, mais entraine une réduction importante de la densité massique et volumique.

Outre la réduction d'enthalpie massique effective qu'engendrent ces 2 techniques, les chlorures étudiés se sont révélés particulièrement délicats à manipuler, du fait de leur caractère fortement hygroscopique. Les études ultérieures ont donc été focalisées sur l'étude

d'alliages métalliques présentant par ailleurs des conductivités thermiques nettement supérieures à celles des sels fondus.

4.3.3. Alliage métallique $Mg_x Zn_{(1-x)}$

4.3.3.1. Introduction

Parmi les différents binaires métalliques, le système Mg-Zn est celui qui présente les températures de fusion les plus proches de la température recherchée. Plusieurs diagrammes de phase successifs de ce système ont été proposés à travers la littérature. Le plus récent, proposé en 1994 par Okamoto et al (Figure 4.5) fait apparaître 2 eutectiques: l'un riche en magnésium (70% atomique de Mg, à 341°C), l'autre riche en zinc (92% atomique de zinc, à 364°C). La composition eutectique riche en zinc n'a pas fait l'objet d'études approfondies. Sa température de changement de phase a été jugée trop élevée et son enthalpie de fusion trop faible (105 J/g). En cas d'utilisation dans le réservoir, la masse de celui-ci serait beaucoup plus importante et le temps de chargement s'en trouverait fortement allongé, puisque la différence de température entre l'hydrure de magnésium et le MCP serait faible.

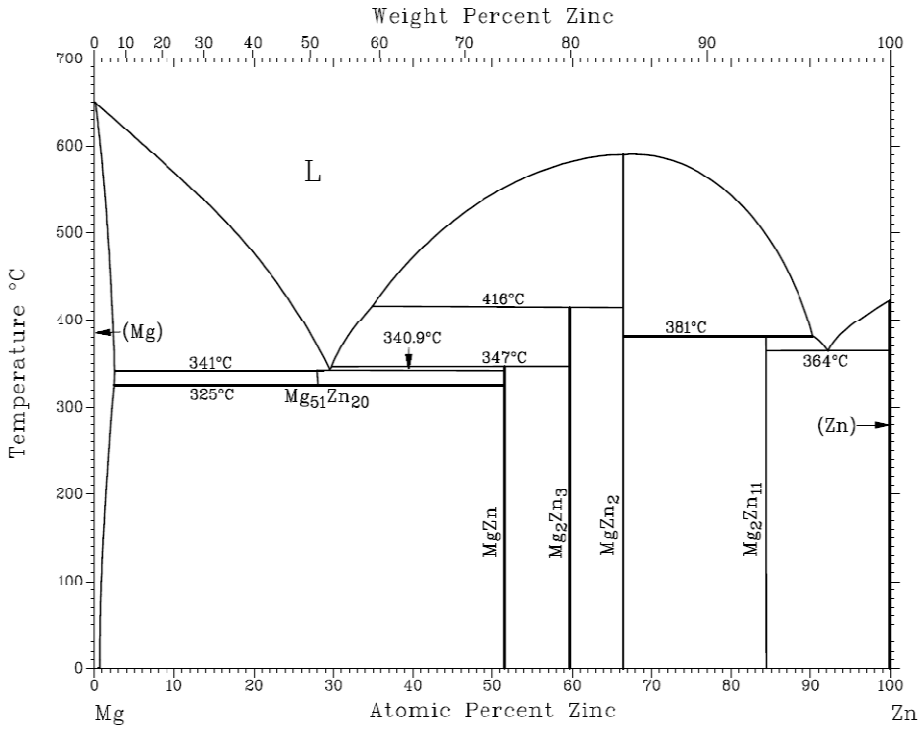


Figure 4.5 : Diagramme de phase Mg-Zn [OKA 94]

Les phases coexistant dans la zone de l'eutectique riche en magnésium sont répertoriées dans le Tableau 4.6.

Phase	Structure	Paramètres de maille			Groupe d'espace	référence
		a	b	c		
$Mg_{0,97}Zn_{0,03}$	Hexagonale	3,189		5,179	P63/mmc	[LOE 49]
$Mg_{51}Zn_{20}$	Orthorhombique	14,083	14,486	14,025	Immm	[HIG 81]
MgZn	Rhomboédrique	25,578		18,147	R	

Tableau 4.6 : Description des phases principales de $Mg_xZn_{(1-x)}$

De nombreux travaux ont porté sur des alliages de composition proche de Mg_7Zn_3, obtenus à l'état de verre métallique par refroidissement très rapide depuis l'état liquide ([CAL 77], [AND 87], [AND 88]). Néanmoins, ces travaux se focalisent essentiellement sur les mécanismes de recristallisation et ne sont donc pas directement exploitables. Par ailleurs, on notera une étude consacrée aux propriétés d'absorption de l'hydrogène par la phase $Mg_{51}Zn_{20}$ ([BRU 83]). Différentes courbes PCT ont été effectuées sur cette phase, et à chaque fois, un seul plateau d'équilibre a été relevé (Pression d'équilibre à 330°C : 0,8 MPa). Un taux massique d'hydrogène maximal de 3,62 % a été mesuré, correspondant à la composition nominale suivante : $Mg_{51}Zn_{20}H_{90}$. Les travaux de E.Akiba ([AKI 91]) confirment les capacités d'absorption de Mg_7Zn_3 et mettent en garde contre une possible réaction de ce composé avec le nickel contenu dans l'acier constituant l'enceinte des réacteurs.

La détermination de l'enthalpie de fusion de l'eutectique riche en magnésium a été étudiée par D. Farkas et par C. Birchenall et al ([FAR 85], [BIR 80]) dans des publications traitant des MCP métalliques. Les valeurs d'enthalpie, mesurées et calculées (en prenant en compte les enthalpies de mélange) sont présentées dans le Tableau 4.7. On notera que des écarts importants sont observés, tant entre les valeurs expérimentales mesurées par les 2 auteurs, qu'entre les valeurs calculées. Concernant les valeurs expérimentales, la différence d'enthalpie mesurée peut s'expliquer par la pureté des matériaux utilisés, par la méthode d'élaboration et par la précision de la mesure par DSC.

Publication	Enthalpie mesurée par DSC (J/g)	Enthalpie calculée (J/g)
[FAR 85]	180	230
[BIR 80]	138	247

Tableau 4.7 : Comparaison des valeurs d'enthalpie de fusion de Mg_7Zn_3

4.3.3.2. Calcul d'enthalpie par la société Thermodata

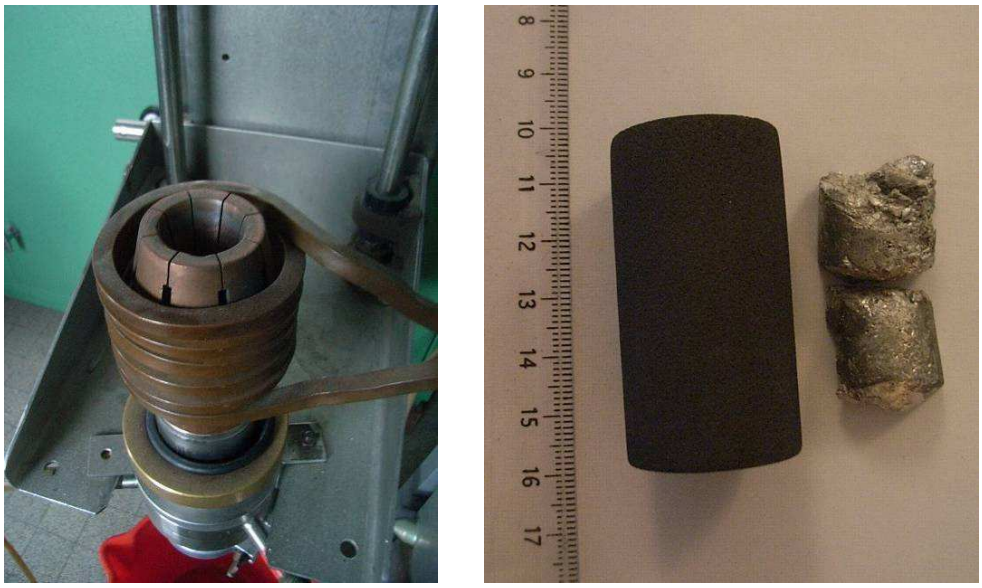
A notre demande, les propriétés thermiques des alliages Mg-Zn ont été calculées pour différentes compositions par la société Thermodata, en particulier au voisinage de la composition Mg_7Zn_3. La méthode employée est la méthode Calphad (CALculation of PHAse Diagrams). Il s'agit d'une modélisation semi-empirique des diagrammes d'équilibre. Le principe repose sur la minimisation des enthalpies libres par ajustement de paramètres permettant de décrire des données expérimentales. Cette méthode permet de prédire les équilibres de phases dans les systèmes complexes (binaires ou ternaires) et en particulier les enthalpies de transformation et de changement de phase. Les résultats obtenus (Figure 4.7), prédisent un maximum de l'enthalpie (171 J/g) pour la composition $Mg_{69}Zn_{31}$. Lorsqu'on s'écarte de cette composition, une décroissance rapide de l'enthalpie est observée (130 J/g pour 24% at Zn et 140 J /g pour 32% at Zn).

4.3.3.3. Élaboration des échantillons par fusion haute fréquence

La préparation d'alliages par fusion haute fréquence est un procédé très classique en métallurgie. Son principe repose sur le chauffage par effet joule engendré à la surface d'un matériau conducteur par un champ électromagnétique à haute fréquence. Les spires d'un solénoide inducteur, parcourues par un courant alternatif à haute fréquence, créent une induction magnétique variable donnant naissance à des courants de Foucault à la surface des secteurs d'un creuset froid et dans le matériau placé au centre du creuset. Néanmoins, dans notre cas, l'utilisation de ce procédé pose 2 problèmes.

D'une part, la réaction du magnésium avec le cuivre (formation de Mg_2Cu) interdit le contact direct entre le magnésium et le creuset froid. C'est pourquoi toutes les fusions d'alliages métalliques présentées dans cette partie ont été réalisées dans un creuset graphite lui-même placé au centre du creuset froid. Dans cette configuration, le couplage se fait sur le creuset en graphite qui transmet sa chaleur au MCP par conduction. Le creuset froid, le creuset en graphite et l'échantillon sont présentés Figure 4.6.

D'autre part, les tensions de vapeur de zinc et de magnésium sont très élevées au voisinage de leur température de fusion respectives (192 Pa à 419°C pour le zinc, 351 Pa à 650°C pour le magnésium) de sorte qu'une partie de ces éléments tend à se vaporiser durant la fusion. Afin d'éviter la vaporisation du magnésium qui présente la plus haute tension de vapeur, toutes les fusions ont été réalisées en se plaçant au dessus de la température de fusion du zinc, mais sans jamais atteindre la température de fusion du magnésium. Ainsi, seul le zinc est fondu, et celui-ci amalgame progressivement le magnésium solide. En plaçant le zinc au fond du creuset puis en le recouvrant de magnésium, la vaporisation du zinc est d'abord limitée et ne se produit réellement qu'en fin de fusion. Après élaboration des échantillons, les analyses faites sur les vapeurs déposées confirment que seul du zinc se vaporise.



(a) *(b)*

Figure 4.6 : Photographies du creuset froid (a), du creuset en graphite avec un fragment de lingot extrait (b)

Les métaux utilisés pour les fusions d'alliages métalliques ont les puretés suivantes : 99,5% pour le calcium, 99,99% pour le zinc et 99,9999% pour l'aluminium (produits Alfa Aesar). Le magnésium (provenant de MCPhy Energy) a une pureté de 99 %. Le calcium s'oxydant très rapidement à l'air, les morceaux utilisés pour la fusion sont frottés au papier de verre avant fusion. Le magnésium et le zinc sont systématiquement nettoyés à l'acide chlorhydrique puis rincés à l'éthanol avant pesée. Afin d'obtenir un matériau homogène, chaque échantillon de MCP est fondu trois fois. Les lingots obtenus pèsent environ 10 g.

4.3.3.4. Résultats expérimentaux

L'enthalpie de fusion de ce système variant fortement avec la composition, plusieurs compositions ont été testées expérimentalement autour de l'eutectique, afin de déterminer la valeur optimale. Les enthalpies mesurées sur ces échantillons sont présentées Figure 4.7. Malgré l'étude d'une large gamme de compositions, il n'a pas été possible de retrouver en DSC la valeur de 171 J/g prédite par Thermodata. L'enthalpie maximale obtenue est de 125 J/g et correspond à 28 % at Zn. Les autres valeurs d'enthalpie mesurées sont systématiquement inférieures aux valeurs prédites avec une différence d'environ 30 J/g. Cet écart aurait pu s'expliquer par la présence d'impuretés dans les métaux utilisés. Cependant, plusieurs fusions ont été effectuées avec du magnésium de plus haute pureté (99,98 %, Alfa Aesar) et aucune augmentation d'enthalpie n'a été constatée. La pureté des métaux est donc difficile à mettre en cause. Par contre, l'oxydation surfacique des échantillons est vraisemblablement responsable de cette diminution d'enthalpie. Cette oxydation est d'autant plus importante que la masse des échantillons mesurés en DSC est faible (50 mg). Dans la mesure où les échantillons, après avoir subi 2 cycles de fusion/solidification, conservent leur forme initiale, la présence de ce phénomène d'oxydation est avérée. Il est en revanche plus difficile d'évaluer la quantité d'oxyde formé pour pouvoir déterminer la masse de MCP qui a effectivement changé de phase. Dans le cas d'un réservoir, l'impact du phénomène d'oxydation devrait néanmoins être minimisé puisque la masse de MCP est beaucoup plus importante et que l'atmosphère de l'enceinte est contrôlée.

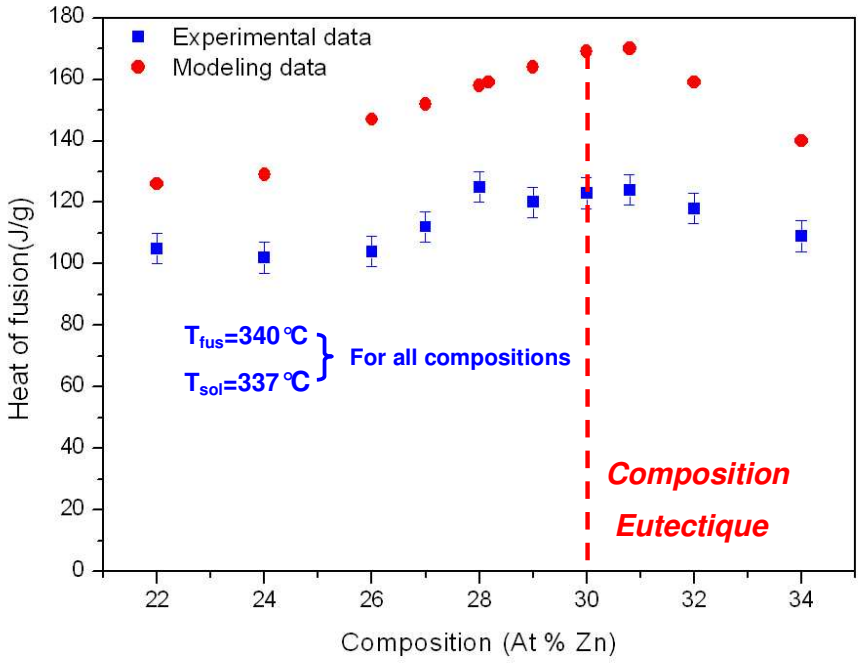


Figure 4.7 : Comparaison des enthalpies de fusion calculées à l'aide de la méthode CALPHAD, et mesurées expérimentalement par DSC, en fonction de la composition $Mg_{(1-x)}Zn_x$

L'aspect visuel et les caractéristiques mécaniques de l'alliage varient fortement au voisinage de l'eutectique. Une surface de fracture mate et un alliage résistant sont obtenus pour des compositions hypo-eutectiques (pauvres en zinc), alors que l'alliage hyper-eutectique (riche en zinc) présente des surfaces de fracture brillantes et très cassantes.

Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'un appareil Siemens D-5000 (Source au cobalt). Ces diagrammes ne révèlent pas de différence marquée entre les 2 séries de composition (Figure 4.8 et Figure 4.9). Pour l'échantillon hypo-eutectique, des pics élargis caractéristiques d'un matériau mal cristallisé apparaissent. La phase orthorhombique $Mg_{51}Zn_{20}$ constitue la phase majoritaire. La phase hexagonale $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ est plus difficile à identifier avec certitude, mais sa présence sera confirmée par observation en microscopie.

La Figure 4.9, montrant le diagramme de diffraction d'un échantillon hyper-eutectique, présente des pics plus fins et plus intenses, caractéristiques d'un matériau mieux cristallisé. De même que pour l'échantillon hypo-eutectique, la phase orthorhombique $Mg_{51}Zn_{20}$ et la phase hexagonale $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ sont identifiées. Plusieurs pics, d'intensité modérée n'ont pu être identifiés.

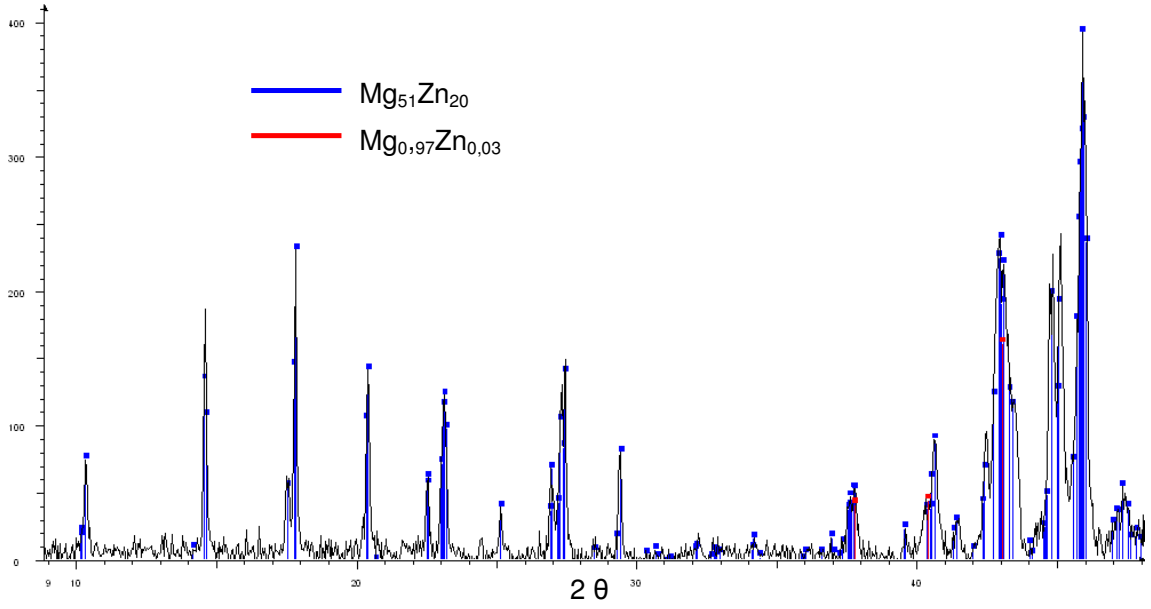


Figure 4.8 : Diagramme de diffraction des rayons X pour un alliage hypo-eutectique

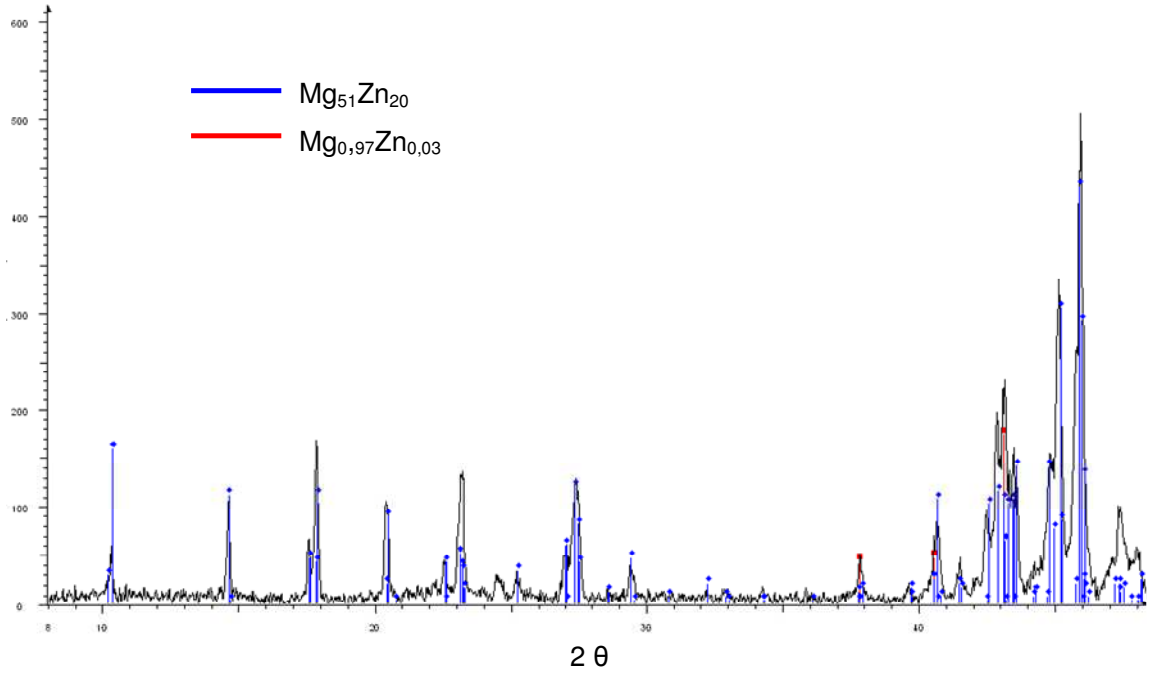
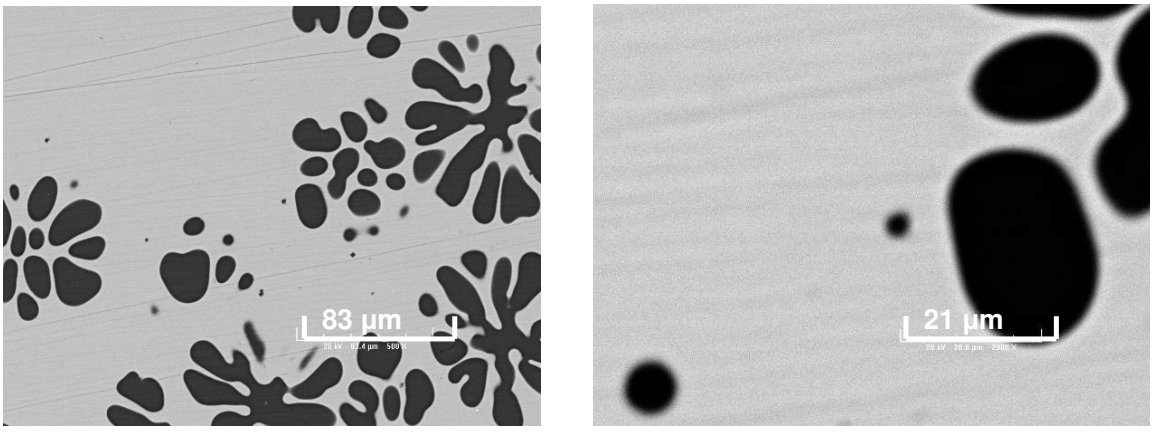


Figure 4.9 : Diagramme de diffraction des rayons X pour un alliage hyper-eutectique

Les microstructures de ces alliages ont été étudiées en microscopie électronique à balayage (JEOL-5600-LV et FESEM Zeiss Ultra +) et par analyse EDX, sur des surfaces polies. Les résultats reportés dans les tableaux d'analyse quantitative correspondent systématiquement à des moyennes réalisées sur 3 points différents. Des différences importantes sont observées selon qu'il s'agit de compositions hypo ou hyper eutectiques (Figure 4.10, Figure 4.11 et Figure 4.12). La microstructure caractéristique des échantillons hypo-eutectiques montre la présence d'une phase très majoritaire (gris clair) et de dendrites constituant des taches sombres de quelques dizaines de micromètres, présentes en faible proportion. L'analyse EDX (Tableau 4.8) montre que la composition des taches sombres est $Mg_{97,6}Zn_{2,4}$, et confirme donc la présence de la phase hexagonale observée par diffraction des RX. Par contre la matrice présente une composition légèrement plus riche en Mg que la phase $Mg_{51}Zn_{20}$ (correspondant à la composition $Mg_{71,8}Zn_{28,1}$). Une image réalisée à plus fort grossissement permet d'observer une microstructure très finement divisée (Figure 4.11), et caractéristique d'un eutectique. Cette microstructure est trop fine pour permettre d'analyser indépendamment les 2 phases, mais à la lecture du diagramme de diffraction des rayons X, il s'agit vraisemblablement des phases $Mg_{51}Zn_{20}$ et $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$, en accord avec le diagramme de phase présenté Figure 4.5.



(a) *(b)*

Figure 4.10 : Microstructure caractéristique des alliages hypo-eutectiques : BSE réalisés ×500 (a), ×2000 (b)

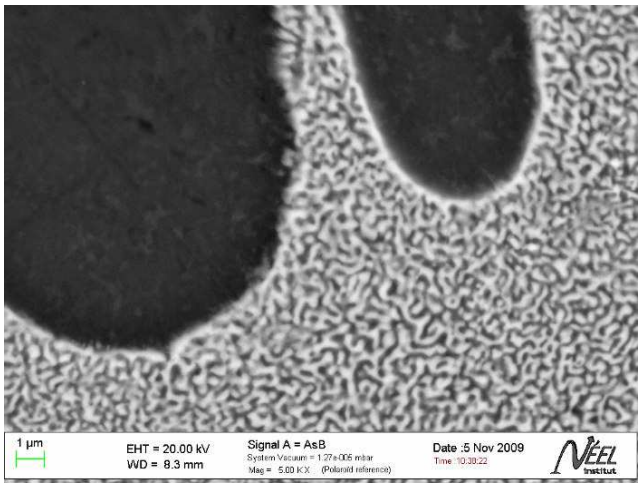
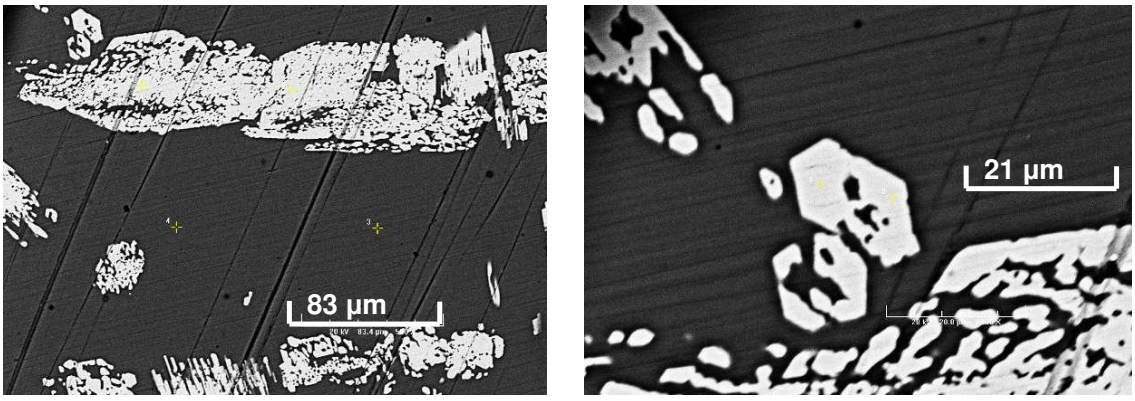


Figure 4.11 : Microstructure caractéristique des alliages hypo-eutectiques : BSE réalisés ×5000

Les images correspondant aux alliages hyper-eutectiques sont présentées sur la Figure 4.12. Contrairement à ce que pourraient laisser paraître ces images, la matrice (très majoritaire) présente exactement la même composition que pour les alliages hypo-eutectiques, mais la luminosité a été fortement réduite sur ces images de manière à faire ressortir les précipités facettés correspondant à une phase plus riche en zinc. Bien que cette phase, présente en faible proportion, n'ait pu être identifiée par diffraction des rayons X, l'analyse EDX indique une composition proche de MgZn, en accord avec les prédictions qu'on pouvait émettre au vu du diagramme de phase. La phase hexagonale $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ observée par diffraction des rayons X n'est pas décelée par EDX, celle-ci étant présente uniquement dans la matrice eutectique.



(a) *(b)*

Figure 4.12 : Microstructure caractéristique des alliages hyper-eutectiques : BSE réalisés ×500 (a), ×2000 (b)

Composition nominale	Zone analysée	Composition atomique	
		Mg (at. %)	Zn (at. %)
Mg_{74} Zn_{26} (hypo-eutectique)	Matrice (claire)	73,9	26,1
	Particules (sombres)	97,6	2,4
Mg_{68} Zn_{32} (hyper-eutectique)	Matrice (sombre)	73,5	26,5
	Précipités (clairs)	47,55	52,45

Tableau 4.8 : Composition atomique des alliages $Mg_xZn_{(1-x)}$ déterminée par microanalyse X

4.3.4. Ajout d'additifs

Afin d'augmenter l'enthalpie de fusion de l'alliage métallique à base de magnésium et de zinc, l'introduction d'additifs a été étudiée. Nous avons cherché à ajouter des éléments susceptibles de s'allier facilement avec le magnésium tout en conservant une température de transition proche de la température de fusion optimale (342°C). La création de nouvelles phases dans le matériau pourrait aboutir à une augmentation de l'enthalpie de fusion. Plusieurs éléments ont été testés, parmi lesquels l'aluminium, le silicium et le calcium. Seuls les résultats concernant l'ajout de ces 3 additifs sont présentés. Les additifs ont été introduits soit en substitution du magnésium, soit en substitution du zinc. Cependant, seuls les résultats obtenus en substitution au magnésium sont présentés ci-dessous, les enthalpies obtenues par substitution au zinc étant systématiquement inférieurs.

