

CFA/VISHNO 2016

Caractérisation ultrasonore de réservoirs polymères pour le stockage d'hydrogène

A. Arciniegas^a, H. Achdjian^a, J. Bustillo^a, F. Vander Meulen^a, L. Delnaud^b, S. Villalonga^b et J. Fortineau^a

^aGREMAN, INSA Centre Val de Loire, Université François Rabelais, Rue de la Chocolaterie, 41000 Blois, France

^bCEA, DAM, Le Ripault, BP 16, 37260 Monts, France
andres.arciniegas_mosquera@insa-cvl.fr



LE MANS

Dans le cadre des énergies alternatives, le CEA développe actuellement des réservoirs hyperbares en matériaux polymères et composites pour le stockage embarqué de l'hydrogène. Ces réservoirs ont pour but final d'augmenter l'autonomie des véhicules utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique et donc de démocratiser cette énergie. Ces réservoirs sont composés d'une vessie en matériau polymère permettant de garantir l'étanchéité à l'hydrogène. Ses propriétés géométriques et mécaniques doivent être connues et maîtrisées afin de permettre une utilisation du réservoir en mode hyperbare. En particulier le procédé de fabrication de ces vessies (par rotomoulage) peut nécessiter un contrôle local de l'épaisseur. L'objectif de ce travail est de mettre en place une méthode de caractérisation ultrasonore de ces vessies et ainsi apporter un diagnostic sur la qualité de ces dernières. Des mesures en immersion ont été réalisées en utilisant une technique d'insertion-substitution en incidence normale, dans le but d'évaluer localement la célérité et l'atténuation des ondes ultrasonores ainsi que l'épaisseur de la couche polymère. Un banc expérimental automatisé a été mis en place afin de réaliser une cartographie de ces paramètres sur un réservoir de référence et sur un deuxième comportant des défauts calibrés. Les cartographies en vitesse, épaisseur et atténuation sont réalisées avec des transducteurs de fréquences centrales 3,5MHz. Ces cartographies sont analysées afin de déterminer des seuils de détection en fonction du type de défaut.

1 Introduction

Les énergies alternatives ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années pour faire face à la raréfaction des ressources fossiles. Parmi les sources d'énergie potentielles, la filière hydrogène connaît un fort développement et constitue l'un des axes de recherche essentiel à la transition énergétique actuelle. Cependant, l'introduction progressive de l'hydrogène dans le secteur des transports suppose de surmonter les difficultés liées au stockage embarqué.

Aujourd'hui, le CEA développe des réservoirs pour stocker l'hydrogène avec une pression de service de 700 bars. Ce réservoir est constitué d'une coque composite et d'une vessie d'étanchéité en polymère fabriquée par rotomoulage. Cette solution de stockage peut être optimisée en connaissant au mieux les propriétés géométriques et mécaniques de cette vessie au cours de sa fabrication et avant sa mise en service. Le contrôle non destructif par ultrasons est l'une des méthodes non invasives permettant de déterminer ces propriétés. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation de milieux tels que les composites à base de graphite [1], l'aluminium [2], le silicium poreux [3], l'os [4] et le bois [5, 6]. Nous nous intéressons en particulier à son application aux matériaux polymères [7, 8, 9, 10]. Dans le but d'optimiser le procédé industriel de fabrication des réservoirs et leurs contrôles avant mise en service, nous visons à caractériser ceux-ci par mesure de la vitesse et de l'atténuation des ultrasons et notamment effectuer le contrôle d'épaisseur de la couche polymère. Il existe une étude portant sur le contrôle non destructif des réservoirs pour l'inspection de la coque composite par ondes de Lamb [11].

