

Une perspective microstructurale sur la perméabilité à l'hydrogène des composites thermoplastiques à plis fins

A microstructural perspective on hydrogen permeability of thin-ply thermoplastic composites

Fatih Ertugrul Oz^{1,2}, Ahmed Wagih^{1,2}, Gilles Lubineau^{1,2}

1 : Mechanical Engineering Program
Physical Science and Engineering Division
King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia

2 : Mechanics of Composites For Energy and Mobility Lab
King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)
e-mail : fatih.oz@kaust.edu.sa, ahmed.abdelhady.1@kaust.edu.sa, gilles.lubineau@kaust.edu.sa

Résumé

Cette étude concerne la perméabilité à l'hydrogène des composites fibres de carbone (CF) à plis fins et matrice PA6, CF/PA6, en fonction de l'épaisseur de la couche, variant ici de 42 μm (couche mince) à 168 μm (couche épaisse) sous des pressions d'alimentation de 5, 10 et 15 bars. La perméabilité a tout d'abord été évaluée sur des stratifiés vierges puis sur des stratifiés présentant des dommages induits par des essais de traction interrompus, qui sont soupçonnés d'introduire des chemins de percolation pour la diffusion de l'hydrogène. Le taux de cristallinité et le type de dégradation ont été identifiés comme des facteurs clés influençant la perméabilité. A l'état vierge, les stratifiés à base de couches épaisses présentaient une perméabilité inférieure à celle de leurs homologues à base de couches minces en raison d'un taux de cristallinité plus élevé. Sous l'application d'un pré-chargement mécanique, le taux de cristallinité plus faible des couches minces a conduit à une décohérence précoce des interfaces fibres/matrice, augmentant ainsi la perméabilité à de faibles contraintes de traction mais sans former de réels chemins de percolation. À faibles contraintes, le comportement des stratifiés à base de couches épaisses est similaire. En revanche, sous des contraintes de traction plus élevées, ceux-ci ont développé un réseau de fissures transverses interconnectées à travers l'épaisseur du stratifié, augmentant ainsi la perméabilité de près de quatre fois. Il est également observé que, en l'absence de mécanismes de percolation sévères comme dans les couches épaisses, la perméabilité diminue avec la pression exercée. Les stratifiés à base de couches minces ont donc démontré de meilleures performances de barrière contre l'hydrogène en limitant les chemins de percolation à des contraintes de traction élevées.

Abstract

This study investigates hydrogen permeability in CF/PA6 composites with layer thicknesses of 42 μm (thin) and 168 μm (thick) under feed pressures of 5, 10, and 15 bars. Permeability was assessed in pristine laminates and those with damage induced by interrupted tensile tests, which introduced hydrogen percolation paths. Crystallinity and damage progression were identified as key factors influencing permeability. Pristine thick-layer laminates exhibited lower permeability compared to their thin-layer counterparts due to higher crystallinity. Under pre-applied stress, the lower crystallinity of thin layers led to early fiber/matrix debonding, forming limited percolation paths and increasing permeability at low tensile stresses. In contrast, thick-layer laminates initially resisted damage at low stresses but developed large, interconnected debonds through the laminate thickness at higher tensile stresses, increasing permeability by nearly four times. Permeability generally decreased with pressure, except in thick layers at high strain levels, where through-thickness leakage dominated. Thin layer laminates demonstrated better hydrogen barrier performance against hydrogen permeation by limiting percolation paths at high tensile stress.

Mots Clés : hydrogène, perméabilité, plis fins, composites thermoplastiques

Keywords : Hydrogen ; permeability ; thin-ply ; thermoplastic composites

1. Introduction

L'hydrogène est un vecteur d'énergie clé pour la transition écologique qui peut être dérivé de diverses ressources primaires telles que les combustibles fossiles, la biomasse et les énergies renouvelables.

Quelque soit l'origine de cet hydrogène, un déficit majeur demeure le transport et le stockage de grandes quantités, sous forme gazeuse ou liquide, tout en assurant un confinement (absence de fuites) efficace.