4.3.5. Alliage $Mg_{(72-x)}$ Zn_{28} Al_x

L'aluminium présente une bonne affinité avec le magnésium, le composé $Al_{62,5}$-$Mg_{37,5}$ fond à 451°C avec une enthalpie de fusion de 310 J/g [BIR 80]. Ainsi, Pour les substitutions avec l'aluminium seul, les alliages ont été préparés directement par cofusion des 3 éléments.

La Figure 4.13 présente en noir les enthalpies mesurées par DSC sur les composés $Mg_{(72-x)}Zn_{28}Al_x$.

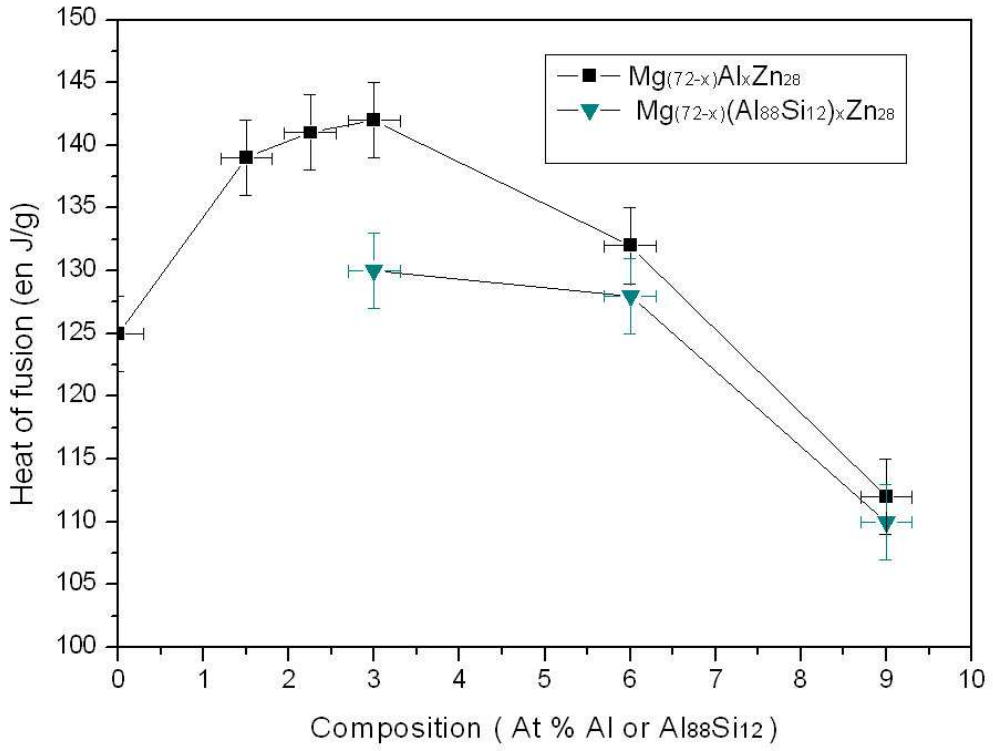


Figure 4.13 : Enthalpies de fusion mesurées par DSC sur les alliages de composition $Mg_{(72-x)}Zn_{28}Al_x$ et $Mg_{(72-x)}Zn_{28}(Al_{88}Si_{12})_x$.

Le maximum d'enthalpie est obtenu pour la composition correspondant à 3% atomique d'aluminium. A cette composition, l'enthalpie mesurée est de 142 J/g, ce qui constitue un gain de 14% par rapport à la même composition sans additifs. De plus, cette substitution n'a que peu d'impact sur les températures de fusion et de solidification (respectivement de 337°C et 334°C) qui restent dans la gamme de température recherchée (342°C), (Figure 4.14).

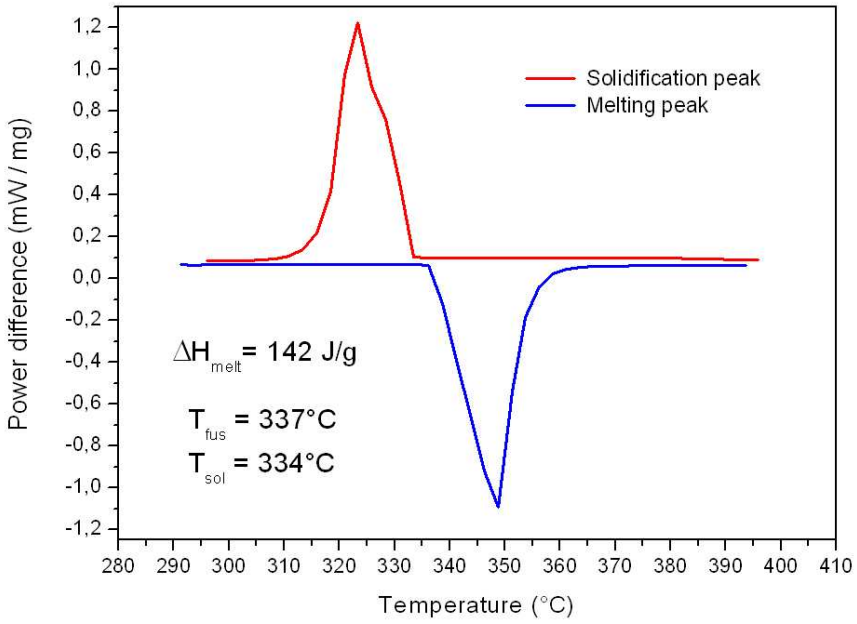


Figure 4.14 : DSC enregistrée sur l'alliage de composition Mg_{69} Zn_{28} Al_3

Le diagramme de diffraction RX réalisé pour cet alliage est présenté Figure 4.15. La phase $Mg_{51}Zn_{20}$ qui était majoritaire en l'absence de l'aluminium n'est plus détectée. Le diagramme a été indexé avec la phase de structure rhomboédrique $Mg_{21}Zn_{25}$ et la phase hexagonale $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$. Toutefois, certains pics de faible intensité n'ont pu être indexés.

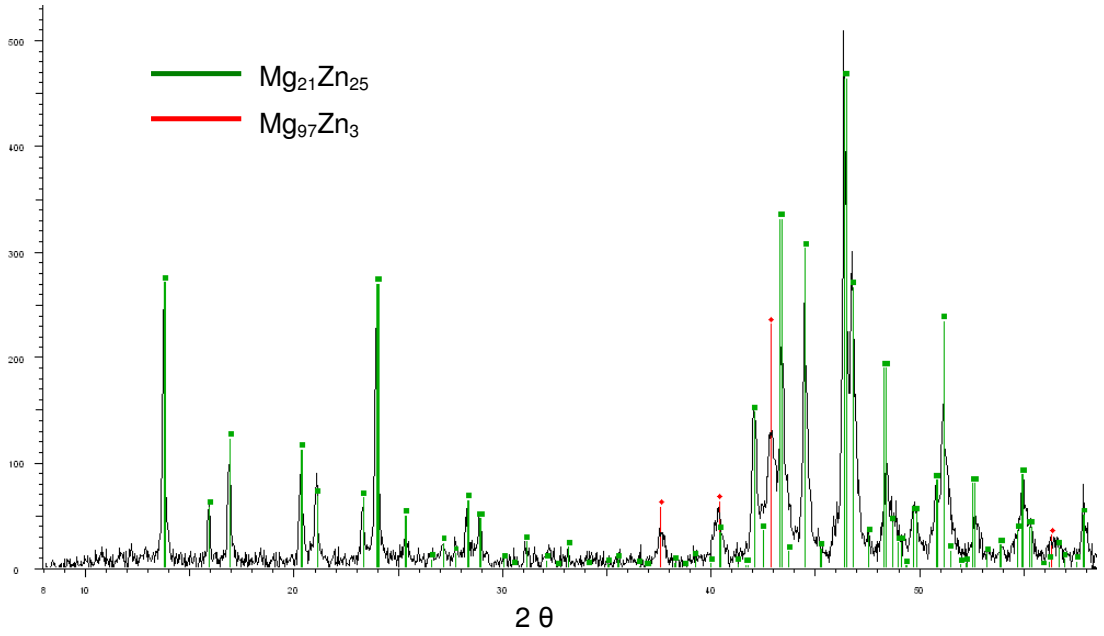
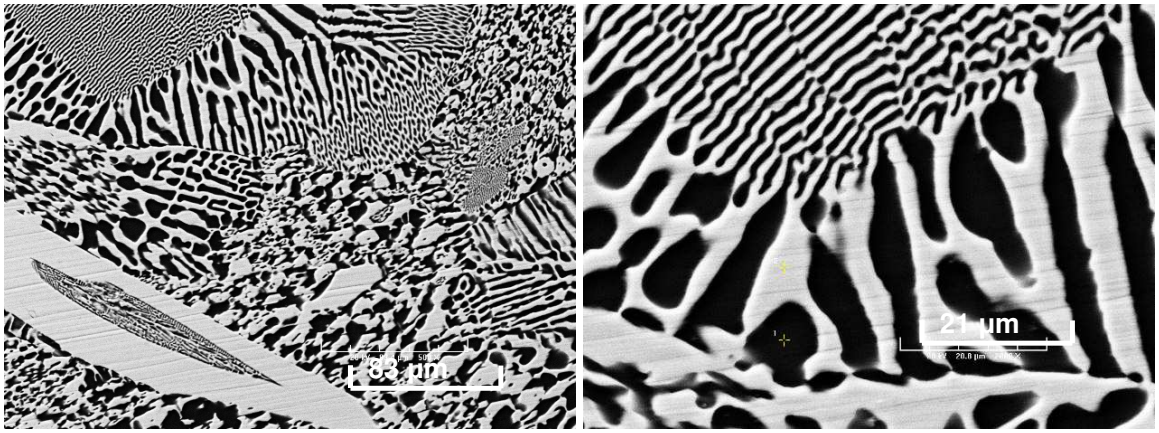


Figure 4.15 : Diagramme de diffraction des rayons X sur l'alliage de composition $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$

L'observation au MEB de l'alliage $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ montre une microstructure tout à fait différente de celles observées sur les alliages hypo ou hyper-eutectiques. L'alliage présente plusieurs échelles de microstructure. Les 2 phases constituant le composé ont été analysées par EDX (Tableau 4.9). La phase sombre correspond à du magnésium contenant du zinc en solution solide (phase hexagonale identifiée par diffraction RX). La phase claire est proche de la composition MgZn, et contient 4,6% d'aluminium (phase rhomboédrique, identifiée par diffraction RX. Ces résultats viennent corroborer les travaux d'Y.P.REN ([REN 09]) qui montrent l'existence des mêmes phases par diffraction RX et par analyse MEB pour une composition proche ($Mg_{70}Zn_{25}Al_5$)



(a) *(b)*

Figure 4.16 : Image MEB de Mg_{69} Zn_{28} Al_3 ×500 (a), ×2000 (b)

Composition nominale	Zone analysée	Composition atomique		
		Mg (at. %)	Zn (at. %)	Al (at %)
Mg_{69} $Zn_{28}Al_3$	Phase 1 (noir)	93,58	5,70	0,72
	Phase 2 (blanc)	46.79	48.59	4.62

Tableau 4.9 : Composition atomique de l'alliage $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ déterminée par micro-analyse

La phase orthorhombique $Mg_{51}Zn_{20}$, présente en grande quantité dans l'alliage de composition $Mg_{72}Zn_{28}$, est totalement absente des échantillons de $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ analysés. Tous les alliages ayant été élaborés et caractérisés dans les mêmes conditions, nous pouvons affirmer que l'aluminium permet de stabiliser la phase $Mg_{21}Zn_{25}$ au détriment de la phase $Mg_{51}Zn_{20}$. L'aluminium joue donc ici un rôle fondamental puisqu'il permet de stabiliser une phase dont l'enthalpie de fusion est supérieure à celle de la phase $Mg_{51}Zn_{20}$. L'enthalpie de transformation étant spécifique à chaque phase, l'ajout d'aluminium permet une augmentation d'enthalpie par précipitation de la phase $Mg_{21}Zn_{25}$.

Si le MCP métallique $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ présente une température de fusion proche de la température idéale (342°C), une enthalpie de changement de phase élevée (142 J/g) et une conductivité thermique suffisante pour ne pas que les transferts de chaleur dans le MCP soient

limitant. Il reste cependant à s'assurer que cet alliage soit stable, c'est-à-dire qu'il puisse subir plusieurs dizaines de cycles sans que ses propriétés thermiques ne soient affectées.

4.3.5.1. Comportement au cyclage thermique

Un échantillon de composition $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ a été cyclé 100 fois en DSC (entre 280°C et 420°C, rampe de 10 K/min). Aucune différence significative d'enthalpie ni de température de changement de phase n'a été observée entre le 1er et 100ème cycle (Figure 4.17), signe qu'à priori, il n'y a pas eu de phénomène de démixion. L'emploi de cet alliage pour des applications où il est envisagé d'effectuer un très grand nombre de cycles ne devrait donc pas poser de problèmes.

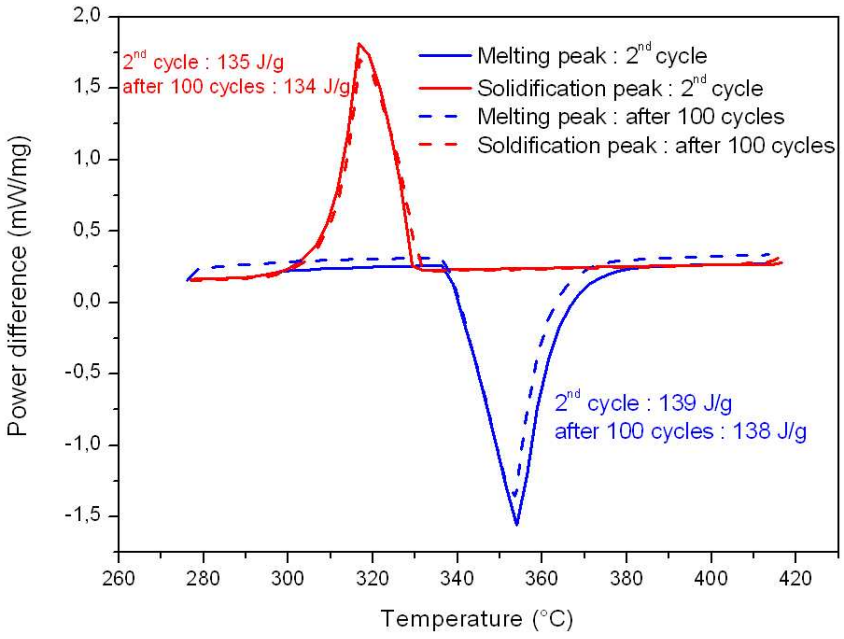


Figure 4.17 : DSC enregistrée sur l'alliage de composition sur $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$: comparaison entre le 2ème et le 100ème cycle

4.3.5.2. Réaction sous atmosphère oxydante

Plusieurs cycles ont été effectués sous balayage d'oxygène pur en DSC. Entre chaque cycle, un palier de trente minutes à 370°C (température supérieure à celle de fusion du matériau) est programmé. On peut suivre l'évolution des caractéristiques thermiques sur la Figure 4.18. La température de fusion/solidification n'évolue pas, mais une dégradation rapide de l'enthalpie de fusion se produit. Dès la 1ère fusion, on observe une diminution de 8%. Au-delà du 15ème cycle, aucune transition n'est plus détectée, l'ensemble du matériau étant transformé en oxyde. Il est donc impératif de prévoir une enceinte parfaitement étanche, et sous atmosphère d'argon.

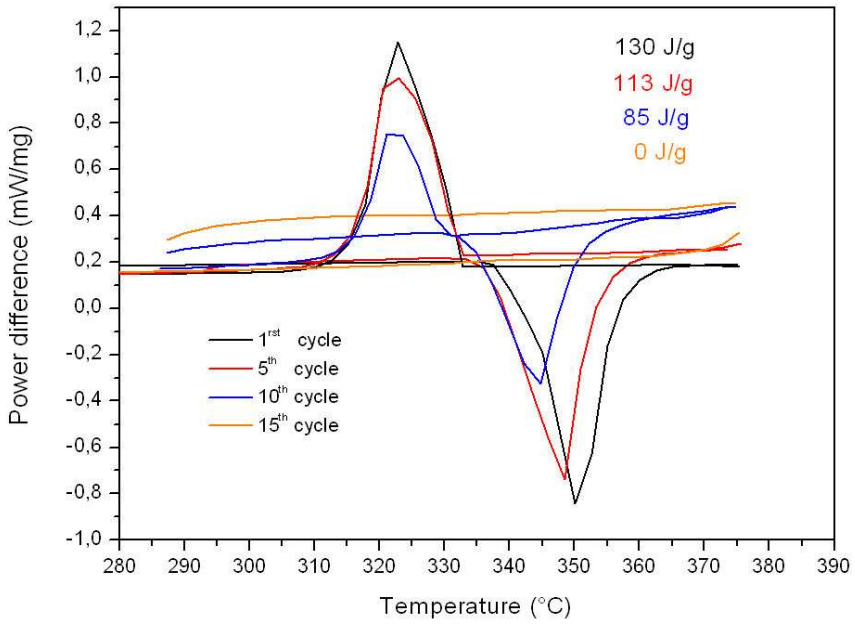


Figure 4.18 : Evolution des propriétés de l'alliage de composition Mg_{69} Zn_{28} Al_3 au cours des cycles réalisés en DSC sous oxygène pur

4.3.6. Alliage $Mg_{(72-x)}Zn_{28}(Al_{88}Si_{12})_x$

Le silicium forme avec l'aluminium un eutectique de composition $Al_{88}Si_{12}$. Cette composition est proche d'un alliage très utilisé en fonderie : l'Alpax®. L'élaboration de l'alliage s'est faite en deux temps. Le binaire $Al_{88}Si_{12}$ a été fondu préalablement, puis le magnésium et le zinc ont été ensuite co-fondus avec $Al_{88}Si_{12}$. Cet additif a été introduit en différentes proportions, et les alliages obtenus conduisent à des valeurs d'enthalpie supérieures à celles du binaire Mg-Zn, mais toujours inférieures à celles obtenues avec de l'aluminium seul (Figure 4.13)

4.3.7. Alliage $Mg_{(72-x)}\ Zn_{28}\ Ca_x$

Les alliages Mg-Zn-Ca ont été étudiés par le passé pour leur capacité à former des verres métalliques. Bien que les propriétés de ce type de matériau soient intéressantes pour notre application (213 J/g à 336°C, [SEN 05]), les vitesses de refroidissement à appliquer pour former ces verres doivent dépasser 1000°C/sec. Les composés du système Mg-Zn-Ca ont été étudiés sous forme d'alliages massifs par Wasiur-Rahman [WAS 09]. Celui-ci met en évidence la présence de plusieurs transformations possibles autour de cette composition :

$$Liquidus + Ca_2Mg_5Zn_{13} \leftrightarrow Mg_2Zn_3 + Ca_2Mg_6Zn_3 \qquad à\ 347°C\ (1)$$

$$Liquidus + Mg_2Zn_3 \leftrightarrow Mg_{12}Zn_{13} + Ca_2Mg_6Zn_3 \qquad à\ 342°C\ (2)$$

$$Liquidus \leftrightarrow Mg + Ca_2Mg_6Zn_3 + Mg_{12}Zn_{13} \qquad à\ 337°C\ (3)$$

Les compositions testées sont $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$, $Mg_{66}Zn_{28}Ca_6$ et $Mg_{63}Zn_{28}Ca_9$. L'enthalpie la plus élevée correspond à la composition contenant 6% atomique de Calcium (Figure 4.19).

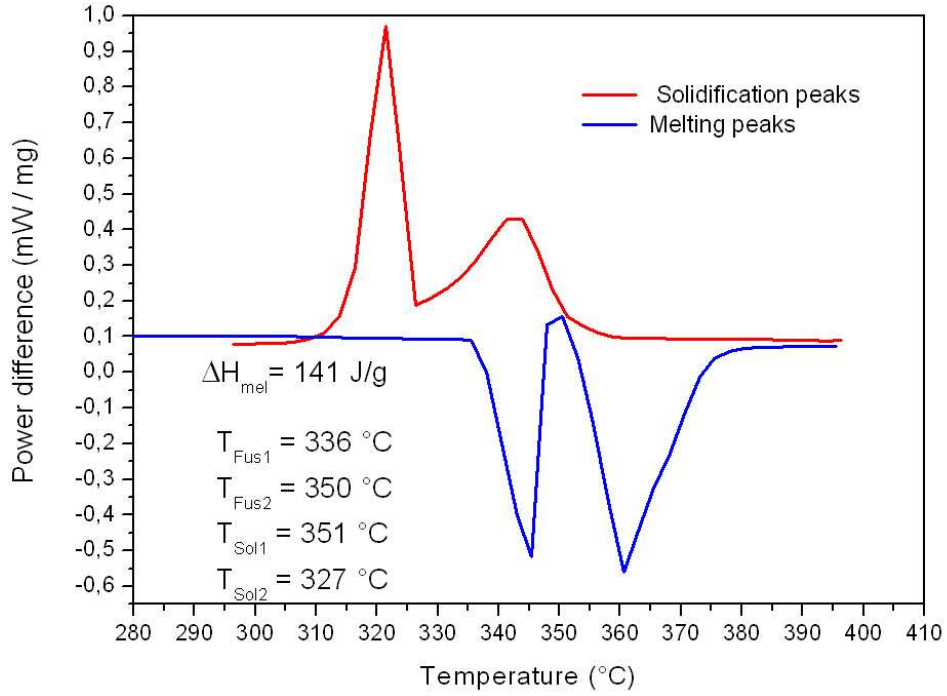
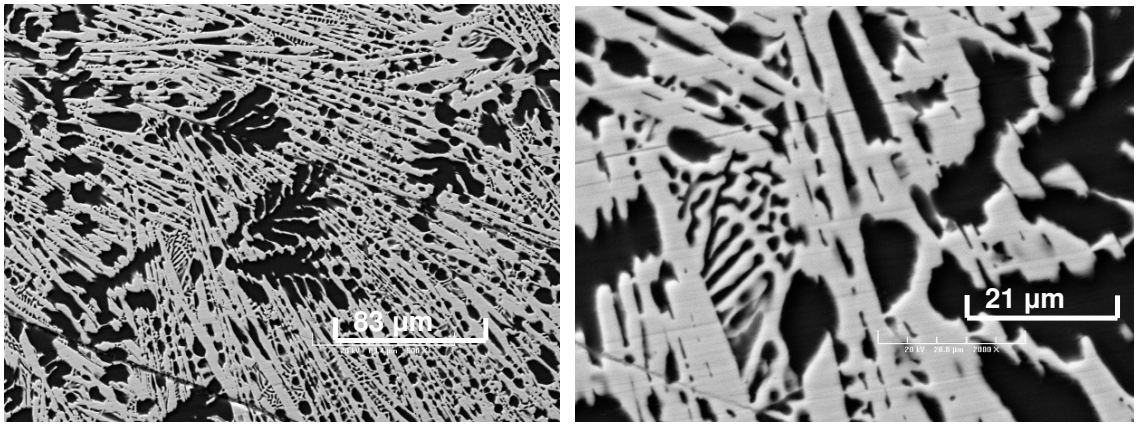


Figure 4.19 : DSC enregistrée sur l'alliage de composition $Mg_{69}Zn_{28}Ca_6$

L'enthalpie totale (141 J/g) est comparable à celle obtenue sur le composé $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$. Cependant, le thermogramme présenté Figure 4.19 fait apparaitre une succession de deux transformations distinctes lors de la descente et de la montée en température. L'intervalle de température sur lequel s'effectue la solidification est important (25°C). Ce type d'alliage n'est donc pas adapté à notre utilisation, car le temps de chargement en serait fortement augmenté.

Les diagrammes de diffraction RX obtenus sont très difficiles à exploiter. En effet, la plupart des pics n'ont pu être indexés avec la base de données existante.

L'observation au MEB (Figure 4.20) de l'alliage $Mg_{66}Zn_{28}Ca_6$ montre une microstructure caractéristique comportant deux phases. La phase sombre apparaissant sous forme de dendrites, correspondant à la phase hexagonale $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ et ne contient pas de calcium. L'autre plus claire, présente une composition atomique plus riche en zinc que la phase $Mg_{51}Zn_{20}$ mais plus pauvre que la phase MgZn. Le calcium est concentré essentiellement dans cette dernière phase (Tableau 4.10).



(a) *(b)*

Figure 4.20 : Images MEB $Mg_{66}Zn_{28}Ca_6$ ×500 (a) ×2000 (b)

Composition nominale	Zone analysée	Composition atomique		
		Mg (at. %)	Zn (at. %)	Ca (at. %)
$Mg_{66}Zn_{28}Ca_6$	Matrice (sombre)	97.76	2.15	0,08
	Dentrites (claires)	57.17	37.78	5.06

Tableau 4.10 : Composition atomique de l'alliage $Mg_{66}Zn_{28}Ca_6$ déterminée par micro-analyse

4.3.8. Alliage $Mg_{(72-2x)}$ Zn_{28} Ca_x Al_x

L'ajout de calcium ou d'aluminium ayant conduit à une augmentation de l'enthalpie de fusion du composé $Mg_{72}Zn_{28,}$ l'addition conjointe de ces 2 éléments dans le système Mg-Zn a été testée, afin de déterminer si une augmentation encore plus significative de l'enthalpie de fusion était possible. Faute de temps, seule l'addition à part égale de calcium et d'aluminium a été testée. La Figure 4.21 présente les résultats d'enthalpie obtenus pour des compositions $Mg_{(72-2x)}Zn_{28}Ca_xAl_x$ présentant des taux croissants en calcium et aluminium.

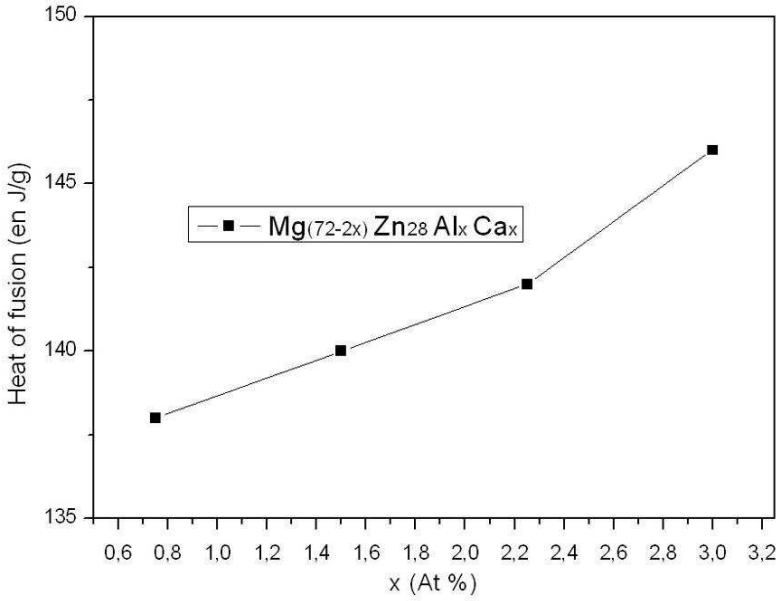


Figure 4.21 : Enthalpies de fusion mesurées par DSC sur les alliages de composition $Mg_{(72-2x)}Zn_{28}Al_xCa_x$

Le thermogramme de l'alliage $Mg_{69}Zn_{28}Al_3Ca_3$ est présenté Figure 4.22. L'enthalpie mesurée est de 146 J/g. Il s'agit de la valeur la plus élevée que nous ayons mesurée sur les alliages métalliques. Les températures de fusion (339°C) et de solidification (334°C) sont aussi très proches de la température optimale recherchée (340°C).

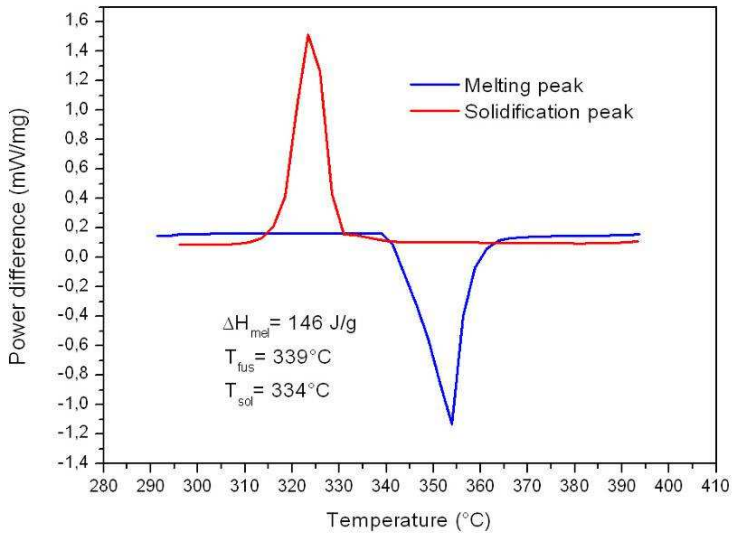


Figure 4.22 : DSC enregistrée sur l'alliage de composition $Mg_{69}Zn_{28}Al_3Ca_3$

Cet alliage pourrait constituer un MCP intéressant pour notre étude. Cependant un essai de fusion réalisé à échelle intermédiaire (1kg) a montré que le lingot obtenu présentait plusieurs strates (Figure 4.23). Après la mesure en DSC d'un échantillon de chacune de ces strates, seule une d'entre elles présentait effectivement une enthalpie élevée (149 J/g).

