HAL
open science

Etude de nouvelles formes de matériaux basés sur le magnésium pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène - Effet d'addition d'éléments de transition

Grégory Girard

To cite this version:

Grégory Girard. Etude de nouvelles formes de matériaux basés sur le magnésium pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène - Effet d'addition d'éléments de transition. Mécanique [physics.med-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00445767

HAL Id: tel-00445767

https://theses.hal.science/tel-00445767

Submitted on 11 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier - Grenoble 1
Ecole doctorale de Physique

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences de l'Université Joseph Fourier

Spécialité : Physique des Matériaux

présentée par

Grégory GIRARD

Etude de nouvelles formes de matériaux basés sur le magnésium pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène Effet d'addition d'éléments de transition

---

Soutenue le 19 octobre 2009

Composition du jury :

Pr. Jean-Louis Bobet (ICMCB, Bordeaux)	Rapporteur
Pr. Daniel Chateigner (CRISMAT, Caen)	Rapporteur
Dr. Daniel Fruchart (Institut Néel - MCMF, Grenoble)	Directeur de Thèse
Pr. Jacques Huot (UQTR - IRH, Trois-Rivières, Québec)	Examinateur
Dr. Salvatore Miraglia (Institut Néel - MCMF, Grenoble)	Directeur de Thèse
Dr. Luc Ortega (Institut Néel - MCMF, Grenoble)	Examinateur
Pr. Nataliya Skryabina (Perm State University, Russie)	Examinateur
Pr. Thanos Stubos (NCSR Demokritos, Athènes, Grèce)	Examinateur

Thèse préparée à l'Institut Néel – CNRS de Grenoble
et financée dans le cadre du projet européen IP NESSHY

A mes parents, ma famille, et Noélie

Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur Jean-Louis Bobet et Monsieur Daniel Chateigner pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, Monsieur Athanassios Stubos pour avoir bien voulu présider le jury, ainsi que Monsieur Michel Jéhan pour sa participation lors de la soutenance.

Je remercie mes directeurs de thèse Daniel Fruchart et Salvatore Miraglia de m'avoir accueilli dans leur équipe et permis de travailler sur de nombreux sujets, intéressants, nouveaux et variés. Merci à Daniel pour ses idées et sa créativité qui ne cesseront jamais de m'étonner et me surprendre.

Un très grand merci à Jacques Huot ainsi que toute son équipe de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène à Trois-Rivières pour m'avoir si bien accueilli et encadré lors de mon séjour chez eux, pour leur aide et leur sympathie. Merci à tous les gens formidables rencontrés au Québec et tous mes chums de là-bas : Marcel, Julien, les deux Marc, ...

Merci tout particulièrement à Nataliya Skryabina pour son grand soutien sur les analyses de texture notamment entreprises sur les matériaux traités par ECAP, lequel dispositif et différentes annexes ont été mis en place grâce à un énorme travail réalisé par Alain Prat, à Luc Ortega pour sa patience et son travail, à Olivier Fruchart pour son savoir et son aide apportée sur le développement d'une multicouche déposée par DLP et enfin à Richard Haettel pour les élaborations en four HF ainsi que toutes les autres choses demandées et sa disponibilité sans faille.

Un grand merci également à tous les permanents du département et de l'Institut qui ont pu m'aider tout au long de ce travail et qui m'ont fait partager leurs connaissances sur des domaines variés, et notamment à Murielle Legendre et Céline Goujon pour les élaborations sous hautes pressions, en espérant de prochaines années moins «explosives», et à Emmanuel Verloop et Sabine Douillet pour leur développement apporté sur la règle disposée sur la presse destinée au procédé ECAP.

Je tiens également à remercier ici Monsieur et Madame Poinsard de la Sté. Poinsard & Tool pour leur sympathie et leur travail concernant la construction du dispositif d'extrusion ECAP et d'élaboration de creuset en tantale.

Un grand merci à tous les stagiaires et thésards croisés durant ce périple, de toutes les nationalités.

Enfin, merci à mes amis : Louis, Sam, mes compagnons de toujours Alain, Alex, Flo et Alban, ainsi qu'à toute la team Z Altitude qui m'ont permis de m'évader durant ce travail. Merci à ma famille et à celle qui m'accompagne dans la vie, Noélie.

Nomenclature

P	Pression d'hydrogène [Pa]
P^0	Pression standard = 101 325 Pa
P_{eq}	Pression d'hydrogène à l'équilibre entre les phases α et β [Pa]
$\alpha(t)$	Taux d'hydruration ($0 < \alpha < x_M$)
R	Constante universelle des gaz parfaits = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
m_e	Masse de l'électron = $9{,}1093897.10^{-31}$ kg
T	Température [°C, K]
T_{amb}	Température ambiante = 298 K
λ	Longueur d'onde du rayonnement incident [Å]
θ_{hkl}	Position angulaire de diffraction [deg]
d_{hkl}	Distance inter-réticulaires [Å]
β	Largeur intégrale d'une réflexion située à 2θ [rad]
K	Constante de Scherrer ($0{,}87<K<1$)
D_V	Taille des domaines diffractants [Å, nm]
ε	Taille apparente moyenne des cristallites [Å, nm]
d	Diamètre des grains [µm]
Φ	Angle d'extrusion via ECAP [deg]
σ_0	Limite d'élasticité [RIV 03]
σ_y	Contrainte opposé au mouvement des dislocations libres [RIV 03]

Indices

amb	Ambiante
exp	Expérimental
inst	Instrumental
size	Taille
str	Contraintes

Abréviations utilisées

AFM	Atomic Force Microscope
at.	Atomique
bcc	Cubique Centré (Body-Centered Cubic)
CV	Modèle de Contraction de Volume
DLP	Dépôt Laser Pulsé
ECAP	Equal Channel Angular Pressing
ECH	Echantillon
fcc	Cubique Faces Centrées (Face-Centered Cubic)
FDOC	Fonction de Distribution d'Orientation des Cristallites
H.	Hydrogène
hcp	Hexagonal (Hexagonal Closest Packed)
HF	Haute Fréquence
H/f.u.	Nombre d'atomes d'hydrogène par formule unitaire
JMA	Modèle de Johnson-Mehl-Avrami
m.	Massique
M	Métal
MT	Métal de Transition
PCT	Pression-Composition-Température
RHEED	Reflexion High Energy Electron Diffraction
Sapp	Saphir (Sapphire)
SPD	Déformation plastique sévère (Severe Plastic Deformation)
UHV	Ultra-Haut Vide (Ultra-High Vacuum)
vol.	Volumique

Table des matières

Remerciements 5

Nomenclature.....7

Table des matières 9

1. INTRODUCTION 15

1.1. Présentation du sujet.....17

1.2. L'hydrure de magnésium MgH_2 21

1.3. Problématique.....22

1.4. Plan de la thèse 24

2. ETAT DE L'ART ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES 25

2.1. Thermodynamique des hydrures et mécanismes d'hydruration.....27

2.1.1. Thermodynamique des hydrures 27

2.1.1.1. Diagramme Pression-Composition-Température..... 27

2.1.1.2. Grandeurs thermodynamiques..... 28

2.1.2. Les mécanismes de sorption de l'hydrogène..... 30

2.1.3. Les modèles d'hydruration et lois cinétiques 32

2.2. Les hydrures intermétalliques de type Ca-Mg-Ni 36

2.3. Les techniques de déformations plastiques sévères (SPD) et ECAP.....40

2.3.1. Introduction aux techniques SPD 40

2.3.2. Le procédé ECAP..... 41

2.3.2.1. Historique 41

2.3.2.2. Principe du procédé..... 42

2.3.2.3. Estimation des contraintes..... 43

2.3.2.4. Les routes ou passages successifs..... 44

2.4. L'activation externe 49

2.5. La technologie des hautes pressions.....50

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE 53

3.1. Techniques de synthèse 55

3.1.1. Elaborations en tube de tantale 55

3.1.1.1. Emboutissage de capuchons de tantale 55

3.1.1.2. Schéma de scellement des tubes de tantale 55

3.1.2. Elaborations par fusion haute fréquence (HF) en creuset froid 56

3.1.3. Dispositif d'extrusion ECAP (Equal Channel Angular Pressing) 57

3.1.4. Broyages mécaniques 59

3.1.5. Autoclaves d'hydruration 61

3.1.6. Procédé de dépôt par laser pulsé (DLP) sous ultra-haut vide (UHV) 61

3.1.7. Procédé des hautes températures et hautes pressions 63

3.2. Techniques de caractérisation structurale 66

3.2.1. Diffraction des rayons X 66

3.2.1.1. Configuration θ - 2θ (Bragg-Brentano) 66

3.2.1.2. Diffraction X en incidence rasante 67

3.2.1.3. Réflectivité des rayons X 67

3.2.2. Analyse de texture par diffraction X 70

3.2.2.1. Introduction 70

3.2.2.2. Principe et établissement des figures de pôles 71

3.2.2.3. Procédure expérimentale 71

3.2.2.4. Tracé d'une figure de pôles 72

3.2.2.5. Texture et figures de pôles type 73

3.2.2.6. Tracé des figures de pôles inverses 75

3.2.3. Diffraction d'électrons rapides en incidence rasante : technique RHEED 77

3.2.3.1. Principe de la méthode 77

3.2.3.2. Caractérisation RHEED 77

3.2.4. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM) 80

3.3. Méthodes de mesures thermodynamiques 82

3.3.1. Mesure d'isothermes PCT (Pression-Composition-Température) 82

3.3.1.1. Description du dispositif volumétrique 82

3.3.1.2. Méthode de mesure 83

4. ETUDE DE NOUVEAUX HYDRURES INTERMETALLIQUES 85

4.1. Introduction 87

4.2. Conditions de synthèse des composés 88

4.3. Analyse structurale des alliages 89
4.3.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X 89
4.3.2. Description des structures des polytypes 92
4.4. Analyses thermodynamiques PCT 95
4.4.1. Protocole opératoire 95
4.4.2. Analyse des résultats 95
4.5. Conclusion 99

5. APPLICATION DU PROCEDE ECAP AU MAGNESIUM 101

5.1. Introduction 103
5.2. Protocole opératoire 104
5.2.1. Présentation 104
5.2.2. Etalonnage en température du dispositif ECAP 104
5.3. Extrusion du magnésium via ECAP 106
5.3.1. Premières extrusions via ECAP 106
5.3.2. Destruction du premier dispositif 107
5.3.3. Elaboration d'une nouvelle tête ECAP 107
5.3.4. Liste des échantillons extrudés via ECAP 109
5.4. Etude des matériaux ECAPés 111
5.4.1. Les paramètres déterminants 111
5.4.1.1. L'angle d'extrusion 111
5.4.1.2. La contre-pression 112
5.4.1.3. Le mode et le nombre de passages via ECAP 112
5.4.1.4. La température d'extrusion 113
5.4.1.5. La nature du matériau extrudé et le système hcp 116
5.4.2. Détermination de la taille des cristallites après ECAP 121
5.4.3. Analyse de texture des matériaux ECAPés 124
5.4.3.1. Corrections de défocalisation 125
5.4.3.2. Figures de pôles de l'alliage AZ31 126
5.4.4. Evolution de la force d'extrusion ECAP 130
5.4.4.1. Le logiciel « tECAP » 130
5.4.4.2. Reproductibilité du procédé ECAP 131
5.4.4.3. Allure à température ambiante 131
5.4.4.4. Allure en fonction du nombre d'extrusion par ECAP 132
5.4.4.5. Allure en fonction du matériau extrudé 133
5.4.5. Analyses DSC des matériaux extrudés via ECAP 135

5.5. Activation des matériaux extrudés par ECAP 137
5.6. Conclusion 138

6. ACTIVATION EXTERNE 139

6.1. Introduction 141
6.1.1. Observation du phénomène catalytique 141
6.1.2. Fonctionnement d'une interface magnésium/niobium modèle 144
6.2. Elaboration d'une couche déposée par DLP sous UHV 146
6.2.1. Le phénomène et les relations d'épitaxie 146
6.2.1.1. Le concept d'épitaxie 146
6.2.1.2. Relations d'épitaxie 146
6.2.2. Suivi du dépôt et analyse in-situ 148
6.3. Caractérisations structurales et thermodynamiques de la couche 153
6.3.1. Analyse de texture de la couche après dépôt 153
6.3.2. Etude topographique de la couche après dépôt 155
6.3.2.1. Etude de la surface Pd/Mo/saphir 156
6.3.2.2. Etude de la surface Mo/Pd/Mo/saphir 156
6.3.2.3. Etude des surfaces Mo/Nb/Pd/Mo/saphir et Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir 157
6.3.3. Analyse structurale du dépôt par diffraction X 157
6.3.3.1. Analyse par diffraction en configuration θ-2θ 157
6.3.3.2. Analyse du dépôt par diffraction X en incidence rasante 158
6.3.3.3. Analyse par réflectivité des rayons X 159
6.3.4. Etude de la couche sous hydrogène 159
6.3.4.1. Analyse par diffraction X en configuration θ-2θ 160
6.3.4.2. Analyse du dépôt par diffraction X en incidence rasante après hydrogénation 161
6.3.4.3. Analyse par réflectivité des rayons X 162
6.3.4.4. Analyse de texture de la couche après hydrogénation 163
6.3.4.5. Etude de la déshydrogénation de la couche en diffraction X 164
6.3.4.6. Analyse de texture après déshydrogénation de la couche 168
6.4. Conclusion 170

7. ELABORATIONS A HAUTES TEMPERATURES ET SOUS TRES HAUTES PRESSIONS 173

7.1. Introduction 175
7.2. Le phénomène de « SuperAbundant Vacancy » (SAV) 177

7.3. Synthèse de nouveaux composés et hydrures ternaires à hautes températures et sous très hautes pressions 181

7.3.1. Explosions et amélioration du procédé 181

7.3.2. Conditions opératoires..... 181

7.3.3. Synthèses et analyses par diffraction X..... 183

7.3.3.1. Synthèses à partir de MgH_2 et Ti-V-H 184

7.3.3.2. Synthèses à partir de MgH_2 et Ta_2H 187

7.3.3.2.1. Mélange 1 - MgH_2:Ta_2H en proportions atomiques 6:1 (Mg/Ta = 3) 188

7.3.3.2.2. Mélange 2 - MgH_2:$TaH_{0,5}$ en proportions atomiques 6:1 (Mg/Ta = 6) 189

7.4. Etude théorique d'hydrures de la forme Mg_6TiMH_{16} (M = Mg, Al, Zn) 192

7.5. Conclusion 195

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 197

Bibliographie 201

Annexes 207

1. INTRODUCTION

1. INTRODUCTION..... 15

1.1. Présentation du sujet..... 17

1.2. L'hydrure de magnésium MgH_2 21

1.3. Problématique 22

1.4. Plan de la thèse 24

1.1. Présentation du sujet

Le présent travail a été financé par le programme européen NESSHY (Novel Efficient Solid Storage for Hydrogen) et se positionne dans les thématiques soutenues par le Pôle Régional Energie TENERRDIS destiné au développement et à la promotion des énergies renouvelables. Il a été effectué à l'Institut Néel, CNRS de Grenoble sous la direction de Daniel Fruchart et de Salvatore Miraglia, et en collaboration avec l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène de l'Université du Québec à Trois-Rivières (Canada) sous la direction de Jacques Huot. Durant cette période, une collaboration CNRS-RFBR (PICS Hymagine, piloté côté russe par Nataliya Skryabina) a été développée avec l'Université de Perm et de Saint-Pétersbourg, et des travaux communs ont alors été réalisés.

La préoccupation croissante pour l'environnement et liée aux changements climatiques militent en faveur de sources d'énergie propres et renouvelables. Les engagements pris lors de la Conférence de Kyoto favorisent aussi le développement de nouvelles technologies énergétiques. Les émissions de gaz causées principalement par la combustion des carburants fossiles contribuent à l'augmentation du phénomène d'effet de serre. Il est donc impératif de développer rapidement des systèmes énergétiques à la fois plus efficaces et alors basés sur des ressources propres et renouvelables, sans rejets dangereux pour l'atmosphère.

L'hydrogène parait être un des vecteurs énergétiques des plus intéressants et efficaces, et les technologies qui lui sont associées figurent parmi celles qui suscitent le plus d'intérêt et qui sont appelées à connaître un essor important dans le futur proche. Consommé par une pile à combustible, il ne produit que de l'eau et une grande quantité de chaleur (282 kJ/mol de H_2) qui pourrait être régénérée dans certains cas.

En parcourant la chaîne production-stockage-distribution-consommation, la question du stockage de l'hydrogène reste non totalement optimisée car délicate. L'enjeu est d'arriver à stocker de grandes quantités d'hydrogène de façon sûre, légère, dense, réversible et économique. Pour cela, trois techniques de stockage, concurrentes ou complémentaires, se détachent : le stockage sous forme gazeuse à haute pression, sous forme liquide à basse température et sous forme solide avec, en particulier, les hydrures métalliques.

Le stockage d'hydrogène sous pression (20 MPa) représente actuellement la méthode de stockage la plus simple pour assurer un remplissage rapide, et la plus répandue sur le plan prototype. La compression présente cependant un coût énergétique élevé (environ 7 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène en comprimant à 20 MPa) ce qui conduit encore à une densité de stockage modeste (capacité volumique de 15 kg/m^3). Des réservoirs à hydrogène appelés réservoirs « hyperbares » avec des pressions de 70 MPa sont actuellement étudiés, avec notamment le développement récent de « liners » internes en polymères et l'usage de matériaux très performants mais très chers à base de fibre

de verre et de carbone, et présentant des capacités de stockage volumiques de 39 kg/m^3 avec un coût énergétique de compression du gaz de l'ordre de 15 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène. Mais ceci implique le recours à la technologie des hautes pressions, relativement lourde, et parait difficilement envisageable pour le stockage de grandes quantités d'hydrogène à usage grand public. Par ailleurs, l'hydrogène fragilisant les matériaux, ces derniers doivent être soigneusement étudiés afin de résister dans le temps aux risques de fuites, plus élevés qu'avec d'autres gaz inflammables, la petite taille de la molécule d'hydrogène lui permettant de migrer rapidement vers des micro-fuites ou à travers des matériaux poreux. L'hydrogène, en cas de fuite et manipulé à pression élevée, présente de plus un effet Joule-Thompson inverse, permettant au gaz de s'échauffer suffisamment pour être enflammé directement. L'hydrogène sous forme gazeuse présente des risques importants : extrêmement inflammable, il possède un domaine d'inflammabilité large (4 % - 75 % vol.) et la flamme de sa combustion est peu visible mais peut atteindre 2000 °C dans l'air.

Le stockage cryogénique sous forme liquide de l'hydrogène à 20 K conduit à une capacité de stockage volumique de l'hydrogène plus importante (71 kg/m^3), mais le coût énergétique de liquéfaction du gaz est alors au moins 30 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène, rendement diminué encore par l'énergie nécessaire au maintien en froid du réservoir. Les réservoirs cryogéniques performants sont volumineux et très chers (~ 2000 $/kg de H_2). Il n'en reste que le « boil-off » se situe encore à 2-3 % pour un réservoir embarqué.

Enfin, un autre moyen de stockage consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide dans un composé. Trois familles de matériaux permettant ce type de stockage se distinguent principalement : les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les composés carbonés. Certains éléments ont en effet la propriété de former des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène, conduisant en particulier à la formation d'hydrures métalliques dont l'hydrogène peut être extrait par chauffage et/ou abaissement de la pression. Il s'agit de métaux (comme par exemple Pd, Mg, ou V), ou bien de composés définis (Mg_2Ni, $LaNi_5$,…) ou encore d'alliages (Ti-V-Cr, Ca-Mg-Ni,…). Leur capacité de stockage massique varie entre 1 % et 7,6 % (Tableau 1.1). Ces hydrures, en absorbant et désorbant de l'hydrogène à des pressions de l'ordre de 1 MPa, offrent une solution sûre pour le stockage. De plus, la réaction endothermique de libération de l'hydrogène étant auto-limitante, en cas de fuite d'hydrogène dans un réservoir qui contient un hydrure métallique, la température du matériau en désorption s'abaissera rapidement jusqu'à atteindre les conditions d'équilibre réactionnel et à l'équilibre la réaction s'arrêtera alors et l'hydrogène ne sera plus désorbé par le matériau. Les hydrures métalliques permettent également d'obtenir de l'hydrogène de grande pureté en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène, évitant ainsi la dégradation des membranes des piles à combustibles notamment, très sensibles aux impuretés.

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

Tableau 1.1 : Capacités de stockage et températures d'utilisation de divers hydrures métalliques [CHA 08]

Une seconde catégorie d'hydrures appelée hydrures complexes, comme les alanates et les borohydrures de type $NaBH_4$, KBH_4, $Al(BH_4)_3$, montre des capacités de stockage massiques importantes mais nécessite de fortes pressions pour être rechargée (~ 10 MPa). Une autre alternative est l'extraction de l'hydrogène de certains de ces composés par réaction de ces derniers avec l'eau, mais cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur (pouvant être à base de cobalt ou de ruthénium), cette réaction n'étant pas totalement réversible. Elle nécessite aussi de créer une chaîne de recyclage parfois très consommatrice d'énergie pour permettre la régénération du composé.

Les composés carbonés présentent également des propriétés intéressantes. Dans leur cas, le stockage d'hydrogène se fait par physisorption, l'hydrogène étant adsorbé en surface (forces de Van der Waals). Des capacités de stockage massiques de l'ordre de 8 % ont même été annoncées dans les nanofibres et nanotubes de carbone. Mais malgré des premiers résultats prometteurs, les capacités de stockage ne dépassent guère les 1 à 2 % massique dans des conditions de température et de pression normales. De plus, l'élaboration de tels composés reste délicate et une production de masse reste à imaginer.

La Figure 1.1 ci-dessous dresse un aperçu des capacités de stockage massiques et volumétriques de l'hydrogène dans divers composés ainsi que leurs conditions de stockage.

Parmi ces trois grandes familles de matériaux, les hydrures métalliques réversibles semblent les plus intéressants et les plus prometteurs à court et moyen terme, et particulièrement l'hydrure de magnésium, qui présente une capacité de stockage de 7,6 % massique.

Ici on ne considèrera donc pas les hydrures complexes ou moléculaires qui restent encore très loin de l'application (complexité, réversibilité, fragilité, coût…), ni les matériaux poreux dont les performances à température ambiante restent encore limitées (le recours à des systèmes cryogéniques semblant inévitable). D'importants travaux académiques concernent actuellement la plupart de ces derniers types de matériaux.

Comme pour les autres modes de stockage, il est clair que le coût des matières premières, leur disponibilité et le coût de la mise en forme sont des paramètres essentiels au stade de l'application.

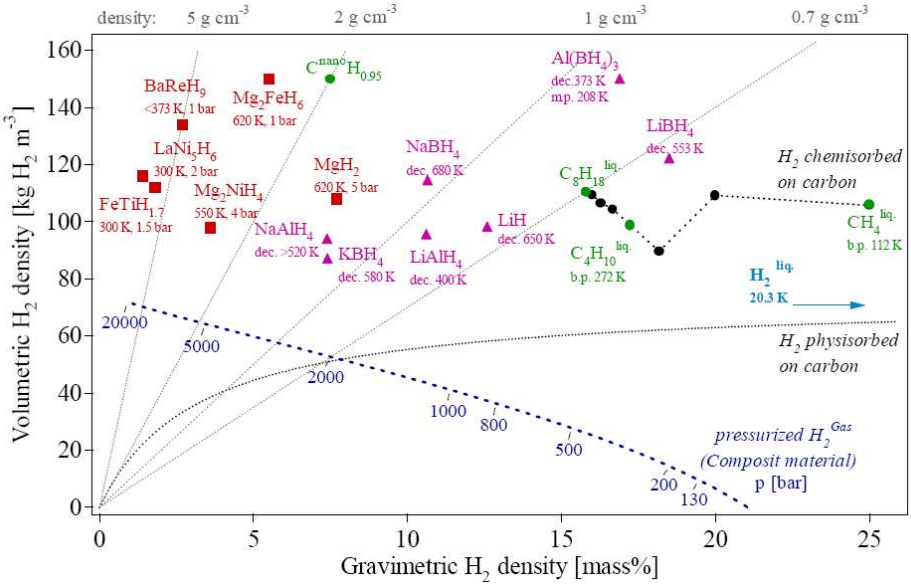


Figure 1.1 : Capacités de stockage massiques et volumétriques de l'hydrogène pour divers composés et conditions de stockage [ZUT 03]

1.2. L'hydrure de magnésium MgH_2

Le magnésium (Mg) est le 7ème élément le plus abondant sur terre, se présentant notamment sous la forme de carbonates ou de chlorures ($MgCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$,…). Il est bon marché, ce qui permet une utilisation aisée au niveau industriel. L'usage industriel du magnésium est déjà très répandu. Le magnésium concurrence désormais l'aluminium (~ 2 fois plus lourd) comme base des matériaux dits « de construction ». Il est largement utilisé en sidérurgie et pour la synthèse chimique (réaction de Grignard). C'est aussi un élément biocompatible et facilement recyclable. Enfin l'hydrure de magnésium MgH_2 présente la capacité de stockage en hydrogène volumique la plus importante de 111 $kg.m^{-3}$ (7,6 % m.) des hydrures réversibles autour des conditions normales.

Les domaines d'équilibre de Mg et de MgH_2 sont désormais bien établis, avec le diagramme pression-température illustré ci-dessous (Figure 1.2) tracé à partir des valeurs thermodynamiques.

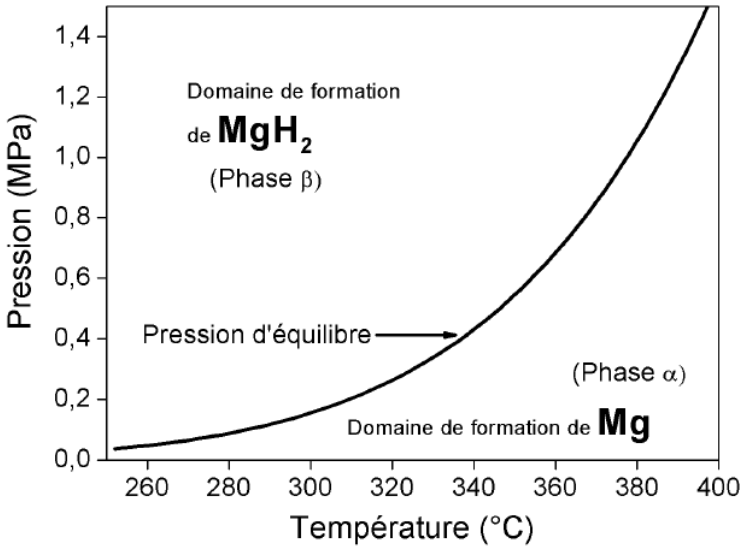


Figure 1.2 : Domaines d'existence du magnésium et de son hydrure MgH_2 et courbe d'équilibre dans le diagramme Pression-Température

1.3. Problématique

Afin d'absorber et de désorber de l'hydrogène, un réservoir à base d'hydrure de magnésium devra se positionner dans des conditions de température et de pression situées de part ou d'autre de la courbe d'équilibre du diagramme P-T décrit ci-dessus, soit typiquement une température de 300 °C et une pression de l'ordre de 1 à 2 MPa.

La désorption de l'hydrure de magnésium nécessite donc une température élevée (T > 300 °C), ce qui représente un frein à son utilisation et un des inconvénients principal de celui-ci. Dans cette optique, de nouveaux matériaux à base de calcium et de nickel de type Ca-Mg-Ni pourraient apparaître comme de bons candidats au stockage de l'hydrogène, avec des capacités de stockage certes moins élevées qu'avec MgH_2 de part la présence de nickel, mais avec des températures de fonctionnement bien inférieures.

L'activation du magnésium élémentaire reste peu rapide, et les cinétiques d'absorption et de désorption du magnésium brut de tout traitement constituent un second inconvénient important. Le broyage mécanique de l'hydrure de magnésium est actuellement la méthode d'activation la plus efficace mais cette technique bien qu'effective n'est qu'une alternative et reste coûteuse en temps comme en énergie, sans oublier qu'elle requiert de plus la manipulation de poudres réactives.

Pour développer les conditions d'une activation rapide, deux paramètres principaux entrent en jeu : la microstructure et l'emploi de catalyseurs. Le broyage de MgH_2 avec des additifs de type métaux de transition a ainsi été employé, pour pouvoir créer une microstructure nanostructurée dans les grains de poudre et diminuer la taille des grains (large surface spécifique) d'une part et pour fixer les particules d'additif à la surface de ces grains, les additifs intervenant comme activateur, d'autre part. Le mécanisme de cette activation reste cependant très peu compris et fait l'objet de diverses interprétations tant les matériaux utilisés apparaissent bien différents (métaux, oxydes, fluorures…). Il n'en reste que la micro- (nano-) structuration du magnésium constitue la première tâche à réaliser pour améliorer sensiblement les cinétiques des réactions réversibles.

Un premier travail a alors été réalisé sur l'emploi original et l'étude d'un procédé permettant de modifier de manière importante la microstructure d'un matériau, à savoir le procédé d'extrusion par ECAP (Equal Channel Angular Pressing), en remplacement éventuel du « ball-milling » conventionnel qui reste très consommateur en temps, en énergie et en personnels car très moyennement efficace en termes de développement de contraintes, et donc de défauts, et de surfaces actives.

D'autre part et pour ce qui concerne l'aspect activation, deux principes d'activation ont été distingués et étudiés.

Un système de dépôt en couches a tout d'abord été réalisé pour tenter de comprendre l'activation en « externe ». Le développement d'une large interface entre le magnésium et un métal dit « catalyseur » déposé très soigneusement à l'état quasi monocristallin a fait l'objet de mesures très

fines avant, après et durant déshydrogénation en utilisant d'excellentes méthodes à résolution atomique basées sur la diffraction X.

Enfin l'étude d'alliages (ou d'hydrures nouveaux et métastables) élaborés sous hautes températures et très hautes pressions d'hydrogène a permis d'aborder la question de l'activation du point de vue « interne », c'est-à-dire le rôle d'un atome métallique dit « catalyseur » alors allié structurellement dans la matrice. En ce sens, cette dernière partie rejoint la motivation de la partie dédiée aux nouveaux composés de type Ca-Mg-Ni dont la synthèse avait impliqué les voies plus conventionnelles de la chimie métallurgique.

Ainsi, on en déduit le plan suivant.

1.4. Plan de la thèse

Outre l'Introduction (ou Chapitre 1) présentée ci avant, le chapitre 2 contribue à préciser l'état de l'art et les données bibliographiques en rapport avec les différentes actions abordées dans ce travail.

Le chapitre 3 est consacré aux diverses techniques expérimentales employées, qu'il s'agisse des méthodes de synthèse utilisées, des techniques de caractérisation structurale ou des méthodes de mesures thermodynamiques mises en œuvre.

Le chapitre 4 présente l'étude de nouveaux hydrures intermétalliques de formule générique Ca-Mg-Ni destinés au stockage de l'hydrogène mais pour des utilisations à température modérée. Cette partie comporte l'analyse structurale des polytypes existants dans ces systèmes, et les analyses structurales et mesures thermodynamiques des composés étudiés.

Le chapitre 5 est consacré à la mise en forme de nouveaux alliages de magnésium nanostructurés grâce à des techniques de déformation sévère et tout particulièrement du procédé d'extrusion ECAP. Des analyses de texture et la détermination d'affinements de taille de grains dans les composés alimentent ce chapitre, la question de l'activation de tels alliages venant conclure cette partie.

Le chapitre 6 aborde la question de l'activation ici appelée « externe » et des phénomènes d'interface dans le cadre de la sorption/désorption d'hydrogène à l'échelle d'un grain ou d'un cristallite. Pour cela, l'élaboration d'une couche déposée par Dépôt Laser Pulsé (DLP) et l'étude complète avant, après et durant réaction à l'hydrogène du nano-réservoir ainsi constitué a été entreprise.

Le chapitre 7 traite des nouveaux composés et hydrures ternaires à base de magnésium dont l'élaboration a été réalisée sous hautes températures et très hautes pressions. L'analyse expérimentale est doublée d'une approche fondamentale avec introduction à la structure électronique.

Enfin, une conclusion générale clôt ce travail de thèse, récapitulant ainsi les avancées réalisées et dégageant les perspectives à venir.

2. ETAT DE L’ART ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

2. ETAT DE L'ART ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES 25

2.1. Thermodynamique des hydrures et mécanismes d'hydruration 27

2.1.1. Thermodynamique des hydrures 27

2.1.1.1. Diagramme Pression-Composition-Température 27

2.1.1.2. Grandeurs thermodynamiques 28

2.1.2. Les mécanismes de sorption de l'hydrogène 30

2.1.3. Les modèles d'hydruration et lois cinétiques 32

2.2. Les hydrures intermétalliques de type Ca-Mg-Ni 36

2.3. Les techniques de déformations plastiques sévères (SPD) et ECAP 40

2.3.1. Introduction aux techniques SPD 40

2.3.2. Le procédé ECAP 41

2.3.2.1. Historique 41

2.3.2.2. Principe du procédé 42

2.3.2.3. Estimation des contraintes 43

2.3.2.4. Les routes ou passages successifs 44

2.4. L'activation externe 49

2.5. La technologie des hautes pressions 50

Ce chapitre dresse un bref aperçu de l'état de l'art en rapport avec les différentes parties abordées dans cette thèse. Une description de la thermodynamique des hydrures et des mécanismes d'hydruration est tout d'abord traitée, afin de mieux comprendre les phénomènes entrant en jeu.

2.1. Thermodynamique des hydrures et mécanismes d'hydruration

2.1.1. Thermodynamique des hydrures

2.1.1.1. Diagramme Pression-Composition-Température

Tout système métal-hydrogène comporte deux phases solides dont le domaine de stabilité dépend à la fois de la pression, de la température et du taux d'hydrogène présent dans celui-ci. Pour une température donnée, la relation entre la pression d'équilibre de ces phases et la composition en hydrogène du système peut être représentée par un diagramme Pression-Composition-Température, plus communément appelé diagramme PCT.

Dans le cas idéal d'un mono-hydrure, le diagramme PCT présente l'allure générale de la Figure 2.1 ci-dessous.

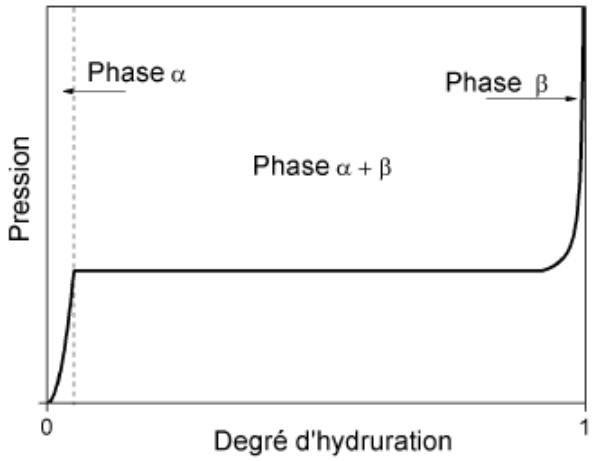


Figure 2.1 : Diagramme Pression – Composition - Température idéal d'un mono-hydrure

Pour les faibles teneurs en hydrogène, les atomes d'hydrogène sont dissous dans le métal ou l'alliage et sont en solution solide dans le réseau cristallin du système (phase α). La structure cristallographique du métal d'origine est conservée. La pression d'équilibre de cette phase augmente

en fonction du taux d'hydrogène du système, et le taux de saturation en hydrogène de la phase α augmente avec la température. La phase α présente généralement un domaine d'existence très étroit. La relation entre la pression et la composition dans cette section peut être décrite selon la loi parabolique de Sievert : $P_{eq} = k(H/M)^2$ [WIS 78].

Pour des teneurs plus grandes en hydrogène, une transition structurale provoque la transformation progressive, à pression constante, de la solution solide d'insertion (phase α) en un hydrure de composition définie appelé phase β. La solution solide et l'hydrure coexistent alors jusqu'à un taux proche de la saturation de la phase β, formant ainsi un plateau d'équilibre. La pression de ce plateau augmentant avec la température. Au delà de cette valeur, une forte augmentation de la pression est nécessaire pour parvenir à saturer la phase β.

Lors des mesures de diagrammes PCT de systèmes réels, les comportements diffèrent cependant de l'idéal.

Le plateau d'équilibre présente en effet souvent une pente augmentant avec la température, pouvant être engendrée par une inhomogénéité de température dans l'échantillon et provoquant des vitesses de réaction différentes, par une inhomogénéité de l'alliage ou encore par la résistance à la déformation entraînée par l'hydruration. Le plateau peut éventuellement être réduit à un point d'inflexion lorsqu'une certaine température critique correspondant à la disparition de la distinction entre deux phases est atteinte.

Un phénomène d'hystérésis est également observé dans la pratique entre les diagrammes PCT d'absorption et de désorption. Cette hystérèse montre que la réaction d'hydruration n'est pas réversible du point de vue strictement thermodynamique. De nombreuses études portent sur l'origine de ce phénomène. Le modèle généralement admis est le suivant : des contraintes mécaniques induites par la dilatation du réseau cristallin lors de l'hydruration nécessitent une pression supérieure à la pression d'équilibre théorique. Selon ce modèle, la pression d'équilibre à la désorption serait donc la plus proche de la pression d'équilibre théorique.

2.1.1.2. Grandeurs thermodynamiques

L'enthalpie et l'entropie de changement d'état d'une réaction, notées respectivement ΔH et ΔS, sont les valeurs caractéristiques du comportement thermodynamique d'un système métal-hydrure. Il est possible de déduire ces valeurs expérimentales à partir d'un ensemble d'isothermes PCT.
En considérant la relation de l'isobare de Van't Hoff décrite par l'équation suivante :

$$\frac{d\,(\ln K_T^0)}{dT} = -\frac{d\ln\left(\frac{P_{eq}}{P^0}\right)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (2.1)$$

Avec K_T la constante thermodynamique d'équilibre relative aux pressions partielles. En intégrant l'équation précédente, on obtient alors la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P^0}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2.2}$$

Ou encore :

$$P_{eq} = P^0 . e^{\left(\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}\right)} \tag{2.3}$$

La représentation de la pression du plateau d'équilibre en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température, appelée graphique de Van't Hoff, nous permet alors d'accéder directement aux valeurs expérimentales de *ΔH* et *ΔS* par un affinement de la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue (Figure 2.2).

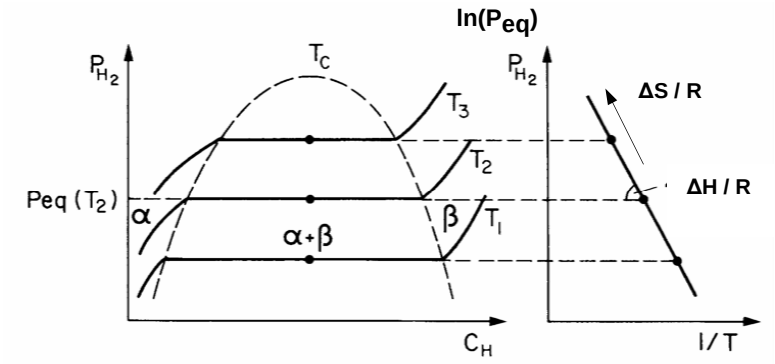


Figure 2.2 : Relation entre les diagrammes PCT à différentes températures et la loi de Van't Hoff

Le domaine situé au dessus de cette droite correspond aux conditions de température et de pression où le matériau absorbe l'hydrogène, et celui au dessous à celles où le matériau désorbe l'hydrogène. La droite correspond aux conditions où la réaction est à l'équilibre. Quel que soit le système étudié, la pente de cette droite est toujours négative. Ces réactions d'hydruration sont donc systématiquement exothermiques, c'est-à-dire avec $\Delta H < 0$. Ces droites permettent également de comparer les différents degrés de stabilité des hydrures selon leurs pentes et leurs conditions d'absorption ou de désorption comme observé sur la Figure 2.3 ci-dessous.

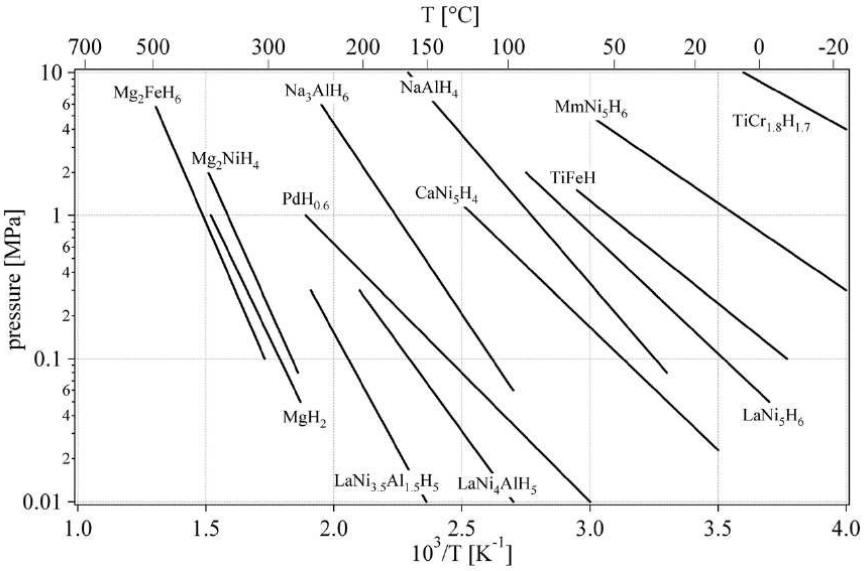


Figure 2.3 : Graphique de Van't Hoff d'hydrures pour le stockage de l'hydrogène [SAN 81]

2.1.2. Les mécanismes de sorption de l'hydrogène

La sorption de l'hydrogène dans un hydrure métallique suit un mécanisme particulier pouvant être décrit par plusieurs étapes :

(i) Fixation des molécules d'hydrogène à la surface des grains puis dissociation de celles-ci et adsorption ou chimisorption des atomes d'hydrogène à la surface. Cette étape peut s'effectuer au sein de sites de dissociation spécifiques, la plupart des matériaux présentant en effet une couche de passivation due à la présence d'oxyde ou d'hydroxyde de métaux agissant comme une barrière de diffusion. Des dépôts ou agrégats de métaux de transition à la surface des grains permettent de favoriser et d'accélérer cette étape de dissociation. Ces catalyseurs jouent le rôle de « portes d'entrée » dans les grains de magnésium et permettent aux atomes d'hydrogène d'éviter la diffusion à travers la couche de passivation présente à la surface des grains. La dissociation des molécules d'hydrogène est fortement favorisée par des agrégats de Ni dans $LaNi_5$ par exemple. De même, le dépôt de fines couches de Pd, Pt, ou Ni favorise fortement l'hydruration du Nb, Ta, Zr, ou Mg. Ce phénomène sera étudié par la suite dans ce travail.

(ii) Pénétration des atomes d'hydrogène dans l'hydrure, passage de l'état adsorbé en surface à l'état absorbé et diffusion dans le réseau métallique. La concentration en hydrogène dans certaines parties du matériau atteint alors la saturation et l'hydrure commence à précipiter.

Il est possible de représenter ces différentes étapes par un modèle unidimensionnel simplifié (Figure 2.4). L'évolution schématique du potentiel énergétique présente un minimum important pour l'hydrogène dissocié en surface puis une barrière énergétique et un autre minimum pour l'hydrogène absorbé proche de la surface. Les minimas se succédant ensuite périodiquement selon les sites interstitiels du réseau métallique.

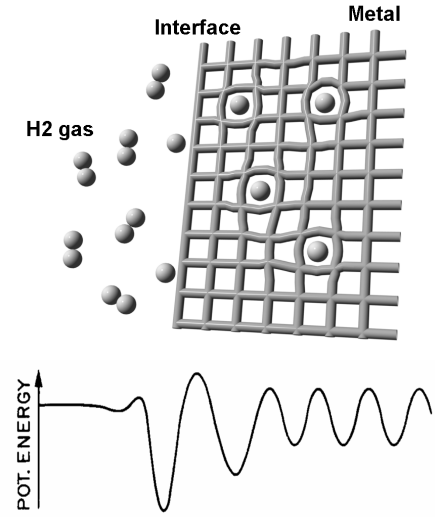


Figure 2.4 : Modèle simplifié de la dissociation et de l'adsorption de l'hydrogène dans un réseau métallique et évolution schématique du potentiel de Lennard-Jones pour la formation de l'hydrure

(iii) Précipitation de la phase hydrure *β*, tout d'abord autour de germes ou sites de nucléation et croissance de ces derniers. Le mécanisme de la réaction diffère selon la ductilité du matériau considéré, comme illustré sur la Figure 2.5.

Les matériaux ductiles tels que le titane, le zirconium, les terres rares et le magnésium conservent leur morphologie et possèdent un faible taux de nucléation même si la phase d'hydrure nouvellement formée est plus fragile et se fissure. La transition vers la phase d'hydrure se fait alors principalement par la croissance de quelques germes (Figure 2.5 (a)) formant une enveloppe d'hydrure autour des grains, puis par la diffusion des atomes d'hydrogène à travers la phase d'hydrure, pour enfin finir par la progression de l'interface *α*-*β* vers le centre du grain. On parle alors de modèle d'absorption à enveloppe contractante, appelé également « shrinking core model ». La vitesse de réaction est alors directement liée à la vitesse de progression de l'interface et à la vitesse de diffusion des atomes dans l'hydrure.

Les matériaux peu ductiles, comme $LaNi_5$ et FeTi, sont sensibles à la fragilisation induite par l'hydruration et se décrépitent, favorisant ainsi une forte nucléation de germes d'hydrures sur les surfaces fraîchement crées plutôt que la progression d'un front d'interface réactionnelle *α*-*β*. La vitesse de réaction est donc liée, dans ce cas, à la convolution du taux de nucléation et de la vitesse

de croissance. Ce mécanisme est appelé « nucléation et croissance » et est illustré sur la figure (b) de la Figure 2.5.

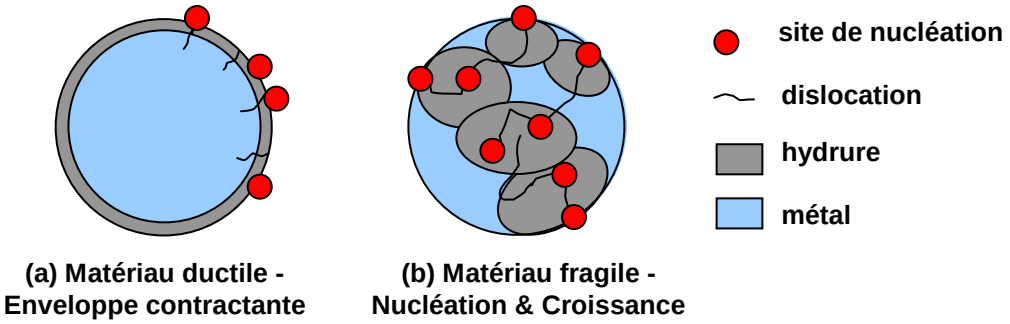


Figure 2.5 : Différence de mécanisme entre les matériaux ductiles et les matériaux fragiles [CHA 06]

La désorption de l'hydrogène est régie par le processus inverse de ces réactions élémentaires.

L'hydruration des composés métalliques s'accompagne de plusieurs modifications systématiques de leurs propriétés. La ductilité des hydrures diminue avec l'augmentation de leur teneur en hydrogène. La fragilisation par l'hydrogène est par ailleurs une des causes importantes de rupture des pièces dans l'industrie. De plus, la densité des hydrures décroît avec l'augmentation de leur teneur en hydrogène.

2.1.3. Les modèles d'hydruration et lois cinétiques

Les courbes expérimentales des cinétiques d'hydruration présentent des allures caractéristiques, pouvant être explicitées par des équations analytiques, et leur forme dépend de l'étape la plus lente de la réaction, qui impose la vitesse globale de réaction. L'étape limitante de la cinétique peut ainsi être déterminée, lorsque l'on obtient une bonne correspondance entre la valeur expérimentale et celle déduite de l'équation analytique.

L'étape limitante de la réaction dépend du matériau étudié mais également, pour un même matériau, des conditions de température et de pression appliquées lors de la réaction. La plupart des cinétiques de réactions hétérogènes ont été modélisées afin d'approcher l'allure des courbes d'avancement et les mécanismes réactionnels décrits par des relations correspondant à des lois d'évolution de la réaction de la forme : $F(\alpha) = k(T,P).t$ avec $\alpha(t)$ la fraction transformée à l'instant t (ou taux d'avancement) avec $0 < \alpha < 1$ et k(T,P) la constante de réaction dépendant de la température T et de la pression P.

Pour décrire les différents types de cinétique de réaction, trois modèles simples existent : (1) la réaction en surface, (2) le modèle de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), et enfin (3) la contraction de volume (CV) [BAR 06].

D'après le modèle basé sur le phénomène de réaction en surface, l'étape limitante de la réaction est la chimisorption, c'est-à-dire la dissociation ou la recombinaison de molécules d'hydrogène à la surface des particules. Dans ce cas, la fraction transformée α de la phase varie linéairement en fonction du temps *t*. Avec *k* la constante de réaction, l'équation correspondant à ce modèle s'écrit alors :

$$\alpha = kt \tag{2.4}$$

Le modèle JMA, schématisé sur la figure (a) de la Figure 2.6, s'applique aux cas dans lesquels la réaction est limitée par les phénomènes de nucléation et de croissance de la nouvelle phase, commençant de manière aléatoire dans le matériau et à sa surface [MIN 94]. L'équation correspondant au modèle JMA est la suivante :

$$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/n} = kt \tag{2.5}$$

Où n est un paramètre qui dépend de la dimensionnalité de la croissance : *n* = 2 correspond à une croissance décrite selon deux dimensions et *n* = 3 en trois. Dans les deux cas, l'étape limitante est la vitesse (constante) de l'interface métal/hydrure, en considérant la diffusion de l'hydrogène comparable en termes de rapidité. L'équation du modèle JMA est basée sur deux hypothèses. La première est la suivante :

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_{ext}} = 1-\alpha \tag{2.6}$$

Avec α_{ext} la fraction étendue (la fraction de produit transformé incluant les zones de recouvrement). La seconde hypothèse de JMA est reliée au taux de nucléation. L'équation du modèle n'est en effet valide que si le taux de nucléation est indépendant du temps.

Lorsque l'hydruration est contrôlée par la réaction d'interface, les propriétés cinétiques du matériau deviennent très sensibles à une modification de la taille des grains ou aux microdéformations et microcontraintes. Dans le cas du modèle CV, le phénomène de nucléation débute à la surface de la particule et la croissance continue de la surface vers l'intérieur du matériau (Figure 2.6, figure (b)). La modélisation analytique considère qu'une couche mince de phase transformée à la surface de la particule est généralement déjà présente. La principale considération de ce modèle est que la nucléation initiale sur la surface est rapide comparée aux cinétiques de croissance et la zone du phénomène mince par rapport au diamètre de la particule. Dans le cas où la diffusion de l'hydrogène n'est pas limitante, la croissance de la nouvelle phase se fait à vitesse d'interface constante. La cinétique peut alors être décrite par l'équation :

$$1-(1-\alpha)^{1/n} = kt \tag{2.7}$$

Avec n dépendant là aussi de la dimensionnalité de la croissance : $n = 2$ pour une propagation selon deux dimensions et $n = 3$ pour une croissance selon trois dimensions. La première configuration, où $n = 2$, s'applique à une transformation d'un volume cylindrique ou à des situations où une dimension est restreinte cinétiquement (Figure 2.6, figure (b)).

Dans les cas où la diffusion via la phase transformée serait l'étape limitante, la vitesse d'interface décroît en fonction du temps. Dans le cas d'une contraction de volume et d'une croissance à trois dimensions, l'équation correspondant le mieux aux valeurs expérimentales serait :

$$1-\left(\frac{2\alpha}{3}\right)-(1-\alpha)^{2/3} = kt \tag{2.8}$$

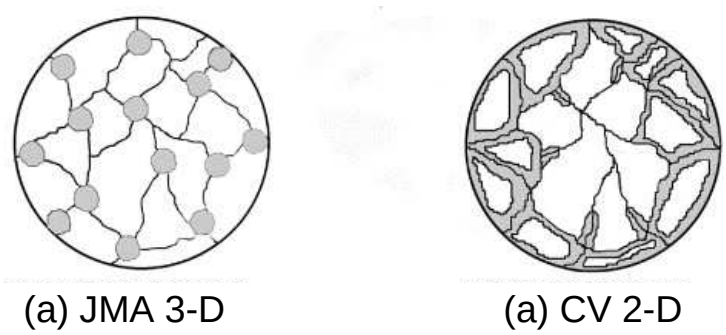


Figure 2.6 : Schémas de la croissance de phase selon les modèles (a) JMA et (b) CV. Les zones grisées représentent la nouvelle phase formée [BAR 06]

Les différentes équations utilisées sont listées dans le Tableau 2.1 ci-dessous. En appliquant celles-ci aux mesures de cinétique obtenues, l'étape limitante de la cinétique d'absorption ou de désorption de l'hydrogène est alors déterminée pour chaque échantillon. L'équation pour laquelle la courbe tracée donne la meilleure linéarité en fonction du temps est considérée la plus appropriée pour la description de la cinétique étudiée.

Equation du modèle	Description
$\alpha = kt$	**Contrôle en surface (chimisorption)**
$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/3} = kt$	**JMA 3-D : nucléation et croissance en 3 dimensions avec vitesse d'interface constante**
$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/2} = kt$	**JMA 2-D : nucléation et croissance en 2 dimensions avec vitesse d'interface constante**
$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	**CV 3-D : contraction de volume et croissance en 3 dimensions avec vitesse d'interface constante**
$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	**CV 2-D : contraction de volume et croissance en 2 dimensions avec vitesse d'interface constante**
$1-\left(\frac{2\alpha}{3}\right)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	**CV 3-D diff : contraction de volume et croissance en 3 dimensions contrôlée par diffusion, avec vitesse d'interface diminuant en fonction du temps**

Tableau 2.1 : Equations utilisées pour modéliser les cinétiques expérimentales d'absorption et de désorption étudiées [BAR 06] d'après [MIN 94]

Ces modèles présentent cependant des limites. Même si dans certains cas l'étape limitante du mécanisme est aisément mise en évidence et l'analyse simple, dans la majorité des cas les modèles sont en effet limités. L'hypothèse d'une étape limitante tout au long de la réaction n'est en réalité pas toujours valide et plusieurs mécanismes peuvent coexister au cours de la réaction d'hydruration.

2.2. Les hydrures intermétalliques de type Ca-Mg-Ni

Les alliages à base de calcium et de nickel présentent eux aussi un potentiel en termes de stockage d'hydrogène à faible coût, à plus petite échelle cela dit par rapport au magnésium. De nouveaux matériaux avec des éléments légers, capables d'absorber des quantités d'hydrogène, ont récemment été développés afin d'améliorer leurs capacités de stockage.

Le magnésium, sensible à l'oxydation, et présentant des cinétiques de sorption trop lentes à cause de la faible activité catalytique de la chimisorption de dissociation de l'hydrogène, voit son potentiel de stockage d'hydrogène être limité. L'ajout de calcium et de nickel à Mg peut résoudre ces problèmes. Le nickel permet par exemple d'améliorer les taux d'hydruration et de déshydruration en favorisant l'activité catalytique, et le calcium se révèle avoir de grandes affinités pour l'hydrogène mais a tendance à former des hydrures très stables ce qui gêne son application. De nombreux alliages binaires tels que $CaNi_2$, Ca_2Ni_7, $MgNi_2$ ou encore $CaMg_2$ forment des hydrures très stables, les rendant alors inutilisables pour des applications de stockage de l'hydrogène. D'autres composés binaires à base de magnésium et de calcium alliés au nickel comme Mg_2Ni ou $CaNi_5$ restent cependant moins stables et semblent être de meilleures alternatives pour le stockage de l'hydrogène [TAN 04]. Les alliages de faible densité de type Ca-Ni sont en effet de bons candidats potentiels en vue de ces applications, $CaNi_5$ présentant par exemple une capacité de stockage d'hydrogène de 1,9 % en masse [SAN 82] et l'alliage $Ca_{0,4}Mg_{0,6}Ni_3$ de type $PuNi_3$ est capable lui d'absorber jusqu'à 1,56 % en masse d'hydrogène à température ambiante [KAD 99, LIA 03].

Les structures cristallographiques ainsi que les propriétés de stockage d'hydrogène des matériaux de type $Ca_{1-x}Mg_xNi_2$ ont tout d'abord été rapportées par Oesterreicher *et al.* [OES 80] avec le remplacement du calcium par du magnésium dans $CaNi_2$, avant d'être plus amplement étudiées par Terashita *et al.* [TER 01].

$CaNi_2$ est une phase de Laves de type C15 et $MgNi_2$ une phase de Laves de type C36. Les phases de Laves représentent le plus vaste groupe des composés intermétalliques, avec plus de 1400 modèles ayant pour composition idéale le type AB_2. Un matériau intermétallique est attribué à une phase de Laves simplement en fonction de sa structure cristallographique. Les phases de Laves cristallisent selon trois types de structures, illustrées sur la Figure 2.7 :

- la phase cubique de type $MgCu_2$ appelée C15,
- la phase hexagonale de type $MgZn_2$ appelée C14,
- et l'hexagonale de type $MgNi_2$ appelée C36.

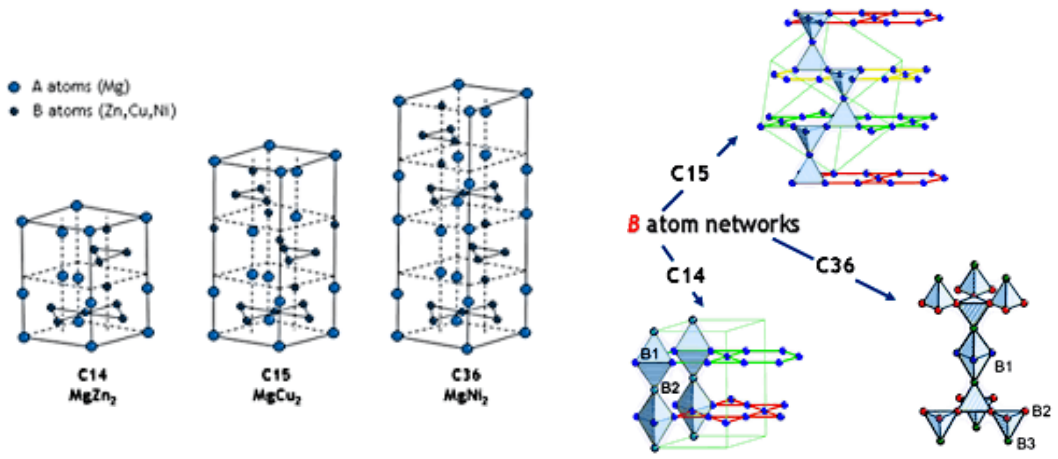


Figure 2.7 : Représentations des structures cristallographiques des phases de Laves de type C14, C15 et C36

Les phases de base ou unités que sont les phases de Laves (AB_2) et les phases de Haucke (AB_5) sont connues depuis plusieurs années. Les phases telles que $CaMg_2$ de type $MgZn_2$, ainsi que la phase Mg_2Ni et la phase de Laves C36 de $MgNi_2$, ont été déterminées à partir des systèmes binaires Ca-Ni et Mg-Ni.

Dans le travail de Terashita *et al.* [TER 01], il a été démontré que seule la phase de Laves de type C15 existait pour des compositions comprises entre $CaNi_2$ et $Ca_{0,32}Mg_{0,68}Ni_2$, et que le maximum d'hydrogène pouvant être stocké était de 1,4 % massique à T = 313 K.

L'élaboration de matériaux de type Ca-Mg-Ni n'est pas aisée et les phases obtenues changent en fonction des rapports (Ca+Mg)/Ni et Mg/Ca dans ce système, un rapport Mg/Ca trop grand induisant la formation de la phase $MgNi_2$ [LIA 03]. Le magnésium peut se substituer au calcium dans les systèmes $CaNi_2$ et $CaNi_3$ pour former les alliages $Ca_{1-x}Mg_xNi_2$ et $Ca_{1-x}Mg_xNi_3$ jusqu'à x = 0,67 [KAD 99, OES 80, TER 01]. Quelques un des composés étudiés dans la littérature ainsi que leur structure sont référencés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.2).

Ref.	Alliage	Structure de la phase dans l'état stable		
[TER 01]	$MgNi_{2,0}$	C36		
	$Ca_{0,24}Mg_{0,76}Ni_{2,1}$	C15 + C36		
	$Ca_{0,32}Mg_{0,68}Ni_{2,0}$	C15		
	$Ca_{0,44}Mg_{0,56}Ni_{2,0}$	C15		
	$Ca_{0,69}Mg_{0,31}Ni_{1,8}$	C15		
	$Ca_{0,86}Mg_{0,14}Ni_{1,9}$	C15		
	$CaNi_{2,0}$	C15		
[LIA 03]	$Ca_xMg_{1-x}Ni_2$	C15 pour $x \geq 0,3$	C15 + C36 pour $x = 0,2$	*Non déterminée pour $x < 0,2$*
	$Ca_xMg_{1-x}Ni_3$	Phase de type $PuNi_3$ pour $x \geq 0,5$	AB_3 + C36 (minorité) pour $0,33 < x < 0,4$	*Non déterminée pour $x < 0,33$*
	$Ca_xMg_{2-x}Ni_7$	- AB_3 + Ni pour $2 > x \geq 1,2$ - A_2B_7 + AB_3 + Ni pour $x = 2$	*Non déterminée pour $x < 1,2$*	
	$Ca_xMg_{1-x}Ni_5$	- AB_3 + Ni pour $1 > x \geq 0,8$ - AB_5 pour $x = 1$	*Non déterminée pour $x < 0,8$*	

Tableau 2.2 : Structures observées par Liang [LIA 03] et Terashita [TER 01] pour différentes compositions des alliages de type Ca-Mg-Ni

Les alliages binaires des systèmes Mg-Ni, Ca-Ni et Mg-Ca ont notamment été étudiés thermodynamiquement par Islam *et al.* [ISL 05], et le système Ca-Mg-Ni modélisé en combinant les propriétés thermodynamiques des trois composés binaires le constituant. La Figure 2.8 montre le diagramme de phase ternaire calculé associé à ce dernier.

Ces alliages Ca-Mg-Ni présentent des capacités de stockage d'hydrogène plus faibles que les alliages à base de terres-rares, de titane ou de magnésium, que ce soit du point de vue dynamique ou à l'équilibre. Mais les capacités à l'équilibre ne semblent se dégrader que très peu après un grand nombre de cycles, prouvant alors que ces alliages ont un fort potentiel en termes de durée de vie lorsque des conditions de fonctionnement modérées leurs sont appliquées [TAN 04].

Enfin, il est à noter que les hydrures correspondant aux alliages de type Ca-Mg-Ni comme $CaNi_2H_{3,4}$, $CaNi_3H_{4,6}$ et les hydrures de la forme $(Ca_{1-x}Mg_x)Ni_2H_x$ tendent à montrer une grande stabilité dans le temps avec l'absence de perte d'hydrogène après une année [OES 80].

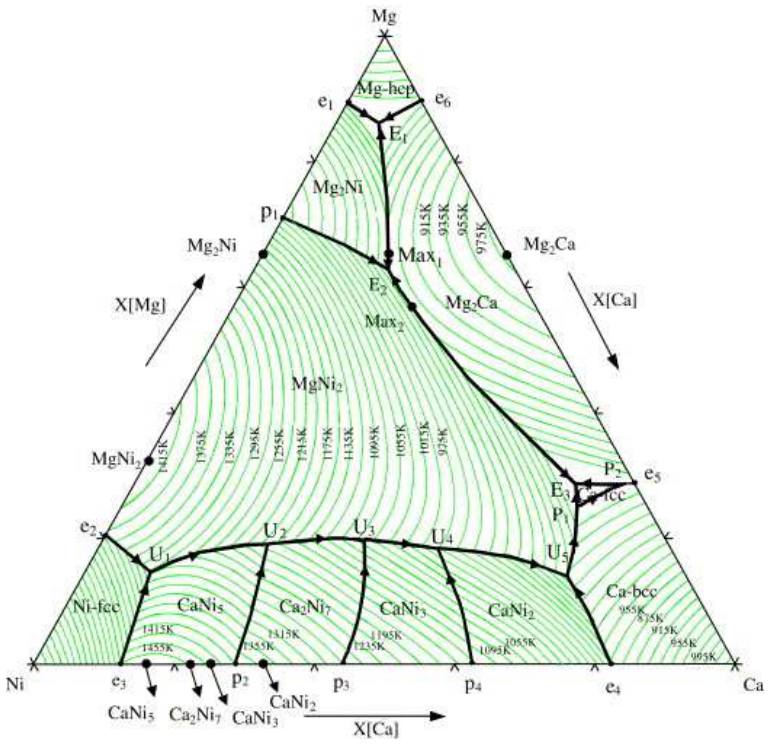


Figure 2.8 : Diagramme de phase ternaire calculé des alliages de type Ca-Mg-Ni et ses points invariants (basé sur les fractions molaires) [ISL 05]

2.3. Les techniques de déformations plastiques sévères (SPD) et ECAP

L'affinement de la microstructure et l'augmentation de la densité de défauts d'un matériau destiné au stockage de l'hydrogène augmentent les pressions de désorption, modifient la pente des plateaux de pressions dans les isothermes PCT, diminuent les phénomènes d'hystérésis pouvant avoir lieu et accélèrent les cinétiques de sorptions [SKR 09]. Un matériau subissant d'importantes déformations comme le laminage ou l'emboutissage montre un affinement significatif de sa microstructure à faibles températures. Afin d'obtenir de tels matériaux nanostructurés pour le stockage d'hydrogène, il est possible d'avoir recours à des techniques dites de déformations plastiques sévères (ou SPD pour « Severe Plastic Deformation »).

2.3.1. Introduction aux techniques SPD

De nombreuses descriptions détaillées des techniques de déformations plastiques sévères ont déjà vu le jour [AZU 08, VAL 00, VIS 06, ZEH 04]. Ces méthodes doivent satisfaire un certain nombre de conditions dans le but de produire des échantillons massifs sous forme nanostructurée. Tout d'abord, il est nécessaire d'obtenir des structures présentant des tailles de grains ultrafines avec un grand nombre de joints de grains fortement désorientés (théorie HAGB ou « High-Angle Grain Boundaries »)[1], un changement important des propriétés du matériau se produisant alors. De plus, la formation de nanostructures dans l'intégralité du volume de l'échantillon doit être uniforme afin de permettre aux matériaux d'avoir des propriétés stables. Enfin, bien que les échantillons soient sujets à d'importantes déformations plastiques lors du procédé de SPD, ils ne doivent pas subir de dégâts mécaniques autres que ceux provenant de celui-ci [VAL 00]. On définit un matériau comme ayant une taille de grains ultrafine un polycristal possédant une taille de grains très petite avec des tailles moyennes inférieures à environ 1 µm [VAL 06].

De tous les procédés de déformations plastiques sévères existant, la méthode d'extrusion ECAP, dont de nombreuses études font à présent l'objet, semble une méthode très prometteuse pour la création de matériaux nanostructurés. L'application à des barreaux de taille relativement importante, permettant la production de matériaux applicables dans de nombreux domaines, la procédure simple

[1] Un joint de grain est l'interface entre deux cristaux dans une structure cristalline. Lorsque le nombre de dislocations est faible, elles interagissent peu entre elles, la déformation plastique est seulement facilitée. Si le nombre de dislocations augmente, des mouvements vont être bloqués, provoquant alors un durcissement par écrouissage. Les joints de grains empêchent les plans de glissement faciles de se prolonger d'un grain à l'autre car l'orientation des plans cristallins est différente d'un grain à un autre, ce qui rend le matériau plus résistant à la traction (un polycristal résiste donc mieux à la traction qu'un monocristal, en revanche celui-ci résistera moins bien au phénomène de fluage).

impliquée pour une vaste gamme d'alliages et des structures variées, la bonne homogénéité induite aux matériaux ainsi que la possibilité de développement à l'échelle industrielle comptent parmi les avantages de ce nouveau procédé.

2.3.2. Le procédé ECAP

2.3.2.1. Historique

Le procédé ECAP (pour Equal Channel Angular Pressing) est une méthode de déformation plastique sévère inventée en ancienne union soviétique il y a plus de 25 ans. Cette technique est également parfois appelée ECAE pour Extrusion ou bien encore ECAF pour Forging, même si l'acronyme ECAP est le plus souvent employé et qu'il a très récemment été recommandé pour nommer le procédé [FUR 01]. C'est ce terme qui sera utilisé tout au long de ce rapport.

Au début des années 90, cette technique a particulièrement été associée avec l'affinement de structure à l'échelle inférieure au micron. Un intérêt considérable a en effet été porté sur l'extrusion de matériaux avec une taille de grains ultrafine, typiquement inférieure à 100 nm. Cet intérêt est principalement né de deux raisons : la première étant la possibilité d'améliorer la dureté d'un matériau à faibles températures tel que le décrit la relation de Hall-Petch (2.9) ci-dessous, la limite d'élasticité σ_y variant en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille de grains :

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \tag{2.9}$$

Avec σ_o la contrainte s'opposant au mouvement des dislocations libres, k_y la constante reliée à la contrainte nécessaire pour transmettre la déformation plastique d'un grain à un autre et d le diamètre des grains.

Deuxièmement, la conservation d'une taille de grains ultrafine à hautes températures, dans le cas de régimes où les processus de diffusion contrôlée deviennent importants, permet d'aboutir à une déformation super-élastique à des taux de contrainte importants, la vitesse de fluage dans le cas des déformations super-élastiques étant inversement proportionnel au carré de la taille de grains.

Ces matériaux possédant des tailles de grains extrêmement fines peuvent être obtenus grâce à différentes techniques comme la condensation gazeuse, la consolidation *in situ* sous ultravide ou le broyage mécanique à haute énergie. Mais il a également été reporté que des structures de grains de l'ordre du micron peuvent être produites dans une grande gamme de matériaux, tels que les métaux purs et les alliages métalliques, et notamment dans les superalliages, les intermétalliques ou les superconducteurs, lorsque ces matériaux subissent de très importantes déformations ou contraintes plastiques, soit par le procédé ECAP soit par des contraintes de torsion sous hautes pressions (HPT

pour High-Pressure Torsion). Cependant, ECAP semble en pratique plus à même que la technique HPT à être mis en œuvre à l'échelle industrielle via des procédures telles que le développement d'appareillages à passages multiples dans lesquels de hautes contraintes peuvent être obtenues grâce à un seul passage à travers le dispositif [FUR 01, NAK 00]. Des grains de taille micrométrique équivalentes à ~ 100-200 nm sont obtenus par le biais de ces deux techniques, bien que certains parlent de tailles de grains de ~ 50 nm [IWA 96].