Les réservoirs de stockage d'hydrogène sont classés en cinq types, dont quatre utilisent des composites renforcés de fibres de carbone (CFRP). Les types II, III et IV comportent un réservoir principal assurant l'étanchéité, enveloppé de couches de CFRP assurant la résistance structurelle. Les types II et III utilisent des réservoirs métalliques, tandis que le type IV utilise une enceinte thermoplastique (liner). Cette dernière solution assure légèreté, résistance à la corrosion et absence de fragilisation métallique à l'hydrogène. Cependant, d'autres problèmes apparaissent avec les réservoirs de type IV, tels que l'effondrement du liner qui reste un risque potentiel en cas de dépressurisation. Les réservoirs de type V ne comportent quant à eux pas de liner, et ne sont constitués que d'une enceinte structurelle en CFRP assurant simultanément l'étanchéité et la tenue structurelle. Le type V permet un allègement supplémentaire, mais nécessite une enceinte composite dotée simultanément d'une endurance structurelle, d'une haute résistance aux dommages et d'une perméabilité aux gaz extrêmement faible pour éviter les fuites et garantir la sécurité [1].

Les composites à plis fins se caractérisent, de par leur procédé de fabrication, par une répartition uniforme des fibres et par de faibles taux de restitution d'énergie pour la fissuration transverse, car on sait que le taux de restitution d'énergie évolue avec l'épaisseur du pli. Ces caractéristiques uniques retardent l'apparition des dommages, diminuent les risques de délaminage et permettent des performances supérieures à celles des composites standards utilisant des plis épais [2]. Bien que les données sur les composites thermoplastiques à plis fins restent limitées [3], ils nous apparaissent être des candidats très intéressants pour la réalisation de réservoir de type V à haute performance.

Hosseini et coll. [4] démontre qu'une seule couche de 0° dans les stratifiés CF/LMPAEEK améliorerait la perméabilité par rapport aux couches 0° doubles. Le rôle des renforts et leur impact sur la perméabilité peut être complexe. Alluse et al. [5] a montré que les renforts (ici les fibres de carbone) augmentaient la perméabilité en raison de la formation de porosité et de la mauvaise qualité de l'interface fibre/matrice. Les traitements de surface améliorent cependant la perméabilité en augmentant la cristallinité et l'adhésion à l'interface. Une comparaison complète de différents thermoplastiques [6] a ainsi indiqué que les renforts réduisent la perméabilité en raison de la faible solubilité de l'hydrogène dans les fibres de carbone et de la cristallinité améliorée de la matrice, les composites CF/PA6 présentant la perméabilité la plus faible, probablement en raison de leur cristallinité élevée. Oz et coll. [7] ont confirmé qu'une cristallinité plus élevée dans les stratifiés CF/PA6 à couche épaisse diminuait la perméabilité par rapport aux stratifiés à couche mince. Bien que les renforts, l'épaisseur de la couche et la cristallinité soient des facteurs clés influençant la perméabilité, l'influence des modes de dégradation reste sous-explorée. Les dommages peuvent créer des topologies de fissurations et des chemins de fuite très différents, parfois critiques pour la sécurité des réservoirs sous pression de type V.

Cette étude concerne la perméabilité à l'hydrogène dans les composites CF/PA6 à plis fins et couches croisées, à base de couches fines ($42 \mu\text{m}$) ou épaisses ($168 \mu\text{m}$) sous des pressions de 5, 10 et 15 bars. La perméabilité a été évaluée dans des stratifiés vierges puis pré-endommagés, avec des dommages induits par des essais de traction interrompus. La cristallinité, mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et la topologie des dégradations, observée par microscopie électronique à balayage (MEB), sont des facteurs clés influençant la perméabilité. Les stratifiés à base de couches épaisses présentaient une perméabilité plus faible à l'état initial en raison d'une cristallinité plus élevée, mais présentaient une augmentation significative de la perméabilité sous des contraintes élevées dues à des fissures transverses percolantes dans l'épaisseur. Les stratifiés à base de couches minces, malgré des décohésions fibre/matrices observées dès les faibles chargements, offrent des performances de barrière à l'hydrogène supérieures car n'étant pas le lieu de réseaux de fissures percolées.