Ces problèmes de ségrégation nous ont conduits à ne pas retenir cette composition pour la mise en œuvre des réservoirs d'hydrure de magnésium.

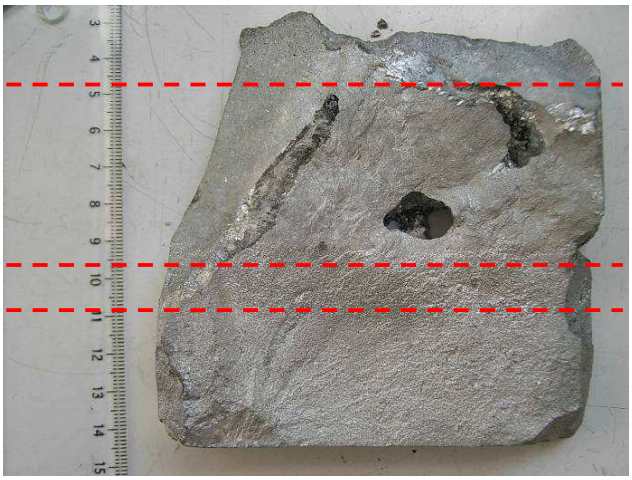


Figure 4.23 : Photographie d'une surface de fracture de $Mg_{68}Zn_{28}Al_3Ca_3$ et délimitation des différentes strates.

4.3.9. Conclusion

Bien que présentant des capacités à absorber la chaleur de réaction légèrement inférieures aux alliages quaternaires $Mg_{(72-2x)}Zn_{28}Ca_xAl_x$, l'alliage ternaire $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ a été choisi comme MCP pour la suite de l'étude. Celui-ci répond parfaitement aux contraintes de stockage thermique, de conductivité thermique, de tenue au cyclage et de facilité d'élaboration.

Il serait en revanche très intéressant de poursuivre les essais en DSC sur les alliages quaternaires Mg-Zn-Ca-Al. En effet, certaines séries de compositions n'ont pas été testées, comme par exemple $Mg_{(72-3x)}Zn_{28}Ca_{2x}Al_x$ ou $Mg_{(72-3x)}Zn_{28}Ca_xAl_{2x}$. Une autre piste de recherche serait d'isoler dans un lingot la zone présentant l'enthalpie la plus élevée, identifier la composition et les phases qui la composent et tenter ensuite de recréer par fusion un alliage homogène caractéristique de la zone à haute enthalpie.

4.4. Essai de fusion et de mesure d'enthalpie à l'échelle intermédiaire.

La conception d'un dispositif instrumenté permettant de fondre environ 1kg de MCP a été entreprise afin :

- de vérifier que le comportement reste identique à cette échelle (pas de surfusion, absence de ségrégation)
- de déterminer avec précision la valeur de l'enthalpie, par bilan d'énergie.
- de s'assurer de l'absence d'interaction entre l'acier inox 316L chromé et le MCP.

4.4.1. Fusion des lingots

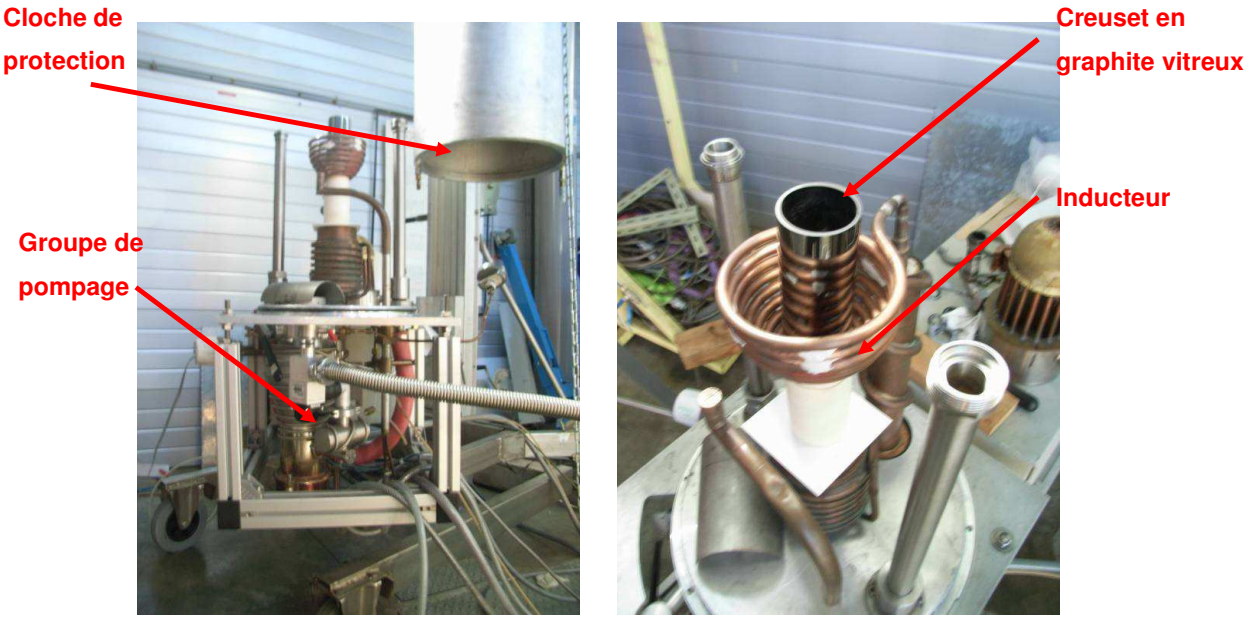


Figure 4.24 : Photographies montrant le four Haute-Fréquence (a) et l'inducteur (b)

L'alliage a été préparé dans un four HF de grande dimension au CRETA (Figure 4.24), dans un creuset en graphite vitrifié. Ce creuset présente un diamètre de 56mm, légèrement inférieur à celui de l'enceinte du dispositif de mesure, de sorte que les lingots préparés (environ 500g par fusion) soient ensuite empilés pour charger l'enceinte. Ces lingots ont dû être préalablement percés pour permettre le passage des thermocouples. En fin de fusion des vapeurs de zinc se sont dégagées. Toutefois, cette perte de masse reste inférieure à 0,5% de

la masse totale du lingot. Les matériaux ayant été préalablement décapés à l'acide chlorhydrique, la surface des lingots est très propre (Figure 4.25).



Figure 4.25 : Photographie d'un lingot de MCP montrant une retassure sur la face supérieure.

Lorsque le lingot refroidit, le front de solidification se propageant de la paroi extérieure vers le centre du lingot, une retassure liée à la contraction du métal apparaît progressivement au centre du lingot (Figure 4.25). La mesure des dimensions de la retassure permet d'estimer la différence de masse volumique entre l'état solide et l'état liquide du MCP. Les 3 mesures effectuées sur les lingots conduisent à une valeur de 5 % (± 1%). Dans le réservoir, une retassure du même ordre de grandeur est à prévoir. Néanmoins, en fonctionnement normal, c'est-à-dire lorsque le MCP se solidifie sous l'effet d'une déshydruration et non d'un refroidissement naturel, le front de solidification est supposé se propager de l'intérieur vers l'extérieur de l'enceinte, et conduire à la formation d'une retassure à la périphérie du MCP. En se basant sur une contraction de 5%, cela engendre, compte tenu des dimensions de notre réservoir, une épaisseur moyenne de retassure de 3mm à la périphérie et sur toute la hauteur du réservoir (Figure 4.26).

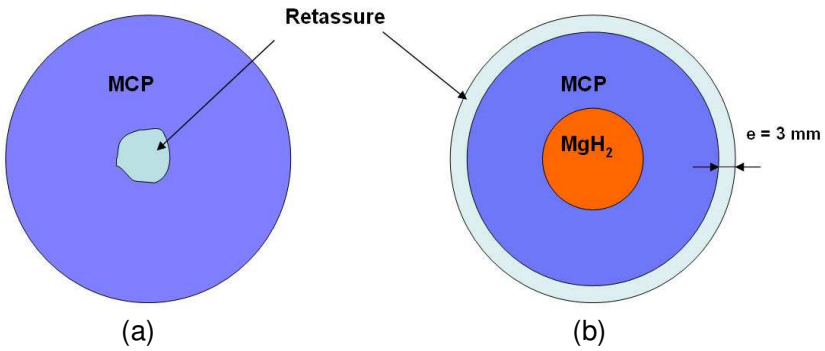


Figure 4.26 : Vue de dessus montrant la position de la retassure lors d'un refroidissement naturel (creuset) (a) et dans le cas d'un refroidissement depuis le centre du réservoir (b)

4.4.2. Présentation du dispositif

Le système se compose d'une enceinte cylindrique en acier 316L chromée et d'une bride supérieure. La bride supporte une cartouche chauffante pouvant délivrer une puissance de 400W et un passage étanche pour 8 thermocouples (Figure 4.27). La mesure de la puissance électrique injectée au cours d'une fusion et l'évaluation des pertes thermiques en régime stationnaire permettent de déterminer l'enthalpie de fusion du MCP. L'enceinte chargée est insérée dans un matériau isolant (laine de roche, épaisseur : 20 cm) de manière à limiter les pertes.

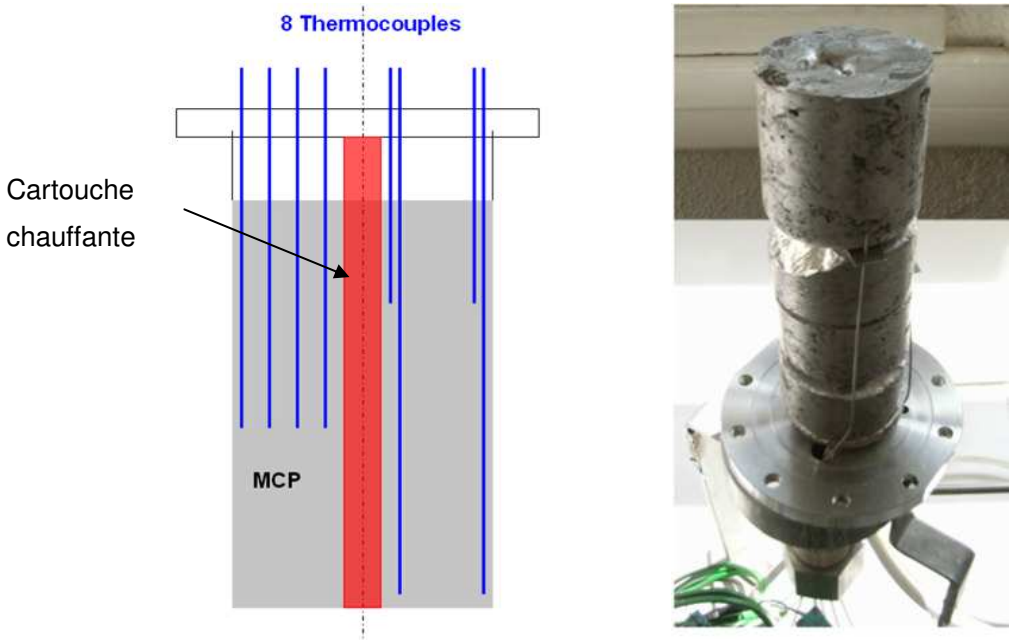


Figure 4.27 : Description du dispositif contenant 1kg de MCP : Schéma de principe indiquant l'emplacement des thermocouples (a) et photographie montrant la mise en place du MCP avant la 1ere fusion (b)

4.4.3. Principe de mesure

La fusion du MCP est réalisée en appliquant au système une puissance constante P_{elec}. Cette fusion se traduit par un palier en température d'une durée $t_{fus.}$ La solidification du MCP est réalisée par un refroidissement naturel depuis l'état liquide, et conduit à un palier de durée $t_{sol.}$ Les pertes thermiques P_{therm} (dues à la convection naturelle à l'extérieur du dispositif) sont évaluées en déterminant la puissance électrique à fournir au dispositif à une température égale à T_f - 2°C pour que celui-ci reste à l'équilibre thermique. Le suivi des températures en 8 points différents ainsi que le contrôle de la puissance thermique fournie permettent de déterminer l'enthalpie de fusion (Figure 4.28).

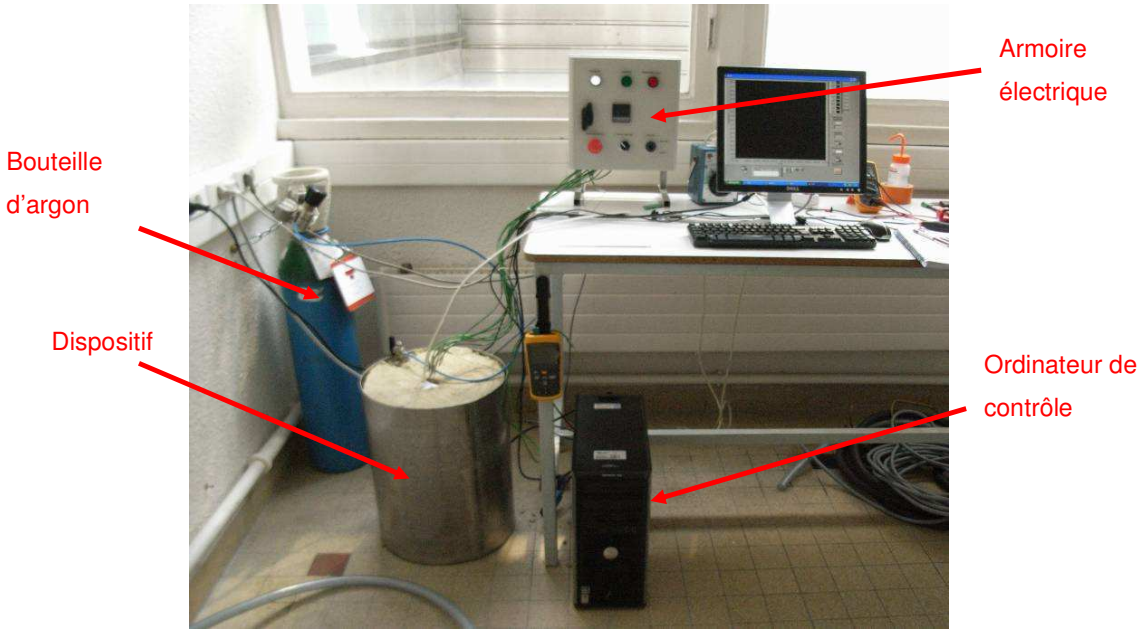


Figure 4.28 : Photographie de l'installation

Les enthalpies de fusion et de solidification d'une masse m_{MCP} de MCP s'expriment alors

$$\Delta H_{MCP\,sol} = \frac{P_{pertes}\, t_{sol}}{m_{MCP}}$$

$$\Delta H_{MCP\,fus} = \frac{(P_{elec} - P_{pertes})\, t_{fus}}{m_{MCP}}$$

4.4.4. Résultats expérimentaux.

La calibration du dispositif a été effectuée avec du plomb. La température de fusion de ce matériau (327°C), proche de celles des MCP testés, permet de vérifier la précision de cette méthode d'évaluation de l'enthalpie de fusion. Les résultats obtenus avec le plomb correspondent à des valeurs 4% supérieures à l'enthalpie réelle (23,16 J/g). Toutes les valeurs d'enthalpie mesurées dans la suite de l'étude ont été "recalibrées" en fonction de ce résultat.

4.4.4.1. Alliage binaire $Mg_{72}Zn_{28}$

Un exemple d'évolution des températures mesurées avec le dispositif au cours d'une fusion puis d'une solidification de l'alliage $Mg_{72}Zn_{28}$ est présenté Figure 4.29. Au total, 18 cycles ont été effectués avec ce composé. Les températures de fusion et de solidification sont

identiques à celles relevées en DSC. Les durées t_{sol} et t_{fus} sont déterminées entre l'instant où le 1er thermocouple atteint T_{fus} et l'instant où le dernier thermocouple quitte T_{fus}.

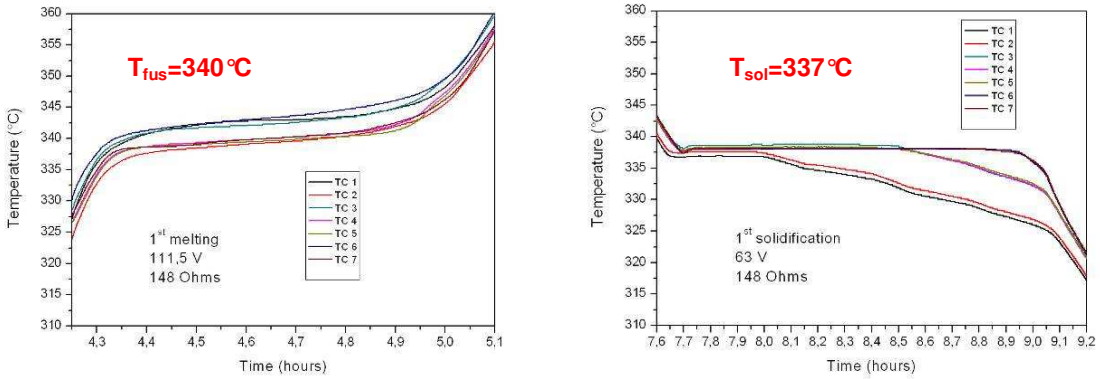


Figure 4.29 : Evolution des températures au cours du temps lors d'une fusion (a) et d'une solidification (b) de l'alliage $Mg_{72}Zn_{28}$

Après mesure de la tension d'alimentation, de la résistance de la cartouche à 340°C et du temps pendant lequel les températures restent constantes, les enthalpies de solidification et de fusion ont été calculées pour chaque cycle. Celles-ci sont regroupées sur la Figure 4.30. L'enthalpie maximale mesurée est de 160 J /g. Il est important de remarquer que les valeurs d'enthalpie varient peu au fur et à mesure des cycles. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles déterminées par DSC (125 J/g, Figure 4.7). Ce phénomène s'explique probablement par le fait qu'on dispose d'une masse importante de matériau dans une enceinte parfaitement étanche. L'impact de l'oxydation est donc beaucoup plus faible qu'avec la DSC où des échantillons de seulement 50 mg sont fondus. Cette hypothèse se trouve corroborée par le fait qu'en DSC, nous avons constaté que les échantillons conservent leur forme initiale après fusion, traduisant la formation d'une couche d'oxyde solide en surface.

.

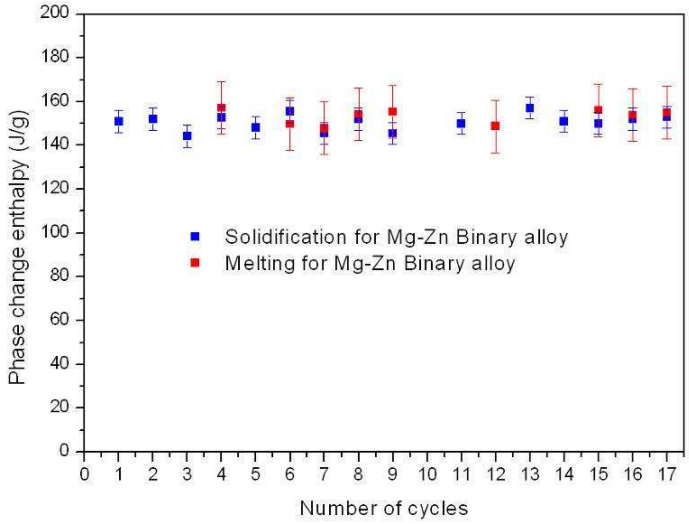


Figure 4.30 : Comparaison des enthalpies de changement de phase lors de la fusion et de la solidification pour les composés $Mg_{72}Zn_{28}$

En revanche, une transformation de phase a été détectée à 325°C. Elle se produit au cours de la montée en température (Figure 4.31) et correspond d'après le diagramme de phase à la transformation suivante : Mg + MgZn → $Mg_{51}Zn_{20}$ + MgZn. Cette transformation, d'une enthalpie estimée à 20 J/g aurait pu s'expliquer par un écart par rapport à la composition nominale. Cependant, les résultats d'enthalpie obtenus par DSC pour une large gamme de composition (Figure 4.7) n'ont jamais montré de transformation à cette température. La présence de cette transition parait être corrélée à la vitesse de chauffage, ou de refroidissement. Néanmoins, ni les différentes de température appliquées, ni la réalisation de paliers en température n'ont permis d'influencer cette transition.

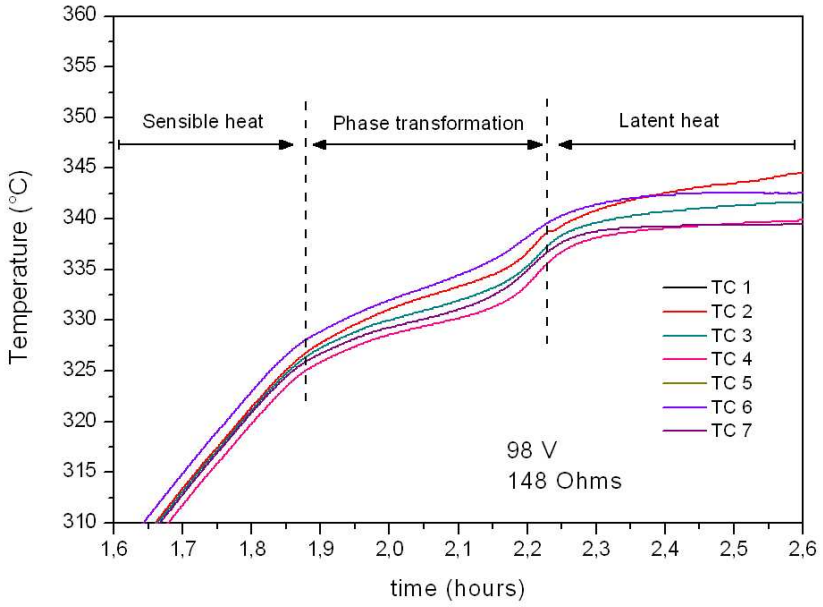
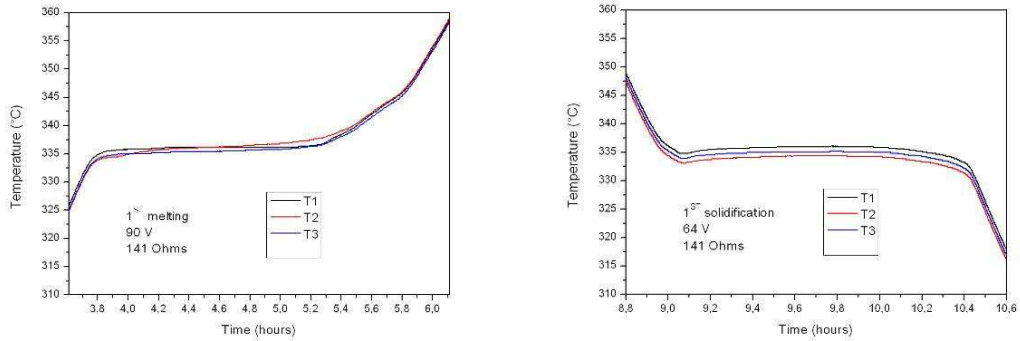


Figure 4.31 : Evolution des températures au cours du temps lors de la transformation de phase

4.4.4.2. Alliage ternaire $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$

L'alliage de composition nominale $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ a également été caractérisé à l'aide de ce dispositif. Les températures enregistrées lors d'une fusion et d'une solidification sont présentées Figure 4.32. Les températures de changement de phase relevées (335°C pour la fusion et la solidification) sont très proches de celles mesurées en DSC (337°C et 334°C). Là encore, les valeurs d'enthalpie mesurées sont nettement supérieures à celles mesurées en DSC.



(a) (b)

Figure 4.32 : Evolution des températures au cours du temps lors d'une fusion (a) et une solidification (b) de l'alliage $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$

La Figure 4.33 permet de comparer les enthalpies mesurées sur ce composé $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ à celles déterminées avec la composition $Mg_{72}Zn_{28}$. L'enthalpie maximale mesurée avec ce dispositif est de 182 J/g, ce qui représente un gain de 14% par rapport à l'enthalpie du binaire $Mg_{72}Zn_{28}$.

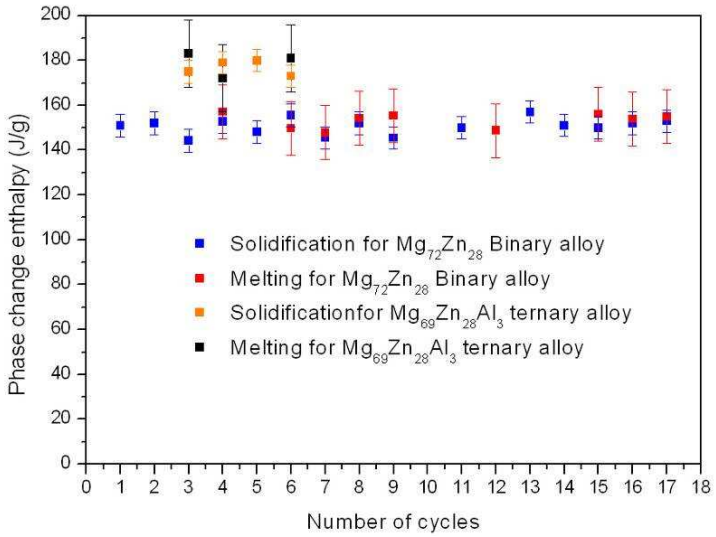
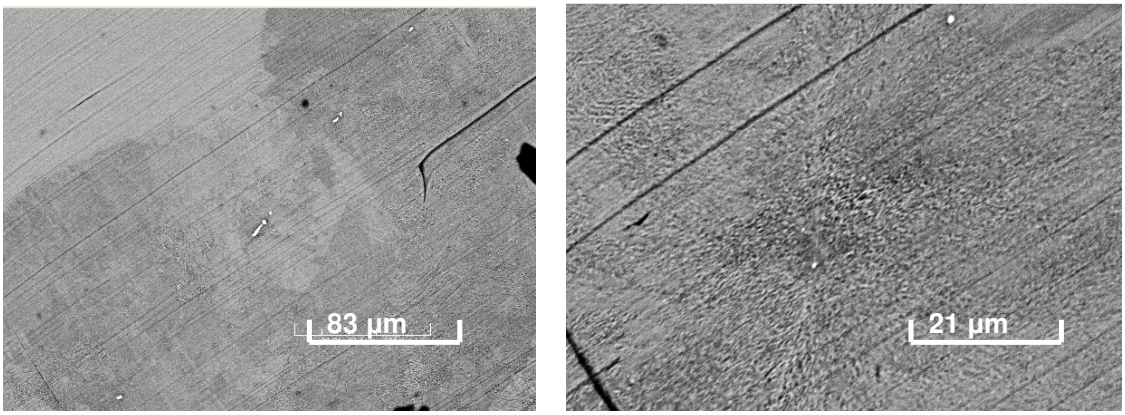


Figure 4.33 : Comparaison des enthalpies de changement de phase mesurées lors de la fusion et de la solidification pour les composés $Mg_{72}Zn_{28}$ et $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$

4.4.5. Etude du matériau après cyclage

4.4.5.1. Alliage binaire $Mg_{72}Zn_{28}$

Lors de l'ouverture du dispositif, une fine pellicule d'oxyde a été observée à la surface du dispositif. L'étanchéité de la cartouche n'étant pas parfaite, une diffusion d'oxygène a pu se produire. L'analyse MEB montre la même microstructure, caractéristique d'un eutectique, qu'avant cyclage. Si on ne distingue qu'une seule phase à faible grossissement (Figure 4.34 (a)), les 2 phases $Mg_{51}Zn_{20}$ et $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ se distinguent à fort grossissement (Figure 4.34 (b)). Toutefois, l'analyse EDX est impossible à effectuer à cette échelle de division. Les valeurs présentées sont donc des valeurs moyennes de la matrice (Tableau 4.11).



(a) *(b)*

Figure 4.34 : Clichés MEB de l'alliage $Mg_{72}Zn_{28}$ après cyclage dans le dispositif × 500 (a) × 2000 (b)

Composition nominale	Zone analysée	Composition atomique	
		Mg (at. %)	Zn (at. %)
Mg_7Zn_3	Matrice	73,5	26,6

Tableau 4.11 : Composition atomique de l'alliage $Mg_{72}Zn_{28}$ après cyclage dans le dispositif 1 kg

4.4.5.2. Alliage ternaire $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$

Après ouverture du dispositif, l'alliage épouse parfaitement la géométrie du dispositif. L'aspect visuel laisse supposer qu'aucune oxydation ni démixtion de l'alliage ne s'est produite. (Figure 4.35). Aucune interaction significative n'a été constatée après 10h en phase liquide. Le chromage du dispositif semble ainsi suffire pour protéger les parois de réservoirs.



Figure 4.35 : $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ après démontage du dispositif

La Figure 4.36 présente un cliché MEB d'un échantillon de composition $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ ayant subi un recuit de 2 mois à 370°C (température supérieure à la température de fusion). La microstructure de l'échantillon présente exactement la même morphologie que les échantillons obtenus après fusion (Figure 4.16).

