



HAL
open science

Evolution microstructurale et comportement mécanique des composites à base de MgH au cours des cycles d'hydruration

Simeon Nachev

► **To cite this version:**

Simeon Nachev. Evolution microstructurale et comportement mécanique des composites à base de MgH au cours des cycles d'hydruration. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAY077 . tel-01686419

HAL Id: tel-01686419

<https://theses.hal.science/tel-01686419>

Submitted on 17 Jan 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Siméon NACHEV

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

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

Evolution microstructurale et comportement mécanique des composites à base de MgH_2 au cours des cycles d'hydruration

Thèse soutenue publiquement le « **5 octobre 2015** »
devant le jury composé de :

Mme Nataliya SKRYABINA

Professeur, Perm State University - Russie, Présidente

Mr Jean-Louis BOBET

Professeur, ICMCB Bordeaux, Rapporteur

Mme Claudia ZLOTEA

Chargée de Recherche, ICMPE Thiais, Rapporteur

Mr Alain IBANEZ

Directeur de Recherche, Institut Néel, Grenoble, Examineur

Mme Patricia de RANGO

Directeur de Recherche, Institut Néel, Grenoble, Directrice de thèse

Mr Philippe MARTY

Professeur, UJF, Grenoble, Codirecteur de thèse



Remerciements

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont fait de cette thèse un moment d'épanouissement personnel et professionnel dans une ambiance motivée, détendue et agréable.

Je tiens à remercier **Patricia de Rango**, Directeur de Recherche au CNRS et **Philippe Marty** Professeur à l'Université de Grenoble, respectivement directeur et co-directeur de thèse, pour m'avoir offert la possibilité de travailler sur un sujet lié au stockage de l'énergie et d'acquérir des compétences approfondies dans le domaine de la physique des matériaux. Je remercie particulièrement Patricia pour la relecture de mon manuscrit et les corrections ainsi que pour son aide lors de la dernière ligne droite de la thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Nataliya Skryabina**, Professeur à l'Université d'Etat de Perm, qui a aussi été Présidente de mon jury de thèse, pour son accueil à l'Université de Perm et pour nos échanges scientifiques fructueux. Je tiens à exprimer ma gratitude envers les membres du jury qui ont consacré une partie de leur temps à examiner et rapporter sur le mémoire, c'est à dire **Jean-Louis Bobet**, Professeur à l'Université de Bordeaux et **Claudia Zlotea**, Chargée de Recherche à l'ICMPE. Je remercie également **Alain Ibanez**, Directeur du Département MCMF, qui m'a fait l'honneur de siéger dans le jury.

Je ne saurais remercier assez **Daniel Fruchart**, Directeur de Recherche Emérite à l'Institut Néel, pour nos discussions enrichissantes. Grâce à toi j'ai beaucoup appris et j'ai encore plus apprécié le travail de recherche. Je n'oublierais jamais les soirées scientifiques avec toi et **El-Kébir Hlil**, Professeur à l'Université de Grenoble, que je remercie également. Vous deux, vous formiez un puissant additif catalyseur influençant ma réactivité scientifique! Mes remerciements vont aussi aux collaborateurs de l'Université de Perm: **V. Aptukov**, **A. Skachkov**, **A. Gabov** et à tous ceux que j'ai côtoyé lors de mon séjour en Russie et qui sont un exemple de l'hospitalité slave! Je voudrais tout particulièrement exprimer mes remerciements à **Driss Kenfaui** pour sa gentillesse, son amitié et ses explications approfondies sur la mécanique des matériaux et la supraconductivité. Tu as été pour moi un véritable ami et professeur lors de ces dernières années. Je remercie également **Pierre-Frédéric Sibeud**, mon colocataire de bureau et mon ami fidèle.

Je voudrais remercier chaleureusement tous **les collègues** et **camarades** pour leur aide et leur soutien inestimable. Egalement, ce travail n'a pu être mené à bien sans le concours efficace des techniciens du laboratoire et plus particulièrement **Emmanuel Verloop**, qu'ils en soient tous remerciés.

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé durant toutes ces années.