2. Protocole expérimental

Le matériau utilisé dans cette étude est un composite thermoplastique CF/PA6 à plis fins [8], constitué de fibres de carbone T700S imprégnées de PA6. Le matériau se présente sous la forme de préformes UD de 250 mm x 110 mm et de 42 μm d'épaisseur. Les préformes ont été empilées dans un moule en aluminium ensuite placé dans une presse chauffante, chauffée à 260 °C (chauffe 3°C/min). La température maximale est maintenue pendant 10 minutes avant un refroidissement à température ambiante à 40°C/min.

Pour évaluer l'effet de l'épaisseur de la couche sur la microstructure et la perméabilité à l'hydrogène, des séquences $[0/90]_{4s}$ et $[0_4/90_4]_s$ ont été produites. Ces deux séquences ont une épaisseur totale identique de 672 μm .

Les taux de cristallinité des différentes séquences, qui sont des indicateurs de leurs microstructures, ont été évalués via DSC à l'aide d'un calorimètre Discovery 2500 (TA Instruments, USA) en chauffant de 0°C à 260 °C à 10 °C/min sous atmosphère inerte (azote).

Afin d'évaluer la perméabilité des composites CF/PA6 pré-endommagés, des tests de traction interrompus ont été effectués jusqu'à 60% et 80% de la résistance ultime (σ_u) conformément à la norme ASTM D3039 [9] en utilisant une machine de traction universelle Instron 5882 (taux de charge de 1 mm/min). Des tests de perméation d'hydrogène ont été effectués à une température de 35 °C dans un système manométrique avec une méthode à volume constant et à pression variable, conformément à la norme d'essai ASTM D1434-23 [10] à 5, 10 et 15 bars. Afin de garantir que la perméabilité mesurée reflète bien le comportement diffusif hors-plan et ne soit pas altérée par la présence de fissures transverses débouchantes, les échantillons sont soigneusement scellés à l'aide d'une couche d'époxy et d'un film d'aluminium sur les tranches apparentes.

Un microscope électronique à balayage (Teneo VS, FEI Company, USA) a été utilisé pour identifier les morphologies de dégradation, permettant ainsi une corrélation entre perméabilité effective et morphologie de la dégradation sous-jacente.

3. Résultats et discussion

3.1. Échantillons non pré-endommagés

La figure 1 présente la variation de cristallinité et de perméabilité avec l'épaisseur de la couche.

Pour ces échantillons non pré-endommagés, le taux de cristallinité augmente avec l'épaisseur de la couche. Cela s'explique à la fois par la morphologie des couches et par l'effet de confinement des couches adjacentes. Dans les couches épaisses, la microstructure présente des poches de résine importantes et l'effet de confinement des couches adjacentes est moins important. Cela se traduit par une plus grande mobilité des chaînes polymères et donc un potentiel plus élevé à la formation de la phase cristalline [7, 11]. Au contraire, les couches fines dans lesquelles la mobilité est réduite sont plus propices à une phase amorphe. La phase cristalline étant plus compacte [6, 12], la perméabilité effective du composite est plus faible pour les séquences à base de couches épaisses.

La figure 1 montre également comment la perméabilité à l'hydrogène dans les stratifiés CF/PA6 varie en fonction de la pression. À mesure que la pression augmente, la perméabilité diminue pour tous les stratifiés. Ce comportement peut être attribué soit à l'interaction entre les molécules d'hydrogène et la

microstructure (avec une augmentation de la cristallinité à vérifier), soit à une modification du volume libre sous pression [13, 14, 15, 12].