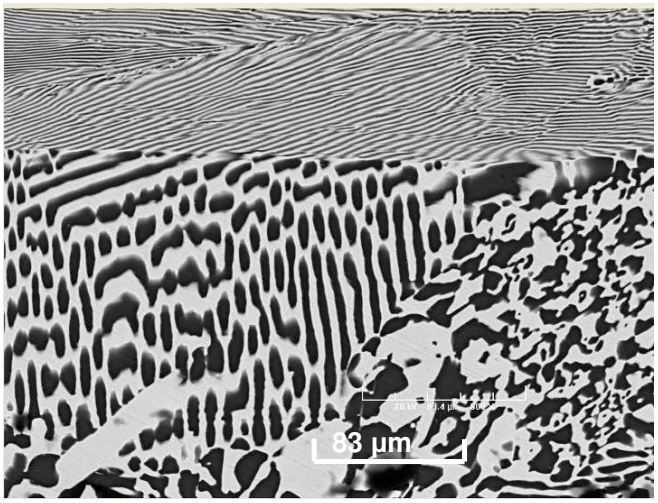


Figure 4.36 : Images MEB $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ × 500

4.5. Conclusion

Après définition des paramètres influençant le dimensionnement et le temps de réaction du réservoir, plusieurs matériaux à changement de phase ont été testés.

- Les sels fondus, bien qu'ayant une enthalpie élevée (> 175 J/g) rendent l'emploi de mousses métalliques obligatoire pour augmenter la conductivité thermique du composé.

- A partir de l'étude réalisée sur l'alliage Mg-Zn, l'ajout d'additifs a été testé pour mesurer l'évolution de l'enthalpie de fusion. L'alliage $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ est le composé qui répond le mieux aux contraintes d'enthalpie et de température de fusion. Cet alliage a donc été retenu pour tester notre réservoir adiabatique d'hydrure de magnésium. Aucune évolution des caractéristiques thermiques n'a été constatée lors d'un grand nombre de cycles sous argon. La fusion à grande échelle ne pose aucun problème. Aucune interaction n'a été détectée lors du contact prolongé entre le MCP et des creusets en fer, Inox 304L, Inox 316L et Inox 326L chromé. Par contre, une atmosphère oxydante détériore l'enthalpie de fusion du composé dès les premiers cycles.

- Certains composés quaternaires à base de magnésium, zinc, calcium et aluminium présentent une enthalpie importante (148 J/g mesuré en DSC) mais des problèmes d'homogénéité dans les lingots produits rendent leur utilisation délicate dans notre application.

Afin de diminuer la masse et le volume des futurs réservoirs, il apparaît néanmoins nécessaire de poursuivre les études sur les MCP de type métalliques, notamment en recherchant un moyen de produire des alliages homogènes de composition Mg-Zn-Al-Ca.

4.6. Références bibliographiques.

[AKI 91] .Akiba, H.Hayakawwa, Y.Ishido, K.Nomura. "Mg-Zn-Ni hydrogen storage alloys". *Journal of the Less-common metals, 172,-174, (1991), 1071-1075*

[AKO 56] E.K. Akopov, Zhur Neorg. Khim, 1, 1024 (1956)

[AND 87] P.Andonov, P.Chieux. "Structural study of eutectic $Mg_{0,72}Zn_{0,28}$ alloy I". *Journal of non-crystalline Solids 93 (1987) 331-349*

[AND 88] P.Andonov, P.Chieux. "Structural study of eutectic $Mg_{0,72}Zn_{0,28}$ alloy II". *Journal of non-crystalline Solids 108 (1989) 58-74*

[BIR 80] C.E.Birchenall, A.F.Riechman. "Heat storage in Eutectic alloys". *Metallurgical Transactions A, Volume 11A, August 1980-1415*

[BLA 64] Molten salt chemistry (Interscience Publishers N.Y) 1964

[BRO 79] J.P Bros, M. Gaune-Renard. "Estimation de l'enthalpie de fusion de mélanges eutectiques de sels fondus utilisables pour le stockage thermique de l'énergie". *Revue de Physique Appliquée, Tome 14, Page 107, 1979*

[BRU 83] G.Bruzzone, G.Costa, M.Ferretti, G.L.Olcese. "Hydrogen storage in $Mg_{51}Zn_{20}$". *International Journal Of Hydrogen Energy, Vol 8, 459- 461, 1983*

[CAL 77] A.Calka, M.Madhava,D.E.Polk, B.C.Giessen. "A transition-metal-free amorphous alloy: $Mg_{.70}Zn_{.30}$". *Scripta Metallurgica, Vol 11, 65-70, 1977*

[FAR 85] D.FARKAS, C.E.Birchenall. "New eutectic alloys and their heats of transformation". *Metallurgical transactions A, Volume 16A, March 1985, 323*

[FAR 03] M.Farid, A.Khudhair, S.Razack, S.Al-Hallaj. "A review on phase change energy storage : materials and applications". *Energy conversion and management, 2003*

[GAU 72] Gaune-Escard, Thèse université Aix-Marseille, Marseille 1972

[HIG 81] I.Higashi, N.Shiotani, M.Uda. "The crystal structure of $Mg_{51}Zn_{20}$". *Journal of solid state chemistry, 36, 225-233, (1981)*

[KEN 07] M.Kenisarin, K.Mahkamov. "Solar energy storage using phase change materials". *Renewable & sustainable energy reviews, 11 (2007), 1913-1965*

[KEN 09] M.Kenisarin. "High-temperature phase change material for thermal energy storage". *Renewable and sustainable Energy Reviews (2009)*

[LOE 49] K.Loehberg. Zeitschrift fur metalkunde, volume 40, page 68, 1949

[OKA 94] H.Okamoto. "Comment on Mg-Zn (Magnesium-Zinc) ", *Journal of phase equilibria, 15 (1), (1994)*

[PIN 07] S. Pincemin, R.Olives, X.Py, M.Christ. "Highly conductive composites made of phase change materials ans graphite for thermal storage". *Solar Energy Materials & Solar Cells 92 2008 603-613*

[REN 09] Y.P. Ren, G.W. Qin, W.L. Pei, Y. Guo, H.D. Zhao, H.X. Li, M. Jiang, S.M. Hao. "The Alpha-Mg solvus and isothermal section of Mg-rich corner in the Mg-Zn-Al ternary system at 320℃". *Journal of Alloys and Compounds, 481 (2009) 176-181*

[SEN 05] O.N.Senkov, J.M. Scott. "Glass forming ability and thermal stability of ternary Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses". *Journal of Non-crystalline solids, 351 (2005) 3087-3094*

[WAS 09] S.Wasiur-Rahman, M.Medraj. "Critical assessment and thermodynamic modelling of the binary Mg-Zn, Ca-Zn and ternary Mg-Ca-Zn systems". *Intermetallics, 17 (2009) 847-864*

[ZAL 03] B.Zalba, J.Marin, L.Cabeza, H.Mehling. "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications". *Applied thermal Engineering 23, 2003, 251-283*

5. Etude expérimentale et numérique d'un réservoir d'hydrure de magnésium stockant la chaleur de réaction

5. Etude expérimentale et numérique d'un réservoir d'hydrure de magnésium stockant la chaleur de réaction 135

5.1. Conception, dimensionnement et réalisation..... 137
5.1.1. Dimensionnement..... 137
5.1.2. Description du réservoir..... 145
5.1.3. Mise en place des composites et du MCP..... 148
5.2. Résultats expérimentaux..... 149
5.2.1. Estimation des pertes thermiques..... 150
5.2.2. Fonctionnement en désorption..... 151
5.2.3. Fonctionnement en absorption..... 153
5.2.4. Influence des pertes de charge..... 156
5.2.5. Influence de la pression d'hydrogène..... 157
5.2.6. Couplage avec la pile à combustible Bahia..... 158
5.2.7. Conclusion..... 160
5.3. Simulation du réservoir Carnot avec Fluent..... 161
5.3.1. Introduction..... 161
5.3.2. Description du modèle utilisé..... 161
5.3.3. Implémentation du logiciel Fluent..... 163
5.3.4. Résultats..... 164
5.4. Développement d'un nouveau code de calcul avec Matlab..... 169
5.4.1. Discrétisation et modélisation..... 170
5.4.2. Exemples..... 174
5.4.3. Géométrie cylindrique..... 179
5.4.4. Résultats et comparaisons..... 180
5.5. Conclusions..... 182
5.6. Références bibliographiques..... 184

5.1. Conception, dimensionnement et réalisation.

Avec les réservoirs à base d'hydrure de magnésium développés précédemment, la gestion de la chaleur de réaction était assurée par des échanges thermiques avec l'extérieur du réservoir (refroidissement par circulation d'air et résistances électriques). L'objectif de cette présente étude est de concevoir un réservoir capable de stocker l'enthalpie de la réaction d'absorption de l'hydrogène dans un Matériau à Changement de Phase (MCP), pour la restituer lors de l'étape de désorption. Cette enthalpie représente 31 % du PCI de l'hydrogène et sa récupération permettrait d'améliorer grandement l'efficacité de stockage. La réalisation de ce réservoir a été financée par l'Institut Carnot "Energies du futur".

5.1.1. Dimensionnement

Les pertes thermiques ayant un impact important sur le fonctionnement du réservoir, il est important de disposer d'un système d'une taille significative. En effet, les pertes thermiques sont essentiellement fonction de la surface extérieure du réservoir, tandis que la capacité en hydrogène dépend de la masse d'hydrure de magnésium, donc du volume du réservoir. Les pertes thermiques deviennent donc proportionnellement plus faibles lorsqu'on augmente la taille des réservoirs. La masse d'hydrure de magnésium retenue dans le cadre de cette étude est de l'ordre de 10 kg d'hydrure de magnésium, soit une capacité totale de 650 g d'hydrogène.

L'enthalpie de fusion doit permettre de stocker l'ensemble de l'énergie libérée par la réaction d'absorption de l'hydrogène. Le dimensionnement du réservoir repose donc sur le calcul du rapport entre le volume de MCP et le volume d'hydrure de magnésium compacté. L'optimisation des échanges thermiques entre les domaines d'hydrure de magnésium et de MCP est déterminante, puisque l'efficacité de ces échanges influe directement sur les temps de chargement et déchargement. Deux configurations de réservoirs ont été envisagées : l'une de géométrie "axiale", l'autre de géométrie "axisymétrique" (Figure 5.1). La première configuration correspond à un empilement alterné de disques d'hydrure de magnésium compacté et de « capsules » cylindriques étanches contenant le MCP. En géométrie axisymétrique (ou radiale), un cylindre central contenant les disques d'hydrure de magnésium superposés est entouré par un volume unique de MCP. Dans les deux cas, une paroi métallique constitue l'interface entre hydrure et MCP. Dans l'analyse développée ci-dessous, nous avons considéré que cette paroi était d'épaisseur négligeable.

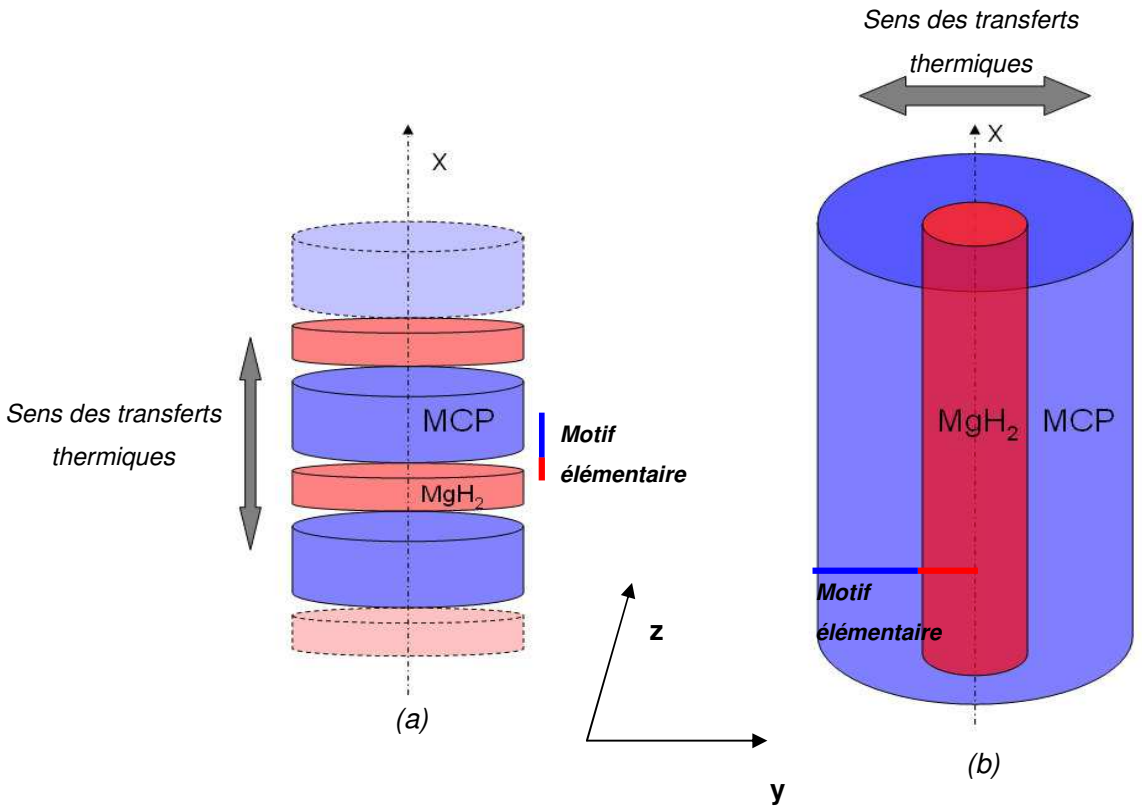


Figure 5.1: Schéma d'une géométrie axiale (a) et axisymétrique (b)

Les deux configurations se distinguent par le sens des transferts thermiques au sein des matériaux. Dans la configuration axiale, le front d'hydruration du magnésium et le front de fusion du MCP progressent suivant l'axe de symétrie du réservoir (noté x). Dans la configuration axisymétrique, et en admettant que le réservoir ait une dimension infinie suivant x, les transferts thermiques sont perpendiculaires à l'axe de symétrie du réservoir, les fronts d'hydruration et de fusion progressant radialement.

Pour chaque configuration, nous avons défini un motif élémentaire monodimensionnel caractéristique de la géométrie. En considérant un réservoir parfaitement isolé par rapport à l'extérieur, la géométrie axiale présente une invariance selon les axes y et z. Les profils de température et d'hydruration dépendent donc uniquement de x. Le motif élémentaire, parallèle à l'axe x, est constitué de la demi-épaisseur d'un disque d'hydrure de magnésium et de la demi-épaisseur d'une capsule de MCP. En géométrie axisymétrique, par invariance par rotation autour de l'axe x et selon l'axe du réservoir (on suppose un réservoir suffisamment haut), le motif élémentaire est défini selon un rayon du cylindre.

5.1.1.1. Géométrie axiale

La Figure 5.2 présente, pour un réservoir de géométrie axiale, le profil de température attendu le long d'un motif élémentaire, lors d'une réaction d'absorption.

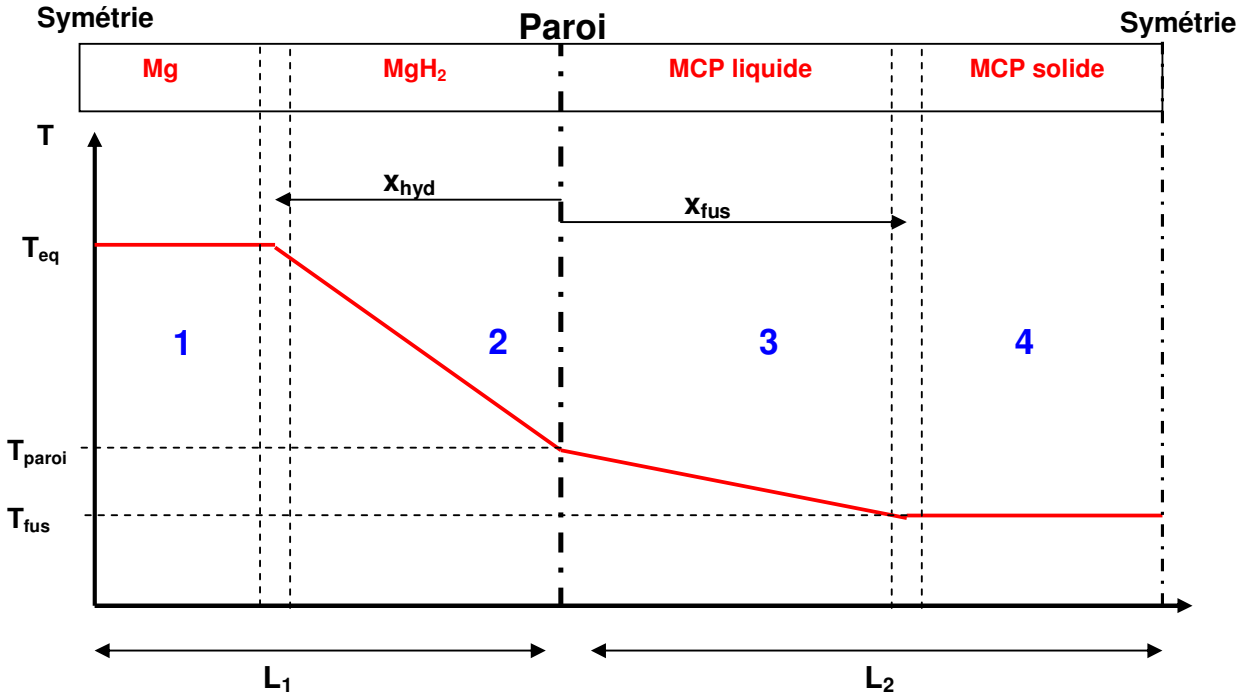


Figure 5.2 : Profil de température le long d'un motif élémentaire en géométrie axiale.

Au cours de l'absorption, un front d'hydruration (d'abscisse x_{hyd}) et un front de fusion (d'abscisse x_{fus}) se forment à l'interface entre magnésium et MCP puis progressent respectivement vers le centre des disques de magnésium et vers l'extérieur de l'enceinte contenant le MCP. La chaleur dégagée au niveau du front d'hydruration est transmise par conduction à travers le domaine déjà hydruré (2) puis à travers le MCP liquide (3) pour alimenter la fusion du MCP au niveau du front de fusion. La conservation du flux thermique dans les zones 2 et 3 s'exprime selon l'équation 5.1.

$$\lambda_{MgH_2} \frac{T_{eq} - T_{paroi}}{x_{hyd}} = \lambda_{MCP} \frac{T_{paroi} - T_{fus}}{x_{fus}} \qquad (5.1)$$

De l'équation, 5.1, on en déduit l'expression de T_{paroi} :

$$T_{Paroi} = \frac{T_{eq} + \frac{\lambda_{MCP}}{\lambda_{MgH_2}} \frac{x_{hyd}}{x_{fus}} T_{fus}}{1 + \frac{\lambda_{MCP}}{\lambda_{MgH_2}} \frac{x_{hyd}}{x_{fus}}} \quad (5.2)$$

D'autre part, pendant un temps dt, la chaleur produite par la réaction d'hydruration du magnésium fait fondre une partie du MCP, de sorte que l'on peut écrire :

$$\frac{dx_{hyd}}{dt} \cdot \rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t \frac{\Delta H_{MgH2}}{M_{H2}} = \frac{dx_{fus}}{dt} \Delta H_{MCP} \rho_{MCP} \quad (5.3)$$

En fin de réaction, $x_{hyd}=L_1$, et $x_{fus}=L_2$. On peut donc en déduire le rapport $\frac{x_{hyd}}{x_{fus}}$:

$$\frac{x_{hyd}}{x_{fus}} = \frac{L_1}{L_2} = \frac{\Delta H_{MCP} \rho_{MCP} M_{H2}}{\rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t \Delta H_{MgH2}} \quad (5.4)$$

Ce qui correspond au rapport des longueurs du domaine d'hydrure de magnésium sur la longueur du domaine de MCP, lorsque le dimensionnement est respecté. L'équation 5.4 permet d'exprimer la température de paroi entre l'hydrure de magnésium et le MCP (équation 5.5) et d'affirmer que celle-ci est constante durant toute la réaction.

$$T_{Paroi} = \frac{T_{eq} + \frac{\lambda_{MCP}}{\lambda_{MgH_2}} \frac{L_1}{L_2} T_{fus}}{1 + \frac{\lambda_{MCP}}{\lambda_{MgH_2}} \frac{L_1}{L_2}} \quad (5.5)$$

Il est possible de déterminer analytiquement un temps caractéristique de réaction à partir l'expression du flux généré par l'hydruration lorsque le front de réaction avance de dx_{hyd} pendant le temps dt, transmis au domaine 2 par conduction :

$$\rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t \frac{\Delta H_{MgH_2}}{M_{H2}} \frac{dx_{hyd}}{dt} = \lambda_{MgH_2} \frac{T_{eq} - T_{paroi}}{x_{hyd}} \qquad (5.6)$$

En séparant les variables, on obtient :

$$\rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t \frac{\Delta H_{MgH_2}}{M_{H2}} x_{hyd} dx_{hyd} = \lambda_{MgH_2}(T_{eq} - T_{paroi})dt \qquad (5.7)$$

En fin de réaction, $x_{hyd} = L_1$. L'intégration de l'équation de 5.7 par rapport au temps permet de déterminer de façon analytique un temps de réaction τ_{ax} d'un réservoir à géométrie axiale (equation 5.8). Le paramètre influençant le plus le temps de réaction est la longueur du domaine d'hydrure de magnésium. Cette même relation permet d'affirmer que la position du front d'hydruration varie en fonction de $\sqrt{t}$. On peut aussi remarquer que le temps de chargement dépend de la température d'équilibre et donc de la pression imposée par l'utilisateur. Dans le cas de l'absorption, plus la pression sera importante, plus la réaction sera rapide.

$$\tau_{ax} = \frac{\Delta H_{MgH_2} \rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t}{2\lambda_{MgH_2} M_{H2}(T_{eq} - T_{paroi})} L_1^2 \qquad (5.8)$$

5.1.1.2. Géométrie axisymétrique

En géométrie axisymétrique, la détermination de l'expression du temps caractéristique de réaction est aussi possible, à condition de fixer la température de paroi.

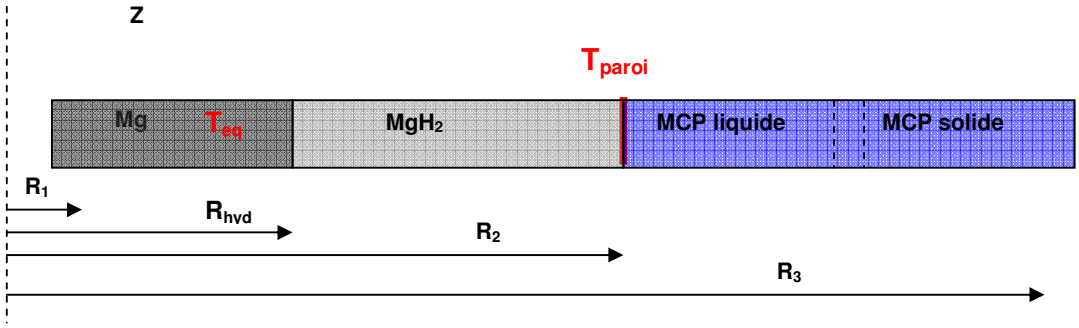


Figure 5.3 : Schéma d'un motif élémentaire en géométrie axisymétrique lors d'une absorption.

Sur le domaine axisymétrique monodimensionnel présenté Figure 5.3, la densité de flux dans l'hydrure de magnésium s'exprime selon l'équation 5.9 :

$$\varphi(r) = \frac{\lambda_{MgH_2}(T_{eq} - T_{Paroi})}{r \ln\left(\frac{R_2}{R_{hyd}}\right)} \tag{5.9}$$

Avec R_f le rayon du front de réaction. D'autre part, le flux thermique généré par la réaction d'absorption pendant un temps dt est égal au flux traversant la paroi entre la l'hydrure de magnésium et le MCP, en R_2.

$$2\pi \cdot R_{hyd} \cdot \frac{dR_{hyd}}{dt} \cdot \rho_m (1-\varepsilon) wt \frac{\Delta H_{MgH2}}{M_{H2}} = \varphi(R_2) \cdot 2\pi \cdot R_2 \tag{5.10}$$

En injectant l'équation 5.9 dans l'équation 5.10, on obtient :

$$\ln\frac{R_2}{R_{hyd}} \cdot R_{hyd} \cdot dR_{hyd} \cdot = \frac{(T_{eq} - T_{Paroi}) \cdot \lambda_{MgH2}}{\rho_{MgH2}(1-\varepsilon) wt \frac{\Delta H_{MgH2}}{M_{H2}}} \cdot dt \tag{5.11}$$

L'intégration de l'équation 5.11 entre R_1 et R_2 permet d'obtenir l'expression un ordre de grandeur du temps de réaction en fonction des dimensions de la pastille.

$$\tau_{cyl} = \left[\left(2\ln\frac{R_2}{R_1} + 1 \right) \cdot \frac{{R_1}^2}{4} - \frac{{R_2}^2}{4} \right] \frac{\Delta H_{MgH2}\, \rho_{MgH2} (1-\varepsilon)\, \omega_t}{(T_{eq} - T_{Paroi}) \cdot \lambda_{MgH2}\, M_{H2}} \qquad (5.12)$$

Le tracé des courbes de temps de chargement ou de déchargement en fonction du diamètre des pastilles est alors possible, à condition d'imposer une température de paroi. En géométrie cartésienne, la température de paroi est constante. En géométrie cylindrique, la température de paroi varie avec le temps. Lors de l'absorption, celle-ci décroit au cours de la réaction. Cependant, afin de disposer d'un premier outil de dimensionnement, il a été considéré que la température de paroi pour une géométrie axisymétrique était la même qu'en géométrie axiale. Cette hypothèse, bien que grossière permet de disposer d'un premier outil de dimensionnement pour le réservoir Carnot.

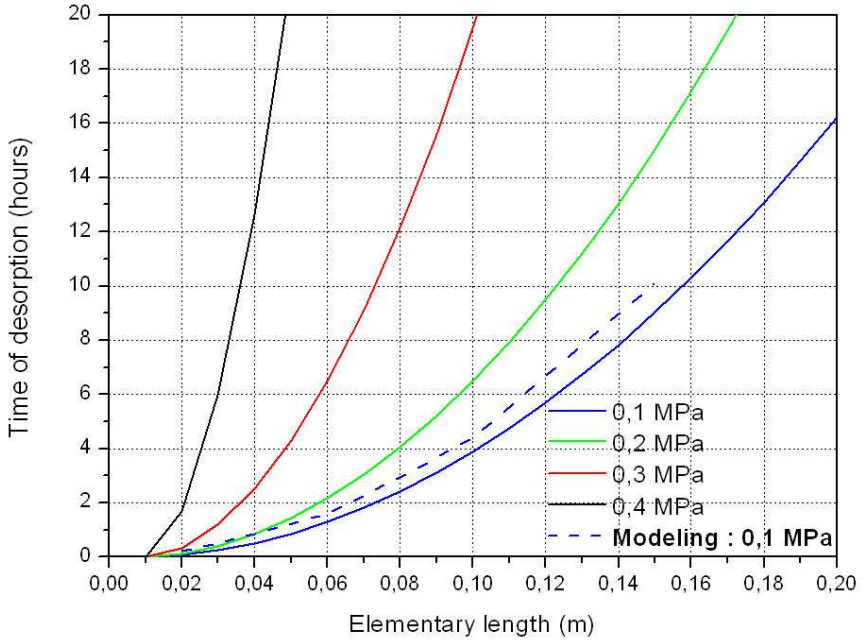


Figure 5.4 : Estimation du temps de déchargement en fonction du rayon extérieur des disques d'hydrure de magnésium R2, pour différentes pressions de désorption.

La Figure 5.4 présente les temps de réaction calculés selon l'équation 5.12 en considérant une température de paroi égale à la température de paroi en géométrie axiale. Une courbe est tracée pour chaque pression de désorption, en fonction du rayon extérieur des disques. On remarque que les temps de réaction augmentent très rapidement avec la pression d'hydrogène appliquée. Ceci est lié au fait que la pression d'hydrogène impose la température d'équilibre de l'hydrure. L'augmentation de pression conduit donc à une réduction de la différence entre température de l'hydrure et température d'interface, réduisant d'autant l'efficacité des échanges thermiques. L'utilisation du modèle de simulation des transferts thermiques développé avec Matlab présenté en partie 5.4 permet de mesurer l'erreur faite en supposant la température de paroi en géométrie axisymétrique constante. Les temps de réaction déterminés de façon analytique sont légèrement sous-estimés (erreur de 8% pour une désorption à 0,1 MPa et une longueur caractéristique de 15 cm).

5.1.1.3. Synthèse

Le Tableau 5.1 rappelle le rapport entre le volume de MCP et le volume d'hydrure de magnésium nécessaire pour que l'ensemble de la chaleur de réaction puisse être stocké dans le MCP. Les valeurs de capacité massique d'absorption et d'enthalpie de fusion du MCP considérées pour ce calcul sont respectivement de 5% et 175 J/g. En effet, toutes les études effectuées sur l'hydrure de magnésium activé avec 4% at. de vanadium faites pendant le dimensionnement montraient des capacités d'absorption qui se stabilisaient après 20 cycles autour de 5 %. C'est donc cette valeur de capacité qui a été retenue pour calculer le rapport de masse. Pour l'enthalpie de fusion, celle-ci a été déterminée au chapitre 4.4.4.

La configuration axiale nécessite une encapsulation et une étanchéité au gaz de chaque domaine d'hydrure de magnésium et de MCP, d'où une masse d'acier inoxydable plus importante. De plus, la configuration axisymétrique offrant des transferts thermiques radiaux, elle permet d'utiliser la conductivité radiale de l'hydrure de magnésium compacté, qui est 5 fois plus élevée que la conductivité thermique axiale (lorsque le matériau contient 5% massique de GNE). Pour toutes ces raisons, il a été choisi de dessiner et de concevoir un réservoir à géométrie axisymétrique.