Table des matières

Chapitre 1 : L'hydrure de magnésium et la conception des réservoirs adaptés à ses propriétés.....	7
1.1. Stockage de l'hydrogène dans le magnésium	9
1.1.1. Les enjeux du stockage de l'hydrogène.....	9
1.1.2. Moyens de stockage.....	11
1.1.3. Hydrure de magnésium	13
1.2. Conception des réservoirs dédiés aux hydrures métalliques.....	18
1.2.1. Problématique liée à la conception de réservoirs.....	18
1.2.2. Etat de l'art, projets.....	19
1.2.3. Problèmes liés au dimensionnement mécanique des réservoirs.	22
1.2.3.1. Mécanique des solides continus. Elasticité.....	23
1.2.3.2. Mécanique des solides continus. Comportement plastique.....	28
1.2.3.3. Poro-élasticité	31
1.2.3.4. Mécanique des milieux granulaires.....	31
1.2.3.5. Module de Young	33
1.3. Gonflement de l'hydrure de magnésium	35
1.3.1. Etat de l'art	35
1.3.2. Objectifs de l'étude	37
2.1. Bibliographie.....	38
Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux.....	43
2.1. Elaboration de composés MgH_2 + additifs	45
2.2. Caractérisations structurales et microstructurales.....	46
2.2.1. Diffraction des rayons X.....	46
2.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	47
2.2.3. Granulométrie laser	48
2.2.4. Profilomètre.....	50
2.3. Caractérisations thermodynamiques et de sorption de l'hydrogène.....	52
2.3.1. Banc d'hydruration.....	52
2.3.2. Appareil de Sievert (PCT).....	53
2.3.3. DSC	54
2.4. Caractérisations mécaniques.....	55
2.4.1. Microduromètre.....	55
2.4.2. Nano-duromètre	56

2.5. Bibliographie.....	58
Chapitre 3 : Etude microstructurale	59
3.1. Etudes préalables de composés à base de MgH ₂	61
3.1.1. MgH ₂	61
3.1.2. MgH ₂ + Vanadium	61
3.1.3. MgH ₂ + Ti-V-Cr.....	62
3.2. Caractéristiques des poudres à l'issue du broyage mécanique.....	62
3.3. Evolution des poudres lors des cycles d'hydruration/deshydruration	65
3.3.1. MgH ₂ sans additif	65
3.3.2. MgH ₂ + 4% de vanadium.....	70
3.3.3. MgH ₂ + 8% de vanadium.....	74
3.3.4. MgH ₂ + 4% de Ti-V-Cr.....	79
3.3.5. MgH ₂ + 8% de Ti-V-Cr.....	82
3.3.6. MgH ₂ + 4% de Nb ₂ O ₅	87
3.4. Comparaison de la croissance des particules. Influence de la température.....	92
3.5. Evolution de la transition de phase MgH ₂ /Mg	95
3.6. Evolution de la surface des pastilles	99
3.7. Conclusion	102
3.8. Bibliographie.....	104
Chapitre 4 : Quantification des contraintes exercées par l'hydruure de magnésium.....	107
4.1. Dilatométrie.....	109
4.1.1. Principe de fonctionnement	109
4.1.2. Mesure du gonflement des composites	114
4.1.2.1. MgH ₂ sans additif	114
4.1.2.2. MgH ₂ + 4% de vanadium.....	116
4.1.2.3. MgH ₂ + 8% de vanadium.....	118
4.1.2.4. MgH ₂ + 4% d'alliage Ti-V-Cr	120
4.1.2.5. MgH ₂ + 8% de Ti-V-Cr	122
4.1.3. Comparaison des composites avec 8 % m. de vanadium et d'alliage Ti-V-Cr.....	123
4.2. Mesure du module de Young et la dureté des composites.....	126
4.2.1. Méthodes.....	126
4.2.1.1. Micro-indentation	126
4.2.1.2. Nano-indentation	127
4.2.2. Dureté et module de Young.....	130

4.2.2.1. Microdureté	130
4.2.2.2. Module de Young	131
4.3. Elaboration d'un modèle COMSOL	136
4.4. Conclusion	138
4.5. Bibliographie.....	140
Chapitre 5 : Conclusions et perspectives	143