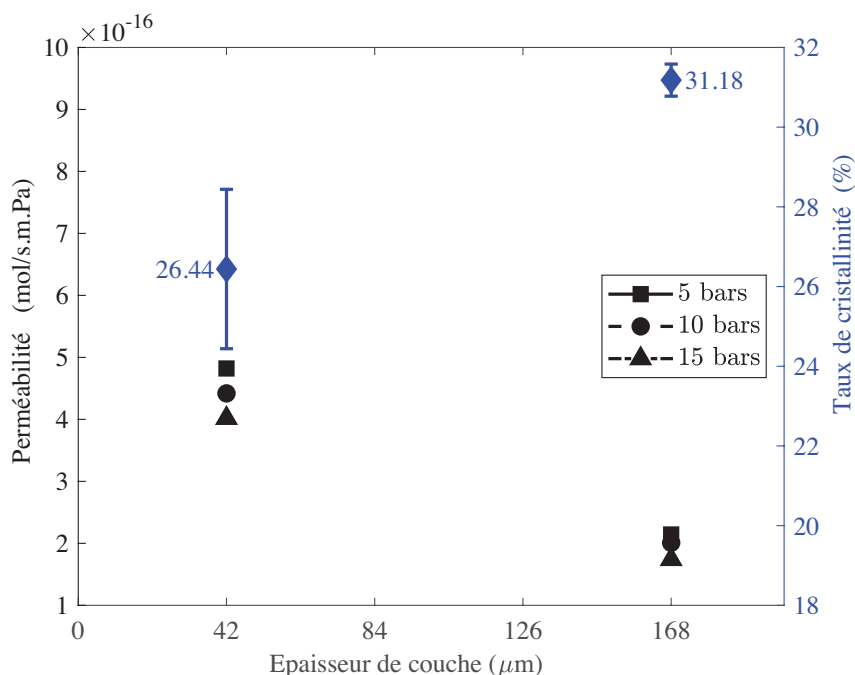


FIG. 1. – Perméabilité et cristallinité en fonction de l'épaisseur de la couche.

3.2. Échantillons pré-endommagés

Le tableau 1 compare les propriétés en traction des stratifiés CF/PA6 à plis croisés. Contrairement aux composites therm durcissables, où des couches minces améliorent généralement résistance et rigidité, aucun effet de ce type n'a été observé dans les composites CF/PA6. Les plis plus épais présentaient une légère amélioration de la résistance à la traction (σ_u) avec une influence négligeable sur le module élastique (E).

Séquence	Couche (μm)	σ_u (MPa)	E (GPa)	ε_u (%)
$[0/90]_{4s}$	42	924 ± 47	61.95 ± 2.67	1.43 ± 0.015
$[0_4/90_4]_s$	168	993 ± 32	60.72 ± 1.80	1.54 ± 0.024

TAB. 1. – Propriétés en traction.

Les niveaux de contrainte lors de la phase de pré-endommagement ont été fixés à 600 MPa et 800 MPa pour les deux séquences, correspondant à 60% et 80% de σ_u pour les stratifiés à base de couches épaisses.

La figure 2 illustre les changements de perméabilité en fonction du pré-endommagement. Les stratifiés à base de couches minces, caractérisés par une cristallinité plus faible, ont subi des décohésions des interfaces fibres/matrice plus précoces (Figure 3), conduisant à une perméabilité plus élevée dès 60% de σ_u . Au contraire, la perméabilité des séquences à base de couches épaisses augmente peu pour ces faibles niveaux de charge car peu de décohésions fibres/matrice sont observées.