La MCPHy Energy dispose de 2 matrices de compaction de rayons respectifs 69 et 150 mm. Dans la configuration axisymétrique, un rayon de 150 mm aboutirait à un temps de déchargement d'au moins 8 heures. En revanche, avec un rayon de 69 mm, les temps de réaction sont beaucoup plus courts (2 heures pour une désorption à 0.1MPa). C'est donc ce diamètre de disques qui a été choisi pour le réservoir Carnot.

Type de géométrie	Condition de dimensionnement	Résultats
axiale	$\frac{\rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t \Delta H_{MgH2}}{\Delta H_{MCP}\rho_{MCP}M_{H2}} = \frac{L_2}{L_1}$	$L_2 = 3{,}69\,L_1$
axisymétrique	$\frac{\rho_{MgH2}(1-\varepsilon)\omega_t \Delta H_{MgH2}}{\Delta H_{MCP}\rho_{MCP}M_{H2}} = \frac{R_3^2 - R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$	R_1=0,01m et R_2=0,069m, $\Rightarrow R_3$ = 0,148m

Tableau 5.1 : Synthèse des dimensionnements.

5.1.2. Description du réservoir

Le réservoir a été réalisé sur plan par la société SATIL.REM, après validation par le bureau Veritas. Ce réservoir se présente sous forme de deux cylindriques concentriques (Figure 5.5), formant ainsi deux enceintes : la cartouche centrale destinée à recevoir l'empilement de disques d'hydrure de magnésium compacté, et la cuve extérieure contenant le MCP. Le Tableau 5.2 présente les caractéristiques du réservoir.

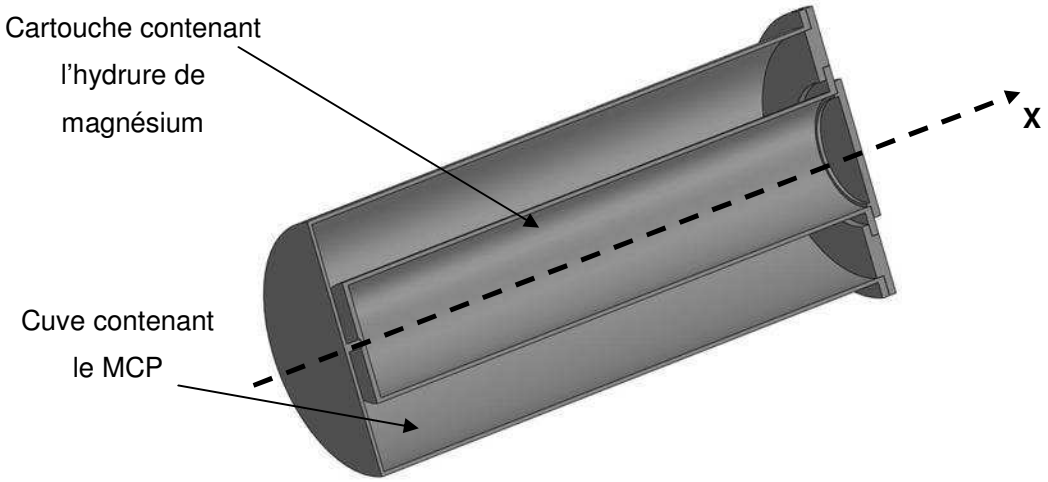


Figure 5.5 : Coupe 3D du réservoir.

Caractéristiques	Valeur
Matériau	Inox 316 L
Masse du réservoir (chaudronnerie uniquement)	200 kg
Hauteur du réservoir sans isolant	1 m
Diamètre interne (externe) de la cartouche	0,140 m (0,148 m)
Diamètre interne (externe) de la cuve	0,3 m (0,308m)
Masse de MCP	126 kg
Masse d'hydrure de magnésium activé	9,9 kg
Diamètre de perçage des disques	0,01 m
Diamètre extérieur des disques	0,138 m
Epaisseur des disques	0,01 m
Epaisseur d'isolant	0,25 m

Tableau 5.2 : Caractéristiques du réservoir Carnot.

Tous les éléments du réservoir ont été réalisés en acier inoxydable 316L. Les parois en contact avec le MCP ont été chromées afin de minimiser les risques de réaction avec l'acier. Le diamètre intérieur de la cartouche (140 mm) a été fixé en fonction du diamètre de la matrice de compaction. Les parois de la cartouche et de la cuve ont une épaisseur de 4 mm.

L'étanchéité des brides supérieures est assurée par des joints métalliques de type Hélicoflex®. L'isolation thermique du réservoir est assurée par une épaisseur de 25 cm de laine de roche (Therminap 342®). Un élément chauffant de 12 m de long et d'une puissance de 5 kW est enroulé et fixé sur la paroi extérieure de la cuve, pour effectuer la mise en chauffe initiale du réservoir et permettre de compenser les pertes thermiques extérieures tout au long du fonctionnement du réservoir.

Chacune des brides supérieures comporte une arrivée de gaz, une soupape de sécurité, un capteur de pression et des connecteurs pour les thermocouples (Figure 5.6). Pour le suivi des températures, 16 thermocouples type K sont installés dans différentes parties du réservoir (8 dans l'hydrure de magnésium, 8 dans le MCP). Afin d'assurer la sécurité du système, toutes les connectiques installées répondent aux normes ATEX (ATmosphères EXplosibles).

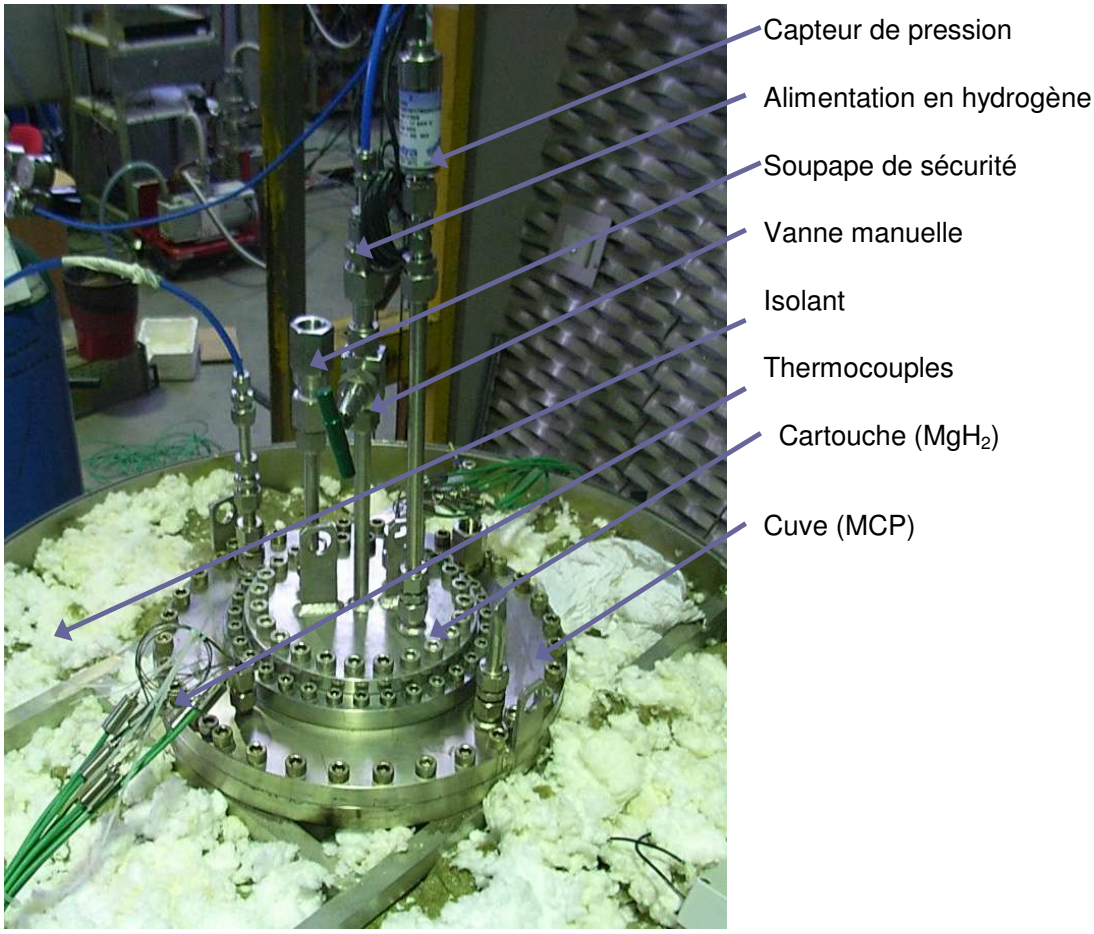


Figure 5.6 : photographie de la partie supérieure du réservoir

5.1.2.1. Préparation de l'hydrure de magnésium

L'élaboration de l'hydrure de magnésium activé et sa mise en forme ont été effectuées par la société MCPHy Energy. L'hydrure de magnésium a été co-broyé avec 4 % at. d'additif élaboré à partir d'un alliage bcc de composition $Ti_{0,5}V_{1,9}Cr_{0,6}$ préalablement décrépité. Les composites contiennent 5 % massique de GNE (SGL, lot 2) et ont été compactés à 0,75 t/cm². Le réservoir comporte 71 disques de 138 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, pour une masse totale de 9,9 kg. Les disques sont percés en leur centre (diamètre 20 mm) pour faciliter la diffusion de l'hydrogène dans l'ensemble du réservoir.

5.1.2.2. Elaboration du matériau à changement de phase

Le MCP utilisé dans le réservoir est celui-ci retenu au chapitre 4. De composition nominale $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$, il a également été fourni par la société MCPhy Energy. La masse totale de MCP introduite dans le réservoir est de 126 kg. Il s'agit d'une masse supérieure à celle prévue initialement, puisque l'hydrure de magnésium activé avec l'additif Ti-V-Cr présente une capacité massique d'absorption d'environ 6,4%. Sur la base d'une enthalpie de fusion égale à 175 J/g, cette masse de MCP est susceptible de stocker la chaleur de réaction jusqu'à une capacité massique d'absorption de 5,94 %. Compte tenu de la quantité de MCP introduite, la surface du bain liquide dépasse la hauteur du premier disque d'hydrure de magnésium.

5.1.3. Mise en place des composites et du MCP

La mise en place des disques d'hydrure de magnésium a été effectuée sous atmosphère contrôlée. Deux "sacs à gants" de grande capacité (500 litres) ont été assemblés pour travailler sous atmosphère protectrice (Argon Alphagaz 1). Le volume offert permet de réaliser l'empilement des disques, et de l'introduire dans la cartouche (Figure 5.7 a). Entre chaque pastille a été intercalée une toile métallique incompressible (Société Gantois, ref 304 L N°22X 270). La perméabilité radiale de cette toile a été évaluée par nos soins à $1,1 \times 10^{-10}$ m^2. La toile est beaucoup plus perméable à l'hydrogène que le matériau (perméabilité : 3×10^{-16} m^2). Cette toile favorise donc la diffusion de l'hydrogène entre les composites, de manière à assurer une diffusion axiale de l'hydrogène.

La mise en place des thermocouples dans l'hydrure de magnésium a été délicate. Lors de l'introduction de l'empilement dans la cartouche, le jeu laissé entre la paroi interne et l'empilement s'est avéré trop juste, de sorte que seuls 3 thermocouples mesurent effectivement la température de l'hydrure de magnésium au cœur des disques. Les autres thermocouples sont placés dans le volume gazeux d'hydrogène, au dessus de l'empilement de disques.

Concernant l'introduction du MCP dans la cuve, l'opération a été réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les lingots de MCP ont été fondus dans la cuve en l'absence de la cartouche. Dans un second temps, la cartouche a été plongée dans le MCP liquide au moyen d'un palan (Figure 5.7 b). Cette opération a été réalisée sous balayage d'argon, afin de limiter l'oxydation du métal en fusion. Une couche de nitrure de bore a également été déposée à la surface de la cartouche, afin de limiter l'interaction entre MCP et acier inoxydable.

Les thermocouples destinés à mesurer les températures au sein du MCP ont été enfilés dans des capillaires (diamètre 1,5 × 2 mm) fixés verticalement sur toute la hauteur de la cuve.



(a) (b)

Figure 5.7 : Mise en place des disques d'hydrure de magnésium (a) et de l'insertion de la cartouche dans le MCP (b)

5.2. Résultats expérimentaux

Le banc de test utilisé pour tester ce réservoir est celui utilisé pour le réservoir Nesshy. Il dispose de débitmètres adaptés au réservoir (200 NL / min), ainsi que d'un régulateur de pression. Pour alimenter l'élément chauffant, un autotransformateur a été utilisé. La puissance de chauffage est ainsi contrôlée manuellement par l'utilisateur.

Toutes les figures exposées dans cette partie présentent les températures des mêmes thermocouples. La Figure 5.8 illustre la disposition de ceux-ci dans le réservoir. La température de l'hydrure de magnésium est uniquement relevée au centre du réservoir. La température du MCP est mesurée en 4 points différents. Les TC 9 et 10 sont à 5 cm en dessous de la surface du MCP tandis que les TC 15 et 16 sont situés dans la partie inférieure

du réservoir, à 10 cm du fond. Concernant le positionnement radial, les TC 10 et 16 (respectivement 9 et 15) sont situés à 11mm de la cartouche (respectivement 65mm).

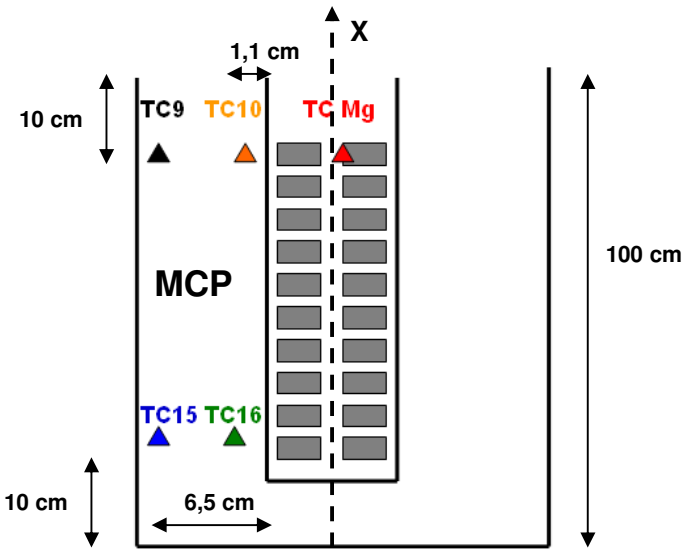


Figure 5.8 : schéma d'emplacement des thermocouples

5.2.1. Estimation des pertes thermiques.

La connaissance des pertes thermiques du réservoir est importante pour plusieurs raisons. Cette valeur permet d'établir des bilans thermiques et intervient dans le calcul de rendement de stockage du réservoir. D'autre part, la connaissance de la puissance thermique dissipée est nécessaire si l'on souhaite modéliser le comportement thermique du réservoir.

L'estimation des pertes thermiques a été faite par mise à l'équilibre thermique du réservoir à 2 températures différentes au voisinage du point de fusion du MCP. Dans l'état solide, à 340°C, les pertes sont estimées à 240 W (± 5 W). Dans l'état liquide, à 347°C, les pertes sont estimée à 250 W (± 5 W).

Le calcul de la résistance thermique de conduction dans l'isolant ($R_{isolant} = \frac{1}{2\pi H_{pas} R_3} \ln \frac{R_3}{R_2} = 520 K/W$) et de la résistance thermique de convection à l'extérieur du réservoir ($R_{conv} = \frac{1}{2 h_{conv} \pi H_{pas} R_3} = 4 K/W$, avec R_3 le rayon extérieur de l'épaisseur d'isolant) montre que la laine de roche joue un rôle prépondérant dans l'isolation du réservoir.

5.2.2. Fonctionnement en désorption

Les écarts de température observés à l'intérieur du réservoir avant le début de réaction sont faibles. Un écart de 8°C est observé entre la partie inférieure de la cuve (partie la mieux isolée) et la partie supérieure (partie la moins bien isolée). Avant de procéder à la première désorption, la température a été stabilisée à 360°C, le MCP étant entièrement fondu. La consigne de pression d'hydrogène a été réglée à 0,1 MPa en sortie de réservoir. Une puissance de chauffage de 250 W a été imposée pendant toute la désorption afin de compenser exactement les pertes thermiques vers l'extérieur du réservoir.

La Figure 5.9 présente l'évolution des températures au sein du réservoir et le volume d'hydrogène libéré. A l'ouverture de la vanne, le débit d'hydrogène augmente brutalement jusqu'à 170 NL/mn (Figure 5.10), pour se stabiliser ensuite à une valeur d'environ 60 NL/mn. Ce "pic" de débit d'hydrogène correspond à la chute de pression dans le réservoir jusqu'à la consigne de 0,1MPa. Cette baisse de pression provoque une chute rapide de la température de l'hydrure de magnésium jusqu'à à la température d'équilibre correspondant à la pression interne du réservoir. L'écart de température ainsi créé induit un transfert de chaleur depuis le MCP vers l'hydrure de magnésium, alimentant la réaction de désorption. La baisse de température de l'hydrure entraine une baisse de température de tous les thermocouples situés dans le MCP. Lorsque la solidification du MCP débute, les températures se stabilisent dans le MCP, pour rester pratiquement constantes jusqu'en fin de solidification. Lorsque la solidification est terminée, la température du MCP diminue à nouveau pour rejoindre la température de l'hydrure de magnésium, la réaction de désorption étant alors alimentée par la chaleur sensible dégagée par le refroidissement du MCP.

On notera que les thermocouples 9 et 10 restent en palier plus longtemps que les thermocouples 15 et 16, ce qui indique que la solidification du MCP se termine dans la partie supérieure du réservoir. En début de désorption, on remarque également que les thermocouples 10 et 16, situés à proximité de l'interface MCP / MgH_2 descendent en dessous de la température de solidification. Il s'agit d'un phénomène de surfusion, observé avec de nombreux alliages. Enfin, le thermocouple 9 se stabilise à une température supérieure d'au moins 3°C à celle des autres thermocouples. Cet écart semble trop important pour être expliqué par une erreur de lecture et pourrait traduire un léger écart à la composition nominale de l'alliage à proximité de la surface du liquide.

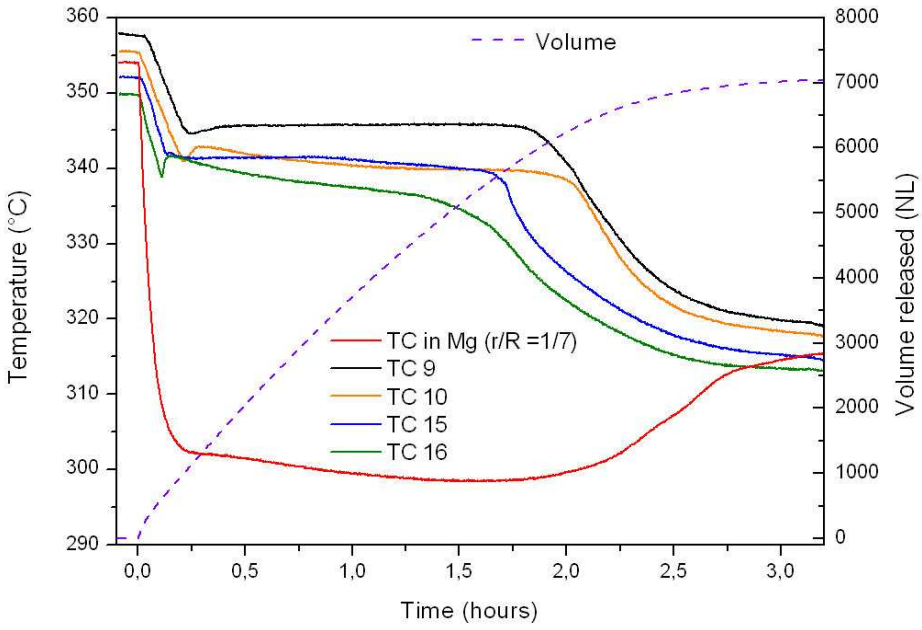


Figure 5.9 : Désorption à partir d'une température initiale de 360 °C, pour une pression de régulation de 0,1 MPa.

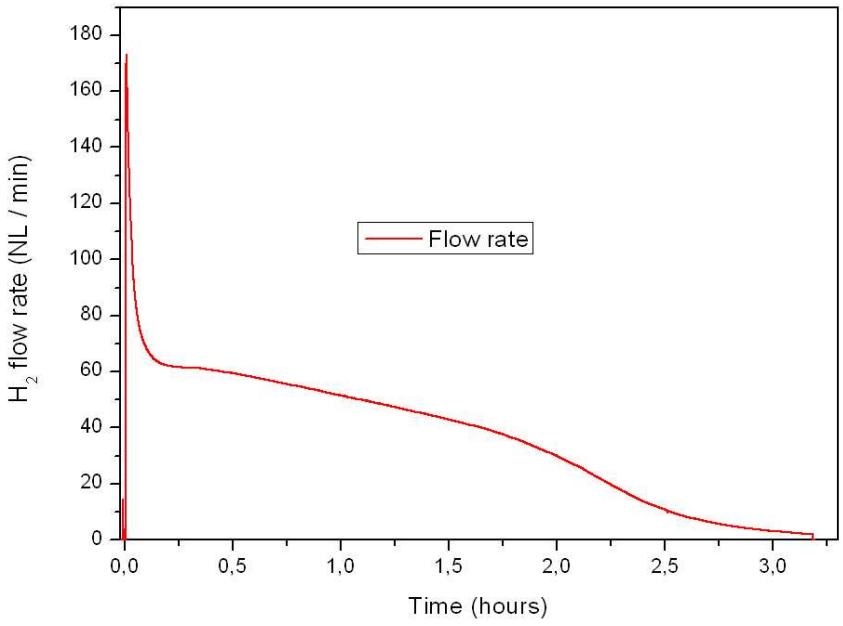


Figure 5.10 : Débit d'hydrogène mesuré lors de la désorption à 0,1 MPa

Le déchargement complet du réservoir est réalisé en 3 heures. Le volume d'hydrogène désorbé est de 7050 NL, ce qui représente une masse d'hydrogène de 629,5 g, soit une capacité massique en hydrogène de 6,36 % (rapportée à la masse de matériau MgH_2 + additif). Cette valeur est supérieure à la capacité massique de 5,94 %, calculée sur la base d'une enthalpie de fusion de 175 J/g. Ceci explique en partie que l'énergie sensible du MCP soit utilisée en fin de réaction.

5.2.3. Fonctionnement en absorption

Une absorption a été réalisée en imposant une pression de 0,8 MPa en amont du réservoir, après avoir stabilisé le réservoir à la température de 300°C (Figure 5.11). Durant la montée en température de l'hydrure de magnésium jusqu'à la température d'équilibre, le débit d'hydrogène est de l'ordre de 200 NL/min. Ce débit important génère des pertes de charge non négligeables entre la pression imposée en amont du réservoir et la pression interne, de sorte qu'il s'écoule près d'une heure avant que l'hydrure de magnésium ne rejoigne la température d'équilibre. Avec un débit de 200 NL/min (Figure 5.12), la puissance thermique dégagée par l'absorption est de 11,2 kW. Cette chaleur est dissipée d'abord sous forme de chaleur sensible dans l'hydrure de magnésium et dans le MCP, puis sous forme de chaleur latente de fusion du MCP. Une fois la pression d'hydrogène stabilisée à 0,8 MPa, l'écart de température entre la cartouche d'hydrure et le MCP demeure constant jusqu'à la fin de l'absorption.

Lorsque le magnésium est entièrement hydruré, la température de l'hydrure rattrape la température de fusion du MCP. Dans ces conditions de température et de pression un volume de 7070 NL d'hydrogène a été absorbé, ce qui représente une capacité massique d'hydrogène de 6,38 %, en accord avec les résultats obtenus sur un échantillon de ce même matériau en PCT (chapitre 2).

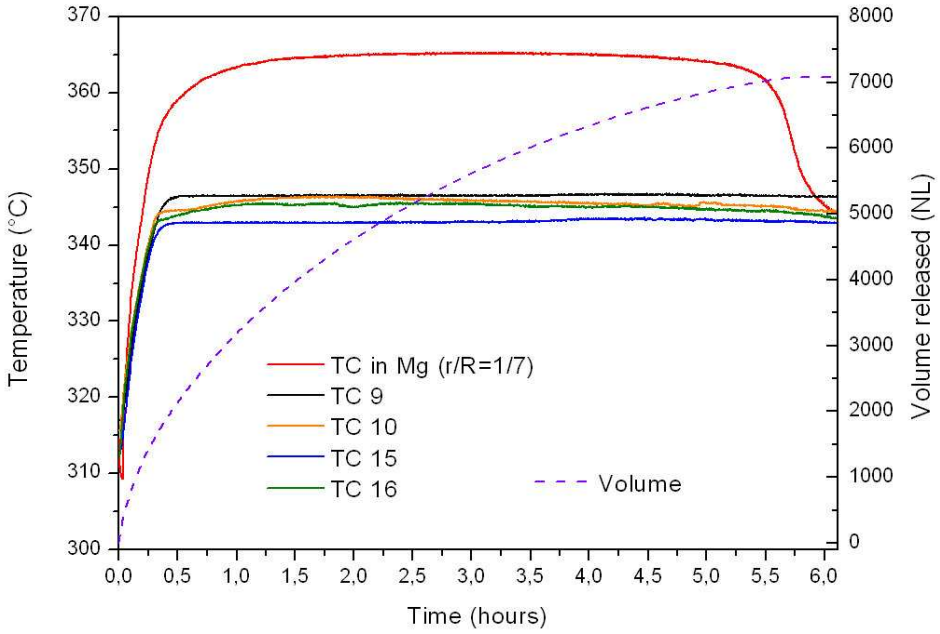


Figure 5.11 : Chargement du réservoir à partir d'une température initiale de 300°C, et une pression de régulation de 0,8 MPa.

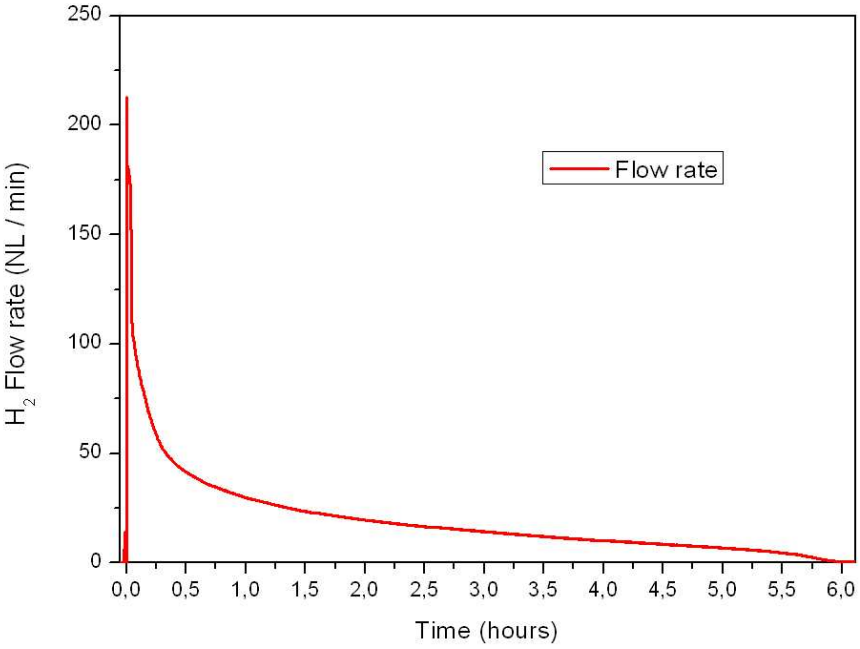


Figure 5.12 : Débit d'hydrogène mesuré lors de l'absorption à 0,8 MPa.

A la différence de la désorption au cours de laquelle la solidification complète du MCP était observée, la chaleur dégagée par l'absorption n'a pas permis de fondre la totalité du MCP. La quantité d'hydrogène stockée est pourtant identique à la quantité désorbée. Plusieurs facteurs contribuent néanmoins à cette différence de comportement entre l'absorption et la désorption. Le premier, d'ordre thermodynamique, est lié à l'irréversibilité de la courbe d'équilibre du système Mg/MgH_2. L'enthalpie de désorption de l'hydrure de magnésium (75,5 kJ / mol H_2) est légèrement plus importante que l'enthalpie d'absorption (75 kJ / mol H_2), il faut donc apporter un peu plus d'énergie (0,2 % du PCI de l'hydrogène stocké) à l'hydrure de magnésium pour que la complète désorption soit atteinte. Le second facteur est lié au fait que l'hydrogène est introduit à température ambiante dans le réservoir, mais désorbé à la température de 300°C. La chaleur sensible de l'hydrogène entre 20°C et 300°C représente 3,25% du PCI de l'hydrogène, soit 10,5 % de l'enthalpie de réaction. Lors de la désorption, cette chaleur perdue contribue à accélérer la solidification du MCP. Par contre, lors de l'absorption depuis l'état totalement liquide, une partie de la chaleur dégagée par la réaction d'hydruration contribue à chauffer l'hydrogène entrant dans le réservoir, et non à fondre le MCP, de sorte que la totalité du MCP n'est pas fondue en fin d'absorption.

La connaissance de la capacité de stockage et des pertes thermiques permet de calculer le rendement énergétique du réservoir. Ce rendement a été calculé sur une période de 24h, en considérant qu'un cycle complet était effectué durant cette période. En prenant en compte l'ensemble des pertes de chaleur du système (pertes par convection et perte de l'énergie sensible de l'hydrogène à la désorption), le rendement de stockage du réservoir sur 24h est de 69 %. En admettant qu'on dispose d'un réservoir équivalent, mais sans MCP, le rendement serait de 37 %. L'emploi du MCP constitue donc une avancée déterminante. L'importance des pertes thermiques par rapport à l'énergie stockée diminue avec le rapport entre surface et volume du réservoir, de sorte que si l'on envisage de développer des installations de grande envergure, le rendement de stockage sera fortement amélioré. La récupération de l'énergie sensible de l'hydrogène pendant l'étape de désorption permettrait également d'améliorer le rendement énergétique des réservoirs d'hydrure de magnésium.