Dans la première section, l'échantillon étudié et le dispositif expérimental permettant de réaliser les mesures ultrasonores sont présentés. Ces mesures conduisent à la réalisation de cartographies en vitesse, épaisseur et atténuation présentées dans la section suivante. Enfin, les différents résultats sont discutés et confrontés à des données issues de la littérature [7, 8, 9, 10]. Dans ce travail on porte une attention particulière à la mise en évidence de la présence de variations d'épaisseur. Ces résultats constituent une étape essentielle en vue de qualifier les variations des propriétés de la couche polymère.

2 Matériels et méthodes

2.1 Présentation de l'échantillon-type

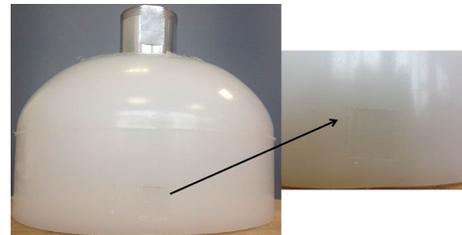


FIGURE 1 – Échantillon en polymère avec défaut calibré.

L'étude a été réalisée sur des échantillons académiques, supposés homogènes et isotropes. La figure 1 montre un exemple type d'échantillon conforme (coupe cylindrique de réservoir) en polymère, mais avec une variation d'épaisseur localement usinée (défaut calibré). Le réservoir a un diamètre moyen de 250 mm, hauteur de 60 mm (entre la base et la demi-sphère) et une épaisseur de la couche de 5 mm environ, et parallèle à l'axe du faisceau ultrasonore. Le défaut calibré est une gravure carrée de 20 mm x 20 mm de surface et de 1 mm de profondeur. La masse volumique de l'échantillon en polymère a été mesurée sur des échantillons parallélépipédiques et est égale à 900 kg/m^3 . Pour ce type de matériau l'impédance acoustique est proche de celle de l'eau [12] et les pertes acoustiques sont très importantes [7, 8, 9, 10].

2.2 Protocole expérimental

Les expériences ont été réalisées en utilisant le protocole expérimental classique pour la mesure simultanée de la vitesse des ultrasons et l'épaisseur [1, 4, 9]. Une instrumentation adaptée a été développée pour ce but. Le dispositif expérimental utilisé pour cartographier les échantillons est présenté sur la figure 2.

L'échantillon est immergé dans une cuve à eau et placé entre deux transducteurs alignés et réglés orthogonalement au plan de l'échantillon. Le signal d'excitation est une impulsion de courte durée et les mesures sont ensuite effectuées en incidence normale dans la direction de l'épaisseur (transmission et en émission-réception). Pour cartographier une zone de l'échantillon, celui-ci est déplacé le long des axes de translation z et de rotation θ par pas

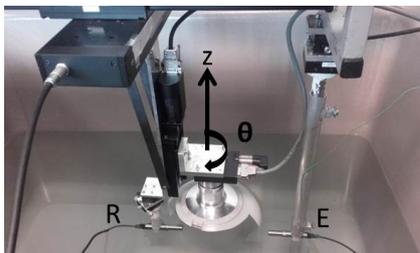


FIGURE 2 – Dispositif expérimental.

linéaire de 2,4 mm (1°). Cet échantillonnage spatial équivaut au 25% de recouvrement du faisceau ultrasonore pour un transducteur plan de diamètre $\varnothing = 0,375'$. L'acquisition des signaux pour tous les points de mesure permet d'obtenir donc des cartographies en fonction de z et θ . Cette procédure d'acquisition est automatisée sous MATLAB®.

La fréquence centrale des transducteurs a été choisie de manière à découpler les échos successifs correspondant aux différents aller-retours dans l'épaisseur de l'échantillon. Une vérification de l'amplitude des signaux est effectuée automatiquement afin de déterminer les calibres optimaux de l'oscilloscope pour le premier et le deuxième écho.

Pour cette étude, l'acquisition de signaux a été effectuée sur une zone de 5,5 cm x 5,5 cm et la fréquence des transducteurs était de 3,5 MHz ($\varnothing = 0,375'$), soit 576 points de mesure. Un suivi de température a été effectué afin de prendre en compte l'influence des variations de température pendant les manipulations, notamment sur la célérité des ultrasons dans l'eau.