Nomenclature :

α : Taux d'hydruration

C_p : Chaleur spécifique (J/kg/K)

C_{pg} : Chaleur spécifique de l'hydrogène (J/kg/K)

C_{ijklm} : Tenseur des propriétés mécaniques (GPa)

B : Module de compressibilité (GPa)

β : Coefficient de dilatation thermique (1/K)

D : Tenseur taux de déformation en mécanique des fluides

E : Module de Young (GPa)

E_a : Energie d'activation (J/mol)

ϵ_{po} : Porosité

ϵ_p : Déformation plastique

ϵ_{ij} : Tenseur des déformation en mécanique des solides

G : Module de cisaillement (GPa)

ΔG : Energie de Gibbs (J/mol)

ΔG° : Energie de Gibbs en conditions standards (J/mol)

ΔH : Enthalpie de réaction (J/mol)

k_0 : Coefficient de cinétique (1/s)

ν : Coefficient de Poisson

P° : Pression standard (101 325 Pa)

P_{eq} : Pression d'équilibre entre les phases Mg et MgH₂ (Pa)

R : Constante de gaz parfaits (8.314 J/K/mol)

ρ : Masse volumique (kg/m³)

ΔS : Entropie de réaction (J/K/mol)

σ_{ij} : Tenseur de contraintes de Cauchy en mécanique des solides (Pa)

T : Température (K)

T_σ : Tenseur des contraintes en mécanique des fluides (Pa)

t : Temps (s)

u_r : Déplacement radiale (m)

W : Energie de déformation par unité du volume (J/m^3)

Chapitre 1 : L'hydrure de magnésium et la conception des réservoirs adaptés à ses propriétés

1.1. Stockage de l'hydrogène dans le magnésium

1.1.1. Les enjeux du stockage de l'hydrogène

L'épuisement des combustibles fossiles, ainsi que la croissance rapide de la consommation d'énergie suscitent de nombreuses questions scientifiques, environnementales et géopolitiques. Actuellement le pétrole, le gaz et le charbon (**fig. 1.1**) sont utilisés pour la production de plus de 80% de l'énergie consommée [1]. Ces ressources sont à l'origine d'une crise environnementale de grande ampleur qui affecte durablement la vie sur la planète.

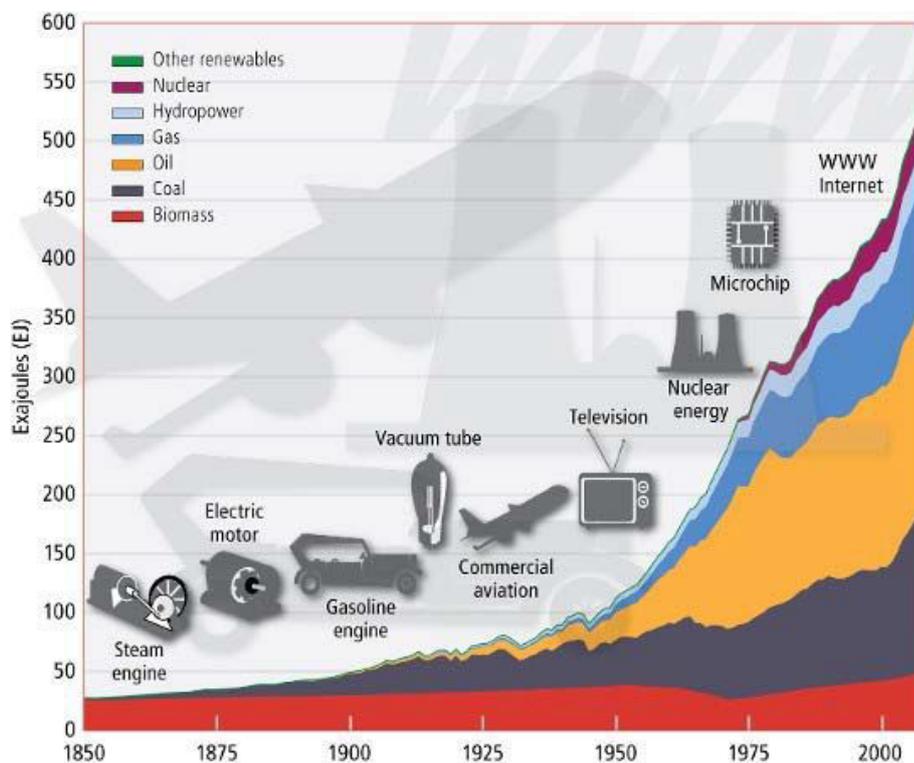


Figure 1.1: Evolution de la consommation mondiale d'énergie [1]

La Convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques adoptée au cours du Sommet de la Terre à Rio en 1992 et ratifiée par 196 « parties » reconnaît l'existence d'un changement climatique d'origine humaine et donne aux pays industrialisés la responsabilité de lutter contre ce phénomène. Depuis, la Conférence des parties (COP) se réunit chaque année pour prendre des décisions afin de respecter les objectifs de lutte contre les changements climatiques. La France va accueillir et présider en 2015 la COP21 qui doit aboutir à un nouvel accord international sur le climat applicable à tous les pays, dans l'objectif de maintenir le réchauffement mondial en deçà de 2°C [2].

La concrétisation de cet objectif ambitieux passe par la réduction de la consommation d'énergies fossiles et l'augmentation progressive de la part des sources d'énergies renouvelables, et ne pourra aboutir qu'avec le développement de solutions de stockage efficaces de l'électricité et plus généralement de l'énergie provenant des ressources renouvelables. L'énergie peut être stockée sous différentes formes : mécanique, électromagnétique (condensateurs, bobines), chimique (batteries électrochimiques, pétrole, hydrogène), ou nucléaire. Les énergies chimiques et électriques peuvent être transférées et échangées facilement, grâce à leur nature physique basée sur l'interaction de Coulomb. L'énergie chimique est basée sur la nécessité des électrons de valence de se lier avec des électrons provenant d'autres atomes. Le candidat le plus adapté à cette application est l'hydrogène. Son atome possède le meilleur rapport électrons de valence – protons et par conséquent une grande densité énergétique. C'est aussi l'élément le plus abondant sur Terre, mais uniquement une faible proportion (<1%) est présente sous forme de gaz H₂. Actuellement la manière la plus répandue de produire de l'hydrogène repose sur la réaction chimique entre des hydrocarbures et l'eau à haute température. Cependant pour assurer une gestion efficace des énergies renouvelables le moyen le plus écologique de production consisterait à utiliser l'énergie solaire ou éolienne pour faire l'électrolyse de l'eau [3], [4]. Cette méthode permettrait de développer des installations de production d'électricité décentralisées capables de produire de l'énergie, de la stocker sous forme d'hydrogène et de la réutiliser en cas de besoin à l'aide d'une pile à combustible (fig. 1.2).

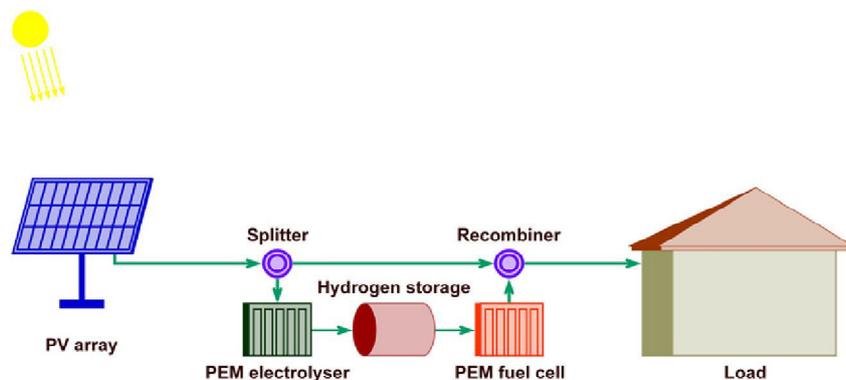


Figure 1.2 : Production décentralisée d'électricité

L'énergie chimique contenue dans l'hydrogène est trois fois supérieure à celles des autres combustibles fossiles (Tab. 1.1). De plus, une fois produit, l'hydrogène est un combustible synthétique propre. Lors de la réaction avec l'oxygène le seul produit est la vapeur d'eau.