2.3.2.2. Principe du procédé

Lors du procédé ECAP, un échantillon est pressé via un piston à l'intérieur d'une matrice possédant deux canaux de section carrée identique, disposés l'un et l'autre à un angle d'intersection Φ variable (Figure 2.9). On peut alors définir trois sections orthogonales du barreau extrudé : le plan X, ou plan transverse, perpendiculaire à l'axe longitudinal du barreau appelé également axe d'extrusion, et les plans Y et Z, parallèles aux côtés et à la face supérieure de l'échantillon à sa sortie du dispositif respectivement. On conservera cette notation dans la suite de ce chapitre.

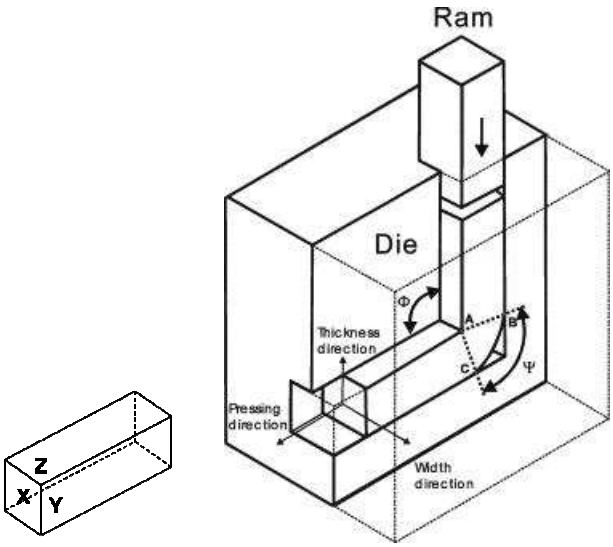


Figure 2.9 : Schéma du dispositif ou « tête » ECAP, avec Φ l'angle d'intersection des 2 canaux et Ψ l'angle décrivant l'arc de courbure au point d'intersection [KIM 02] et définition des plans X, Y et Z d'un barreau extrudé

Diverses configurations existent et sont représentées ci-dessous sur la Figure 2.10, à savoir avec une section droite, comme sur la figure (a), ou bien avec une section incurvée au niveau du point de contact inférieur entre les deux canaux, comme décrit sur les figures (b) et (c). On définit par Ψ l'angle décrivant l'arc de courbure au point d'intersection, les figures (a) et (b) correspondant aux

conditions limites où $\Psi = 0$ et $\Psi = \pi - \Phi$ respectivement. La figure (c) représente la situation intermédiaire avec Ψ compris entre 0 et $\pi - \Phi$.

Cet angle Ψ semble cependant ne jouer qu'un effet mineur sur les contraintes appliquées, exceptés les cas où l'angle d'extrusion est faible (inférieur à 90° typiquement) [NAK 98, VAL 06].

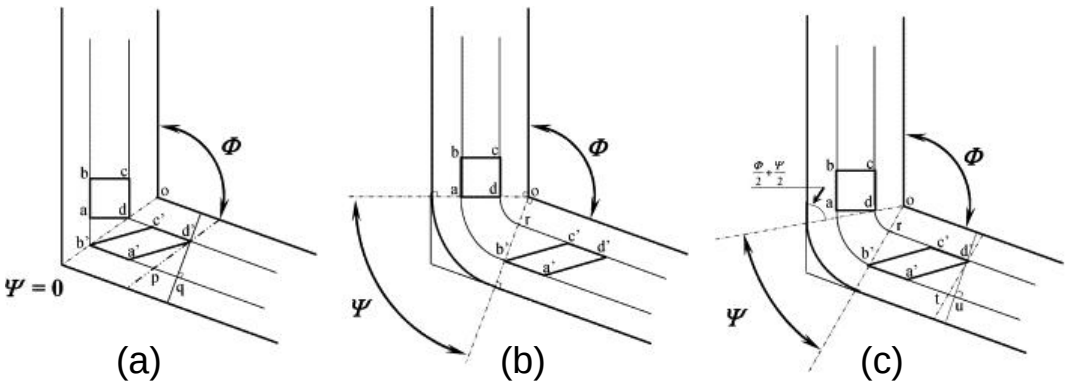


Figure 2.10 : Principe du procédé ECAP, avec Φ l'angle d'intersection des 2 canaux et Ψ l'angle décrivant l'arc de courbure au point d'intersection : (a) $\Psi = 0$, (b) $\Psi = \pi - \Phi$, (c) $0 \leq \Psi \leq \pi - \Phi$ [IWA 96]

Le matériau extrudé sort ensuite du dispositif avec des dimensions quasi-inchangées (et une section arrondie ou rectangulaire), permettant ainsi de réaliser des passages successifs à travers la tête ECAP et l'obtention de contraintes très importantes dans le matériau. La conservation des dimensions du matériau est une caractéristique fondamentale de cette technique qui la distingue des autres procédés SPD conventionnels tels que le laminage ou l'emboutissage.

2.3.2.3. Estimation des contraintes

Le matériau extrudé subit une contrainte importante à chaque passage à travers le dispositif. La valeur de cette contrainte peut être estimée par une approche analytique à partir de la figure précédente (Figure 2.10), où Φ est l'angle d'extrusion et Ψ l'angle associé à l'arc de courbure au point d'intersection des deux canaux. La contrainte appliquée après N cycles ou passages peut être donnée par la formule générale suivante, valable quelle que soit la configuration utilisée :

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}}\left[2\cot\left(\frac{\Phi}{2}+\frac{\Psi}{2}\right)+\Psi.\cos ec\left(\frac{\Phi}{2}+\frac{\Psi}{2}\right)\right] \tag{2.10}$$

La contrainte peut alors être estimée pour toute pression à partir de l'équation ci-dessus, à la seule condition de connaître les angles Φ et Ψ [IWA 96]

Le contrôle des contacts de friction, la géométrie du canal, le taux de contraintes, la forme et la nature du matériau extrudé ainsi que la façon dont la pression est appliquée sur ce dernier (vitesse et température d'extrusion, présence ou non d'une contre-pression) sont autant de paramètres à prendre en compte en vue de l'optimisation du procédé. Ceci inclut également le choix des rotations entre chaque passage que subit le matériau ainsi que le nombre de passages effectué par celui-ci à travers la tête ECAP.

2.3.2.4. Les routes ou passages successifs

Afin d'étudier les modifications micro-structurelles produites lors des passages successifs à travers le système, quatre routes ou rotations, illustrées ci-dessous sur la Figure 2.11, sont principalement utilisées. La route A consiste en un simple enchaînement de passages, sans la moindre rotation du matériau entre chaque extrusion ; la route B_A impose une rotation du barreau de 90° dans le sens des aiguilles d'une montre puis de 90° dans le sens inverse successivement ; la route B_C est une rotation de 90° mais toujours dans le même sens entre chaque passage ; enfin, la route C consiste en une rotation de 180° du matériau.

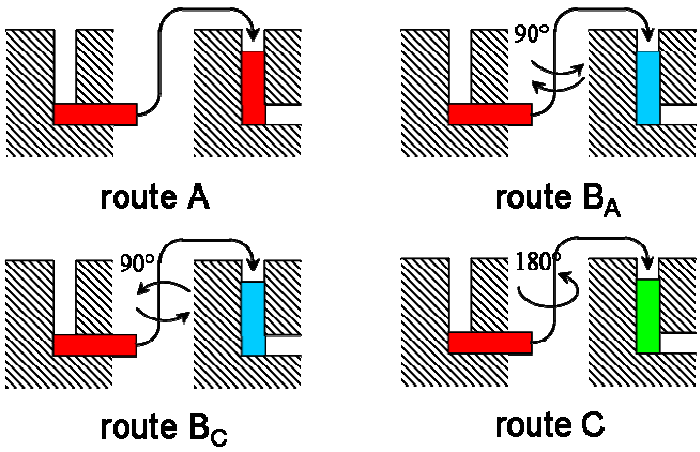


Figure 2.11 : Schémas des routes ou rotations successives possibles entre chaque nouveau passage à travers le dispositif ECAP

Afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués lors des extrusions selon les rotations entre chaque passage successif, des études concernant les plans de déformation et les dislocations ont été réalisées.

Les plans de cisaillement associés à ces quatre modes de passage sont schématisés sur la Figure 2.12. Lors de passages successifs par la route C, les déformations sont appliquées dans le même plan (rotation de 180°) mais l'orientation de la déformation de cisaillement réalisée est opposée à chaque nouvelle passe, faisant alors de cette route un procédé aux déformations dites redondantes. La déformation réalisée lors d'un passage est annulée par la déformation suivante, ce qui rend le procédé moins efficace pour l'affinement de grains. Les déformations créées par la route B_C apparaissent elles aussi redondantes, les déformations induites par le troisième et le quatrième passage annulant celles du premier et du second respectivement, la route B_C restant plus efficace que la route C. Les routes A et B_A ne produisent quant à elles pas de déformations redondantes, ce qui permet une accumulation des déformations produites lors de chaque nouvelle passe.

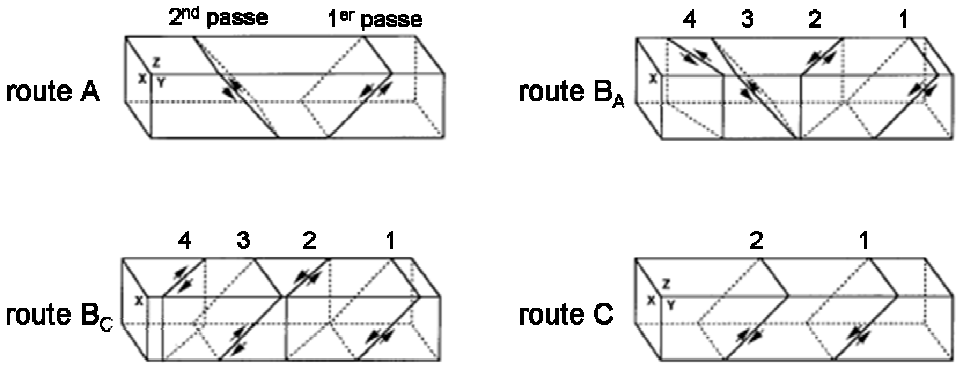


Figure 2.12 : Plans de cisaillement associés aux différentes routes selon le nombre de passes durant le procédé ECAP

De nombreux travaux étudiant l'influence de ces rotations sur l'affinement de grains tendent cependant à conclure que la route B_C serait la plus efficace vis-à-vis de l'affinement de la taille de grains des matériaux. Dans le cas de l'aluminium pur extrudé avec un angle Φ de 90°, Iwahashi *et al.* ont rapporté que cette route semblait la plus efficace et la route A la moins efficace par comparaison entre les routes A, B_C et C [IWA 97, IWA 98], la comparaison entre les routes B_C et B_A dans le travail de Oh-Ishi *et al.* [OHI 99] concluant là aussi que la route B_C était plus efficace. Langdon *et al.* ont résumé l'efficacité des différentes routes par rapport à l'affinement de grains ainsi, par ordre d'efficacité croissante : route B_C > route C > route A et B_A [LAN 00]. Mais ces observations semblent différées légèrement selon la nature du matériau. Des études de Stolyarov *et al.* montrent que dans le cas du titane, de structure hcp tout comme le magnésium, extrudé avec un angle Φ de 90°, la route B_C se révèle meilleure pour l'affinement de la taille de grains par rapport aux routes C et B_A, cette dernière étant la moins efficace [STO 01].

Des études portant sur les caractéristiques de cisaillement du procédé ECAP ont été réalisées par Furukawa *et al.* en analysant la distorsion d'un cube, causée par la déformation de chaque route

ECAP [FUR 98]. La route A induit des déformations continues dans les plans X et Y mais aucune déformation dans le plan Z (ces plans étant ceux définis sur la Figure 2.9), la route B_A induit elle des déformations continues dans les trois plans, de telle sorte que ces deux routes A et B_A produisent une déformation anisotrope. Les routes B_C et C apparaissent alors plus efficaces que les routes A et B_A, l'élément cubique étant restauré après 4*n* passages par la route B_C et 2*n* passages par la route C, avec *n* un nombre entier (déformation isotrope). La route B_C étant de plus préférée à la route C qui n'implique aucune déformation dans le plan Z. Toutes ces remarques peuvent être illustrées par la Figure 2.13 ci-dessous.

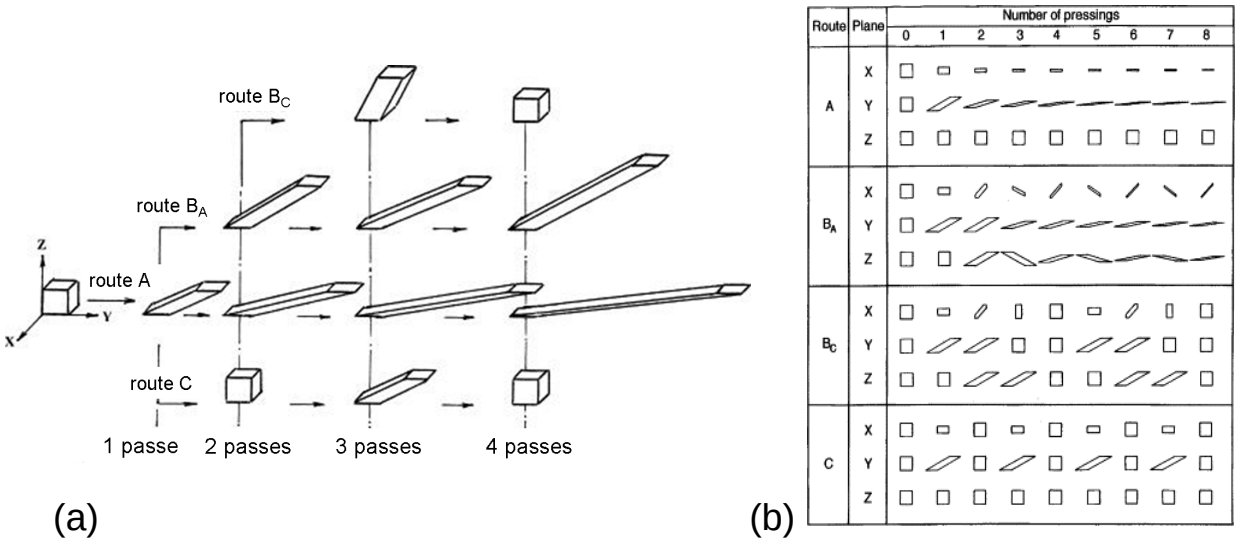


Figure 2.13 : Schémas des distorsions d'un élément cubique (a) après 4 passages à travers le dispositif ECAP via les routes A, B_A, B_C et C [SEG 04] et (b) suivant ses trois plans X, Y et Z en fonction de la route utilisée et le nombre d'extrusions [FUR 98] (Φ = 90°)

Une telle explication est cela dit superficielle et n'explique pas le mécanisme fondamental de l'affinement de grains en fonction de la route choisie.

La rotation du barreau entre deux passes selon la route B_C produit des durcissements croisés par les interactions des dislocations mobiles avec la dislocation nécessaire géométriquement, ces interactions rendant difficile l'inversion de l'accumulation de dislocations et pouvant expliquer l'efficacité de la route B_C en termes d'affinement de grains malgré ses effets de contraintes redondantes.

La présence de divers systèmes de cisaillements dans le cas de la route B_C permet d'obtenir une grande densité de dislocations et la formation de mailles équi-axiales dans les trois directions orthogonales du matériau, comme illustré sur la Figure 2.14.

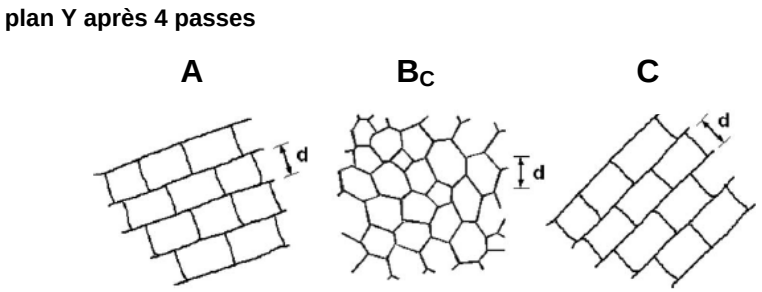


Figure 2.14 : Schémas de l'allure de la microstructure selon le plan Y d'un matériau extrudé 4 fois via ECAP par les routes A, B_C et C [LAN 07]

Une autre approche réside dans l'analyse des modèles de cisaillements qui se développent sur chaque plan orthogonal X, Y et Z du matériau suivant la route employée. Furukawa *et al.* ont alors démontré qu'il existe des variations considérables de la valeur de l'angle total de déformation selon l'ensemble des plans durant l'extrusion via ECAP pour des angles d'extrusion Φ de 90° ou 120° [FUR 02]. Cet angle total de déformation est noté η et ses valeurs pour chaque plan et chaque mode de passage sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.3). Pour la route C, la variation angulaire est nulle selon tous les plans, tout comme il est observé suivant les plans X et Z avec la route A. La route B_C induit la plus grande variation angulaire avec η prenant des valeurs de 90°, 63° et 63° après 4 passages selon les plans X, Y et Z respectivement.

Route	Nombre de passes	Angle total η		
		X	Y	Z
A	2	0°	27°	0°
	3	0°	34°	0°
	4	0°	37°	0°
B_A	2	27°	18°	45°
	3	33°	27°	63°
	4	37°	31°	72°
B_C	2	27°	18°	45°
	3	63°	18°	63°
	4	90°	63°	63°
C	2	0°	0°	0°
	3	0°	0°	0°
	4	0°	0°	0°

Tableau 2.3 : Angles des plans de déformations pour différents modes de passages d'extrusion durant le procédé ECAP [FUR 02, LAN 07] (Φ = 90°)

Finalement, en comparant ces modèles de cisaillement avec les données expérimentales de la littérature, trois conditions sont déduites pour la formation d'une microstructure optimum et de grains équi-axiaux séparés par des joints de grains fortement désorientés. Il est nécessaire d'obtenir le développement de déformations sur une grande plage angulaire dans chaque direction de l'échantillon, une restauration régulière et périodique de la structure équi-axiale de l'échantillon durant les passages successifs, et enfin la présence de déformations dans les trois plans orthogonaux. Ces conditions sont plus aisément remplies pour la route B_C avec un angle d'extrusion de 90°. Avec un angle d'extrusion de 120°, l'efficacité de cette route diminue et celle de la route A augmente, mais la route B_C reste la procédure optimale [FUR 02]. L'étude portée à ce procédé a donc été réalisée essentiellement sur ces deux routes.

Le procédé d'extrusion ECAP présente un vaste champ d'applications dans le domaine de la synthèse et la déformation des matériaux, d'importantes contraintes et le mode de déformation simple contribuant tous deux à des effets importants et uniques sur la structure et les propriétés des alliages étudiés. Cette technique produit diverses modifications structurelles, selon le matériau et les conditions employées : l'affinement de grains jusqu'à l'échelle nanométrique, l'affinement de phases et de particules, la restitution de vides, de pores et d'autres volumes présentant des défauts, l'amélioration de la diffusivité, le contrôle des texturations, le contrôle de la géométrie des structures, la solidification et la création de liens entre les particules, la transformation de phases et l'amélioration de la super-élasticité du matériau .

2.4. L'activation externe

Les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans le magnésium sont très lentes, cette réactivité étant principalement attribuée à l'oxydation du magnésium en surface et le taux de dissociation limité des molécules d'hydrogène sur cette surface oxydée du matériau [LEO 02]. L'addition de petites quantités de catalyseurs au magnésium tend à minimiser l'apparition d'oxyde en surface, les zones non oxydées permettant ainsi la favorisation de l'absorption dissociative d'hydrogène et la diffusion à travers l'hydrure formé. Le principe inverse s'appliquant à la déshydruration [SEL 86].

Depuis maintenant de nombreuses années, diverses études ont démontré que le co-broyage de poudre de MgH_2 avec des éléments de transition (MT) permet une amélioration des cinétiques d'hydruration [CHA 04, LIA 00, LIA 99a, LIA 99b, RIV 03]. Par broyage mécanique, la taille des particules est diminuée, accélérant les cinétiques de sorptions d'un facteur 10, et l'addition de niobium ou de vanadium augmentant par exemple les cinétiques par un autre ordre de grandeur. Ces deux éléments ne s'allient pas avec Mg et ne forment donc pas d'alliages, ce qui en fait des matériaux catalyseurs homogènes. Les poudres de MT, sous forme de fines particules après broyage, sont distribuées dans la phase matricielle de magnésium, se fixant aux grains de Mg. Lors de l'absorption d'hydrogène, les hydrures issus de ces éléments de transition fonctionnent alors comme de véritables pompes à hydrogène, permettant la chimisorption des atomes d'hydrogène et les transférant à la phase Mg. Les interfaces Mg-MT agissent comme des sites de nucléation vis-à-vis de l'hydrure de magnésium [LIA 99a]. Les composés formés après broyage mécanique dépendent de l'affinité des métaux de transition avec l'hydrogène [LIA 99b] et les cinétiques de sorption en hydrogène varient suivant le MT ajouté ainsi que la température. Les mécanismes mis en jeu ne demeurent toutefois que partiellement compris. Les propriétés d'absorption des poudres d'hydrure de magnésium sont de plus très influencées par le temps de broyage et dépendent de la nature et des propriétés du métal de transition utilisé lors de ce dernier, non seulement pour le procédé d'absorption mais également pour la réduction de la taille des particules ainsi que de leur distribution, et de la capacité de ces particules à s'agglomérer [CHA 04, RIV 03].

Une partie du travail de cette thèse avait donc pour objectif de déterminer et d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes se produisant lors du processus de catalyse ou d'activation des poudres de MgH_2 avec des métaux de transition.

2.5. La technologie des hautes pressions

Le magnésium, bien qu'étant un matériau très attractif pour le stockage de l'hydrogène, présente une température de fonctionnement élevée pour des pressions courantes d'utilisation. Plusieurs approches, comme le broyage mécanique avec des additifs divers et la synthèse de nouveaux hydrures métalliques, ont tenté de diminuer la température de déshydrogénation sans pour autant diminuer la capacité de stockage. Le recours aux techniques de très hautes pressions fait partie des méthodes d'élaboration de ces nouveaux hydrures. De hautes pressions d'hydrogène jusqu'à plusieurs giga-pascal (GPa) sont appliquées à une cellule soumise à des hautes pressions générées par un appareillage spécifique.

Une source capable de fournir de l'hydrogène est souvent utilisée durant les synthèses sous hautes pressions et placée de part et d'autre de l'échantillon, des disques de nitrure de bore séparant celle-ci de l'échantillon. Cette source doit remplir certains critères. Elle doit tout d'abord pouvoir fournir une importante quantité d'hydrogène lors de sa dégradation. Cet apport doit de plus être réalisable à des températures modérées, et la réaction produisant l'hydrogène libéré et le matériau ainsi décomposé doit être parfaitement irréversible. Enfin, seules les molécules d'hydrogène doivent pouvoir passer à travers les séparateurs de BN afin d'éviter toute pollution lors des élaborations.

Dans le travail effectué par Sato *et al.* [SAT 06], il a notamment été prouvé que l'emploi de cette source d'hydrogène est un facteur déterminant dans l'élaboration de nouveaux hydrures ternaires. En effet, tous les essais réalisés sans ces sources supplémentaires ont menés à des échantillons n'ayant pas réagi et restant sous la forme d'hydrures de magnésium et de MT.

Les températures et pressions appliquées sur les échantillons lors des synthèses impliquent des changements de phase, notamment pour l'hydrure de magnésium. La phase α-MgH_2 cristallise dans le système quadratique avec une structure de type rutile TiO_2 dans les conditions normales de températures et de pressions. A plus hautes températures et hautes pressions, la phase α-MgH_2 de structure tétragonale se transforme en une phase γ-MgH_2 orthorhombique de type α-PbO_2 [VAJ 02].

A partir des résultats obtenus par Bastide *et al.* [BAS 80], le graphique illustré sur la Figure 2.15 (b), représentant les différents domaines d'existence des phases de l'hydre de magnésium en fonction des températures et pressions appliquées, peut être tracé. Sous hautes pressions, la phase α-MgH_2 se transforme en deux phases β-MgH_2 et γ-MgH_2 avec des structures hexagonale pseudo-cubique et orthorhombique respectivement. La phase β-MgH_2 de type fluorine CaF_2 distordue forme la phase γ-MgH_2 de type α-PbO_2 en retournant à pression normale.

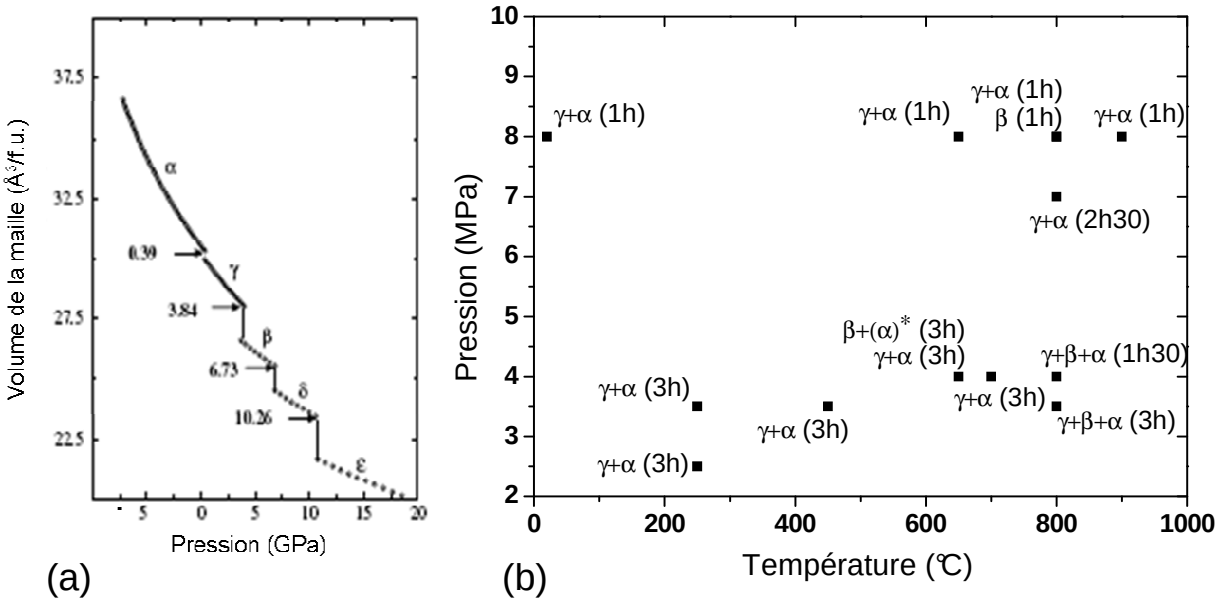


Figure 2.15 :Volume de la maille de MgH_2 en fonction de la pression et domaines de stabilités des différentes phases [VAJ 02] et (b) domaines d'existences des phases de l'hydrure de magnésium MgH_2 en fonction des températures et pressions appliquées [BAS 80]

Il est important de noter qu'en toute rigueur et pour être en accord avec les travaux de notre équipe et de ce rapport, la phase notée α dans les travaux de Vajeeston [VAJ 02] et Bastide [BAS 80] est en fait la phase β-MgH_2 (rutile) d'après le diagramme binaire du système Mg-H donné par ASM International [ASM]. La phase notée β par ces deux auteurs correspond alors à la phase δ (CaF_2 distordue) du même diagramme binaire. La phase γ-MgH_2 est quant à elle rapportée selon la même notation. Les notations utilisées ici pour les phases de l'hydrure de magnésium sont résumées dans le Tableau 2.4.

Phase	Système cristallin	Prototype de structure	Groupe d'espace
α-MgH_2	**hexagonal**	**Mg**	**$P6_3/mmc$**
β-MgH_2	**tétragonal**	**TiO_2 rutile**	**$P4_2/mnm$**
γ-MgH_2	**orthorhombique**	**α-PbO_2**	**Pbcn**
δ-MgH_2	**hexagonal pseudo-cubique**	**CaF_2 distordue**	**-**

Tableau 2.4 : Notation et description des structures des phases de MgH_2

L'ensemble des élaborations réalisées par l'équipe de Kyoi *et al.* [KYO 04a, KYO 04b, KYO 08, RON 05, SAT 06a, SAT 06b] ont été réalisées à l'aide d'un dispositif hautes températures et hautes pressions multi-enclumes permettant d'atteindre des pressions de 8 GPa, dans lequel l'échantillon est placé au centre d'un octaèdre. Le montage intérieur de la cellule en sel est identique

aux nôtres, mais la quantité d'échantillon obtenue est toutefois plus faible par rapport aux appareils de type Conac employés dans ce travail.

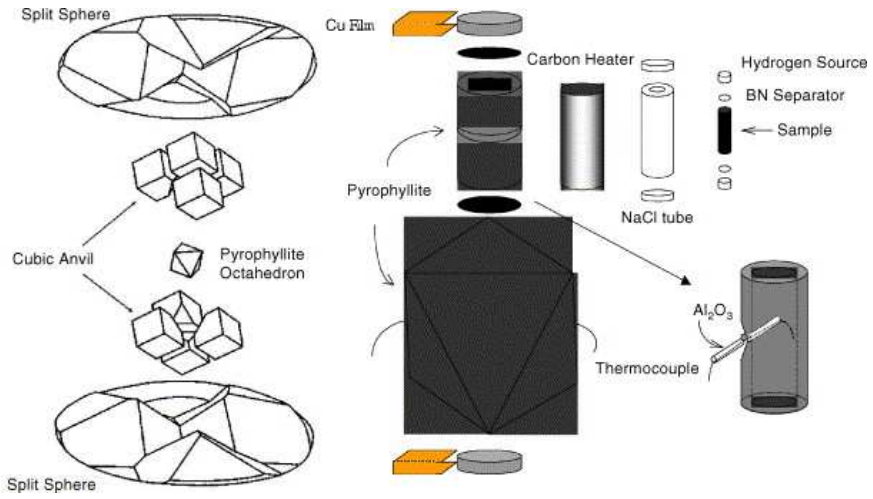


Figure 2.16 : Schéma du dispositif hautes pressions en multi-enclumes (presse à gauche et montage de l'échantillon à droite) [RON 05]

La source supplémentaire d'hydrogène utilisée dans leurs synthèses est un mélange de $NaBH_4$ et de $Ca(OH)_2$, réagissant selon la réaction : $NaBH_4 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow NaBO_2 + 2\ CaO + 4H_2\ (g) \uparrow$ et étudié par Drozd *et al.* [DRO 07]. $NaBH_4$ présente une capacité de stockage élevée en hydrogène (10,6 % m.). $Ca(OH)_2$ permet un apport d'hydrogène plus efficace, accélérant la réaction de décomposition à 350 °C et la rendant de plus irréversible [SAT 06b].

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN ŒUVRE 53

3.1. Techniques de synthèse 55

3.1.1. Elaborations en tube de tantale 55

3.1.1.1. Emboutissage de capuchons de tantale 55

3.1.1.2. Scellage des tubes de tantale 55

3.1.2. Elaborations par fusion haute fréquence (HF) en creuset froid 56

3.1.3. Dispositif d'extrusion ECAP (Equal Channel Angular Pressing) 57

3.1.4. Broyages mécaniques 59

3.1.5. Autoclaves d'hydruration 61

3.1.6. Procédé de dépôt par laser pulsé (DLP) sous ultra-haut vide (UHV) 61

3.1.7. Procédé des hautes températures et hautes pressions 63

3.2. Techniques de caractérisation structurale 66

3.2.1. Diffraction des rayons X 66

3.2.1.1. Configuration θ - 2θ (Bragg-Brentano) 66

3.2.1.2. Diffraction X en incidence rasante 67

3.2.1.3. Réflectivité des rayons X 67

3.2.2. Analyse de texture par diffraction X 70

3.2.2.1. Introduction 70

3.2.2.2. Principe et établissement des figures de pôles 71

3.2.2.3. Procédure expérimentale 71

3.2.2.4. Tracé d'une figure de pôles 72

3.2.2.5. Texture et figures de pôles type 73

3.2.2.6. Tracé des figures de pôles inverses 75

3.2.3. Diffraction d'électrons rapides en incidence rasante : technique RHEED 77

3.2.3.1. Principe de la méthode 77

3.2.3.2. Caractérisation RHEED 77

3.2.4. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM) 80

3.3. Méthodes de mesures thermodynamiques 82

3.3.1. Mesure d'isothermes PCT (Pression-Composition-Température) 82

3.3.1.1. Description du dispositif volumétrique 82

3.3.1.2. Méthode de mesure 83

Ce chapitre est dédié à la description des divers appareillages et des principales techniques utilisés lors de ce travail. Les méthodes d'élaboration et de préparation des matériaux et échantillons, ainsi que les moyens de caractérisation structurale et de mesures thermodynamiques employés sont ici détaillés.

3.1. Techniques de synthèse

3.1.1. Elaborations en tube de tantale

3.1.1.1. Emboutissage de capuchons de tantale

Pour réaliser les élaborations d'alliages de type Ca-Mg-Ni, il est nécessaire de travailler en ampoules scellées, le magnésium se vaporisant très facilement (pression de vapeur saturante basse). De plus, la présence du calcium, encore plus réducteur, nécessite d'effectuer ces élaborations à l'intérieur de tubes en tantale et non de tubes en silice comme il est plus communément fait, en particulier pour les nombreuses synthèses par diffusion à l'état solide. Pour cela, il a tout d'abord été nécessaire de réaliser des bouchons (ou capuchons) afin de sceller les tubes. Un dispositif a alors été réalisé, permettant dans un premier temps de poinçonner une feuille de tantale de 0,5 mm d'épaisseur pour obtenir des rondelles, puis dans un second temps d'emboutir ces disques pour obtenir finalement des fonds bombés en tantale.

3.1.1.2. Schéma de scellement des tubes de tantale

Une fois les capuchons en tantale réalisés, ils sont ensuite soudés aux tubes de tantale grâce au dispositif illustré sur la Figure 3.1 placé sous une atmosphère d'argon, après avoir introduit les éléments nécessaires à l'élaboration de l'alliage souhaité dans le tube. Pour cela, un arc est créé entre la pointe de l'appareillage et le tube, et un système motorisé serrant le tube effectue des rotations durant le procédé, permettant une soudure uniforme sur tout le contour du capuchon et du tube.

Figure 3.1 : Photographie du dispositif de scellement de tube de tantale par soudage sous argon

3.1.2. Elaborations par fusion haute fréquence (HF) en creuset froid

Le principe de la fusion par induction repose sur le chauffage par effet joule généré à partir de courants induits, dits courants de Foucault, à la surface d'un matériau conducteur par induction par un champ électromagnétique à haute fréquence (Figure 3.2). Les spires d'un solénoïde 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 de ce creuset. Le matériau est directement chauffé à sa surface dans une épaisseur appelée épaisseur de peau. Il n'y a pas de contact entre le creuset et l'échantillon métallique dès que la fréquence d'induction amène la lévitation de ce dernier, résultat des forces de Laplace entre courants induits sur les surfaces (creuset/échantillon). Ainsi, le procédé est rapide, efficace et particulièrement propre, l'ensemble creuset-échantillon étant confiné sous vide ou sous gaz neutre dans un large tube de silice.

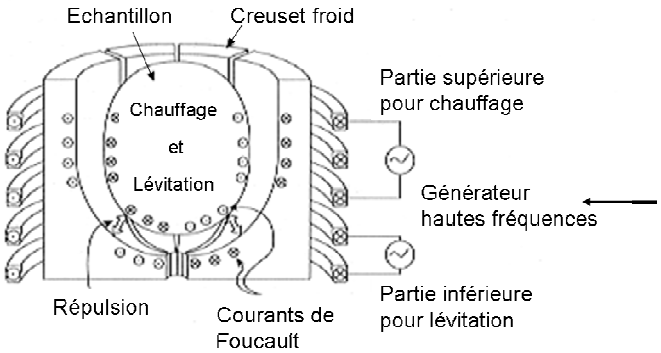


Figure 3.2 : Schéma de principe de la fusion par induction Haute Fréquence (HF)

L'installation comporte un générateur haute fréquence alimentant un circuit oscillant RLC comprenant une batterie de condensateurs, un inducteur, un creuset froid sectorisé et une charge conductrice. L'ensemble creuset et spires est refroidi par circulation d'eau.

Deux dispositifs ont été utilisés (Figure 3.3) en fonction de la taille de l'échantillon à élaborer et des masses pesées. Les deux creusets froids sont placés dans des enceintes hermétiques comportant une arrivée d'argon et sont associés à une pompe primaire de type Scroll et une pompe turbomoléculaire pour parvenir à un vide limite d'environ 1.10^{-7} mbar. Les deux systèmes fonctionnent à partir d'un générateur haute fréquence d'une puissance de 50 kW et la fréquence de travail est de l'ordre de 100 à 150 kHz.

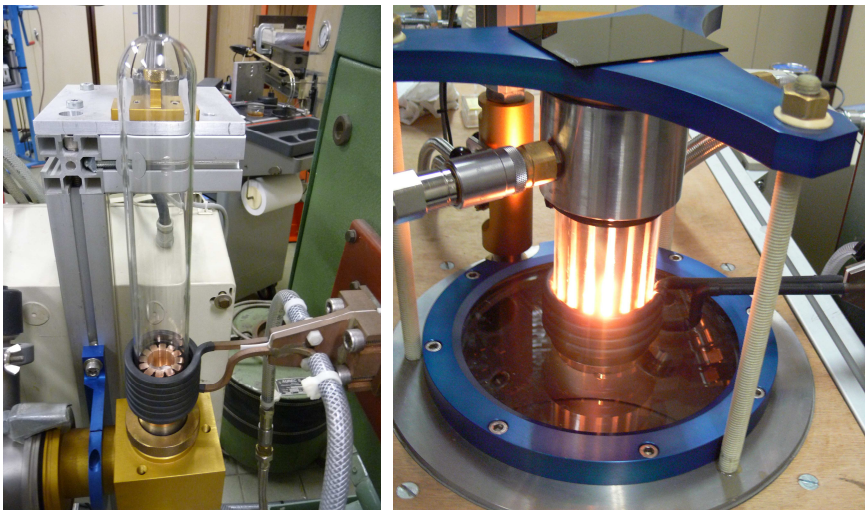


Figure 3.3 : Photographies des creusets froids pour les fusions HF au département NANO de l'Institut Néel de Grenoble

3.1.3. Dispositif d'extrusion ECAP (Equal Channel Angular Pressing)

La technique ECAP (pour Equal Channel Angular Pressing) utilisée ici de façon originale dans le domaine des alliages et métaux dédiés au stockage de l'hydrogène est une technique relativement récente et encore peu répandue. L'objectif de ce procédé est de délivrer des matériaux massifs pourvus d'une granulométrie très fine, micro- nano- divisée voir amorphe et présentant une très haute densité de défauts. Une description de cette technique originalement développée en Russie (Ufa) peut être trouvée par exemple dans les articles de Zehetbauer *et al.* [ZEH 04]. Son application amène à faire subir un très haut niveau de déformation plastique (Severe Plastic Deformation) par création de très fortes contraintes créant « slip bands », dislocations et autres défauts à un composé métallique, le taux

de stress étant d'au moins un ordre de grandeur supérieur à celui dérivant du « ball-milling ». Les paramètres relevants sont la température de l'échantillon (transition fragile-ductile), le nombre de passes, le type de passes (mode de rotation de l'échantillon entre les passes), l'angle d'extrusion et bien sûr la nature du matériau. En plus du raffinement des grains et cristallites, de la création de défauts, un effet de texture est induit, immédiatement corrélé à ces derniers paramètres, mais bien évidemment aussi à la structure cristalline du métal.

Pour l'extrusion de matériaux riches en magnésium selon le procédé ECAP, un dispositif unique a été étudié (Figure 3.4 et Figure 3.5) par notre département et réalisé par la société Poinsard Design & Tool SA (Besançon). Plusieurs jeux de pièces centrales ont été usinés afin de pouvoir modifier l'angle d'extrusion entre les deux canaux, cet angle pouvant alors prendre les valeurs 90°, 105°, 120° et 130°. Le système est équipé de cartouches chauffantes le traversant et permettant des extrusions de matériaux jusqu'au-delà de 300 °C. Un thermocouple est inséré sur l'arrière de la tête ECAP pour la lecture du chauffage.

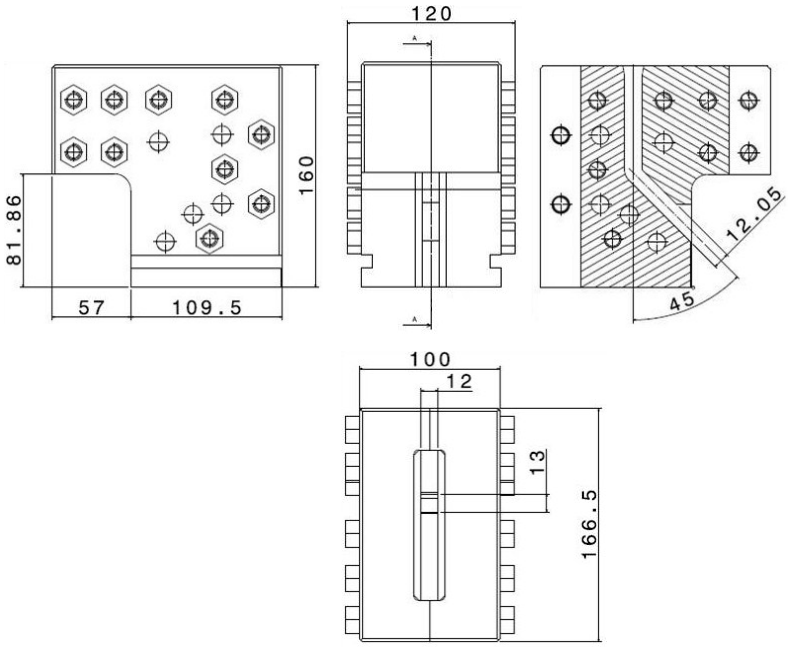


Figure 3.4 : Plans du dispositif ECAP II (vue externe, de face et transversale en haut et de dessus en bas)

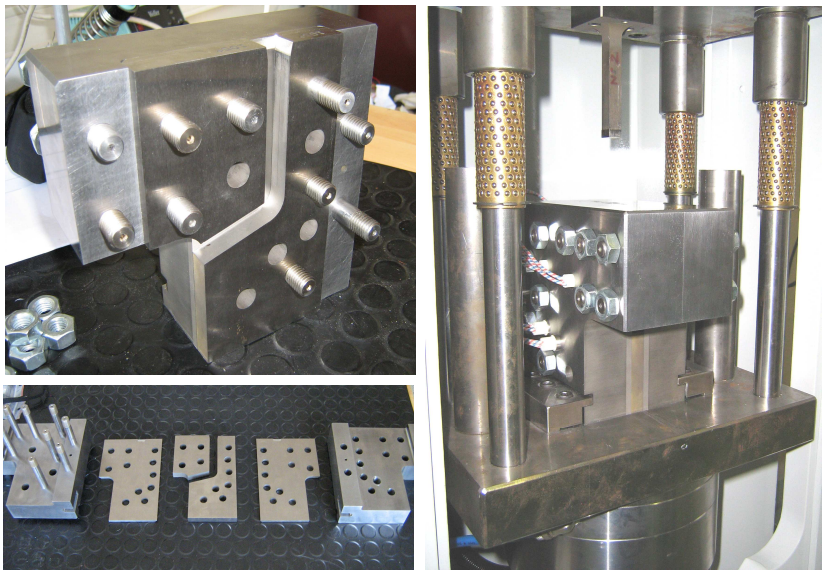


Figure 3.5 : Photographies de la tête ECAP II – démontée (à gauche) et sur la presse (à droite)

La presse employée est une presse hydraulique spécialement conçue pour ce système, dessinée au sein de notre département et produite par la Sté Savoisienne de Vérins Hydrauliques (Albertville). Elle fonctionne sur la base d'un vérin double effet délivrant une poussée de 30 t, actionnée par une centrale hydraulique de 7,5 kW et permettant d'obtenir des vitesses de sortie de vérin de 317 $cm.min^{-1}$ pour une pression d'huile de 100 bars, ou 101 $cm.min^{-1}$ pour des pressions jusqu'à 700 bars.

Un capteur de force pour applications type « fatigue » pouvant mesurer des forces jusqu'à 500000 MPa avec une précision de 0,1 % est placé au dessus du vérin. Un bloc d'appui, refroidi par circulation d'eau, est intercalé entre le capteur de force et le dispositif ECAP.

Enfin, une règle de mesure incrémentale auto guidée AXOM de type PBS 10Z est fixée sur la presse afin d'enregistrer les forces exercées lors des extrusions ainsi que la vitesse de déplacement du vérin selon les pressions d'huile nécessaires lors des expériences. Le pas de gravure est de 400 µm avec une résolution de 100 µm, pour une précision de +/- 10 $\mu m.m^{-1}$.

3.1.4. Broyages mécaniques

Deux types de broyeurs à billes (« ball-milling ») ont été utilisés lors de ce travail. Le premier appareillage (un des équipements du groupe en matière de broyage), est un broyeur planétaire FRITSCH Planetary Mill Pulverisette 5 (Figure 3.6), adapté à des échantillons de masse inférieure à 10 g. Les bols de broyage, chargés de billes en acier trempé, subissent simultanément une rotation due à l'entraînement par un plateau à une vitesse de rotation Ω et un mouvement de révolution en sens opposé à la vitesse ω. La vitesse Ω utilisée lors de tous les broyages réalisés dans cet appareil est de 360 tr/min. Le rapport entre Ω et ω étant de -1,4 et ne peut être modifié sur ce modèle.

Les bols utilisés sont soit en carbure de tungstène, mesurant 25 ml en volume et 30 mm de diamètre interne, soit en acier trempé de volume 250 ml et de diamètre 75 mm. Ces bols sont équipés d'un système de fermeture hermétique permettant le chargement en boite à gants. Sur les quatre emplacements possibles du broyeur, deux sont utilisés en opposition durant chaque broyage, ceci permettant un équilibre du système. A noter que lors du broyage, un programmateur impose une temporisation de 15 min pour chaque intervalle d'une heure afin de limiter l'échauffement des bols et des échantillons. L'ensemble de nos broyages ayant pour durée 30 min, ce phénomène n'intervient pas dans nos expériences.

Figure 3.6 : Photographie du broyeur P5 (à gauche) et bols de broyage (à droite)

Le second broyeur, mis en œuvre à l'Université de Trois-Rivières au Québec, est un SPEX 8000 D, pouvant contenir 2 bols ou creusets (Figure 3.7). Les bols utilisés sont en acier trempé, mesurant 55 ml en volume et 38 mm de diamètre interne. Ils se déplacent en opposition et simultanément, ce qui permet au système d'être équilibré.

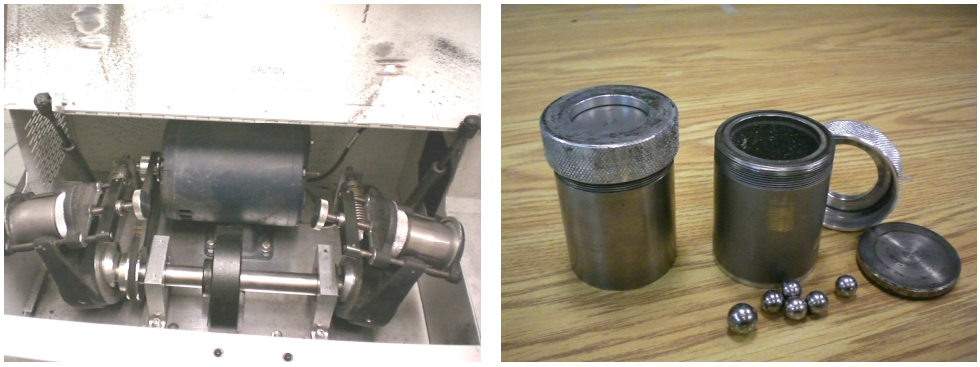


Figure 3.7 : Photographies du dispositif de broyage de type SPEX (à gauche) et des creusets et billes (à droite)

3.1.5. Autoclaves d'hydruration

Trois dispositifs autoclaves horizontaux, développés au laboratoire et illustrés sur la Figure 3.8 ci-dessous, ont été utilisés pour réaliser les réactions d'absorption d'hydrogène ou de deutérium.

Les tubes autoclaves ont été conçus en acier inoxydable *316 (EN : X5CrNiMo17.12.2)*. Les dispositifs peuvent recevoir des tubes en quartz, en Pyrex ou en fer, selon les matériaux étudiés. Les conditions de température sont homogènes pour un volume compris entre 2 cm^3 et 5 cm^3 selon le diamètre des tubes. L'enceinte autoclave est placée à l'intérieur d'un four placé sous vide primaire qui fonctionne de manière régulée entre la température ambiante et 800 °C. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau industrielle. Les dispositifs sont dimensionnés pour des pressions de 0,01 MPa à 20 MPa. Les gaz utilisés pour l'étude des composés sont l'argon, l'azote, l'hydrogène N55 et le deutérium (99,80 %) pour les échantillons destinés à l'étude par diffraction neutronique.

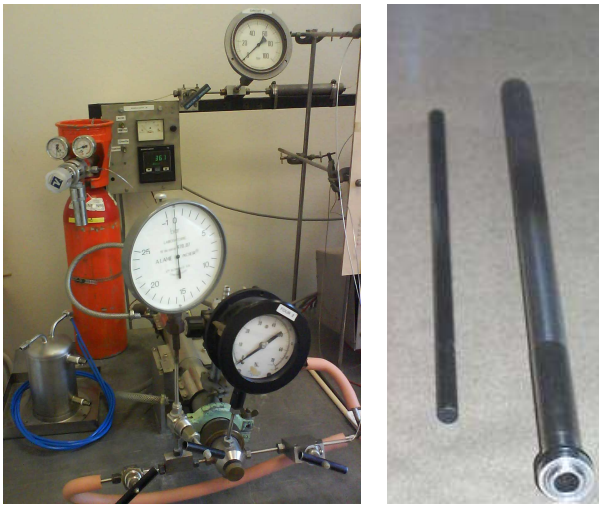


Figure 3.8 : Photographie d'un autoclave (à gauche), et d'un tube autoclave avec une barre de remplissage de volume mort (à droite)

3.1.6. Procédé de dépôt par laser pulsé (DLP) sous ultra-haut vide (UHV)

Le Dépôt Laser Pulsé (ou DLP) se caractérise par une évaporation congruente des espèces permettant, en principe, la conservation de la composition de la cible dans le film déposé. Un flux instantané considérable de particules est déposé sur un substrat pendant la croissance de la couche avec une énergie cinétique importante des espèces éjectées de la cible (atomes, ions, petites molécules) qui est contrôlable en faisant varier les paramètres de fonctionnement du laser d'ablation. Dans le DLP, la surface d'une cible est amenée localement au dessus de son point de fusion sous l'impact du

faisceau focalisé du laser permettant l'évaporation des composants de la cible. Le flux de matière est ensuite recueilli sur un substrat positionné en regard de la cible. Ce dispositif permet notamment la réalisation de dépôts de couches minces épitaxiques continues d'éléments comme le tungstène (W), le molybdène (Mo) ou encore de métaux 3d.

Un des nombreux avantages du DLP réside dans le fait que l'évaporation de tous matériaux est envisageable et facile. L'inconvénient principal de cette technique est l'éjection de débris de cible solides ou de gouttelettes liquides, de taille proche du micron. Les débris sont attribués aux instabilités d'évaporation détériorant progressivement la planéité des cibles. Les gouttelettes sont interprétées comme la conséquence de la pression de radiation sur la surface fondue des cibles. Afin de minimiser ces défauts, il est nécessaire de travailler à très faibles vitesses de dépôt (< 1 Å.min^{-1}).

L'appareillage de Dépôt Laser Pulsé du département NANO de l'Institut Néel est schématisé sur la Figure 3.9.

Le laser utilisé est un laser Nd-YAG doublé en fréquence (λ = 532 nm), de durée d'impulsion de l'ordre de 10 ns, et de fréquence de tir de 10 Hz. La puissance moyenne maximale disponible est de 1 W, soit une puissance instantanée maximale durant chaque impulsion de 10 MW. L'utilisation de lasers pulsés à courte durée d'impulsion permet l'évaporation de la cible même à faible puissance moyenne.

Le système ultravide mis en œuvre est constitué de deux chambres. La première est une chambre de dépôt comportant un porte-cibles, un porte-substrat chauffant, un système de diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED), une microbalance à quartz pour estimer les vitesses de dépôt et un masque motorisé pour la réalisation d'échantillons en coin. La seconde est une chambre d'analyse dédiée au stockage des cibles et substrats, composée d'un carrousel permettant de stocker huit échantillons ou cibles et d'un spectromètre d'analyse Auger. Cette chambre permet notamment de réaliser la préparation des substrats par chauffage et des décapages ioniques (Ar^+). Les deux chambres sont dotées de pompes ioniques à sublimateur de titane et le vide employé est typiquement de 2 à 3.10^{-11} Torr avant dépôt dans la chambre de dépôt et de 2 à 3.10^{-10} Torr en vide limite dans la chambre d'analyse. Le substrat peut être chauffé jusqu'à environ 800 °C et la mesure de la température est effectuée à l'aide d'un thermocouple en contact avec le porte-substrat. La face arrière du substrat, en vis-à-vis du four, est recouverte de tungstène W pour permettre une absorption homogène de la chaleur.

Les entrées et sorties des cibles, quartz et substrats s'effectuent par un sas d'introduction d'environ 250 cm^3, pompé par une pompe turbomoléculaire et une pompe sèche en différentiel. Un pompage du sas de quelques heures garantit un vide de l'ordre de 1,5 à 3.10^{-9} Torr dans la chambre d'analyse durant le transfert et des cannes magnétiques manuelles sont présentes pour les transferts entre les deux chambres et entre la chambre d'analyse et le sas.

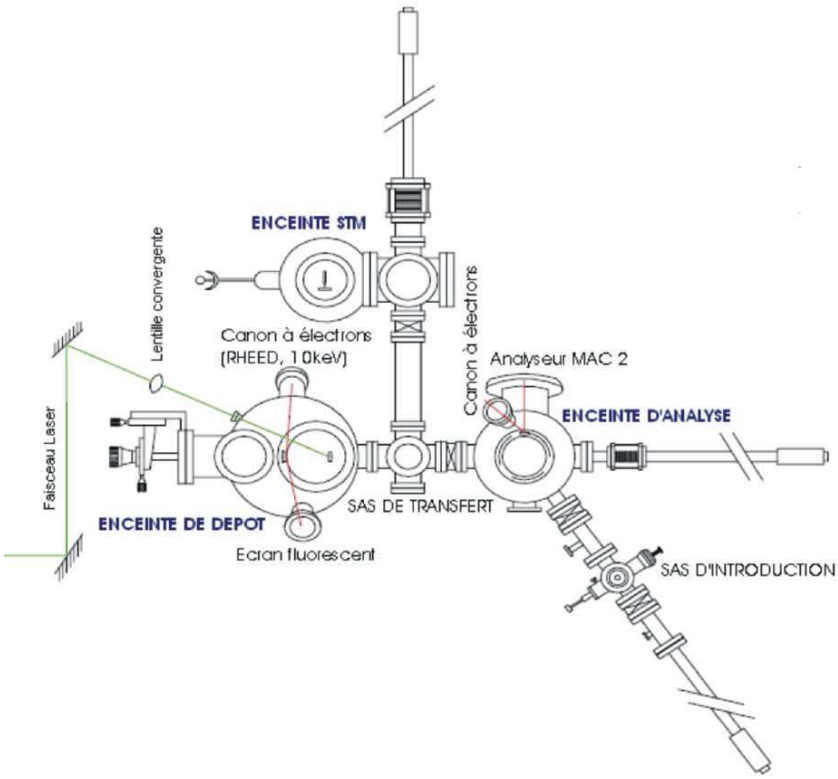


Figure 3.9 : Schéma descriptif du dispositif expérimental sous ultravide pour le dépôt par DLP (Dépôt Laser Pulsé) et la caractérisation in-situ des échantillons du département NANO de l'Institut Néel de Grenoble

3.1.7. Procédé des hautes températures et hautes pressions

L'équipement utilisé pour les élaborations sous hautes températures et hautes pressions est une presse de type monobloc de conception originale qui a été étudiée au département (Figure 3.10). Il est implanté au sein d'une presse 400 t spécialement créée à cet usage et réalisée par la Sté Savoisienne des Vérins Hydrauliques (Albertville) selon les plans de A. Prat. Le système développant les hautes pressions est de type Conac tel que développé initialement par l'IPHP (Troitsk, Russie). Il comprend une paire d'enclumes toroïdales et le milieu transmetteur de la pression sur le porte-échantillon est en calcite.

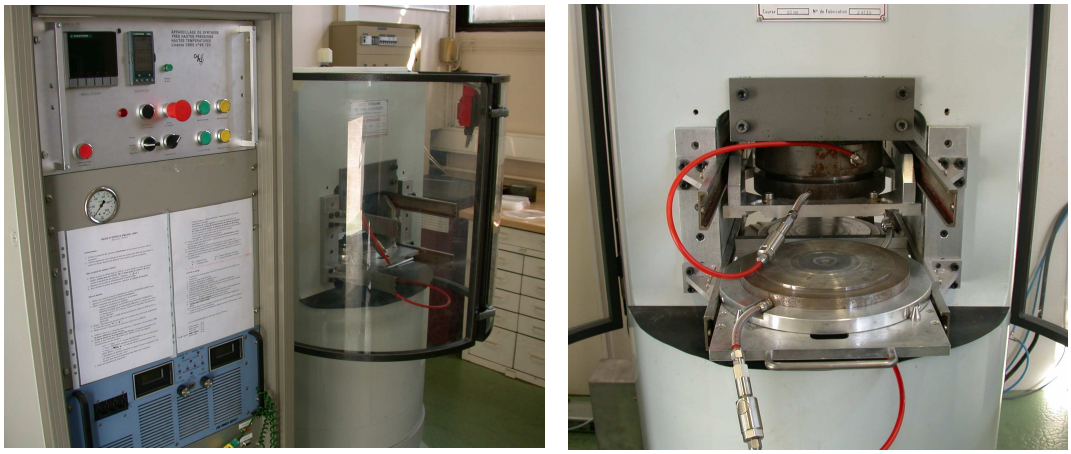


Figure 3.10 : Photographies de la presse destinée aux expériences hautes températures / hautes pressions

Deux ensembles sont utilisés : Conac 28 et Conac 40, avec les données du Tableau 3.1 :

	CONAC 40	CONAC 28
P_{max}	5 GPa	6 GPa
$F_{appliquée}$	1200 t	820 t
T_{max}	1500 °C	1500 °C
$V_{échantillon}$	0,80 cm^3	0,19 cm^3

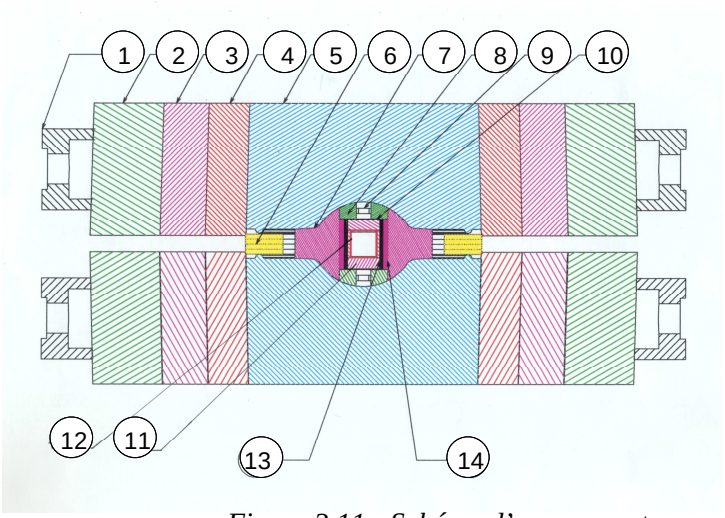
Tableau 3.1 : Description et performances des dispositifs Conac 28 et 40 disponibles au département MCMF de l'Institut Néel de Grenoble

La Figure 3.11 ci-dessous illustre les 2 enclumes (en bleu), positionnées autour de frettes, ainsi que la disposition de l'échantillon entre celles-ci.

La cellule est représentée sur la Figure 3.12. L'échantillon sous forme de pastille compactée de poudre est placé entre deux pastilles compactées d'une source d'hydrogène. Les trois pastilles sont séparées par des disques de nitrure de bore (BN) afin d'éviter toute contamination de l'échantillon et pour permettre à l'hydrogène de diffuser dans la pastille de l'échantillon, le BN étant en effet perméable à l'hydrogène. Le tout est encapsulé dans une cellule en NaCl, et inséré dans un four en graphite.

Des plots en acier viennent faire contact de chaque côté de la cellule entre le four en graphite (par le biais d'une rondelle de molybdène positionnée au dessus de la cellule en sel), et l'enclume. Deux pièces de cuivre sont également placées à chaque extrémité entre le plot et l'enclume afin de faciliter le contact. La puissance électrique envoyée traverse alors l'ensemble du montage, permettant de chauffer la cellule et donc l'échantillon.

Des joints de carton, placés autour du montage en début d'expérience entre les deux enclumes, permettent de maintenir la cellule en calcite extrudée durant la manipulation, celle-ci fluant sous l'effet de la pression.



1 – ceinture de refroidissement
2,3,4 – frettes
5 – enclume en carbure de tungstène (CW)
6 – anneaux en carton
7 – joints extrudables en calcite
8 – bouchon en pyrophyllite
9 – contact électrique en acier
10 – rondelle en molybdène
11 – bouchon en sel
12 – cellule en sel
13 – four en graphite
14 – isolant en calcite

Figure 3.11 : Schéma d'une coupe transversale du montage d'une cellule à l'intérieur du système Conac

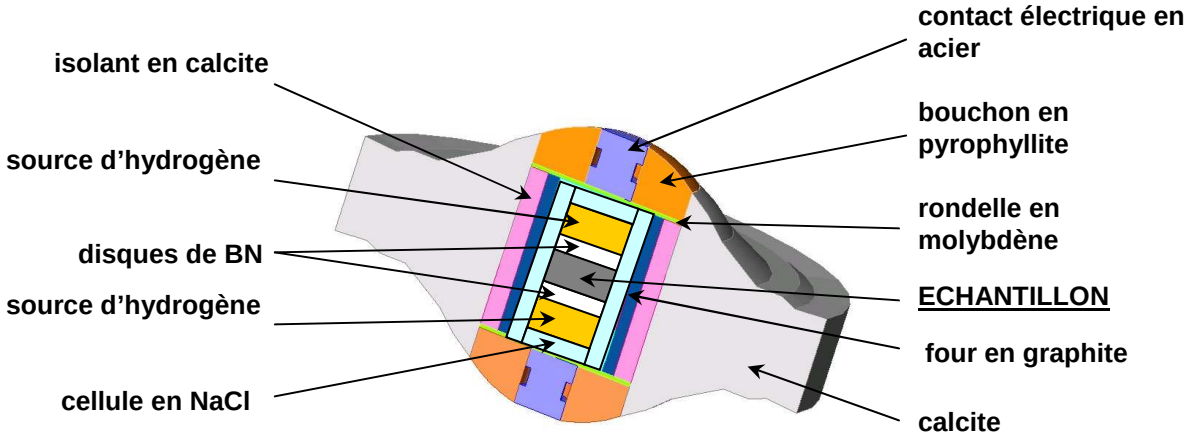


Figure 3.12 : Schéma de montage d'une cellule de type Conac destinée à des essais sous haute pression

3.2. Techniques de caractérisation structurale

3.2.1. Diffraction des rayons X

3.2.1.1. Configuration θ - 2θ (Bragg-Brentano)

La diffraction des rayons X est une méthode permettant l'identification de phases cristallines d'un échantillon. Des informations structurales telles que la symétrie cristalline et les paramètres de maille peuvent être obtenues à partir des positions angulaires des raies diffractées. La configuration $\theta - 2\theta$ est classique pour l'analyse par diffraction X de poudres ou de couches polycristallines. Dans cette configuration, les mouvements de l'échantillon et du détecteur sont couplés de façon à ce que le faisceau incident fasse un angle θ avec la surface de l'échantillon et que le détecteur soit en position 2θ par rapport au faisceau incident.

Dans le cas d'une poudre ou d'une couche polycristalline, toutes les orientations des cristallites sont présentes (s'il n'y a pas de texture) et le diagramme de diffraction comportera par conséquent toutes les raies de diffraction. Ce diagramme est caractéristique d'un composé et la position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda$. De la connaissance des angles, on en déduit les distances inter-réticulaires d_{hkl} et on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données si le composé est déjà connu et répertorié.

Deux types de diffractomètres ont été utilisés :

- un diffractomètre Philips PW 3830, monté avec un tube à rayons X à anticathode de cuivre (longueur d'onde $\lambda_{K<\alpha>}$=1,5418 Å), équipé d'un monochromateur en graphite placé en amont du détecteur et ayant un domaine angulaire de 5° à 120° ;
- un diffractomètre à transmission Siemens D5000, monté avec un tube à rayons X à anticathode de cobalt (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$=1,78897 Å), ayant un domaine angulaire de 0° à 120° et permettant, grâce à sa géométrie et à la double rotation de l'échantillon plan, d'être moins sensible aux effets d'orientations préférentielles.

L'enregistrement des diagrammes est contrôlé par le logiciel LabGonio pour le premier diffractomètre, et par le logiciel XRD Commander pour le second. Les diagrammes de diffraction

obtenus sont tracés et les raies obtenues identifiées à partir de la base de données JCPDS. Le logiciel EVA [EVA] permet également la comparaison des diagrammes obtenus avec les spectres théoriques.

3.2.1.2. Diffraction X en incidence rasante

Lorsque les couches sont minces (ou mal cristallisées), le temps de comptage doit être suffisant pour avoir une bonne statistique. Une configuration différente est alors utilisée : le faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon avec une incidence rasante comprise typiquement entre 0° et 2°. Le montage comporte un tube à rayons X à anticathode de fer (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$=1,93604 Å). Un détecteur courbe à gaz, ayant l'avantage d'effectuer le comptage simultanément sur plus de 2000 canaux, est utilisé. Une résolution d'environ 0,05° est ainsi obtenue.

Ce type de détecteur présente deux inconvénients principaux. Tout d'abord, il n'est pas résolvant en énergie. Il comptabilise toutes les longueurs d'onde auxquelles il est sensible. Cela peut poser problème si la fluorescence de la couche est importante : le bruit de fond peut alors être très important et on peut observer la saturation du détecteur qui se traduit par ailleurs par des creux dans le bruit de fond. Le second inconvénient est qu'il n'est pas tout à fait linéaire (la relation entre le numéro de canal et l'angle correspondant n'est pas linéaire). Il faut donc effectuer des calibrations avec des échantillons témoins. Malgré ces calibrations, certains décalages de l'ordre du dixième de degré peuvent être observés.

3.2.1.3. Réflectivité des rayons X

La réflectométrie des rayons X est une des méthodes les plus précises pour déterminer les épaisseurs de couches minces. Les interférences entre les ondes X réfléchies par les deux faces d'une couche mince créent des oscillations de l'intensité réfléchie dont la période est directement reliée à l'épaisseur de la couche. D'autre part, l'angle critique de réflexion permet de déterminer la densité électronique du matériau. A l'aide des équations de Fresnel, il est possible de simuler parfaitement les courbes de réflexion.

Le principe de l'expérience consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique sous une incidence rasante, et à enregistrer les variations d'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle d'attaque α varie, typiquement entre 0° et 5°.

La Figure 3.13 représente une courbe type de réflexion spéculaire. La courbe expérimentale obtenue est tout d'abord définie par un plateau pour des angles inférieurs à quelques dixièmes de degré – correspondant au palier de réflexion totale – suivie d'une variation très brutale puis de nouveau une

faible variation pouvant présenter, dans le cas de couches minces, une série de minimas et de maximas appelés franges d'interférences de Kiessig.

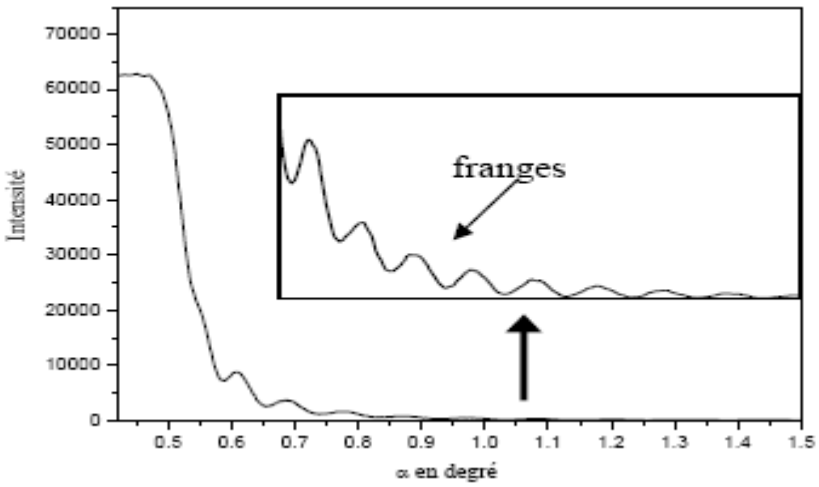


Figure 3.13 : Courbe type de réflexion spéculaire obtenue par analyse de réflectivité des rayons X

Cette expérience permet la détermination de trois caractéristiques essentielles de l'échantillon étudié :

(i) la densité électronique du matériau, donnée par l'angle limite de réflexion totale :

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{2e^2}{m_e c^2}\frac{\lambda^2 n_a (Z_a + \Delta f')}{2\pi}} \tag{3.1}$$

Avec n_a le nombre d'atomes par unité de volume, Z_a le nombre d'électrons par atome, $\Delta f'$ la partie réelle de la dispersion (donnée par des tables) et m_e la masse de l'électron. Cet angle correspond à peu près à la moitié de l'intensité de réflexion totale.