2.3 Méthode ultrasonore

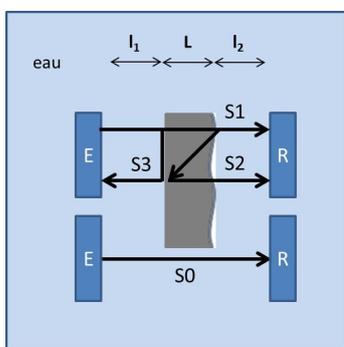


FIGURE 3 – Méthode d'insertion-substitution.

La figure 3 montre le schéma du principe permettant la mesure simultanée de la vitesse des ultrasons et de l'épaisseur en insertion-substitution [1, 4, 9]. Deux mesures sont effectuées, l'une avec l'échantillon et l'autre sans échantillon (mesure de référence S0). L'énergie délivrée par le transducteur émetteur et la distance par rapport au transducteur récepteur restent invariantes pour les deux mesures. Cela permet d'effectuer une mesure absolue de l'atténuation en corrigeant les effets de la diffraction dans l'eau et de la transduction ultrasonore. Ici les temps de vol sont définis :

$$t_0 = \frac{l_1}{v_{eau}} + \frac{L}{v_{eau}} + \frac{l_2}{v_{eau}} \quad (1)$$

$$t_1 = \frac{l_1}{v_{eau}} + \frac{L}{v} + \frac{l_2}{v_{eau}} \quad (2)$$

$$t_2 = \frac{l_1}{v_{eau}} + \frac{3L}{v} + \frac{l_2}{v_{eau}} \quad (3)$$

où l_1 et l_2 sont les distances indiquées sur la figure 3. La distance entre transducteurs peut être alors définie par $d = l_1 + L + l_2$. Les temps t_1 et t_2 correspondent aux temps de vol des échos S1 et S2 lors du passage des ultrasons à travers le matériau d'épaisseur inconnue L .

La résolution des équations permet d'obtenir les expressions pour calculer l'épaisseur L et la vitesse locale des ultrasons v dans le matériau (pour chaque point de mesure) :

$$L = v_{eau} \left(\frac{t_2 - 3t_1}{2} + \frac{v_0 t_0}{v_{eau}} \right) \quad (4)$$

$$v = \frac{2L}{t_2 - t_1} \quad (5)$$

où la distance d entre transducteurs est estimée par $d = v_0 t_0$, v_0 étant la vitesse des ultrasons dans l'eau pour l'écho de référence, et v_{eau} la vitesse des ultrasons dans l'eau en fonction de la température (afin d'en effectuer une correction).

Les temps de vol sont déterminés à partir d'un seuil proportionnel à l'amplitude de l'enveloppe temporelle de chaque écho, obtenue grâce à la transformée d'Hilbert [5, 6].

Ensuite, pour chaque point de la cartographie, l'atténuation est calculée à partir des coefficients de transmission théoriques (l'échantillon est supposé localement plan) et le rapport de spectres des signaux transmis [8] :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{L} \left(\ln \left(T_1 T_2 \frac{A_1(\omega)}{A_0(\omega)} \right) \right) + \alpha_{eau}(\omega) \quad (6)$$

où T_1 et T_2 sont les coefficients de transmission calculés à partir de la vitesse déduite de la mesure en transmission, A_1 est l'amplitude du spectre du signal transmis, A_0 est l'amplitude du spectre du signal de référence et α_{eau} est le coefficient d'atténuation des ultrasons dans l'eau.

Enfin, l'écho réfléchi S3 permet de déterminer la distance entre l'émetteur et l'échantillon. Cette valeur permettra de vérifier le bon positionnement de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe acoustique.

3 Résultats

Dans cette section les résultats expérimentaux obtenus sont présentés. Les cartographies présentées correspondent à la moyenne de résultats obtenus sur deux essais.