Tableau 1.1 : Densité énergétique des différents combustibles [5]

Combustible	Densité énergétique (MJ/kg)
Hydrogène	141,90
Méthane	55,55
Ethane	51,92
Propane	50,39
Gasoil	47,27
Gaz naturel	47,21
Kérosène	46,00
Benzène	42,29
Charbon	31,38

1.1.2. Moyens de stockage

Le stockage de grandes quantités d'hydrogène de manière efficace et sûre (**Tab. 1.2**) est un défi majeur pour son utilisation. Il existe trois méthodes répondant à cette problématique : stockage sous forme gazeuse, sous forme liquide et sous forme solide (hydrures, composés carbonés).

Tableau 1.2 : Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène [6]

Caractéristiques	Hydrogène
Domaine d'inflammabilité dans l'air (%vol.)	4-75
Domaine d'explosivité (%vol.)	13-59
Energie minimale d'inflammation (mJ)	0,02
Température d'auto-inflammation (K)	858
Vitesse de combustion dans l'air (cm/s)	265-325
Energie d'explosion (gTNT/g produit)	24

Le stockage sous forme gazeuse

Le stockage sous forme gazeuse est devenu une technologie très répandue pour les applications industrielles. Les vingt dernières années ont permis une importante amélioration des dispositifs. Actuellement des réservoirs pour véhicules sont capables de contenir l'hydrogène sous une pression de 700 bars. Certains prototypes expérimentaux peuvent même supporter 1000 bars, mais avec un coût énergétique très élevé. L'avantage du stockage gazeux est que cette technologie est déjà largement utilisée pour les voitures à

gaz naturel et son coût énergétique lors de la compression est de l'ordre de 10% du pouvoir calorifique de l'hydrogène. L'inconvénient majeur de cette technologie est la plus faible densité atteinte (42 kg/m^3 à 700 bars). De plus, lors de la compression, la température augmente avec la pression et par conséquent la densité du gaz n'est pas optimale.

Le stockage sous forme liquide

Le principal avantage du stockage liquide à 20K est qu'il permet d'atteindre une densité plus élevée de H_2 à basse pression (70 kg/m^3). Malgré les progrès qui ont été fait dans ce domaine, les défis technologiques restent considérables. Même avec une bonne isolation thermique les pertes sont inévitables et entraînent la formation de H_2 gazeux dans le réservoir. Ceci nécessite d'installer des soupapes de sécurité et de limiter le remplissage à 85-95% du volume total afin d'éviter tout risque. L'autre inconvénient majeur de cette technologie est le coût énergétique de la liquéfaction de H_2 , supérieur à 15 % de son pouvoir calorifique.

Le stockage « solide »

Une autre méthode adaptée au stockage de grandes quantités d'hydrogène consiste à le lier chimiquement, de manière réversible ou non, dans différents composés. Il existe deux grandes familles de matériaux permettant le stockage solide de H_2 (**Tab.1.3**) : les hydrures métalliques (MgH_2 , LaNi_5H_6 ,...) et les hydrures complexes (NaBH_4 , NaAlH_4 ,...).

Certains éléments comme les métaux peuvent former des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène. Pour déstabiliser l'hydrures et désorber l'hydrogène, il suffit d'abaisser la pression et de fournir une quantité suffisante de chaleur. Les matériaux les plus utilisés pour cette application sont le magnésium, les alliages de métaux de transition (vanadium, titane,...), et des composés tels que LaNi_5 , etc. Leur capacité de stockage massique varie entre 1% et 7.6%.