(ii) l'épaisseur e d'une couche déposée sur un substrat, pouvant être donnée par l'expression simple :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\alpha} \tag{3.2}$$

Où $\Delta\alpha$ est la période de l'interférence. Cette relation est valable si elle est appliquée à des valeurs d'angles élevées ($\alpha > 4\ \alpha_c$), ce qui est difficile car l'intensité réfléchie est alors très faible. Une autre relation, donnée par E. Spiller [SPI 88] est la suivante:

$$\alpha_m = Ar\sin\sqrt{\left(\frac{m\lambda}{2e}\right)^2 + 2\delta} \tag{3.3}$$

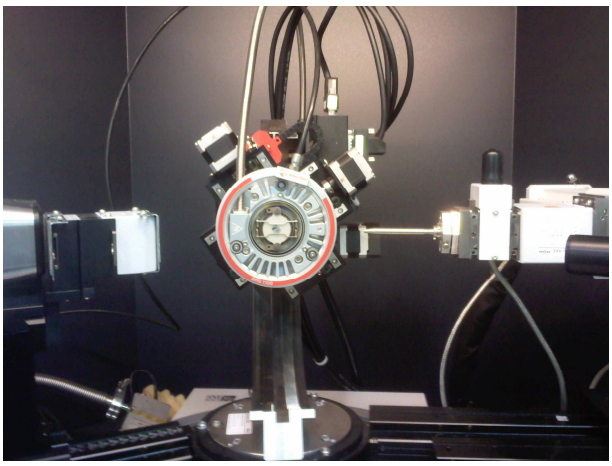
Où α_m est l'angle d'extrema d'ordre m et δ est défini par la relation $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$. Les paramètres e et δ sont inconnus, m est connu à un entier m_1 près. Il suffit donc de tracer α_m en fonction de m et d'effectuer un ajustement numérique avec trois paramètres m_1, e et δ à partir de la fonction définie par :

$$\alpha_m(m) = Arc\sin\sqrt{\left(\frac{(m+m_1)\lambda}{2e}\right)^2 + 2\delta} \tag{3.4}$$

(iii) les rugosités de surface et d'interface. Dans ce cas, il nécessaire de simuler totalement les courbes de réflexion.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre Bruker D8 DISCOVER (Figure 3.14) équipé d'un miroir multicouche appelé miroir de Goebel à gradients de période (ou d'indice) et monté avec un tube à rayons X à anticathode de cuivre (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$=1,54056 Å). Un collimateur limitant la taille du faisceau à 3 mm est également présent, ainsi qu'un détecteur PSD à gaz Bruker Vantec permettant des mesures sur 1600 canaux. Enfin, le dispositif est doté d'un four Anton Paar DHS 1100 permettant de chauffer les échantillons à des températures allant jusqu'à 1100 °C, avec un dôme en graphite pour protéger les échantillons de toute contamination à l'air.

A noter que ce diffractomètre est également employé et parfaitement adapté pour effectuer des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante et en configuration $\theta - 2\theta$ sur les couches minces.



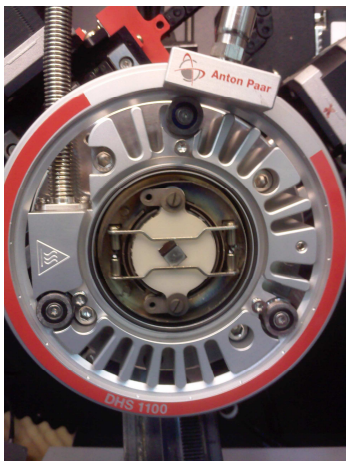


Figure 3.14 : Photographies du diffractomètre Bruker D8-DISCOVER (à gauche), et du four Anton Paar DHS 1100 (échantillon au centre) (à droite)

3.2.2. Analyse de texture par diffraction X

3.2.2.1. Introduction

La détermination de la répartition des orientations cristallographiques des cristallites d'un échantillon polycristallin est un problème intervenant régulièrement. Les propriétés physiques des matériaux cristallins étant souvent anisotropes, leurs valeurs mesurées dépendent des orientations préférentielles des cristallites (ou texture). Ainsi, un polycristal dans lequel l'orientation des cristallites est parfaitement aléatoire, c'est-à-dire sans aucune texture, possédera des propriétés macroscopiques isotropes même si la structure microscopique des cristallites est elle anisotrope [CHA 94].

Afin de caractériser entièrement la texture d'un matériau, il faudrait pouvoir déterminer l'orientation du repère « oxyz » de chaque cristallite par rapport à un repère « OXYZ » macroscopique. Cette description est bien entendu impossible et on doit donc se contenter d'une description statistique. Ainsi, pour un volume V d'échantillon, les cristallites dont l'orientation est contenue dans un angle solide compris entre Ω et $\Omega+d\Omega$ occupent un volume $dV(\Omega)$. On définit la Fonction de Distribution d'Orientation des Cristallites (FDOC, ou « ODF » en anglais) par la formule suivante :

$$f(\Omega) = \frac{dV(\Omega)}{V.d\Omega} \tag{3.5}$$

Le produit $f(\Omega)d\Omega$ correspond à la fraction du volume V dont l'orientation des cristallites est contenue dans un angle solide compris entre Ω et $\Omega+d\Omega$. La fonction de distribution $f(\Omega)$ ne tient pas compte de la forme, de la taille, ni de la position des cristallites. Si ces caractéristiques sont réparties de manière homogène, la fonction f(Ω) permet d'évaluer certaines grandeurs physiques. Ainsi, une grandeur $G(\Omega')$, mesurée selon la direction Ω', est reliée à $f(\Omega)$ par la relation ci-dessous :

$$G(\Omega') = \int_{\Omega} G(\Omega,\Omega').f(\Omega).d\Omega \tag{3.6}$$

Où $G(\Omega,\Omega')$ est la valeur de cette grandeur pour un monocristal orienté selon la direction Ω et mesurée selon la direction Ω'. Le calcul de $f(\Omega)$ peut être effectué à partir des figures de pôles [BUN 82].

3.2.2.2. Principe et établissement des figures de pôles

Une figure de pôles s'établit pour un angle de Bragg θ_{hkl} donné, c'est-à-dire pour une famille de plans {hkl} donnée. La direction du vecteur de diffusion $\vec{k}$ est fixée. Les nœuds *hkl** du réseau réciproque, correspondant à chacun des cristallites présents dans le volume d'échantillon irradié, sont situés à la surface d'une sphère *S* de rayon *k* [CHA 94].

On définit la fonction de distribution d'orientation des plans {hkl} de manière similaire à la FDOC, selon la formule :

$$D_{hkl}(\Omega) = \frac{dV(\Omega)}{V.d\Omega} \tag{3.7}$$

Où $dV(\Omega)$ est le volume occupé par les cristallites dont les normales [hkl]* aux plans {hkl} sont comprises dans l'angle solide $d\Omega$.

Si la répartition des tailles des cristallites est homogène, l'intensité diffractée est proportionnelle au volume (au nombre) de cristallites diffractant et on a alors :

$$I_{hkl}(\Omega) = A_{hkl}.D_{hkl}(\Omega) \tag{3.8}$$

Avec A_{hkl} un facteur de proportionnalité.

3.2.2.3. Procédure expérimentale

La procédure d'acquisition consiste à amener successivement en position de diffraction les plans {hkl} de tous les cristallites, c'est-à-dire de faire coïncider leur normale avec *k*. Ceci est réalisé par les rotations d'angle φ et ψ de l'échantillon autour de deux axes, θ_{hkl} étant fixé (Figure 3.15).

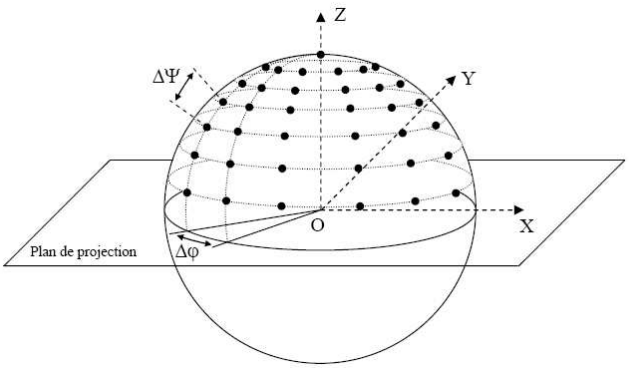


Figure 3.15 : Représentation des points de mesures sur l'hémisphère nord de la sphère de pôles

L'intensité diffractée $I_{hkl}(\psi, \varphi)$, recueillie par le détecteur lorsque l'échantillon est en position (ψ, φ), est proportionnelle au volume des cristallites dont les plans {hkl} ont les orientations ($-\psi$,$-\varphi$) par rapport au repère macroscopique « OXYZ » lié à l'échantillon. Ainsi, un relevé des intensités $I(\psi, \varphi)$ sur tout l'espace donne la répartition des orientation des plans {hkl} dans l'échantillon. De plus, les intensités diffractées par les réflexions (hkl) et ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) étant égales en diffraction normale, le relevé des intensités est réduit à un hémisphère de la sphère *S*. Ce relevé peut-être effectué en mode continu ou en pas à pas avec des incréments angulaires $\Delta\varphi$ et $\Delta\psi$. En choisissant le second mode, nos figures de pôles seront donc discrètes (Figure 3.15). L'angle solide $d\Omega$ analysé en chacun des points expérimentaux dépend des ouvertures de fentes et de la divergence du faisceau [CHA 94].

3.2.2.4. Tracé d'une figure de pôles

Une figure de pôles directe s'obtient par projection stéréographique, sur un plan de l'échantillon, des directions (ψ, φ) affectées des intensités recueillies $I_{hkl}(\psi, \varphi)$. Le principe de la projection stéréographique est illustré sur la Figure 3.16. La projection stéréographique du point $P(\psi, \varphi)$ de la sphère *S* de rayon *R* est le point *p* du plan équatorial (XOY), intersection de la droite joignant le point *P* et le pôle sud *S* avec XOY [CHA 94].

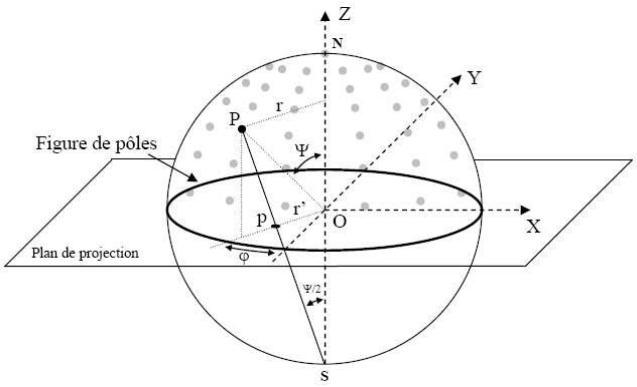


Figure 3.16 : Projection stéréographique du pôle P(ψ, φ) en un point p(ψ, φ) sur le plan de l'échantillon, φ étant conservé par projection. En gras, le bord de la figure de pôles (ψ = 90°)

Ainsi, $P(\psi, \varphi)$, ou $P(\rho, \varphi)$ avec $r = R \sin(\psi)$, devient par projection : $p(r', \varphi)$ avec $r' = R.\tan(\psi/2)$. L'angle azimutal φ (ou longitude) est conservé et l'angle de basculement ψ (ou latitude) est facilement calculable à partir de son éloignement par rapport au centre de la figure et du rayon de cette figure.

Généralement, les points expérimentaux sont interpolés par des méthodes informatiques, puis les niveaux d'intensités sont tracés sous forme de courbes de niveaux ou lignes d'iso-intensité sur une figure (Figure 3.17) de la forme :

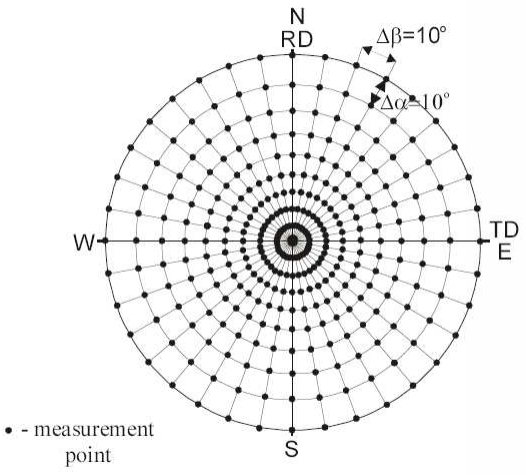


Figure 3.17 : Mesure d'une figure de pôles complète (exemple d'une grille de mesure équi-angulaire, Δα=Δβ=10 °)

3.2.2.5. Texture et figures de pôles type

La Figure 3.18 illustre les textures type que l'on peut rencontrer et les figures de pôles caractéristiques correspondantes pour un échantillon polycristallin de structure cubique.

Supposons que chaque cristal élémentaire constituant cet échantillon soit un parallélépipède dont les arêtes sont parallèles aux paramètres cristallins de base. Il existe plusieurs possibilités pour les cristallites de s'orienter par rapport au repère macroscopique « OXYZ ». Ceux-ci peuvent avoir leurs directions [100], [010] et [001] respectivement alignés selon les axes OX, OY, OZ (Figure a). On parlera alors de texture tridimensionnelle ou 3D. Les directions équivalentes <110> de tous les cristallites seront respectivement parallèles. La figure de pôles {110} présentera alors des intensités non nulles aux seules positions correspondant aux normales aux plans (101), (011), $(\bar{1}01)$ et $(0\bar{1}1)$, à ψ = 45° et φ = 0, 90°, 180°, 270° respectivement, et aux normales aux plans (110), $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$ à ψ = 90° et φ = 45°, 135°, 225°, 315° respectivement. Dans ce type de texture, la multiplicité des pôles est égale à la multiplicité cristalline de la réflexion divisée par deux (un hémisphère analysé) quelle que soit l'orientation.

Les cristallites peuvent posséder un degré de liberté en alignant spécifiquement une de leurs directions (par exemple [001]) selon une direction macroscopique (par exemple OZ) tout en étant libres de tourner autour de cet axe (Figure b). Nous parlerons de texture de fibre, [001] dans notre cas. Les directions <101/011> et <110> de chaque cristallite sont positionnées aléatoirement respectivement sur un cône à ψ = 45° et un cercle à ψ = 90°, ce qui se traduit par deux anneaux sur la figure de pôles théoriques {110} [CHA 94].

Poursuivant le même raisonnement, le gain d'un degré de liberté supplémentaire autorisera les cristallites à aligner une direction spécifique (choisissons encore [001]) dans un plan particulier de « OXYZ » (OYZ dans l'exemple de la Figure c), les autres directions cristallines pouvant tourner aléatoirement autour de [001]. Nous appellerons cette texture plane <001> OYZ. Les directions <110> aléatoirement réparties dans l'espace entraînent une contribution d'intensité constante sur la figure de pôles {110}. Les pôles des directions <101/011> sont situés dans une zone du plan de projection limitée par deux arcs, renforçant ainsi l'intensité de la figure de pôles (zone pointillée).

Enfin, si l'échantillon ne présente pas une texture prononcée (Figure d : 3 degrés de liberté), chaque point de la sphère est affecté de la même intensité diffractée et les figures de pôles sont d'intensité homogène.

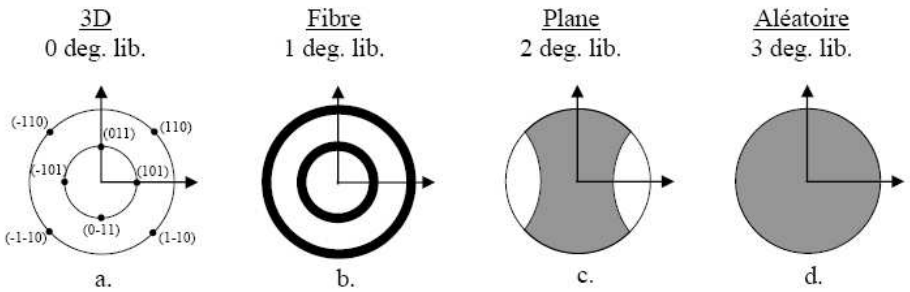


Figure 3.18 : Classification des différents types de figure de pôles {110} pour un réseau cubique : (a) 3D, (b) fibre, (c) plane, (d) aléatoire [CHA 94]

Le dispositif utilisé est un diffractomètre texture Seifert, dont le principe est schématisé sur la Figure 3.19, équipé d'une optique multicouche W/Si collimatante 2D (Xenocs) et d'un analyseur, pour les mesures θ-2θ, de texture et de réflectivité. Il est monté avec un tube à rayons X à anticathode de cuivre permettant la sélection de la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$=1,54056 Å.

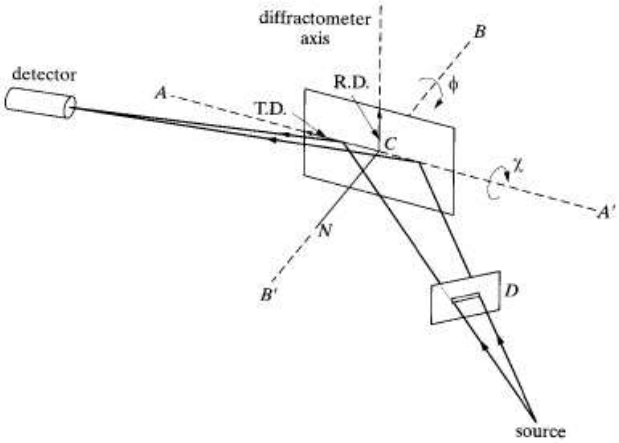


Figure 3.19 : Schéma de principe de caractérisation structurale par diffraction des rayons X pour analyse de texture [CUL 01]

3.2.2.6. Tracé des figures de pôles inverses

Le tracé de figures de pôles inverses permet de répondre à la question : « quels plans cristallographiques sont orientés de manière préférentielle perpendiculairement aux directions de l'échantillon ? ». L'intensité d'une figure de pôles inverse dépend du nombre de plans cristallographiques {hkl} perpendiculaires à la direction choisie de l'échantillon <XYZ>. La Figure 3.20 montre la correspondance entre les directions d'une figure de pôles inverse et celles du cristal.

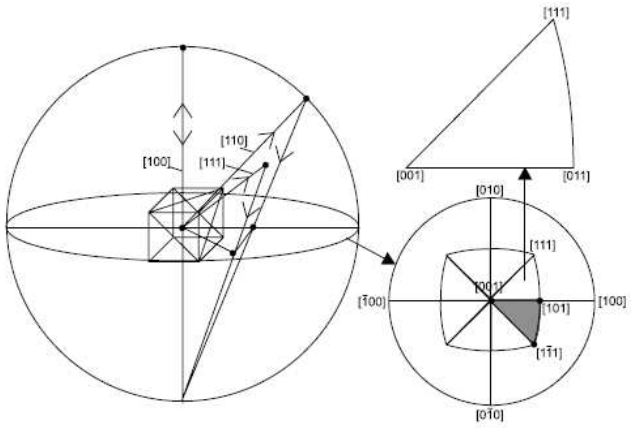


Figure 3.20 : Les directions d'une figure de pôles inverse dans un échantillon suivant les directions du cristal dans le triangle unitaire de la projection stéréographique [GOD 00]

Dans le cas d'une figure de pôles inverse complète d'un système hexagonal présentant des symétries, le tracé d'un triangle unitaire peut être choisit, à partir des six aires symétriquement équivalentes de la figure de pôles inverse complète, comme illustré sur la Figure 3.21 ci-dessous, et permettant ainsi d'éliminer les informations redondantes. Le logiciel LaboTex [LABO] employé permet le tracé des figures de pôles inverses complètes et partielles, ces dernières correspondant aux triangles unitaires définis dans le système déterminé par les directions <001>, <100> et <110> suivant la notation de Miller.

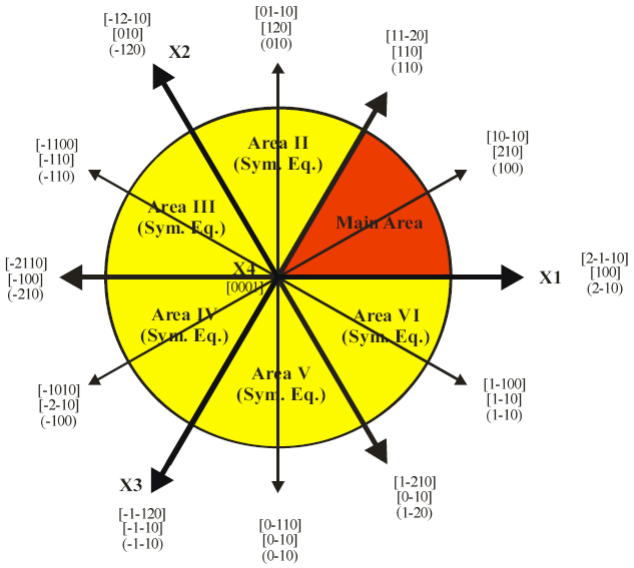


Figure 3.21 : Triangle unitaire (aire principale, en rouge) choisi parmi les 6 aires symétriques équivalentes de la figure de pôles inverse totale d'un système hexagonal (système d'axe dans le sens inverse des aiguilles d'une montre dans la figure ci-dessus) [LABO]

La direction (XYZ) est indiquée sur la figure de pôles inverse partielle (triangle unitaire) du système hexagonal à gauche de la figure tracée.

Sur une figure de pôles inverse, un plan est représenté par la direction perpendiculaire à ce plan. D'après la Figure 3.22, pour l'orientation {001}<100>, le maximum de plans {001} est observé (les plans basales étant indiqués en jaune).

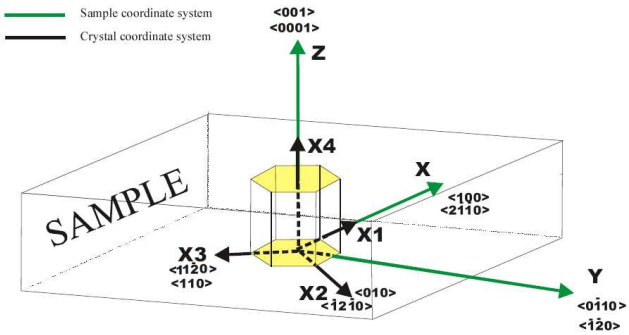


Figure 3.22 : Orientation {001}<100> d'un matériau de structure hexagonale [LABO]

3.2.3. Diffraction d'électrons rapides en incidence rasante : technique RHEED

3.2.3.1. Principe de la méthode

La diffraction d'électrons est une technique permettant d'étudier la structure et la symétrie des surfaces d'un échantillon. Elle repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant des électrons de faible énergie cinétique (de 50 eV à 100 eV) ayant un libre parcours moyen ou distance moyenne parcourue entre deux diffusions inélastiques inférieure à 1 nm. Il s'agit de la technique LEED (Low Energy Electron Diffraction). Mais on peut également utiliser des électrons très énergétiques (E > 1 keV), c'est le cas de la méthode RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction).

Dans ce dernier cas, et compte tenu de la valeur plus élevée du libre parcours moyen, il est alors nécessaire de travailler en incidence rasante (θ de 0,5° à 5° environ) pour avoir uniquement accès à la structure des premiers plans atomiques de surface. A une telle énergie (électrons accélérés à 10 keV dans notre cas), la section efficace de diffusion élastique atomique est en effet bien plus grande dans la direction de propagation (phénomène de « forward scattering ») et la sensibilité de surface est obtenue en adoptant une géométrie en incidence rasante. Dans ce cas, seuls les électrons qui interagissent avec la surface (environ 1 nm) subissent des chocs élastiques. La diffusion inélastique des électrons transforme le faisceau incident, parallèle et monocinétique en un faisceau divergent et quasi-monocinétique. La profondeur sondée atteint alors environ 100 nanomètres. La diffusion élastique de ces électrons est à l'origine des lignes de Kikuchi, signature d'un matériau bien cristallisé. Les électrons diffusés totalement inélastiquement contribuent au fond continu. Les électrons diffractés font fluorescer un écran et un cliché de diffraction peut ensuite être numérisé à l'aide d'une caméra CCD.

La diffraction RHEED est devenue un outil indispensable pour pouvoir suivre l'évolution de la croissance de films minces en temps réel.

3.2.3.2. Caractérisation RHEED

Le diagramme de diffraction obtenu est défini en deux dimensions. Lorsqu'on prend un cristal 3D, en augmentant la distance entre les plans d'une famille {hkl} de façon à les envoyer à l'infini, on obtient un seul plan {hkl}. Les nœuds du réseau réciproque se rapprochent alors et on obtient ainsi des droites dans la direction (hkl) passant par les nœuds du réseau réciproque 2D du plan (hkl). En supposant un faisceau d'électrons parfait diffractant sur une surface parfaitement plane, un cliché

RHEED est constitué de points lumineux, correspondant aux points d'intersection des lignes du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. En pratique, du fait de plusieurs sources limitant les cohérences spatiales et angulaires, les lignes du réseau réciproque peuvent être assimilées à des tiges cylindriques (Figure 3.23). Les points d'intersection sont alors transformés en lignes courtes et fines pour des surfaces de haute qualité, en lignes larges et allongées pour des surfaces en moyenne 2D mais présentant des défauts. En tournant l'échantillon autour de la normale à sa surface, les conditions de diffraction sont retrouvées dès lors que le faisceau d'électrons incident est colinéaire à une famille de rangées atomiques. L'écart entre les raies de diffraction obtenues sur le diagramme RHEED est alors inversement proportionnel à la distance interatomique dans la famille de rangée. On obtient facilement, en utilisant la théorie cinématique, le réseau direct (a,b) à partir du réseau réciproque (a*, b*) à partir des relations : $a.a^* = 2\pi$, $b.b^* = 2\pi$, $a.b^* = 0$, $b.a^* = 0$). L'analyse des clichés RHEED correspondant à ces différents azimuts cristallographiques permet de reconstruire le réseau direct moyen de la surface de l'échantillon.

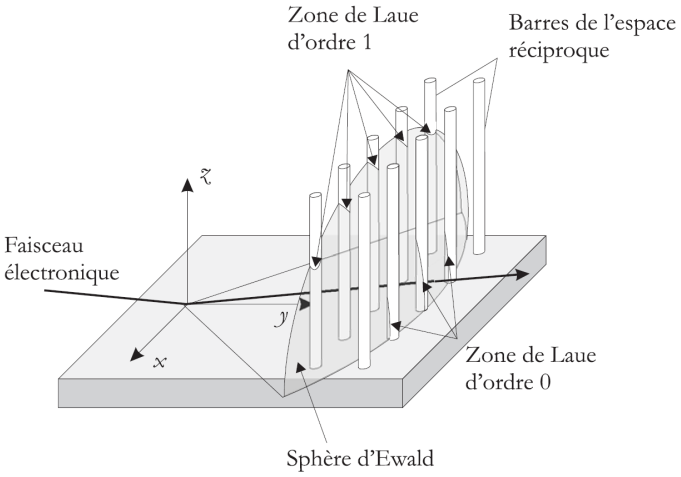


Figure 3.23 : Représentation schématique de l'obtention d'un cliché RHEED [FRU 98b]

Le diagramme de diffraction donne également des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon et en particulier des facettes. L'intensité RHEED notée *I* est proportionnelle au carré du facteur de structure, donnée par l'équation suivante :

$$I(q) \propto \left| \sum_a \exp(-iqR_a) \right|^2 \tag{3.9}$$

Où la somme est faite pour les atomes a et R_a est le facteur de position de l'atome a.

La Figure 3.24 ci-dessous montre des exemples de schémas des surfaces et des facteurs de structure pour des surfaces présentant des arrangements périodiques.

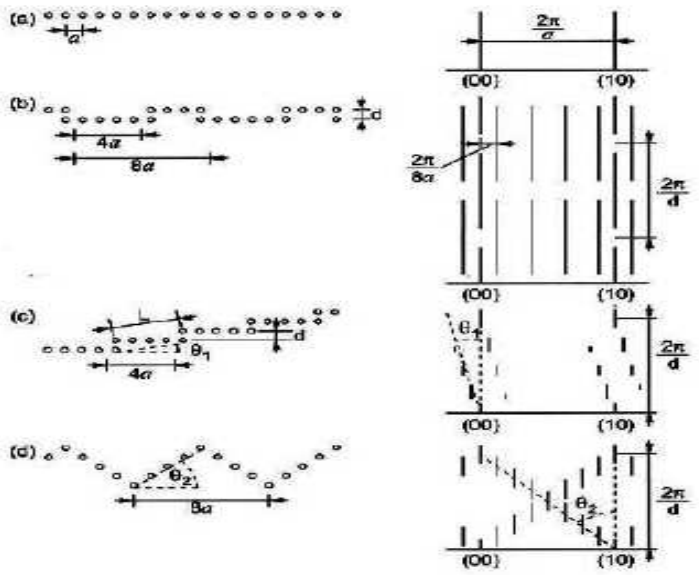


Figure 3.24 : Configuration atomique avec le paramètre de maille a et le facteur de structure pour (a) une surface plane avec pour facteur de structure un réseau bidimensionnel de tiges verticales infinies , (b) une surface en deux niveaux avec des rangées périodiques de marches de période 8a avec pour facteur de structure des raies séparés de 2π/a et des raies satellites de période 2π/8a, (c) une surface vicinale avec pour facteur de structure le produit d'une structure en deux niveaux de période L et des raies inclinées en z d'un angle θ1 correspondant à la désorientation de la surface vicinale, (d) une surface avec des facettes de période 8a avec pour facteur de structure deux séquences de raies verticales inclinées en z d'un angle θ2 correspondant à l'angle des facettes [SHC 04]

La rugosité amène les électrons à traverser les îlots de matière et produit un diagramme de taches. Si la surface est plane et présente une structure texturée perpendiculairement à la surface, des anneaux centrés sur la tache spéculaire apparaissent comme le montrent les schémas ci-dessous (Figure 3.25).

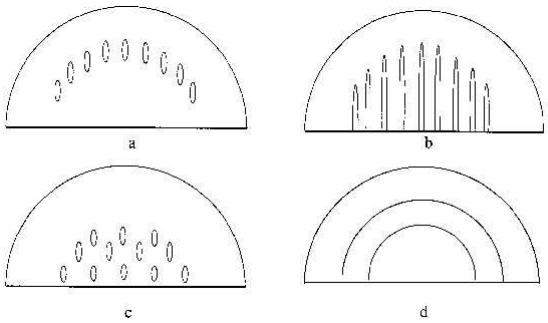


Figure 3.25 : Schémas de diffraction RHEED (a) d'une surface parfaitement lisse dans les conditions de diffraction idéales, (b) d'une surface lisse dans les conditions de diffraction réelles,(c) d'une surface rugueuse et (d) d'une surface texturée

3.2.4. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (ou AFM pour *Atomic Force Microscope*) est un dérivé du microscope à effet tunnel (STM) permettant de visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité. Le principe de la mesure repose sur les interactions présentes entre l'échantillon et une pointe de quelques microns de longueur et de diamètre inférieur à 10 nm, montée sur un micro-levier, balayant la surface étudiée. La hauteur de la pointe est ensuite modifiée selon un paramètre de rétroaction puis enregistrée, pour finalement parvenir à reconstituer une image de la surface étudiée.

Un système illustré sur la Figure 3.26, constitué d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier et d'une photodiode à quadrants, permet la mesure de la déflection de celui-ci. En effectuant, grâce à un système piézoélectrique, un balayage parallèlement à la surface, les variations de différence de tension entre les quadrants de la photodiode permettent de mesurer les variations de déflection et de torsion du levier. Un asservissement en déflection équivaut donc, pour un matériau donné, à un asservissement en hauteur de la pointe, ajustée grâce à un système piézoélectrique. La force d'interaction pointe-surface se déduit de la déflection verticale *d* par la loi de Hooke : F = k*d*, avec k la raideur du levier. L'utilisation de leviers avec des constantes de raideur variées permet d'adapter la sonde au type d'échantillon exploré.

La différence entre l'AFM et le STM réside dans la mesure prise en compte pour la rétroaction utilisée : le STM utilise le courant tunnel alors que l'AFM utilise la déviation du levier, c'est-à-dire indirectement les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon.

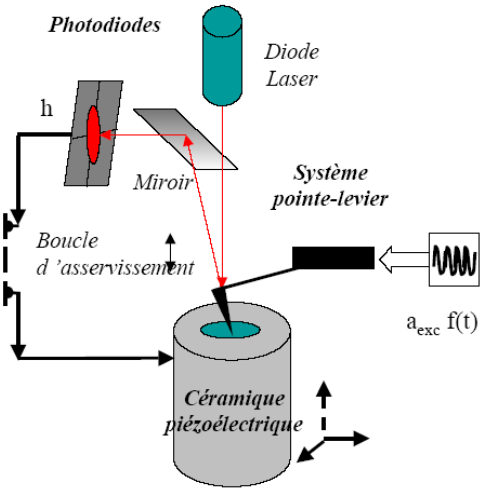


Figure 3.26 : Schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique

L’appareillage utilisé lors de ce travail est un Park Autoprobe CP en mode contact, présent dans le département Nano de l’Institut Néel.

3.3. Méthodes de mesures thermodynamiques

3.3.1. Mesure d'isothermes PCT (Pression-Composition-Température)

3.3.1.1. Description du dispositif volumétrique

Basé sur le principe de mesure volumétrique (méthode de Sievert), le dispositif PCT HERA C2-3000 (Figure 3.27) calcule la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée d'un échantillon en mesurant la variation de pression dans un porte-échantillon dont le volume est calibré. Des mesures de grande précision sont possibles grâce à cet appareillage et tout particulièrement pour des composés dont les cinétiques sont rapides.

Le porte échantillon est équipé d'une vanne manuelle permettant la mise en place des échantillons en boite à gants.

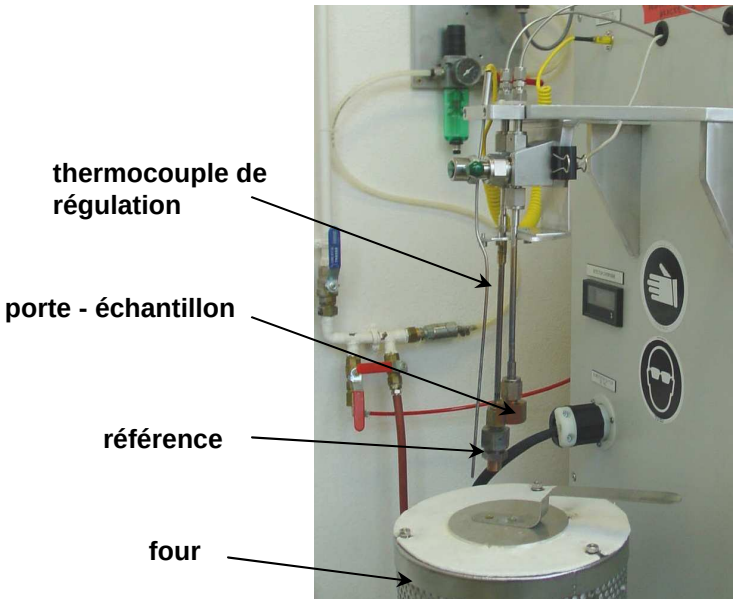


Figure 3.27 : Photographie du four (en position basse) et des porte-échantillons de la PCT HERA

3.3.1.2. Méthode de mesure

La mesure de la pression est effectuée de manière différentielle. Deux compartiments de volumes connus composent le dispositif : la chambre de l'échantillon et celle de la référence (vide), ce qui permet de connaître avec précision la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée de l'échantillon à partir d'une faible variation de pression mesurée entre les deux chambres par une jauge différentielle. Le porte-échantillon est connecté à la chambre de l'échantillon alors que le réservoir référence, de même volume que celui du porte échantillon, est connecté à la chambre de référence. Les deux chambres sont placées dans une enceinte isolée et régulée thermiquement. Le porte-échantillon et le réservoir référence sont placés dans un même four (Figure 3.28).

L'appareillage est automatisé grâce à un contrôle des flux de gaz via des vannes pneumatiques.

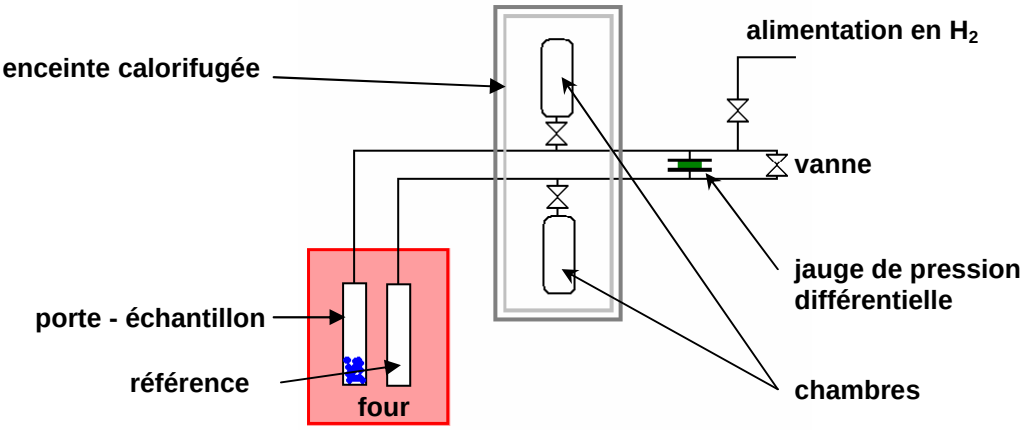


Figure 3.28 : Schéma simplifiée du dispositif de mesure volumétrique PCT HERA

Au début de chaque expérience, une quantité définie d'hydrogène est symétriquement et simultanément introduite dans chaque chambre vers le réservoir ou porte-échantillon correspondant. Ayant le même volume et étant dans les mêmes conditions de température, la variation de pression est identique de chaque côté de la jauge différentielle et n'aura pas d'influence sur la mesure d'hydrogène absorbé ou désorbé.

L'échantillon absorbe tout ou partie de l'hydrogène introduit. La sorption de l'hydrogène n'étant cela dit pas instantanée, le système doit attendre de se stabiliser à l'équilibre, et une jauge mesure alors la différence de pression avec la chambre de référence et la quantité d'hydrogène absorbée est calculée.

La valeur de la pression d'équilibre et la quantité d'hydrogène absorbée depuis le lancement de l'expérience constitue un point du diagramme. Une fois le point enregistré, la pression est égalisée et une nouvelle quantité déterminée est introduite et le cycle de mesure continue.

Le pas de temps minimal pour les mesures cinétiques est de 0.5 sec. La sensibilité de la jauge différentielle est de 7 Pa et celle de la jauge absolue est de 500 Pa. L'acquisition des données et le pilotage du dispositif sont réalisés au moyen d'une interface Labview développée par le constructeur, assurant la reproductibilité des mesures (Figure 3.29).

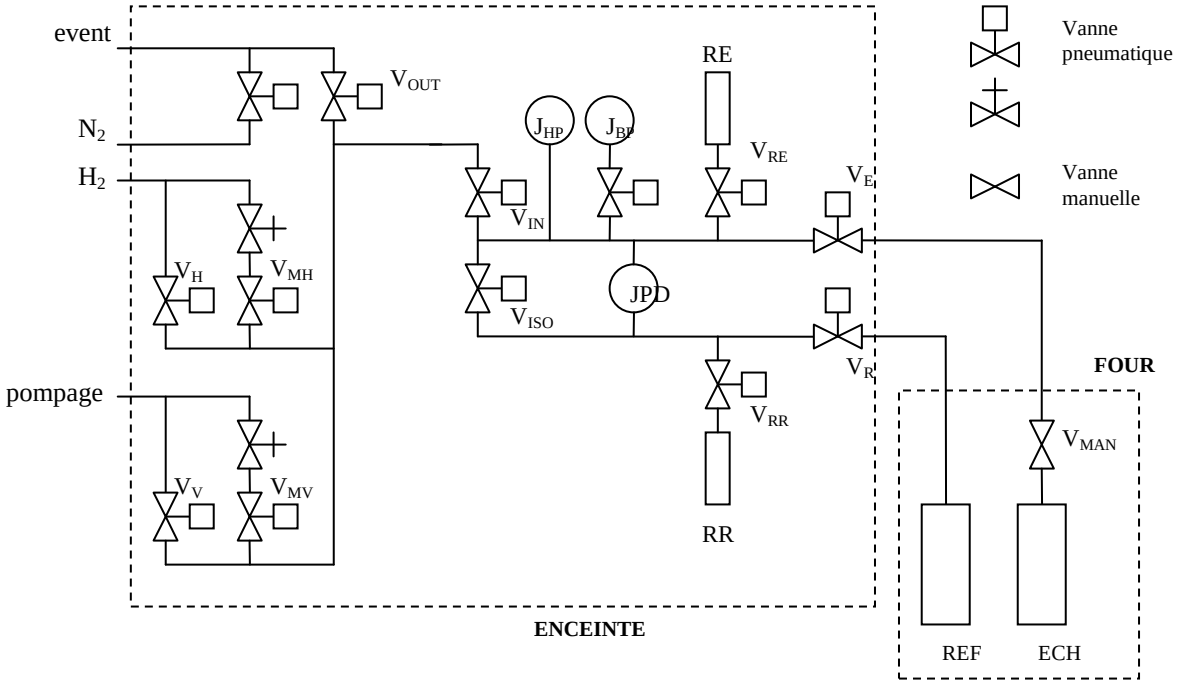


Figure 3.29 : Schéma du fonctionnement de la PCT HERA (RE et RR les réservoirs de l'échantillon et de la référence respectivement, J_{HP} et J_{BP} les jauges hautes et basses pressions et JPD la jauge de pression différentielle. Les vannes V_E, V_R et V_{MAN} permettent l'isolation du porte-échantillon et de la référence du reste du circuit, V_H et V_{MH} aident à la calibration de la pression)

4. ETUDE DE NOUVEAUX HYDRURES INTERMETALLIQUES

4. ETUDE DE NOUVEAUX HYDRURES INTERMETALLIQUES 85

4.1. Introduction 87

4.2. Conditions de synthèse des composés 88

4.3. Analyse structurale des alliages 89

4.3.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X 89

4.3.2. Description des structures des polytypes..... 92

4.4. Analyses thermodynamiques PCT..... 95

4.4.1. Protocole opératoire 95

4.4.2. Analyse des résultats 95

4.5. Conclusion..... 99

4.1. Introduction

L'hydrure de magnésium présente de nombreux avantages, mais sa désorption nécessite cependant une température élevée (T > 300 °C). De nouveaux matériaux à base de calcium et de nickel de type Ca-Mg-Ni paraissent de bons candidats au stockage de l'hydrogène, avec des capacités de stockage certes moins élevées que MgH_2, mais avec des températures de fonctionnement bien inférieures.

Le système Ca-Mg-Ni représente un vaste domaine d'étude du point de vue de la cristallochimie. Ce chapitre sera axé sur l'aspect cristallographique et l'étude des structures dans ce système. Une série de phases de Laves a été décrite pour les alliages de type Ca-Ni, et des phases telles que $CaMg_2$ de type $MgZn_2$ et d'autres comme Mg_2Ni dans les deux systèmes binaires Ca-Ni et Mg-Ni complémentaires. Le magnésium, incorporé aux formules, peut évidemment occuper soit les sites A ou les sites B dans les phases de Laves et les composés étudiés, permettant par la même occasion l'existence de larges régions homogènes dans le système ternaire. D'autre part, des structures ternaires ordonnées ainsi que des superstructures au sein d'alliages composés des trois éléments sont envisagées et créées en jouant sur les variations de traitements thermiques et de compositions [OES 80].

Ce chapitre est dédié à l'élaboration de nouveaux alliages et de nouvelles phases dans le système Ca-Mg-Ni dans un premier temps, puis à l'analyse de ces composés par l'étude des structures formées et enfin les mesures thermodynamiques réalisées afin d'observer les éventuelles capacités de ces matériaux à stocker l'hydrogène, et les comparer avec le système Mg/MgH_2.

4.2. Conditions de synthèse des composés

Obtenir une stœchiométrie précise pour un composé du système Ca-Ni n'est pas chose facile. La synthèse de tels alliages est en effet rendue délicate du fait de la proximité de la température d'ébullition du calcium de 1484 °C, et de la température de fusion du nickel de 1455 °C. Il faut de plus ajouter à cela la perte de calcium par évaporation durant la fusion de ces deux éléments. Le taux important d'oxydation du calcium aux températures élevées est également une difficulté supplémentaire. Avec l'addition de magnésium pour les systèmes de type Ca-Mg-Ni, on parvient à des problèmes identiques, et le magnésium se vaporise très facilement.

Les composés de type Ca-Mg-Ni ont alors été réalisés à partir des trois éléments de départ placés à l'intérieur de tubes de tantale scellés sous atmosphère d'argon. Dans la plupart des synthèses, le simple fait de placer les tubes dans un four et de les chauffer à une température légèrement au dessus de la température de fusion du calcium (842 °C) suffit.

Les élaborations ont été réalisées à partir de poudre de nickel 99,5 %, de petites billes de calcium 99,5 % et de poudre de magnésium 40-100 µm 99,9 %. Après scellement dans les tubes de tantale, les éléments sont mis à chauffer à 900 °C pendant 15 à 22 jours.

Les principaux composés réalisés et étudiés dans cette partie du travail sont résumés dans le diagramme ternaire ci-dessous (Figure 4.1).

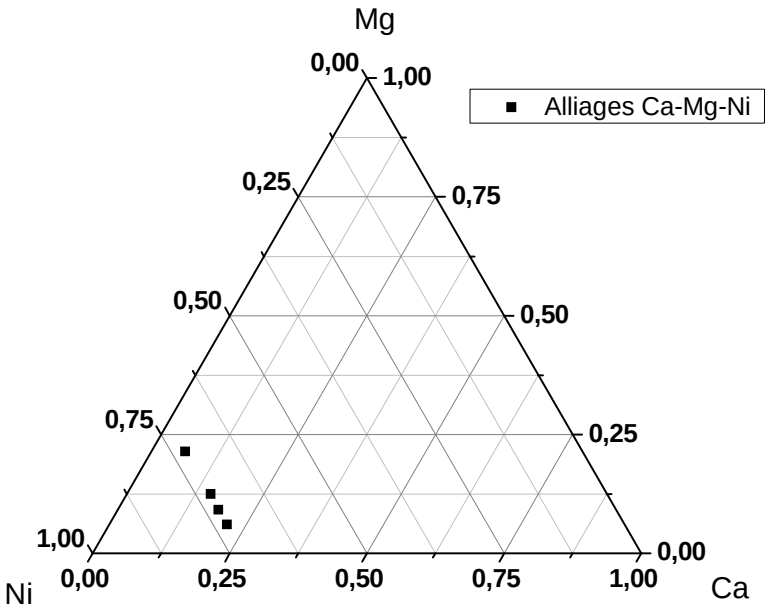


Figure 4.1 : Diagramme ternaire des compositions et alliages de type Ca-Mg-Ni élaborés et étudiés

4.3. Analyse structurale des alliages

4.3.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X

La Figure 4.2 montre le diagramme de diffraction expérimental et calculé par la méthode Rietveld du composé $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$ obtenu lors d'une précédente étude au sein de l'équipe. La présence de deux phases a pu être déterminée : la première étant la nouvelle phase attendue et la seconde la phase $CaNi_5$. Il est également à noter qu'aucune trace d'oxyde de magnésium MgO n'était détectée.

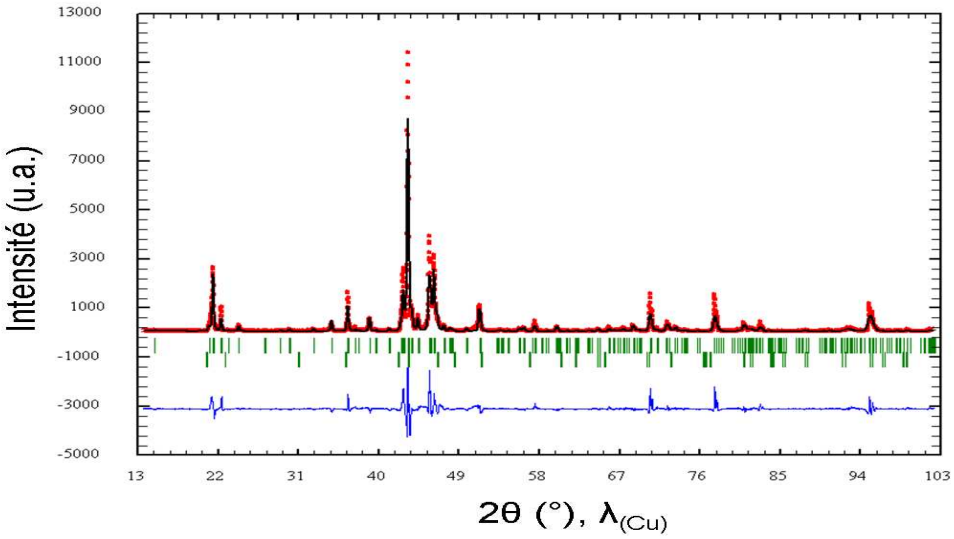


Figure 4.2 : Diagramme de diffraction X analysé par la méthode de Rietveld du composé $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$, pas de 0,02° (les lignes du bas correspondant à la phase supplémentaire $CaNi_5$ dont une fraction d'environ 5 % peut être affinée)

Les deux phases observées précédemment ont été retrouvées par analyse chimique élémentaire couplée par imagerie au microscope à balayage (Figure 4.3), la phase grise majoritaire correspondant à la phase recherchée, et la phase minoritaire en gris clair à $CaNi_5$.

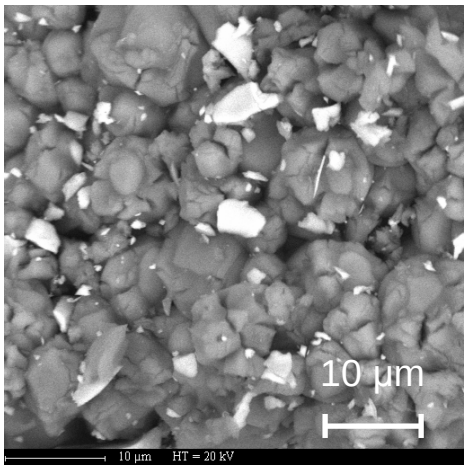


Figure 4.3 : Image MEB du composé $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$ – les grains noirs correspondant au composé, les grains plus clairs à une phase de type $CaNi_5$ -

De nouvelles élaborations ont alors été réalisées durant ce travail, sur la base $(Ca_{1-x}Mg_x)Ni_{2,6}$.

Pour le composé $(Ca_{0,66}Mg_{033})Ni_{2,6}$, le diagramme de diffraction X obtenu représenté sur la Figure 4.4 ci-dessous montre que ce composé est iso-structural de celui précédemment étudié. Le léger décalage des raies de diffraction observées en comparant le diagramme de $(Ca_{0,66}Mg_{033})Ni_{2,6}$ et celui donné par la modélisation est expliqué par un paramètre de maille modifié du à la variation de la composition.

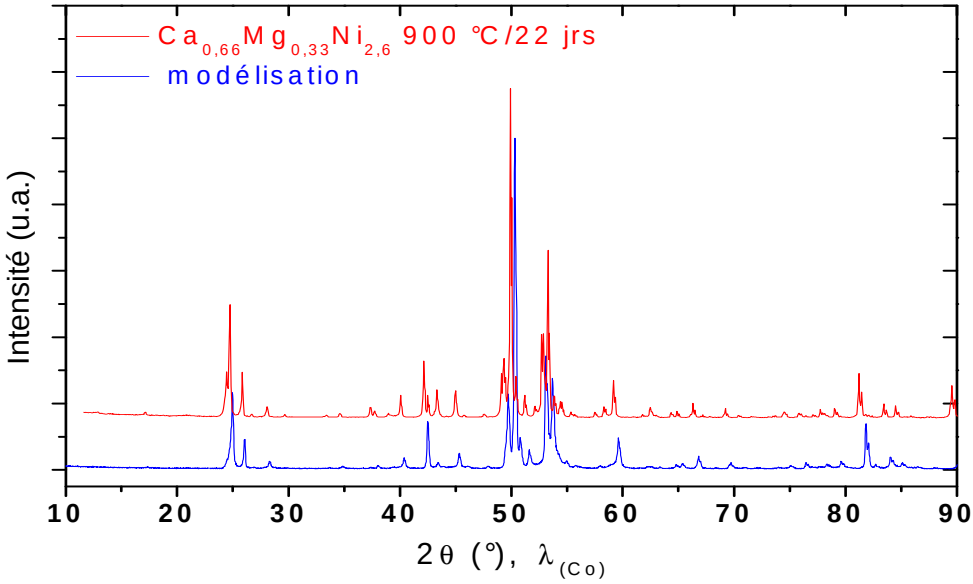


Figure 4.4 : Diagramme de diffraction X du composé $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ obtenu après 22 jours au four à T = 900 °C, pas de 0,05°, temps de comptage de 10 s

Pour le composé $(Ca_{0,77}Mg_{0,22})Ni_{2,6}$, le diagramme de diffraction X obtenu est illustré sur la Figure 4.5 ci-dessous. Il y a principalement formation de la nouvelle phase recherchée, et formation et apparition des phases $CaNi_5$ et $CaMg_2Ni_9$. La présence de nickel et de traces de magnésium non alliés laisse penser que la réaction n'a pas été complète passés ces 15 jours. On note également la présence d'un oxyde de calcium CaO, très certainement due à des impuretés contenues dans les billes de calcium prises au départ.

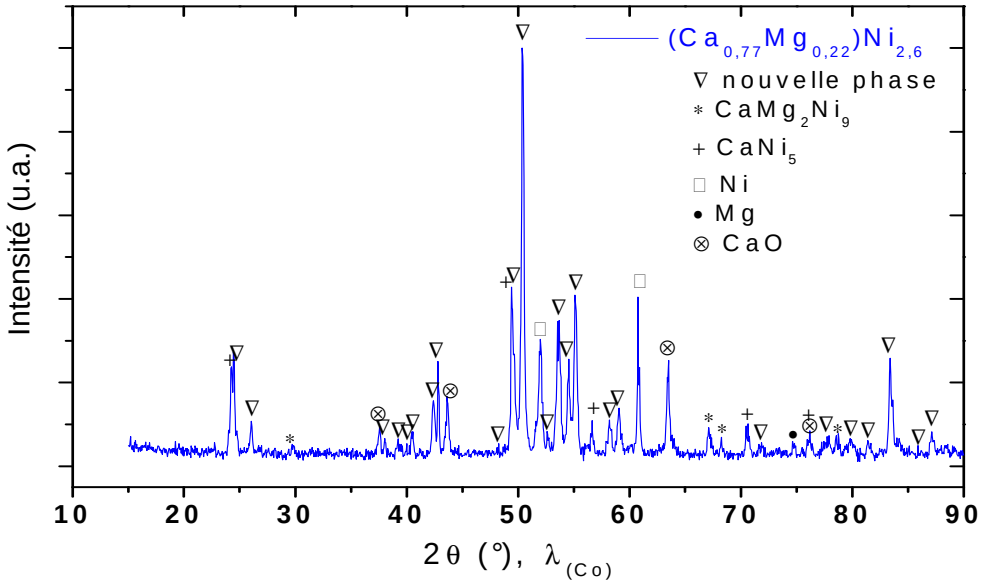


Figure 4.5 : Diagramme de diffraction X du composé $(Ca_{0,77}Mg_{0,22})Ni_{2,6}$ obtenu après 15 jours au four à T = 900 °C, pas de 0,05°, temps de comptage de 10 s, JCPDS : $CaMg_2Ni_9$ (00-051-1191) – $CaNi_5$ (03-065-3470) – Ni (00-001-1258) – Mg (01-089-5003) — CaO (01-077-2010)

Pour le composé $(Ca_{0,22}Mg_{0,77})Ni_{2,6}$, on détermine d'après le diagramme de diffraction X illustré sur la Figure 4.6 qu'il y a principalement formation de la phase $MgNi_2$ et un peu de la phase $CaMg_2Ni_9$. On peut alors déduire que dans ces proportions stœchiométriques la structure est détruite, avec le magnésium en trop grandes proportions pour maintenir la structure en place. Cette observation est en accord avec ce qui a été rapporté par Liang *et al.* [LIA 03], une augmentation de la proportion de Mg dans l'alliage ternaire provoquant la formation de la phase $MgNi_2$ prédominante et possédant une structure de type C36, le rapport Mg/Ca devant être inférieur à 2,3 pour éviter la formation de $MgNi_2$ dans le système de type AB_2. Ici, le rapport dans la composition souhaitée $(Ca_{0,22}Mg_{0,77})Ni_{2,6}$ est d'environ 3,5, ce qui explique l'existence de la phase $MgNi_2$ essentiellement observée. On note de plus la présence d'un oxyde de calcium CaO.

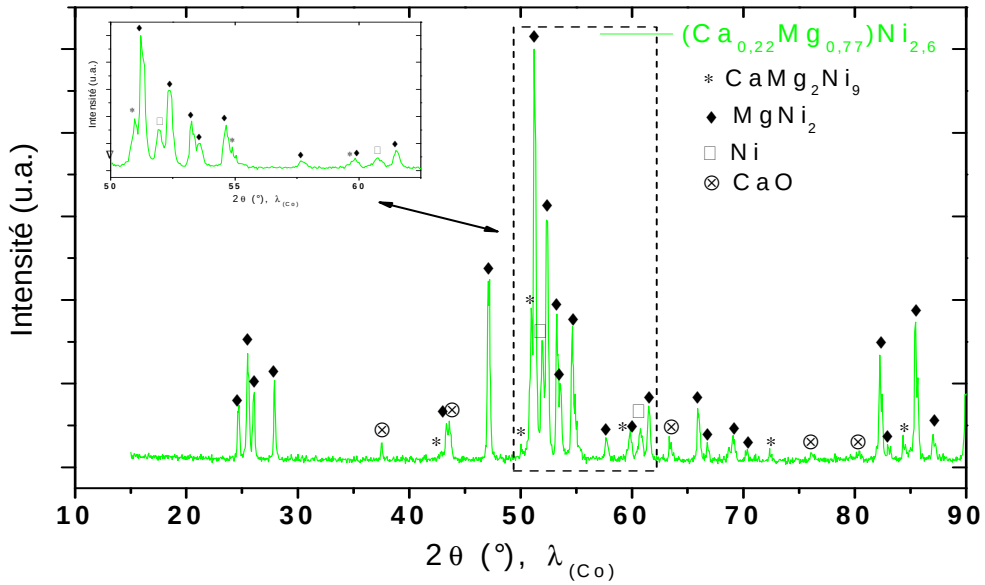


Figure 4.6 : Diagramme de diffraction X du composé $(Ca_{0,22}Mg_{0,77})Ni_{2,6}$ obtenu après 15 jours au four à T = 900 °C, pas de 0,05°, temps de comptage de 10 s, JCPDS : $CaMg_2Ni_9$ (00-051-1191) – $MgNi_2$ (03-065-2227) – Ni (00-001-1258) – CaO (01-077-2010)

Le composé de formule stœchiométrique $(Ca_{0,22}Mg_{0,77})Ni_{2,6}$ est donc abandonné pour le reste de cette partie.

4.3.2. Description des structures des polytypes

En utilisant le code DICVOL [BOU 91], les pics obtenus pour le diagramme de diffraction X de $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$ peuvent être indexés soit comme une structure de type orthorhombique soit comme une hexagonale. Cependant, en examinant de manière précise les valeurs des paramètres de cette dernière structure, il a pu être observé que la dimension de la maille unitaire selon l'axe *c* était environ neuf fois celle du composé $CaNi_5$. La structure de type hexagonale a alors été retenue, en anticipant un empilement original de blocs de type AB_2 et AB_5.

L'affinement réalisé sur ce composé (Figure 4.2) conduit aux paramètres de mailles suivant avec une précision de 0,0005 Å :

$$a = 4{,}9143 \text{ Å}, c = 35{,}7444 \text{ Å et } V = 747 \text{ Å}^3 \text{ (groupe d'espace R3)}$$

Les premiers essais destinés à décrire la structure de $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$ ont en effet été effectués à partir de l'arrangement présent au sein de Gd_2Co_7, présentant un empilement de neuf blocs. Les tentatives visant à décrire la structure moyenne comme une structure de stœchiométrie abaissée de

la base $(Ca,Mg)_2Ni_7$ se sont avérées infructueuses, les facteurs obtenus n'étant pas en accord avec ceux attendus. D'après le travail de Parthé et Lemaire [PAR 75], la construction de types de structures cristallographiques des séries rhomboédriques et hexagonales implique deux éléments de structure, à savoir M_2X_4 (type AB_2) et MX_5 (type AB_5) respectivement. En considérant la composition nominale de $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$, il apparaît alors qu'une description correcte de la structure semble être basée sur un empilement de 6 blocs de type AB_2 et 3 autres de type AB_5, empilés d'une manière tout à fait originale.

Des nombreux arrangements étudiés et modélisés, le plus satisfaisant est un arrangement original de type Gd_2Co_7 dans lequel la moitié des blocs AB_5 aurait été remplacée par des blocs de type AB_2, comme illustré sur la Figure 4.7 ci-dessous.

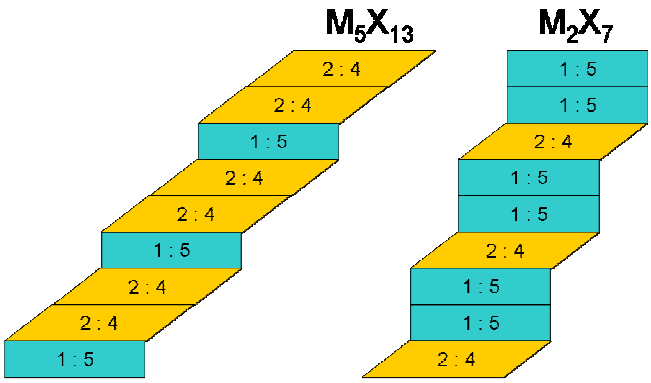


Figure 4.7 : Schémas des empilements de blocs de structure M_2X_4 (phase de Laves de type AB_2) et MX_5 (phase de Haucke de type AB_5) des composés $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$ (à gauche) et Gd_2Co_7 (à droite)

La structure de l'alliage $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$ est schématisée sur la Figure 4.8. On peut remarquer la séquence d'empilement des 6 blocs de type AB_2 selon l'axe *c* composant cette nouvelle structure, déjà déterminée il y a plus de 50 ans par Komura en étudiant les défauts d'empilement dans le système Mg-Cu-Al [KOM 62].

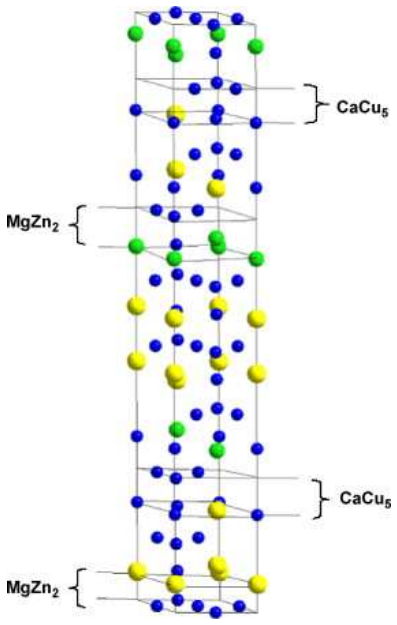


Figure 4.8 : Schéma de l'arrangement de la structure cristallographique de $(Ca_{0,55}Mg_{0,45})Ni_{2,6}$

4.4. Analyses thermodynamiques PCT

4.4.1. Protocole opératoire

Les échantillons issus des composés élaborés sont placés dans le porte échantillon du dispositif volumétrique PCT-HERA décrit dans le chapitre précédent, à l'air libre. Les masses d'échantillons utilisées sont de quelques centaines de mg. Le porte échantillon est alors fixé sur le dispositif et la vanne manuelle ouverte. Le système est ensuite mis sous vide primaire après avoir effectué trois rinçages préalables à l'hydrogène, puis le four est mis en place. Les échantillons sont finalement chauffés pendant 1h à T = 100 °C en pompant afin de les désorber complètement avant mesures.

Afin de comparer de manière rigoureuse les différents diagrammes isothermes PCT pour un même échantillon à diverses températures, les mesures thermodynamiques sont réalisées avec une nouvelle masse initiale d'échantillon à chaque analyse PCT. Les mesures correspondent donc toutes au même premier cycle de sorption.

4.4.2. Analyse des résultats

On obtient, d'après le diagramme isotherme PCT de $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ (Figure 4.9), une capacité de stockage massique d'environ 1,7 % d'hydrogène à température ambiante. Cette capacité diminuant en fonction de la température appliquée et atteignant respectivement 1,4 % environ et 1,2 % à 50 °C et 70 °C.

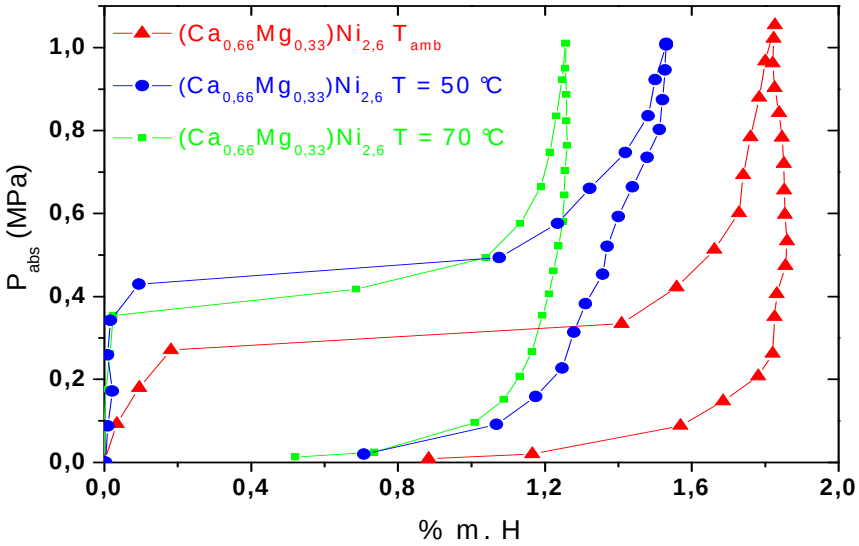


Figure 4.9 : Diagrammes isothermes pression-composition (PCT) du composé $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ pour des températures de 25 °C, 50 °C et 70 °C

La Figure 4.10 donne la cinétique d'absorption et de désorption du même composé $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ à T = 100 °C, sous une pression d'hydrogène de 1 MPa. On observe une cinétique d'absorption relativement lente (environ 15 h pour une hydruration complète) et une désorption assez lente également.

Il est cependant à noter que la désorption du matériau n'est pas totale. En effet, sur les 1,1 % m. d'hydrogène absorbé, un peu plus de 0,6 % m. seulement sont désorbés, le reste restant piégé dans l'alliage. Ce phénomène, caractéristique commune aux alliages amorphes et sous forme nanocristalline réalisés par broyage mécanique, a également pu être remarqué par Liang *et al.* [LIA 03] pour le composé $(Ca_{0,5}Mg_{0,5})Ni_3$, absorbant 1,4 % m. d'hydrogène à température ambiante sous une pression de 3 MPa mais ne restituant que 0,85 % m. à la même température sous vide. La capacité de stockage massique de 1,1 % d'hydrogène obtenue pour $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ est en accord avec les résultats de la Figure 4.9 précédente.

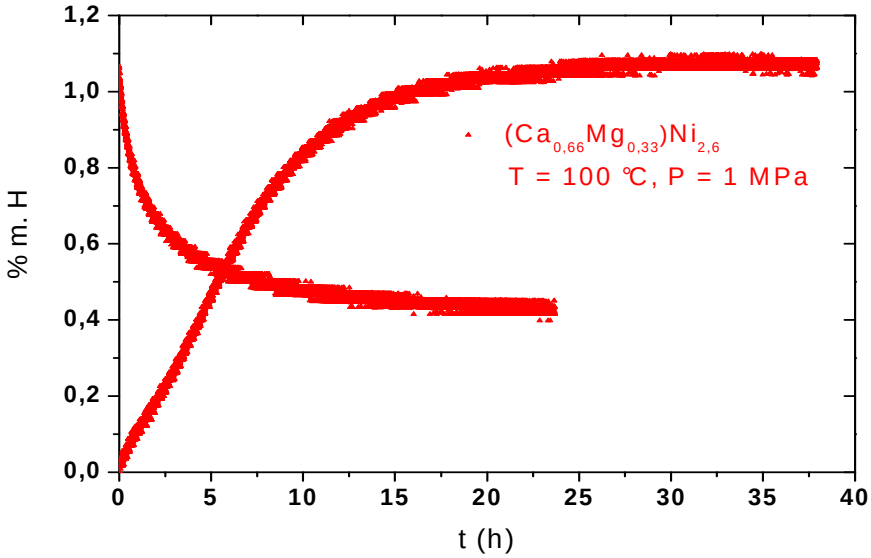


Figure 4.10 : Cinétique d'hydruration et de déshydruration du composé $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ à T = 100 °C et P = 1 MPa

Pour le composé $(Ca_{0,77}Mg_{0,22})Ni_{2,6}$ de stœchiométrie légèrement différente, on obtient le diagramme isotherme PCT illustré sur la Figure 4.11. La capacité de stockage massique est diminuée et atteint seulement 1,3 % d'hydrogène à température ambiante. Cette capacité diminuant là-aussi en fonction de la température appliquée et atteignant environ 1 % à 50 °C et sensiblement la même valeur de stockage pour T = 70 °C.

La capacité maximale de stockage d'hydrogène des phases AB_5 est de 6H/f.u. alors que celle des phases Ca-Mg-Ni riches en magnésium de type AB_2 est d'environ 2 H/f.u.. En considérant que $(Ca_{1-x}Mg_x)Ni_{2,6}$ est assimilé à un empilement de 1/3 de structures de type AB_5 et 2/3 de structures de type AB_2, on peut alors estimer que la capacité maximale de stockage est d'environ 3,3H/f.u., ce qui correspond à 1,8 % m. d'hydrogène. Le fait que cette capacité n'est pas atteinte expérimentalement peut être expliqué par le fait qu'aucune analyse isotherme de PCT n'a été réalisée en dessous de la température ambiante de 25 °C, mais aussi par la formation d'une phase minoritaire $CaNi_5$ causant la perte additionnelle de la capacité de stockage du composé. La formation de $MgNi_2$ très stable, ainsi que la présence de nickel et de magnésium non alliés observée sur la Figure 4.5, bien qu'en faible quantité, tendent à diminuer encore cette capacité.

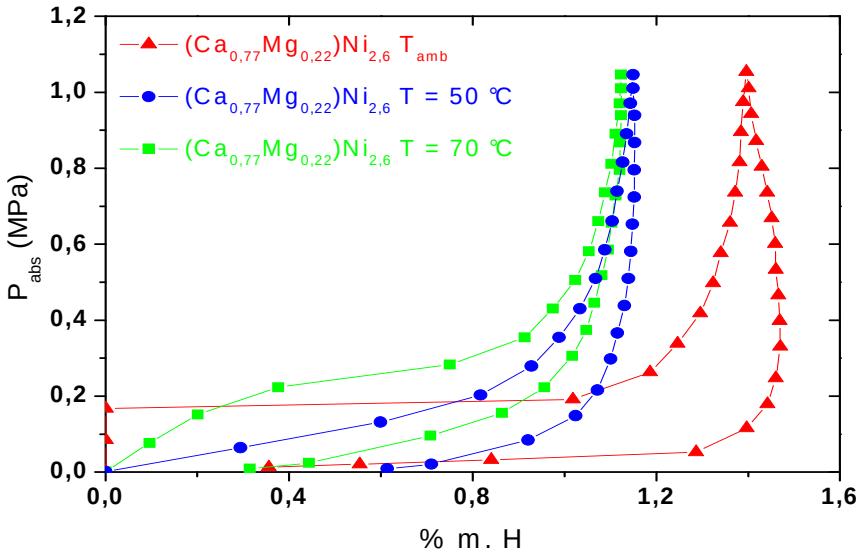


Figure 4.11 : Diagrammes isothermes pression-composition (PCT) de la composition nominale $(Ca_{0,77}Mg_{0,22})Ni_{2,6}$ pour des températures de 25 °C, 50 °C et 70 °C

4.5. Conclusion

Dans le but de trouver des alliages présentant un potentiel en termes de stockage réversible d'hydrogène et permettant de travailler à des températures bien inférieures à celle de l'hydrure de magnésium trop élevée, de nouveaux matériaux à base de calcium et de nickel de type Ca-Mg-Ni ont été élaborés et étudiés.