3.1 Vérification du positionnement/géométrie de l'échantillon

Afin de vérifier que l'incidence est normale à l'échantillon, la distance entre celui-ci et l'émetteur est mesurée en fonction de z à θ constant et en fonction de θ à z constant (Figs. 4a et 4b).

La variation de la distance entre l'émetteur et le réservoir (fig. 4) montre des défauts d'orthogonalité par rapport à l'axe acoustique. Ces défauts sont en partie dus à la forme non parfaitement cylindrique de l'échantillon.

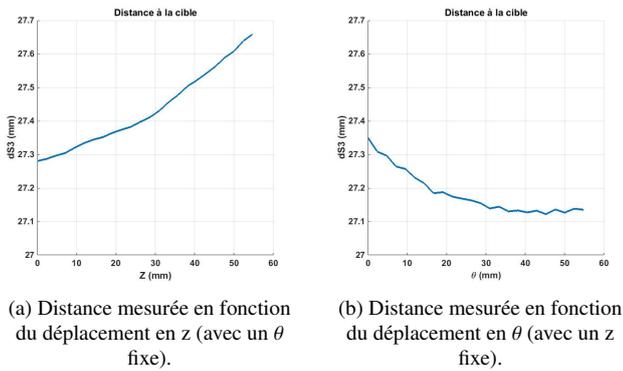


FIGURE 4 – Distance mesurée entre l'émetteur et l'échantillon à partir de l'écho réfléchi S3.

3.2 Analyse des signaux

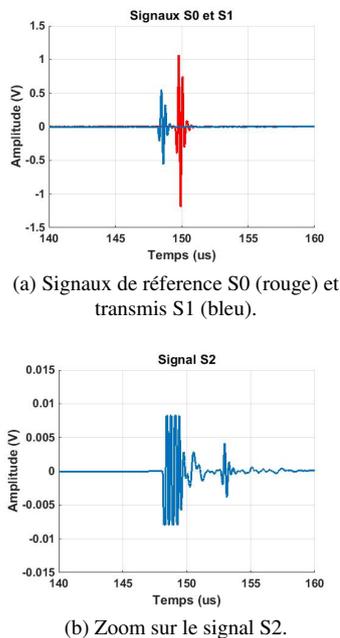


FIGURE 5 – Analyse des différents signaux en insertion-substitution.

La figure 5 présente un exemple de signaux obtenus en insertion-substitution sur une partie conforme de l'échantillon. Premièrement, nous observons un facteur deux en amplitude entre l'écho S1 et l'écho S0. On vérifie ici l'hypothèse que l'impédance acoustique du matériau est proche de celle de l'eau. Deuxièmement, l'écho S2 est atténué par rapport à l'écho S1 d'un facteur cent environ. Ce dernier facteur peut être expliqué par la bonne adaptation d'impédance, mais n'explique pas les pertes à l'intérieur du matériau.

3.3 Cartographies

Dans cette section on présente les mesures en transmission réalisées sur l'échantillon. Elles correspondent à une propagation à travers l'épaisseur de la vessie en polymère. Pour chaque point d'une cartographie, la vitesse (fig. 6), l'épaisseur (fig. 7) et l'atténuation (fig. 8) sont calculées.

3.3.1 Vitesse

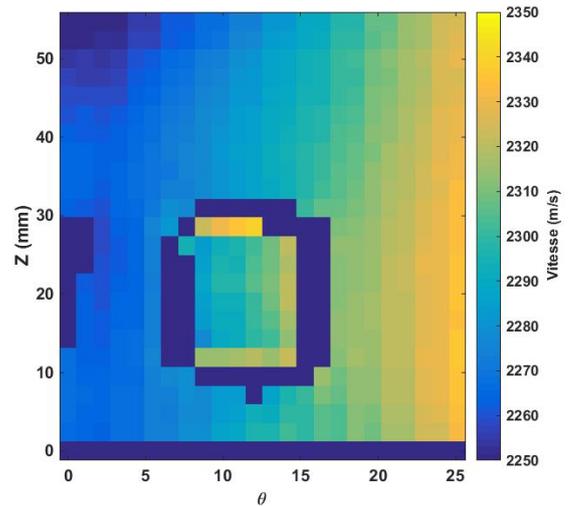


FIGURE 6 – Cartographie de vitesse pour les essais à 3,5 MHz.