5.2.4. Influence des pertes de charge

Lors de la désorption, le flux d'hydrogène est susceptible de transporter des particules d'hydrure de magnésium, en particulier en début de désorption, lorsque les débits sont importants. Afin de protéger les instruments de mesure (débitmètre, régulateur de pression), un filtre de type Poral® est installé sur le réseau d'hydrogène, en sortie du réservoir. Ce filtre induit des pertes de charge importantes, tant à l'absorption qu'à la désorption, puisque le réservoir ne dispose que d'une canalisation pour l'entrée et la sortie d'hydrogène. La Figure 5.13 présente l'évolution du volume d'hydrogène absorbé ou désorbé, selon qu'on utilise ou non ce filtre.

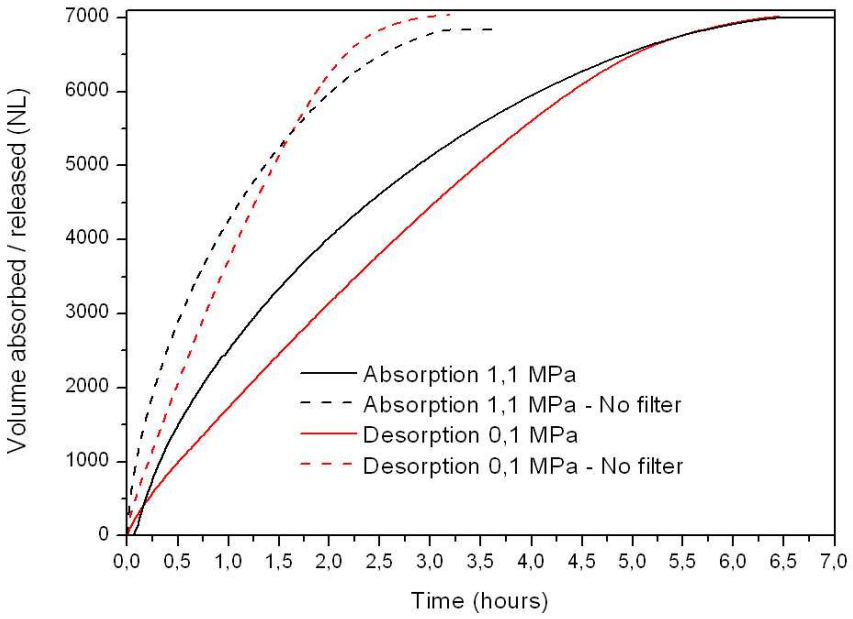


Figure 5.13 : Influence des pertes de charge sur l'absorption et la désorption

L'impact de la présence du poral sur le temps de réaction est significatif. Lorsque le filtre est installé, plusieurs dizaines de minutes sont nécessaires pour que la pression interne du réservoir rejoigne la consigne de pression. La température de l'hydrure de magnésium, gouvernée par la pression interne du réservoir, ne rejoint donc pas instantanément la température d'équilibre. La puissance transférée depuis le MCP vers l'hydrure de magnésium, dépendante du gradient de température entre ces deux domaines est plus faible. Le temps d'absorption est allongé d'un facteur deux. Le phénomène est exactement le même pour la désorption. Afin de palier cet inconvénient, un filtre d'une surface de passage beaucoup plus importante va être installé prochainement sur le dispositif.

5.2.5. Influence de la pression d'hydrogène

Au chapitre 3, l'étude du comportement du réservoir Nesshy a montré que la pression d'absorption n'avait que peu d'influence sur le temps de chargement. La Figure 5.14 présente l'influence de la pression d'hydrogène imposée en amont ou en aval du réservoir sur le temps de chargement ou de déchargement du réservoir. Contrairement au réservoir Nesshy, la pression d'hydrogène joue un rôle prépondérant dans la vitesse de réaction de réservoir. Comme pour les pertes de charge, la puissance thermique échangée entre l'hydrure de magnésium et le MCP, régissant le temps de réaction du réservoir, dépend de la différence de température entre l'hydrure de magnésium et MCP. Or l'écart de température est imposé par la pression fixée par l'utilisateur. C'est pourquoi dans ce type de réservoir utilisant du MCP, les pressions d'absorption et de désorption ont une influence importante sur le temps de réaction.

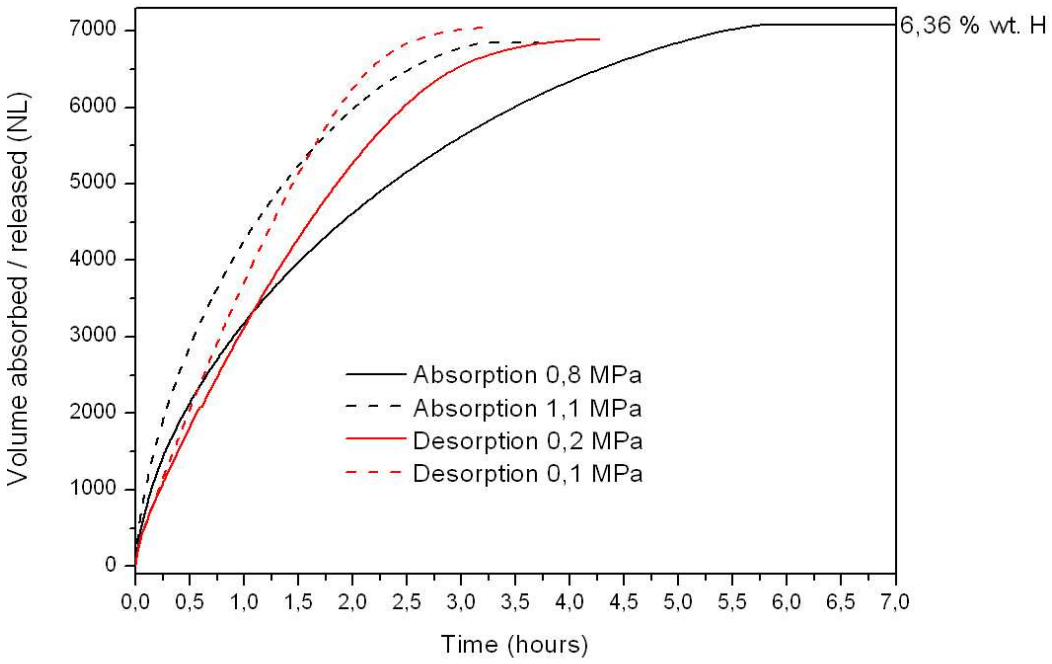


Figure 5.14 : Influence de la pression de régulation sur l'absorption et la désorption

5.2.6. Couplage avec la pile à combustible Bahia

Dans le chapitre 3, le couplage entre le réservoir Nesshy (1,8 kg MgH_2) et une pile à combustible Bahia de type PEMFC s'est révélé concluant. Néanmoins, la capacité limitée du réservoir ne permettait d'effectuer des tests que sur une durée de l'ordre de l'heure. De plus nous souhaitions nous assurer que les échanges thermiques entre MCP et MgH_2 étaient suffisamment efficaces pour répondre à des variations brutales de régime de la pile, en particulier en fin de désorption. Des tests similaires ont donc été réalisés avec ce nouveau réservoir. La Figure 5.15 présente une photo de l'installation.

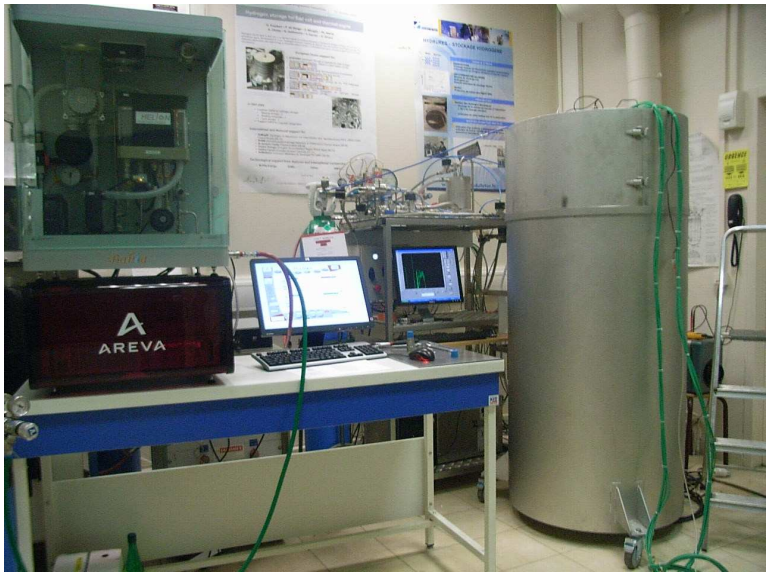


Figure 5.15 : Photographie du couplage entre le réservoir Carnot et la pile à combustible Bahia.

Un cycle de puissance de 15 minutes a été programmé pour la pile à combustible. Celui-ci est constitué d'une succession de paliers à puissance maximale et séparés par des intervalles à puissance variable (Figure 5.16). Ce cycle a été imposé une première fois au réservoir complètement chargé en hydrogène. La Figure 5.16 montre que le réservoir "répond" instantanément aux sollicitations imposées par la pile. Ceci était prévisible dans la mesure où le réservoir est capable de fournir un débit de 45 NL / mn, alors qu'à la puissance maximale, la pile consomme un débit d'hydrogène de 13 NL / min. Lorsque la pile s'arrête de fonctionner, la pression interne du réservoir rejoint progressivement la pression d'équilibre correspondant à la température de fusion du MCP.

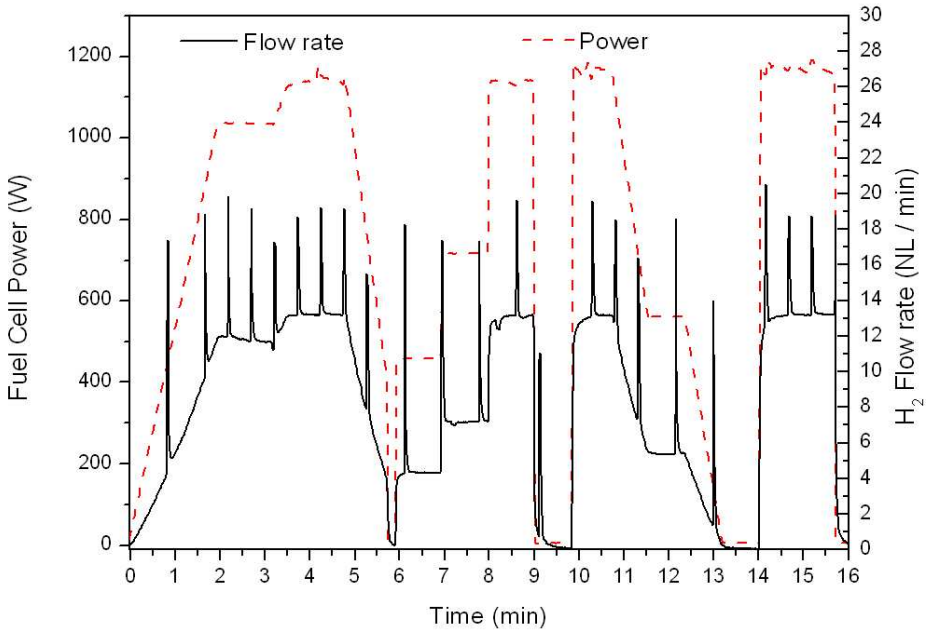


Figure 5.16 : Profil de puissance et débit d'hydrogène libéré par le réservoir.

Le profil de puissance présenté en Figure 5.16 a été reproduit, à 4 intervalles réguliers au cours de la désorption du réservoir. En tout début de désorption, puis après avoir désorbé 2000, 4000 et 6000 NL. La pile à combustible a fonctionné correctement pour ces 4 cycles. Même en fin de désorption, le réservoir est capable de faire face à des variations brutales de régime. Par contre, cette expérience a mis en évidence une évolution du comportement de la pression interne du réservoir selon le degré de chargement du réservoir.

La Figure 5.17 présente les résultats. La pression interne du réservoir diminue une première fois lors des cycles 2 et 3, puis une seconde fois lors du dernier cycle. Ceci s'explique par le fait que l'état du MCP à ces différents stades de déchargement impose des températures décroissantes à l'hydrure de magnésium. En début de la réaction, l'ensemble du MCP est liquide (350°C), et la pression du réservoir est donc proche la pression d'équilibre correspondant à cette température de 350°C. Au cours des cycles 2 et 3, le MCP est en cours de solidification, et la pression d'hydrogène s'équilibre à une valeur proche de celle correspondant à la température de fusion du MCP. Lors du dernier cycle, le MCP est entièrement solidifié et l'utilisation de la chaleur sensible abaisse sa température en dessous de la température de fusion. La pression d'hydrogène correspondante à cette température est alors inférieure, tout en restant néanmoins suffisante pour faire fonctionner correctement la pile à combustible.

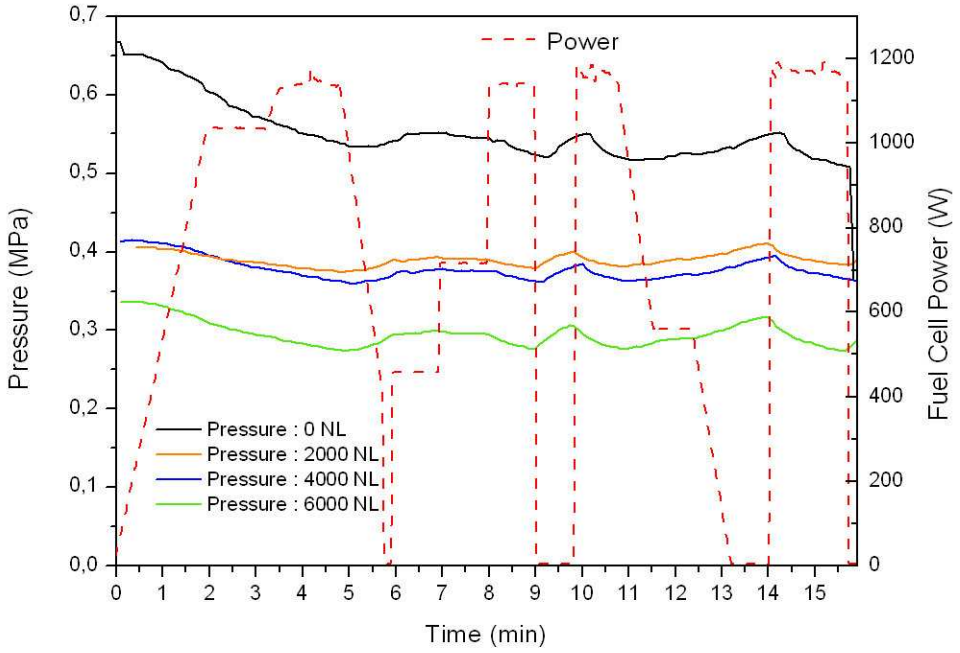


Figure 5.17 : Profil de puissance et pression interne du réservoir à différents stades de la désorption.

5.2.7. Conclusion

Un réservoir équipé d'un dispositif de stockage de la chaleur de réaction a été conçu puis testé sous différentes conditions expérimentales. D'une capacité de 7000 NL d'hydrogène, ce réservoir présente des temps de chargement et le déchargement de l'ordre de 3 heures. Le rendement énergétique du système sur une période de 24 heures est de 69%. Les pressions d'hydrogène imposées en amont et en aval du réservoir influencent de façon significative les temps de chargement et déchargement. Pour l'instant, sept cycles ont été effectués. Les capacités d'absorption mesurées confirment que le matériau présente une capacité d'absorption plus importante que l'hydrure de magnésium activé avec du vanadium, utilisé dans les réservoirs précédents. A terme, le réservoir sera soumis à plusieurs centaines de cycles, grâce à un dispositif de récupération et de re-compression de l'hydrogène, en cours d'installation au laboratoire. Ceci permettra de s'assurer du fonctionnement correct du réservoir sur un très grand nombre de cycles.

5.3. Simulation du réservoir Carnot avec Fluent.

5.3.1. Introduction

La simulation permet de prédire l'évolution de la pression, la température, du taux d'hydruration et de la vitesse de réaction dans l'ensemble du volume du réservoir. Couplée à l'expérience, la simulation permet de mieux comprendre les phénomènes de transferts thermiques en jeu lorsque celle-ci a été validée. Elle peut aussi être mise en œuvre pour optimiser différentes géométries de réservoirs, ou étudier l'influence des paramètres des matériaux (hydrure de magnésium et MCP) sur le fonctionnement des réservoirs.

Lors de ces 15 dernières années, les différentes modélisations proposées pour étudier les transferts de masse et de chaleur dans un réservoir d'hydrure métallique ont été progressivement améliorées. D'abord unidimensionnels ([GOP 95]), les modèles proposés dans la littérature sont désormais bidimensionnels et permettent d'étudier l'influence de différentes configurations d'échangeurs de chaleur dans le réservoir ([ASK 09], [MEL 09], [MEL 10]). Des modèles tridimensionnels sont aussi proposés ([ASK 009], [ALD 02]). Chung et Al. montrent que la présence d'un volume d'hydrogène gazeux dans la partie supérieure du réservoir peut diminuer les temps de réaction du réservoir.

L'hydrure de magnésium a été étudiée numériquement par Ph. Marty et al. ([MAR 06]) puis par Chaise et al. ([CHA 09]). Concernant le rayonnement, peu de travaux ont été publiés du fait que les hydrures étudiés réagissent à de faibles niveaux de températures (<100°C). Cependant, pour l'hydrure de magnésium, Askri et al. montrent que ce mode de transfert de chaleur peut avoir une influence sur le temps de chargement [ASK 03].

5.3.2. Description du modèle utilisé

A.Chaise [CHA 08] a développé un modèle numérique avec le logiciel Fluent permettant de prendre en compte le comportement cinétique, fluidique et surtout thermodynamique de l'hydrure de magnésium. Grâce à ce modèle, toutes les configurations de réservoirs utilisant de l'hydrure de magnésium peuvent être étudiées. Cet outil repose sur les hypothèses suivantes :

- l'hydrogène se comporte comme un gaz parfait dans l'ensemble de l'hydrure de magnésium,
- la température de l'hydrogène est la même que celle de la poudre,
- l'écoulement est considéré comme laminaire entre les grains de poudre,
- les transferts radiatifs dans le milieu poreux sont négligés.

En parallèle des calculs opérés par Fluent, un module annexe est programmé afin de prendre en compte l'aspect cinétique et thermodynamique de l'hydrure de magnésium. Après avoir effectué un bilan de masse (en hydrogène) et un bilan d'énergie (libérée ou absorbée par l'hydrure), le calcul de la vitesse et du taux d'hydruration est effectué à la fin de chaque pas de temps grâce aux lois cinétiques et thermodynamiques régissant le système Mg-MgH_2.

Une simplification du modèle initial a été apportée, en négligeant la contribution de l'écoulement d'hydrogène ([CHA 09]). A partir d'un calcul simple d'un nombre adimensionnel, il est possible de déterminer si les effets de l'écoulement sur le chargement ou le déchargement peuvent être négligés. Ce nombre adimensionnel a pour expression :

$$N = \frac{\lambda_{MgH_2} M_{H_2} L_{Gaz}^2 \mu_{H_2}}{P_i \frac{\Delta H_{MgH_2}^{\ 2}}{R T_{eq}^2} \rho_g K L_{th}^2} \qquad (5.13)$$

Avec :

λ_{MgH2} : conductivité thermique radiale de l'hydrure de magnésium (W/m/K)

M_{H2} : masse molaire du dihydrogène (kg / mol)

L_{Gaz} : longueur caractéristique de diffusion de gaz (m)

L_{th} : longueur caractéristique des transferts thermiques (m)

μ_{H2} : viscosité dynamique de l'hydrogène (Pa.s)

K : perméabilité axiale de l'hydrure de magnésium + 5 % de GNE (m^2)

P_i : pression interne du réservoir (Pa)

ρ_g : masse volumique du gaz (kg / m^3)

T_{eq} : température d'équilibre du matériau (en K)

ΔH_{MgH_2} : enthalpie de la réaction d'hydruration du magnésium (J/mol)

La longueur caractéristique de diffusion de gaz correspond à la distance caractéristique que l'hydrogène doit parcourir à travers le matériau pour réagir. Dans le cas d'un disque d'hydrure de magnésium compacté, il s'agit d'une demi-épaisseur de disque (l'hydrogène diffuse à travers les faces supérieures et inférieures du disque). De la même façon, la longueur caractéristique des transferts thermiques est la distance que parcourt le front de réaction durant la réaction. Dans le cas d'un disque d'hydrure de magnésium compacté, il s'agit de la longueur d'une demi-tranche de pastille.

Ainsi, pour pouvoir utiliser un modèle négligeant l'écoulement (appelé modèle solide), plus rapide en terme de temps de calcul, N doit être très inférieur à 1. Dans le cas contraire, les effets de l'écoulement d'hydrogène dans le milieu devront être pris en compte (utilisation du modèle dit « fluide »).

5.3.3. Implémentation du logiciel Fluent .

Le réservoir conçu dans le cadre de cette thèse utilise un matériau à changement de phase pour stocker l'énergie de réaction. J'ai donc été amené à créer un nouveau module traitant le changement de phase du MCP, pour implémenter le code de calcul développé précédemment au laboratoire à partir du logiciel Fluent. La logique de programmation des phénomènes thermiques gouvernant le comportement du MCP est régie de la façon suivante (Figure 5.18) : elle fait intervenir une variable, appelée "titre de fusion" qui correspond au rapport entre la masse de MCP en phase liquide et la masse totale de MCP.

Si lors de la réaction, et après résolution de l'équation d'énergie par Fluent, les critères de changement de phase sur une maille appartenant au MCP sont respectés, la température de celle-ci est ramenée à T_{fus}, et le titre de fusion est recalculé.

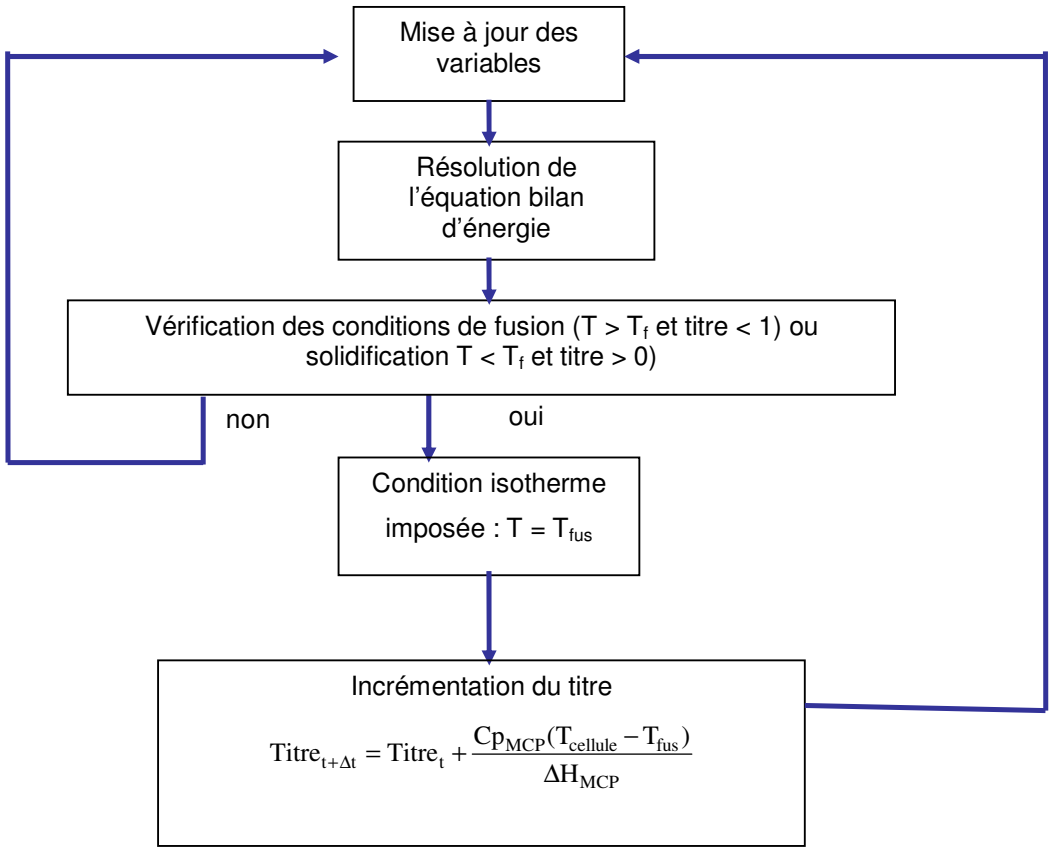


Figure 5.18: algorithme de résolution du système d'équations par Fluent

Concernant la prise en compte de la convection dans le MCP en phase liquide, celle-ci a été négligée. La convection a pour effet d'améliorer les transferts thermiques au sein du MCP par transport de matière. La conductivité thermique effective du MCP est donc augmentée par la convection. Or la conduction thermique n'étant pas limitante dans les transferts de chaleur, une augmentation de ce paramètre n'aurait aucune influence sur le temps de réaction. Toutes les simulations ayant pris en compte la convection ont abouti à des temps de chargement identiques à ceux obtenus en négligeant de la convection.

5.3.4. Résultats

5.3.4.1. Géométrie

La hauteur du réservoir Carnot est plus de 6 fois supérieure au diamètre de la cartouche. On considère donc une invariance de la géométrie par translation le long de l'axe du réservoir. Cette invariance permet de ne considérer qu'un seul disque et la toile incompressible associée. Une seconde invariance par rotation autour de l'axe du réservoir permet de réduire le domaine maillé à celui présenté sur la Figure 5.19. Il s'agit de la demi epaisseur d'une tranche radiale de disque d'hydrure de magnésium, avec la toile incompressible et du domaine de MCP correspondant.

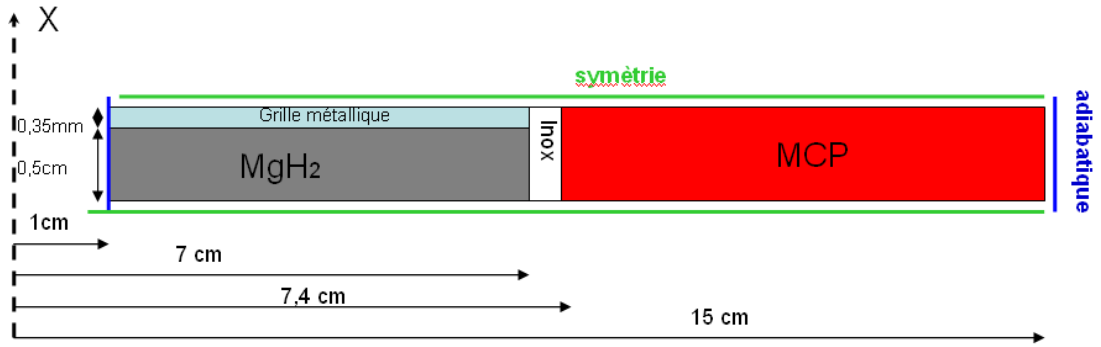


Figure 5.19 : Géométrie utilisée pour le calcul fluent.

Les rayons sont ceux retenus pour le réservoir Carnot. Les autres paramètres thermiques sont ceux du Tableau 5.3. Le contact entre l'hydrure de magnésium et la paroi en inox est supposé parfait, les effets de l'écoulement sont négligés (N=0,01 à l'absorption) et une condition adiabatique est imposée à l'extérieur du domaine de MCP.

Paramètre	**Valeurs retenues**
Conductivité thermique du MCP	100 W/m/K
Conductivité thermique de l'hydrure de magnésium compacté	10 W/m/K
Densité du MCP	2,9
Densité de l'hydrure de magnésium	1,945
Capacité calorifique du MCP	1 100 J/kg/K
Capacité calorifique de l'hydrure de magnésium compacté	1 545 J/kg/K
Porosité	0,44
Masse molaire de l'hydrogène	0,002 kg / mol
Energie d'activation à l'absorption	41 000 J
Energie d'activation à la désorption	130 000 J
Capacité massique d'absorption	6,35 %
Enthalpie standard de réaction	-75 000 J/molH_2
Entropie standard de réaction	-135 J/K/mol H_2
Enthalpie de fusion du MCP	175 J/g

Tableau 5.3 : Paramètres utilisés pour la simulation Fluent.

5.3.4.2. Absorption

Le chargement du réservoir a été simulé dans les conditions initiales suivantes : température initiale de 300°C et pression d'hydrogène de 0,8 MPa. Les pertes de charge sont traitées dans une subroutine. Le coefficient de perte de charge (exprimé en $Pa.s/m^3$) est déterminé de façon expérimentale en effectuant le rapport entre la différence entre la pression interne du réservoir et la pression de consigne et le débit mesuré.