Des capacités de stockage massique de 1,3 % et 1,7 % d'hydrogène à température ambiante sont obtenues pour la composition nominale $(Ca_{0,77}Mg_{0,22})Ni_{2,6}$ et l'alliage $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ respectivement, ce qui est certes inférieur au 7,6 % m. de MgH_2, mais cette diminution de la capacité de stockage étant du à la présence importante de nickel dans les structures pour pouvoir les stabiliser. Les faibles températures de fonctionnement font cependant des alliages de type Ca-Mg-Ni de très bons candidats pour le stockage de l'hydrogène, et des applications en couplant de tels composés avec des micro-piles à combustible apparaissent particulièrement intéressantes.

5. APPLICATION DU PROCEDE ECAP AU MAGNESIUM

5. APPLICATION DU PROCEDE ECAP AU MAGNESIUM 101
5.1. Introduction 103
5.2. Protocole opératoire 104
5.2.1. Présentation 104
5.2.2. Etalonnage en température du dispositif ECAP 104
5.3. Extrusion du magnésium via ECAP 106
5.3.1. Premières extrusions via ECAP 106
5.3.2. Destruction du premier dispositif 107
5.3.3. Elaboration d'une nouvelle tête ECAP 107
5.3.4. Liste des échantillons extrudés via ECAP 109
5.4. Etude des matériaux ECAPés 111
5.4.1. Les paramètres déterminants 111
5.4.1.1. L'angle d'extrusion 111
5.4.1.2. La contre-pression 112
5.4.1.3. Le mode et le nombre de passages via ECAP 112
5.4.1.4. La température d'extrusion 113
5.4.1.5. La nature du matériau extrudé et le système hcp 116
5.4.2. Détermination de la taille des cristallites après ECAP 121
5.4.3. Analyse de texture des matériaux ECAPés 124
5.4.3.1. Corrections de défocalisation 125
5.4.3.2. Figures de pôles de l'alliage AZ31 126
5.4.4. Evolution de la force d'extrusion ECAP 130
5.4.4.1. Le logiciel « tECAP » 130
5.4.4.2. Reproductibilité du procédé ECAP 131
5.4.4.3. Allure à température ambiante 131
5.4.4.4. Allure en fonction du nombre d'extrusion par ECAP 132
5.4.4.5. Allure en fonction du matériau extrudé 133
5.4.5. Analyses DSC des matériaux extrudés via ECAP 135
5.5. Activation des matériaux extrudés par ECAP 137
5.6. Conclusion 138

5.1. Introduction

La technique d'extrusion ECAP (Equal Channel Angular Pressing) est une technique récente et très intéressante pour améliorer les propriétés mécaniques de nombreux alliages et notamment pour l'affinement de la taille de grains en vue de propriétés mécaniques supérieures, et ici afin d'améliorer les cinétiques de sorption de l'hydrogène.

Lors de l'extrusion via ECAP, un barreau est pressé grâce à un piston à l'intérieur d'un dispositif appelé également « tête ECAP » possédant deux canaux de section carrée identique et présentant un angle ajustable de 90° à 135° typiquement. Le matériau extrudé sort ensuite du dispositif avec des dimensions quasi-inchangées, permettant ainsi de réaliser des passages successifs à travers la tête ECAP et l'obtention de contraintes extrêmement importantes dans le matériau. Des systèmes de déformations différents peuvent être mis en jeu par le simple fait d'effectuer une rotation de l'échantillon par rapport à la direction d'extrusion entre chaque passage dans le dispositif, selon quatre principales routes, notées A, B_A, B_C et C, et décrites au Chapitre 2.

Cette technique permet l'élaboration de matériaux massifs absents de toute porosité, présentant des tailles de grains ultrafines en grande quantité, avec une concentration plus faible en impuretés et pour un coût de mise en forme inférieur par rapport au broyage mécanique (énergie, temps, « manpower »). En considérant que cette technique d'extrusion nécessite une puissance moindre en comparaison du broyage mécanique de haute énergie (HEBM pour « High-Energy Ball Milling ») employé généralement, ECAP apparaît comme un procédé plus intéressant à terme pour des applications industrielles.

5.2. Protocole opératoire

5.2.1. Présentation

Les barreaux destinés à être extrudé sont obtenus à partir de la découpe par électroérosion de matériaux massifs se présentant sous la forme de barres ou de blocs de métal. Leur section a pour dimension 12 mm x 12,5 mm et leur longueur est de 50 à 60 mm. Ces dimensions sont déterminées d'une part par la section du canal d'entrée de la matrice ECAP, et d'autre part par la course entre l'entrée du canal et le piston de la presse.

Avant extrusion, les barreaux sont lubrifiés, tout comme le canal du dispositif ECAP entre chaque extrusion, grâce à une laque conductrice contenant des particules de graphite colloïdal Blindotub, distribué par la société KF. Cette application permet de prévenir l'apparition d'importants frottements sur les parois du canal qui endommageraient sévèrement le système, et d'éviter que le matériau ne subisse de contraintes dues à un écrouissage plutôt qu'à l'extrusion véritable, même si ces déformations éventuelles seraient négligeables par rapport à celles produites par le procédé d'extrusion.

5.2.2. Etalonnage en température du dispositif ECAP

Afin de travailler de manière rigoureuse, il a fallu avant tout déterminer si la température du régulateur correspondait bien à la véritable température présente au sein de la matrice. Pour cela, un thermocouple a été placé à l'intérieur d'un barreau préalablement percé puis introduit dans le canal d'entrée de la tête ECAP. En enregistrant la température réelle à l'équilibre en fonction de la température demandée, un étalonnage de la tête ECAP a alors pu être déterminé et le graphique correspondant tracé (Figure 5.1).

On observe alors que la température réelle du dispositif (et donc de l'échantillon engagé dans le canal d'entrée) varie de façon linéaire en fonction de la température du régulateur.

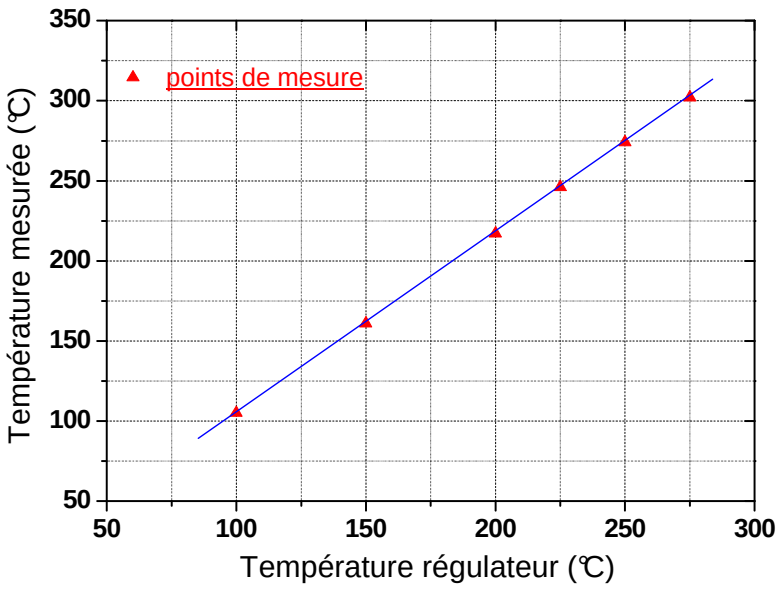


Figure 5.1 : Graphique d'étalonnage en température du dispositif ECAP

5.3. Extrusion du magnésium via ECAP

5.3.1. Premières extrusions via ECAP

Les premiers essais d'extrusion par le procédé ECAP ont été effectués à température ambiante, avec un angle d'extrusion de 105°, sur des barreaux de magnésium pur et d'alliage AZ31 (3 % m. Al et 1 % m. Zn). A cette température, les déformations produites dans le matériau sont très importantes et l'alliage se désintègre en grande partie, comme observé sur les photographies suivantes (Figure 5.2).

L'effet important d'une contre-pression est d'ores et déjà observable en comparant les photographies (a) et (b) d'échantillons de même nature extrudés dans les mêmes conditions avec et sans barreau d'aluminium faisant office de contre-pression à la sortie du canal du dispositif ECAP. L'échantillon extrudé avec une contre-pression reste en effet sous l'apparence d'un barreau monobloc, l'échantillon sans contre-pression étant lui totalement désintégré. La nature même du matériau utilisé apparait également importante comme le montre la photographie (c) d'un barreau de magnésium pur, avec un barreau extrudé à température ambiante présentant une allure bien différente. Enfin, un paramètre déterminant dans le procédé est la température comme observé sur la photographie (d), avec des barreaux de forme quasi-inchangée après 5 passes à une température supérieure à 200 °C, permettant des passages successifs à travers la tête ECAP.

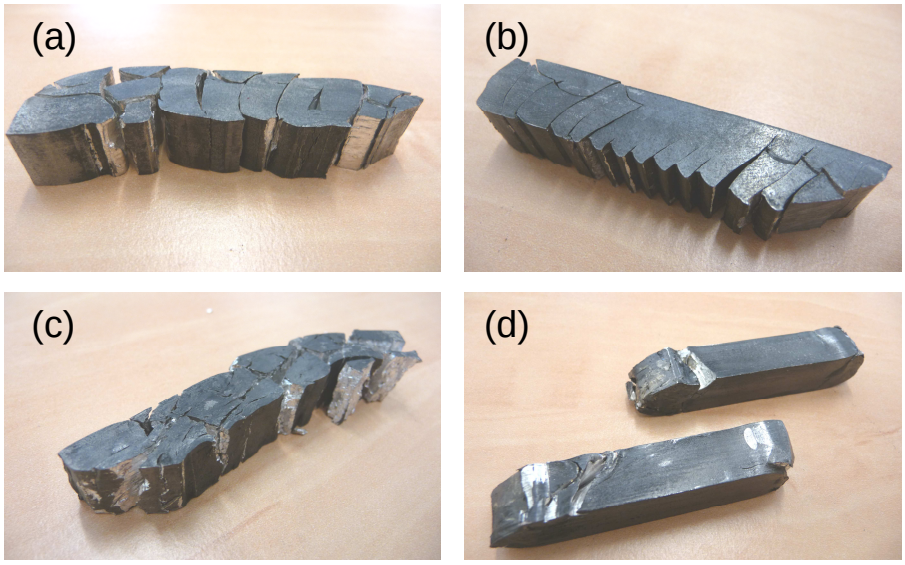


Figure 5.2 : Photographies d'échantillons extrudés par ECAP avec un angle Φ = 105 ° de magnésium: (a) AZ31 pour 1 passe à T_{amb} avec canal de sortie vide, (b) AZ31 pour 1 passe à T_{amb} avec un barreau d'aluminium dans le canal de sortie faisant contre-pression, (c) magnésium pur pour 1 passe à T_{amb}, (d) AZ31 pour 5 passes selon les routes B_A et B_C à T > 200 °C

5.3.2. Destruction du premier dispositif

Après seulement quelques essais, un éclat provenant de la face avant de la tête ECAP est apparu mais sans que cela ne semble provoquer de gêne pour les extrusions suivantes. Mais après plusieurs extrusions supplémentaires, une grosse partie de l'arrière du système se fend littéralement et se casse. Le dispositif est alors entièrement démonté en forçant sur les pièces et en n'ayant pas d'autre choix que de casser d'autres éléments le composant, les cartouches chauffantes et goujons intérieurs ayant vrillés de façon très intense (Figure 5.3).

Figure 5.3 : Photographies de la destruction du premier dispositif ECAP – face avant (à gauche) et face arrière (à droite)

5.3.3. Elaboration d'une nouvelle tête ECAP

Suite à la destruction du premier dispositif, une nouvelle tête a donc été élaborée, en prenant soin d'y apporter des améliorations et modifications importantes.

Le boulonnage de l'ancienne tête n'était apparemment pas assez important pour pallier de manière efficace aux efforts radiaux énormes qui entrent en jeu lors des extrusions. Des boulons et des goujons de plus grande taille ont donc été intégrés au nouvel appareillage.

Les casses produites (éclat sur le devant lors des tous premiers passages, à froid, et gros éclat à l'arrière du système) semblent être principalement dues au déplacement des pièces angulaires autour des goupilles, et au fait que ces pièces, en tournant, viennent forcer sur les parois avant et arrière du dispositif. Un remplissage du décrochement à l'arrière et un rajout de matière sur le devant de la nouvelle tête ont alors été réalisés.

Des pièces d'usure en acier dur (également appelées pièces d'appui) de 5 mm d'épaisseur ont été mises en œuvre et positionnées de part et d'autre des pièces angulaires afin de protéger la nouvelle matrice des importants frottements présents. En cas d'usure, il suffira donc de ne changer que ces deux plaques.

Des rayons sont également usinés sur les deux pièces principales de la matrice et des chanfreins sont réalisés au niveau des pièces d'usure pour dégager les rayons et ainsi répartir les efforts exercés sur la matrice.

L'acier utilisé pour l'élaboration a aussi été remplacé par de l'acier *819B (EN : 36NiCrMo16)*, moins dur et donc moins cassant que celui pris pour le premier système. Celui-ci a subit un revenu à 200 °C afin d'obtenir les caractéristiques maximales de l'acier. Les pièces angulaires et d'usure sont réalisées dans le même acier dur que la première version du dispositif, à savoir le *Vanadis 10 (EN : X290VCrMo10.8)*.

Un soin a aussi été apporté aux perçages des emplacements des boulons et des éléments chauffants pour pallier à d'éventuels grippements.

Un couple de serrage de 65 $dN.m^{-1}$ est utilisé pour tous les boulons, et ce lors de chaque remontage de l'ensemble.

Il est également à noter qu'à la suite d'une ouverture de contrôle de l'appareillage, la casse de certains boulons de la nouvelle tête ECAP II s'est produite suite au serrage de ces derniers. Cette casse a été violente et aurait pu être dangereuse. Fort heureusement, celle-ci s'est déroulée le soir alors que personne n'était dans la salle où la tête était entreposée avant d'être replacée sur la presse. Néanmoins, le système ECAP en fonctionnement est inséré dans une enceinte de confinement afin de limiter ce genre de risques en cours d'opération.

De nouveaux boulons ont alors été conçus, en *Orvar 2 Microdized (EN : X40CrMoV5.1)*, un acier pour le travail à chaud allié au chrome-molybdène-vanadium de très haute résistance et ténacité à hautes températures et insensible à tout changement brusque de température. Cet acier est donc beaucoup plus adapté aux successions de montées et descentes en température au sein de la tête ECAP. Les filetages des boulons ont également été revus, les amorces de rupture naissant toujours à leur niveau et entraînant une fragilité des assemblages boulonnés.

A ce jour, et après de nombreuses extrusions, aucune nouvelle casse ou problème n'est à déplorer au niveau de la tête ECAP II. Des contrôles par ouvertures et nettoyages de l'appareillage sont effectués régulièrement.

5.3.4. Liste des échantillons extrudés via ECAP

Les matériaux utilisés pour les extrusions par le procédé ECAP étaient des barreaux de magnésium AZ31 (3 % m. Al et 1 % m. Zn), des barreaux de ZK60 (6 % m. Zn et 0,5 % m. Zr), ainsi que des barreaux appelés « Mg pur » fournis par la société McPHy Energy [MCP] située à la Motte Fanjas (Drôme) élaborés en Chine par le procédé Pigeon.

Les principaux échantillons étudiés durant ce travail sont référencés dans le tableau suivant (Tableau 5.1).

	Matériau	Nombre de passes et températures	Route
1ers tests ECAP I	Mg AZ31	1 @ T_{amb}	-
	Mg	1 @ T_{amb}	-
	Mg AZ31	1 @ T = 200 °C	-
	Mg AZ31	5 @ T = 200 °C	B_A
	Mg AZ31	5 @ T = 200 °C	B_C
1ers tests ECAP II	Mg AZ31	9 @ T = 275 °C	A
	Mg AZ31	9 @ T = 275 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg AZ31	9 @ T = 275 °C	B_C
	Mg AZ31	9 @ T = 275 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg AZ31	2 @ T_{amb}	B_C
	Mg AZ31	2 @ T = 150 °C	B_C
	Mg AZ31	2 @ T = 200 °C	B_C
	Mg AZ31	2 @ T = 250 °C	B_C
	Mg AZ31	2 @ T = 300 °C	B_C
ECH. QUEBEC	Mg AZ31	3 @ T = 275 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg AZ31	3 @ T = 275 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg AZ31	3 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg AZ31	8 @ T = 275 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg AZ31	8 @ T = 275 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg AZ31	6 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	A
LOT T = 225 °C	Mg AZ31	4 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg AZ31	4 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg ZK60	4 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg ZK60	4 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg pur	4 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg pur	4 @ T = 225 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
LOT T = 175 °C	Mg AZ31	3 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg AZ31	3 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg ZK60	4 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg ZK60	4 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	B_C
	Mg pur	4 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	A
	Mg pur	4 @ T = 175 °C + 1 @ T_{amb}	B_C

Tableau 5.1 : Liste des échantillons extrudés par la méthode ECAP

5.4. Etude des matériaux ECAPés

5.4.1. Les paramètres déterminants

Le procédé d'extrusion ECAP permet un affinement important et uniforme de la taille de grains pour une large gamme de matériaux. Cependant, les caractéristiques des microstructures obtenues après ECAP dépendent de nombreuses variables telles que la valeur totale de la contrainte imposée durant le procédé - et donc du nombre de passages à travers le dispositif -, la route employée (A, B_A, B_C et C) et la nature du matériau. Tous ces paramètres inter-réagissent de différentes manières, si bien que lorsqu'ils sont combinés aux facteurs expérimentaux tels que les angles Φ et Ψ des canaux de la tête ECAP, la vitesse et la température d'extrusion, ainsi que la présence ou non d'une contre-pression, une importante multiplicité de permutations est envisageable et rend difficile la détermination des conditions optimales pour parvenir à la meilleure microstructure avec une taille de grains nanométrique. Néanmoins, quelques tendances existent et fournissent des indications précises sur la meilleure procédure à appliquer afin d'obtenir d'excellentes microstructures après ECAP [VAL 06].

Cette partie du chapitre tente de fournir des réponses quant à savoir comment jouent chacun de ces paramètres sur des matériaux à base de magnésium extrudés.

5.4.1.1. L'angle d'extrusion

L'angle Φ utilisé entre les deux canaux du dispositif pour l'ensemble des extrusions réalisées durant cette partie du travail est de 105°.

En effet, bien que la plupart des études faites dans la littérature soient effectuées avec un angle d'extrusion Φ de 90° et un arc de courbure Ψ de 0°, l'utilisation d'une telle configuration soulève deux problèmes importants. Tout d'abord, il est nécessaire d'avoir recours à des forces de pression plus importantes pour faire passer le matériau à travers le dispositif ECAP et des casses pourraient survenir au niveau de la tête ou du piston. Deuxièmement, pour le barreau extrudé dans une telle configuration, et surtout dans le cas de matériaux peu ductiles, il pourrait devenir difficile de combler parfaitement le coin inférieur ou point d'intersection des deux canaux et donc d'obtenir une bonne homogénéité.

L'angle décrivant l'arc de courbure Ψ présente, dans notre étude et pour tous les angles que peut prendre Φ par le changement des pièces centrales de l'appareillage, une section incurvée au niveau du point de contact inférieur entre les deux canaux. Dans le cas où Ψ est nul, les problèmes d'homogénéité décrits plus haut sont envisageables, et le passage du matériau n'est pas facilité et les risques d'endommager l'appareillage sont là aussi augmentés de façon significative.

L'emploi d'un angle d'extrusion supérieur à 90° (typiquement 120°) en augmentant le nombre de passes permet de parvenir aux mêmes contraintes totales que subit au final le matériau si il avait été extrudé à Φ = 90° avec un moins grand nombre de passes, comme démontré par Nakashima *et al.* [NAK 98] avec de l'aluminium. Cependant, il est important de noter que la formation d'une structure de grains ultrafine est obtenue non pas par une grande contrainte cumulée dans l'échantillon via de nombreuses contraintes plus faibles imposées de nombreuses fois, mais en développant une série de contraintes de forte intensité un nombre plus faible de fois. Le fait de travailler ici avec un angle d'extrusion supérieur à 90° limite il est vrai les phénomènes attendus et les performances espérées, mais conserver une valeur de 105° constitue un excellent compromis et une meilleure solution que celle adoptée pour de nombreux travaux actuels avec l'étude du procédé ECAP à un angle de 120° entre les deux canaux. La destruction de notre première tête ECAP après des extrusions réalisées à 105°, même si elle n'était alors pas optimisée à l'époque, nous a permit de tirer certains enseignements et décidé à travailler avec précautions et de se limiter à un angle d'extrusion de 105°.

5.4.1.2. La contre-pression

D'après la Figure 5.2, la présence ou non d'une contre-pression à la sortie du canal du dispositif ECAP joue un rôle important. Lorsqu'une contre-pression est appliquée durant le procédé d'extrusion, l'échantillon se bombe, induisant alors de plus grandes forces sur les parois du canal et produisant ainsi des frictions plus importantes. Cela a pour conséquence le développement d'une zone « morte » du métal, exempte de toute contrainte, et qui n'est pas observée sans contre-pression, comme il a été montré lors de l'extrusion de barreaux d'aluminium de type AA6061 [HAS 08].

L'emploi d'une contre-pression est surtout nécessaire dans le cas de matériaux présentant une très faible ductilité, ces derniers matériaux se désagrégeant rapidement durant le procédé pour de faibles températures d'extrusion.

Lors des extrusions effectuées tout au long de ce travail, il a été choisit de toujours insérer un premier barreau de « magnésium » non étudié par la suite, permettant d'exercer une faible contre-pression sur le barreau à extruder venant après lui. Le premier barreau sert aussi d'extracteur en fin de traitement pour expulser le ou les barreaux à analyser.

5.4.1.3. Le mode et le nombre de passages via ECAP

Il apparait clairement que lors des extrusions via les routes A et B_C, les allures des barreaux à leur sortie sont très diverses (Figure 5.4). La route B_C est nettement moins énergique que la route A.

On observe pour l'ensemble des matériaux extrudés par ECAP via la route A (Figure 5.4 (a)), l'apparition de feuillets facilement discernables après quelques passages successifs, synonymes de destruction du barreau. Pour l'ensemble des échantillons passés via la route B_C, des effets d'écrouissage sur les surfaces sont observés (Figure 5.4 (b)) mais aucune modification irréversible importante du point de vue macroscopique, permettant ainsi un plus grand nombre de passes à travers le dispositif.

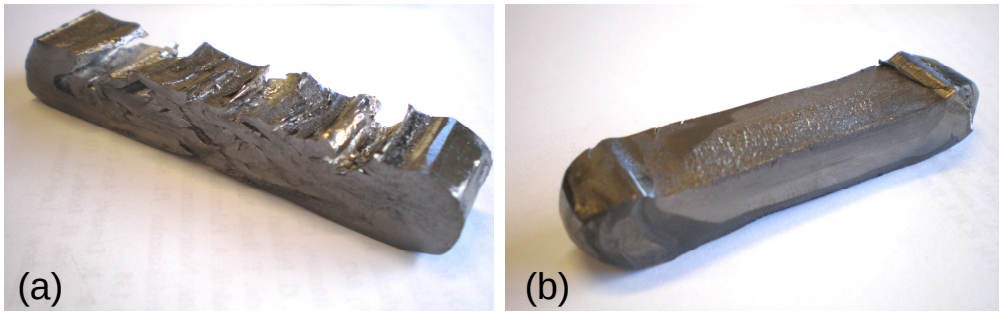


Figure 5.4 : Photographies d'échantillons de magnésium AZ31 extrudés par ECAP 9 fois avec un angle Φ = 105 °: (a) route A à T = 275 °C, (b) route B_C à T = 275 °C

5.4.1.4. La température d'extrusion

La température d'extrusion lors du procédé ECAP est un paramètre extrêmement important mais qui peut être facilement contrôlé. En effectuant des extrusions à température ambiante, le matériau subit d'importantes contraintes et déformations et à tendance à se désintégrer (Figure 5.2). Il apparaît alors nécessaire de travailler à température plus élevée lors des extrusions, afin d'éviter l'apparition rapide de fractures au sein du matériau comme observé par Kang *et al.* [KAN 08], ce qui empêche des passages successifs à travers le dispositif. Mais il faut cependant également prendre en compte la température de cristallisation du matériau ; car si la température d'extrusion est trop importante et supérieure à la température de recristallisation, tout ou partie des effets liés aux déformations subies par le matériau seront alors annulés par le phénomène de recristallisation.

Les premières expériences ont été effectuées à une température de 275 °C, en rapport avec les récents travaux de Skripnyuk *et al.*[SKR 04, SKR 07] sur le procédé et son application au magnésium pour le stockage de l'hydrogène. A cette température, le nombre de passages successifs à travers le dispositif était augmenté, et d'importantes déformations étaient attendues.

Mais la tendance à former des grains de taille plus importante à haute température et à obtenir de grandes fractions de joints de grains fortement désorientés à basse température a motivée nos recherches à réduire la température appliquée lors des extrusions par ECAP. Ainsi, tout au long de

cette étude, diverses méthodes de mesure ont été employées afin de trouver une température « optimale » pour procéder aux extrusions.

Une série d'analyses a notamment été réalisée sur des barreaux de magnésium AZ31, extrudés par ECAP lors d'un travail en étroite collaboration avec Daniel R. Leiva [LEI 09] de l'Université de San Carlos (SP,Brésil). Ces échantillons ont été extrudés un même nombre de fois via la route B_C mais à différentes températures. Les paramètres mécaniques extrinsèques obtenus par mesures de dureté Vickers sont reportés sur la Figure 5.5 ci-dessous.

Les tracés de la déformation induite lors du procédé, de la densité de dislocations, de la micro-dureté et de la taille de grains des échantillons en fonction de la température d'extrusion montrent alors de façon très claire que la température optimale à appliquer durant le procédé ECAP est voisine de 200 °C. La même valeur de température a notamment pu être déterminée dans le travail de Kang *et al.* [KAN 08].

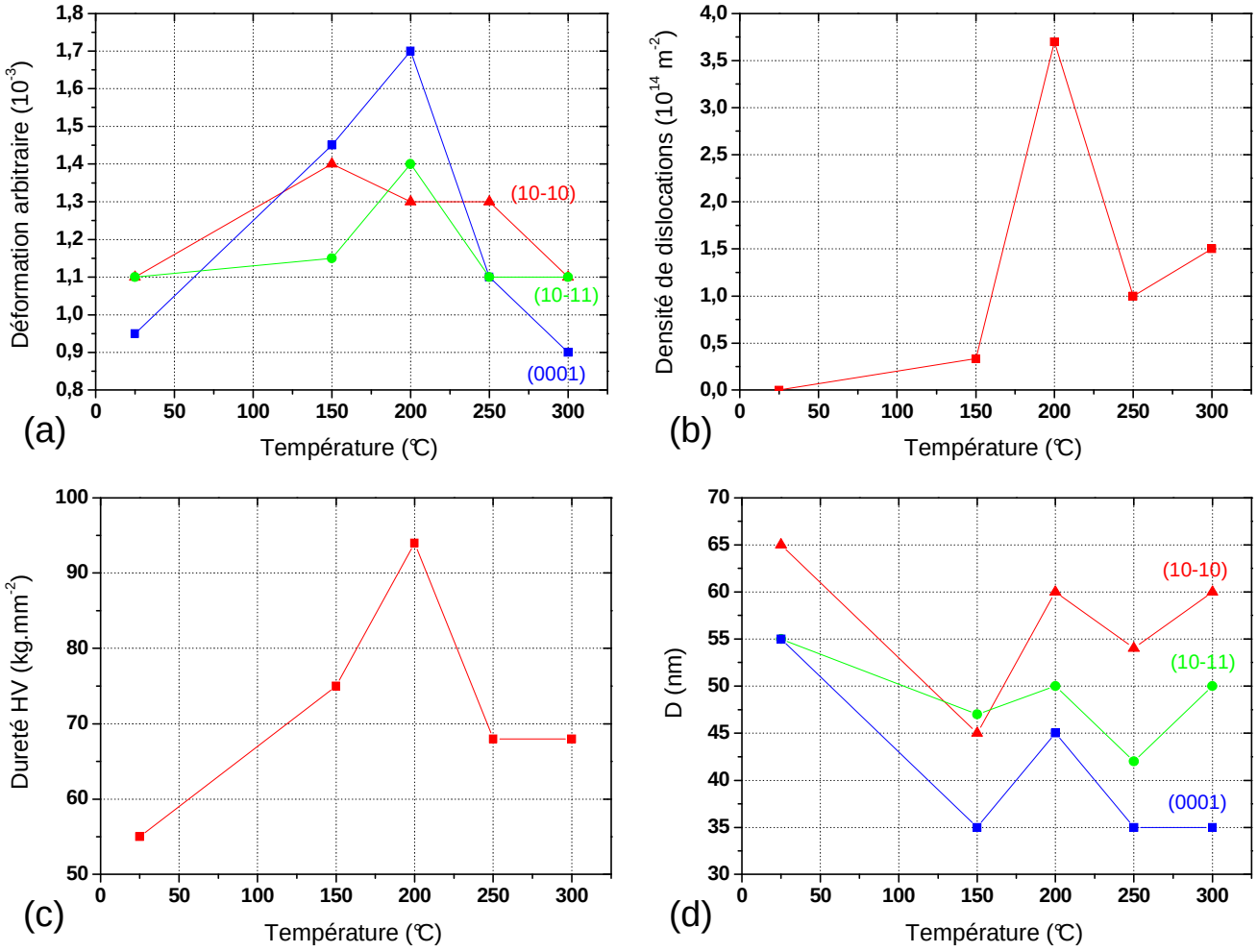


Figure 5.5 : Caractérisations mécaniques de l'alliage de magnésium AZ31 ECAPé 2 fois selon la route B_C (Φ = 105 °) à des températures comprises entre T_{amb} et T = 300 °C

Le Tableau 5.2 présente les données de dureté Vickers mesurées sur l'alliage AZ31 ECAPé permettant de comparer les effets d'ECAP selon le mode de passe A et B_c et pour des nombres de passe différents. On caractérise ainsi l'état de stress « macroscopique » du matériau soumis à déformation, c'est-à-dire l'état des contraintes entre grains. Cette donnée est essentielle pour analyser l'état de déformation subit par le matériau, mais elle est différente et complémentaire à ce qui peut être déterminé au niveau des cristallites, où les contraintes (et les tailles) sont mesurables notamment par diffraction X en utilisant une méthode d'analyse du profil des raies de diffraction, comme développé plus loin dans ce chapitre. Il faut donc distinguer l'état de contrainte imposé aux grains, ce qui permet de mettre en poudre plus facilement un matériau massif, de l'état de contrainte imposé aux cristallites, ce qui nous intéresse ici en terme de cinétique de réaction à l'hydrogène (défauts, dislocations, taille des cristallites)

Route	Nombre de passes	Dureté Vickers (HV, kg.mm^{-2})
B_C	9 @ T = 275 °C	68,6
B_C	9 @ T = 275 °C + 1 @ $_{Tamb}$	91,6
A	9 @ T = 275 °C	57,1
A	9 @ T = 275 °C + 1 @ $_{Tamb}$	73,2
A	3 @ T = 175 °C + 1 @ $_{Tamb}$	70,2

Tableau 5.2 : Mesures de dureté Vickers d'échantillons de magnésium AZ31 extrudés via ECAP

On remarque immédiatement que la passe finale à l'ambiante renforce notablement la dureté suite à une bien plus large accumulation de contraintes, ce qui est logique avec la forte tendance à l'écrouissage et la dislocation plus facile du matériau. Le mode B_c est un mode plus contraignant que le mode A contrairement à ce qui est remarqué de visu sur des barreaux de type AZ31 et comme expliqué au début du paragraphe 5.4.1.3. Enfin, le mode A pratiqué à 175 °C pour 3 passes et avec 1 passe finale à l'ambiante montre un niveau de stress tout à fait équivalent à celui obtenu avec 9 passes à 275 °C + 1 à l'ambiante avec la même route A, en accord avec les résultats exposés à la figure 5.5.

On retiendra alors qu'il vaut mieux rechercher la température de transition fragile-ductile pour mettre en œuvre la technique ECAP dans les meilleures conditions de déformation, plutôt qu'appliquer de nombreuses passes à haute température (régime plastique), mais avec à la clé une forte tendance à la recristallisation rapide en gros cristallites dès que l'hydruration (exothermique) est appliquée.

5.4.1.5. La nature du matériau extrudé et le système hcp

La nature du matériau extrudé est un paramètre déterminant dans l'étude du procédé d'extrusion par ECAP. La majorité des travaux rapportés actuellement traite de matériaux à base d'aluminium, de cuivre ou de nickel de structure fcc, mais plus rarement d'alliages à base de magnésium de structure hcp. Le manque de connaissance concernant l'extrusion du magnésium est la conséquence directe de la faible possibilité de travailler les alliages de magnésium, due à leur structure de type hexagonale et la conséquente limitation du nombre de systèmes de déformations disponibles [LIN 05], les glissements ayant lieu seulement sur les plans de type basal ou prismatiques le long de la direction *a* [SHI 03]. Selon le rapport *c/a* de la maille du métal, le plan de glissement peut être les plans de type basal (pour Be et Zn) ou de type prismatique $\{10\bar{1}0\}$ (Zr, Ti), la direction de glissement principale étant $<11\bar{2}0>$ [ZHU 00].

Le nombre de plans de glissement étant faible dans le cas des métaux de structure hcp, le maclage joue aussi un rôle important dans la déformation plastique de ces derniers L'absence de glissement pouvant induire des contraintes plastiques le long de l'axe *c* du cristal, une déformation de macle ou un glissement *c* + *a* des plans pyramidaux a notamment pu être observé pour accommoder la contrainte plastique imposée. La possible activation du glissement *c* + *a* parait intervenir quelle que soit la position des plans basaux par rapport au plan d'extrusion après un grand niveau de contraintes [KAI 99].

La ductilité d'un matériau est déterminée par le nombre de systèmes de dislocations possibles et applicables au matériau. Le magnésium, de structure hexagonale, présente à température ambiante des plans de dislocations selon ses plans basaux $(0001)<11\bar{2}0>$ et en second lieu ses plans de surface verticaux $(10\bar{1}0)$ dans la direction $<11\bar{2}0>$, ces dislocations limitant la ductilité à faibles températures. Pour des températures plus élevées, des dislocations apparaissent dans la direction $<11\bar{2}0>$ sur les plans pyramidaux $(11\bar{1}0)$, ce comportement étant fortement influencé par l'alliage du magnésium et reste limité tant que la structure hexagonale est conservée [MOR 01].

Les plans de type basal ont tendance à s'aligner suivant la direction d'extrusion lors d'un procédé d'extrusion classique, la majorité des plans $\{10\bar{1}0\}$ se plaçant perpendiculairement à l'axe d'extrusion et les plans (0002) tendant alors à se positionner parallèlement à cet axe. Au contraire, lors de l'extrusion par ECAP, les plans basaux (0002) s'orientent à environ 40°-50° par rapport à l'axe d'extrusion [LIN 05, MUK 01], comme décrit par la figure suivante (Figure 5.6).

Tous ces phénomènes (glissements, modes de déformation, maclage) ont notamment été référencés dans les travaux de Yoo *et al.* [YOO 02, YOO 81] portant sur les métaux de structure hcp.

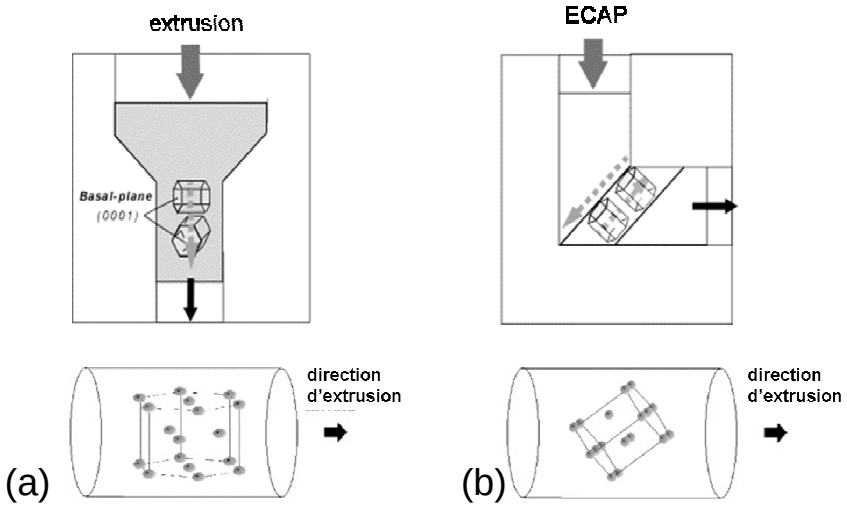


Figure 5.6 : Schémas des orientations des plans de type basal dans le magnésium (a) pour une extrusion directe et (b) pour une extrusion via ECAP [MUK 01] et [LIN 05]

Shin *et al.* [SHI 03] ont rapporté dans leurs études que lors de la première passe, la contrainte imposée s'accommodait préférentiellement par des déformations de macles selon $\{10\bar{1}0\}$. Lors du second passage du barreau, le mécanisme de déformation se change en modification des plans de dislocation sur un système qui dépend de la route utilisée : des plans de dislocations selon ces plans prismatiques *a* pour la route B (B_A ou B_C en seconde passe), des plans de dislocations selon ces plans basaux et des micros maclages pour la route A. La Figure 5.7 ci-dessous est tirée de ce travail.

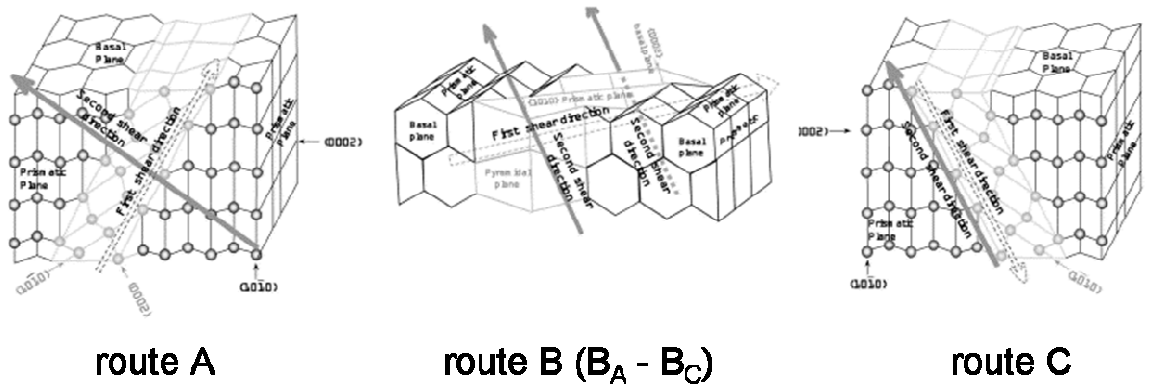


Figure 5.7 : Schémas des relations entre l'orientation du cristal et les directions macroscopiques de cisaillement lors de la seconde passe par ECAP pour les routes A, B (soit B_A ou B_C) et C, les lignes noires correspondent à la région étudiée, les lignes en gris aux zones modifiées par la première passe [SHI 03]

Il a de plus été démontré que la structure cristallographique affecte de manière importante la recristallisation dynamique dans les alliages à base de magnésium [KAI 99]. Lorsque les plans de type

basal sont positionnés parallèlement ou perpendiculairement à l'axe d'extrusion, une recristallisation augmentée est observée, alors que si ces plans sont situés à 45° de l'axe d'extrusion, la recristallisation dynamique se produit lentement et la taille des grains formés est inférieure comparée aux deux autres cas cités ci-dessus.

Les images représentées ci-après sont obtenues à l'aide d'un MEB à canon à effet de champ (« SEM-FEG ») Hitachi S-3400N couplé à un analyseur Bruker à l'Université de Perm en Russie et permettant, à l'aide du programme Oxford INCA Crystal - Mapping [INCA], de cartographier les éléments présents dans les échantillons scannés.

Dans le cas d'un échantillon de l'alliage AZ31, on observe deux zones distinctes, illustrées sur la Figure 5.8. D'après l'analyse de ces deux zones, les compositions pour la phase claire et la seconde plus foncée semblent identiques (compositions moyennes sur une zone). Le magnésium AZ31 apparait donc particulièrement homogène.

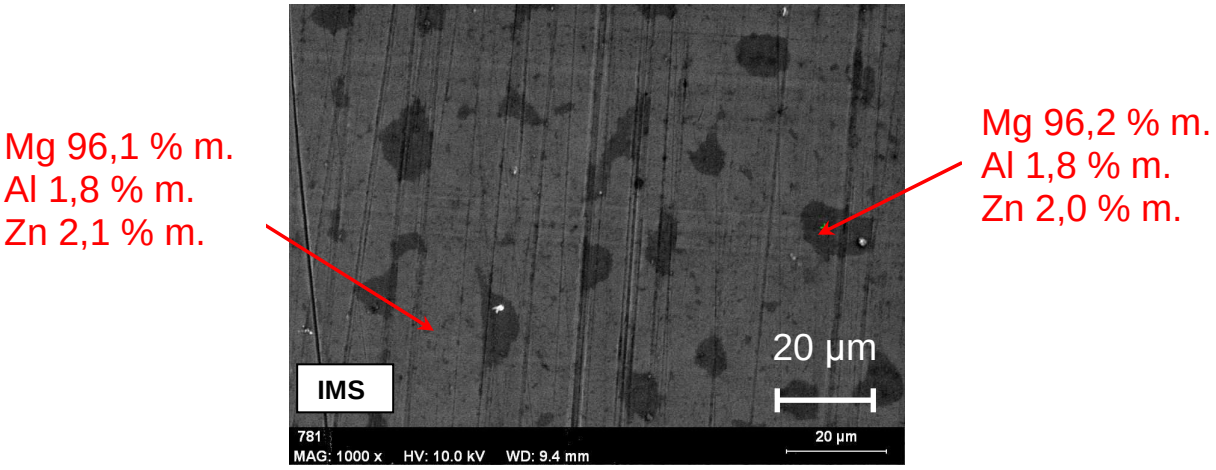


Figure 5.8 : Image MEB et cartographie d'un échantillon de magnésium AZ31 découpé dans un barreau non extrudé

Les images représentées sur la Figure 5.9 permettent de cartographier les éléments présents dans un échantillon de magnésium ZK60 scanné, obtenu par coupe transversale d'un barreau non extrudé puis poli. La composition de l'alliage est rappelée ici : 6 % m. Zn et 0,5 % m. Zr.

On peut remarquer sur les images correspondant à la zone (a) à gauche de la figure que des précipités de Zn sont disposés de manière tout a fait particulière à l'intérieur de la matrice de Mg, s'alignant alors selon des bandes. Les traits verticaux observés sont associés au polissage de la surface de l'échantillon. En effectuant une analyse plus fine d'un des précipités de Zn (zone (b)), on peut apercevoir deux phases qui s'interpénètrent, ce qui est caractéristique d'une composition située à un eutectique. Le zirconium Zr semble être présent de manière parfaitement homogène au sein du matériau, et des traces d'oxygène (faibles) peuvent être vues.

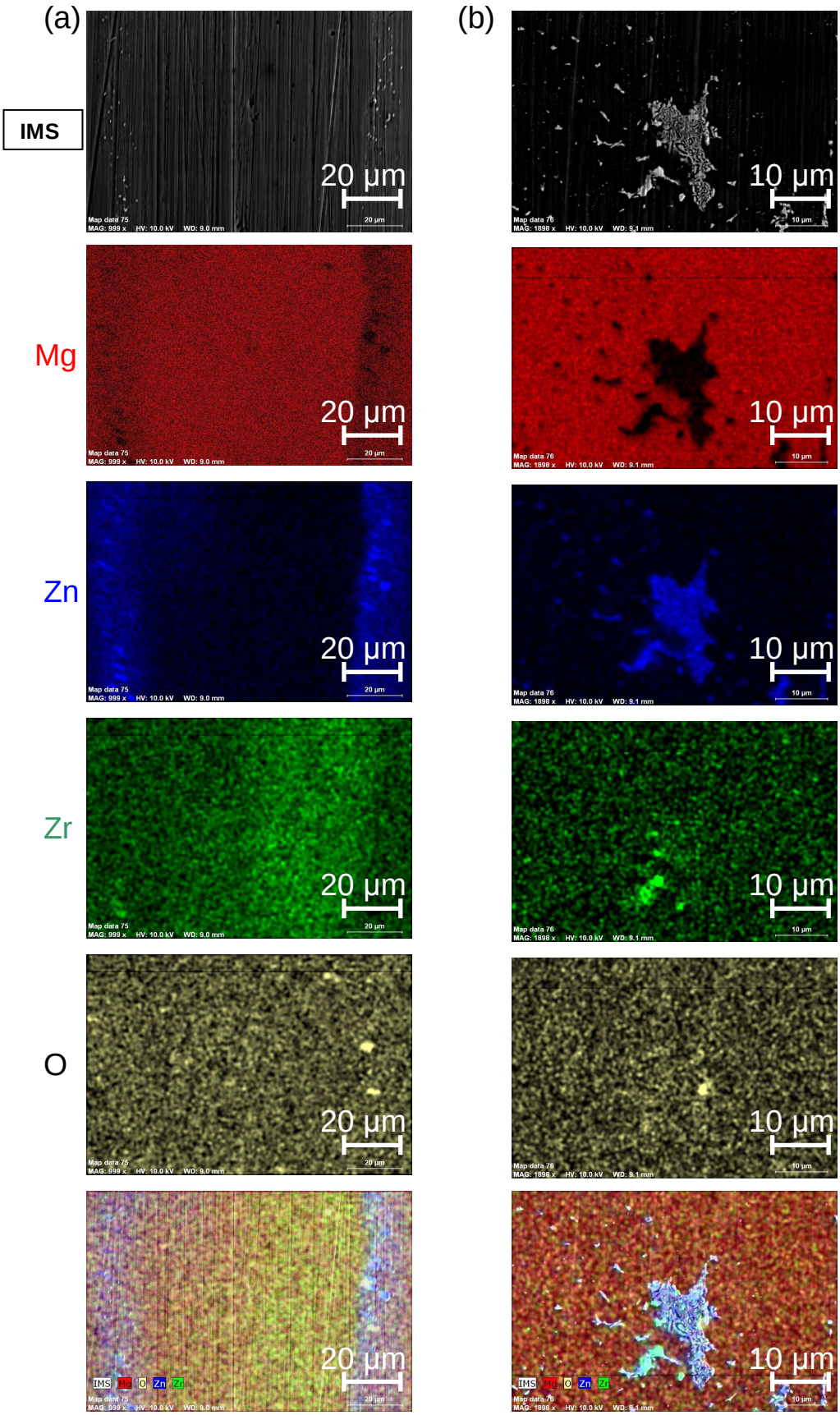


Figure 5.9 : Images MEB et cartographie d'un échantillon de magnésium ZK60 découpé dans un barreau non extrudé

Une nouvelle analyse a ensuite été effectuée sur un échantillon de ZK60 obtenu après extrusion par ECAP (4 passes à 175 °C et 1 passe à T_{amb} selon la route A), préalablement poli. Les mêmes précipités de Zn sont alors observés sur la Figure 5.10. Ceux-ci semblent toutefois s'orienter lors du procédé d'extrusion selon les plans de déformation associé à la technique, visibles par l'apparition de larges bandes grises, discernables par rapport aux rayures dues au polissage qui sont fines et dans la direction horizontale sur la figure).

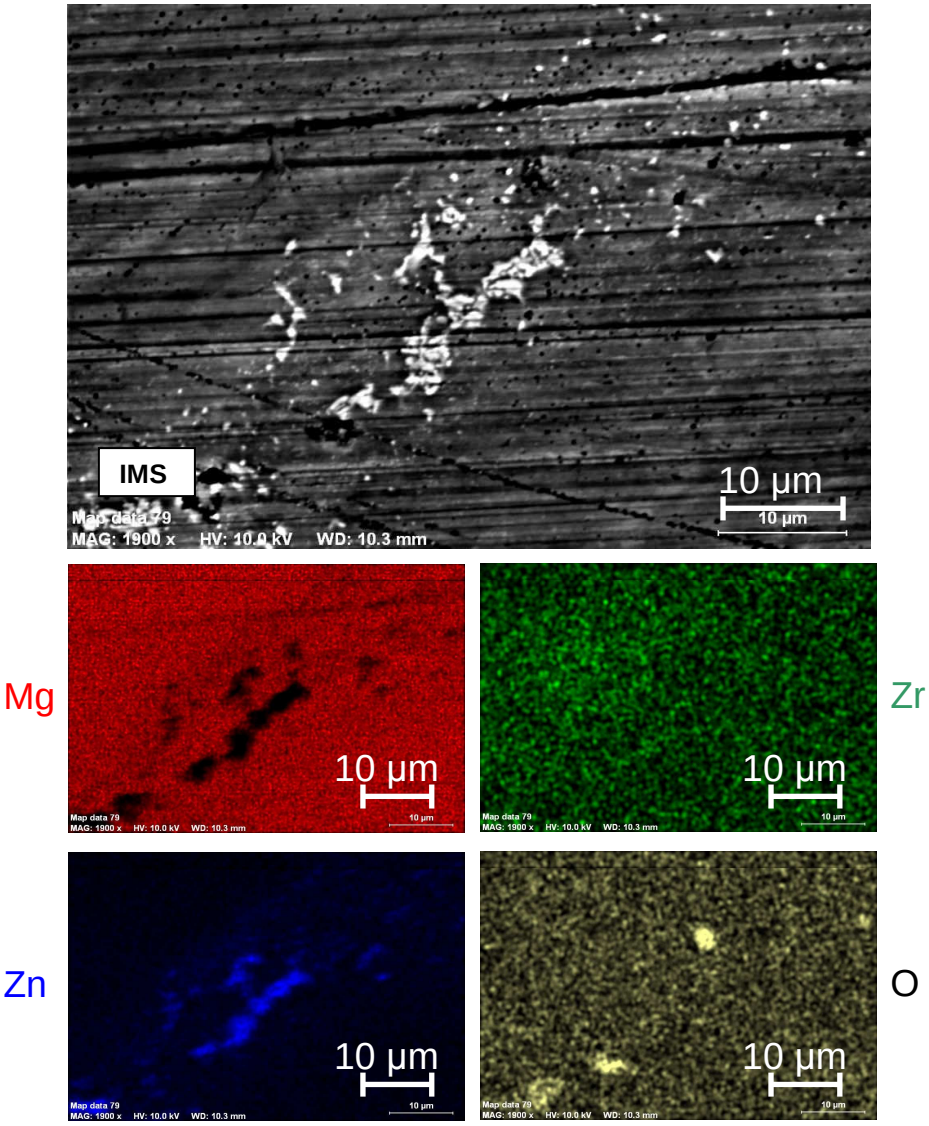


Figure 5.10 : Images MEB et cartographie d'un échantillon de magnésium ZK60 découpé dans un barreau extrudé 4 fois à T = 175 °C + 1 fois à T_{amb} via la route A par ECAP

Une dernière analyse, réalisée sur un échantillon de Mg (dit « pur ») obtenu par coupe transversale d'un barreau non extrudé et non poli, est illustrée par la Figure 5.11 ci-dessous. L'échantillon, bien que non poli, révèle de nombreuses impuretés (Al, Cu, Cl, Si) non attendues, ainsi

que la présence importante de carbone non cartographié. Ce magnésium, fourni par la société McPHy Energy [MCP] et élaboré en Chine par le procédé Pigeon, ne nous semble pas suffisamment propre pour être étudié par la suite pour des applications de stockage de l'hydrogène.

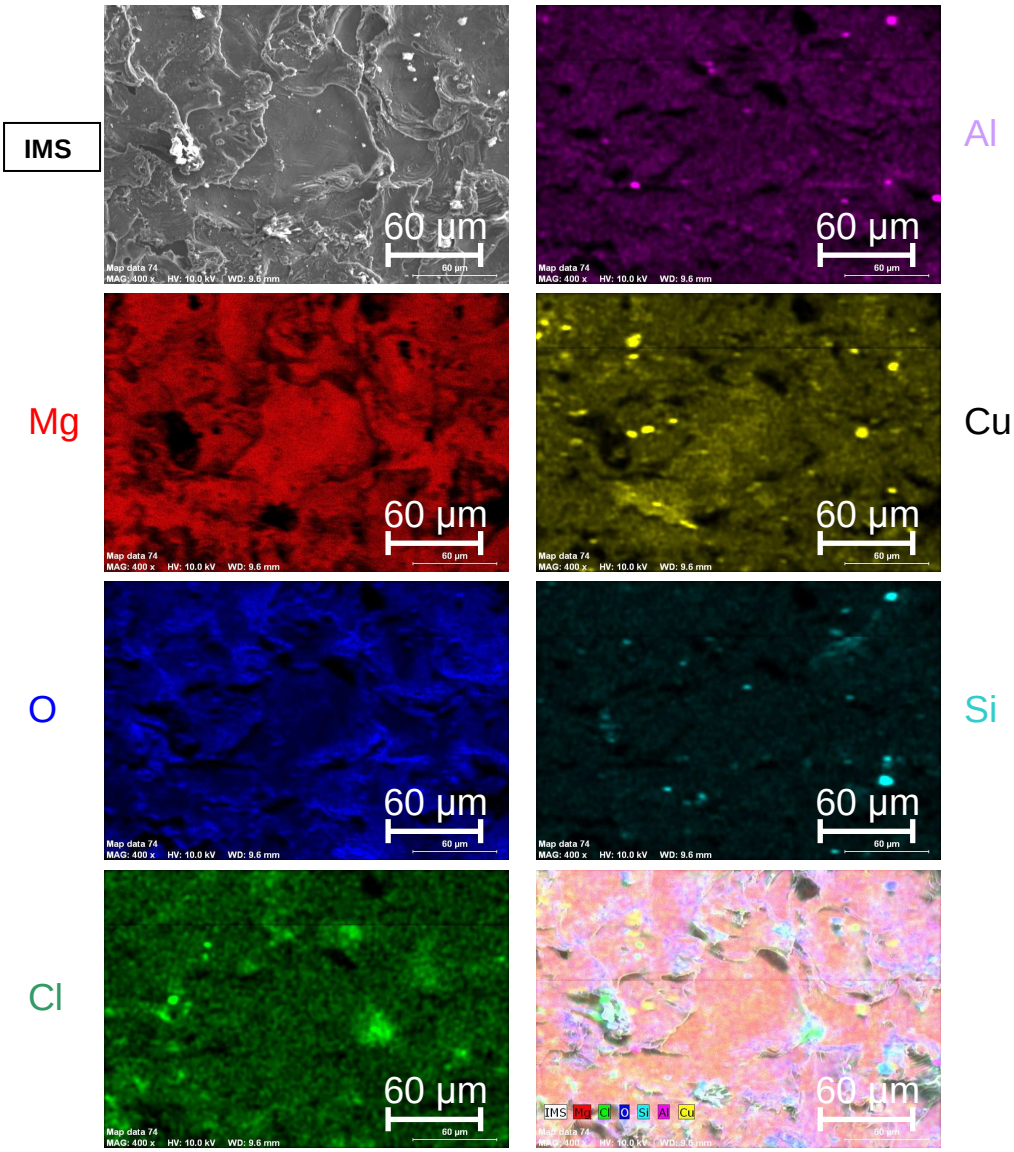


Figure 5.11 : Images MEB et cartographie d'un échantillon de magnésium « pur » découpé dans un barreau non extrudé

5.4.2. Détermination de la taille des cristallites après ECAP

Par analyse fine des profils de raies de diffraction obtenues sur des diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder à des renseignements sur la

microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes. On peut donc déterminer ces deux informations par simple étude de la largeur des pics obtenus en diffraction X en fonction de l'angle 2θ.

L'étude de l'affinement de la taille des cristallites est réalisée ici par une analyse de type Williamson-Hall (1953), permettant de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes. La détermination de ces deux données nécessite la déconvolution du profil expérimental. Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume à une différence des largeurs intégrales expérimentales et instrumentales (la résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement). Dans le cas d'un profil de raie lorentzien, on a :

$$\{\beta_{\exp} - \beta_{\text{inst}}\} = \frac{\lambda}{\{D_v \cos\theta\}} + 4\,\varepsilon_{\text{str}}\{\tan\theta\} \tag{5.1}$$

$$\{\beta_{\exp} - \beta_{\text{inst}}\}.\cos\theta = \{\frac{\lambda}{D_v}\} + 4\,\varepsilon_{\text{str}}\{\sin\theta\} \tag{5.2}$$

Soit :

$$\beta^* = \beta_{ECH} \cdot \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D_v} + 4\,\varepsilon_{\text{str}} \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda} \tag{5.3}$$

Avec :

$$\{\beta_{\exp} - \beta_{\text{inst}}\} = \beta_{size} + \beta_{str} = \beta_{ECH} \tag{5.4}$$

En traçant ensuite un graphique de type Williamson-Hall en représentant $\{\beta_{exp} - \beta_{inst}\}\cos\theta$ en fonction de $4\sin\theta/\lambda$, on détermine alors, par régression linéaire, la taille apparente D_V des cristallites à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine par extrapolation de la droite et le taux de contraintes, ou déformation du réseau cristallin, à partir de la pente de la droite obtenue.

Cette méthode suppose que les deux effets de taille et de microdéformations conduisent à un profil purement lorentzien (distribution d'intensité correspondant à des fonctions de Lorentz). Cette hypothèse n'est généralement pas vérifiée. Toutefois, elle permet de détecter si les effets d'élargissement ont pour origine la taille et/ou les distorsions, de façon simple. En effet, le produit de convolution de deux fonctions lorentziennes est une fonction lorentzienne et la largeur résiduelle est la somme des largeurs élémentaires induites par chacun des effets.

La Figure 5.12 indique de façon claire que pour la route A, les microcontraintes sont de nature anisotrope (deux droites en bleu pour le même échantillon correspondant à deux familles de réflexions (*hkl*)), alors que ces microcontraintes sont parfaitement isotropes lors de l'extrusion par ECAP via la route B_C (une droite bien définie obtenue pour chaque échantillon). On remarque également que la dernière passe effectuée à température ambiante permet une diminution effective de la taille des

cristallites, le taux de contraintes augmentant alors de deux ordres de grandeur entre une passe réalisée à 275 °C et une autre à T_{amb}.

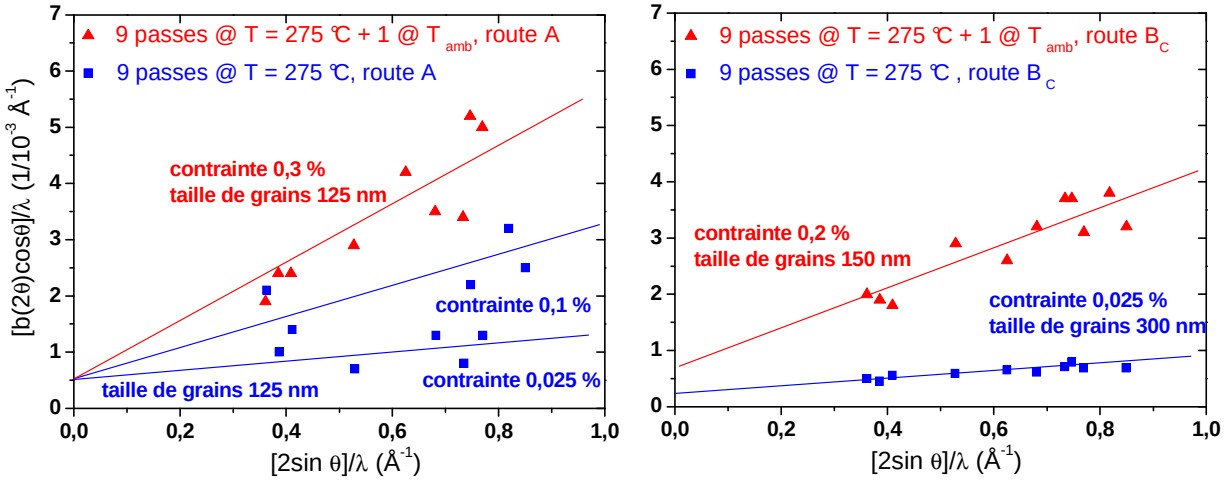


Figure 5.12 : Détermination de la taille apparente des cristallites et du taux de contraintes pour deux alliages AZ31 extrudés par ECAP via les routes A et B_C (graphiques de type Williamson-Hall)

D'autres tracés de type Williamson-Hall ont alors été mis en œuvre pour divers matériaux et le graphique ci-dessous (Figure 5.13) illustre parfaitement les observations trouvées dans la littérature. La formation d'une structure de cristallites ultrafine est obtenue non pas par une grande contrainte cumulée dans l'échantillon via de nombreuses contraintes plus faibles, mais en imposant une série de contraintes de forte intensité un nombre plus faible de fois. Ainsi, en appliquant moins d'extrusions mais à une température inférieure à celle étudiée au-dessus, des tailles de cristallites équivalentes peuvent être obtenues, avec des taux de contraintes intéressants. Il peut également être noté qu'avec un moins grand nombre de passes, les contraintes induites lors d'extrusions par la route A gardent un caractère plutôt isotrope (alignement des points selon une unique droite pour chaque échantillon).

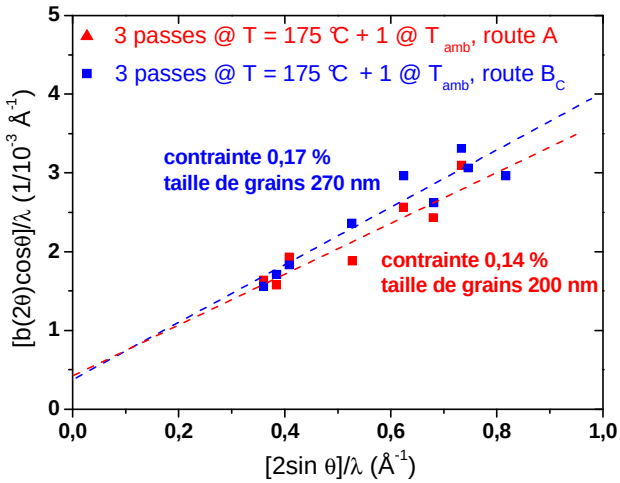


Figure 5.13 : Détermination de la taille apparente des cristallites et du taux de contraintes pour deux alliages AZ31 extrudés par ECAP via les routes A et B_C (graphique de type Williamson-Hall)

5.4.3. Analyse de texture des matériaux ECAPés

La texture est un des paramètres structural fondamental dans tous matériaux polycristallins, incluant les métaux, les céramiques et les polymères. Les texturations proviennent et sont modifiées par divers processus à l'état solide, tels que la cristallisation, la recristallisation, les déformations plastiques, la croissance de grains ou les changements de phase [GOD 00]. L'analyse des effets produits lors des extrusions par ECAP parait alors essentielle et sera traitée dans la suite de cette partie.

La texture est bien sûr un paramètre important en termes de diffusion des atomes d'hydrogène dans le matériau. On sait que la migration des atomes d'hydrogène dans un matériau cristallin procède par sauts successifs de sites (tétraédriques pour le magnésium) en sites, l'énergie d'activation et la fréquence de saut dépendant évidemment de la température [SKO 78]. Dans un matériau polycristallin, une forte texture des cristallites est un facteur positif pour obtenir une meilleure diffusion intrinsèque des atomes d'hydrogène à l'absorption et à la désorption : les cinétiques de réaction peuvent s'en trouver améliorées. Pour le magnésium, ainsi que vérifié par Huot *et al* [LEO 01], la direction cristallographique [001] est favorable à une rapide migration de l'hydrogène. Il convient donc d'opérer la meilleure texturation possible, en tout cas d'étudier les effets d'ECAP sur un tel phénomène.

Les échantillons, une fois leur dernière passe ECAP effectuée, sont ensuite coupés selon le plan YZ de sortie, perpendiculairement à l'axe d'extrusion X. Les sections de 1 à 2 mm d'épaisseur ainsi obtenues sont enfin nettoyées 2 min dans une solution d'acide nitrique HNO_3 à 3-4 % dans de

l'éthanol. Les effets de texture ont alors été étudiés sur du magnésium « pur », sur l'alliage AZ31 et sur l'alliage ZK60.

5.4.3.1. Corrections de défocalisation

L'exploitation de la périphérie des figures de pôles est rendue difficile car les intensités diffractées dans cette région sont très atténuées. Le phénomène causant la perte progressive de l'intensité avec le basculement χ est lié à la défocalisation du faisceau à la surface de l'échantillon [CHA 94].

Le rapport de l'intensité mesurée *I(χ)* sur l'intensité diffractée totale *I(0)*, appelé également fonction de calibration *C(χ)*, est représenté sur la Figure 5.14 ci-dessous. Ainsi, pour des valeurs de χ inférieures à environ 50°, toute l'intensité est recueillie et *C(χ)* = 1. Puis, dès que la largeur totale dépasse la largeur de fente détectrice *L* (60°), l'intensité décroît. Et enfin, pour des valeurs de χ supérieures, la chute d'intensité obéit à une loi différente. Ces variations obéissent à des lois détaillées par Couterne *et al.* [COU 71].

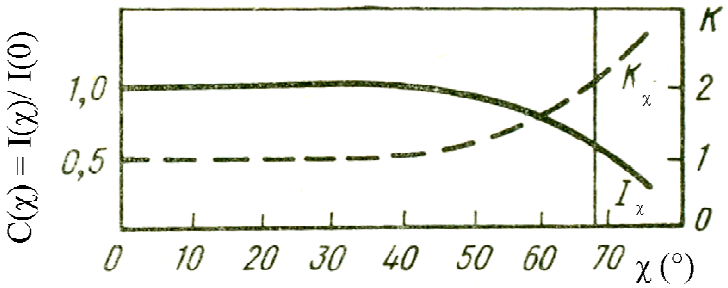


Figure 5.14 : Schéma d'une courbe de calibration obtenue à partir des équations dérivées par Couterne et Cizeron

Dans ce travail, on se limitera donc pour l'exploitation des figures de pôle à des valeurs de l'angle χ inférieures à 60°.

Pour les calculs des FDOC via LaboTex [LABO], la correction apportée est obtenue à partir de la formule de Schulz pour la technique de réflexion :

$$\frac{I_{\alpha=0}}{I_{\alpha}} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\theta.\sin(90-\alpha)}\right)} \tag{5.5}$$

Et les valeurs suivantes sont utilisées :

- μ = 49 cm^{-1} (coefficient d'absorption)
- t = 0,01 cm (profondeur de pénétration)
- c/a = 1,623 (rapport des paramètres de maille)

5.4.3.2. Figures de pôles de l'alliage AZ31

Pour la plupart des figures de pôles tracées, on observe que la limitation à une valeur χ de 60°, en accord avec le paragraphe précédent sur les corrections de défocalisation, induit une perte d'informations importante. Dans nos expériences, un faisceau quasi-parallèle et de petite taille a été utilisé, réduisant en partie l'effet de défocalisation. Dès lors, les figures tracées ici seront présentées en version obtenue expérimentalement couplées à celles obtenues après traitement pour $\chi \leq 60°$.

Ainsi, d'importants effets de texture causés par les conditions d'extrusion ont été rapportés durant ce travail, et sont illustrés sur les figures ci-dessous.

Dans le cas d'un barreau d'alliage AZ31 extrudé 9 fois à 275 °C selon la route A, une forte texture est observée selon la réflexion (002), à un angle proche de 40° par rapport à l'axe d'extrusion (Figure 5.15). Une extrusion supplémentaire à l'ambiante modifie cette texture, et des effets de texture apparaissent alors selon la réflexion (110), comme le montre la Figure 5.16.