La figure 6 montre la cartographie en vitesse de la zone balayée. Pour l'angle de rotation égale à 3° environ, la vitesse moyenne mesurée est de 2260 m/s avec un écart-type 4 m/s (soit une erreur relative inférieure à 1% à 95% de confiance). Pour une hauteur $z = 5$ mm, la vitesse moyenne est de 2293 m/s avec un écart-type 22 m/s (erreur relative de 3%).

Sur toute la zone balayée, la vitesse des ultrasons varie globalement de 2250 à 2350 m/s et la valeur moyenne est de l'ordre de 2300 m/s (sur les deux essais). On observe que cette propriété est à peu près constante pour toute la zone de l'objet qui a été balayée. Ce résultat vérifie l'hypothèse du caractère homogène du matériau. L'impédance acoustique de ce matériau peut être déduite et sa valeur moyenne est près de 2 MRayls. Pour le défaut, les valeurs de vitesse retrouvées sont de l'ordre de grandeur retrouvée sur les zones conformes ($\mu = 2302$ m/s, $\sigma = 15,5$ m/s).

3.3.2 Épaisseur

La figure 7 montre la cartographie en épaisseur de la zone balayée. Pour l'angle de rotation égale à 3° , l'épaisseur moyenne est de 5,254 mm avec un écart-type 0,137 mm (erreur relative de 8%). Pour une hauteur $z = 5$ mm, la valeur moyenne de l'épaisseur est de 5,279 mm et l'écart-type 0,124 mm (erreur relative de 7%).

La valeur mesurée de l'épaisseur sur toute la partie conforme a été estimée de 5,2 mm avec un écart-type de 0,096 mm. Les résultats de mesure de l'épaisseur présentent une variabilité au sein d'une zone localisée du même réservoir (valeurs élevées à gauche en bas, valeurs faibles à droite en haut, Fig. 7).

Pour la zone amincie, l'épaisseur moyenne est de 3,804 mm ($\sigma = 0,124$ mm). De même, la correspondance entre les cartographies en vitesse et épaisseur nous permet de dimensionner la taille du défaut (21,431 mm, 23,392 mm). Les bords du carré ne sont cependant pas bien définis en raison de l'échantillonnage spatial choisi, la résolution latérale du transducteur et les phénomènes de diffusion.

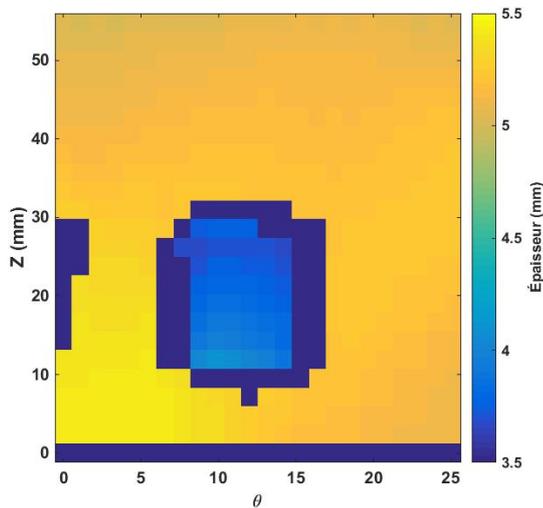


FIGURE 7 – Cartographie de l'épaisseur pour les essais à 3,5 MHz.