En revanche, la pré-charge à 80% de σ_u fait clairement apparaître une autre phénoménologie d'endommagement. Les stratifiés à base de couches épaisses avaient initialement résisté aux dommages en raison de leur cristallinité plus élevée. Les décohésions étaient confinées autour des zones riches

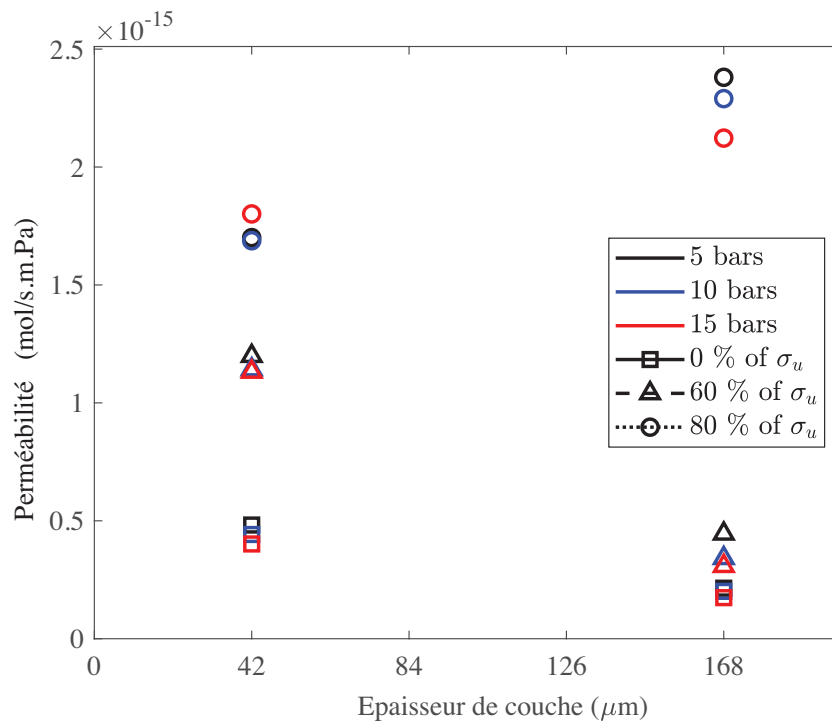


FIG. 2. – Variation de perméabilité en fonction de l'épaisseur de la couche et de la contrainte appliquée lors de la phase de pré-endommagement.

en résine. Cependant, à 80% de σ_u , des dégradations interconnectées à travers l'épaisseur du stratifié (Figure 4) apparaissent et créent des chemins de percolation, conduisant à une augmentation de la perméabilité près de quatre fois plus élevée, comme le montre la Figure 2.

Dans l'ensemble, la perméabilité augmente avec la contrainte de pré-endommagement pour toutes les configurations. Les stratifiés à base de couches épaisses présentaient de meilleures performances de perméabilité pour de faibles charges, mais se dégradaient rapidement pour des charges plus élevées en raison de la formation de larges chemins de percolation. Pour l'ensemble de séquences où la perméabilité est due à une dégradation diffuse, la perméabilité a diminué avec l'augmentation de la pression. Seule la séquence à base de couches épaisses à 80% de σ_u présente une augmentation de la perméabilité avec le pression. car la phénoménologie y est différente (larges fissures percolantes). Les stratifiés en couche mince, en limitant les chemins de percolation jusqu'à des niveaux de contrainte et de déformation plus élevés, peuvent mieux maintenir la sécurité dans les réservoirs de stockage d'hydrogène de type V sous haute pression.