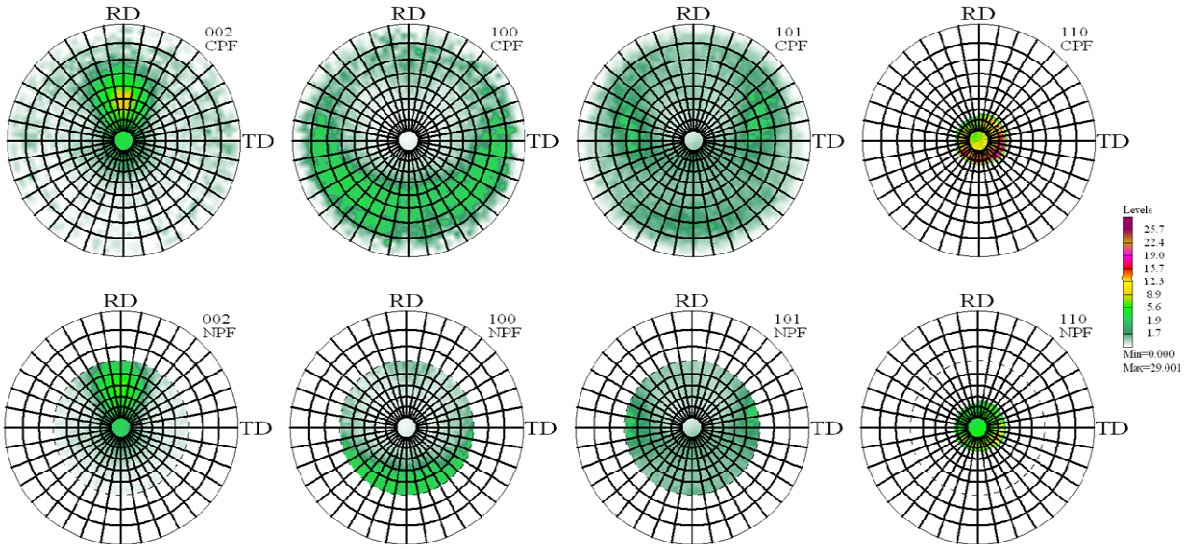


Figure 5.15 : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 9 fois à T = 275 °C suivant la route A, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

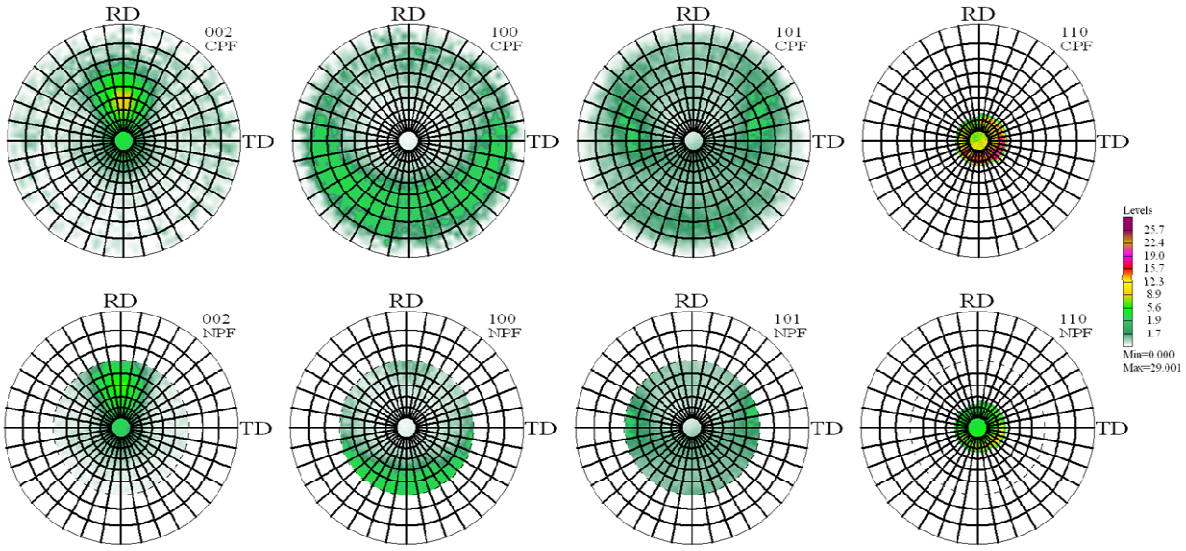


Figure 5.16 : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 9 fois à T = 275 °C et 1 fois à T_{amb} suivant la route A,, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

Dans le cas d'un barreau d'alliage AZ31 extrudé 9 fois à 275 °C selon la route B_C cette fois, une forte texture est observée selon la réflexion (002), à un angle proche de 40° par rapport à l'axe d'extrusion, mais sur une plus large gamme de valeurs d'angle φ comparé à l'échantillon précédent extrudé via la route A (Figure 5.17). Une extrusion supplémentaire à l'ambiante ne modifie pas cette texture comme le montre la Figure 5.18, contrairement à l'échantillon extrudé via la route A, et aucun effet de texture supplémentaire n'apparait selon les autres réflexions.

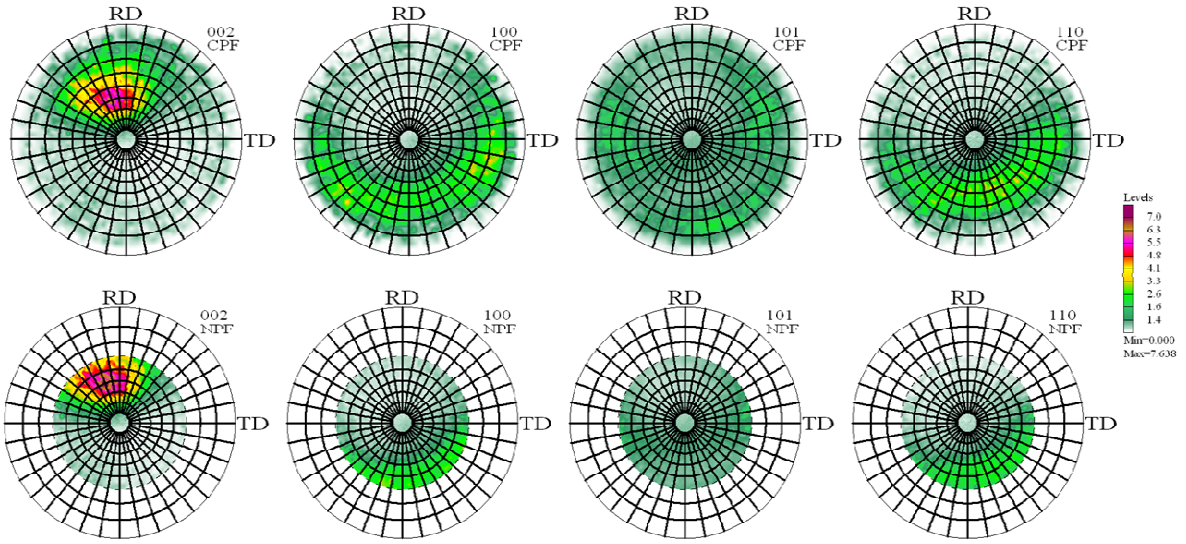


Figure 5.17 : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 9 fois à T = 275 °C suivant la route B_C, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

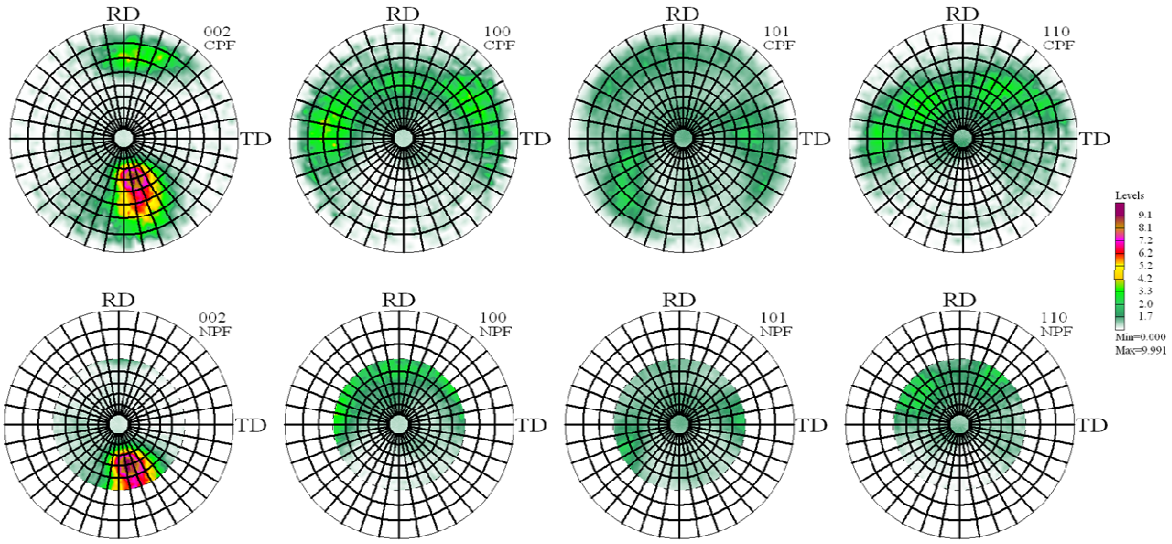


Figure 5.18 : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 9 fois à T = 275 °C et 1 fois à T_{amb} suivant la route B_C,, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

Ces remarques sont en accord avec les résultats de Lin *et al.* et Mukai *et al.* notamment [LIN 05, MUK 01] décrits plus haut (Figure 5.6 (b)) : les plans basaux (0002) s'orientant à environ 40°-50° par rapport à l'axe d'extrusion lors du procédé ECAP (pour un angle d'extrusion Φ = 90°). Ces plans sont les « porteurs » de la texture dans les composés de structure hexagonale.

Le calcul de l'angle entre l'axe d'extrusion (c'est-à-dire la normale par rapport à l'échantillon) et la normale aux plans de type basal donne une valeur identique, grâce à la formule cristallographique suivante :

$$\cos\hat{\varphi} = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1h_2 + k_1k_2) + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}(l_1l_2)}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_1^2}\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_2^2}} \tag{5.6}$$

Dans le cas de barreaux d'alliage AZ31 extrudés 3 fois à 275 °C selon les routes A et B_C, de fortes textures peuvent être observées selon la réflexion (002), mais avec des configurations différentes. Pour l'échantillon extrudé 3 fois à 275 °C selon la route A, les plans basaux sont positionnés perpendiculairement à l'axe d'extrusion (Figure 5.19). Pour l'échantillon extrudé 3 fois à 275 °C selon la route B_C, plusieurs modes de déformations semblent intervenir (Figure 5.20).

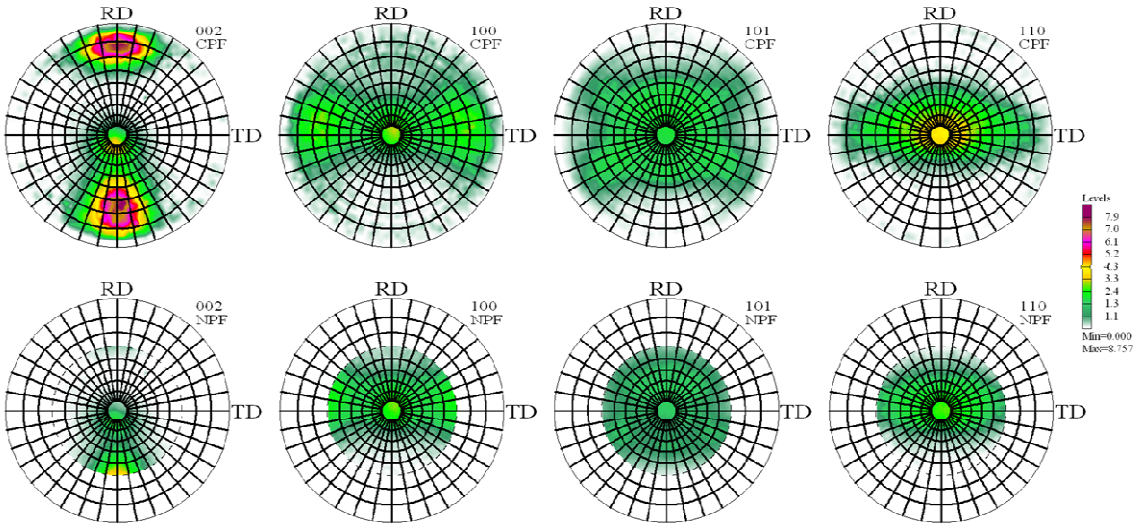


Figure 5.19 : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 3 fois à T = 275 °C et 1 fois à T_{amb} suivant la route A, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

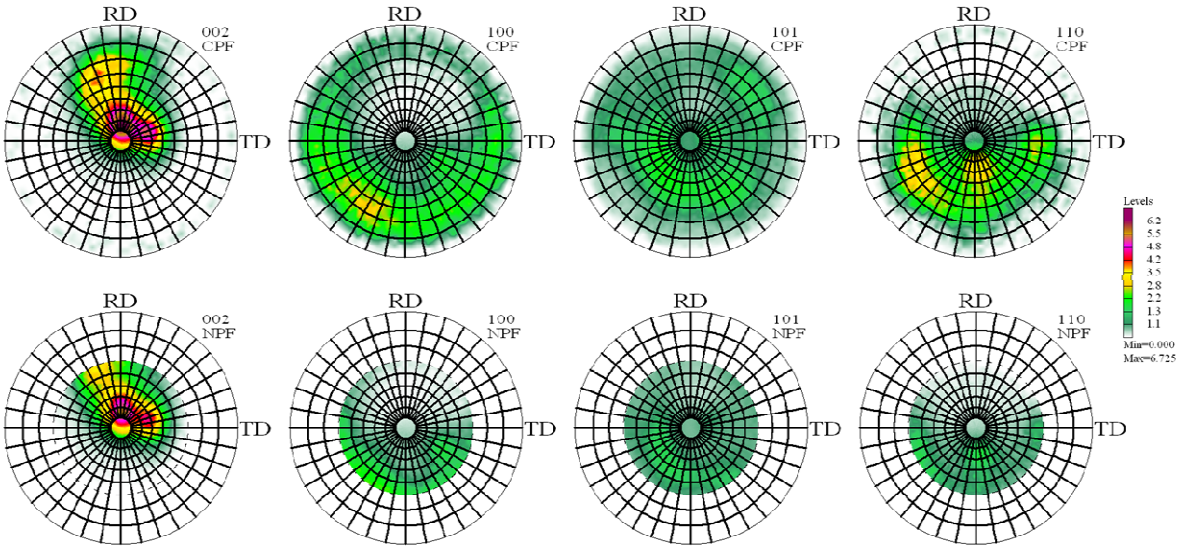


Figure 5.20 : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 3 fois à T = 275 °C et 1 fois à T_{amb} suivant la route B_C,, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

L'ensemble des figures de pôles obtenues expérimentalement pour les principaux alliages étudiés (Tableau 5.1) est rapporté en Annexe 1.

5.4.4. Evolution de la force d'extrusion ECAP

5.4.4.1. Le logiciel « tECAP »

Un programme a été développé au sein du département pour permettre l'enregistrement de la force exercée et de la vitesse d'extrusion lors du passage d'échantillons à travers le dispositif ECAP, à partir des données enregistrées par la règle placée sur la presse. La fenêtre de contrôle du logiciel est montrée ci-dessous sur la Figure 5.21.

L'allure générale de tous les enregistrements réalisés indique la succession de deux maxima. Le premier, plus étroit, correspond en fait à l'extraction du barreau précédent encore présent dans le canal, comme le montre la Figure 5.22. La longueur restante de ce barreau dans le canal d'entrée du dispositif est caractéristique et correspond au déplacement observé pour le premier maximum. Le minimum qui suit représente l'enchainement des deux barreaux, le second maximum bien plus large étant alors associé à l'extrusion du barreau dernièrement inséré.

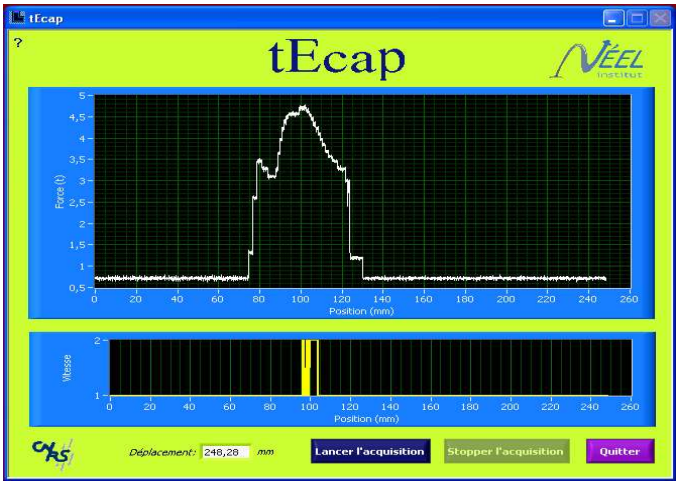


Figure 5.21 : Allure type d'un diagramme tracé avec le logiciel tECAP, donnant les valeurs de la force et de la vitesse utilisées lors de l'extrusion d'un barreau via ECAP

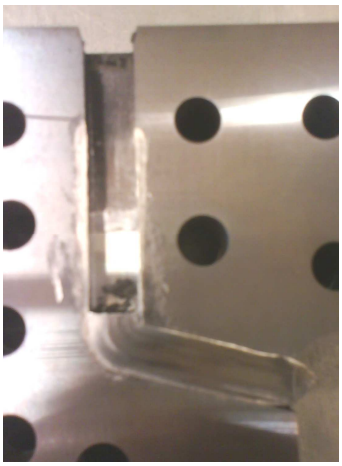


Figure 5.22 : Photographie de la tête ECAP (Φ = 105 °) lors d'une ouverture pour contrôle et nettoyage avec un barreau encore présent dans le canal de sortie

5.4.4.2. Reproductibilité du procédé ECAP

Afin de déterminer la reproductibilité du procédé ECAP, deux échantillons de même nature (Mg ZK60) ont été extrudés l'un à la suite de l'autre dans les mêmes conditions de température et de route et les enregistrements des forces exercées obtenus comparés (Annexe 2).

Il est alors démontré que quel que soit le nombre de passes (de 1 à 8 extrusions) et la température (175 °C et 200 °C), les deux graphiques représentant les deux barreaux sont quasiment identiques, prouvant que le procédé ECAP est reproductible dans cette étude.

Les différences qu'il est possible d'observer parfois peuvent être expliquées par deux phénomènes. Tout d'abord, un petit morceau de barreau peut se casser et se séparer de celui-ci, décalant alors les enregistrements (barreau de plus petite longueur), ou les modifiant de façon faible. Dans ces cas, il est à noter que les passages suivants indiquent une parfaite concordance. Deuxièmement, des effets de frottements sont à prendre en compte durant les extrusions malgré l'emploi d'un lubrifiant, ce qui peut induire des forces supplémentaires, ou au contraire, les diminuer lors de lubrifications plus efficaces. Les allures restent cependant très similaires.

5.4.4.3. Allure à température ambiante

L'allure de tous les enregistrements réalisés de la force exercée selon le déplacement du barreau à l'intérieur du canal du dispositif ECAP à température ambiante est très différente, comme le montre la Figure 5.23 ci-dessous. Une succession de créneaux peut être remarquée, correspondant au « hachage » du matériau et de sa désintégration en morceaux dans ces conditions de température. La

période géométrique de ces créneaux peut être directement mise en rapport avec les marches observées sur la Figure 5.2 (b) d'un barreau extrudé à température ambiante.

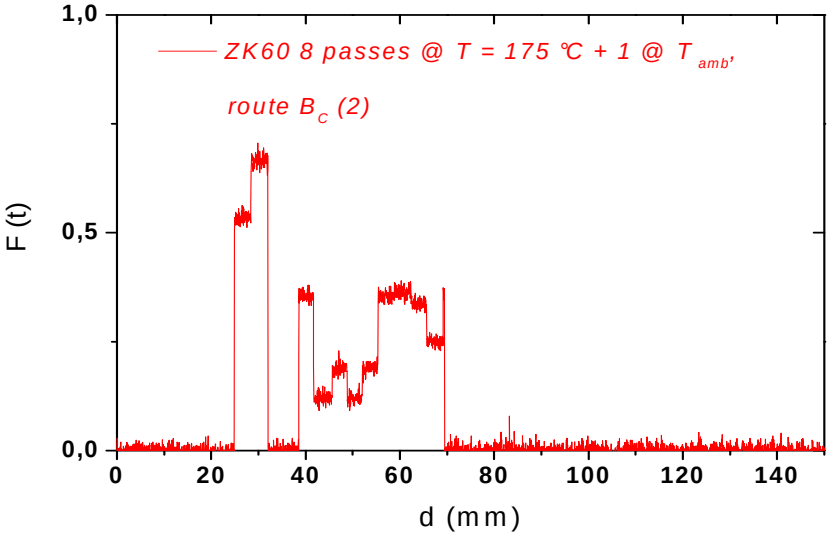


Figure 5.23 : Enregistrement de la force exercée en fonction du déplacement lors de l'extrusion d'un barreau de magnésium ZK 60 à température ambiante, après 8 passages à T = 175 °C

5.4.4.4. Allure en fonction du nombre d'extrusion par ECAP

En observant les courbes illustrées sur les figures de la Figure 5.24, représentant les forces en fonction du déplacement lors de l'extrusion de barreaux de l'alliage ZK60, diverses tendances peuvent être observées.

Tout d'abord, dans la grande majorité des cas, la force nécessaire à l'extrusion et appliquée au barreau semble diminuer en fonction du nombre de passes, que ce soit à une température de 175 °C ou 200 °C. De plus, la valeur de cette force à appliquer apparait moins élevée dans le cas d'extrusions réalisées à hautes températures : 6 t pour une extrusion à T = 175 °C (Figure 5.24 (a) et Figure 5.24 (b)) contre 4 t à une température de 200 °C (Figure 5.24 (c) et Figure 5.24 (d)).

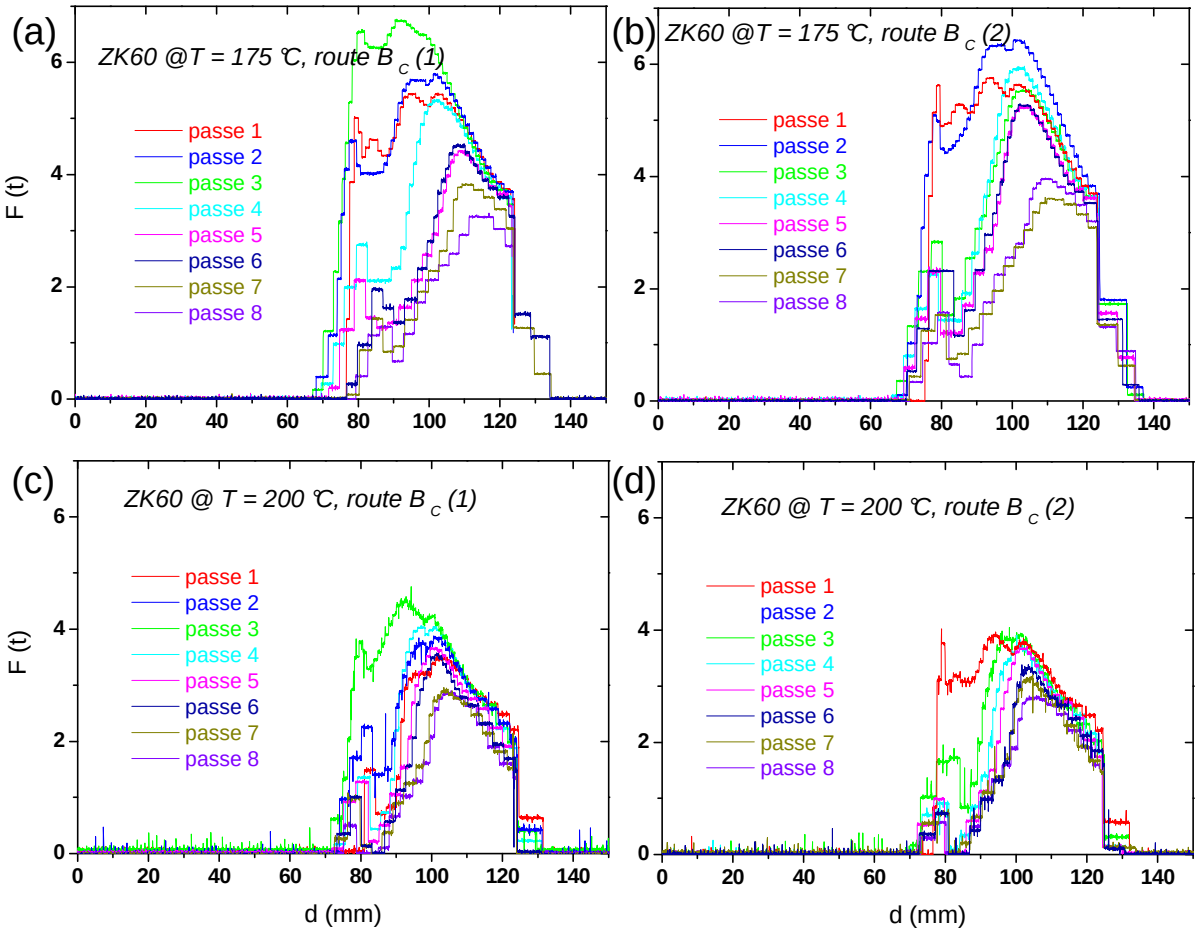


Figure 5.24 : Evolution de la force exercée en fonction du déplacement lors de l'extrusion de barreaux de magnésium ZK 60 (a) et (b) à T = 175 °C (en haut) et (c) et (d) à T = 200 °C (en bas) selon le nombre de passage effectué, avec la même route B_C utilisée

5.4.4.5. Allure en fonction du matériau extrudé

De nouveaux enregistrements des forces en fonction du déplacement lors de l'extrusion via les routes A et B_C de barreaux de magnésium « pur », de l'alliage AZ31 et de l'alliage ZK60 ont ensuite été réalisés afin de déterminer les différents effets des routes et de la nature du matériau sur les barreaux lors du procédé ECAP.

La Figure 5.25, pour des passes réalisées à T = 225 °C, ne semble pas indiquer de grande différence entre les divers matériaux utilisés et les deux routes étudiées. De plus, les forces appliquées sur tous les barreaux apparaissent relativement modérées (de 3 à 4 t). On peut alors en déduire qu'à cette température, tous ces matériaux sont en dessous de leur limite ductile-fragile et que leur extrusion à 225 °C reste très aisée.

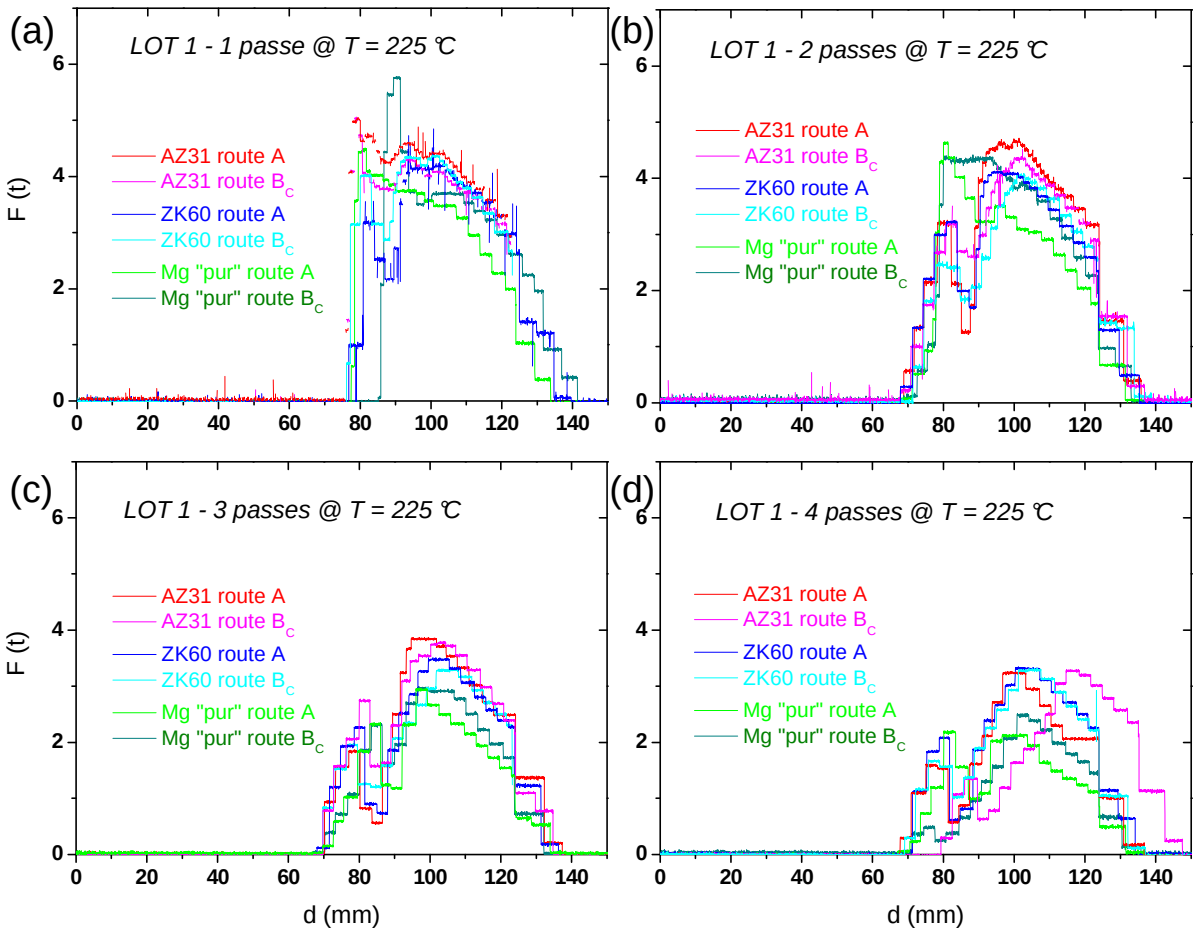


Figure 5.25 : Evolution de la force exercée en fonction du déplacement lors de l'extrusion de barreaux de magnésium AZ31, ZK 60 et Mg pur à T = 225 °C selon le nombre de passage et la route utilisés

Pour des barreaux d'alliages AZ31 et ZK60 et de magnésium « pur » extrudés à la température de 175 °C, la Figure 5.26 montre que la force à appliquer est plus importante dans le cas de l'alliage ZK60 pour les routes A et B_C. Evidemment, le magnésium dit « pur » apparaît le plus ductile à cette température, pour les deux modes de passage. Néanmoins, à cette température, les échantillons apparaissent beaucoup plus fragiles, les forces exercées étant bien plus élevées que pour les cas précédents réalisés à plus haute température (Figure 5.25). A 175 °C, les alliages étudiés montrent en quoi leur composition différente et originale influe directement sur leur comportement mécanique et selon le mode de passage durant le procédé ECAP.

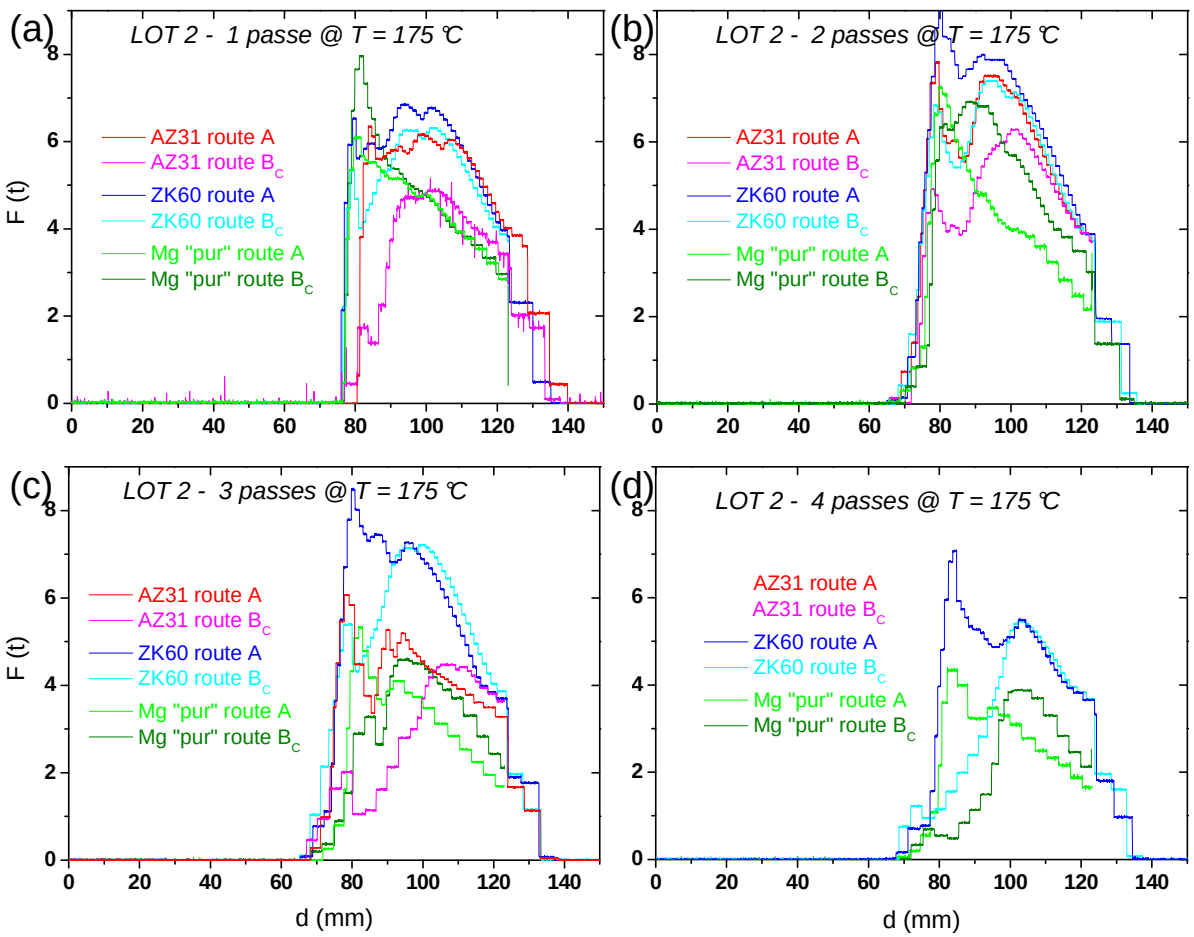


Figure 5.26 : Evolution de la force exercée en fonction du déplacement lors de l'extrusion de barreaux de magnésium AZ31, ZK 60 et Mg pur à T = 175 °C selon le nombre de passage et la route utilisés

5.4.5. Analyses DSC des matériaux extrudés via ECAP

Quelques mesures DSC ont également pu être réalisées durant ce travail. Cette technique permet de suivre et de déterminer la température et la chaleur produite lors d'une transformation dans un échantillon, c'est à dire les transitions thermiques au sein de celui-ci.

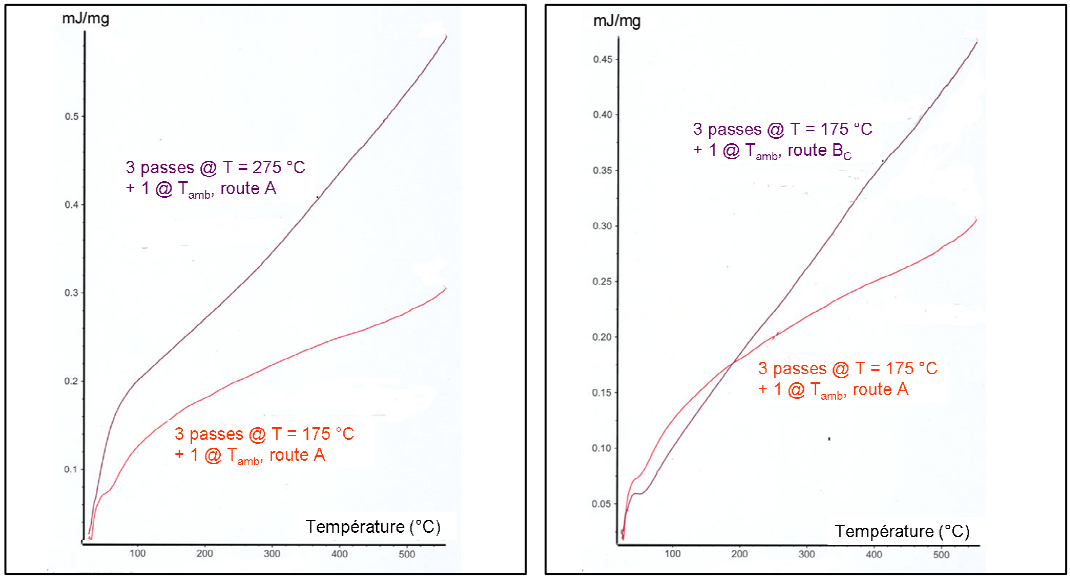


Figure 5.27 : Courbes de DSC obtenues pour les alliages AZ31 extrudés via ECAP 3 fois à des températures d'extrusion de 175 °C et 275 °C via les routes A et B_C

La Figure 5.27 permet de comparer le comportement d'un échantillon de AZ31 extrudé 3 fois en mode A (suivit d'une passe à l'ambiante)

- à 275°C où outre l'affinement des cristallites et des grains, on introduit les conditions d'une recristallisation rapide par activation thermique
- à 175°C où le phénomène précédent n'a pas été induit, c'est-à-dire qu'outre l'affinement plus sévère des grains et cristallites, le matériau a été essentiellement déformé.

L'activation thermique en DSC montre alors la contribution apportée par l'activation en recristallisation avec un signal thermique environ deux fois supérieur pour le premier exemple.

Une deuxième expérience reportée sur la Figure 5.27 à droite permet de comparer l'extrusion d'un barreau d'AZ31 selon les modes A et B_c respectivement, la température de traitement étant de 175°C dans les deux cas.

La microstructure obtenue avec le mode B_c est connue pour être plus fine et plus homogène [LEI 09, nos résultats]. Si l'on ne voit pas de phase initiale d'activation (sigmoïde) en mode B_c comme il apparaît en mode A, l'échantillon traité en mode B_c montre dans le profil DSC et aux plus hautes températures une activation thermique qui devient supérieure à celle de l'autre traitement. Une plus grande finesse de microstructure favorise plus vite la recristallisation lorsque l'échantillon est porté aux plus hautes températures (sous DSC).

5.5. Activation des matériaux extrudés par ECAP

PARTIE CONFIDENTIELLE

5.6. Conclusion

La température d'extrusion de l'échantillon, déterminante selon la transition fragile-ductile du matériau, ainsi que le nombre de passes, le type de passes ou routes (mode de rotation de l'échantillon entre les passes) employé, l'angle d'extrusion et la nature du matériau, sont autant de paramètres associés influençant de manière importante les propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux extrudés. Le développement de microstructures fines (de l'ordre de la centaine de nanomètres) dans l'alliage industriel de magnésium de type AZ31 a été démontré, avec la création de très grands taux de contraintes internes. Au final, des études thermodynamiques ont été réalisées sur cet alliage extrudé par ECAP et des cinétiques de sorption améliorées ont été mises en évidence (partie restée confidentielle). La température de contrainte a par ailleurs été trouvée comme étant optimale autour de 200-220 °C lors de l'extrusion de ces barreaux avec un angle Φ de 105° entre les deux canaux. Cette température permet en effet de se placer dans une configuration intéressante vis-à-vis de la transition fragile-ductile des matériaux tout d'abord, en réduisant le nombre de passes via ECAP, et pour obtenir des tailles de grains diminuées. La route appelée B_C consistant à effectuer une rotation de 90° toujours dans le même sens entre chaque passage a été remarquée comme la plus à même de fournir des déformations homogènes et de haute densité, des tailles de grains plus fines.

6. ACTIVATION EXTERNE

6. ACTIVATION EXTERNE 139

6.1. Introduction 141

6.1.1. Observation du phénomène catalytique 141

6.1.2. Fonctionnement d'une interface magnésium/niobium modèle 144

6.2. Elaboration d'une couche déposée par DLP sous UHV 146

6.2.1. Le phénomène et les relations d'épitaxie 146

6.2.1.1. Le concept d'épitaxie 146

6.2.1.2. Relations d'épitaxie 146

6.2.2. Suivi du dépôt et analyse *in-situ* 148

6.3. Caractérisations structurales et thermodynamiques de la couche 153

6.3.1. Analyse de texture de la couche après dépôt 153

6.3.2. Etude topographique de la couche après dépôt 155

6.3.2.1. Etude de la surface Pd/Mo/saphir 156

6.3.2.2. Etude de la surface Mo/Pd/Mo/saphir 156

6.3.2.3. Etude des surfaces Mo/Nb/Pd/Mo/saphir et Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir 157

6.3.3. Analyse structurale du dépôt par diffraction X 157

6.3.3.1. Analyse par diffraction en configuration θ-2θ 157

6.3.3.2. Analyse du dépôt par diffraction X en incidence rasante 158

6.3.3.3. Analyse par réflectivité des rayons X 159

6.3.4. Etude de la couche sous hydrogène 159

6.3.4.1. Analyse par diffraction X en configuration θ-2θ 160

6.3.4.2. Analyse du dépôt par diffraction X en incidence rasante après hydrogénation ... 161

6.3.4.3. Analyse par réflectivité des rayons X 162

6.3.4.4. Analyse de texture de la couche après hydrogénation 163

6.3.4.5. Etude de la déshydrogénation de la couche en diffraction X 164

6.3.4.6. Analyse de texture après déshydrogénation de la couche 168

6.4. Conclusion 170

6.1. Introduction

Un des inconvénients principal de l'emploi de magnésium pour le stockage de l'hydrogène réside dans le fait que les cinétiques de sorption sont trop lentes. Ceci est notamment dû à la création d'une couche d'hydrure de magnésium à la surface des grains de Mg passivant l'hydruration. Le magnésium est de plus facilement oxydable, et des impuretés présentes à sa surface peuvent également gêner les processus d'hydruration.

Pour pallier à ces problèmes, le broyage mécanique de MgH_2 (facilitant les cinétiques de sorption par la création de MgH_2 nanocristallin) avec l'ajout de petites quantités de métaux de transition (MT) a déjà été très largement étudié par de nombreux groupes. Les métaux de transition, tout comme leurs oxydes ou même fluorures, diminuent en effet la stabilité des hydrures à base de magnésium [CHA 04, LIA 00, LIA 99a, LIA 99b, RIV 03]. Les éléments de transition les plus pertinents sont ceux de début de série, les métaux de transition de fin de série formant quant à eux facilement des composés binaires stables. Les hydrures de ces derniers composés définis absorbent facilement l'hydrogène mais dans de plus faibles proportions massiques que le magnésium. A rappeler que les métaux de transition dits « catalyseurs » ne forment pas de composés intermétalliques avec le magnésium.

Les résultats obtenus par les groupes travaillant sur l'addition de métaux montrent de nettes améliorations des cinétiques comme par exemple un ordre de grandeur avec l'ajout de 5 % at. de vanadium pour des cinétiques à 300 °C [LIA 99a]. Il a également pu être observé et prouvé de manière claire que la formation d'une phase intermédiaire serait responsable de l'amélioration de ces sorptions dans des composés présentant des tailles de grains nanométriques. Cette phase semblerait alors impliquer un réel procédé catalytique dans les systèmes.

Cette partie a pour but de tenter de mieux comprendre le caractère synergique de ce phénomène au niveau d'une multicouche mince modèle contenant à la fois le niobium et le magnésium, en observant l'interface de ces éléments, le phénomène de catalyse ne restant encore que partiellement compris.

6.1.1. Observation du phénomène catalytique

En étudiant la désorption du système MgH_2-NbH par mesure *in situ* au synchrotron, il a été mis en évidence par Pelletier *et al.* [PEL 01] qu'il n'y a pas de transition directe de la phase β-NbH formée à celle non-hydrurée de niobium métal mais que toute la phase initiale β-NbH se transforme dans un premier temps et de manière temporaire en une phase métastable appelée NbH_x, comme observé sur la figure (a) de la Figure 6.1. Cette phase apparaît simultanément avec l'apparition de

magnésium non hydruré et croît jusqu'à atteindre son maximum exactement en même temps que la phase β-MgH_2 disparaît et que le magnésium devient totalement déshydruré. Ce n'est que lorsque tout l'hydrogène a été désorbé de β-MgH_2 que la phase NbH_x commence à reformer le niobium (Figure 6.1, figure (b)).

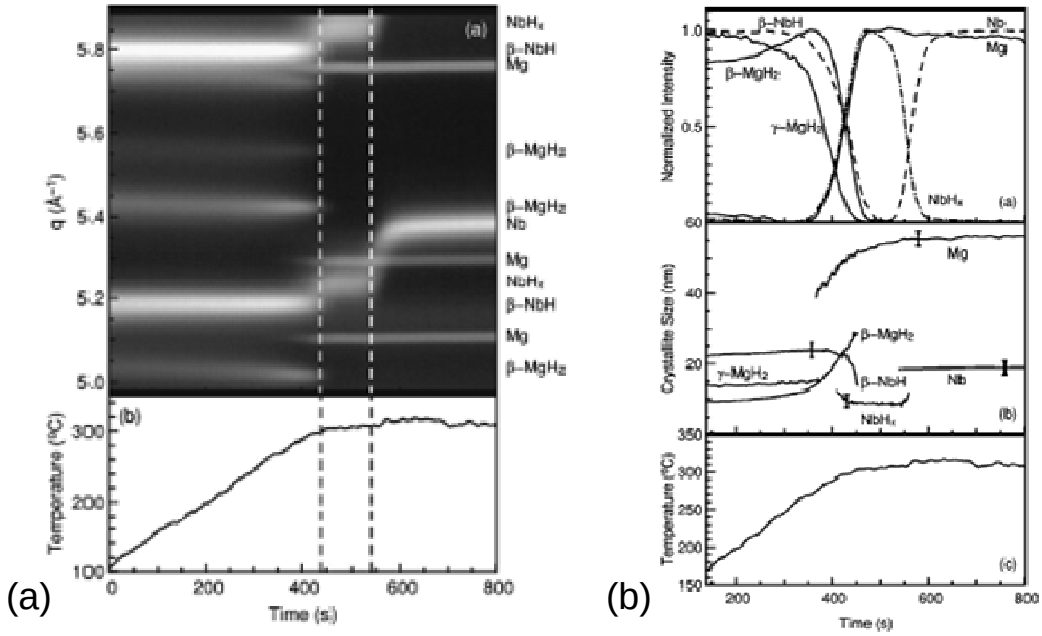


Figure 6.1 : (a) Diagramme de diffraction X résolu en temps de MgH_2-Nb chauffé à 310 °C avec cliché RX en échelle grisée où l'intensité augmente en clair (en haut) et profil de la température (en bas) et (b) Evolution en fonction du temps de l'intensité relative normalisée, de la taille des cristallites des différents hydrures et phases métalliques de Mg et Nb présents, et de la température de l'échantillon [PEL 01]

La proportion de la phase métastable de niobium augmente donc avec celle du magnésium de manière corrélée et c'est une fois que Mg est complètement déshydruré que cette phase métastable NbH_x se transforme en Nb. En prenant en considération les phénomènes connus de la dissociation des molécules d'hydrogène H_2 en hydrogène atomique lors de la sorption dans le métal, le niobium présent dans Mg-Nb agirait alors comme une porte à travers laquelle l'hydrogène circulerait pour enfin sortir des grains de magnésium hydruré.

La Figure 6.2 ci-dessous illustre ce processus catalytique et le rôle des métaux de transition comme additifs, agissant comme de véritables portes et favorisant les échanges et la dissociation des molécules d'hydrogène et la diffusion de ce dernier sous forme atomique à l'intérieur des grains de magnésium lors de l'absorption.

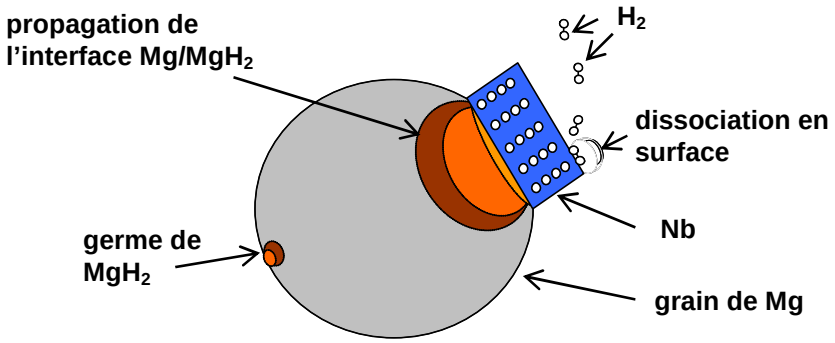


Figure 6.2 : Représentation schématique du procédé catalytique dans un grain de magnésium

Afin de caractériser de façon plus complète cette phase métastable de niobium, une étude par diffraction neutronique *in-situ* lors de l'hydruration et la déshydruration a été réalisée à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, sur la ligne D20 [CHA 05]. Celle-ci est dotée d'un diffractomètre deux axes de très haute intensité équipé d'un grand multi-détecteur à microbandes, opérant à la longueur d'onde 2,415 Å délivrée par un monochromateur en graphite pyrolytique HOPG. Le diagramme de diffraction complet, déterminé grâce à un multi-détecteur à 1536 positions et couvrant un domaine angulaire de 153,6°, peut être obtenu en quelques secondes, et analysé en fonction de la température, de la pression ou encore d'autres paramètres. L'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, appelé « take-off » du monochromateur ou angle de coupure et allant jusqu'à 120°, améliore la flexibilité de l'instrument et fournit une haute résolution sur tout le diagramme de diffraction au plus grand angle de coupure pour un flux de neutrons allant jusqu'à 10^7 $ns^{-1}cm^{-2}$ ou jusqu'à 10^8 $ns^{-1}cm^{-2}$ à moyenne résolution et angle de coupure moyen. La mise en place d'un four sous atmosphère contrôlée permet de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température et de la pression de deutérium.

La formation rapide, après seulement 4 min sous une pression de 1 bar de deutérium, de la phase $NbD_{0,89}$ a ainsi été observée, suivie par la formation de MgD_2. La transformation du niobium en NbD est décrite comme étant une transition du premier ordre. La formation d'un activateur de type Nb-D a donc été validée, cette formation anticipant celle de MgD_2, ce qui concorde avec ce qui a été démontré précédemment. De plus, le phénomène apparaît comme étant totalement réversible lors de désorptions à hautes températures.

La formation rapide de ε-$NbD_{0,75}$ comme précurseur et avant même l'apparition de la phase MgD_2 avait notamment pu être observée par notre équipe et en collaboration avec l'Université de Trois-Rivières au Québec, avec des expériences par diffraction neutronique *in-situ* à l'ILL à P = 2 MPa et T = 250 °C, comme le montre la Figure 6.3 ci-dessous.

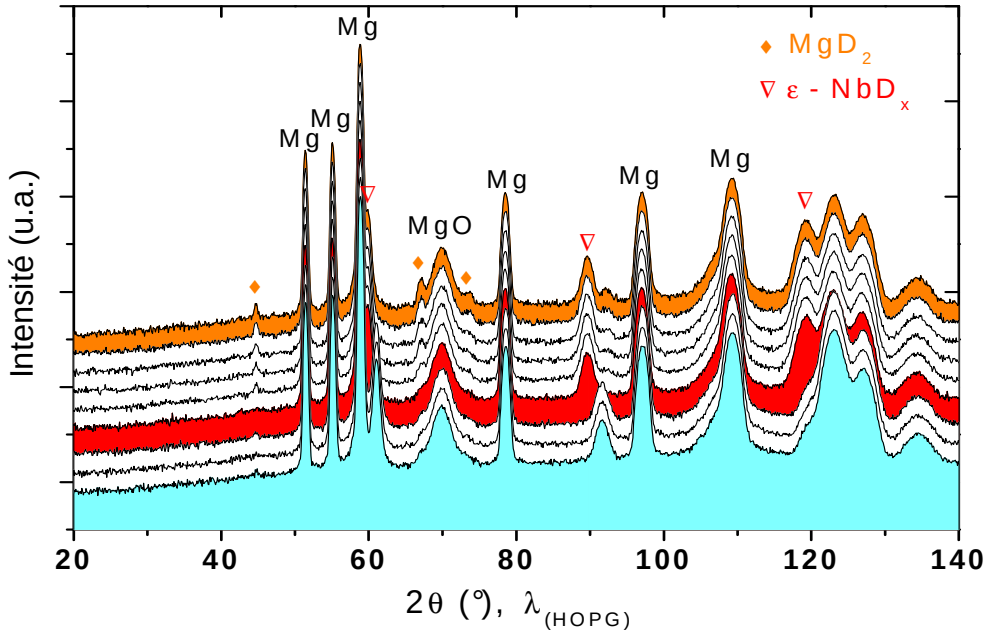


Figure 6.3 : Diagrammes de diffraction neutronique in-situ avec un pas de 30 s à P = 2 MPa et T = 250 °C sur la ligne D20 de l'ILL à Grenoble

L'amélioration des cinétiques de sorption par l'ajout de métaux de transition a également été démontrée dans des films de magnésium de 30 µm d'épaisseur dans lesquels des ions de vanadium et de palladium ont été implantés à la surface des films par évaporation sous vide [LEO 03]. La présence de vanadium ou de palladium permet de faciliter l'absorption et la désorption d'hydrogène par rapport à du magnésium pur, cet effet étant plus prononcé pour de plus grandes concentrations d'élément implanté et dépendant de la nature de ce dernier. Pour une concentration de 6 % at. d'ions de vanadium implantés, le magnésium montre des cinétiques plus rapides qu'avec du palladium implanté, celui-ci présentant notamment des cinétiques très lentes lors d'un second cycle d'absorption. Avec une implantation de vanadium, une concentration limite apparaît également, en dessous de laquelle les cinétiques semblent moins rapides.

Dans cette partie, il a été choisit d'observer ces phénomènes catalytiques à l'intérieur d'une couche, au niveau d'une interface de couches de magnésium et de niobium parfaitement cristallisées.

6.1.2. Fonctionnement d'une interface magnésium/niobium modèle

Concernant le fonctionnement de l'interface souhaitée, l'objectif est l'obtention d'une couche mince dans laquelle l'hydrogène pénètrerait par une couche de palladium - celui-ci étant en effet bien

connu pour sa capacité à un transport rapide et son rôle de catalyseur lors des réactions d'hydruration - pour ensuite diffuser à travers une couche de niobium, vers la couche supérieure en magnésium (Figure 6.4). Le but de notre étude consiste en l'analyse de l'interface magnésium/niobium, où des phénomènes catalytiques interviendraient. Une couche supérieure de Mo a été enfin déposée pour jouer un rôle de protection des différentes couches réactives.

La différence essentielle de la présente proposition par rapport à celle réalisée sur des matériaux polycristallins et mis en forme par broyage mécanique (ou par « sputtering ») est d'étudier les phénomènes d'activation sur une interface aussi parfaitement cristallisée que possible, voir épitaxiée.

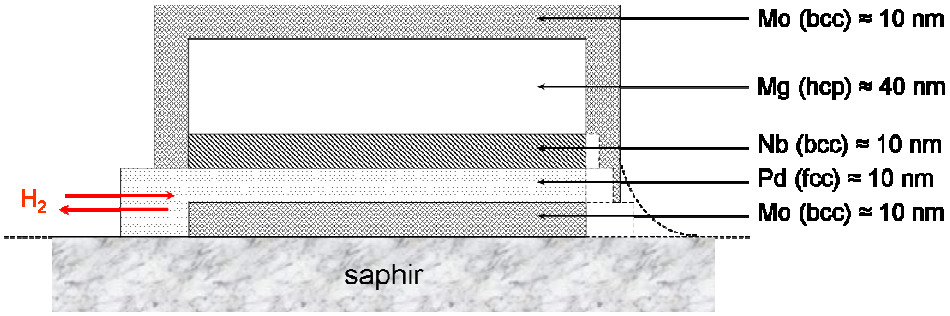


Figure 6.4 : Schéma de la couche réalisée pour l'étude de l'interface magnésium/niobium

6.2. Elaboration d'une couche déposée par DLP sous UHV

6.2.1. Le phénomène et les relations d'épitaxie

6.2.1.1. Le concept d'épitaxie

Lorsqu'un matériau A trouve un arrangement cristallographique possible par rapport au réseau cristallin de surface du support B monocristallin, A peut également croître sous forme de monocristal. On parle alors d'épitaxie. Ce concept a été défini et établi expérimentalement par Royer : deux cristaux d'espèces différentes sont dits être en relation d'épitaxie lorsqu'on peut définir un plan cristallographique d'accolement commun, et dans ce plan des directions cristallographiques communes.

Notons que la relation d'épitaxie implique simplement que dans les directions cristallographiques communes *i*, le désaccord paramétrique m = $\left(\left|\overrightarrow{n_i}\right| - \left|\overrightarrow{n_i'}\right|\right) / \left|\overrightarrow{n_i}\right|$ où $\overrightarrow{n_i}$ est le paramètre dans la direction *i* est faible voire nul.

Il existe alors dans le plan de l'épitaxie une maille plane pseudo-commune simple ou multiple des deux partenaires. Un cas trivial d'épitaxie à désaccord paramétrique nul serait la croissance de deux matériaux cubiques de même paramètre avec des réseaux cristallographiques en coïncidence parfaite.

La relation d'épitaxie se note généralement en donnant les plans cristallographiques de A et B qui se superposent, ainsi que deux directions dans ces plans qui sont parallèles.

6.2.1.2. Relations d'épitaxie

La méthode de croissance de Mo (110) sur saphir, optimisée par analyse RHEED et AFM au sein du laboratoire [FRU 07, FRU 98a, FRU 98b], consiste à débuter le dépôt à température ambiante afin de favoriser le mouillage du saphir, puis d'augmenter progressivement la température jusqu'à 150 °C pour favoriser l'épitaxie. La surface présente alors une rugosité résiduelle et il est nécessaire de procéder à un recuit au dessus de 800 °C, permettant un aplanissement de la surface et une recristallisation complète de la couche ce qui élimine des contraintes, la faible mosaïcité résiduelle et fait aussi disparaître les domaines de relation d'épitaxie minoritaire correspondant à

Al_2O_3[0001]//Mo[$1\bar{1}\bar{1}$] (les macles) au profit de la relaxation d'épitaxie majoritaire Al_2O_3[0001]//Mo[$1\bar{1}1$] (Figure 6.5).

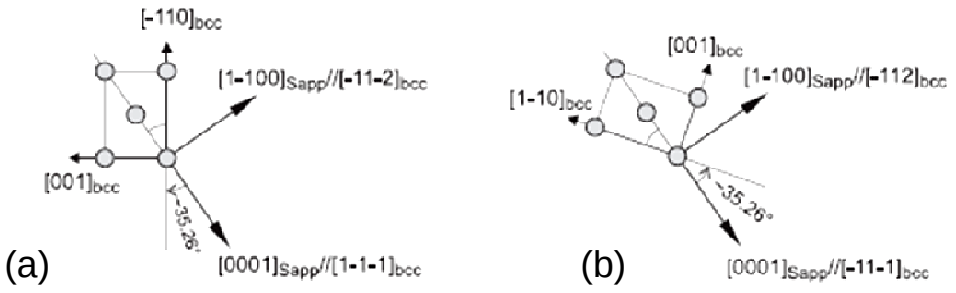


Figure 6.5 : Epitaxie suivant les plans bcc(110)/hcp(11$\bar{2}$0) dans le cas (a) d' une relation d'épitaxie majoritaire et (b) d'une relation d'épitaxie minoritaire sur du saphir [FRU 07]

Sur le plan cristallographique, dans le cas d'une croissance épitaxiale à l'interface fcc(111)/bcc(110), la rangée d'atomes la plus dense correspondant à la direction [$1\bar{1}0$] de la surface fcc(111) peut être parallèle aux rangées denses d'atomes de la surface bcc(110) correspondant aux directions [$1\bar{1}1$] et [$\bar{1}11$], ou [001]. Les relations d'épitaxie possibles sont nommées fcc[$1\bar{1}0$]//bcc[$1\bar{1}1$], orientation de type Kurdjumov-Sachs, et fcc[$1\bar{1}0$]//bcc[001], orientation de type Nishiyama-Wassermann, et sont illustrées sur la Figure 6.6.

Ces orientations ont été expliquées par des raisonnements purement géométriques en tenant compte de la correspondance des distances interatomiques des deux structures [BAU 82] et par des calculs de l'énergie d'interaction entre les atomes des deux plans, en fonction de l'orientation des mailles respectives [BAU 86, RAM 84].

Les relations d'orientations prédites pour les interfaces bcc(110)/fcc(111) dans le cas du palladium sur le molybdène et du niobium sur le palladium sont de type Kudjumov-Sachs (KS) et Nishiyama-Wassermann (NW) respectivement, d'après Bauer [BAU 82]. De plus, pour l'interface Pd/Mo(110), une orientation suivant (110) avec $[1\bar{1}1]_{Pd}$//$[011]_{Mo}$ est envisagée.

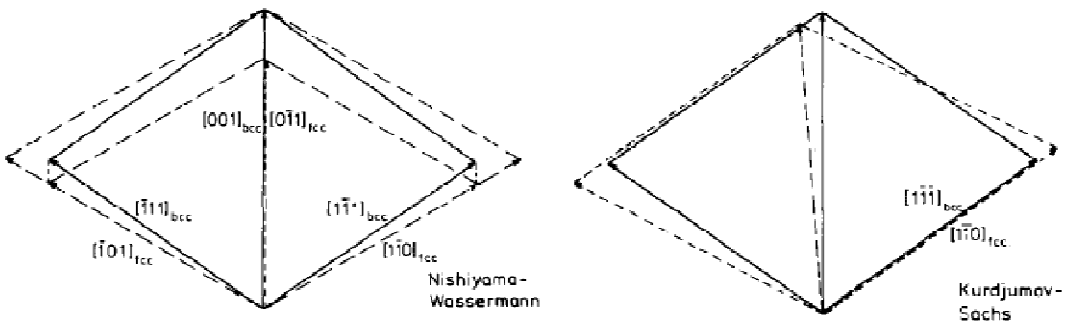


Figure 6.6 : Relations d'épitaxie pour les systèmes fcc<1$\bar{1}$0>//bcc<1$\bar{1}$1> : fcc[1$\bar{1}$0]//bcc[001] de type Nishiyama-Wassermann et fcc[1$\bar{1}$0]//bcc[1$\bar{1}$1] de type Kurdjumov-Sachs (plans bcc(100) en traits pleins et fcc(111) en pointillés) [BAU 82]

Ces phénomènes, apparaissant lors des superpositions, peuvent avoir lieu aux interfaces Mo/Pd, Pd/Nb, Nb/Mg et Mg/Mo, c'est-à-dire quasiment partout dans la couche déposée. Ils peuvent en effet se produire par extension au magnésium dont la structure est un empilement compact et en prenant en considération la première couche atomique. Avec simplement une analyse RHEED, ces relations d'épitaxie ne sont toutefois pas mises en évidence de façon aisée et certaine.

6.2.2. Suivi du dépôt et analyse in-situ

Une couche est déposée sous UHV par DLP sur la base du schéma de la Figure 6.4, et le dépôt suivi de manière *in-situ* grâce à une analyse RHEED.

Un substrat de saphir Al_2O_3 (11$\bar{2}$0) est tout d'abord dégraissé sous ultrasons, puis rincé à l'eau désionisée, et enfin dégazé à 800 °C sous ultravide. Les cibles sont polies à la main, dégazées hors de la chambre à 70 °C, puis décapées 30 min sous ultravide à l'aide du laser.

Pour la croissance de la couche, il est choisi d'effectuer tout d'abord l'épitaxie d'une couche tampon d'un métal réfractaire tel que Mo dans notre cas sur le substrat monocristallin de saphir. La couche tampon de Mo(110) d'une dizaine de nanomètres est déposée sur le substrat de saphir commercial Al_2O_3 (11$\bar{2}$0) de 350 micromètres d'épaisseur. Le dépôt est réalisé à température ambiante et un recuit est fait à 800 °C pendant 1 h.

Pour le palladium, le dépôt est effectué à une température de 220 °C en début d'expérience, et terminé à 30 °C. Un recuit à 350 °C pendant 30 min est effectué. Des effets 3D sont visibles sur les images RHEED du palladium non recuit (Figure 6.7). Des effets de « flèches », indiquant une surface dite « en toits d'usine » peuvent également être observés. Cette surface résulte du dépôt à température modérée, pour laquelle une rugosité se forme. Cette rugosité est anisotrope du fait de la symétrie

uniaxiale de la surface (110). Après recuit, les raies s'affinent et les « flèches » du dépôt non recuit disparaissent, comme observé ci-dessous.

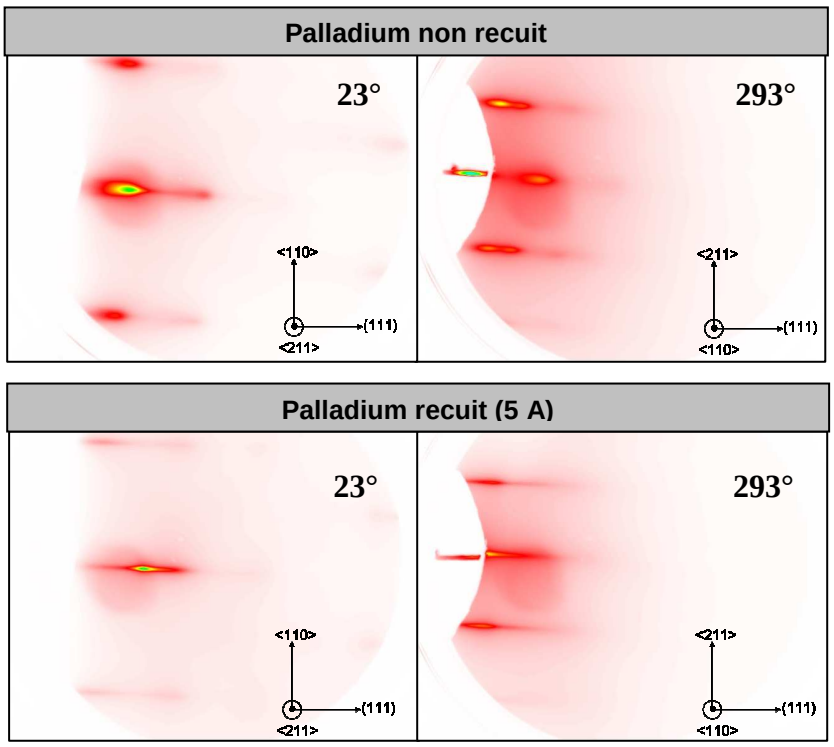


Figure 6.7 : Images RHEED du dépôt de palladium pour θ = 23° et θ = 293° (par convention, pour θ = 23° : électrons // Mo[1-10] (petite longueur de l'échantillon de 6,5 mm)

Le niobium est ensuite déposé à température ambiante, suivi d'un recuit à 350 °C pendant 30 min. Sur les images obtenues par analyse RHEED du dépôt de niobium (Figure 6.8), on observe aussi bien avant qu'après recuit que chaque azimut présente deux jeux de raies, résultant de l'existence de trois relations d'épitaxie équivalentes pour l'épitaxie d'un bcc(110) sur la surface à symétrie hexagonale du Pd(111). Avant recuit, ces raies présentent une modulation suivant Q_Z le vecteur de diffusion selon la normale au plan, et une largeur significative synonyme de rugosité. Après recuit, les raies sont fines et continues, ce qui semble démontrer une amélioration certaine de l'état de surface de la couche et donc une rugosité diminuée.

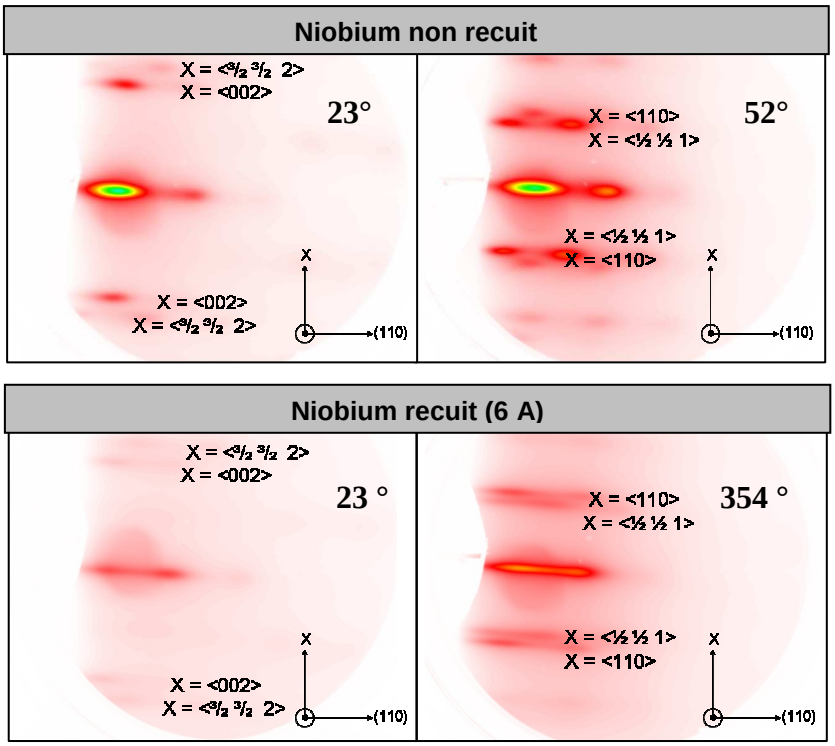


Figure 6.8 : Images de l'analyse RHEED lors du dépôt de niobium pour θ = 23° et θ = 52° et 354° (par convention, pour θ = 23° : électrons // Mo[1-10] (petite longueur de l'échantillon de 6,5 mm)

D'après la Figure 6.9 ci-dessous décrivant l'existence des trois relations d'épitaxie équivalentes pour l'épitaxie d'un bcc(110) sur une surface à symétrie hexagonale, les indexations sont alors directement déduites et rajoutées sur la Figure 6.8.

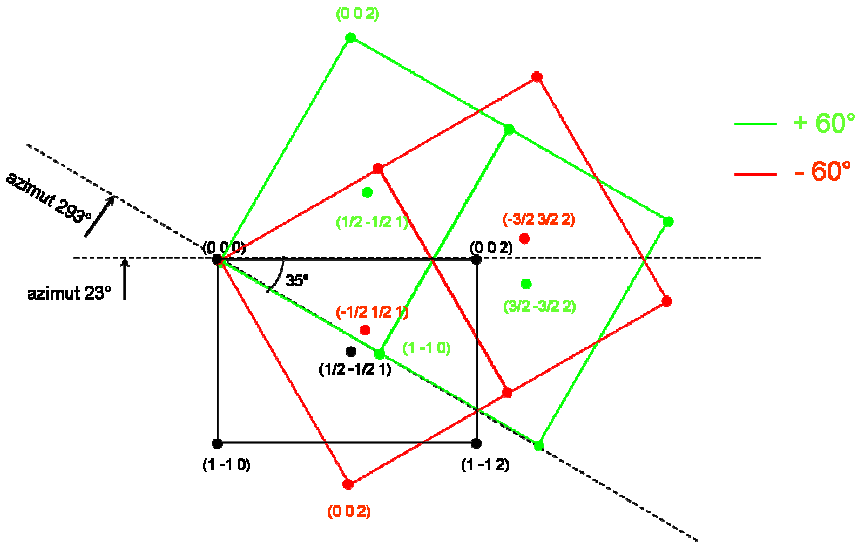


Figure 6.9 : Schéma des empilements et variants lors de la croissance de Nb (110)/Pd (111) pour les azimuts de type = 23° et θ = 293°

La couche de magnésium est déposée à température ambiante et un recuit est fait à environ 200 °C pendant 15 min. En analyse RHEED, dans le cas du magnésium non recuit (Figure 6.10), on observe des raies fines mais 3D. Après recuit, les raies sont plus fines. Il reste également encore des tâches 3D assez nettes, surtout pour l'azimut θ = 23°. Il est donc attendu qu'une rugosité subsiste sur cette couche.