3.3.3 Atténuation

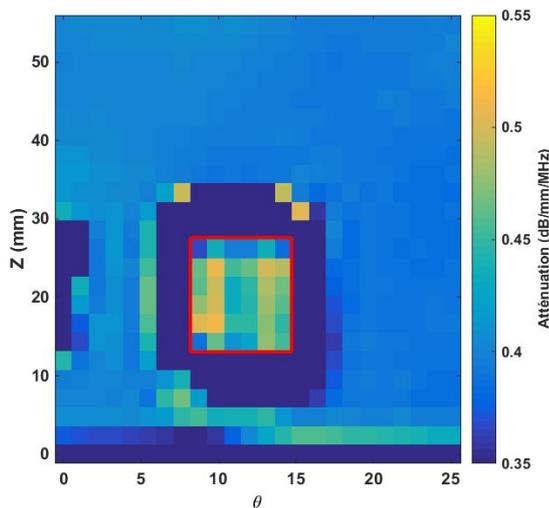


FIGURE 8 – Cartographie de l'atténuation pour les essais à 3,5 MHz.

Enfin, l'atténuation est déduite à partir des coefficients de transmission théoriques et le rapport de spectres (Eq. 6, Fig. 8). Pour ces essais à 3,5 MHz, cette propriété est de 0,399 dB/mm/MHz ($\sigma = 0,015$ dB/mm/MHz), dont la bande passante d'analyse était de 2,45 MHz à 3,85 MHz. En particulier, l'atténuation présente une grande variabilité aux bords du défaut et dans la partie basse de l'échantillon. Les dimensions du carré détecté (cadre rouge, Fig. 8) correspondent à la taille du faisceau.

L'atténuation dans cette zone est mesurée en moyenne à 0,485 dB/mm/MHz, ce qui est supérieur à la valeur mesurée sur les parties saines (0,399 dB/mm/MHz). Cela est dû à l'état de surface dans le défaut, dégradé par l'usinage, ayant un effet diffractant impactant fortement l'amplitude des échos. Ce phénomène est plus important par exemple pour la petite gravure (défaut issu d'un test pour l'usinage de la gravure carrée) où les propriétés n'ont pas pu être mesurées (côté gauche des Figs. 6, 7, 8).

4 Analyse des résultats

Le tableau 1 permet de comparer les valeurs mesurées dans ce travail par rapport aux valeurs moyennes issues des travaux portant sur la caractérisation ultrasonore de polymères dans la gamme de fréquences de 3 à 5 MHz.

TABLEAU 1 – Propriétés US des polymères.

Matériau	Vitesse moyenne (m/s)	Impédance acoustique (MRayl)	Atténuation (dB/cm) à 3 MHz
Polyéthylène basse densité	1950 [12] - 2050 [7, 8, 9]	1,79 [12]	16 [10] - 21 [7]
Polyéthylène haute densité	2430 [12] - 2570 [7, 8]	2,33 [12]	5 [7]
Plexiglas	2750 [12, 7]	3,26 [12]	3,5 [7]
Échantillon	2300	2,07	12

Les disparités dans les mesures de vitesses sont dues à la géométrie de l'échantillon et au positionnement de celui-ci par rapport à l'axe acoustique. Ces disparités sont plus importantes en fonction de θ , c'est-à-dire suivant la courbure du cylindre, que suivant z . Cela est dû à la dimension finie du faisceau ultrasonore. Des mesures avec des transducteurs focalisés sont envisagés pour limiter cette dérive.

Le défaut a été mis en évidence et les propriétés de vitesse et d'épaisseur ont été mesurées. La vitesse retrouvée à l'intérieur du défaut est cohérente avec la valeur moyenne retrouvée sur les parties de l'objet dites conformes. Le dimensionnement de la surface du défaut a été fait entre les bords du défaut qu'ont été retrouvées. L'épaisseur moyenne mesurée ($\mu = 3,8$ mm, $\sigma = 0,124$ mm) correspond à la mesure avec un micromètre ($\mu = 4,034$ mm, $\sigma = 0,099$ mm) sur 5 points (4 distribués aux côtés et 1 au centre). Les différences peuvent être attribuées au fait que pour chaque point de mesure US, l'épaisseur mesurée correspond à la moyenne de l'interaction sur toute la surface sonifiée par le faisceau.