La Figure 5.20 présente la comparaison entre l'expérience et la simulation pour les températures et le taux de chargement. La concordance entre la simulation et l'expérience est satisfaisante. Les comportements thermiques et les temps de chargement sont très proches. Le temps calculé pour la mise à l'équilibre de l'hydrure de magnésium est corrélé avec l'expérience. Une étude paramétrique a été menée sur la conductivité radiale de l'hydrure de magnésium. Celle-ci confirme l'influence importante de ce paramètre sur le temps de réaction. Les simulations effectuées avec une conductivité radiale de 3,9 W/m/K (mesure expérimentale du matériau non cyclé) aboutissent à des temps de d'absorption de l'ordre de 13 h. La valeur de conductivité radiale permettant de prédire au mieux les courbes expérimentales est 10 W/m/K. Cette valeur correspond à la conductivité thermique radiale effectivement mesurée sur un composite d'hydrure de magnésium cyclé 10 fois (9,7 W/m/K, figure 2.15). De la même façon qu'en PCT, le matériau subit dans le réservoir des transformations microstructurales qui modifient certains paramètres, en particulier la conductivité thermique.

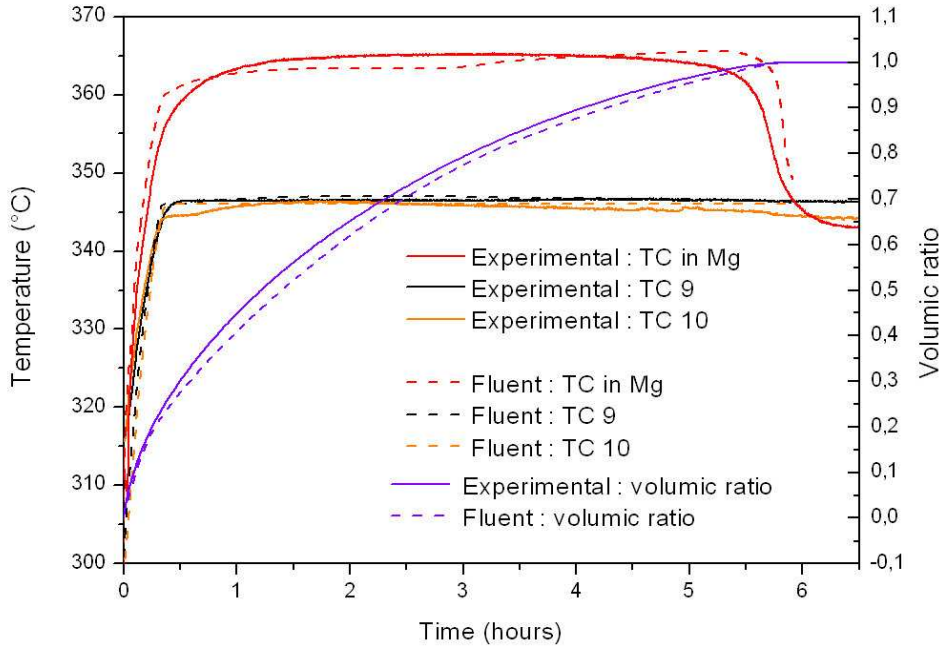


Figure 5.20 : Evolutions expérimentales et numériques du taux d'absorption et des températures dans le réservoir lors d'une absorption à 0,8 MPa.

Les Figure 5.21 et Figure 5.22 présentrent les cartographies de température, de taux d'hydruration (coté hydrure de magnésium) et de titre de fusion (coté MCP) après 1000 et 10000 secondes, au cours de l'absorption modélisée. Ces cartographies confirment la formation de fronts d'hydruration et de fusion au niveau de la paroi (Figure 5.21 (b)). Ces fronts s'en éloignent ensuite progressivement (Figure 5.22 (b)).

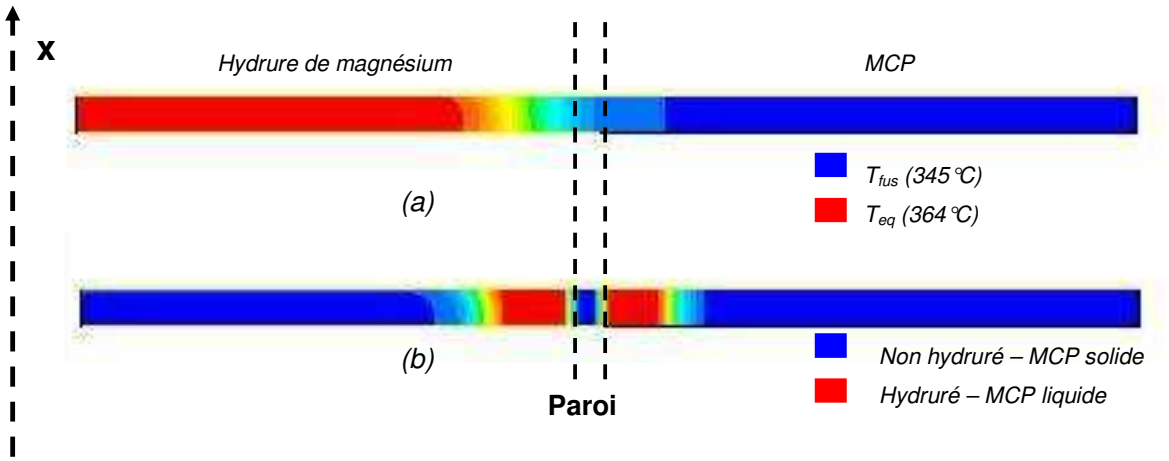


Figure 5.21 : Carte de température (a), d'hydruration et de titre de fusion (b) à t=1000 s

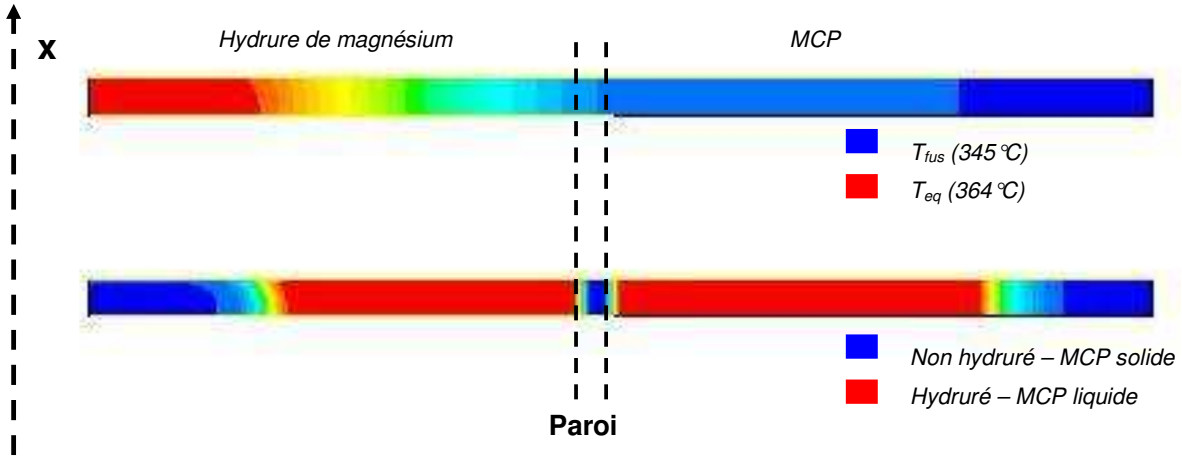


Figure 5.22 : Carte de température (a), d'hydruration et de titre de fusion (b) à t=10000 s

5.3.4.3. Désorption

Le cas de la désorption a aussi été simulé. La Figure 5.23 montre les évolutions calculées et expérimentales des températures et du taux de déchargement pour une désorption dans les conditions suivantes : température initiale de 360°C et pression de consigne : 0,2 MPa. Si la concordance entre la simulation et l'expérience est satisfaisante, la différence est pourtant plus marquée que pour l'absorption. La libération de l'hydrogène à 300°C engendre une perte de chaleur qui représente 10,5% de l'enthalpie de réaction (paragraphe 5.3.2). Cette chaleur est apportée par le MCP pour permettre la réaction complète. C'est pourquoi le matériau se solidifie plus rapidement que ne le prévoit la simulation. La prise en compte de ce paramètre dans la subroutine pourrait être envisagée en déterminant, à chaque pas de temps, la masse d'hydrogène libérée et le terme source associé à la désorption de cet hydrogène à 300°C.

D'autre part, la forme des courbes de taux d'hydruration entre la désorption et l'absorption diffère légèrement. Une explication pourrait venir de la valeur du nombre adimensionnel N. Si celui-ci est très inférieur à 1 dans le cas de l'absorption, il est égal à 0,14 pour la désorption. Le critère n'étant pas parfaitement respecté, l'écoulement fluide pourrait avoir une influence sur le fonctionnement du réservoir lors de la désorption. L'utilisation du modèle fluide pour simuler cette géométrie n'a cependant pas été possible, le code de calcul s'avérant très instable et ne tolérant que des pas de temps très faibles (< 0,001 sec). L'impact réel de l'écoulement sur le fonctionnement du réservoir n'a donc pu être déterminé.

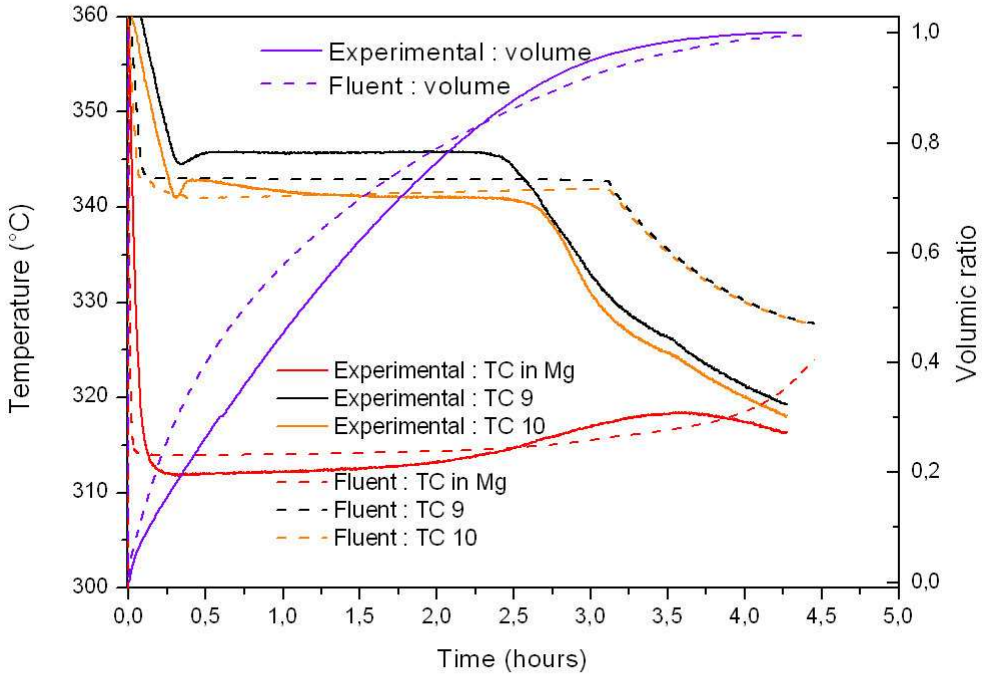


Figure 5.23 : Evolutions expérimentales et numériques du taux de désorption et des températures dans le réservoir lors d'une désorption à 0,2 MPa.

5.4. Développement d'un nouveau code de calcul avec Matlab

Le développement d'un nouveau code de calcul s'est avéré nécessaire pour bénéficier d'un outil rapide permettant de calculer les paramètres (températures, taux d'hydruration) en tout point d'un réservoir avec matériau à changement de phase. Il a été décidé de créer un outil numérique uni-dimensionnel, permettant de réaliser des calculs sur un domaine d'hydrure de magnésium compacté couplé avec un domaine de MCP. Les calculs peuvent s'effectuer en géométrie de type axiale ou axisymétrique. Seule l'équation de la chaleur est prise en compte avec Matlab. Ceci implique de faire l'hypothèse que les transferts radiatifs et l'écoulement d'hydrogène n'ont pas d'influence sur le comportement du réservoir.

5.4.1. Discrétisation et modélisation.

Le programme résout l'équation de la chaleur sur 2 domaines, l'un correspondant à l'hydrure de magnésium, l'autre au matériau à changement de phase. Ces 2 domaines associés représentent un motif élémentaire d'une géométrie de réservoir, présenté au chapitre 5.1. Cette résolution utilise la méthode des différences finies selon un schéma de Crank-Nicholson. On rappelle l'expression de l'équation de la chaleur en coordonnées cartésiennes avec un terme source.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) + S \qquad (5.14)$$

L'équation 5.14 est discrétisée sur un domaine représenté en Figure 5.24. Il s'agit d'un domaine d'hydrure de magnésium associé à un domaine de MCP. Le contact thermique entre les 2 domaines est supposé parfait. Deux conditions aux limites sont imposées à droite et à gauche du maillage. Les masses volumiques, capacités calorifiques, conductivités thermiques et les termes source intervenant dans l'équation (5.14) sont des paramètres propres à chaque domaine. Ainsi, chacun de ces paramètres sera défini par un vecteur dont les composantes seront les valeurs correspondantes. En retenant l'exemple décrit Figure 5.24, la masse volumique sera définie pour ce cas comme un vecteur de dimension M+N+1 (le nombre total de points). Les M 1ères lignes seront égales à ρ_1, la M+1ème ligne sera égale à $(\rho_2 + \rho_1)/2$, et les N dernières lignes seront égales à ρ_2. Ceci permet d'utiliser la même équation pour traiter les 2 domaines, ce qui facilite la programmation.

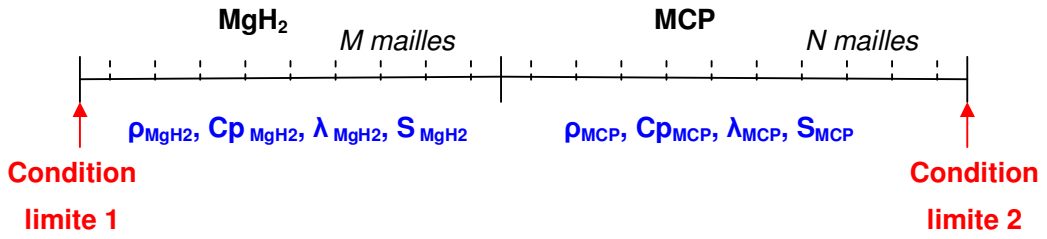


Figure 5.24 : Schéma des domaines modélisés avec Matlab.

Les termes source correspondant à chaque domaine sont les suivants :

$$S_{MgH_2} = \frac{\rho_{MgH_2}\omega_t(1-\varepsilon)\Delta H_{MgH_2}}{M}\frac{d\alpha}{dt}$$ pour l'hydrure de magnésium.

$$S_{MCP} = \frac{\rho_{MCP}C_{P_MCP}dT}{dt}$$ pour le matériau à changement de phase.

La discrétisation de l'équation (5.14) à un point P selon la notation présentée Figure 5.25 aboutit à l'équation (5.15). Les indices T^0 correspondent aux températures à l'instant t, et les températures T^1 sont les températures calculées au temps t+Δt.



Figure 5.25 : Indices de discrétisation.

$$\rho C_p \frac{\Delta x}{\Delta t}(T_p^1 - T_p^0) = \frac{\lambda k}{\Delta x}\left[\left(T_E^1 - T_p^1\right) - \left(T_p^1 - T_W^1\right)\right] + \frac{\lambda(1-k)}{\Delta x}\left[\left(T_E^0 - T_p^0\right) - \left(T_p^0 - T_W^0\right)\right] + S \quad (5.15)$$

Le coefficient k est une valeur permettant de décrire le profil de température entre 2 points de calcul (Figure 5.26). De la valeur de k va dépendre la nature du schéma. Si k=0, le schéma sera un schéma explicite : les valeurs T^1 seront fonction uniquement des températures au pas de temps précédent T^0. Si le schéma de résolution est simple, le calcul doit répondre à un critère de stabilité.

Si k=1, le schéma est implicite (La température T_p^1 dépend des autres températures T_E^1 et T_W^1) et inconditionnellement stable. En revanche, si f=0,5 le schéma est une moyenne des 2 schémas précédents, il s'agit du schéma de Crank-Nicholson ou semi-implicite. Il a l'avantage d'être inconditionnellement stable et c'est celui qui a été choisi pour notre modèle. Après avoir fixé k = 0,5, en regroupant certains termes et en divisant par ρC_p, on aboutit à l'équation (5.16), caractéristique du problème que l'on veut modéliser.

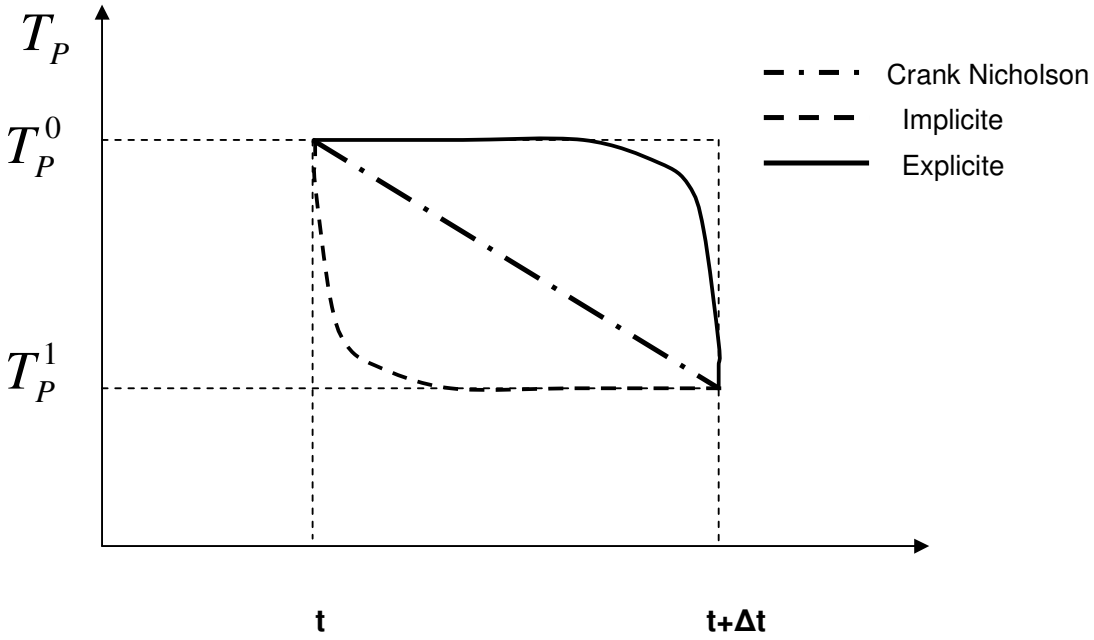


Figure 5.26 : Variation de température en fonction du temps pour les 3 types de schéma.

$$(1+e)T_p^1 - f\,T_E^1 - g\,T_W^1 = (1-e)T_p^0 + f\,T_E^0 + g\,T_W^0 + \frac{S}{\rho C_p} \qquad (5.16)$$

Avec : $e = \dfrac{\lambda \Delta t}{\rho C_p \Delta x^2}$ $\quad f = \dfrac{\lambda \Delta t}{2\rho C_p \Delta x^2}$ $\quad g = \dfrac{\lambda \Delta t}{2\rho C_p \Delta x^2}$

L'équation (5.17) est la forme matricielle de l'équation (5.16). Elle s'écrit sous la forme : A X (t+dt) = B X(t) + C. La résolution directe de cette équation par Matlab à chaque pas de temps permet de déterminer le profil de température à chaque instant. De la connaissance de la température, on en déduit le profil du taux d'hydruration à chaque instant en utilisant les mêmes lois cinétiques que dans le logiciel Fluent.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 1+e & -f & & & \\ -g & 1+e & -f & & \\ & .. & .. & .. & \\ & & -g & 1+e & -f \\ & & & -g & 1+e \end{bmatrix}}_{\mathbf{A}} \underbrace{\begin{bmatrix} T_0^1 \\ T_2^1 \\ .. \\ T_{N-1}^1 \\ T_N^1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{X(t+dt)}} = \underbrace{\begin{bmatrix} 1-e & f & & & \\ g & 1-e & f & & \\ & .. & .. & .. & \\ & & g & 1-e & f \\ & & & g & 1-e \end{bmatrix}}_{\mathbf{B}} \underbrace{\begin{bmatrix} T_0^0 \\ T_2^0 \\ .. \\ T_{N-1}^0 \\ T_N^0 \end{bmatrix}}_{\mathbf{X(t)}} + \underbrace{\frac{S}{\rho C_p}}_{\mathbf{C}} \quad (5.17)$$

Le gain de temps par rapport au logiciel Fluent est très important. Aucun dessin de géométrie n'est nécessaire, il suffit de préciser la longueur du domaine d'hydrure de magnésium et du domaine de MCP.

La résolution de l'équation (5.17) au premier et dernier point du maillage fait intervenir un point hors maillage, appelé point fictif. L'expression d'un flux ou d'une température aux 2 points fictifs en fonction des paramètres appartenant au maillage permet l'application de conditions limites de température ou de flux aux 2 extrémités du domaine.

La validation du code s'est faite en testant le comportement thermique de chaque domaine de façon indépendante. Pour le MCP, il a été choisi de comparer les résultats obtenus au cas de "Stéphan" (Figure 5.27). Il s'agit de suivre l'évolution dans le temps de l'interface eau-glace lors d'une solidification. Pour l'hydrure de magnésium, plusieurs cas d'absorption et de désorption ont été calculés avec une condition de température imposée et comparés avec les résultats obtenus avec Fluent. Pour les 2 domaines, les comparaisons se sont révélées satisfaisantes.

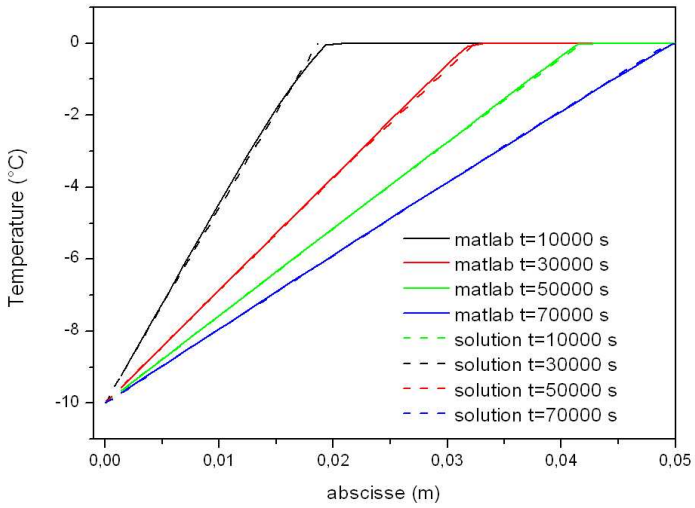


Figure 5.27 : Exemple de validation du modèle Matlab : problème de solidification d'une couche infinie d'eau initialement à 0 °C.

5.4.2. Exemples.

La mise en œuvre de ce programme permet de modéliser un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur d'absorption par un matériau à changement de phase, en géométrie axiale. L'exemple suivant simule, lors d'une absorption, le comportement d'un réservoir de type axial contenant des disques de 1cm d'épaisseur, avec 5 % massique de GNE . La pression imposée est de 1MPa. Le domaine de MCP adjacent est dimensionné de façon à pouvoir absorber la totalité de l'enthalpie de réaction. Dans le 1er calcul, deux conditions adiabatiques sont imposées de part et d'autre du maillage. Les caractéristiques thermiques de l'hydrure de magnésium et du MCP sont les mêmes que pour les simulations Fluent (Tableau 5.3). Les Figure 5.28 et Figure 5.29 présentent respectivement les profils de température et les profils de titre de fusion et de taux d'hydruration, à plusieurs instants. La Figure 5.30 correspond à l'évolution temporelle du titre de fusion et de taux d'hydruration en fonction du temps. Comme prédit de façon analytique, la température de paroi est effectivement constante. La valeur de la température de paroi déterminée avec Matlab est de 614,6 K. Le calcul analytique aboutit à une valeur de T_{paroi} égale à 614,7 K.

Le temps de chargement est de 3 000 secondes. Sur les figures, on observe la formation et la propagation en sens inverse d'un front d'hydruration dans l'hydrure et d'un front de fusion dans le MCP. La superposition des courbes de titre de fusion et de taux d'hydruration indique que le dimensionnement d'un domaine par rapport à l'autre a été correctement effectué : l'ensemble de l'énergie d'hydruration est stockée par la fusion du MCP.

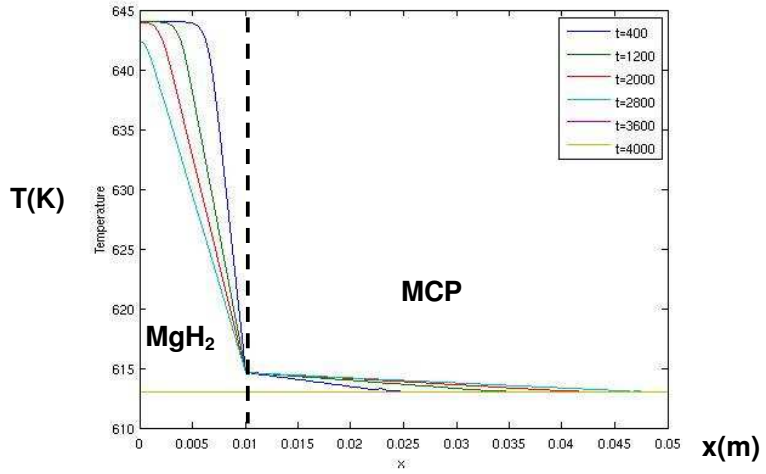


Figure 5.28 : Profils de température à différents instants (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

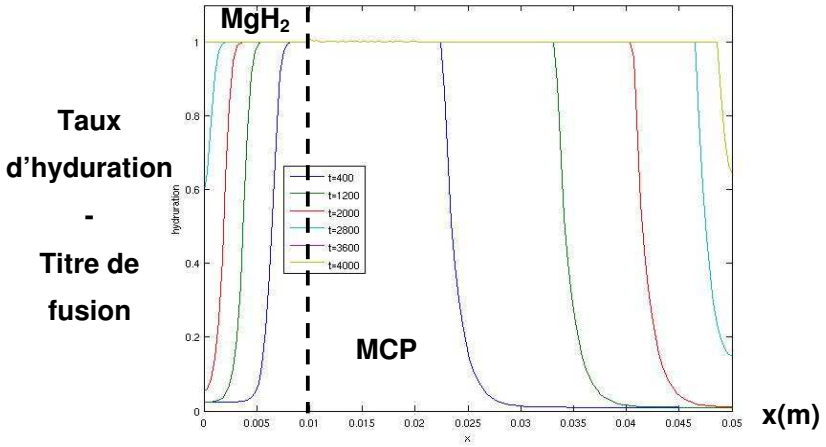


Figure 5.29 : Profils d'hydruration (pour le domaine d'hydrure de magnésium) et de titre de fusion pour le matériau à changement de phase (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

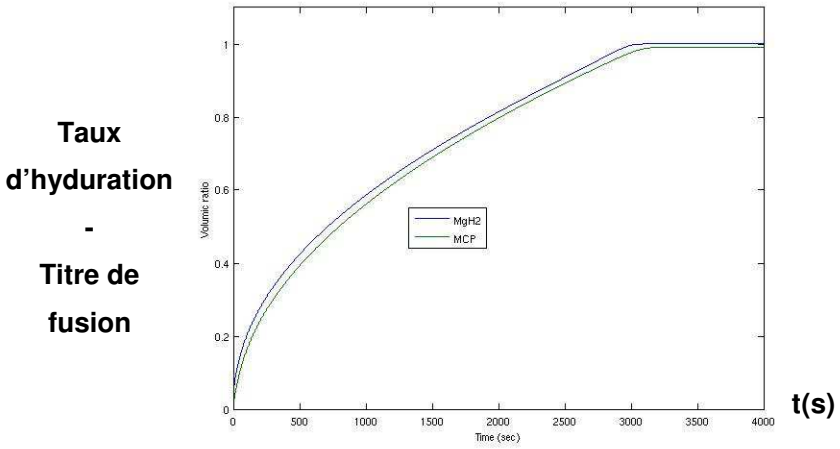


Figure 5.30 : évolution temporelles du taux d'hydruration et du titre de fusion du matériau à changement de phase (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

Un second calcul a été effectué dans les mêmes conditions que le précédent, mais en diminuant la longueur du domaine de MCP (Figures 5.31, 5.32, 5.33). La quantité de chaleur à stocker est alors trop importante. Ainsi, dès 1800 secondes, le MCP est totalement fondu alors que seulement 80 % du matériau est hydruré. C'est ensuite l'énergie sensible du MCP qui permet de stocker la chaleur de réaction. La différence de température entre l'hydrure de magnésium et le MCP diminue progressivement, ce qui ralentit la réaction d'absorption. En fin de réaction, le système étant adiabatique, la réaction est totalement bloquée et la température de l'ensemble hydrure de magnésium + MCP rejoint la température d'équilibre.