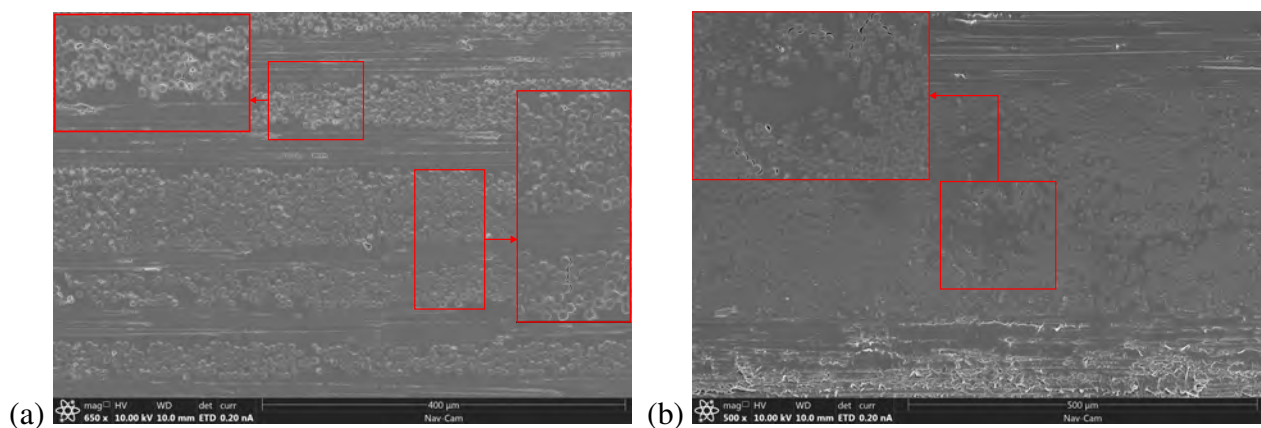


FIG. 3. – Dégradations observées à 60% de σ_u . (a) $[0/90]_{4s}$, (b) $[0_4/90_4]_s$.

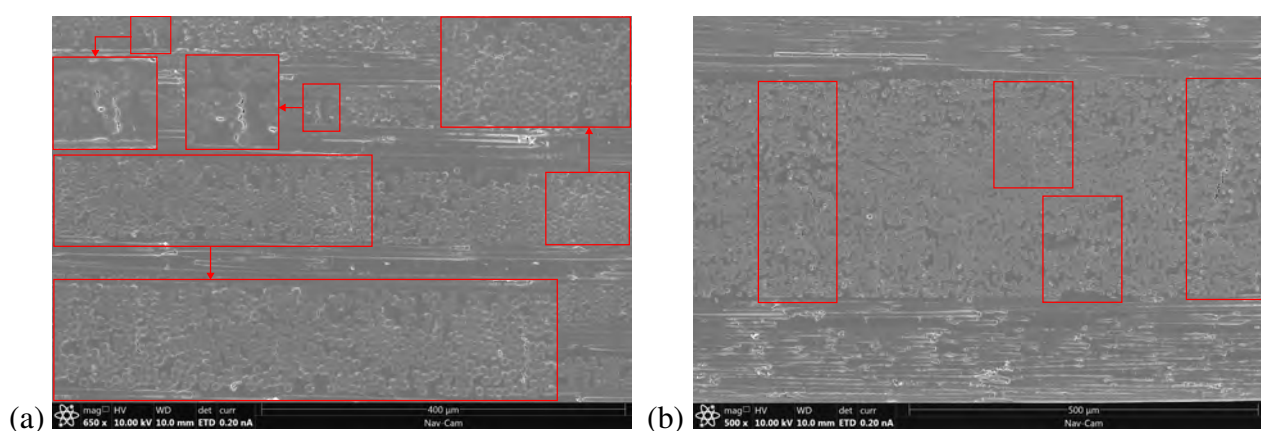


FIG. 4. – Chemins de percolation de l'hydrogène à 80% de σ_u . (a) $[0/90]_{4s}$, (b) $[0_4/90_4]_s$

4. Conclusion

Cette étude explore l'influence de l'épaisseur de la couche élémentaire et de la cristallinité sur la perméabilité à l'hydrogène dans les composites CF/PA6 à base de plis fins. Les stratifiés à base de couches épaisses, avec une cristallinité plus élevée, présentent une performance initiale de barrière à l'hydrogène supérieure, mais se dégradent considérablement sous des contraintes élevées en raison de la formation de chemins de percolation à travers l'épaisseur. Les stratifiés à base de couches minces, avec une cristallinité plus faible, ont démontré des décohésions précoces et une perméabilité accrue à faibles contraintes. Cependant, leurs caractéristiques permettant de limiter les chemins de percolation à des contraintes plus élevées offrent de meilleures performances de barrière à l'hydrogène. La perméabilité diminue généralement avec la pression en raison de la densification microstructurale mais augmente avec la contrainte pré-appliquée, sauf pour les stratifiés à base de couches épaisses soumis à une précontrainte élevée en raison de la formation de chemins de percolation sévères. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des stratifiés à base de plis fins pour améliorer la sécurité et les performances de confinement des réservoirs de stockage d'hydrogène de type V.