5 Conclusion

Des cartographies en vitesse, épaisseur et atténuation ont été réalisées sur un échantillon de couche polymère d'un réservoir à hydrogène. Les mesures ont permis d'identifier de manière simultanée la vitesse et l'atténuation des ultrasons à travers l'échantillon ainsi que l'épaisseur de celui-ci. Les valeurs de vitesse et d'atténuation retrouvées sont en adéquation avec les données issues de la littérature. Les résultats de mesure de l'épaisseur montrent une divergence en raison de la non-concentricité de l'échantillon. La partie de la zone de l'échantillon comportant le défaut a été mis en évidence. Les perspectives de ces travaux concerneront l'utilisation de transducteurs focalisées afin de réduire l'effet de la non-concentricité et de la courbure sur les mesures.

Remerciements

Ce travail a été financé par la Région Centre dans le cadre du projet LAVOISIER-CARTOLINE. Les auteurs tiennent à remercier le CEA Le Ripault pour les échantillons fournis et Pascal Visée de l'INSA Centre Val de Loire pour la conception des pièces mécaniques du dispositif expérimental.

Références

- [1] D. K. Hsu and M. S. Hughes, Simultaneous ultrasonic velocity and sample thickness measurement and application in composites, *The Journal of the Acoustical Society of America*, **92**, 669-675 (1992).
- [2] H. Achdjian, E. Moulin, F. Benmeddour, J. Assaad and J. Cuenca, Prediction of average propagation characteristics in polygonal reverberant plates for experimental feature extraction, *In Ultrasonics Symposium (IUS)*, 2012 IEEE International (pp. 2678-2681), IEEE (2012).
- [3] J. Bustillo, J. Fortineau, G. Gautier and M. Lethiecq, Ultrasonic characterization of electrochemically etched porous silicon, *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**(6), 060308 (2014).
- [4] M. Loosvelt and P. Lasaygues, A Wavelet-Based Processing method for simultaneously determining ultrasonic velocity and material thickness, *Ultrasonics*, **51**(3), 325-339 (2011).
- [5] A. Arciniegas, F. Prieto, L. Brancheriau, and P. Lasaygues, Literature review of acoustic and ultrasonic tomography in standing trees, *Trees*, **28**(6), 1559-1567 (2014).
- [6] A. Arciniegas, L. Brancheriau and P. Lasaygues, Tomography in standing trees : revisiting the determination of acoustic wave velocity, *Annals of Forest Science*, **72**(6), 685-691 (2015).
- [7] P. He, Measurement of acoustic dispersion using both transmitted and reflected pulses, *The Journal of the Acoustical Society of America*, **107**, 801-807 (2000).
- [8] P. He and J. Zheng. Acoustic dispersion and attenuation measurement using both transmitted and reflected pulses, *Ultrasonics*, **39**(1), 27-32 (2001).
- [9] P. He, Simultaneous measurement of sound velocity and wall thickness of a tube, *Ultrasonics*, **39**(6), 407-411 (2001).
- [10] M. O'Donnell, E. T. Jaynes and J. G. Miller, Kramers-Kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity, *The Journal of the Acoustical Society of America*, **69**, 696-701 (1981).
- [11] S. Legendre, D. Massicotte, J. Goyette, and T. K. Bose, Wavelet-transform-based method of analysis for Lamb-wave ultrasonic NDE signals, *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, **49**(3), 524-530 (2000).
- [12] A. R. Selfridge, Approximate material properties in isotropic materials, *IEEE transactions on sonics and ultrasonics*, **32**(3), 381-394 (1985).