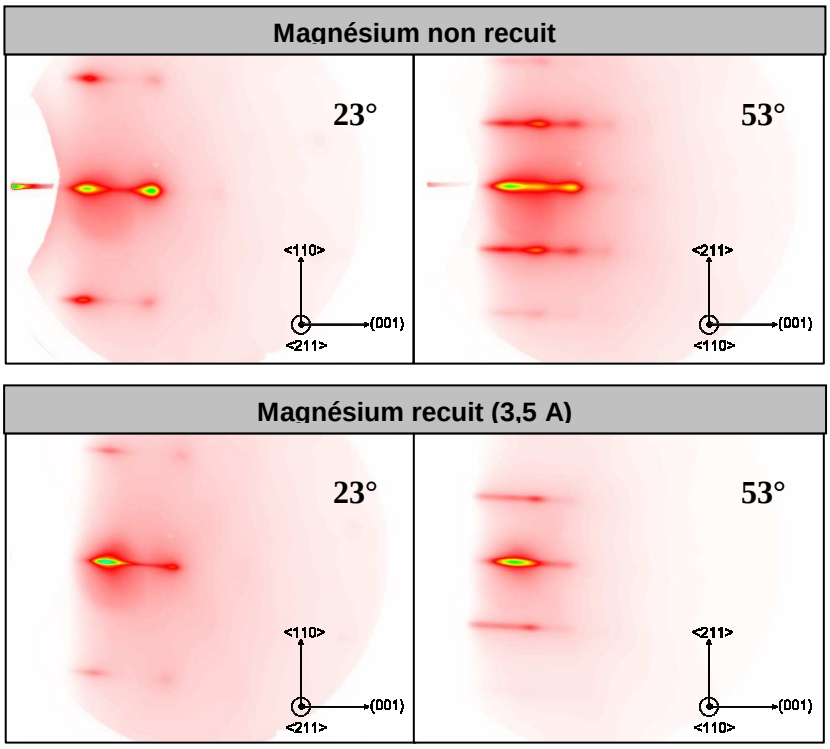


Figure 6.10 : Images de l'analyse RHEED lors du dépôt du magnésium de la couche déposée pour θ = 23° et θ = 53° (par convention, pour θ = 23° : électrons // Mo[1-10] (petite longueur de l'échantillon de 6,5 mm)

Enfin, une couche protectrice de molybdène est finalement ajoutée en fin de dépôt, à température ambiante et sans recuit. Celle-ci recouvre la couche et préserve le magnésium ainsi que le niobium du contact de l'air. Le molybdène étant déjà présent comme première couche déposée, le choix pour cette couche protectrice s'est naturellement porté sur cet élément

La calibration utilisée et les calculs RHEED de la couche sont détaillés dans l'Annexe 4.

On parvient finalement à l'obtention d'une couche de composition nominale *Al_2O_3\Mo[11,4 nm]\Pd[13 nm]\Nb[12 nm]\Mg[35 nm]\Mo[14 nm]* de dimensions 8,5 x 6,5 mm et schématisée ci-dessous sur la Figure 6.11.

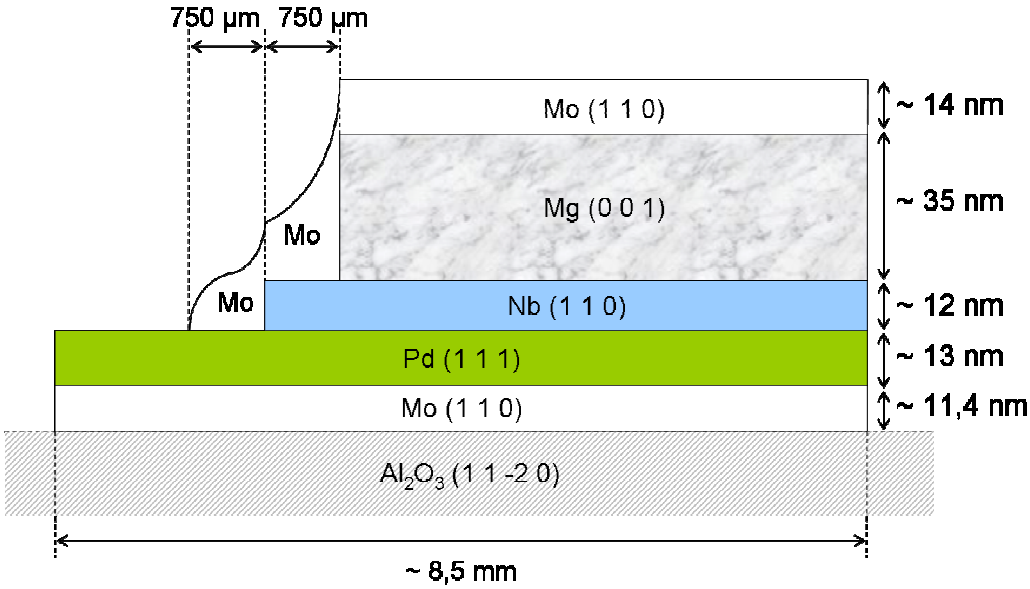


Figure 6.11 : Schéma de la couche déposée sous UHV par DLP (Dépôt Laser Pulsé)

Al_2O_3\Mo [11,4 nm]\Pd [13 nm]\Nb [12 nm]\Mg [35 nm]\Mo [14 nm]

6.3. Caractérisations structurales et thermodynamiques de la couche

6.3.1. Analyse de texture de la couche après dépôt

L'étude de la texture de la couche est ensuite mise en œuvre afin de rendre compte des relations d'épitaxie de l'échantillon, et pour déterminer un état de référence de la couche et permettre la comparaison avec les analyses après traitement sous hydrogène.

Pour effectuer cette analyse, un alignement de l'échantillon est tout d'abord effectué selon la réflexion $(11\bar{2}0)$ du saphir. Les réflexions choisies ensuite pour l'observation des textures éventuelles sont d'abord déterminées d'après un diagramme de diffraction en θ-2θ préalablement tracé sur lequel chaque pic a été indexé suivant les différents éléments présents dans ce dépôt, grâce aux fiches JCPDS (Annexe 5) de ceux-ci. Les figures de pôles sont comparées aux projections stéréographiques obtenues à l'aide du programme JWULFF [JWUL] qui permet d'obtenir des abaques de Wulff [RUE 71] pour la détermination des figures de pôles par des procédés géométriques.

Une fois le faisceau aligné selon la réflexion $(11\bar{2}0)$ de Al_2O_3, les autres directions du saphir sont observées sur les figures de pôles tracées (Figure 6.12), à savoir les réflexions (104), (110) et (113).

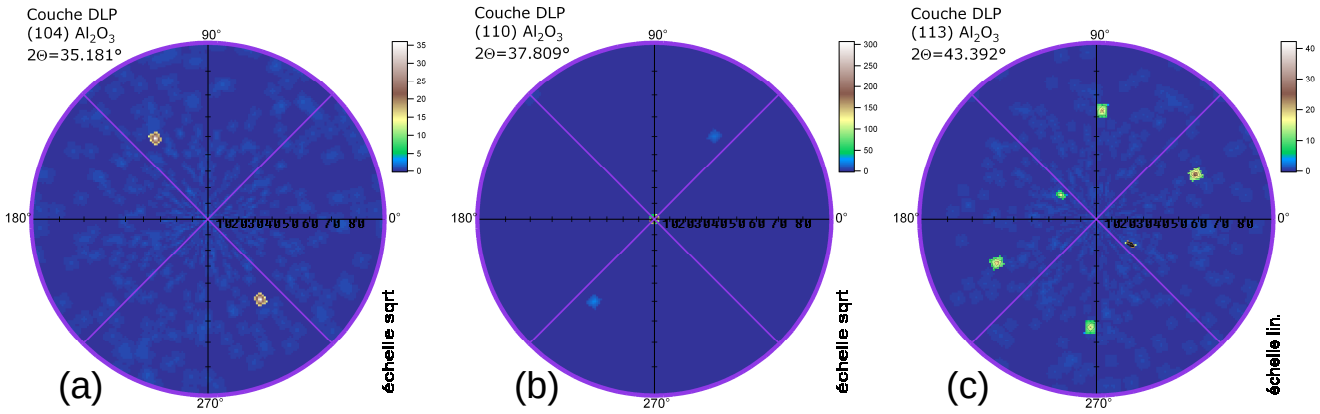


Figure 6.12 : Figures de pôles de la couche déposée avant traitement pour le substrat de saphir selon les réflexions (104), (110) et (113)

En analysant les figures de pôles suivant les réflexions (110) du molybdène et (110) du niobium, on voit apparaître les différents variants résultants des épitaxies de types bcc/hcp et bcc/fcc

respectivement (Figure 6.13). Les rectangles tracés en rouge, jaune et bleu sont parfaitement identiques.

Dans le cas du molybdène, la couche inférieure est présente sous la forme d'un variant, alors que la couche supérieure présente elle trois variants, résultant des différents empilements possibles durant la croissance du dépôt. On peut alors aisément discerner ces variants sur la figure de pôles de Mo selon la réflexion (110) (figure (a) de la Figure 6.13) avec quatre pics intenses (sommets du rectangle rouge) correspondant à la somme des intensités de la couche inférieure et de la couche supérieure de Mo, et huit pics plus faibles en intensité (sommets des rectangles bleu et jaune) correspondant aux deux autres variants de la couche supérieure.

De la même manière, pour le niobium, on peut observer sur la figure de pôles de celui-ci selon la réflexion (110) (figure (c) de la Figure 6.13) douze pics d'intensité égale, formant trois rectangles, et correspondant aux variants des épitaxies de la couche de Nb, avec cette fois la même probabilité de trouver les trois configurations possibles lors de l'empilement.

A noter que, pour ces deux figures, les sommets des rectangles sont positionnés sur un même cercle, et que les triangles en bleu et jaune sont parfaitement symétriques par rapport au troisième rectangle rouge. Les effets de dédoublement observés sur ces deux figures de pôles viennent du fait que dans le réseau réciproque, l'angle entre deux atomes voisins du plan (111) de la maille fcc est de 60° (au lieu des 120° dans le réseau direct, le dernier plan atomique de la structure fcc étant apparenté à une structure hexagonale) et que cet angle vaut 54° pour le plan (110) de la maille bcc (Figure 6.5). C'est cette différence entre ces angles qui produit alors ces phénomènes. Ces figures de pôles concordent et sont à mettre en parallèle avec les images RHEED de la Figure 6.8 du niobium déposé.

Dans le cas du palladium, de direction d'épitaxie (111), la figure de pôles tracée (figure (b) de la Figure 6.13) montre les directions de réflexion avec toutes ses équivalentes et un hexagone parfait peut être dessiné.

Pour le magnésium, de direction d'épitaxie (001), la figure de pôles tracée (figure (d) de la Figure 6.13) indique les directions de réflexion (101), avec toutes ses équivalentes, à savoir (1-11), (0-11), (-101), (-111) et (011) et un hexagone parfait peut être schématisé. La rotation de la figure de pôles provient d'une rotation effectuée de l'échantillon sur l'appareil de mesure.

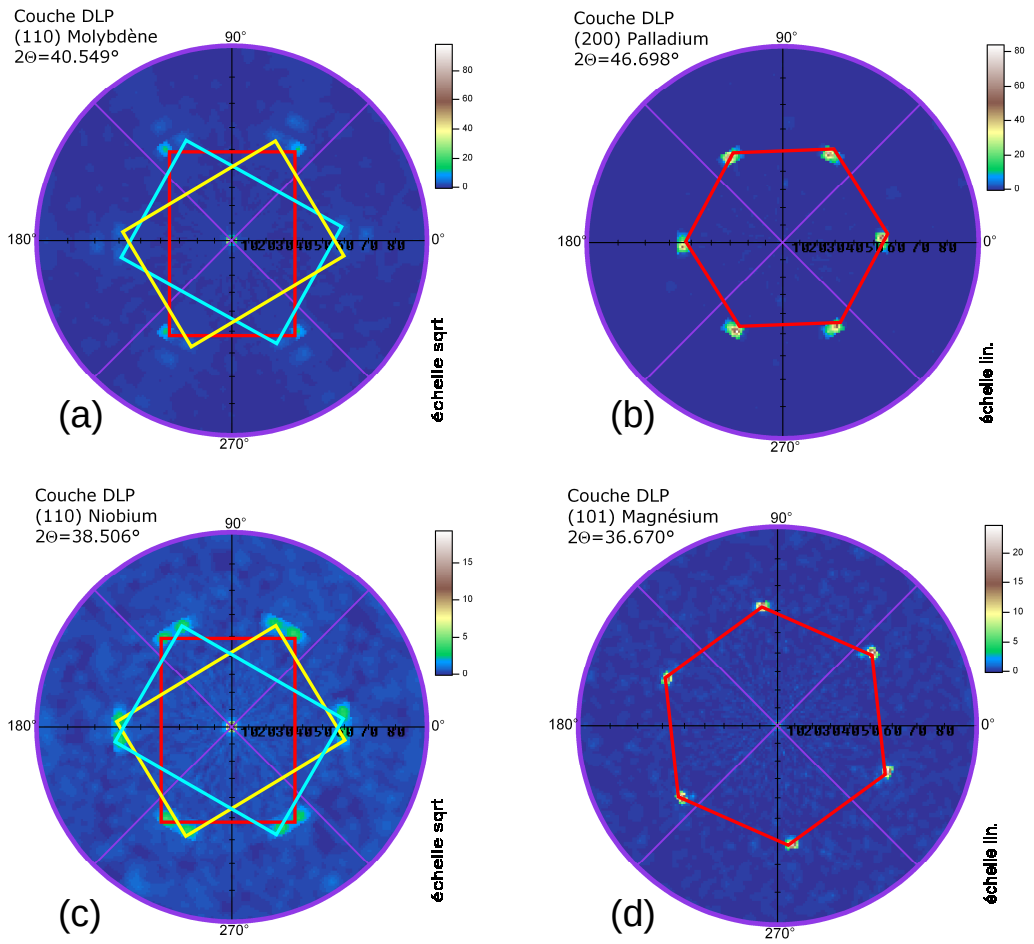


Figure 6.13 : Figures de pôles de la couche déposée avant traitement pour (a) Mo selon la réflexion (110), (b) Pd selon (200), (c) Nb selon (110) et (d) Mg selon (101) et variants observables durant l'épitaxie

Au vu de ces résultats et de ceux obtenus en imagerie RHEED, on peut en conclure que seules des relations d'épitaxie de type Nishiyama-Wassermann (illustrées sur la Figure 6.6) semblent se produire aux interfaces fcc(111)/bcc(110) de la couche, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature pour Pd/Mo [BAU 82].

6.3.2. Etude topographique de la couche après dépôt

Une analyse dans l'espace direct est un complément indispensable à toute analyse dans l'espace réciproque pour caractériser un échantillon. Après avoir étudié la couche déposée à l'aide d'une caractérisation RHEED, une analyse par AFM est donc réalisée sur celle-ci, sur les différentes zones qu'elle présente.

6.3.2.1. Etude de la surface Pd/Mo/saphir

Une première analyse est réalisée à gauche de l'échantillon sur la Figure 6.11, et les images AFM obtenues sont illustrées ci-dessous (Figure 6.14).

On observe que l'échantillon est quasiment plat à l'échelle atomique. Le réseau de lignes vient des marches monoatomiques, résultant de l'angle de désorientation lors du polissage par le fournisseur du substrat de saphir.

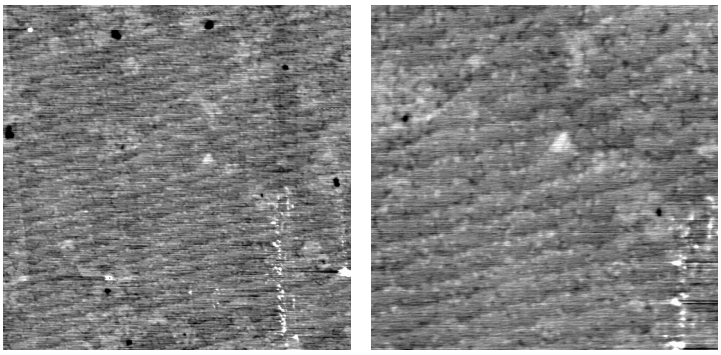


Figure 6.14 : Images AFM de la zone Pd/Mo/saphir de la couche (10 µm x 10 µm, échelle verticale 1 nm à gauche et 5 µm x 5 µm, échelle verticale 1 nm à droite)

6.3.2.2. Etude de la surface Mo/Pd/Mo/saphir

Une seconde analyse est réalisée pour une nouvelle zone en se décalant sur l'échantillon. Les images obtenues sont décrites sur la Figure 6.15.

Ici aussi l'échantillon semble quasiment plat à l'échelle atomique. Quelques trous de petit diamètre (quelques dizaines de nm) sont observables, mais restent difficiles à imager avec un AFM.

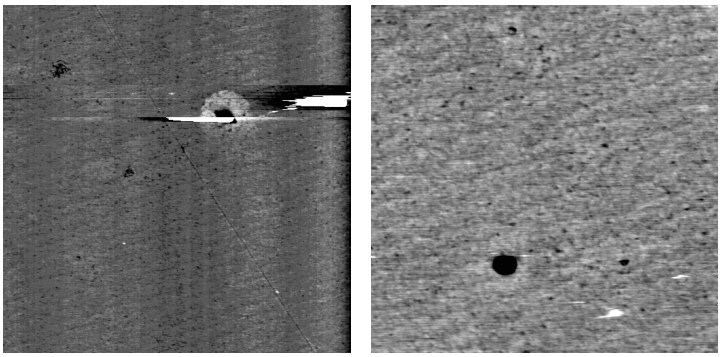


Figure 6.15 : Images AFM de la zone Mo/Pd/Mo/saphir de la couche (10 µm x 10 µm, échelle verticale 3 nm à gauche et 5 µm x 5 µm, échelle verticale 2 nm à droite)

6.3.2.3. Etude des surfaces Mo/Nb/Pd/Mo/saphir et Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir

Une troisième analyse est réalisée en se décalant encore un peu plus sur l'échantillon. L'image AFM est donnée par la figure (a) de la Figure 6.16.

Une rugosité un peu plus élevée est observée, de l'ordre de 2-3 plans atomiques (5 Å). Il est à priori difficile de séparer les rugosités de la couche de couverture de molybdène et du niobium sous-jacent, mais on peut penser que l'interface Mo/Nb présente une rugosité de l'ordre de 5 Å.

Enfin, une dernière analyse est réalisée sur une dernière zone de l'échantillon. L'image AFM est décrite ci-dessous sur la figure (b) de la Figure 6.16.

Une rugosité encore augmentée est présente sur cette partie de l'échantillon. Sur 2,5 x 2,5 µm, on trouve une rugosité RMS - représentant l'écart-type par rapport à la profondeur moyenne - de 3,8 Å et une rugosité moyenne de 2,9 Å. L'ensemble est probablement essentiellement imputable à l'interface Mo/Mg car la surface seule du Mo supérieur semble très plane (Figure 6.15).

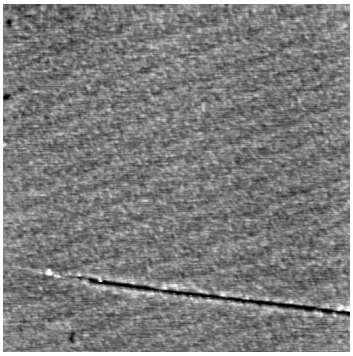
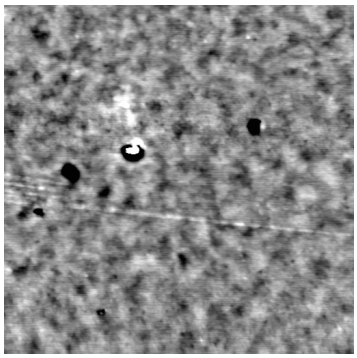
(a)  (b) 

Figure 6.16 : Image AFM de la zone Mo/Nb/Pd/Mo/saphir de la couche (5 µm x 5 µm, échelle verticale 2 nm) et de la zone Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir de la couche (5 µm x 5 µm, échelle verticale 3 nm)

6.3.3. Analyse structurale du dépôt par diffraction X

6.3.3.1. Analyse par diffraction en configuration θ-2θ

Le cliché de diffraction obtenu est représenté ci-dessous sur la Figure 6.17. On peut alors discerner les pics du magnésium correspondant aux réflexions (002) et (004) à 40,2° et 87,0° respectivement, ainsi que ceux du substrat Al_2O_3 aux réflexions (110) et (220) à 44,1° et 97 ,5° respectivement.

Les pics de diffraction caractérisant le palladium et le molybdène étant très proches, leur identification est d'autant plus difficile. Cela dit, l'obtention de pics légèrement plus larges montrent bien la présence des deux éléments. Les réflexions (111) et (222) du palladium à 47° et 105,7° respectivement et celles à 47,4° et 106,8° correspondant respectivement aux (110) et (220) du molybdène sont déterminées.

Ces observations montrent donc une couche déposée bien texturée. Le niobium n'est quand à lui pas repérable aisément et de façon claire sur ce diagramme.

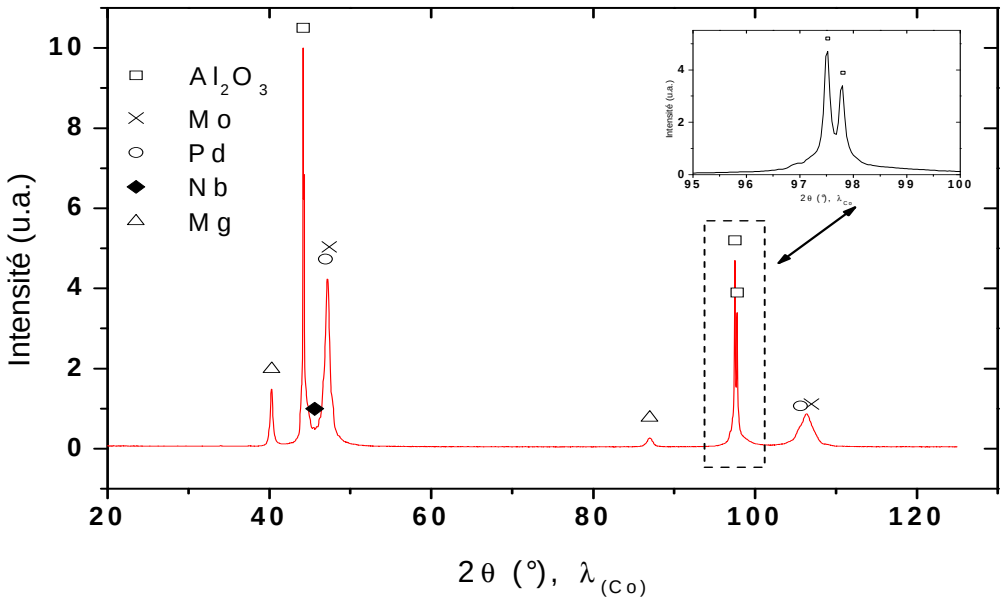


Figure 6.17 : Diagramme de diffraction X en θ-2θ de la couche déposée par DLP, pas de 0,04°, temps de comptage de 40 s, JCPDS : Al_2O_3 (00-046-1212) – Mo (00-042-1120) – Pd (00-046-1043) – Nb (00-034-0370) – Mg (00-035-0821)

6.3.3.2. Analyse du dépôt par diffraction X en incidence rasante

Une analyse en incidence rasante est ensuite effectuée afin de voir si le niobium pourrait apparaître, et si d'éventuelles informations supplémentaires peuvent être apportées. Le diagramme de diffraction obtenu est représenté sur la Figure 6.18.

Le molybdène est facilement repérable pour tous les angles et ce jusqu'aux angles très faibles (diagramme du bas en rouge) et pour des angles d'incidence plus grands, des raies de diffraction correspondant aux autres éléments apparaissent. Ces observations semblent indiquer que la croissance n'est pas totalement texturée. La présence de niobium n'est pas mise en évidence par cette méthode d'analyse.

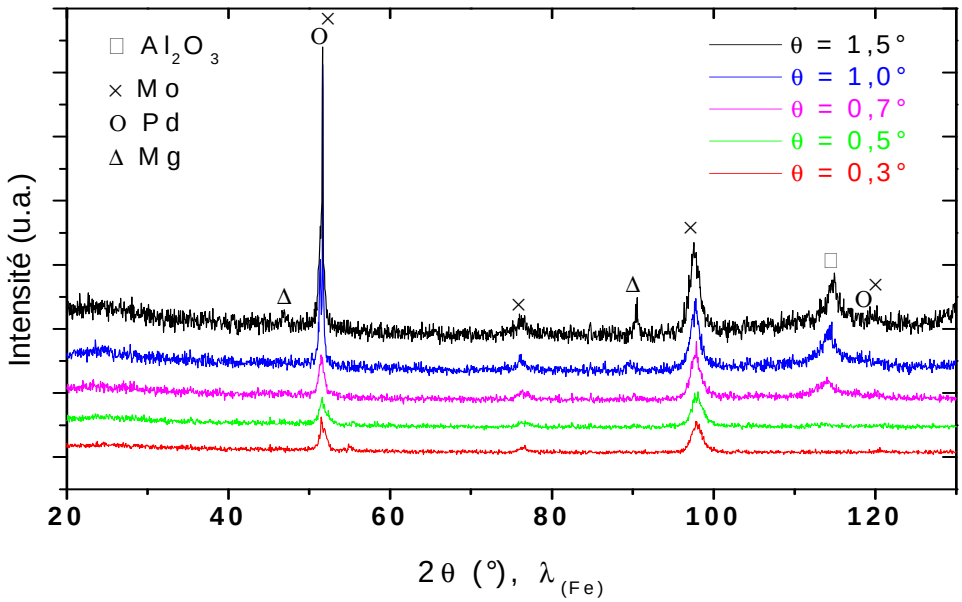


Figure 6.18 : Diagramme de diffraction X en incidence rasante de la couche, pas de 0,05° , JCPDS : Al_2O_3 (00-046-1212) – Mo (00-042-1120) – Pd (00-046-1043) – Mg (00-035-0821)

6.3.3.3. Analyse par réflectivité des rayons X

Une analyse par réflectivité des rayons X a été réalisée sur deux zones du dépôt. La première correspond à la grande surface notée Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir et représentée tout à droite du schéma de la couche déposée sur la Figure 6.11, et la seconde à la zone notée Mo/Pd/Mo/saphir plus à gauche du schéma du dépôt décrit sur cette même figure et faisant abstraction des couches de magnésium et de niobium.

Nous avons tenté de simuler les diagrammes de réflectivité expérimentaux effectués sur deux zones via le logiciel LEPTOS [LEPT] mais aucune simulation ne collant parfaitement aux données expérimentales n'a pu être ainsi obtenue. Cela est du en grande partie au fait que nous sommes en présence d'une multicouche complexe, présentant certaines rugosités, et qu'une couche supplémentaire d'oxyde pourrait s'être formée à la surface de l'échantillon, rendant la simulation encore plus difficile.

6.3.4. Etude de la couche sous hydrogène

Afin d'observer le comportement de la couche sous hydrogène, celle-ci a ensuite été placée à l'intérieur d'un autoclave d'hydruration sous une pression d'hydrogène de 10 bars à T = 50 °C pendant 5h. Nous n'avions aucune idée à priori de la durée nécessaire et suffisante à l'hydruration, mais l'expérience a montré que probablement grâce à l'activité propre du palladium, le chargement en

hydrogène a pu être mené à bien assez rapidement. Les analyses faites précédemment ont ensuite été répétées pour observer si des changements apparaissaient à la suite de ce traitement sous hydrogène.

6.3.4.1. Analyse par diffraction X en configuration θ-2θ

Après traitement, la couche déposée est analysée (Figure 6.19) par diffraction X en θ - 2 θ à l'aide du diffractomètre Seifert dédié à la texturation et décrit dans le Chapitre 3.

L'apparition de l'hydrure de magnésium, parfaitement texturé avec l'indexation des pics suivant les directions (101) et (202) peut être observée. Cette phase hydrurée ne correspond cependant pas à une phase connue dans les bases de données des fiches JCPDS, ce qui peut être expliqué par différents moyens. Tout d'abord, la couche de magnésium déposée est certainement contrainte, et de nombreux effets de surface peuvent alors intervenir lors de l'hydruration. De plus, l'étude de la formation d'un hydrure de magnésium dans des couches minces de cette épaisseur n'est pas quelque chose de bien connu et quantifié. Malgré cela, la phase hydrurée du magnésium est bien déterminée, et parait être présente sous forme texturée (réflexions (101) et (202)).

Les petites oscillations présentes pour la couche analysée juste après dépôt pour des valeurs de θ comprises entre 38,5° et 40° environ pouvaient s'apparenter à des franges d'épaisseur. Après hydruration en autoclave, ce ne sont plus des oscillations mais des pics de diffraction qui sont visibles dans cet intervalle. Ces pics correspondent en effet aux hydrures de palladium $PdH_{0,706}$ et de niobium NbH_2, et sont vérifiés grâce au logiciel PowderCell. Après de nombreuses discussions et des études plus précises de ces pics, il s'avère que les effets de franges pourraient persister, quoique amoindris, mais la présence de certains hydrures est toutefois plus plausible au vu de l'intensité des signaux.

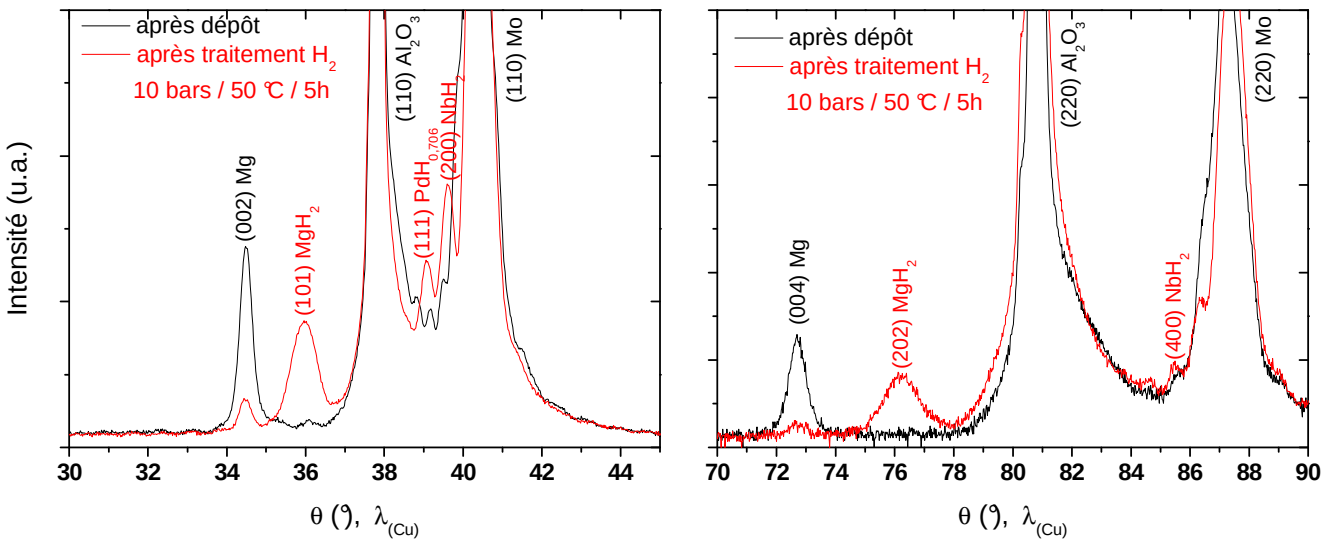


Figure 6.19 : Diagrammes de diffraction X de la couche après traitement sous 10 bars d'hydrogène à T = 50 °C pendant 5 h, pas de 0,02°, temps de comptage de 12 s, JCPDS : Al_2O_3 (00-046-1212) – Mo (00-042-1120) – Pd (00-046-1043) – Mg (00-035-0821) – NbH_2 (00-039-1328) – Pd $H_{0,706}$ (00-018-0951)

6.3.4.2. Analyse du dépôt par diffraction X en incidence rasante après hydrogénation

La couche déposée après traitement sous hydrogène est ensuite étudiée sur le diffractomètre Bruker D8 DISCOVER en diffraction X en incidence rasante pour divers angles d'incidence. Le diagramme correspondant est représenté sur la Figure 6.20.

La formation des hydrures de magnésium MgH_2, de palladium $PdH_{0,706}$ et de niobium NbH_x peut être mise en évidence. L'identification de la phase d'hydrure de magnésium correspond en tout point avec une phase connue de MgH_2. La phase notée NbH_x semble correspondre à une phase intermédiaire entre NbH_2 et β-$NbH_{0,89}$.

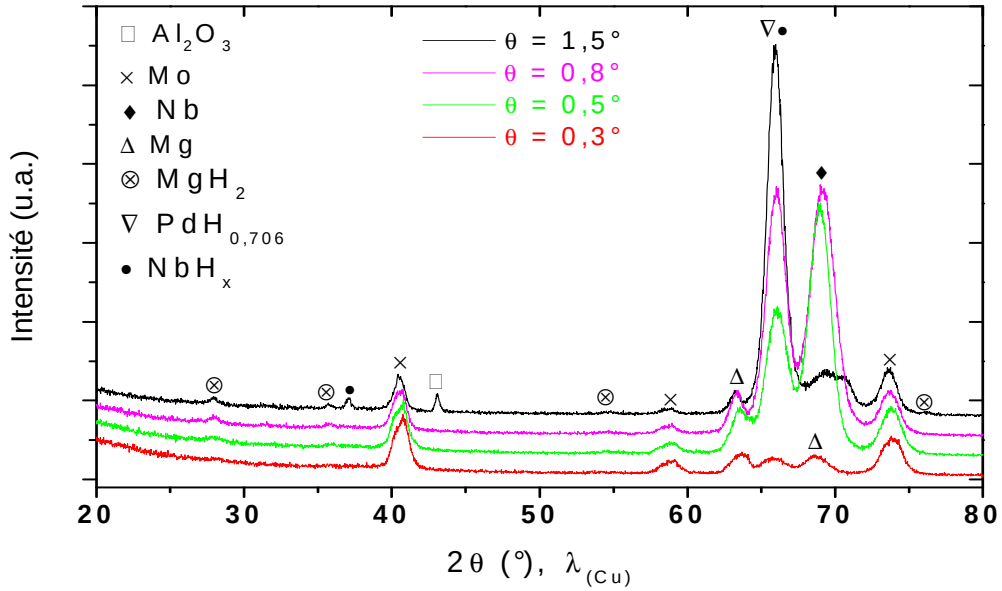


Figure 6.20 : Diagramme de diffraction X en incidence rasante de la couche après traitement sous 10 bars d'hydrogène à T = 50 °C pendant 5 h , pas de 0,025°, temps de comptage de 8 s , JCPDS : Al_2O_3 (00-046-1212) – Mo (00-042-1120) – Nb (00-034-0370) – Mg (00-035-0821) – MgH_2 (01-074-0934) – Pd $H_{0,706}$ (00-018-0951)

6.3.4.3. Analyse par réflectivité des rayons X

Tout comme les analyses réalisées sur la couche déposée avant hydrogénation, le diagramme de réflectivité obtenu pour la zone Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir après traitement sous hydrogène ne montre aucune simulation parfaitement en accord avec les données expérimentales.

En comparant cependant les deux diagrammes sur la zone active avant et après traitement (Figure 6.21), on observe que l'intensité réfléchie aux faibles angles est fortement diminuée après traitement sous hydrogène, indiquant un changement de la rugosité des premières couches. Par ailleurs, on remarque que la période des franges d'interférences de Kiessig les moins contrastées (dans l'intervalle 2,5-4°) augmente ce qui peut être interprété par une augmentation de l'épaisseur totale de la multicouche. Cela démontre que l'hydrogène a bien pénétré dans la couche et a modifié la structure de son empilement. La complexité de l'échantillon et une certaine rugosité de surface de la multicouche n'ont toutefois pas permis une simulation satisfaisante des profils de réflectivité et la quantité approximative d'hydrogène stockée dans chacune des couches du dépôt ne peut pas être déterminée.

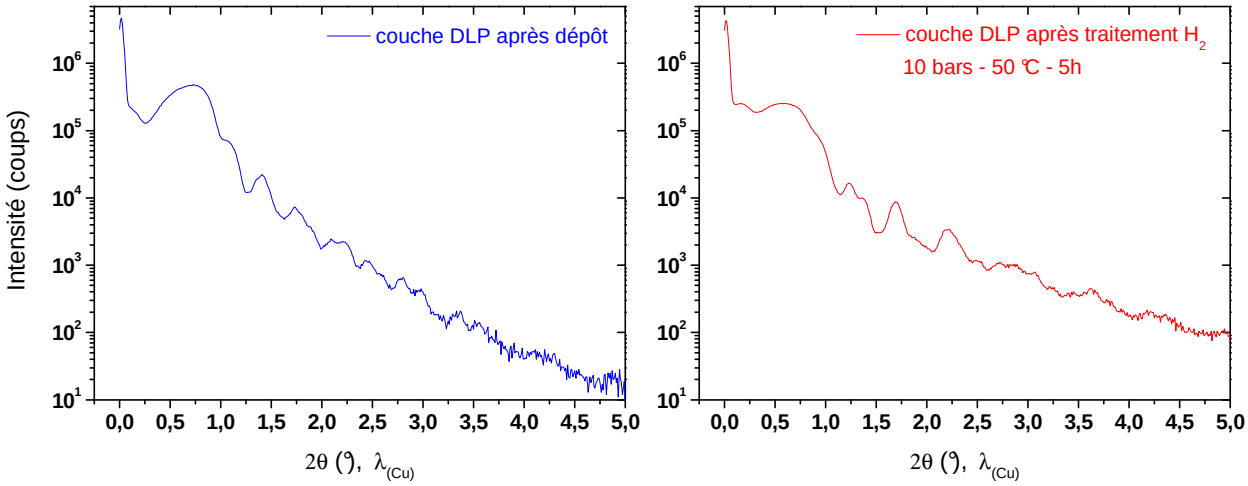


Figure 6.21 : Courbes de réflectivité du dépôt réalisé par DLP dans la zone Mo/Mg/Nb/Pd/Mo/saphir avant (à gauche) et après (à droite) traitement sous 10 bars d'hydrogène à T = 50 °C pendant 5 h

6.3.4.4. Analyse de texture de la couche après hydrogénation

Une nouvelle analyse de texture est ensuite réalisée afin d'observer si des modifications se sont produites au niveau des textures présentes dans les couches déposées par rapport à celles observées avant traitement. Les figures de pôles obtenues sont illustrées sur la Figure 6.22 ci-dessous.

Sur la Figure 6.22 (b), aucun effet de texture associé à l'hydrure de magnésium n'est remarqué mis à part au centre de la figure de pôles, ce qui indique qu'il y a certainement du désordre dans le plan de la couche correspondant à ce métal.

La texture issue de la réflexion (110) du molybdène sur la figure de pôles associée à l'analyse avant hydrogénation (figure (a) de la Figure 6.13) a totalement disparue sur la figure (c) de la Figure 6.22. Cette absence peut être imputée au fait que de l'hydrure de niobium s'est formé lors de l'hydruration (Figure 6.19 et Figure 6.20).

Pour le palladium, la texture visible selon la réflexion (200) (figure (d) de la Figure 6.22) est identique à celles avant traitement de la figure de pôles lue sur la Figure 6.13, à la rotation de l'échantillon près. Les deux hexagones schématisés pour cette réflexion avant et après traitement sous hydrogène apparaissent semblables en tout point. On peut alors en déduire que soit l'hydrogène n'a pas pénétré dans la couche de palladium, ce qui signifierait que l'hydrogène est passé dans la couche déposée de manière aléatoire et par le molybdène notamment, soit que le palladium a fourni tout l'hydrogène aux couches supérieures de niobium et de magnésium. Les analyses de diffraction X précédentes vont dans ce sens, avec l'identification d'une phase $PdH_{0,706}$. L'hydrogène aurait alors traversé la couche de palladium sans modifier de façon marquée sa structure, ce qui est conforme au comportement général du palladium à l'hydrogénation.

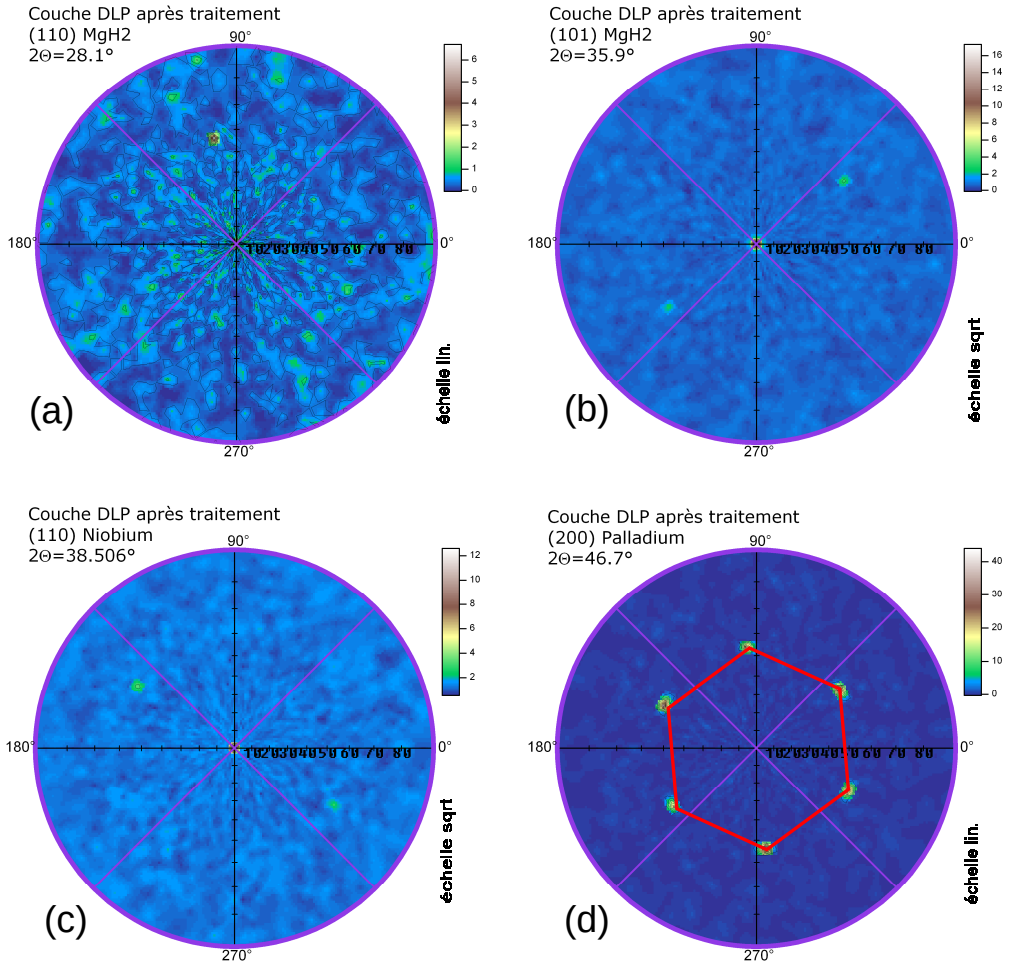


Figure 6.22 : Figures de pôles de la couche déposée après test d'hydruration en autoclave pour (a) MgH_2 selon la réflexion (110), (b) MgH_2 selon (101), (c) Nb selon (110) et (d) Pd selon (200)

6.3.4.5. Etude de la déshydrogénation de la couche en diffraction X

Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant au sein de notre couche, l'étude de la désorption de l'hydrogène du dépôt est ensuite effectuée. Pour cela, l'échantillon est placé sur le diffractomètre Bruker D8 DISCOVER décrit dans la partie « Techniques expérimentales ». Avant de positionner le dôme en graphite, deux morceaux de magnésium pur sont placés sur le pourtour intérieur du porte-échantillon comme guetteurs pour capter les éventuelles impuretés qui pourraient aller se fixer à la surface de la couche lors du chauffage. Le dôme en graphite est placé sur le four et une dizaine de rinçages à l'hélium sont réalisés pour protéger la couche déposée par DLP de toute contamination et risques d'oxydation. L'analyse est ensuite effectuée sous pompage primaire permanent.

A la longueur d'onde utilisée de 1,540598 Å, des pics de diffraction du graphite du four sont détectés entre 30° et 45°. Ces pics n'occasionnent cependant aucune gêne car la zone d'étude choisie pour cette expérience et où les pics déterminants sont attendus se positionne dans la première gamme d'angles de la Figure 6.19, soit dans l'intervalle situé entre 32° et 44° environ.

Des diagrammes de diffraction sont enregistrés de 35 °C à 215 °C tous les 10 °C, puis de 215 °C à 250 °C tous les 5 °C, et enfin tous les 2 °C jusqu'à 330 °C. La montée en température est fixée à 1 °C.s^{-1}. Chaque mesure prend approximativement 55 s (temps de balayage retour du détecteur inclus). Une fois la température de 330 °C atteinte, la couche est laissée sous pompage primaire et des diagrammes de diffraction X sont tracés régulièrement à température constante. Un diagramme résolu en temps représentant l'ensemble de ces mesures est alors tracé (Figure 6.23).

Le pic de diffraction correspondant au magnésium voit son intensité augmenter lors des enregistrements initiaux et cela durant 1 h 15 min environ et rester constant ensuite, impliquant la croissance puis la stabilité du signal de diffraction correspondant au métal Mg.

Pour le pic de diffraction correspondant à l'hydrure de magnésium formé, une brusque modification peut être observée au niveau de la ligne horizontale tracée en pointillés sur la Figure 6.23 en un peu moins de 2 h durant le pallier en température à 330 °C. Le pic apparait alors se décaler vers la position d'un pic de diffraction de la phase β-$NbH_{0,89}$, ce dernier pic diminuant progressivement en intensité avec le temps jusqu'à disparaitre totalement à la fin de l'expérience. En réalité, le pic associé à l'hydrure de magnésium disparaît assez vite (le magnésium métal étant totalement re-formé en 1 h 15 min !) et le pic correspondant à la phase β-$NbH_{0,89}$ apparaît avant de voir se former la phase α'-NbH_x (intensité apparaissant aux plus petits angles du pic du saphir (Al_2O_3). Cette double transformation explique la transition progressive visible sur la Figure 6.23. A noter que l'indexation des raies de diffraction de la figure est déjà définie à la Figure 6.19.

Enfin, la formation de la phase α-NbH_x est détectée lors du refroidissement (légère intensité aux plus grands angles du pic de Al_2O_3). D'après la littérature et le diagramme de phase binaire du système Nb-H représenté sur la Figure 6.24 [SCH 78], la phase α, en refroidissant, précipite à haute température en deux phases α et α', puis à température ambiante en α-NbH_x et β-NbH_x. Cette précipitation peut être supposée, en faible quantité en relation avec la proportion d'hydrogène encore présente, et pourrait expliquer le léger décalage observé en toute fin d'expérience lors du refroidissement aux plus petits angles par rapport au pic associé au saphir. La déstabilisation de MgH_2 s'opère donc rapidement en même temps que la transformation de la phase ordonnée β-$NbH_{0,89}$ avec la présence de raies de surstructure en phase α'-NbH_x, phase de solution solide de type bcc riche en hydrogène et désordonnée. Cette transformation correspond aux conditions thermodynamiques Pression-Composition-Température de la mobilité des atomes d'hydrogène dans le système NbH_x. Tant que la phase β-$NbH_{0,89}$ qui est un hydrure défini avec une surstructure orthorhombique de la

maille bcc élémentaire où les sites interstitiels sont stœchiométriquement occupés par l'hydrogène reste stable, la diffusion intrinsèque est faible, et ne permet pas au motif « porte » de laisser désorber rapidement β-MgH_2. Dès que la phase désordonnée α'-NbH_x qui porte pratiquement la même charge en hydrogène s'est formée, les sites lacunaires présents dans cette phase de solution solide concentrée permettent une plus haute mobilité des atomes d'hydrogène, et facilitent ainsi la désorption rapide de β-MgH_2 en métal magnésium.

Ces observations corroborent tout à fait les résultats de Pelletier *et al.* [PEL 01] décrits en introduction de ce chapitre avec le passage par la formation d'une phase métastable d'hydrure de niobium lors de la déshydruration de l'hydrure de magnésium.

A noter les légères variations en début et fin d'expérience, plus marquées pour le magnésium et le molybdène, qui sont dues à l'expansion thermique des matériaux, les pics de diffraction se décalant très légèrement au chauffage et retrouvant leurs positions initiales lors du refroidissement.

Il faut également noter sur la Figure 6.23 l'absence de pic d'hydrure de type $PdH_{0,706}$, pourtant visible après le chargement de la couche en hydrogène. Dans les conditions thermodynamiques de vide et de température appliquées à la couche pour désorber l'hydrogène, cet hydrure de palladium n'est pas stable en accord avec le diagramme de phase Pd-H, et compte tenu de l'extrême mobilité de l'hydrogène dans ce matériau, aucun signal de diffraction ne peut ainsi apparaître, même si l'hydrogène est évacué par l'intermédiaire de ce « canal ». De même, la formation *in fine* du métal Pd ne peut être mis en évidence car le signal de diffraction coïncide avec le pic plus intense du molybdène.

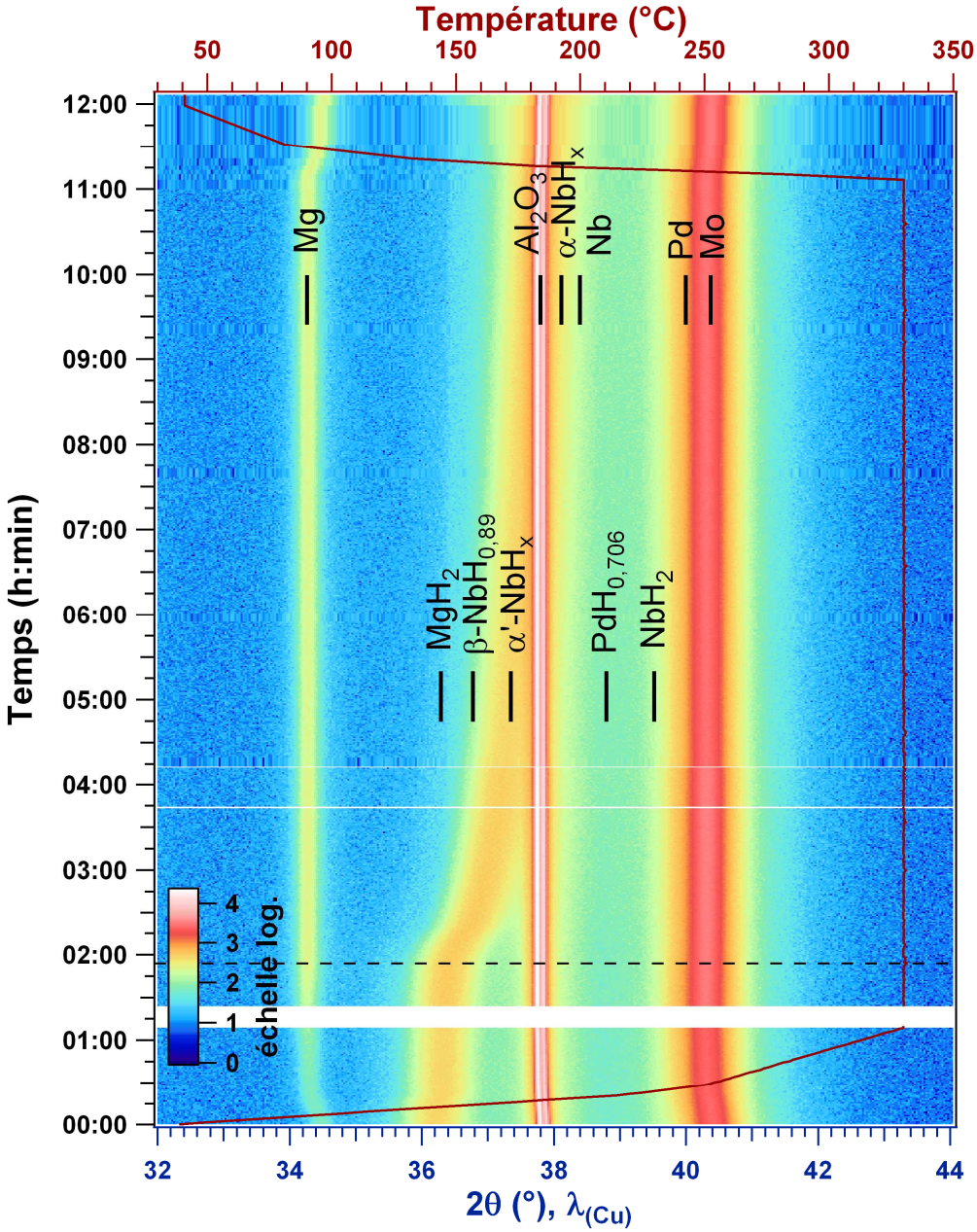


Figure 6.23 : Diagramme de diffraction X in-situ résolu en temps de la multicouche chauffée à 330 °C, pas de 0,03° (temps de chaque balayage 90 s)

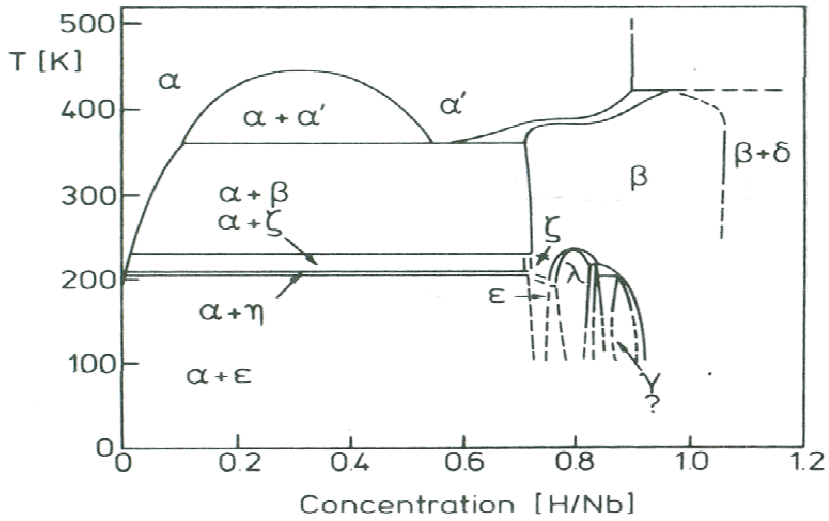


Figure 6.24 : Diagramme de phase binaire du système Nb-H [SCH 78]

6.3.4.6. Analyse de texture après déshydrogénation de la couche

Afin de caractériser le « réservoir » multicouche après déshydrogénation et pouvoir également comparer les textures avec celles observées après dépôt, des analyses de diffraction X en incidence rasante et de texture ont été effectuées.

L'analyse en incidence rasante donne des résultats semblables à ceux de l'étude faite sur la couche avant traitement sous hydrogène : les pics de diffraction correspondant au molybdène apparaissent et brouillent tout le reste.

En ce qui concerne l'analyse de texture après le test de déshydrogénation de la couche, les figures de pôles associées sont représentées ci-dessous (Figure 6.25). On peut remarquer que la figure de pôles correspondant à la réflexion (200) du palladium (figure (a)) est identique aux figures obtenues après dépôt (Figure 6.13 (b)) et après traitement sous hydrogène (Figure 6.22 (d)), le chargement en hydrogène ne semblant pas affecter la structure de la couche de palladium.

Les figures de pôles (b) et (c) associées aux réflexions (110) du niobium et (101) du magnésium respectivement sont comparables à celles déterminées avant traitement sous hydrogène, c'est-à-dire après dépôt. Après hydrogénation, la texture sur (110) du Nb avait disparue. Mais après désorption on retrouve cette texture initiale, avec ses dédoublements caractéristiques correspondant aux variants résultants de l'épitaxie de type bcc/fcc, cependant un peu moins intense. La texture selon la réflexion (101) de Mg est elle aussi moins intense par rapport à ce qui a été déterminé après dépôt (figure (d) de la Figure 6.13), ce qui tend à prouver qu'il y a une très légère perte de texture lors du traitement sous hydrogène.

Ces résultats montrent qu'en effectuant une hydrogénation puis une déshydrogénation de la multicouche déposée par DLP, il n'y a pas de modification essentielle de la structure et la microstructure propre de celle-ci. Il y a bonne conservation de sa texture, contrairement à ce qui a été observé dans le travail de Léon *et al.* [LEO 02] avec la perte de structure d'un film de magnésium de 30 µm d'épaisseur déposé par évaporation sous vide et ensuite soumis à un traitement sous hydrogène.

La perte d'intensité des réflexions sur les figures de pôles de la couche déposée par DLP après le cycle de sorption peut être expliquée par le fait que la structure des couches de magnésium et de niobium a été légèrement modifiée, ou que la désorption n'a pas été complète. Des cycles de sorption en autoclave seraient donc intéressants à mettre en œuvre après ce travail pour argumenter sur ces points.

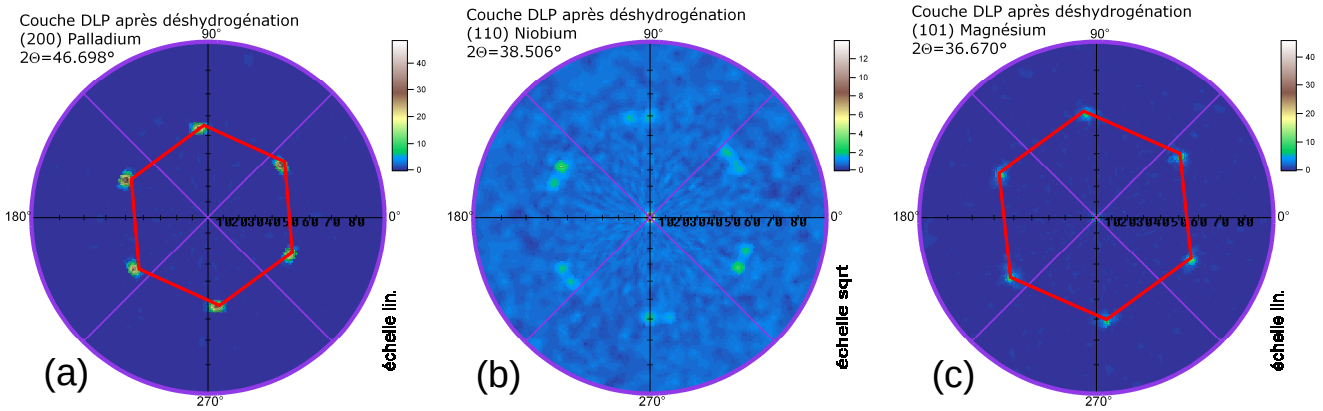


Figure 6.25 : Figures de pôles de la couche déposée après déshydrogénation pour (a) Pd selon la réflexion (200), (b) Nb selon (110) et Mg selon (101)

6.4. Conclusion

Afin de comprendre les phénomènes catalytiques ayant lieu à une interface de magnésium et de niobium, une multicouche quasi-monocristalline et parfaitement texturée a été réalisée par Dépôt Laser Pulsé.

En appliquant sur cette dernière une pression de 10 bars d'hydrogène à une température de 50 °C pendant 5 h en autoclave, il y a apparition d'une phase d'hydrure de magnésium, ainsi que des phases d'hydrures de palladium $PdH_{0,706}$ et de niobium NbH_2. L'étude de la déshydrogénation de la couche à 330 °C indique une augmentation de la proportion de magnésium ainsi qu'une diminution de sa phase hydrurée. Une nouvelle phase intermédiaire β-$NbH_{0,89}$ apparaît également lors de la déshydrogénation après environ 3 h et de manière corrélée avec la disparition de MgH_2, avant de complètement disparaître en formant des phases de type α' (forte concentration en solution solide) puis α (faible concentration en solution solide) de l'hydrure de niobium NbH_x.

Enfin, en effectuant un cycle d'hydrogénation suivie d'une déshydrogénation de la couche déposée, il apparaît que sa structure et sa microstructure propre ne subisse pas de modification importante et que celle-ci conserve sa texture initiale.

De nouveaux essais d'étude de la couche par réflectivité des rayons X sont à l'œuvre afin de déterminer les épaisseurs et les densités relatives à chaque couche.

L'emploi de méthodes de spectroscopie X de type XANES ou EXAFS parait également intéressant pour déterminer de manière plus fine l'environnement dans chaque couche du dépôt.

Enfin, l'élaboration d'une couche de magnésium déposée sur du molybdène et recouverte par celui-ci par la même technique DLP peut être envisagée. L'analyse de cette nouvelle couche après hydrogénation, afin d'observer l'éventuelle formation de la phase hydrurée du magnésium, permettrait de nous renseigner et de conclure si l'hydrogène absorbé dans la couche étudiée ici a définitivement pénétré par le palladium, puis diffusé au travers des couches supérieures de Nb et de Mg comme souhaité, ou si cette pénétration s'est produite de manière aléatoire sur tout le dépôt.

L'ensemble de cette étude tend à démontrer que la déstabilisation de MgH_2 s'opère donc rapidement en même temps que la transformation de la phase ordonnée β-$NbH_{0,89}$ en phase α'-NbH_x, phase de solution solide de type bcc riche en hydrogène et désordonnée. Cette transformation correspond aux conditions thermodynamiques Pression-Composition-Température de la mobilité des atomes d'hydrogène dans le système NbH_x. Tant que la phase β-$NbH_{0,89}$ qui est un hydrure défini avec une surstructure orthorhombique de la maille bcc élémentaire où les sites interstitiels sont stœchiométriquement occupés par l'hydrogène reste stable, la diffusion intrinsèque de ces atomes reste faible, et ne permet pas au motif de laisser désorber rapidement β-MgH_2. Dès que la phase

désordonnée α'-NbH_x, qui porte pratiquement la même charge en hydrogène s'est formée, les sites lacunaires présents dans cette phase de solution solide concentrée permettent une plus haute mobilité des atomes d'hydrogène, et facilitent ainsi la désorption rapide de β-MgH_2 en métal magnésium.

7. ELABORATIONS A HAUTES TEMPERATURES ET SOUS TRES HAUTES PRESSIONS

7. ELABORATIONS A HAUTES TEMPERATURES ET SOUS TRES HAUTES PRESSIONS 173

7.1. Introduction 175

7.2. Le phénomène de « SuperAbundant Vacancy » (SAV) 177

7.3. Synthèse de nouveaux composés et hydrures ternaires à hautes températures et sous très hautes pressions 181

7.3.1. Explosions et amélioration du procédé 181

7.3.2. Conditions opératoires 181

7.3.3. Synthèses et analyses par diffraction X 183

7.3.3.1. Synthèses à partir de MgH_2 et Ti-V-H 184

7.3.3.2. Synthèses à partir de MgH_2 et Ta_2H 187

7.3.3.2.1. Mélange 1 - MgH_2:Ta_2H en proportions atomiques 6:1 (Mg/Ta = 3) 188

7.3.3.2.2. Mélange 2 - MgH_2:$TaH_{0,5}$ en proportions atomiques 6:1 (Mg/Ta = 6) 189

7.4. Etude théorique d'hydrures de la forme Mg_6TiMH_{16} (M = Mg, Al, Zn) 192

7.5. Conclusion 195

7.1. Introduction

Afin d'améliorer les cinétiques de sorption trop lentes du magnésium, le recours au broyage mécanique de l'hydrure de magnésium MgH_2 avec l'ajout de petites quantités de métaux de transitions (MT) a été très largement étudié [CHA 04, LIA 00, LIA 99a, LIA 99b, RIV 03]. Cette méthode n'est cela dit pas la seule pouvant être employée pour parvenir à l'amélioration des réactions de sorption et désorption de l'hydrogène. Le magnésium et les métaux de transitions (MT) sont en effet également utilisés pour l'élaboration d'alliages ou d'hydrures ternaires. Or, de nombreux MT (de début de série d) ne sont pas miscibles avec le Mg, et ne forment donc pas d'alliages avec celui-ci. En corollaire, les hydrures ternaires correspondants à base de Mg et de ces métaux de transition n'existent pas non plus.

Cependant, le processus d'élaboration sous hautes pressions permet la synthèse d'alliages par le mélange de métaux non-miscibles entre eux. Les métaux de transition appartenant au groupe 4-5 ne forment pas d'alliages avec Mg, comme le montrent les diagrammes binaires de la Figure 7.1 ci-dessous.

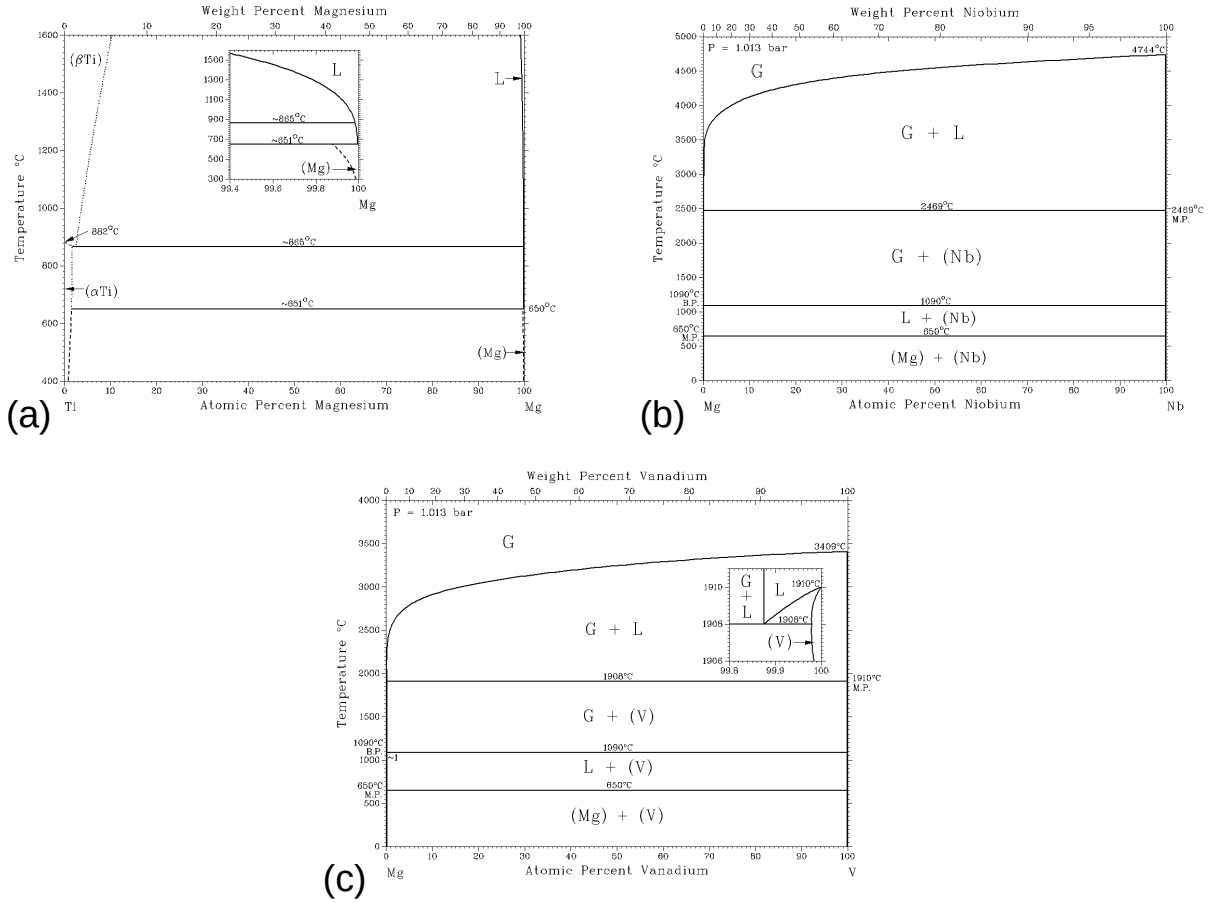


Figure 7.1 : Diagrammes de phases binaires des composés Mg-Ti, Mg-Nb et Mg-V (aucun diagramme de phase n'existe pour Mg-Ta)

Cependant, des composés tels que $Mg_2Ni_3H_{3,4}$ [TAK 02], $Mg_3MnH_{\sim 6}$ [BLO 03] ou bien encore $Mg_3CrH_{\sim 6}$ [KYO 03, RON 04] ont déjà été élaborés grâce aux hautes pressions. Grâce à ces techniques d'élaborations sous hautes pressions, avec un mélange de MgH_2 et d'un hydrure de MT dans des proportions stœchiométriques définies, les synthèses de nouvelles phases stabilisées par l'hydrogène sont envisageables [KYO 04a, KYO 04b, KYO 08, RON 05, SAT 06a, SAT 06b].

Un aspect extrêmement intéressant de ces nouvelles phases ternaires est lié à leur métastabilité, en comparaison à la difficile déstabilisation de l'hydrure de magnésium. Si l'hydrure de magnésium ne désorbe qu'à une température de 300°C sous ~ 0.15 MPa, l'hydrure ternaire $Mg_7TiH_{\sim 14}$ [KYO 04a] se déstabilise complètement à ~140°C, perdant ainsi tout son hydrogène, mais la combinaison intermétallique résiduelle Mg-Ti étant alors par définition instable, le matériau est donc totalement démixté et donc irréversible dans des conditions proches de la normale. De même les hydrures ternaires $Mg_6V\square H_{\sim 12}$ (□ = lacune) [KYO 04b] et $Mg_{6.5}NbH_{\sim 13}$ [SAT 06a] ont été proposés, présentant néanmoins le même caractère de métastabilité extrême. Très récemment, un composé de cette série contenant du lithium en substitution $Mg_7Ti_{1-x}Li_xH_{\sim 14}$ [présentation de Dag Noréus à la Conférence MH 08 en juin 2008 à Reykjavik en Islande] a été synthétisé et semble présenter un certain degré de réversibilité pourvu que tout l'hydrogène n'ai pas été désorbé.

Ces nouvelles phases méritent alors d'être étudiées tant expérimentalement que sur le plan théorique pour en déterminer la structure, comprendre la (méta-) stabilité de cette structure et de chercher à former des hydrures réversibles, légers car riches en magnésium, et dont la température de fonctionnement serait énergétiquement moins prohibitif que le magnésium pur.

L'élément d'addition structurale appartenant à la même famille de métaux d de début de série, il faut donc s'attacher à comprendre le rôle des électrons de valence de ces éléments, à la fois sur l'aspect soit disant catalytique lors de l'activation du magnésium et l'aspect déstabilisant de la structure des hydrures ternaires à base Mg-TM-H. Il est clair que la dynamique de l'atome d'hydrogène placé dans de telles situations doit être considérablement modifiée.

7.2. Le phénomène de « SuperAbundant Vacancy » (SAV)

Des études réalisées sur le palladium placé sous des conditions de hautes températures et de hautes pressions ont démontrées des phénomènes de contraction anormales de la maille et une réduction de la densité des échantillons obtenus, ceci étant du à la formation d'un grand nombre d'agrégats de lacunes d'hydrogène, en anglais « vacancy-hydrogen », alors appelé Vac-H, ou SAV pour « SuperAbundant Vacancy ». Une grande densité (~ 10 % at.) de ces lacunes Vac-H résulte de la diffusion induite en surface [FUK 00]. Sous hautes températures et hautes pressions, il y a migration rapide des lacunes (et donc des atomes d'hydrogène) puis réorganisation structurale rapide, ce qui induit des conditions faciles de la diffusion de toutes les espèces (H, métal).