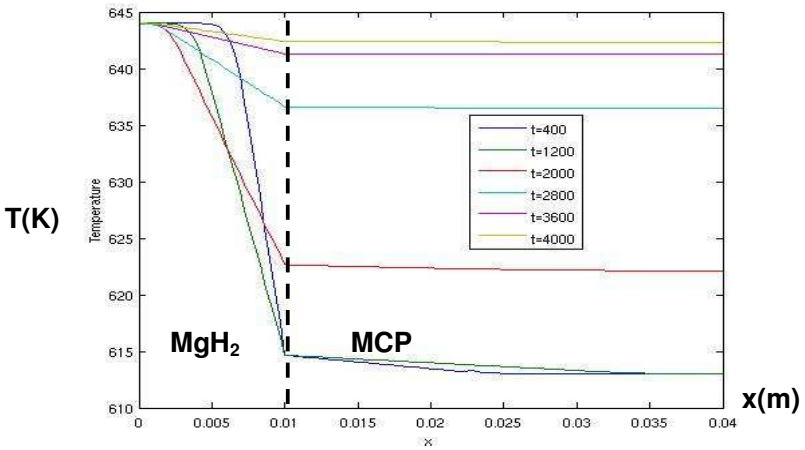


Figure 5.31 : Profils de température à différents instants (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

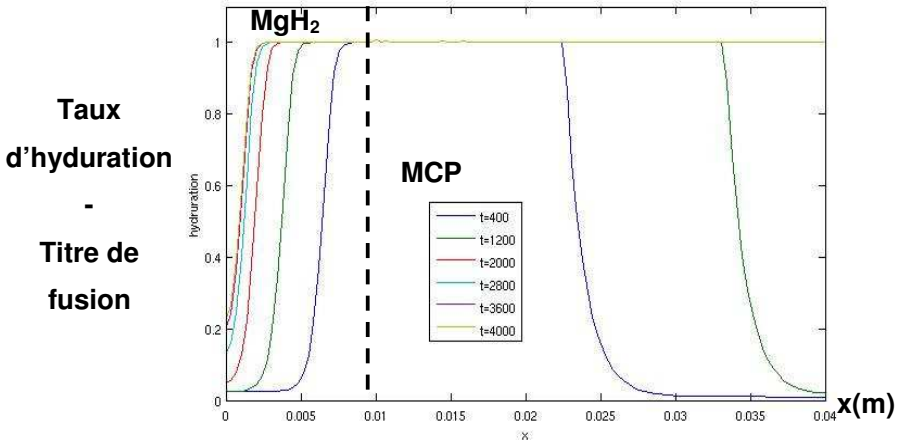


Figure 5.32 : Profils du taux d'hydruration (pour le domaine d'hydrure de magnésium) et de titre de fusion pour le matériau à changement de phase (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus})

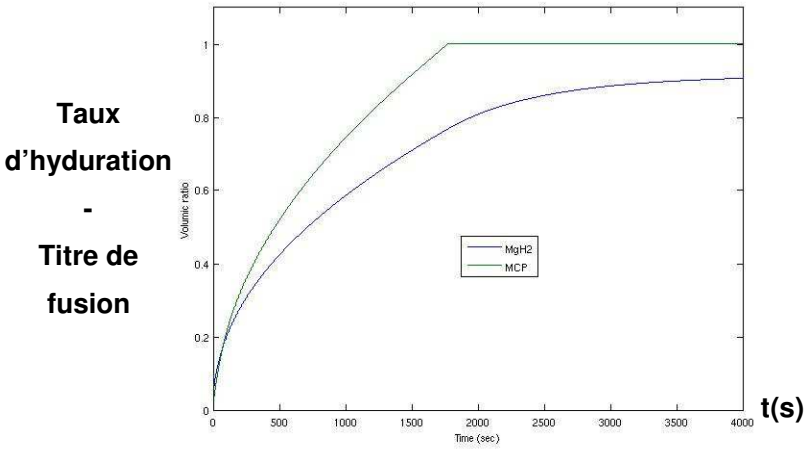


Figure 5.33 : évolution temporelles du taux d'hydruration et du titre de fusion du matériau à changement de phase (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus})..

Les conditions aux limites influencent aussi le comportement du réservoir. La simulation du même cas avec un flux thermique sortant de 1500 W / m^2 à droite du maillage (coté MCP) permet de montrer l'influence d'une perte thermique (Figure 5.34, Figure 5.35 et Figure 5.36). Si lors de l'absorption, le temps de chargement n'est pas affecté, le MCP ne fond pas dans sa totalité. En fin de réaction d'absorption, le MCP perd progressivement de la chaleur et son titre de fusion décroit. Lors de la désorption suivante, le MCP n'est plus en mesure de fournir la chaleur nécessaire pour achever la réaction de désorption.

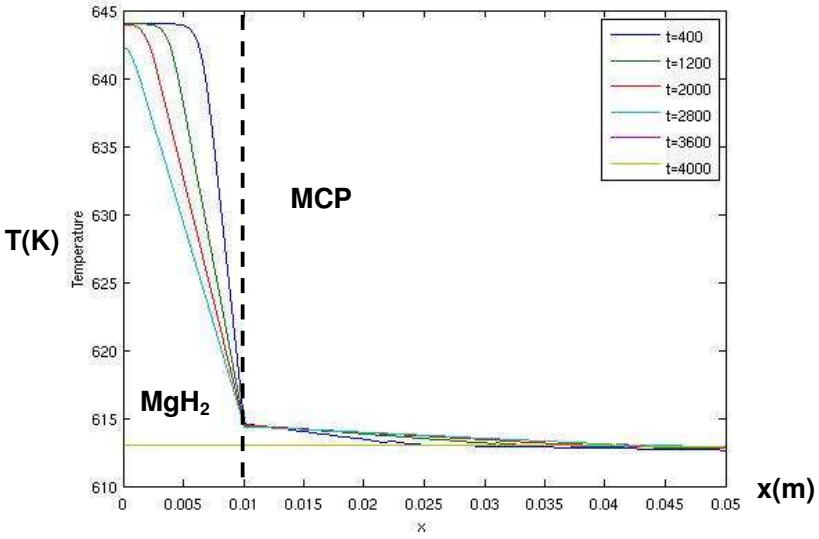


Figure 5.34 : Profils de température à différents instants (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

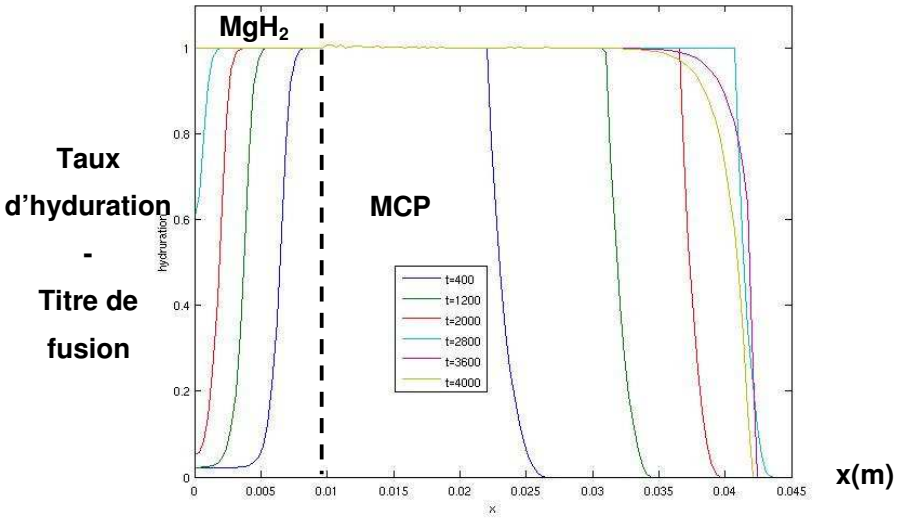


Figure 5.35 : Profils d'hydruration (pour le domaine d'hydrure de magnésium) et de titre de fusion pour le matériau à changement de phase (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

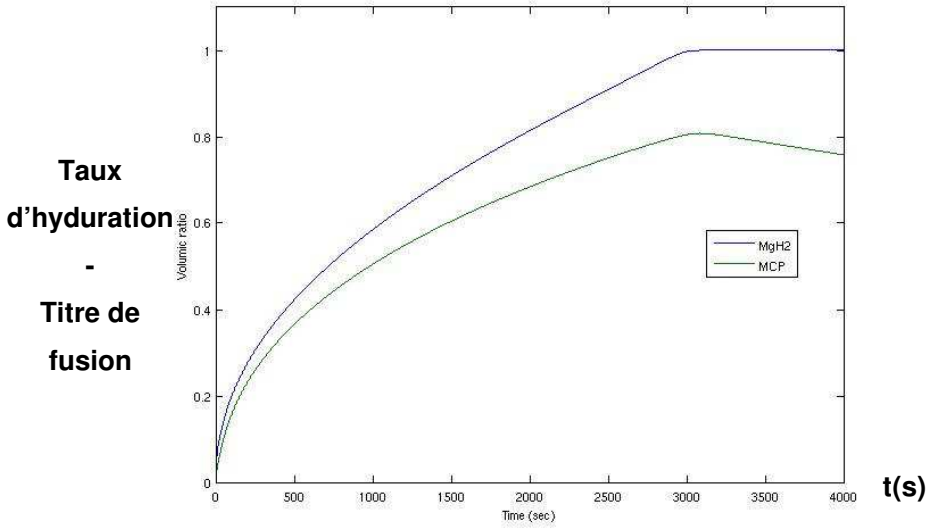


Figure 5.36 : Evolution temporelles du taux d'hydruration et du titre de fusion du matériau à changement de phase (Pression d'absorption : 1 MPa, T_i=T_{fus}).

5.4.3. Géométrie cylindrique

La simulation de la géométrie axisymétrique ne nécessite pas de modifications importantes par rapport à la géométrie axiale. A partir de la l'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques (5.18), on utilise le même processus de discrétisation que pour la géométrie axiale.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\,\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right) + S \qquad (5.18)$$

La discrétisation de l'équation (5.18) avec le schéma de Crank-Nicholson permet de déterminer l'équation résolue par Matlab (5.13).

$$(1+e)T_p^1 - f\,T_E^1 - g\,T_W^1 = (1-e)T_p^0 + f\,T_E^0 + g\,T_W^0 + \frac{S}{\rho C_p} \qquad (5.19)$$

$$e = \frac{\lambda \Delta t}{\rho C_p \Delta r^2} \qquad f = \left(1 + \frac{\Delta r}{2 r_i}\right) \frac{\lambda \Delta t}{\rho C_p \Delta r^2} \qquad g = \left(1 - \frac{\Delta r}{2 r_i}\right) \frac{\lambda \Delta t}{\rho C_p \Delta r^2}$$

La programmation d'un tel outil permet désormais de simuler des géométries unidimensionnelles axisymétriques. Les simulations effectuées avec Fluent supposaient une invariance selon l'axe de symétrie du réservoir et d'une symétrie de révolution autour de ce même axe. Cela permettait de mailler une portion de disque d'hydrure et de toile métallique, ainsi que le domaine de MCP correspondant, tandis que la modélisation 1D sur un rayon du réservoir ne peut prendre en compte la présence de la toile métallique et son impact sur les transferts de chaleur.

5.4.4. Résultats et comparaisons.

Le chargement du réservoir Carnot a de nouveau été simulé avec une température initiale de 300°C et une pression de consigne de 0,8 MPa. La Figure 5.37 regroupe les résultats de l'expérience, de la modélisation Fluent et de la modélisation Matlab. Ne tenant pas compte des pertes de charge induites par le débit d'hydrogène, la température de l'hydrure de magnésium simulée par Matlab atteint la température d'équilibre à 0,8 MPa en quelques secondes. L'écart de température maximal entre l'hydrure de magnésium et le MCP est stabilisé beaucoup plus rapidement qu'avec la simulation Fluent. Le temps de réaction s'en trouve raccourci (5h, contre 6h pour Fluent). Compte tenu de la simplicité du modèle, les résultats sont plutôt satisfaisants puisqu'une bonne prédiction des temps de chargement et d'évolutions de température est obtenue.

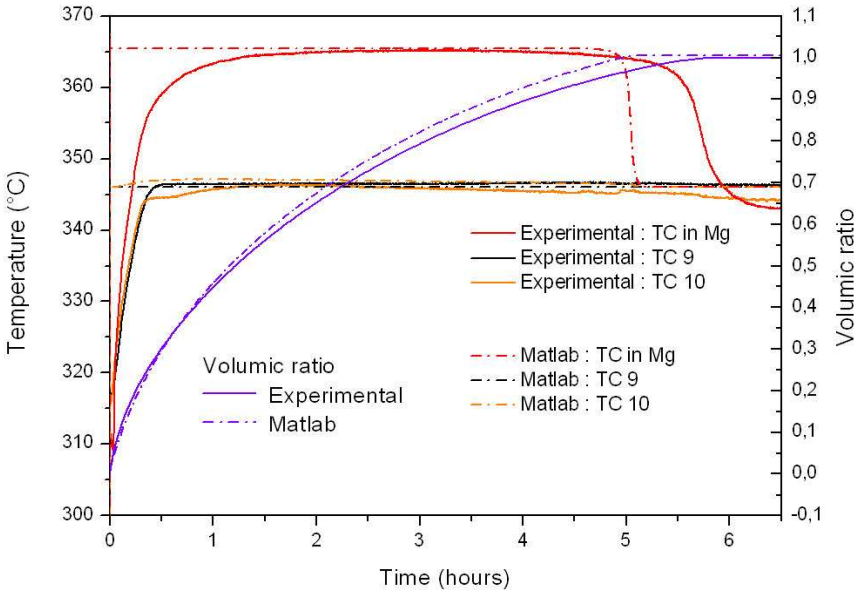


Figure 5.37 : Evolutions expérimentales et numériques du taux d'absorption et des températures dans le réservoir lors d'une absorption à 0,8 MPa.

Le cas de la désorption a également été simulé avec toujours une concordance satisfaisante entre le modèle Matlab et l'expérience (Figure 5.38). Le modèle calcule en effet un temps de déchargement de 4h alors que la désorption réelle dure 4h15. Comme avec Fluent, certains phénomènes tels que l'écoulement gazeux, le rayonnement, ou la surfusion du MCP ne sont pas pris en compte dans le calcul. Après s'être assuré que le réservoir voit sa réaction limitée par les échanges thermiques et non par les effets de l'écoulement (vérification par le calcul du nombre N), cette modélisation constitue un outil de dimensionnement efficace, puisqu'elle fournit en quelques dizaines de secondes, une estimation des températures, de l'hydruration et du titre de fusion en fonction du temps de réaction.

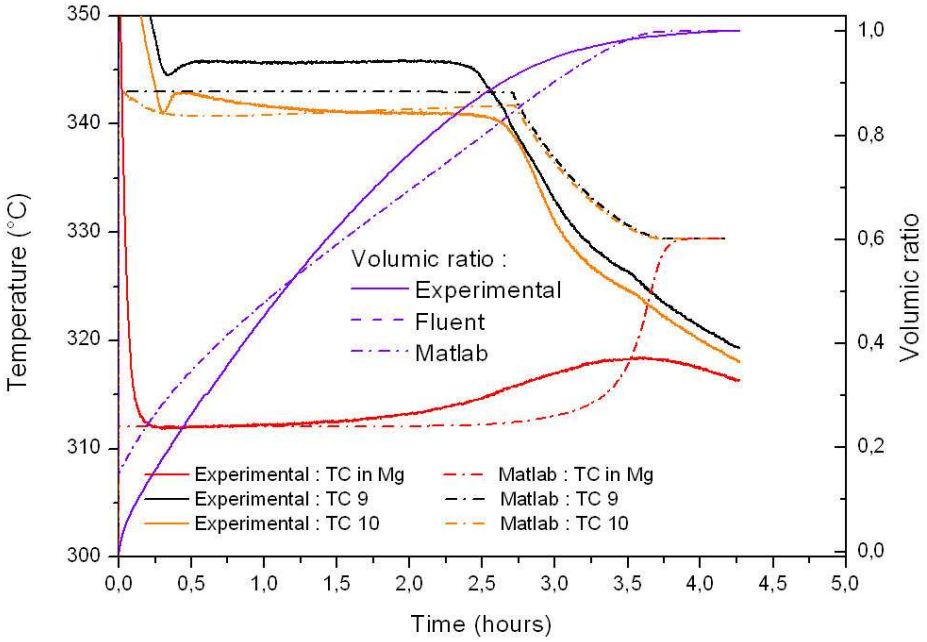


Figure 5.38 : Evolutions expérimentales et numériques du taux de désorption et des températures dans le réservoir lors d'une désorption à 0,2 MPa.

5.5. Conclusions

La conception, la réalisation et le test sous différentes conditions expérimentales d'un réservoir de 10 kg d'hydrure de magnésium compacté avec 5 % de GNE a été réalisée. Les objectifs fixés au début de l'étude ont été atteints. Le réservoir est en effet capable de stocker l'ensemble de l'énergie de réaction dans le matériau à changement de phase. L'hydrure de magnésium activé avec un additif de type Ti-V-Cr présente une capacité de stockage très supérieure à celle observée après quelques cycles sur les lots précédant, activés avec du vanadium. Ainsi, le volume d'hydrogène stocké de manière réversible est supérieur à 7000 NL (625g).

Les pertes de charge propres au circuit d'alimentation en hydrogène et la pression de consigne ont été identifiées comme des paramètres influençant de façon significative les temps de chargement / déchargement du réservoir. Le test d'un réservoir de dimension respectable a mis en évidence les paramètres clés pour l'optimisation des futurs réservoirs de très grande capacité. Une isolation très performante est indispensable pour limiter les pertes

par convection naturelle et augmenter le rendement de stockage des réservoirs. L'utilisation d'un matériau plus performant que la laine de roche est donc à envisager. La récupération de la chaleur sensible de l'hydrogène lors de la désorption améliorerait également les performances énergétiques du réservoir. Un échangeur thermique comportant un matériau à changement de phase pourrait à cet effet être installé sur le réseau d'hydrogène. La chaleur stockée lors de la désorption permettrait de préchauffer l'hydrogène entrant dans le réservoir lors de l'absorption.

Des échantillons d'hydrure de magnésium activé avec l'additif Ti-V-Cr soumis à une centaine de cycles d'absorption – désorption montrent que ces nouveaux composites conservent leurs performances au fil des cycles. De la même façon, des échantillons de MCP soumis à une centaine de cycles de fusion / solidification n'ont présentés aucune dégradation. Cependant, il reste nécessaire d'appliquer un grand nombre de cycles au réservoir dans différentes conditions expérimentales, afin de s'assurer de sa fiabilité, et d'être en mesure de développer des dispositifs de stockage à grande échelle.

L'étude numérique du réservoir a été menée grâce au logiciel Fluent. Après modification du code initial pour prendre en compte l'effet du changement de phase, le comportement du réservoir a pu être modélisé avec précision. L'étude numérique confirme les observations faites par mesures directe de conductivité thermique, à savoir que l'hydrure de magnésium voit sa conductivité thermique augmenter lorsque le réservoir est cyclé, la conductivité thermique effective du matériau est estimée à 10 W/m/K.

Un second modèle numérique a été construit afin de disposer d'un outil de dimensionnement rapide et efficace. Le code Matlab programmé résout l'équation de la chaleur unidimensionnelle en géométrie axiale ou radiale. Malgré la simplicité du modèle, celui-ci prévoit des temps de chargement et de déchargement précis. Diverses améliorations pourront à terme en augmenter la précision, en intégrant notamment l'influence des pertes de charge. Une autre voie d'amélioration consisterait à prendre en compte l'influence du rayonnement, en déterminant une conductivité thermique effective tenant compte de la conductivité radiale mais aussi des propriétés optiques du matériau (modèle de Rosseland).

5.6. Références bibliographiques.

[ALD 02] K. Aldas, M.D. Mat, Y. Kaplan. "A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed" *Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 1049-1056*

[ASK 03] F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah. "Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor". *Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 537-557*

[ASK 09] F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah. "Optimisation of hydrogen storage in metal hydride tanks". *International Journal of Hydrogen Energy*, *Volume 34, Issue 2*, *January 2009*, *Pages 897-905*

[ASK 009] F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah. "Heat and mass transfer studies on metal hydrogen reactor filled with $MmNi_{4.6}Fe_{0,4}$". *International Journal of Hydrogen Energy*, *Volume 34, Issue 16*, *August 2009*, *Pages 6705-6711*

[CHA 08] A.Chaise. "Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium", Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble, 2008.

[CHA 09] A.Chaise, P. Marty, P. de Rango, D. Fruchart. "A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor". *International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 52, 19-20, 2009, Pages 4564-4572*

[CHU 09] C.A. Chung, Ci-Jyun Ho. "Thermal-fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister. *International Journal of Hydrogen Energy*, *Volume 34, Issue 10*, *May 2009*, *Pages 4351-4364*

[GOP 95] M.R. Gopal, S.S. Murthy. "Studies on heat and mass transfer in metal hydride bed". *Int. J. Hydrogen Energy 20 (11) (1995) 911-917*

[MAR 06] P. Marty, J-F. Fourmigue, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier. "Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride". *Energy Conversion and Management 47 (2006) 3632-3643*

[MEL 09] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah. "Hydrogen storage in metal hydride tank equipped with metal foam heat exchanger". *International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 23, December 2009, Pages 9393-9401*

[MEL 10] "S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben Nasrallah. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles". *International Journal of Hydrogen Energy*, *Volume 35, Issue 4*, *February 2010*, *Pages 1693-1705*

6. Conclusions et perspectives

L'hydrure de magnésium offre des perspectives d'avenir certaines pour le stockage à grande échelle de l'hydrogène. Abondant, il présente une capacité massique d'absorption élevée et totalement réversible (7,67 %). Des matériaux nano-structurés présentant des cinétiques intrinsèques très rapides sont maintenant produits à l'échelle industrielle, par co-broyage de l'hydrure de magnésium avec des additifs tels que métaux de transition.

La trop grande stabilité de l'hydrure de magnésium a longtemps constitué un frein au développement de ce matériau, en imposant une température de désorption supérieure à 300°C et la gestion de flux thermiques importants. Les travaux récents menés à Grenoble, et en particulier le développement de composites d'hydrure de magnésium compacté avec du GNE (gain d'un facteur 30 sur la conductivité thermique, [CHA 08]), ont permis d'améliorer l'efficacité des échanges thermiques au sein des réservoirs. Ainsi, nous avons montré que le temps de chargement du prototype développé dans le cadre du projet Nesshy (100 g d'hydrogène) pouvait être réduit à 40 minutes en augmentant l'efficacité du refroidissement, mais qu'au delà d'un certain débit d'air, les échanges thermiques ne sont plus gouvernés par les échanges par convection mais par la conductivité thermique des composites.

Au cours de ce travail de thèse, j'ai été amené à étudier l'évolution du comportement de l'hydrure de magnésium au cours des cycles d'hydruration / déshydruration. Alors que les poudres d'hydrure co-broyées avec du vanadium conduisent systématiquement à une diminution importante de la capacité massique d'absorption au cours des premiers cycles (environ 20%), les nouvelles poudres préparées par MCPHy Energy avec un additif base Ti-V-Cr permettent de conserver une capacité constante de 6,5 % massique. Le matériau compacté subit néanmoins une évolution morphologique, mise en évidence notamment par l'augmentation importante de la conductivité thermique radiale après une dizaine de cycles. Cette évolution se traduit également par une dilatation progressive des composites d'hydrure de magnésium compacté avec l'augmentation du nombre cycles. Ce gonflement du matériau est observé quelque soient les conditions de pression et de température appliquées et aucune stabilisation du phénomène n'a pu être atteinte, même après 150 cycles. Par contre, nous avons montré que l'introduction de 5% massique de GNE permettait de diminuer l'amplitude du phénomène d'un facteur 2 dans le sens radial. Lorsque les composites occupent tout l'espace disponible, et qu'aucune dilation n'est possible, le phénomène est susceptible de générer des contraintes mécaniques sur les parois des réservoirs. Une contrainte radiale importante (6 MPa) a été mesurée après 85 cycles d'absorption – désorption. L'identification des

mécanismes régissant l'évolution microstructurale du matériau au cours des cycles constitue donc un axe de recherche prioritaire.

L'objectif principal de cette étude, financée par l'Institut Carnot « Energies du futur », était d'apporter une valeur ajoutée aux réservoirs existants, en stockant la chaleur de réaction d'absorption de l'hydrure de magnésium au sein d'un réservoir, afin de la réutiliser lors de la désorption endothermique. Cette chaleur de réaction représente en effet plus de 30% du PCI de l'hydrogène, qui sont « perdus » dans les réservoirs développés précédemment.

Le travail de thèse a en partie été consacré la recherche d'un matériau à changement de phase répondant aux contraintes imposées, notamment en termes de conductivité thermique, d'enthalpie de réaction et de température de fusion. A la suite d'une étude bibliographique, les recherches se sont focalisées sur l'alliage de composition eutectique Mg_7Zn_3, dont la température de fusion (343°C) correspondait exactement à celle recherchée. L'aluminium, introduit en faible proportion a conduit à une augmentation significative de l'enthalpie de fusion, sans modification de la température de fusion. La diffraction des rayons et l'analyse MEB nous ont permis d'expliquer le gain d'enthalpie par la stabilisation d'une nouvelle phase cristallographique au sein de l'eutectique. La composition $Mg_{69}Zn_{28}Al_3$ permet de disposer d'une enthalpie de fusion 175 J/g et d'une conductivité thermique très supérieure à celle des matériaux de type sel fondu généralement utilisés pour stocker la chaleur. En outre, la production de cet alliage en grande quantité ne pose aucun problème technique. La recherche de MCP plus performants en termes d'enthalpie de fusion reste cependant importante afin de concevoir des réservoirs plus légers et/ou plus compacts.

Conçu et dimensionné dans l'optique d'un stockage d'électricité sur un cycle jour / nuit, le réservoir conçu au laboratoire contient près de 10 kg d'hydrure de magnésium, sous forme de disques composites élaborés par la société MCPHy Energy. La cartouche centrale contenant l'hydrure est disposée au centre d'une seconde enceinte contenant 126 kg de MCP. Les chargements et déchargements réalisés en 3 heures ont permis de stocker réversiblement plus de 7000 NL, représentant une masse d'hydrogène de 630 g. Les cycles réalisés montrent l'influence notable de la pression d'hydrogène imposée sur les temps de chargement et de déchargement. L'estimation des pertes de chaleur et la prise en compte des pertes occasionnées par les différences de température de l'hydrogène en entrée et en sortie de réservoir abouti à un rendement énergétique de stockage calculé sur 24h de 69%. Ce chiffre est supérieur à ceux obtenus avec les réservoirs précédents et démontre tout l'intérêt de cette solution. La récupération de la chaleur provenant de l'hydrogène libéré à 300°C ainsi que le renforcement de l'isolation thermique des réservoirs devraient permettre à terme de porter ce chiffre au delà de 80%.

Des outils numériques simulant à la fois le comportement de l'hydrure de magnésium (quelles que soient les conditions de température et de pression) et le comportement du

matériau à changement de phase ont été développés et validés. Ainsi, nous disposons désormais d'outils de simulation fiables pour le dimensionnement et l'optimisation de réservoirs de plus grande capacité. Toutefois, une étude approfondie des phénomènes radiatifs au sein de l'hydrure permettrait d'aboutir à une modélisation encore plus précise.

Le couplage avec la pile à combustible BAHIA démontre que les réservoirs à base d'hydrure de magnésium sont parfaitement adaptés à cet usage, puisque les propriétés thermodynamiques du système Mg/MgH_2 permettent de disposer d'un système auto adaptatif, ne nécessitant aucun réglage de débit ou de pression, ni aucun volume tampon.

D'autres solutions sont envisageables pour palier au problème de la chaleur de réaction du magnésium, notamment en couplant le réservoir à un système dégageant de la chaleur. Ainsi, la possibilité de récupérer la chaleur provenant d'une pile à combustible de type SOFC est actuellement en cours d'étude au laboratoire.

Résumé :

La thèse porte sur la conception et la simulation d'un réservoir de stockage solide de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium (MgH2). La particularité du réservoir conçu réside dans sa capacité à stocker l'énergie d'absorption grâce à un matériau de changement de phase (MCP). Afin de pouvoir prouver la viabilité du système, une étude portant sur le comportement de l'hydrure de magnésium compacté lors du cyclage à été effectuée. Celle-ci montre qu'après 100 cycles, les cinétiques de réaction et les taux massiques de stockage d'hydrogène ne sont pas affectés. En revanche, un changement de morphologie important a été observé puisqu'une dilatation ainsi qu'une augmentation importante de la conductivité des matériaux composites ont été relevées. L'étude du MCP révéla l'importance de certains paramètres, en particulier la conductivité thermique et l'enthalpie de fusion. Le MCP sélectionné est un alliage métallique en composition eutectique. Celui ci est bon conducteur de chaleur, présente une enthalpie de fusion élevée et une stabilité de comportement thermique au cyclage. Le réservoir construit contient 10 kg d'hydrure de magnésium co-broyé + 5 % de Graphite Naturel Expansé. Il est capable de stocker 7000 NL d'hydrogène (625 g) en 3h. L'avantage principal du réservoir est son efficacité énergétique, puisque la chaleur stockée par le MCP à l'absorption est refournie lors de la désorption. Afin de pouvoir prédire les comportements thermiques et cinétiques des prochains réservoirs basés sur cette technologie, 2 modèles numériques utilisant Matlab et Fluent ont été développés et validés.

Summary :

The thesis's subject is about creation and modeling of a solid state hydrogen tank using magnesium hydride (MgH2). The main characteristic of this tank is the ability to store the heat of absorption due to the use of a Phase Change Material (PCM). In order to prove the sustainability of this system, a study, on the magnesium hydride's behavior, has been carried out. On one hand, kinetic properties and the amount of the stored hydrogen do not decrease after 100 cycles. On the other hand, a significant change on material morphology has been noticed. Indeed, a swelling and an increasing of thermal conductivity have been measured. Investigations about the MCP showed the importance of the thermal conductivity and the heat of fusion. That's why a metallic eutectic alloy has been selected. His atomic composition is Mg69Zn28Al3, he is a good thermal conductor, having a high heat of fusion, and presenting a good chemical stability during cycling. The designed tank contains 10 kg of magnesium hydride ball-milled added with Expanded Natural Graphite. It can absorb 7000 NL (625 g) of hydrogen in 3 hours and a half. On one total cycle, the energetic efficiency can be estimated to more than 70 %. At the same time, two numerical modeling have been achieved with Fluent and Matlab softwares, in order to make the design of next generation of tanks easier.