Acknowledgment

Cette recherche a été financée par King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) sous le financement URF/1/5509-01-01.

Références

- [1] A. Air, M. Shamsuddoha, B. G. Prusty « A review of Type V composite pressure vessels and automated fibre placement based manufacturing », *Composites Part B : Engineering* Vol. 253, ISSN 13598368.
- [2] R. Amacher, J. Cugnoni, J. Botsis, L. Sorensen, W. Smith, C. Dransfeld « Thin ply composites : Experimental characterization and modeling of size-effects », *Composites Science and Technology* Vol. 101, pp. 121–132, 2014, ISSN 02663538.
- [3] J. Galos « Thin-ply composite laminates : a review », *Composite Structures* Vol. 236, pp. 111920, 2020.
- [4] A. Hosseini, S. M. A. Otter, A. Zevenbergen, J. Atli-Veltin, B. Dransfeld « Methodology for the identification of hydrogen gas permeation path in damaged laminates », *ICCM 20th, 2022* , pp. 306–313, 2022.
- [5] G. Allusse, O. D. Almeida, Q. Govignon, F. Schmidt « HAL Id : hal-03948387 <https://imt-mines-albi.hal.science/hal-03948387> Influence of fiber/matrix interface on gas permeability properties of CF/TP composites », *ICCM 20th, 2022* , pp. 577–584, 2022.
- [6] J. Conde-Wolter, M. G. Ruf, A. Liebsch, T. Lebelt, I. Koch, K. Drechsler, M. Gude « Hydrogen permeability of thermoplastic composites and liner systems for future mobility applications », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 167, ISSN 1359835X.
- [7] F. Oz, A. Wagih, J. Datta, B. Joarder, M. Eddaoudi, G. Lubineau « On hydrogen permeability of thin-ply thermoplastic composites », *Proceedings of the 21st European Conference on Composite Materials* Vol. 8, pp. 1163–1168, 2024.
- [8] S. I. M. Division « Material Data Sheet : Shimteq TP CA140 », Tech. Rep., 2020.
- [9] A. International « ASTM D3039/D3039M-08 :Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials », Standard, ASTM International, 2014.
- [10] A. International « ASTM D1434, Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting », Standard, ASTM International, 2023.
- [11] H. Uematsu, D. Kurita, S. Nakakubo, A. Yamaguchi, M. Yamane, K. Kawabe, S. Tanoue « Mechanical behavior of unidirectional carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites under transverse tension and the structure of polyamide 6 among carbon fibers », *Polymer Journal* Vol. 52, pp. 1195–1201, 2020, ISSN 13490540.
- [12] H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko, S. Nishimura « Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (2)- », *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 46 n° 21, pp. 11832–11848, 2021.
- [13] Y. Sun, H. Lv, W. Zhou, C. Zhang « Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type hydrogen storage tank », *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 45, pp. 24980–24990, 2020, ISSN 03603199.
- [14] H. Fujiwara, H. Ono, K. Onoue, S. Nishimura « High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (1)- », *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 45, pp. 29082–29094, 2020, ISSN 03603199.
- [15] C. Dong, Y. Liu, J. Li, G. Bin, C. Zhou, W. Han, X. Li « Hydrogen Permeability of Polyamide 6 Used as Liner Material for Type IV On-Board Hydrogen Storage Cylinders », *Polymers* Vol. 15, pp. 3715, 2023, ISSN 20734360.