Des expériences ont déjà été réalisés avec les appareils Conac au sein de l'équipe IICE sur des disques de palladium, placés entre deux pastilles compactées d'anthracène de formule $C_{14}H_{10}$ qui se décompose de manière irréversible à 400 °C et libère alors de l'hydrogène. L'échantillon de palladium est séparé de l'anthracène par des disques de BN (d'épaisseur ~ 0,1-0,2 mm) afin d'éviter toute contamination de l'échantillon par le carbone et permettre à l'hydrogène de diffuser dans le disque de palladium, le BN étant en effet perméable à l'hydrogène. Le tout est encapsulé dans une cellule en NaCl de 8 mm de hauteur (bouchons de sel non compris), et inséré dans un four en graphite, comme décrit dans la partie « Procédé des hautes températures et hautes pressions » du Chapitre 3.

Les disques sont obtenus à partir de poudre de palladium 1,0-1,5 µm 99,9 % compactée puis placée en four HF pour être fondue. L'échantillon massif est ensuite laminé à l'air sur un laminoir horizontal jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 0,15-0,20 mm et enfin découpé en disques de 7 mm de diamètre. La plaque de palladium élaborée dont sont issus les disques est analysée en diffraction X (Figure 7.2) et le diagramme correspondant n'indique la présence d'aucune impureté ou formation d'oxyde.

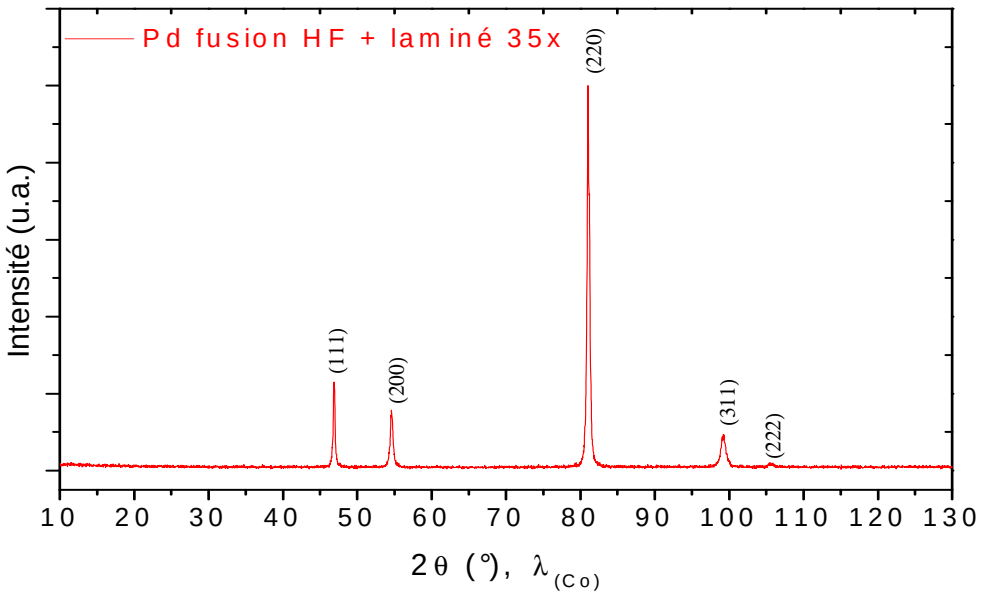


Figure 7.2 : Diagramme de diffraction X du palladium obtenu par fusion HF et laminé 35 fois, pas de 0,03°, temps de comptage de 10 s, JCPDS : Pd (03-065-2867)

Une fois les disques polis et nettoyés à l'éthanol 99 % puis encapsulés dans les cellules en sel, ils sont soumis à des hautes températures et hautes pressions en Conac 40. La température de réaction appliquée à l'échantillon est de 800 °C, le taux de phase hydrurée augmentant en fonction de la température aux dépens de la phase de palladium sous forme métallique : environ 15 %, 45 % et 90 % de phase hydrurée pour des températures de réaction de 600 °C, 700 °C et 800 °C respectivement à 3,5 GPa [DOS 99]. La transformation structurale nécessite donc une activation thermique, la simple application de hautes pressions ne suffisant pas. On peut voir sur la Figure 7.3 que pour deux expériences réalisées dans les mêmes conditions de température (800 °C) et de pression (~ 4 GPa) et à partir du même composé initial, les diagrammes de diffraction X sont totalement différents. Dans le premier cas, très peu de phase hydrurée a été formée, alors que dans le second cas, quasiment tout le palladium est passé sous sa forme hydrurée β-$PdH_{0,706}$.

Au vu de ces résultats, on pourrait penser que le procédé n'est pas reproductible. Mais ce n'est pas le cas car les deux échantillons de palladium découpés sous forme de pastilles n'étaient en toute rigueur pas exactement les mêmes : après fusion par four à arc, l'échantillon massif obtenu avait une forme quasi-conique, due à un effet causé par la pointe du four à arc. En réalisant des laminages sur l'échantillon, les parties situées à la pointe de ce dernier ont évidemment été moins laminées que les parties situées à sa base, plus large, avant d'obtenir une plaque fine de palladium. Le disque de Pd issu de la partie la plus laminée de la plaque est associé à la figure de droite sur la Figure 7.3 et noté $Pd_{(2)}$, où l'échantillon est quasiment totalement hydruré. Le laminage serait donc déterminant dans les conditions appliquées, l'absorption d'hydrogène étant facilitée par l'obtention d'une microstructure plus fine.

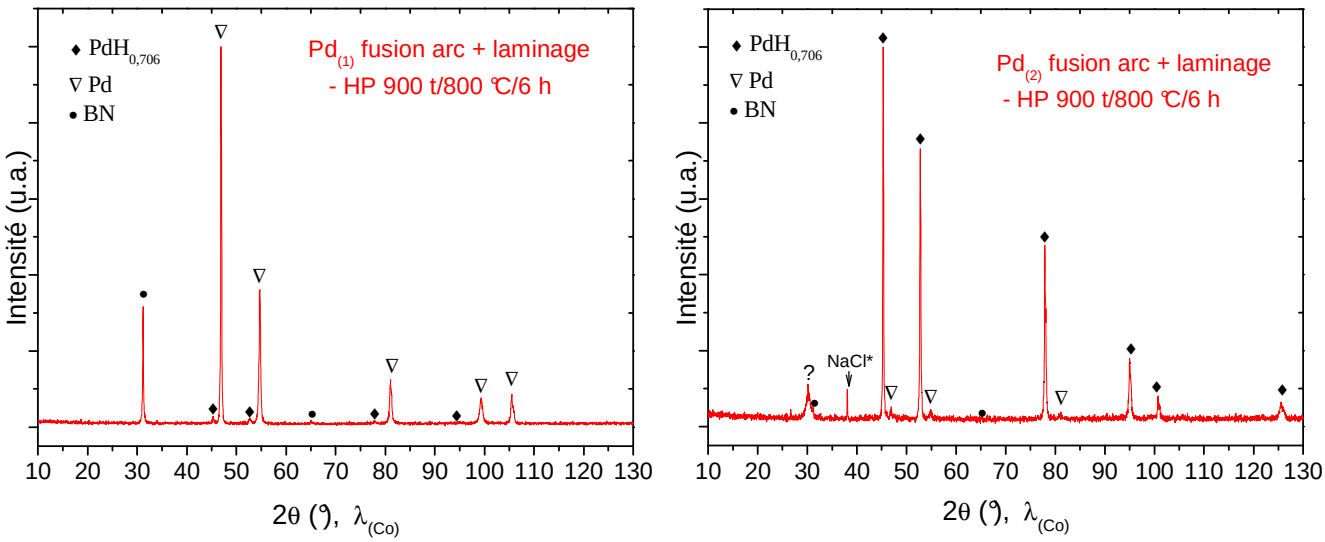


Figure 7.3 : Diagrammes de diffraction X de deux échantillons de palladium à haute température et sous hautes pressions (900 t à 800 °C) pendant 6 h en Conac 40, pas de 0,03°, temps de comptage de 10 s, JCPDS : $PdH_{0,706}$ (00-018-0951) – Pd (03-065-2867) – BN (00-045-1171) – NaCl (01-083-1728)

Dans le but de partir d'un échantillon à la fois réactif et homogène en termes de contraintes internes, un échantillon massif de palladium a donc du être élaboré sous la forme d'une sphère, à l'aide d'une fusion par four à hautes fréquences (HF), puis laminé de manière uniforme un grand nombre de fois. De nouvelles expériences dans des conditions identiques de température et de pression ont alors été réalisées à partir de disques de palladium, découpés dans l'échantillon obtenu par fusion HF et laminé 35 fois à température ambiante, préalablement polis et nettoyés à l'éthanol 99 % avant d'être encapsulés dans les cellules. Les diagrammes de diffraction X obtenus sont représentés ci-dessous (Figure 7.4).

Pour deux des trois échantillons ainsi élaborés (Pd fusion HF + laminage 35x (1) et (2)), la phase hydrurée $PdH_{0,706}$ est majoritairement formée, une petite proportion de palladium non hydruré persistant toutefois. Pour la dernière synthèse réalisée, « Pd fusion HF + laminage 35x (3) » (diagramme du haut de la Figure 7.4), le palladium reste principalement sous forme métallique, bien que la phase hydrurée soit également obtenue. Ce résultat peut être du au laminage qui ne serait pas parfaitement uniforme au sein de la plaque de palladium initialement réalisée ou bien, mais de façon moins certaine, au procédé des hautes pressions lui-même avec une pression légèrement différente, ou une quantité d'anthracène sous forme de pastilles sensiblement différente.

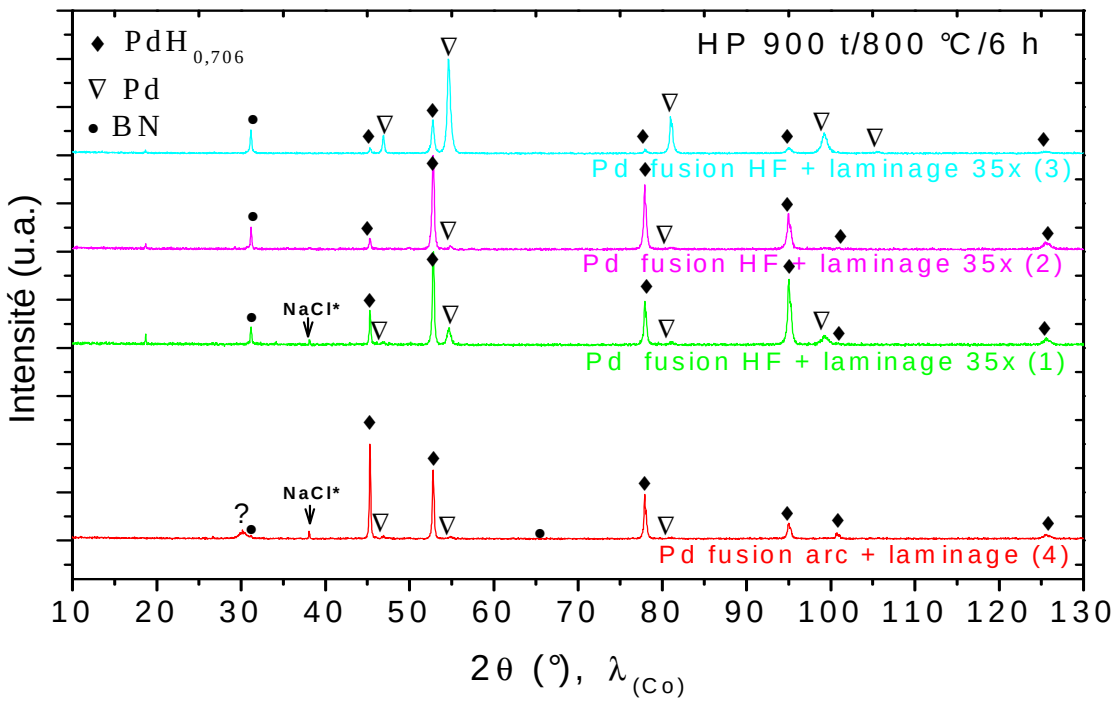


Figure 7.4 : Diagrammes de diffraction X obtenus pour le palladium à haute température et sous hautes pressions (900 t à 800 °C) pendant 6 h en Conac 40, pas de 0,03°, temps de comptage de 10 s, JCPDS : $PdH_{0,706}$ (00-018-0951) – Pd (00-046-1043) – BN (00-045-1171) – NaCl (01-083-1728)

7.3. Synthèse de nouveaux composés et hydrures ternaires à hautes températures et sous très hautes pressions

7.3.1. Explosions et amélioration du procédé

Suite à de nombreuses explosions de nos cellules (figure (b) de la Figure 7.5), certains paramètres ont du être modifiés et optimisés afin d'éviter tout problème. Ces explosions répétées détruisent non seulement nos échantillons mais endommagent de façon importante les enclumes du système, onéreuses et difficiles à approvisionner en termes de délais.

Pour cela, le programme pilotant les expériences a tout d'abord été modifié, en effectuant une montée en puissance de 10 $W.min^{-1}$ au lieu des 100 $W.min^{-1}$ préalablement utilisés. Des joints en carton ont de plus été ajoutés pour les expériences sous hautes températures et hautes pressions pour les deux configurations Conac 28 et Conac 40, afin de permettre une meilleure tenue de la cellule s'extrudant et fluant sous l'effet des très hautes pressions.

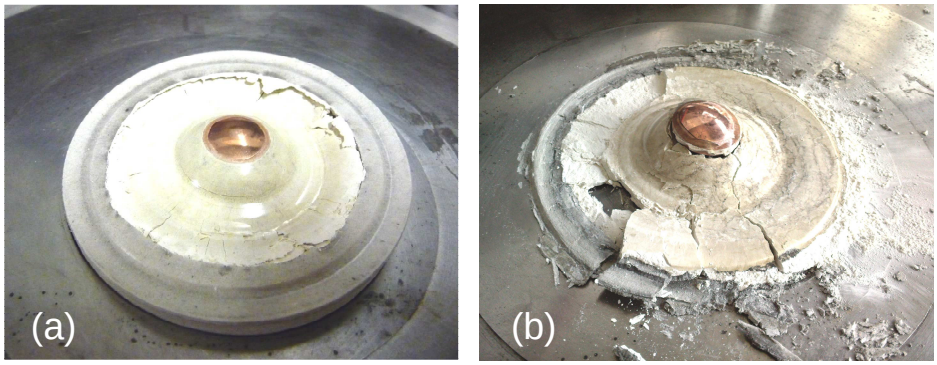


Figure 7.5 : Photographies d'une cellule Conac 28 (a) après expérience réussie ou (b) après explosion

7.3.2. Conditions opératoires

Toutes les élaborations ont été réalisées avec une montée en pression de 7 $t.min^{-1}$ et une montée en puissance de 10 $W.min^{-1}$. Le temps de chaque élaboration est donc directement lié à la pression et à la puissance désirées, ainsi qu'à la durée du palier de température et de pression souhaité. Un temps de latence de 2 min entre la fin de montée en pression et le début de montée en température et un autre de 5 min entre la fin de descente en température et le début de descente en pression sont

utilisés, afin de permettre au système d'être bien installé dans les conditions demandées et d'éviter tout problème. Un schéma du programme type employé est illustré sur la Figure 7.6.

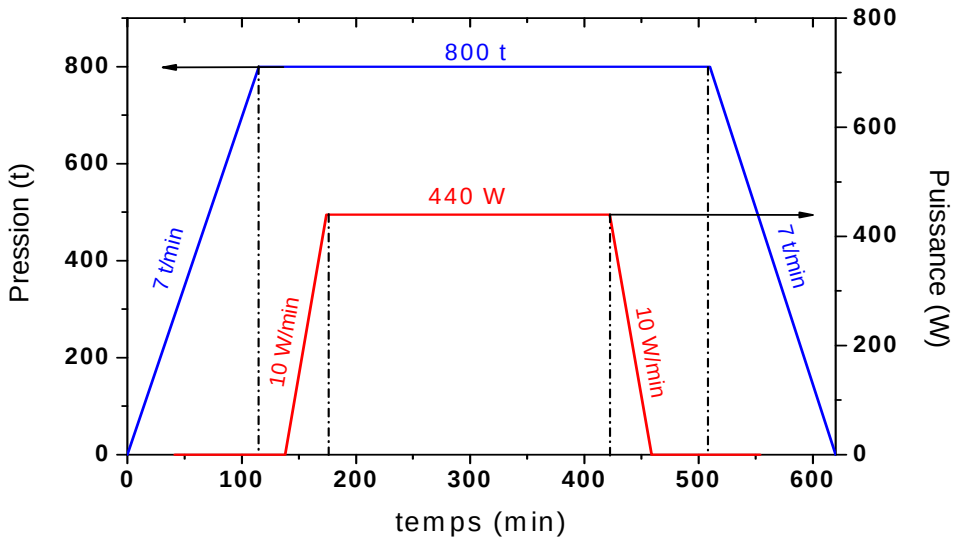


Figure 7.6 : Programme type d'une expérience à haute température et sous hautes pressions

La détermination de la pression exacte en fonction du tonnage appliqué se révélant difficile avec nos appareillages, les pressions appliquées aux échantillons étudiés seront données en tonnes et non en gigapascals dans la suite de ce travail. Les étalonnages en température, mieux maîtrisés et représentés dans l'Annexe 6, permettent de déterminer les températures appliquées aux échantillons en fonction de la puissance électrique fournie. Dès lors, les températures appliquées seront données directement en °C.

Le système Conac utilisé a pour milieu transmetteur la calcite, une forme cristalline naturelle de $CaCO_3$. Des changements de phase de cette calcite ont lieu selon les températures et pressions appliquées, comme le montre la Figure 7.7 issue du travail de Suito *et al.* [SUI 01]. A température ambiante, la phase I de type rhomboédrique ($R\bar{3}c$) se transforme en phase II de type monoclinique ($P2_1/c$) à environ 1,7 GPa. Cette transition étant de plus de type displacif, elle s'accompagne d'une augmentation de la densité d'à peu près 2,2 %. La transition de la calcite II à la calcite III se produit à environ 2,0 GPa, et cette phase persiste jusqu'à 10 GPa. L'augmentation de la température sous 3, 4 et 6 GPa produit ensuite une série de transitions de phases : calcite III → aragonite → calcite désordonnée → phase liquide. La calcite désordonnée correspondant aux phases IV et V à hautes températures et sous hautes pressions. Il est à noter que pour les domaines de température et de pression appliqués, et en augmentant toujours la pression avant de commencer à chauffer, les phases désordonnées de la calcite n'entrent pas en jeu lors de nos expériences, d'après la Figure 7.7.

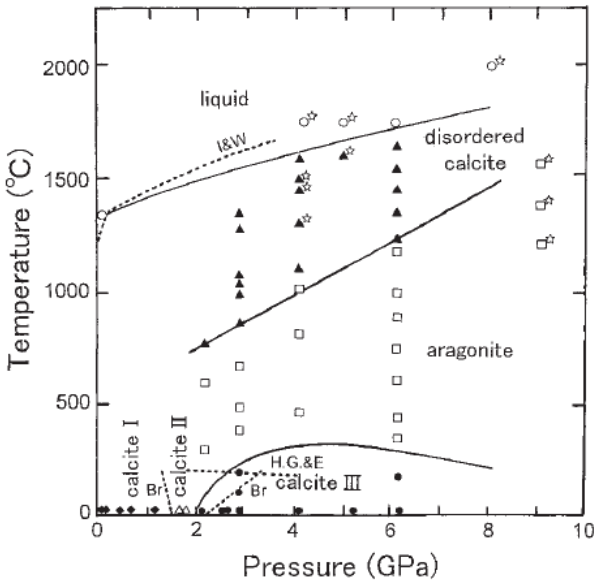


Figure 7.7 : Diagramme des domaines d'existence des phases de $CaCO_3$ en fonction de la température et de la pression – losanges noirs : calcite I, triangles blancs : calcite II, cercles noirs : calcite III, carrés blancs : aragonite, triangles noirs : calcite désordonnée, cercles blancs : phase liquide - [SUI 01]

7.3.3. Synthèses et analyses par diffraction X

Dans un premier temps, des hydrures de Ti, V, Nb, Ta, etc ont été synthétisés en autoclave (décrit au Chapitre 3) à partir de poudres de métaux purs et en appliquant différents cycles d'activation thermique. La pureté des hydrures obtenus a été vérifiée par diffraction X, et la détermination des paramètres de maille a fournit une indication sur leur composition en hydrogène en accord avec la mesure pondérale réalisée à la sortie de l'autoclave.

Ces hydrures d'addition ont été successivement utilisés pour réaliser des mélanges aussi homogènes que possible avec différentes poudres de MgH_2 (Alpha-Aesar, Goldschmidt GmbH et préférentiellement de McPHy Energy). De très nombreuses expériences de synthèse sous hautes pressions ont été réalisées, sous des pressions différentes, pour des durées et des températures différentes, mais sans aucun résultat probant à la clé. Entre temps, plusieurs casses des enclumes Conac ont été à déplorer (d'autres expériences étant également entreprises en alternance par d'autres équipes du laboratoire), impliquant de nombreux délais d'approvisionnement et de réglages des presses.

La qualité de la source d'hydrogène (hydrolyse possible du $C_{14}H_{10}$) a également été suspectée et mise en cause, tout comme la qualité des différents hydrures MgH_2 et TMH_x. Enfin, il a été envisagé que la forme géométrique et le gros volume de nos enclumes Conac, différentes des multi-enclumes japonaises, pouvaient aussi être un frein à la synthèse des hydrures ternaires Mg-TM-H recherchés.

De nouveaux essais ont alors été repris, avec le MgH_2 de McPHy Energy [MCP] avec ou sans fusion préalable de précurseur Ti-V-Cr (4-5 % m.), avec une source fraîche de $C_{14}H_{10}$ et de nouveaux hydrures Ti-V en poudre de granulométrie bien plus fine et homogène.

7.3.3.1. Synthèses à partir de MgH_2 et Ti-V-H

Pour la suite de cette étude, deux composés de la famille des Ti-V-H, $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ et $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$, ont été mélangés avec un des deux hydrures de magnésium décrits ci-dessus. Ces deux hydrures Ti-V-H, particulièrement bien nanocristallisés et représentant donc un avantage en termes de réactivité, ont été préparés par SHS (« Self-Propagating High-Temperature Synthesis »).

Les synthèses à haute température et sous hautes pressions effectuées ainsi que les phases obtenues sont répertoriées dans le Tableau 2.2. Malgré de nombreuses tentatives réalisées à la pression maximale que peut atteindre le dispositif, en faisant varier tour à tour la quantité de la source d'hydrogène ($C_{14}H_{10}$) présente dans la cellule, la température et la durée des synthèses, aucune phase associée à un hydrure ternaire n'a malheureusement pu être observée de façon significative jusqu'alors.

Pour toutes ces élaborations, il y a majoritairement formation de la phase γ-MgH_2 (forme α-PbO_2). Cette phase est souvent formée et stabilisée comme produit de réaction dans les synthèses sous hautes pressions, notamment dans le cas du composé Mg_2NiH_4 [VAJ 02].

Un reste de phase β-MgH_2 (forme rutile TiO_2) est également remarqué sur l'ensemble des diagrammes de diffraction X.

Ces résultats semblant indiquer clairement que la pression maximale possible avec notre appareillage n'est pas suffisante pour les élaborations souhaitées (bases Ti, V en addition), de nouveaux essais ont été mis en œuvre selon les données de la littérature pour des hydrures pouvant être formés à des pressions plus faibles (autour de 4 GPa), et notamment à base de tantale [KYO 08] ou de niobium [KYO 07].

MELANGES	Pression (t)	Température (°C)	Durée (h)	Phases obtenues (* phase majoritaire)
MgH_2 activé + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 4 mm x 2	800 (~ 5,5 GPa)	600	6	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 activé + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 2 mm x 2	800	600	6	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 activé + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – sans $C_{14}H_{10}$	800	700	2	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 activé + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 2 mm x 2	800	700	4	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 activé + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 2 mm x 2	800	700	2	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 activé + $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 2 mm x 2	800 (~ 5,5 GPa)	700	2	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 sans additif + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 5 mm x 2	800	600	5	*γ-MgH_2 - MgO
MgH_2 sans additif + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 2 mm x 2	800	700	2	*γ-MgH_2 - α-MgH_2 - MgO
MgH_2 sans additif + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – $C_{14}H_{10}$ 2 mm x 2	800	800	6	*MgO - α-MgH_2 - γ-MgH_2
MgH_2 sans additif + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ (7 :1) – sans $C_{14}H_{10}$	800 (~ 5,5 GPa)	700	2	*γ-MgH_2 - MgO

Tableau 7.1 : Conditions expérimentales et phases obtenues après synthèses à haute température et sous hautes pressions en Conac 28 (les températures appliquées sont estimées à partir des tracés des correspondances Puissance-Température fournies dans l'Annexe 6 en fonction de la pression)

Les échantillons obtenus ont été systématiquement analysés par diffraction X, et peu d'indices de la formation d'une phase métastable Mg-TM-H ont été enregistrés. Sur le diagramme de diffraction X de la Figure 7.8, on relève en effet des indices très ténus de possible formation de la phase Mg_7TiH_x.

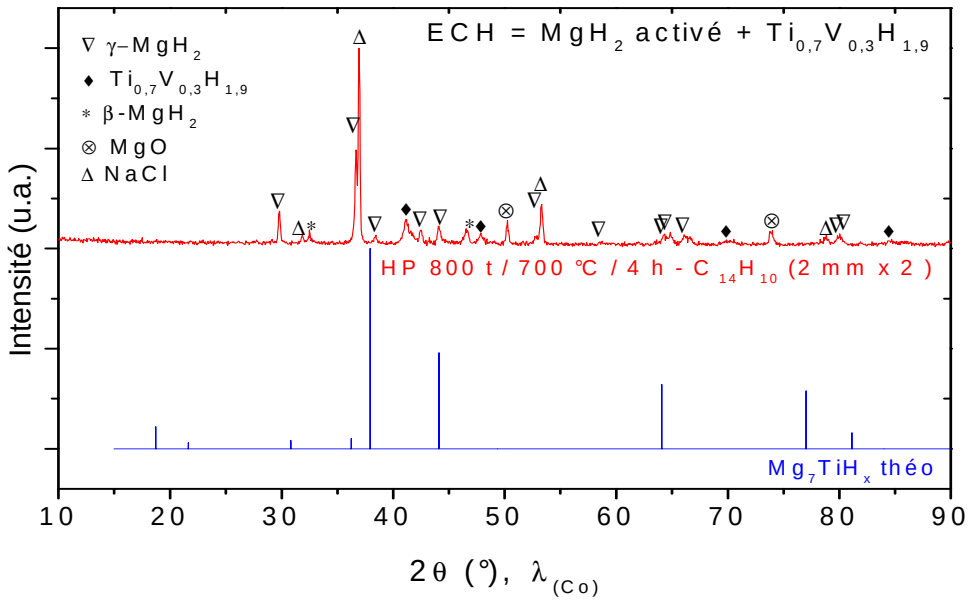


Figure 7.8 : Diagramme de diffraction X d'un mélange MgH_2:$Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ = 7:1, pas de 0,03°, temps de comptage de 8 s, Mg_7TiH_x théorique d'après [KYO 04a]

Un échantillon a été fabriqué en plus grande quantité afin de pouvoir être étudié par diffraction neutronique en utilisant le composé d'addition finement cristallisé $Ti_{0.7}V_{0.3}H_{1.9}$. La diffraction des neutrons est en effet plus favorable pour mettre en évidence une structure contenant de l'hydrogène (le deutérium étant bien sûr encore plus intéressant car il n'y a pas de diffusion incohérente comme pour l'hydrogène). Ici, la longueur de diffusion ou longueur de Fermi de l'hydrogène est tout à fait comparable à celle du titane et du magnésium, contrairement aux sections efficaces des rayons X, cette technique est aussi plus intéressante car complètement pénétrante dans tout l'échantillon (quelques µm seulement pour les rayons X) [BAC 75].

Le diagramme de diffraction neutronique réalisé sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin (Grenoble) et présenté sur la Figure 7.9 permet de mettre en évidence une série de petits pics de diffraction à relier à la surstructure fcc d'un composé de type Mg_7TiH_{14} [KYO 04a, RON 05]. Cependant, la faiblesse de ces pics de diffraction, comparés y compris à ceux de la phase haute pression de MgH_2 (type γ) montre que les conditions de bonne synthèse sont sans doute encore très loin de l'optimum.

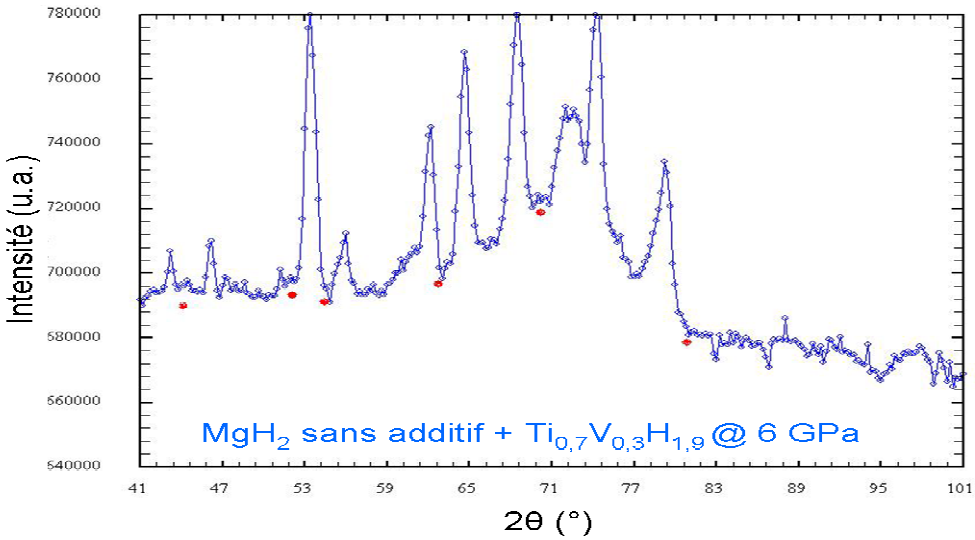


Figure 7.9 : Diagramme de diffraction neutronique (λ = 2,42 Å) du mélange MgH_2 sans additif + $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$ après synthèses à haute température et sous hautes pressions en Conac 28 (les points rouges représentant les pics attendus de la phase ternaire)

7.3.3.2. Synthèses à partir de MgH_2 et Ta_2H

L'hydrure de tantale destiné à être mélangé au MgH_2 pour les synthèses à haute température et sous hautes pressions a été réalisé en autoclave conventionnel à partir de poudre de tantale 99,98 % (Nb-25 ppm) cyclée plusieurs fois en température pour assurer une bonne homogénéité. La poudre obtenue après hydrogénation a été analysée par diffraction X et la Figure 7.10 ci-dessous indique que la poudre est quasiment totalement hydrurée, une infime partie (négligeable) du tantale restant sous forme métallique.

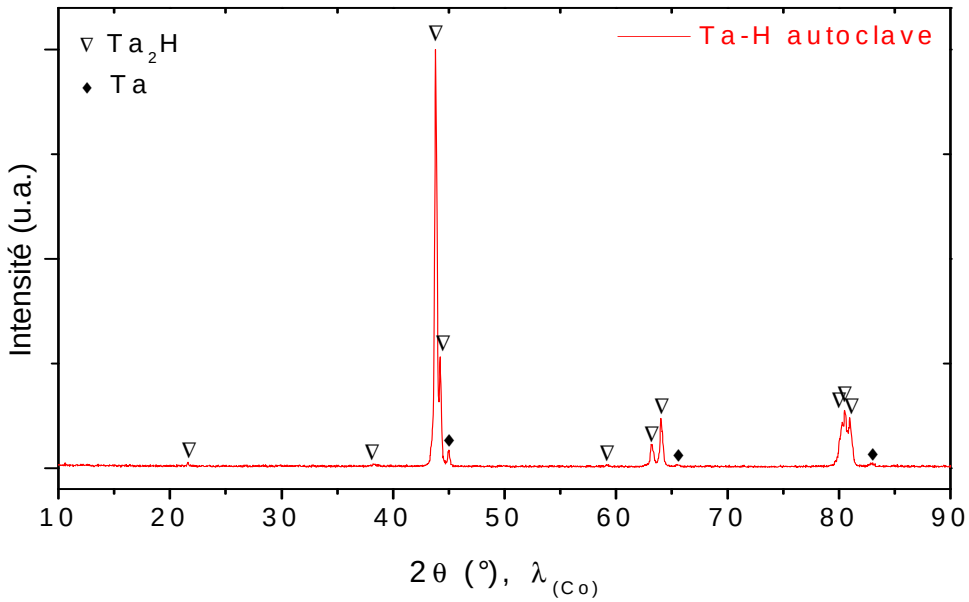


Figure 7.10 : Diagramme de diffraction X du tantale après cyclage en autoclave, pas de 0,03°, temps de comptage de 8 s, JCPDS : Ta_2H (01-078-0587) – Ta (01-089-4901)

7.3.3.2.1. Mélange 1 - MgH_2:Ta_2H en proportions atomiques 6:1 (Mg/Ta = 3)

On peut tout d'abord remarquer en comparant le diagramme de la Figure 7.10 du tantale hydruré en autoclave et le diagramme du mélange initial MgH_2:Ta_2H dans des proportions 6:1 de la Figure 7.11 que l'hydrure de tantale ne semble pas stable : entre l'analyse faite après la sortie de l'autoclave et celle effectuée après avoir mélangé et compacté les deux hydrures en boîte à gants, la phase métal Ta a augmentée et la phase Ta_2H précédemment identifiée a laissé place à deux autres phases hydrurées $TaH_{0,8}$ et $TaH_{0,5}$.

La Figure 7.11 montre le diagramme de diffraction X de l'échantillon réduit en poudre après synthèse sous 560 t (~ 4,5 GPa) à 440 W (600 °C) pendant 4 h, après avoir été soigneusement récupéré à l'intérieur de la cellule en sel. Les restes de tantale sous forme métallique présent initialement et celui retrouvé en fin d'expérience ne sont pas identiques : le tantale de départ est de structure cubique, avec comme paramètres de maille : a = b = c = 3,3306 Å avec le groupe d'espace Im-3m, alors que le tantale obtenu après passage sous hautes températures et hautes pressions est de structure cubique avec un paramètre de maille : a = b = c = 4,2200 Å avec le groupe d'espace Fm-3m. Il y a un rapport voisin de $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ entre les paramètres de ces phases, c'est-à-dire que la distance Ta-Ta n'a été que peu changée. La première maille correspond au tantale bcc, avec cependant une petite augmentation du paramètre de maille (en référence à 3,3019 Å pour le métal), pour signifier une légère concentration résiduelle en hydrogène (phase α-TaH_x). La deuxième maille fcc correspond alors à un hydrure très chargé, proche de la saturation (a = 4.514 Å pour TaH_2).

Aucune phase ternaire n'est cependant détectée après élaboration, les seules autres phases mises en évidence étant les phases γ et α de MgH_2 et la phase γ de TaH.

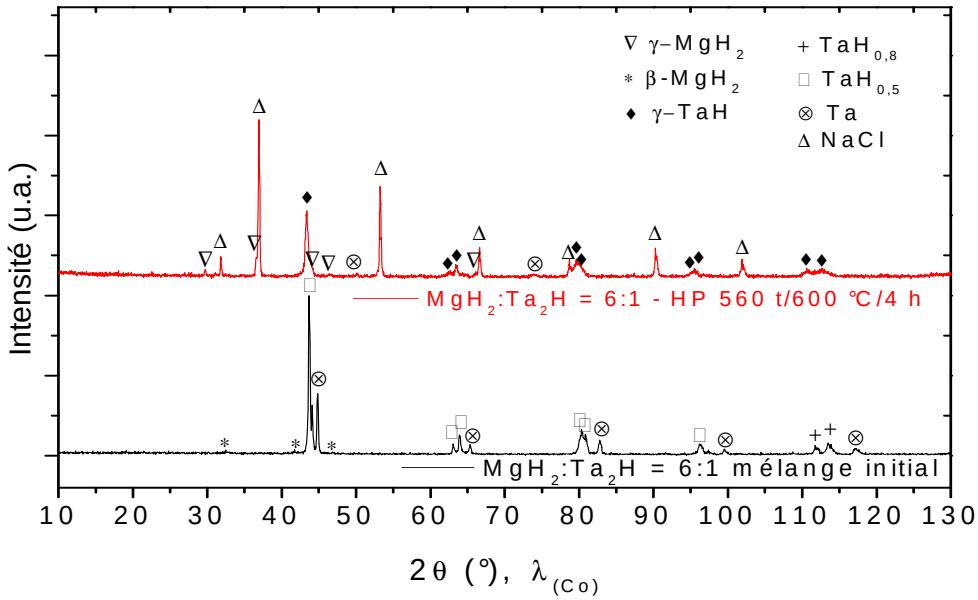


Figure 7.11 : Diagrammes de diffraction X du mélange MgH_2: Ta_2H = 6:1 avant et après expérience à haute température et sous hautes pressions en Conac 28 sous 560 t à 600 °C pendant 4 h avec un pas de 0,05° et un temps de comptage de 5 s pour le mélange initial et un pas de 0,03° et un temps de comptage de 10 s pour le diagramme après pression, JCPDS : γ-MgH_2 (00-035-1184) – β-MgH_2 (01-074-0934) – γ-TaH (00-003-0904) – $TaH_{0,8}$ (00-006-0564) – $TaH_{0,5}$ (01-089-4074) – Ta (01-089-4901 et 01-088-2338) – NaCl (01-077-2064)

7.3.3.2.2. Mélange 2 - MgH_2:$TaH_{0,5}$ en proportions atomiques 6:1 (Mg/Ta = 6)

Une nouvelle synthèse, à partir du même tantale hydruré en autoclave pour un mélange initial MgH_2:$TaH_{0,5}$ dans des proportions 6:1, est ensuite mise en œuvre. Le diagramme de diffraction X de l'échantillon réduit en poudre après synthèse sous 560 t (~ 4,5 GPa) à 440 W (600 °C) pendant 4 h est représenté sur la Figure 7.12.

La formation d'une nouvelle phase ternaire de structure orthorhombique est alors déterminée. La présence d'oxyde de magnésium n'est pas observée, les pics de diffraction qui lui sont associés n'étant en tout cas pas discernables des pics de diffraction correspondant au tantale et positionnés à des valeurs d'angle de Bragg très proches.

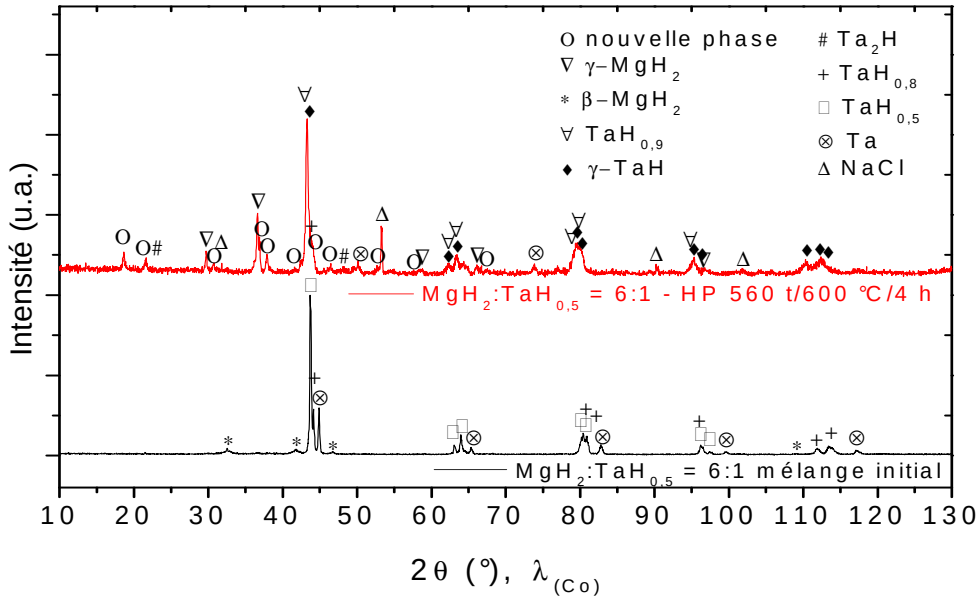


Figure 7.12 : Diagrammes de diffraction X du mélange MgH_2:$TaH_{0,5}$ = 6:1 avant et après expérience à haute température et sous hautes pressions en Conac 28 sous 560 t à 600 °C pendant 4 h avec un pas de 0,03° et un temps de comptage de 8 s pour le mélange initial et 10 s pour le diagramme après hautes pressions, JCPDS : γ-MgH_2 (00-035-1184) – β-MgH_2 (01-074-0934) – $TaH_{0,9}$ (00-039-1170) – γ-TaH (00-003-0904) – $TaH_{0,8}$ (00-006-0564) – $TaH_{0,5}$ (01-089-4074) – Ta (01-089-4901 et 01-088-2338) – NaCl (01-077-2064)

En analysant le diagramme alors enregistré, il est possible d'identifier la nouvelle phase obtenue comme indiqué à la Figure 7.13. La nouvelle phase d'hydrure ternaire ainsi formée présente une structure de type orthorhombique (Mg,Ta)H_2 avec comme paramètres de maille :

a = 4,532 Å, b = 5,517 Å, c = 4,474 Å (groupe d'espace Pmma)

Certains pics de très faible intensité restent inexpliqués, mais il n'est pas exclu que cela puisse être une autre phase ternaire minoritaire de type Mg-Ta-H [KYO 08]. Dans le premier cas la stœchiométrie serait voisine de $Mg_{\sim 9}TaH_x$ et pour la phase ternaire plus minoritaire il s'agirait d'une composition voisine de $Mg_{\sim 3}TaH_{x'}$.Un affinement de la structure devrait pouvoir répondre à la question dès qu'une quantité relative de ces nouvelles phases ternaires ait pu être reçue de façon plus importante.

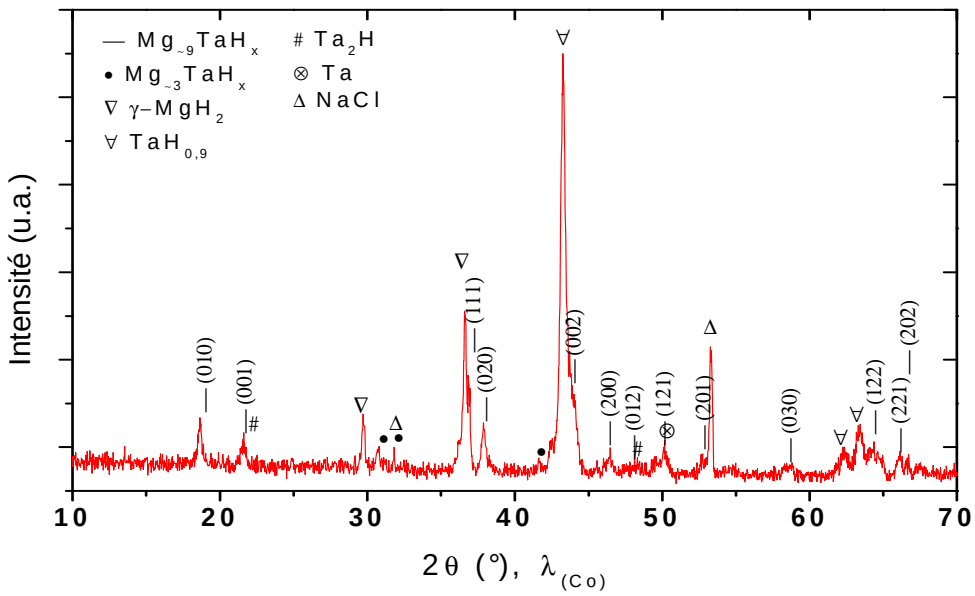


Figure 7.13 : Diagramme de diffraction X du mélange MgH_2:$TaH_{0,5}$ = 6:1 après synthèse à haute température et sous hautes pressions en Conac 28 sous 560 t à 600 °C pendant 4 h

7.4. Etude théorique d'hydrures de la forme Mg_6TiMH_{16} (M = Mg, Al, Zn)

Parallèlement à notre activité expérimentale, un travail théorique a été mené dans notre équipe et dans le cadre de collaborations internationales (IP NESSHY, PICS CNRS-FRBR). Cette étude concerne la structure électronique et la stabilité d'hydrures à base de magnésium de la forme Mg_6TiMH_{16} avec M = Mg, Al ou Zn [SHE 09a] et également V et Nb [SHE 09b].

Les hydrures synthétisés Mg_7TiH_x [KYO 04a, RON 05], $Mg_{6,5}NbH_x$ [SAT 06a] et $Mg_6V\square H_x$ [KYO 04b] de structure de type Ca_7Ge présentent de meilleures caractéristiques comparés au magnésium pur. Leurs capacités de stockage en hydrogène varient de 5,7 % m. à 6,8 % m., avec des températures de début de désorption proches de moins de 250 °C. Dans cette série d'hydrures de type fcc, il a été démontré que la température de désorption de l'hydrogène décroit avec le nombre de défauts de Mg sur les sites 4*b* [KYO 07]. Cependant, les métaux ne formant aucun alliage, les structures sont maintenues grâce à la présence d'hydrogène et aucun composé binaire n'existe après déshydrogénation.

L'étude théorique de la structure électronique des composés Mg_7MH_{16} et Mg_6MH_{16} (avec M = Ti, V, Nb) a notamment montrée que tous les hydrures calculés étaient moins stables que MgH_2. Ces calculs ont été basés sur la connaissance de la structure cristallographique idéalement cubique fcc (*a* ~ 4.665 Å) proposée par [KYO 04a] et [RON 05] et telle que reportée à la Figure 7.14.

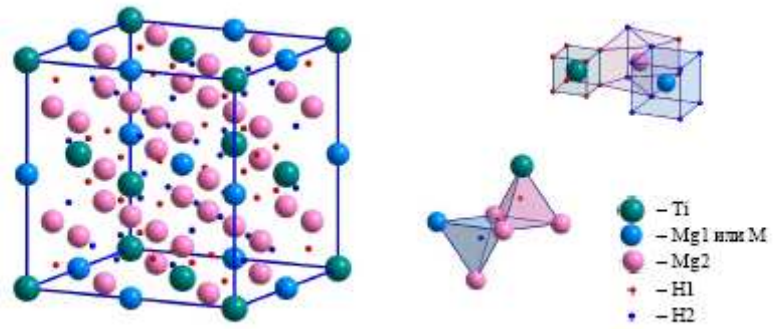


Figure 7.14 : Maille élémentaire et environnement métallique et de l'hydrogène dans la structure Mg_7TiH_{16} (Ca_7Ge)

Dans la structure idéale type fcc formée par les hydrures ternaires type $Mg_7TiH_{\sim 14}$, il apparaît deux types de sites interstitiels tétraédriques propres à stabiliser des atomes d'hydrogène. Les positions atomiques sont *4a* pour TM (M), *4b* pour Mg (Mg1) et le reste de l'ossature tétraédrique venant avec Mg en *24d* (Mg2). La substitution de métaux à électrons p (Al et Zn) opère sur le site *4b* (Mg1). On note H1 et H2 les atomes d'hydrogène coordonnés respectivement à 1 M et 3 Mg2 d'une part et

d'autre part à 1 Mg1 et 3 Mg2 d'autre part. Le calcul des caractéristiques de la densité électronique, et de l'énergie totale en particulier, a été mené à l'aide du logiciel WIEN2k, basé sur la méthode FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves) avec les approximations dites PBE pour définir le potentiel d'échange et de corrélation [PER 96].

Les calculs montrent que les distances H1-TM sont nettement plus courtes que les distances H1-Mg2 dans le même tétraèdre, ces dernières étant plus courtes que les distances dans le deuxième type de tétraèdre soit H2-Mg1 et les distances H2-Mg2 (qui sont assez similaires aux distances H1-Mg2). Ces valeurs sont reportées au Tableau 7.2, où on note que l'effet de substitution de Al ou de Zn est de réduire encore l'ensemble des distances hydrogène-métaux.

	Mg_7TiH_{16}	Mg_6TiAlH_{16}	Mg_6TiZnH_{16}
a_0 (Å)	9,7068	9,5078	9,4063
x_1	0,1184	0,1189	0,1160
x_2	0,3699	0,3788	0,3706
d_{H1-Ti} (Å)	1,991	1,958	1,890
d_{H1-Mg2} (Å)	2,141	2,094	2,090
$d_{H2-Mg1/X}$ (Å)	2,187	1,996	2,108
d_{H2-Mg2} (Å)	2,075	2,080	2,014
d_{H1-H1} (Å)	2,299	2,261	2,182
d_{H2-H2} (Å)	3,292	3,464	3,209
d_{H1-H2} (Å)	2,447	2,471	2,402

Tableau 7.2 : Paramètres de maille, coordonnées atomiques et distances interatomiques calculés à l'équilibre de la structure électronique pour les composés Mg_7TiH_{16}, Mg_6TiAlH_{16} et Mg_6TiZnH_{16}

La liaison M-H prend un caractère plus métallique que la liaison plus iono-covalente H-Mg, les distances respectives s'apparentant déjà plus aux situations différentes des hydrures de TM et de MgH_2 respectivement. Il faut noter le caractère nettement liant-antiliant de l'hybridation Mg-H avec des états Mg(s) plus profonds que les états Mg(p), une hybridation moins marquée des premiers avec ceux du Mg1 étant à relever, contrairement aux niveaux de Al et Zn substitués à cet atome. De même, ces deux derniers éléments se distinguent du Mg1 par une plus forte densité d'états au niveau de Fermi.

Les histogrammes en énergie des densités d'états tels que reportés à la Figure 7.15 montrent que les états d principalement des métaux TM sont exactement situés au niveau de Fermi, assurant ainsi un caractère conducteur aux hydrures (et contrairement à MgH_2 qui a un caractère semi-conducteur voir isolant). Par hybridation le site Mg1 est aussi sujet à cette propension à la conduction électronique.

Ainsi le comportement de l'hydrogène H1 est celui d'un élément plus « métallique » et doit présenter une propension plus importante à la diffusion de site en site. Il serait donc plus facilement plus « déstabilisable », entraînant la déstabilisation complète de l'hydrure ternaire, lors de sa désorption à relativement basse température.

Tels que l'indiquent les calculs des chaleurs de formation, le rôle des éléments (électrons de valence d) en substitution tels que Ti, V, Nb… sur le site *4a* est de contribuer à déstabiliser les hydrures ternaires correspondants, et celui des éléments X tels que Al et Zn (électrons de valence p) est de conduire à une meilleure stabilité des alliages ternaires Mg-TM-X.

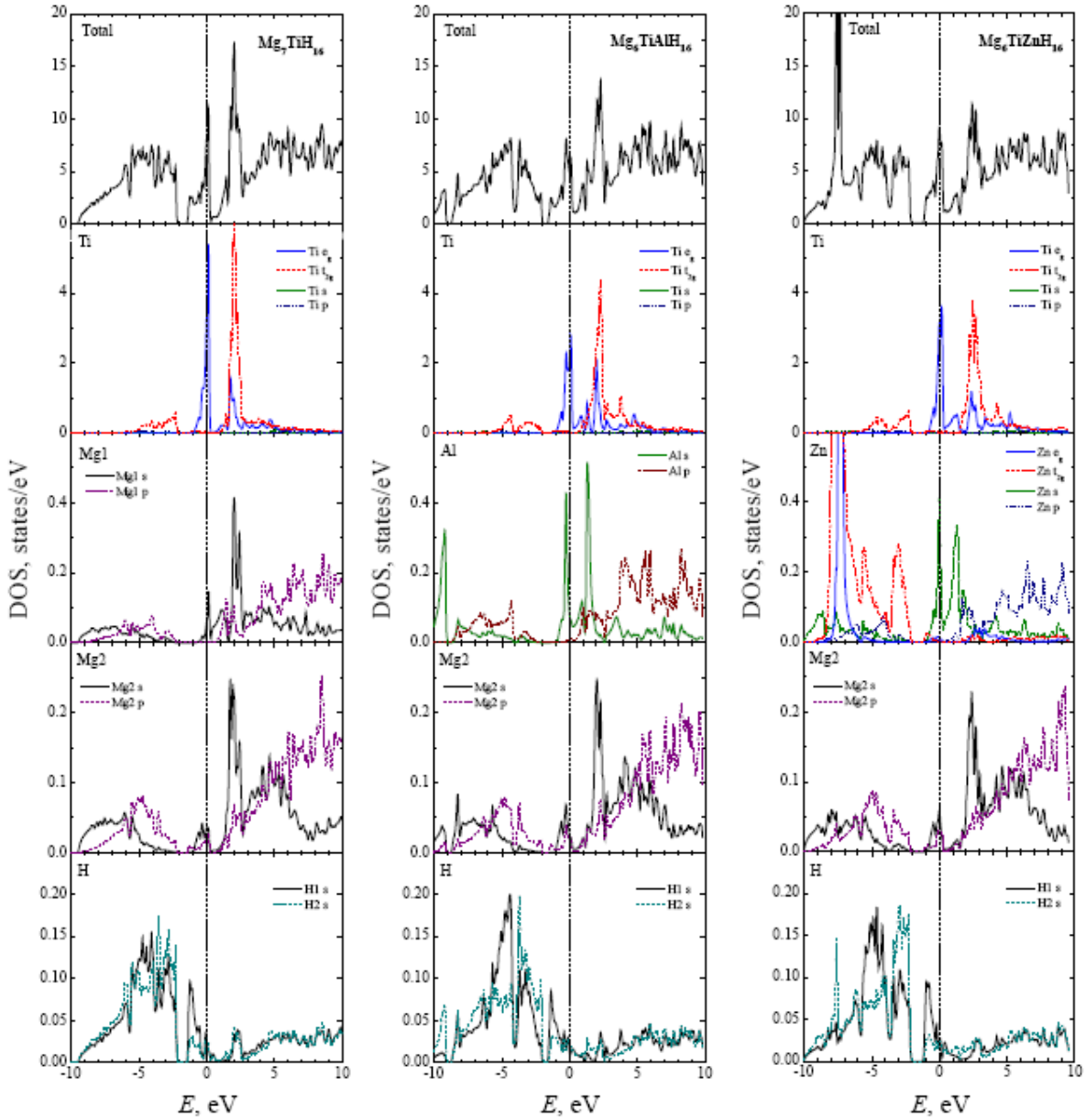


Figure 7.15 : Densités d'état calculées des composés Mg_7TiH_{16}, Mg_6TiAlH_{16} et Mg_6TiZnH_{16}

7.5. Conclusion

Dans le but d'analyser l'activation du magnésium atomiquement «dopé» dans sa structure, l'étude d'hydrures ternaires métastables élaborés sous hautes températures et hautes pressions a été initiée. Grâce à ces techniques, avec un mélange d'hydrure de magnésium et d'un hydrure de MT dans des proportions stœchiométriques définies, les synthèses de nouvelles structures stabilisées par l'hydrogène ont été effectuées.

Dans un premier temps, aucune des expériences n'avaient abouti à l'obtention d'un composé ternaire de la phase recherchée en partant de mélanges à base d'hydrure de titane et d'hydrures de type T-V-H, les nombreux résultats infructueux remettaient en cause le protocole ou les conditions d'élaboration à haute température et sous hautes pressions utilisé (système Conac). La pression nécessaire à la formation de tels composés basés sur Ti, V, Nb,… étant relativement élevée selon les données de la littérature (8 GPa), de nouvelles élaborations ont ensuite été tentées pour des hydrures formables sous des pressions plus faibles (autour de 4 GPa), comme par exemple les hydrures ternaires à base de tantale [KYO 08] ou de niobium [KYO 07].

Dans le cas d'un mélange MgH_2:$TaH_{0,5}$ dans des proportions 6:1, une nouvelle phase orthorhombique a pu être formée après synthèse à haute température et sous très hautes pressions (~ 4,5 GPa à 600 °C pendant 4 h). Cet hydrure semble bien voisin de ce qui avait été synthétisé au Japon [KYO 08]. Cependant, une meilleure précision sur l'évaluation des paramètres de la maille a été obtenue et le groupe de symétrie Pmma a pu être proposé. Il reste à synthétiser cette phase de manière plus pure encore et en quantité plus importante afin de procéder aux étapes déterminantes que sont la détermination complète de la structure, le comportement thermodynamique du système M-H, puis à des expérimentations permettant de tester la dynamique du proton (diffusion des neutrons inélastiques et quasi-élastique), et enfin à des calculs précis de la structure électronique.

Il est surtout à espérer de cette étude que de nouveaux alliages riches en magnésium et substitués de façon appropriée puissent être formés et aptes à former des hydrures nouveaux, légers et performants plus prés de la température ambiante.

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'hydrogène, vecteur énergétique intéressant et efficace, ainsi que les technologies qui lui sont associées, suscitent un intérêt croissant. Dans le but de parvenir à stocker de grandes quantités d'hydrogène de façon sûre, légère, dense, réversible et économique, le stockage sous forme solide dans des hydrures métalliques réversibles semblent le plus intéressant et le plus prometteur à court et moyen terme. L'hydrure de magnésium MgH_2, avec une capacité de stockage théorique en hydrogène de 7,6 % massique autour des conditions normales représente un candidat idéal vers le développement et pour l'application effective. L'étude de nouvelles formes d'activation de matériaux à base de MgH_2 en vue du stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène autant que l'effet de combinaisons différentes à des métaux de transition ont donc particulièrement motivés ce travail. Les questions s'adressent à la capacité totale réversible (composés Ca-Mg-Ni), à la diminution de la température de fonctionnement (composés Ca-Mg-Ni et hydrures $Mg_{\sim 7}TMH_x$), aux processus d'activation (couche Mg/Nb), à la nanostructuration par déformation plastique sévère (ECAP)… toutes ces questions mettant en œuvre des techniques de synthèse originales et des méthodes de caractérisation nouvelles.

La température de désorption élevée (T > 300 °C) de l'hydrure de magnésium représente un frein à son utilisation et un premier inconvénient reconnu. Dans cette optique, de nouveaux matériaux de type Ca-Mg-Ni ont tout d'abord été synthétisés et étudiés, présentant des capacités de stockage certes moins élevées que celle de MgH_2 de part la présence de nickel, mais capables de fonctionner à des températures bien inférieures. Des capacités de stockage massique de 1,3 % et 1,7 % d'hydrogène à température ambiante ont alors pu être démontrées pour la composition nominale $(Ca_{0,77}Mg_{0,22})Ni_{2,6}$ et l'alliage $(Ca_{0,66}Mg_{0,33})Ni_{2,6}$ respectivement. La question de la réversibilité et les capacités obtenues après de nombreux cycles d'absorption et de désorption de ces composés restent toutefois à développer et approfondir.

L'activation peu rapide du magnésium élémentaire, et les cinétiques de sorption lentes du magnésium brut de tout traitement constituent un second inconvénient important. Le broyage mécanique de MgH_2 est actuellement la méthode d'activation la plus efficace. Mais cette technique ne pourrait être considérée qu'une alternative, se révélant en effet coûteuse en temps, en intervention humaine et en énergie notamment et moyennement efficace en termes de développement de contraintes, et donc de défauts, et de surfaces actives, et nécessitant de plus la manipulation de poudres réactives. Afin de développer les conditions d'une activation rapide, deux paramètres principaux, à savoir la microstructure et l'emploi de catalyseurs, paraissaient alors importants à mettre en œuvre.

Une étude portée sur l'emploi original et l'étude du procédé d'extrusion par ECAP (Equal Channel Angular Pressing) a été réalisée afin de modifier de manière importante la microstructure d'un matériau, en remplacement éventuel du « ball-milling », le broyage de MgH_2 avec des additifs de type métaux de transition permettant de créer une microstructure nanostructurée dans les grains de poudre et de diminuer la taille des grains. Des paramètres agissant de façon déterminante lors du procédé d'extrusion par ECAP pour les propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux extrudés ont été mis en avant, comme la température d'extrusion ou la route employée. Le développement de microstructures fines (de l'ordre de la centaine de nanomètres) dans l'alliage industriel AZ31 a été démontré, avec la création de très grands taux de contraintes plastiques internes. Au final, des études thermodynamiques ont été réalisées sur cet alliage extrudé par ECAP et des cinétiques de sorption améliorées ont été mises en évidence (partie restée confidentielle).

Le broyage de MgH_2 avec des additifs de type métaux de transition permet également de fixer les particules « catalysantes » à la surface des grains de l'hydrure de magnésium. Le contrôle fin des interfaces directes entre le magnésium et un élément de type MT (Nb) a donc été simulée à partir de couches nanométriques déposées par DLP afin de tenter de mieux comprendre le phénomène d'activation en « externe » rentrant en jeu lors de l'hydruration du magnésium. Un cycle complet d'absorption et de désorption a démontré l'apparition de formes hydrurées des éléments qui composent les couches du dépôt. Les mécanismes se déroulant à l'interface épitaxiée Mg-Nb du dépôt ont été démontrés grâce à des études fines de la texture existante au sein de cette multicouche « nano-réservoir » avant et après traitement sous hydrogène, ainsi que l'étude *in-situ* du système lors de la déshydrogénation.

Enfin, l'étude d'hydrures ternaires métastables élaborés à haute température et sous hautes pressions d'hydrogène a permis d'aborder la question de l'activation du point de vue « interne », c'est-à-dire le rôle d'un atome métallique de type « catalyseur » alors allié structurellement dans la matrice. Grâce à la technique des très hautes pressions, à partir d'un mélange d'hydrure de magnésium et d'un hydrure de MT dans des proportions définies, les synthèses de nouvelles structures stabilisées par l'hydrogène ont été effectuées. Les synthèses se révélant infructueuses avec des mélanges à base d'hydrures de titane et d'hydrures de type T-V-H, de nouvelles élaborations ont été mises en œuvre pour des hydrures formés à des pressions plus faibles autour de 4 GPa. Ainsi, une nouvelle phase ternaire de structure orthorhombique a pu être formée sous hautes pressions (~ 4,5 GPa) à 600 °C pendant 4 h. Cette élaboration ouvre de bonnes perspectives quant à réaliser de futures synthèses, et l'étude d'un mélange à base de MgH_2 et d'un hydrure de niobium, non traité ici et capable de former un hydrure ternaire aux pressions disponibles en système Conac d'après la littérature, parait également intéressante à développer en parallèle au cas du tantale.

En conclusion, de nombreuses avancées ont vu le jour durant ce travail de thèse concernant la fonctionnalité du magnésium pour le stockage réversible d'hydrogène. Essentiellement originales et peu usitées jusqu'alors, les méthodes de synthèses utilisées autant que les résultats obtenus méritent d'être repris pour en améliorer les performances, entreprendre de nouvelles investigations au plan fondamental et être appliquées à d'autres systèmes.

De nouveaux composés et hydrures présentant des sorptions à des températures modérées dans les conditions normales de température ont pu être développés dans un premier temps. Le développement de microstructures fines dans des alliages industriels de magnésium de type AZ31 et ZK60 a été démontré, et des cinétiques de sorption améliorées ont également pu être mises en évidence. L'élaboration d'une multicouche capable de fonctionner comme un nano-réservoir réversible à hydrogène a également été réussie, permettant par la même occasion de fournir une meilleure compréhension des phénomènes aux interfaces ayant lieu entre Mg et un métal additif de type MT. Enfin, l'élaboration d'hydrures ternaires métastables à base de Mg et de métaux activants, obtenus sous hautes pressions d'hydrogène, a été démontrée (pour la première fois hors du Japon et de la Russie).

Tous les résultats obtenus, les techniques d'analyse et les outils de mise en forme utilisés doivent être considérés à leur juste valeur pour progresser encore en termes de connaissance académique comme dans celui des procédés en vue d'applications effectives.

Puisse la lecture de ce mémoire inspirer rapidement de nouvelles perspectives de travail et d'applications sur le thème du stockage de l'hydrogène comme vecteur énergétique de l'avenir !

Ce travail de thèse réalisé dans le cadre du contrat européen IP NESSHY, devrait pouvoir encourager les décideurs de programmes et les équipes engagées dans des sujets apparentés, à persévérer et soutenir plus encore ce type de recherche pour une énergie propre et renouvelable.

Il est tout autant important de comprendre les phénomènes que de s'ingénier à mettre en œuvre leur utilisation pratique. Les démarches vers les deux objectifs doivent et peuvent être menées de pair.

Bibliographie

[ASM] www.asminternational.org/AsmEnterprise/APD/

[AZU 08] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski and A. Yanagida, CIRP Annals - Manufacturing Technology 57 (2008) 716-735

[BAC 75] G.E. Bacon, Neutron Diffraction, 3rd Edition, Clarendon Press, Oxford (1975)

[BAR 06] G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann, J. Alloy. Compd. 407 (2006) 249-255

[BAS 80] J.-P. Bastide, B. Bonnetot, J.-M. Létoffé and P. Claudy, Mat. Res. Bull. 15 (1980) 1215-1224

[BAU 82] E. Bauer, Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982) 479-494

[BAU 86] E. Bauer and J.H. Van der Merwe, Phys. Rev. B 33 (6) (1986) 3657-3672

[BLO 03] H. Blomqvist, E. Rönnebro, D. Kyoi, T. Sakai and D. Noréus, J. Alloy. Compd. 358 (2003) 82-86

[BOU 91] A. Boultif and D. Louer, J. Appl. Crystallogr. 24 (1991) 987-993

[BUN 82] H.J. Bunge and C. Esling, Quantitative texture analysis, Bunge and Esling Eds., DGM (1982)

[CHA 04] J. Charbonnier, P. De Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina and P. Vulliet, J. Alloy. Compd. 383 (2004) 205-208

[CHA 05] J. Charbonnier, P. De Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, N. Skryabina, J. Huot, B. Hauback, M. Pitt and S. Rivoirard, J. Alloy. Compd. 404-406 (2005) 541-544

[CHA 06] J. Charbonnier, Thèse, Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage de grandes quantités d'hydrogène, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2006)

[CHA 08] A. Chaise, Thèse, Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2008)

[CHA 94] D. Chateigner, Thèse, Etude de la texture cristallographique de céramiques et de couches minces supraconductrices YBa2Cu3O7-δ en relation avec les propriétés physiques, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (1994)

[COU 71] J.C. Couterne and G. Cizeron, J. Appl. Crystallogr. 4 (6) (1971) 461-472

[CUL 01] B.D. Cullity and S.R. Stock, Elements of X-Ray diffraction, 3rd Edition, Prentice Hall (2001)

[DOS 99] D.S. Dos Santos, S. Miraglia and D. Fruchart, J. Alloy. Compd. 291 (1999) L1-L5

[DRO 07] V. Drozd, S. Saxena, S.V. Garimella and A. Durygin, Int. J. Hydrogen Energ. 32 (2007) 3370-3375

[EVA] www.bruker-axs.de/eva.html?&print=1%2F%2Fconvert%2Fmvcw.php%3Fstep%3D1

[FRU 07] O. Fruchart, P.O. Jubert, M. Eleoui, F. Cheynis, B. Borca, P. David, V. Santonnaci, A. Liénard, M. Hasegawa and C. Meyer, J. Phys.-Condens. Mater. 59 (2007) 053001 (43pp)

[FRU 98a] O. Fruchart, S. Jaren and J. Rothman, Appl. Surf. Sci. 135 (1998) 218-232

[FRU 98b] O. Fruchart, Thèse, Elaboration, étude et modélisation d'un système magnétique modèle: réseaux de plots sub-microniques ultraminces de Fe(110) épitaxié à anisotropie planaire, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (1998)

[FUK 00] Y. Fukai, Y. Ishii, Y. Goto and K. Watanabe, J. Alloy. Compd. 313 (2000) 121-132

[FUR 01] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto and T.G. Langdon, J. Mater. Sci. 36 (2001) 2835-2843

[FUR 02] M. Furukawa, Z. Horita and T.G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A 332 (2002) 97-109

[FUR 98] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T.G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A 257 (1998) 328-332

[GOD 00] M. Godec and M. Jenko, Materiali in Tehnologije 34 (6) (2000) 359-364

[HAS 08] A. Hasani, R. Lapovok, L.S. Toth and A. Molinari, Scripta Mater. 58 (2008) 771-774

[INCA] www.ebsd.com/ebsd-explained/mapping.htm?ma

[ISL 05] F. Islam and M. Medraj, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 29 (2005) 289-302

[IWA 96] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto and T.G. Langdon, Scripta Mater. 35 (2) (1996) 143-146

[IWA 97] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T.G. Langdon, Acta. Mater. 45 (11) (1997) 4733-4741

[IWA 98] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T.G. Langdon, Acta. Mater. 46 (9) (1998) 3317-3331

[JWUL] www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JWULFF/jwulff.html

[KAD 99] K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara and L. Eriksson, J. Alloy. Compd. 284 (1999) 145-154

[KAI 99] R. Kaibyshev, B. Sokolov and A. Galiyev, Texture Microstruct. 32 (1999) 47-63

[KAN 08] F. Kang, J.T. Wang and Y. Peng, Mat. Sci. Eng. A 487 (2008) 68-73

[KIM 02] H.S. Kim, Mat. Sci. Eng. A 328 (2002) 317-323

[KOM 62] Y. Komura, Acta Cryst. 15 (1962) 770-778

[KYO 03] D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama and T. Sakai, J. Alloy. Compd. 361 (2003) 252-256

[KYO 04a] D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus and T. Sakai, J. Alloy. Compd. 372 (2004) 213-217

[KYO 04b] D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus and T. Sakai, J. Alloy. Compd. 375 (2004) 253-258

[KYO 07] D. Kyoi, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase and T. Sakai, J. Alloy. Compd. 428 (2007) 268-273

[KYO 08] D. Kyoi, T. Sakai, N. Kitamura, A. Ueda and S. Tanase, J. Alloy. Compd. 463 (2008) 306-310

[LABO] P. Ozga, LaboTex, The Texture Analysis Software for Windows, The nomenclature of inverse pole figures use in LaboTex, www.labosoft.com.pl/

[LAN 00] T.G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto and T. Horikawa, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 52 (4) (2000) 30-33

[LAN 07] T.G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A 462 (2007) 3-11

[LEI 09] D.R. Leiva, Thèse, University of San Carlos USC, San Carlos, Brésil (2009)

[LEO 01] A. Léon, E.J. Knystautas, J. Huot and R. Schulz, J. Metastab. Nanocrystal. Mater. 11 (2001) 85

[LEO 02] A. Léon, E.J. Knystautas, J. Huot and R. Schulz, J. Alloy. Compd. 345 (1-2) (2002) 158-166

[LEO 03] A. Léon, E.J. Knystautas, J. Huot, S. Lo Russo, C.H. Koch and R. Schulz, J. Alloy. Compd. 356-357 (2003) 530-535

[LEPT] www.bruker-axs.de/leptos.html

[LIA 00] G. Liang, J. Huot, S. Boily and R. Schulz, J. Alloy. Compd. 305 (2000) 239-245

[LIA 03] G. Liang and R. Schulz, J. Alloy. Compd. 356-357 (2003) 612-616

[LIA 99a] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste and R. Schulz, J. Alloy. Compd. 291 (1999) 295-299

[LIA 99b] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste and R. Schulz, J. Alloy. Compd. 292 (1999) 247-252

[LIN 05] H.K. Lin, J.C. Huang and T.G. Langdon, Mat. Sci. Eng. A 402 (2005) 250-257

[MCP] www.mcphy.com/

[MIN 94] M.H. Mintz and Y. Zeiri, J. Alloy. Compd. 216 (1994) 159-175

[MOR 01] B.L. Mordike and T. Ebert, Mat. Sci. Eng. A 302 (2001) 37-45

[MUK 01] T. Mukai, M. Yamanoi, H. Watanabe and K. Higashi, Scripta Mater. 45 (2001) 89-94

[NAK 00] K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto and T. Langdon, Mat. Sci. Eng. A 281 (2000) 82-87

[NAK 98] K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto and T. Langdon, Acta. Mater. 46 (5) (1998) 1589-1599

[OES 80] H. Oesterreicher, K. Ensslen, A. Kerlin and E. Bucher, Mat. Res. Bull. 15 (1980) 275-283

[OHI 99] K. Oh-Ishi, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto and T.G. Langdon, Metall. Mater. Trans. A 30 (8) (1999) 2011-2013

[PAR 75] E. Parthé and R. Lemaire, Acta Cryst. B 31 (1975) 1879-1889

[PEL 01] J.F. Pelletier, J. Huot, M. Sutton, R. Schulz, A.R. Sandy, L.B. Lurio and M.G.J. Mochrie, Phys. Rev. B 63 (2001) 052103 (4pp)

[PER 96] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (18) (1996) 3865-3868

[RAM 84] R. Ramirez, A. Rhaman and I.K. Schuller, Phys. Rev. B 30 (10) (1984) 6208-6210

[RIV 03] S. Rivoirard, P. De Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier and D. Vempaire, J. Alloy. Compd. 356-357 (2003) 622-625

[RON 04] E. Rönnebro, D. Kyoi, H. Blomqvist, D. Noréus and T. Sakai, J. Alloy. Compd. 368 (2004) 279-282

[RON 05] E. Rönnebro, D. Kyoi, A. Kitano, Y. Kitano and T. Sakai, J. Alloy. Compd. 404-406 (2005) 68-72

[RUE 71] D. Ruer and R. Baro, J. Appl. Crystallogr. 4 (1971) 321-324

[SAN 81] G.D. Sandrock and E.L. Huston, Chemtech 11 (1981) 754-762

[SAN 82] G.D. Sandrock, J.J. Murray, M.L. Post and J.B. Taylor, Mat. Res. Bull. 17 (7) (1982) 887-894

[SAT 06] T. Sato, Doctoral thesis, Stockholm University, Department of Structural Chemistry, Stockholm, Sweden (2006)

[SAT 06a] T. Sato, D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai and D. Noréus, J. Alloy. Compd. 417 (1-2) (2006) 230-234

[SAT 06b] T. Sato, Doctoral thesis, Novel interstitial Mg-TM (TM=Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta) hydrides with an FCC structure and CaNiH3 with a perovskite structure, Stockholm University, Department of Structural Chemistry, Stockholm, Sweden (2006)

[SCH 78] T. Schober and H. Wenzl, Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II, Application-Oriented Properties, Alefeld and Völkl Eds., Springer-Verlag, Berlin 29 (1978) 11-71

[SEG 04] V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. A 386 (2004) 269-276

[SEL 86] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy and V. Srinivasan, Int. J. Hydrogen Energ. 11 (3) (1986) 169-192

[SHC 04] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov and D. Bimberg, Epitaxy of nanostructures, NanoScience and Technology, Springer (2004)

[SHE 09a] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, S. Miraglia and G. Girard, Physics of the Solid State (2009), to be published [in Russian]

[SHE 09b] M.G. Shelyapina, D. Fruchart and P. Wolfers, Int. J. Hydrogen Energ. (2009), to be published

[SHI 03] D.H. Shin, I. Kim, J. Kim, Y.S. Kim and S.L. Semiatin, Acta. Mater. 51 (2003) 983-996

[SKO 78] K. Sköld, Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II, Application-Oriented Properties, Alefeld and Völkl Eds., Springer-Verlag, Berlin 28 (1978) 267-287

[SKR 04] V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin and R. Lapovok, Acta. Mater. 52 (2004) 405-414

[SKR 07] V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin and R. Lapovok, Hydrogen Economy and Hydrogen Treatment of Materials - Proceedings of the Fifth International Conference "HTM-2007", May 21-25, Donetsk, Ukraine 1 (2007) 337-344

[SKR 09] V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin and R. Lapovok, Int. J. Hydrogen Energ. xxx (2009) 1-5

[SPI 88] E. Spiller, Rev. Phys. Appl. 23 (1988) 1687-1700

[STO 01] V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe and R.Z. Valiev, Mat. Sci. Eng. A 299 (2001) 59-67

[SUI 01] K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura and T. Kikegawa, Am. Mineral. 86 (2001) 997-1002

[TAK 02] H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa and M. Okada, J. Alloy. Compd. 330-332 (2002) 157-161

[TAN 04] H. Tanaka, H. Senoh, N. Kuriyama, K. Aihara, N. Terashita and T. Nakahata, Mater. Sci. Eng. B 108 (2004) 81-90

[TER 01] N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sasai and E. Akiba, J. Alloy. Compd. 327 (2001) 275-280

[VAJ 02] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvaag, Phys. Rev. Lett. 89 (17) (2002) 175506

[VAL 00] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev and I.V. Alexandrov, Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 103-189

[VAL 06] R.Z. Valiev and T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 881-981

[VIS 06] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal and S. Seal, Mat. Sci. Eng. R 54 (2006) 121-285

[WIS 78] R. Wiswall, Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II, Application-Oriented Properties, Alefeld and Völkl Eds., Springer-Verlag, Berlin 29 (1978) 201-242

[YOO 02] M.H. Yoo, J.R. Morris, K.M. Ho and S.R. Agnew, Metall. Mater. Trans. A 33 (2002) 813-822

[YOO 81] M.H. Yoo, Metall. Mater. Trans. A 12 (3) (1981) 409-418

[ZEH 04] M.J. Zehetbauer and R.Z. Valiev, Proceedings of the Conference "Nanomaterials by Severe Plastic Deformation - SPD2", Dec. 9-13, 2002, Vienna, Austria, Zehetbauer and Zhu Eds., J. Wiley-VCH (2004)

[ZHU 00] Y.T. Zhu and T.C. Lowe, Mat. Sci. Eng. A 291 (2000) 46-53

[ZUT 03] A. Züttel, Toward Hydrogen, IEA Renewable Energy Working Party Seminar, Storage and Distribution, Mar. 03, Paris, France (2003)

Annexes

ANNEXE 1 – FIGURES DE POLES DES ECHANTILLONS EXTRUDES PAR ECAP

ECHANTILLONS BRUTS

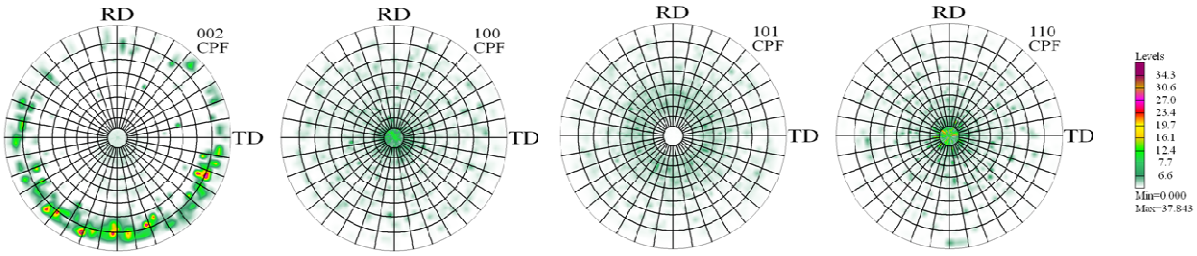


Figure (A) : Figures de pôles des barreaux non extrudés de l'alliage AZ31 selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

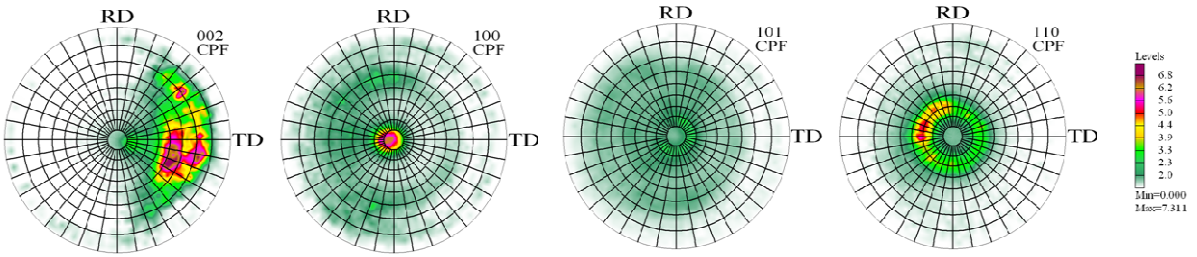


Figure (B) : Figures de pôles des barreaux non extrudés de l'alliage ZK60 selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

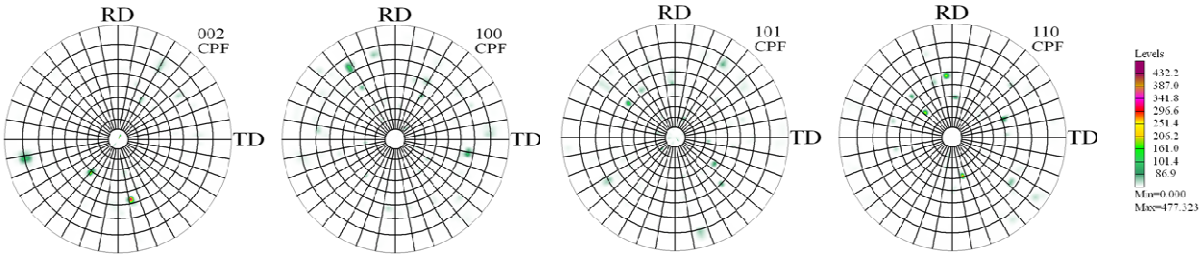


Figure (C) : Figures de pôles des barreaux non extrudés du magnésium « pur » selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

ECHANTILLONS QUEBEC

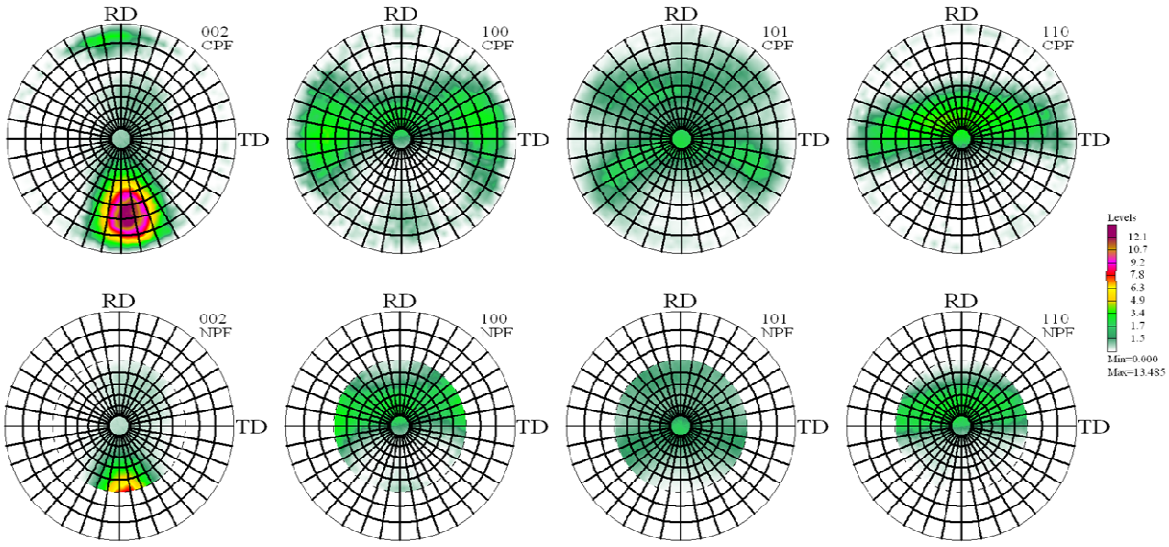


Figure (D) : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 6 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

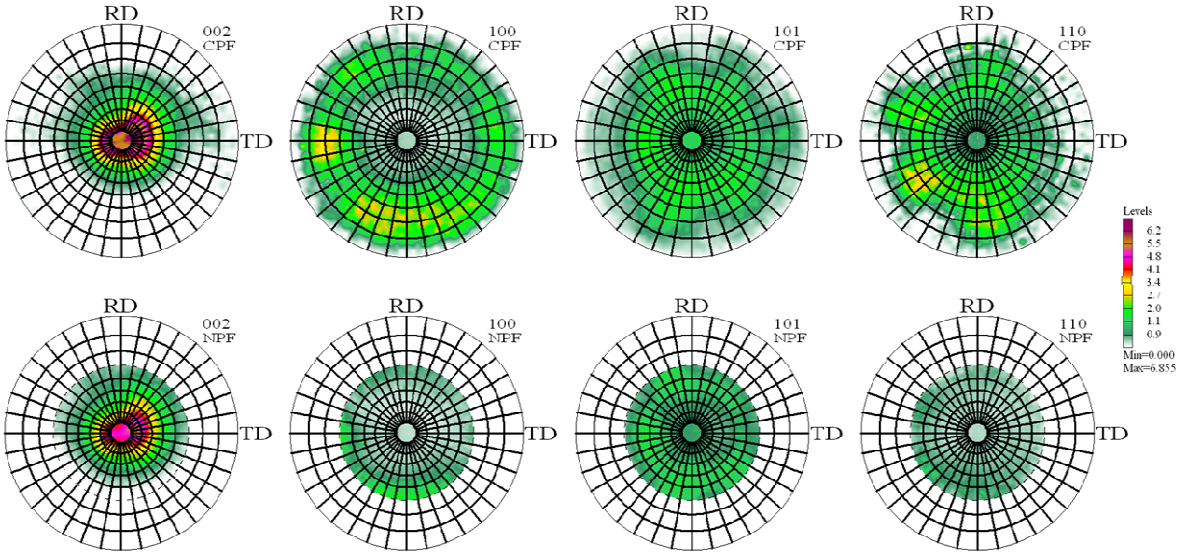


Figure (E) : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 8 fois à T = 275 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

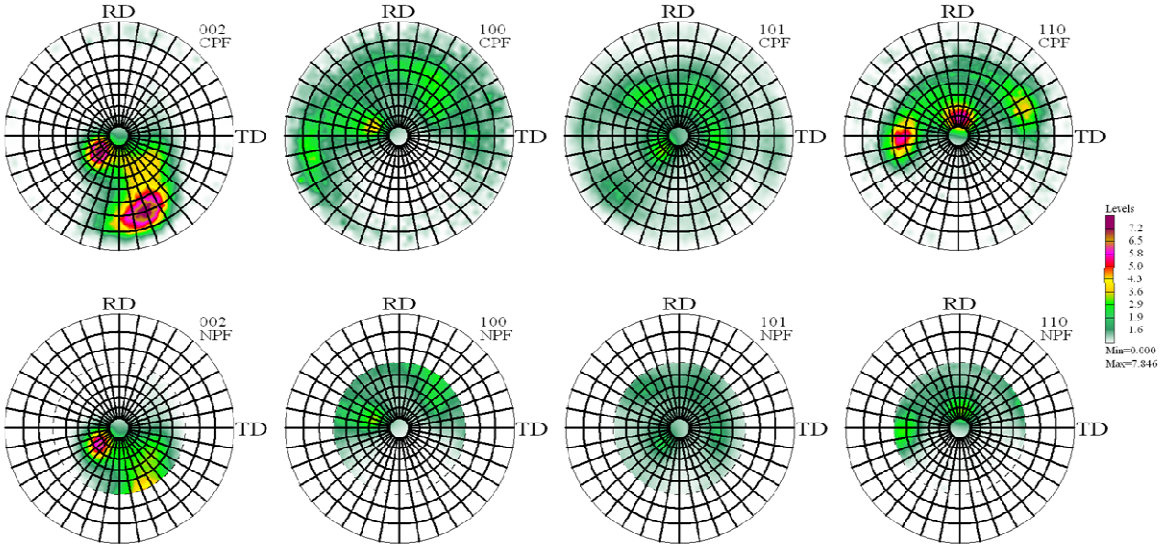


Figure (F) : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 8 fois à T = 275 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

<u>ECHANTILLONS LOT 1 – T = 225 °C</u>

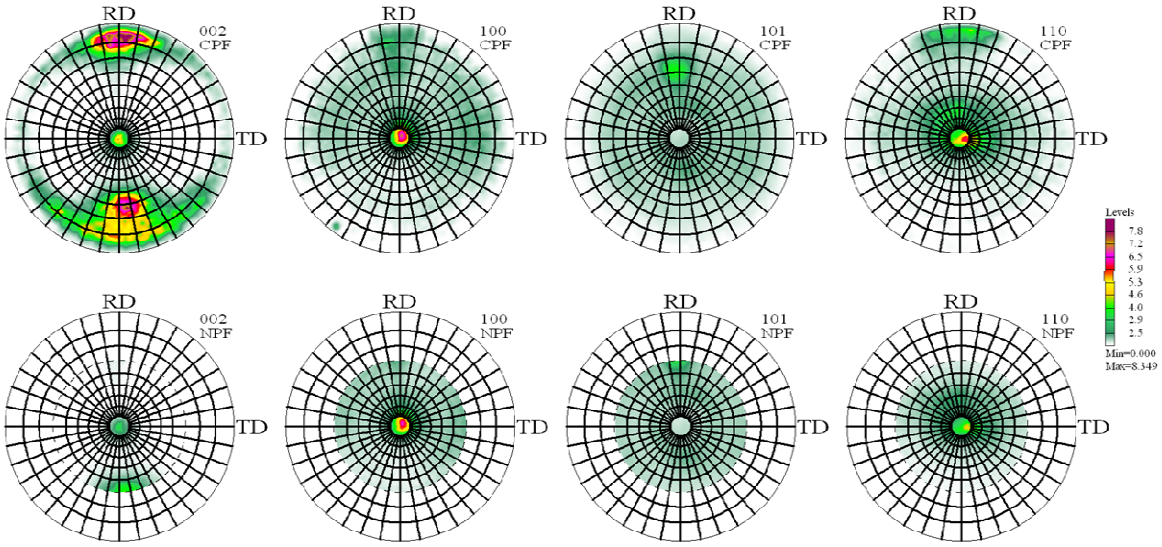


Figure (G) : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 4 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

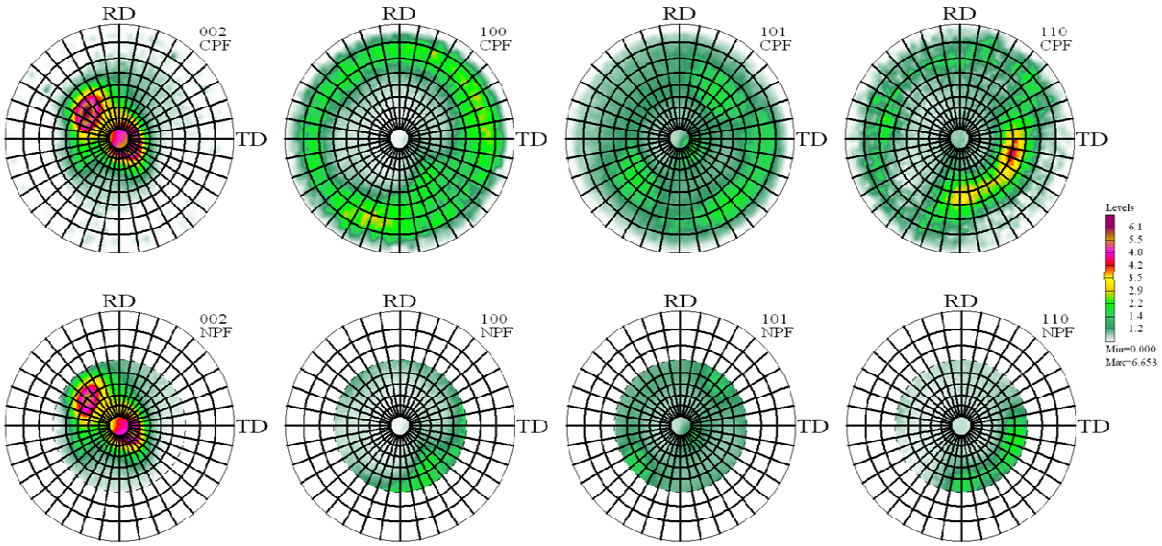


Figure (H) : Figures de pôles du magnésium AZ31 extrudé 4 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

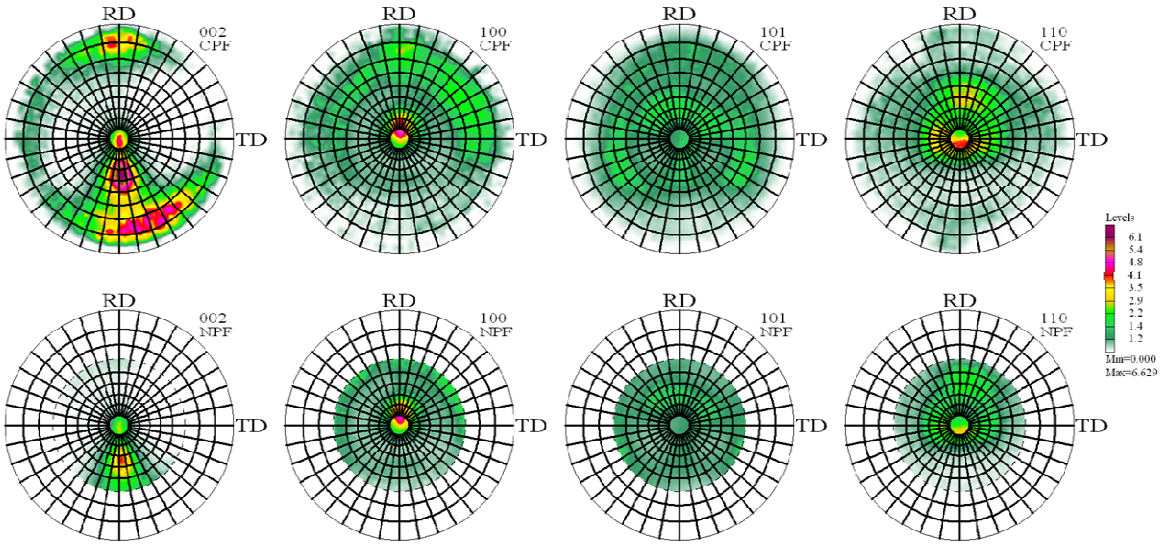


Figure (I) : Figures de pôles de l'alliage ZK60 extrudé 4 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

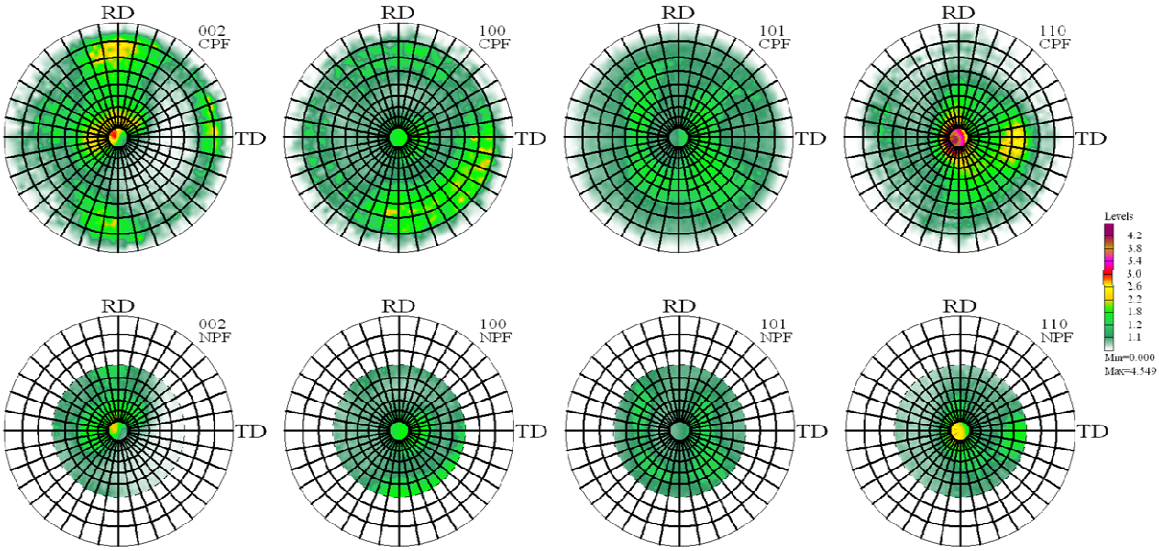


Figure (J) : Figures de pôles du magnésium ZK60 extrudé 4 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

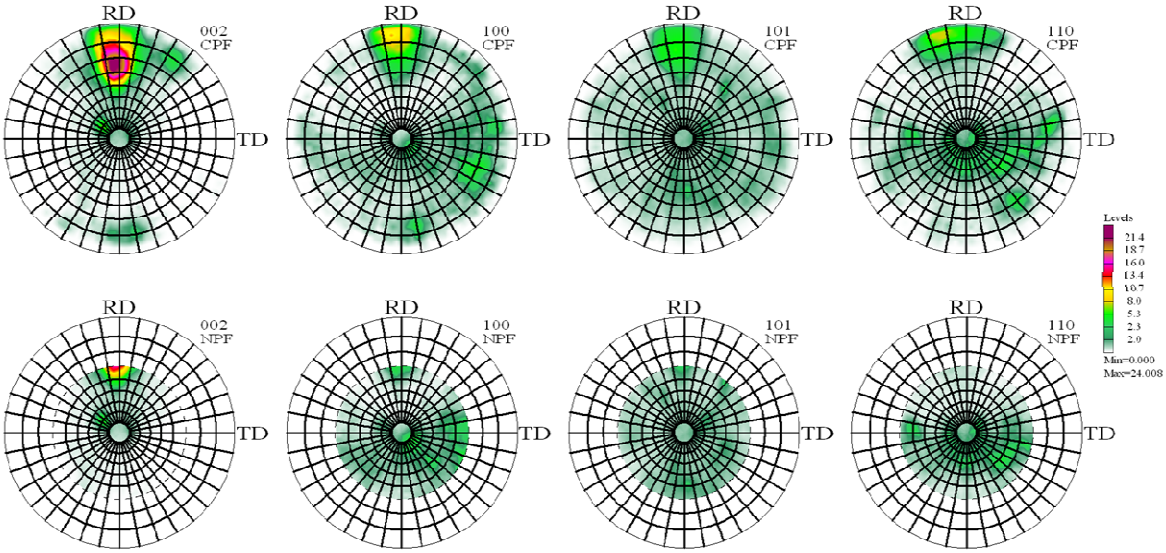


Figure (K) : Figures de pôles magnésium « pur » extrudé 4 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

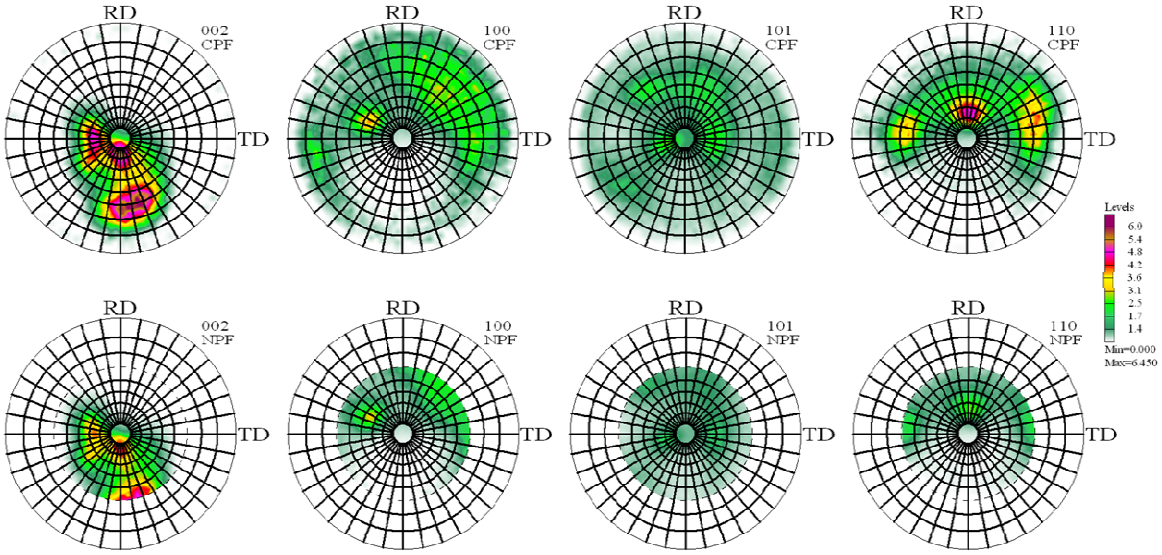


Figure (L) : Figures de pôles magnésium « pur » extrudé 4 fois à T = 225 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

<u>ECHANTILLONS LOT 2 – T = 175 °C</u>

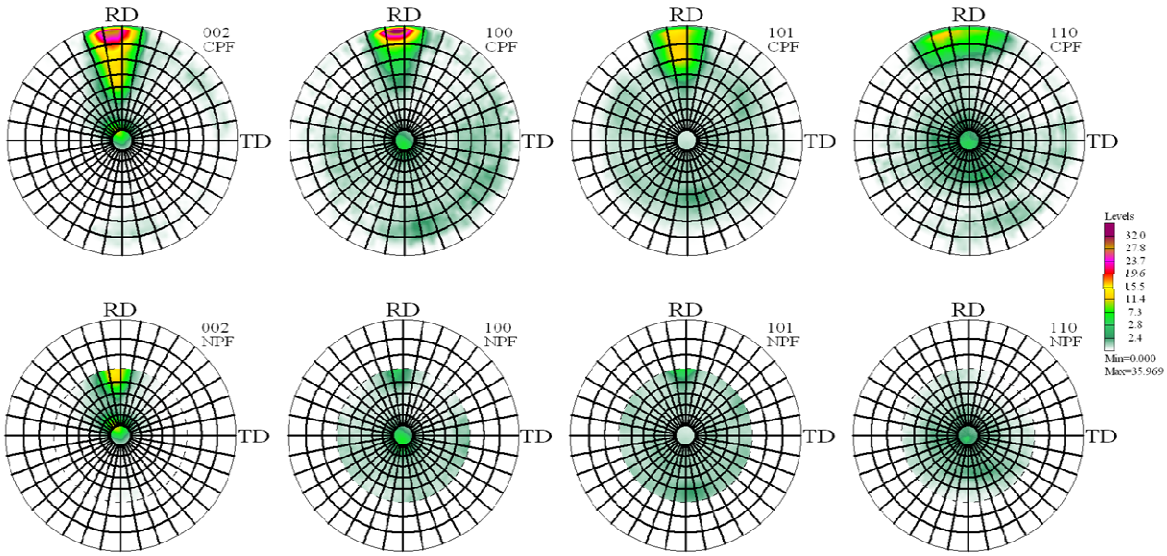


Figure (M) : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 3 fois à T = 175 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

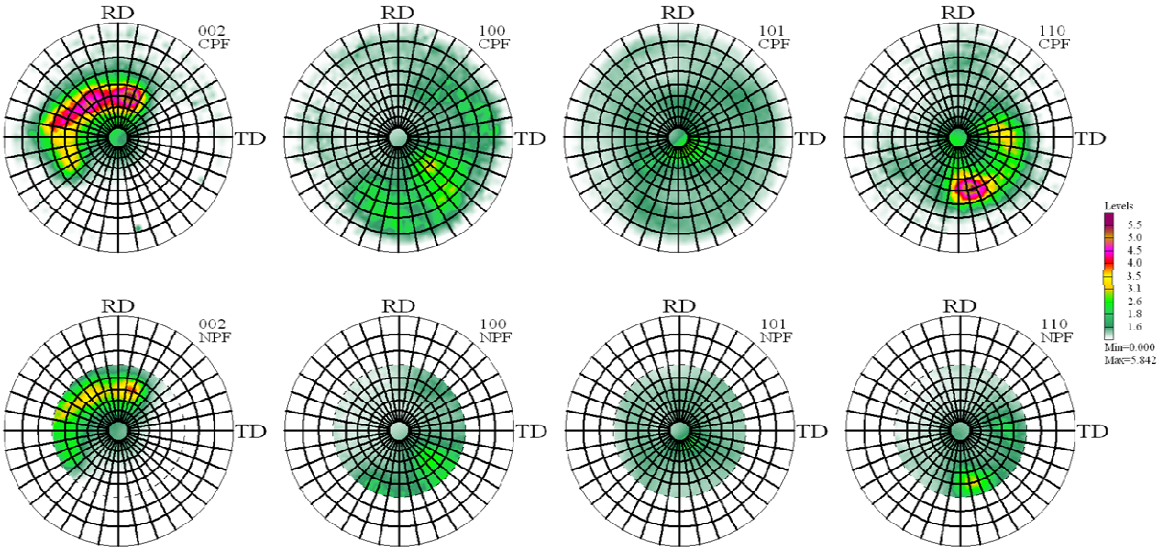


Figure (N) : Figures de pôles de l'alliage AZ31 extrudé 3 fois à T = 175 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

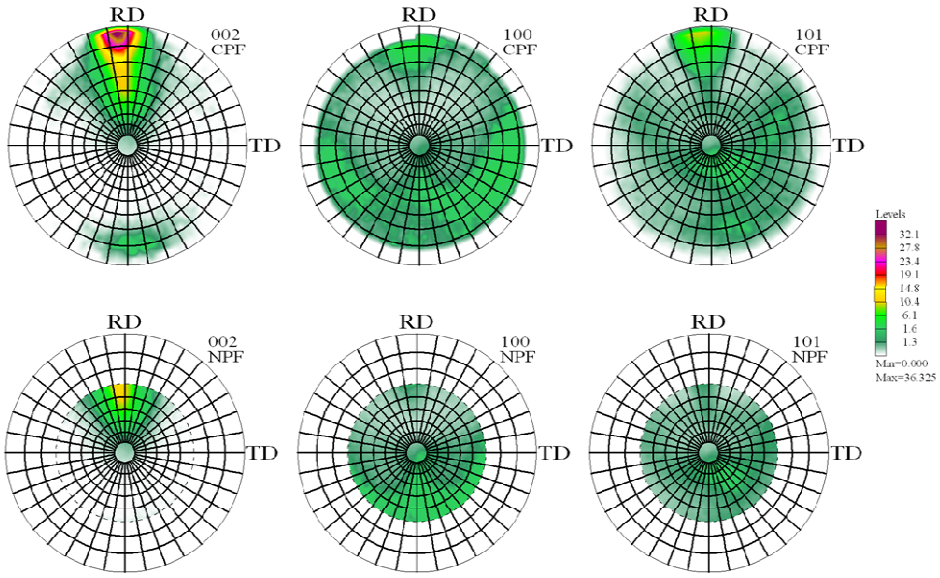


Figure (O) : Figures de pôles de l'alliage ZK60 extrudé 4 fois à T = 175 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

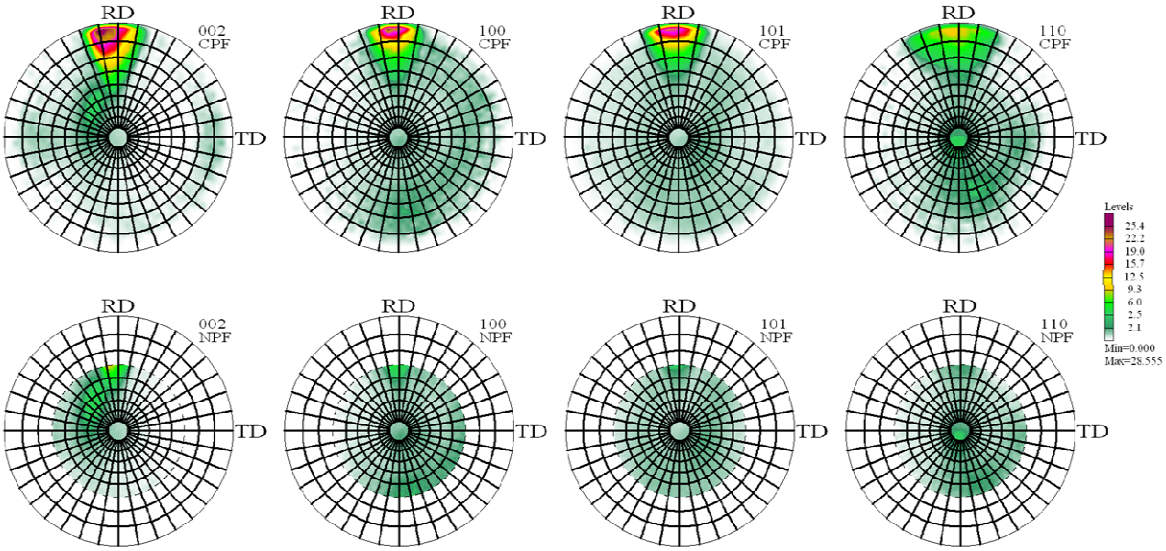


Figure (P) : Figures de pôles du magnésium ZK60 extrudé 4 fois à T = 175 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C, selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

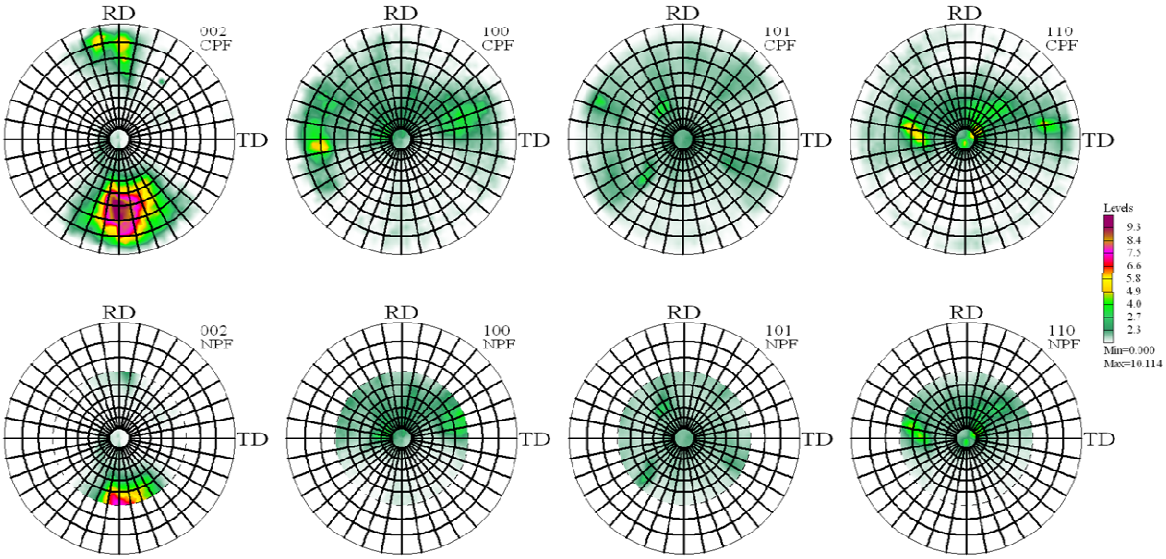


Figure (Q) : Figures de pôles du magnésium « pur » extrudé 4 fois à T = 175 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route A selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

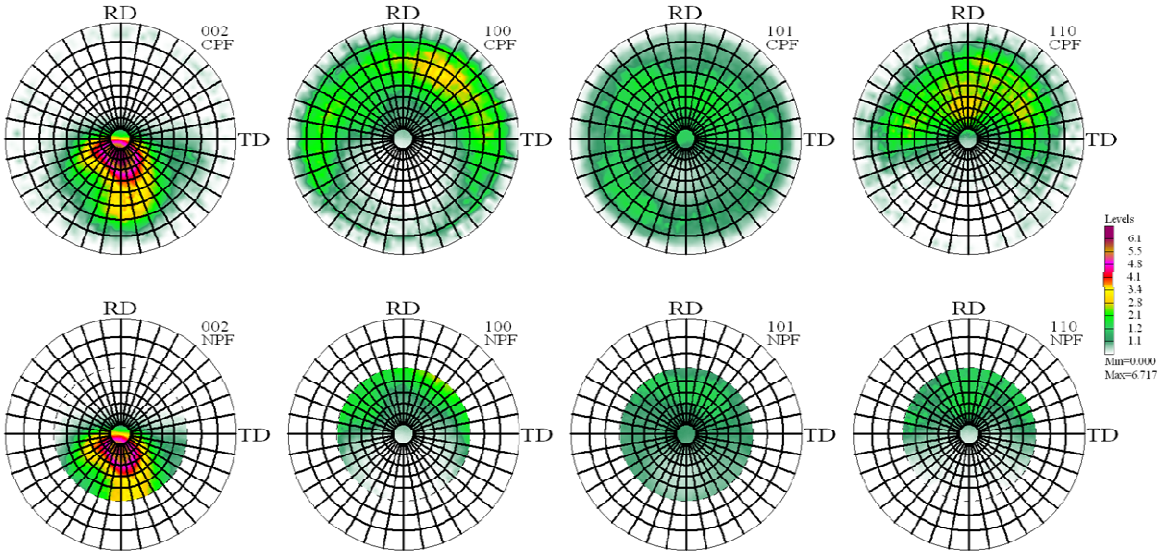
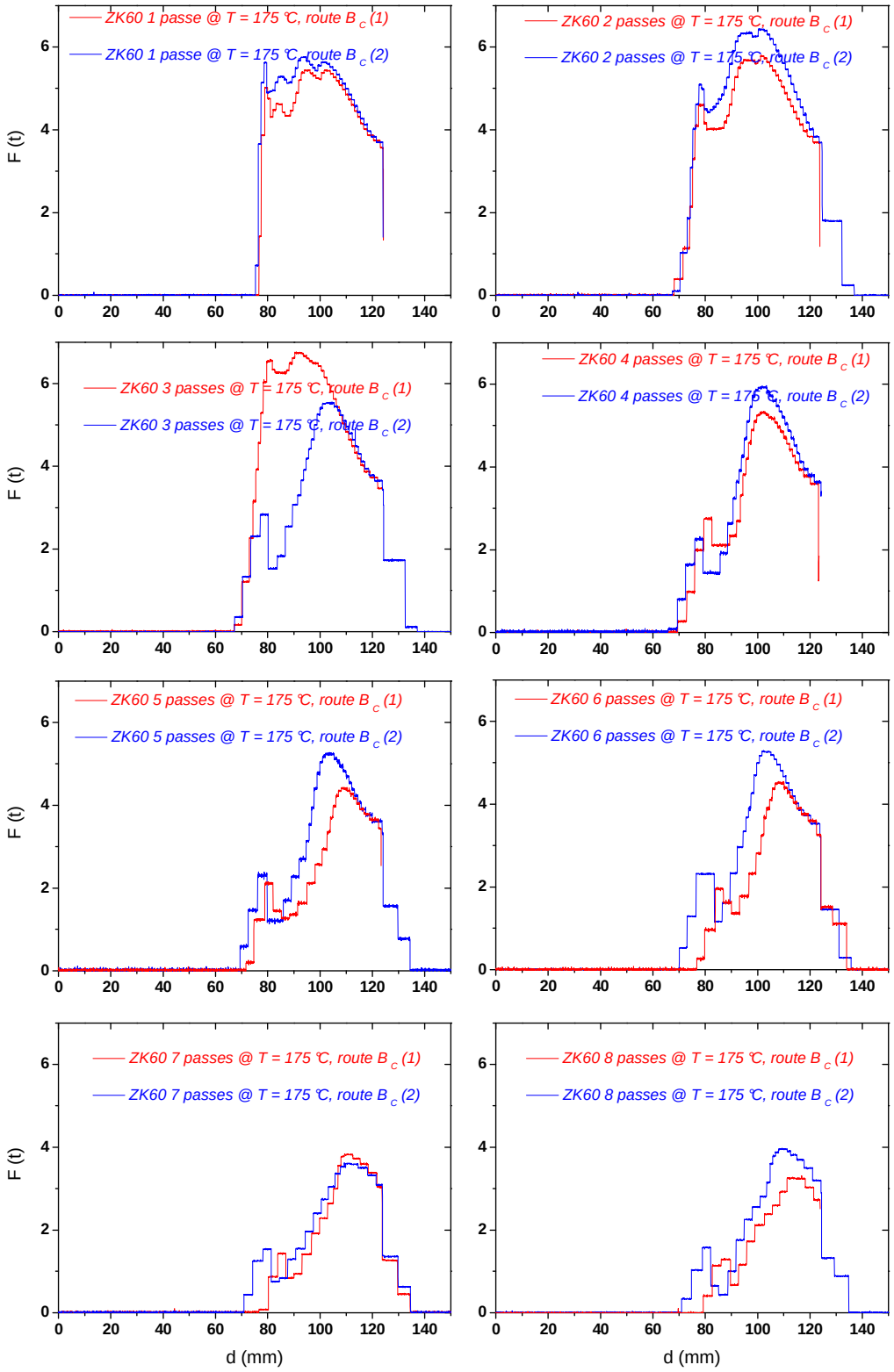
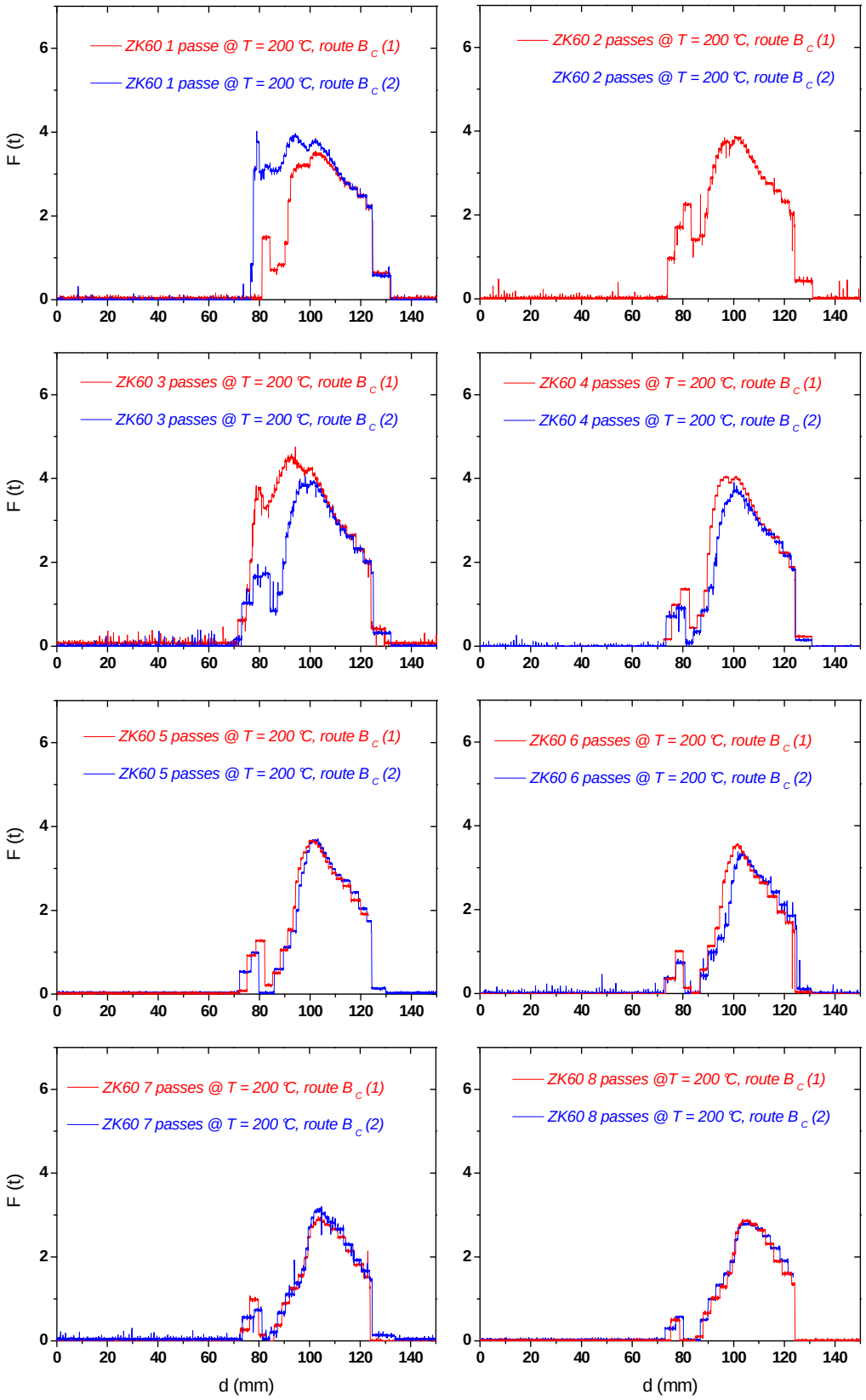


Figure (R) : Figures de pôles du magnésium « pur » extrudé 4 fois à T = 175 °C et 1 fois à T_{amb} avec la route B_C selon les réflexions (002), (100), (101) et (110)

ANNEXE 2 – EVOLUTION DES CONTRAINTES MACROSCOPIQUES LORS DU PROCEDE D'EXTRUSION ECAP



(A) Enregistrements de la force exercée en fonction du déplacement lors de l'extrusion de barreaux de magnésium ZK 60 à T = 175 °C selon la route B_C

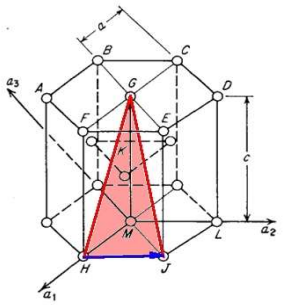


(B) Enregistrements de la force exercée en fonction du déplacement lors de l'extrusion de barreaux de magnésium ZK 60 à T = 200 °C selon la route B_C

ANNEXE 3 – PLANS DE DEFORMATION DANS LE RESEAU HEXAGONAL

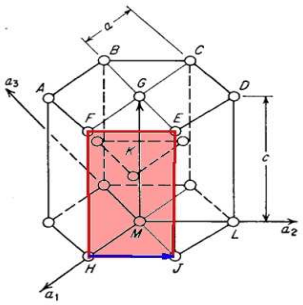
Déformation	Plan de la déformation	Distance	α - plan déformé	β - plan déformé
1 passe	**X**	**0,60876**	**37,5°**	**0°**

Pour un rapport c/a = 1,624 :



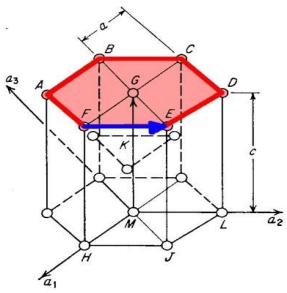
Pyramidal <a>

	α
angle / au basal	62°
après 1 passe	68°



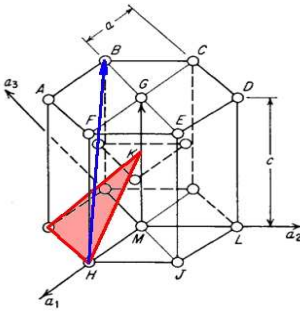
Prismatique

	α
angle / au basal	90°
après 1 passe	90°



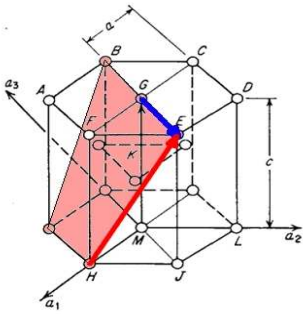
Basal

	α
angle / au basal	0°
après 1 passe	38°



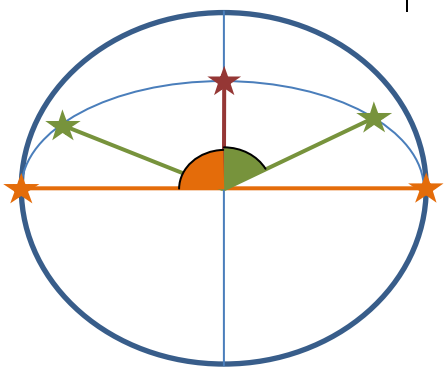
Plan de maclage

	α
angle / au basal	43°
après 1 passe	81°



Pyramidal <a+c>

	α
angle / au basal	62°
après 1 passe	81°



ANNEXE 4 – CALIBRATION ET CALCULS RHEED DE LA COUCHE DEPOSEE PAR DLP

Calibration RHEED utilisée

44.2263 pix

Indexation	s/a*
cc[002]	2.00
cc[110]	1.414
cc[112]	1.225
cc[332]	2.345
cfc[110]	2.8284
cfc[211]	1.633

	1ER JEU DE RAIES								2ND JEU DE RAIES							
ELEMENTS	**raie 1**	**raie 2**	**raie 3**	**Q**	**Indexation**	**s/a***	**a**		**raie 1**	**raie 2**	**raie 3**	**Q**	**Indexation**	**s/a***	**a**	
Pd-recuit (23°)	39	-	438	199.5	cfc[110]	2.8284	3.93966							0		
Pd (293°)	23.25	-	254.25	115.5	cfc[211]	1.633	3.92884							0		
Pd (23°)	32.5	-	435.5	201.5	cfc[110]	2.8284	3.90055							0		
Nb-recuit (354°)	43.5	-	284	120.25	cc[110]	1.414	3.26757		61.5	-	268	103.25	cc[112]	1.225	3.29691	
						0			65	-	272.5	103.75	cc[112]	1.225	3.28102	
Nb-recuit (23°)	22	-	422	200	cc[332]	2.345	3.25817		48	-	391	171.5	cc[002]	2	3.24061	
						0			51.5	-	392	170.25	cc[002]	2	3.26440	
Nb (52°)	63.75	-	272.5	104.375	cc[112]	1.225	3.26137		44.75	-	282	118.625	cc[110]	1.414	3.31233	
Nb (23°)	51	-	390.5	169.75	cc[002]	2	3.27402		43	-	392	174.5	cc[002]	2	3.18489*	
						0			18	-	416	199	cc[332]	2.345	3.27454	
Mg-recuit (53°)	27.5	-	228.25	100.375	cfc[211]	1.633	4.52086	3.19721						0		
Mg-recuit (23°)	21.5	-	370	174.25	cfc[110]	2.8284	4.51054	3.18991						0		
Mg (53°)	43.75	-	245	100.625	cfc[211]	1.633	4.50963	3.18927	25.25	-	427.75	100.625	cfc[211]	1.633	4.50963	3.18927
						0			126.5	-	328.5	101	cfc[211]	1.633	4.49289	3.17743
Mg (23°)	27	-	376	174.5	cfc[110]	2.8284	4.50408	3.18534						0		
Pd-recuit (293°)	35	-	264.5	114.75	cfc[211]	1.633	3.95452							0		

	Expérience	Attendu
Pd	**3.930894**	**3.89**
Nb	**3.265074**	**3.3**
Mg	**3.188074**	**3.21**

* valeur erronée

ANNEXE 5 – FICHES JCPDS

Pattern : 00-046-1212 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Al_2O_3

Aluminum Oxide
Corundum, syn

Lattice : Rhombohedral
S.G. : R-3c (167)

a = 4.75870
c = 12.99290
Z = 6

Mol. weight = 101.96
Volume [CD] = 254.81
Dx = 3.987

Sample source or locality: The sample is an alumina plate as received from *ICDD*.
General comments: Unit cell computed from d_{obs}.
Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign=-
Data collection flag: Ambient.

Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N., Wang, P., Adv. X-Ray Anal., volume 33, page 295 (1990)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F25=357(0.0028,25)

Filter : Not specified
d-sp : Diffractometer

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
25.579	45	0	1	2
35.153	100	1	0	4
37.777	21	1	1	0
41.676	2	0	0	6
43.356	66	1	1	3
46.176	1	2	0	2
52.550	34	0	2	4
57.497	89	1	1	6
59.740	1	2	1	1
61.118	2	1	2	2
61.300	14	0	1	8
66.521	23	2	1	4
68.214	27	3	0	0
70.420	1	1	2	5
74.299	2	2	0	8
76.871	29	1	0	10
77.226	12	1	1	9
80.422	1	2	1	7
80.700	2	2	2	0
83.217	1	3	0	6
84.359	3	2	2	3
85.143	1	1	3	1
86.363	2	3	1	2
86.503	3	1	2	8
88.997	9	0	2	10

Pattern : 00-042-1120 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Mo

Molybdenum

2th	i	h	k	l
40.516	100	1	1	0
58.609	16	2	0	0
73.684	31	2	1	1
87.598	9	2	2	0
101.413	14	3	1	0
115.969	3	2	2	2
132.647	24	3	2	1

Lattice : Body-centered cubic ***Mol. weight =*** 95.94

S.G. : Im-3m (229) ***Volume [CD] =*** 31.17

a = 3.14720 ***Dx =*** 10.221

Z = 2 ***I/Icor =*** 7.38

Sample source or locality: Sample from Johnson Matthey, AESAR 10030, Lot G11A06.
Color: Black
Additional pattern: To replace 4-809.
Data collection flag: Ambient.

Schreiner, W., Intelligent Controls Inc., Amawalk, NY, USA., ICDD Grant-in-Aid (1991)

Radiation : CuKa1 ***Filter :*** Monochromator crystal

Lambda : 1.54060 ***d-sp :*** Diffractometer

SS/FOM : F7= 80(0.0126,7) ***Internal standard :*** Al2O3

Pattern : 00-046-1043 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Pd

Palladium
Palladium, syn

2th	i	h	k	l
40.119	100	1	1	1
46.659	60	2	0	0
68.121	42	2	2	0
82.100	55	3	1	1
86.619	15	2	2	2
104.755	13	4	0	0
119.334	40	3	3	1
124.632	11	4	2	0

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 3.89019

Z = 4

Mol. weight = 106.40
Volume [CD] = 58.87
Dx = 12.004
I/Icor = 4.10

Sample preparation: Pd (Heraeus, 99.99%).
Color: Black
General comments: 2θ determination based on profile fit method.
Additional pattern: To replace 5-681.
Data collection flag: Ambient.

Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., ICDD Grant-in-Aid (1993)

CAS Number: 7440-05-3

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F8=642(0.0016,8)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer
Internal standard : Si

Pattern : 00-034-0370 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Nb

Niobium
Also called: columbium

2th	i	h	k	l
38.507	100	1	1	0
55.590	18	2	0	0
69.678	28	2	1	1
82.541	8	2	2	0
95.023	11	3	1	0
107.776	3	2	2	2
121.469	13	3	2	1
137.748	2	4	0	0

Lattice : Body-centered cubic
S.G. : Im-3m (229)

a = 3.30332
Z = 2

Mol. weight = 92.91
Volume [CD] = 36.05
Dx = 8.560

Color: Dark gray
Sample source or locality: The sample was obtained from Fansteel Products Company North Chicago, Illinois, USA.
Temperature of data collection: Pattern at 25 C.
Additional pattern: To replace 16-1.
Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 19, page 67 (1982)

CAS Number: 7440-03-1

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F8= 88(0.0114,8)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer
Internal standard : W

Pattern : 00-035-0821 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

Mg

Magnesium

Lattice : Hexagonal

S.G. : P63/mmc (194)

a = 3.20936

c = 5.21120

Z = 2

Mol. weight = 24.31

Volume [CD] = 46.48

Dx = 1.736

Sample source or locality: The sample was obtained from Fisher Scientific Company, Fair Lawn, New Jersey, USA. It contained a small amount of Mg (O H)2.
Color: Dark gray
Temperature of data collection: The temperature of data collection was approximately 25.0 C.
Additional pattern: To replace 4-770.
General comments: Pyrotechnic.
Data collection flag: Ambient.

Jevins, A. et al., Z. Phys. Chem. (B), volume 40, page 347 (1938)
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 82 (1984)

CAS Number: 7439-95-4

Radiation : CuKa1

Lambda : 1.54060

SS/FOM : F27= 76(0.0123,29)

Filter : Monochromator crystal

d-sp : Diffractometer

Internal standard : W

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
32.194	25	1	0	0
34.399	36	0	0	2
36.620	100	1	0	1
47.829	15	1	0	2
57.375	12	1	1	0
63.058	16	1	0	3
67.314	2	2	0	0
68.633	13	1	1	2
69.998	8	2	0	1
72.495	2	0	0	4
77.823	2	2	0	2
81.528	2	1	0	4
90.415	3	2	0	3
94.315	1	2	1	0
96.820	4	2	1	1
99.187	3	1	1	4
104.236	2	1	0	5
104.501	2	2	1	2
108.267	1	2	0	4
112.477	1	3	0	0
117.964	2	2	1	3
123.886	1	3	0	2
134.986	1	2	0	5
136.646	1	1	0	6
140.739	1	2	1	4
140.890	1	3	0	3
147.525	1	2	2	0

Pattern : 01-074-0934 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** Calculated

MgH_2

Magnesium Hydride

Lattice : Tetragonal

S.G. : P42/mnm (136)

a = 4.51680

c = 3.02050

Z = 2

Mol. weight = 26.32

Volume [CD] = 61.62

Dx = 1.419

Dm = 1.450

I/Icor = 2.67

ICSD collection code: 026624
Test from ICSD: No R value given.
Test from ICSD: At least one TF missing.
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.
Additional pattern: See PDF 12-697.
Data collection flag: Ambient.

Ellinger, F.H., Holley, C.E., McInteer, B.B., Pavone, D., Potter, R.M., Staritzky, E., Zachariasen, W.H., J. Am. Chem. Soc., volume 77, page 2647 (1955)
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Radiation : CuKa1

Lambda : 1.54060

SS/FOM : F18=1000(0.0001,19)

Filter : Not specified

d-sp : Calculated spacings

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
27.913	999	1	1	0
35.732	846	1	0	1
39.886	275	2	0	0
41.098	4	1	1	1
44.834	1	2	1	0
54.614	437	2	1	1
57.680	93	2	2	0
61.334	38	0	0	2
65.272	102	3	1	0
68.693	86	1	1	2
69.732	87	3	0	1
73.247	1	3	1	1
75.698	54	2	0	2
75.889	28	3	2	0
79.114	1	2	1	2
83.469	73	3	2	1
86.026	17	4	0	0
89.178	31	2	2	2

Pattern : 00-018-0951 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** Calculated

$PdH_{0.706}$

Palladium Hydride

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
38.784	100	1	1	1
45.068	50	2	0	0
65.635	25	2	2	0
78.923	30	3	1	1
83.175	8	2	2	2
100.075	4	4	0	0
113.272	16	3	3	1
117.948	14	4	2	0
139.669	14	4	2	2

Lattice : Face-centered cubic

S.G. : Fm-3m (225)

a = 4.02000

Z = 4

Mol. weight = 107.11

Volume [CD] = 64.96

Dx = 10.951

Data collection flag: Ambient.

Worsham et al., Phys. Chem. Solids, volume 3, page 303 (1957)
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 5, page 72 (1967)

Radiation : CuKa1

Lambda : 1.54050

SS/FOM : F9=211(0.0047,9)

Filter : Not specified

d-sp : Calculated spacings

Pattern : 00-039-1328 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** Indexed

NbH_2

Niobium Hydride

2th	i	h	k	l
34.075	100	1	1	1
39.530	70	2	0	0
57.156	60	2	2	0
68.266	70	3	1	1
71.735	30	2	2	2
85.156	20	4	0	0

Lattice : Face-centered cubic

S.G. : Fm-3m (225)

a = 4.55400

Z = 4

Mol. weight = 94.92

Volume [CD] = 94.45

Dx = 6.676

Analysis: Reference reports: Nb D2.
Data collection flag: Ambient.

Muller, H., Albert-Ludwigs-Universitat Freiburg, Freiburg, West Germany., Private Communication (1988)

Radiation : CuKa1

Lambda : 1.54060

SS/FOM : F6=123(0.0081,6)

Filter : Monochromator crystal

d-sp : Guinier

Internal standard : Si

Pattern : 00-007-0263 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** Blank

β-$NbH_{0.89}$

Niobium Hydride

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
37.281	100	2	0	0
53.211	50	2	2	0
66.229	50	0	2	2
66.763	50	3	1	1
78.306	10	2	2	2
79.079	5	4	0	0
89.934	100	1	1	3
100.900	10	0	4	2
102.458	10	4	0	2
112.580	100	1	5	1
114.479	100	5	1	1
126.929	50	4	4	0

Lattice : Face-centered orthorhombic

S.G. : F222 (22)

a = 4.84000

b = 4.90000

c = 3.45000

a/b = 0.98776 ***Z =*** 4

c/b = 0.70408

Mol. weight = 93.80

Volume [CD] = 81.82

Dx = 7.615

Data collection flag: Ambient.

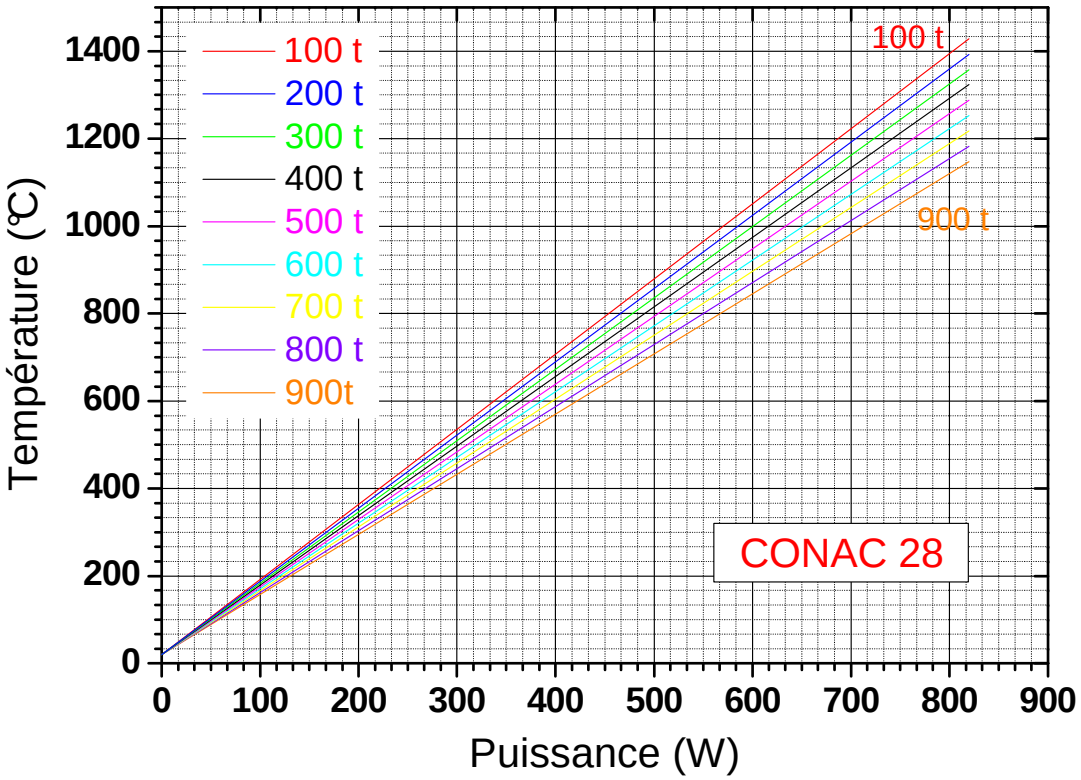
Brauer, Hermann., Z. Anorg. Allg. Chem., volume 274, page 11 (1953)

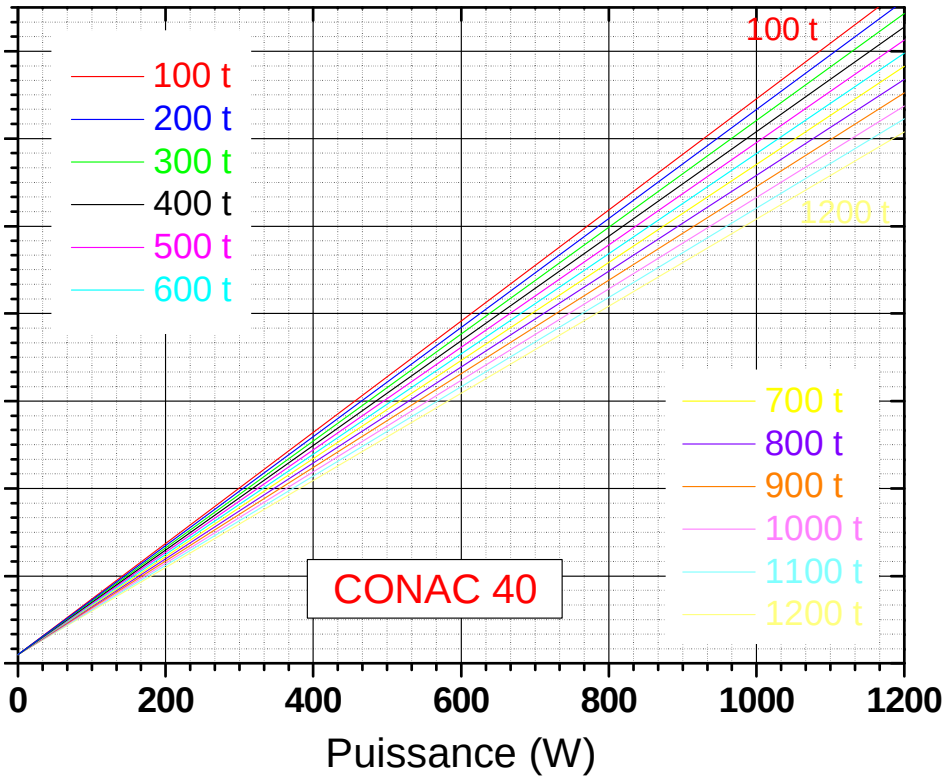
Radiation : CuKa ***Filter :*** Beta

Lambda : 1.54200 ***d-sp :*** Debye-Scherrer

SS/FOM : F12= 5(0.0920,26)

ANNEXE 6 – CORRESPONDANCE PUISSANCE-TEMPERATURE POUR LES EXPERIENCES SOUS HAUTES TEMPERATURES ET HAUTES PRESSIONS EN CONAC 28 ET CONAC 40





<u>Remarque :</u> Les courbes d'étalonnages ci-dessus tiennent compte d'une correction de l'influence de la pression sur la fem du thermocouple, appliquée d'après la courbe d'étalonnage en pression de Sylvie Le Floch et la méthode décrite par Getting and Kennedy, 1970

- Au-delà de 3,5 GPa et 1000 °C, toutes les valeurs sont des extrapolations

- $\Delta T_{correction}$ (1000 t, 1200 °C) = 32 °C