Les hydrures complexes sont principalement des borohydrures (NaBH_4 , LiBH_4 , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$) et des hydrures métalliques complexes (NaAlH_4 ,...). En théorie leurs capacités massiques de stockage peuvent atteindre 15% massique. Le premier groupe de matériaux, les borohydrures, produisent de l'hydrogène par réaction avec l'eau (hydrolyse), en présence d'un catalyseur à base de cobalt ou de ruthénium. L'avantage de ce procédé est qu'il s'effectue à température ambiante et à faible pression. Le deuxième groupe d'hydrures complexes, les alanates, ont une capacité élevée de stockage (70 kg/m^3) et une cinétique rapide d'hydrogénation (grâce aux additifs à base de titane). Les principaux verrous à surmonter pour leur utilisation sont la réversibilité des réactions solide/gaz et les hautes pressions nécessaires à la réaction d'absorption (100 bars).

Les composés carbonés (charbon actif, nanotubes de carbone, nanofibres de carbone) sont aussi des candidats potentiels pour le stockage d'hydrogène. L'adsorption de l'hydrogène par le charbon actif est connue depuis longtemps. Elle s'effectue en surface à

l'aide des forces de Van der Waals. La capacité de stockage à température ambiante et pression ambiante est limitée à 0.5% massique. Néanmoins à -196°C et 60 bars des densités de l'ordre 8% ont été obtenues. Récemment les recherches en adsorption se sont orientées sur les nanotubes de carbone et les nanofibres. Les tests sur les nanotubes ont montré des capacités de stockage de l'ordre de 8% à basse température et haute pression et 3% dans des conditions normales [7]. L'utilisation de ces matériaux reste peu probable en raison de températures et de pression contraignantes ainsi que la mauvaise reproductibilité des résultats.

Tableau 1.3 : Capacité du stockage des principaux matériaux permettant le stockage de l'hydrogène.

Matériau	Température d'utilisation (°C)	Capacité massique réversible (%m. H ₂)
NaBH ₄	500	10,8 [8]
Nanotubes		8
MgH ₂	300	7,6
NaAlH ₄	200	7,4
Mg ₂ NiH ₄	250	3,2
TiVCrH ₆	30-80	2
FeTiH _{1,95}	50	1,6
LaNi ₅ H _{6,7}	50	1,5

1.1.3. Hydrure de magnésium

A ce jour le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques semble être la méthode la plus efficace en termes de coût énergétique. Parmi ce groupe de matériaux, l'hydrure de magnésium occupe une place privilégiée étant donnée sa capacité massique élevée (7.6% m.) et la réversibilité des réactions d'hydruration. De plus l'abondance du magnésium sur la terre favorise son utilisation industrielle.

Le magnésium est un métal ductile avec une structure hexagonale compacte et du groupe d'espace P₆₃/mmc, avec des paramètres de maille **a (3.209 Å)** et **c (5.211 Å)**. Les positions Wyckoff des atomes de magnésium sont 2c (1/3,2/3,1/4).

L'hydrure de magnésium **Tab. 1.4** est un matériau solide. Sa structure quadratique est de type rutile de groupe P₄₂/mnm et de paramètres de maille : **a (4.5168 Å)** et **c (3.0205 Å)**. Les positions Wyckoff des atomes pour le magnésium sont 2a (0, 0, 0), et celles de l'hydrogène 4f (0.6925, 0.6925, 0).

Tableau 1.4 : Propriétés physiques du magnésium [9] et de son hydrure [9-10]

	Magnésium	Hydrure de magnésium
Masse molaire (g/mol)	24.305	26.305
Densité (kg/m ³)	1.736	1.448
Conductivité thermique (W/(m.K))	136	1
Capacité thermique (J/(mol.K))	24.8	35.26
Module de Young (GPa)	45	81-95
Module de cisaillement (GPa)	17	33-39
Module de compressibilité (GPa)	45	51-54

La formation de l'hydrure de magnésium se déroule en trois étapes :

- A faible pression, l'hydrogène reste en solution solide dans la matrice métallique, la structure cristallographique du magnésium est conservée (phase α - hexagonale).
- Une fois la phase α saturée, la solution solide se transforme progressivement en phase β (structure rutile) à pression constante (**fig. 1.3**). Les deux phases coexistent. Cette transformation est réversible. En appliquant une pression supérieure ou inférieure à la pression du plateau d'équilibre, on peut absorber ou désorber l'hydrogène.
- La saturation de la phase β advient au-delà de la pression d'équilibre.

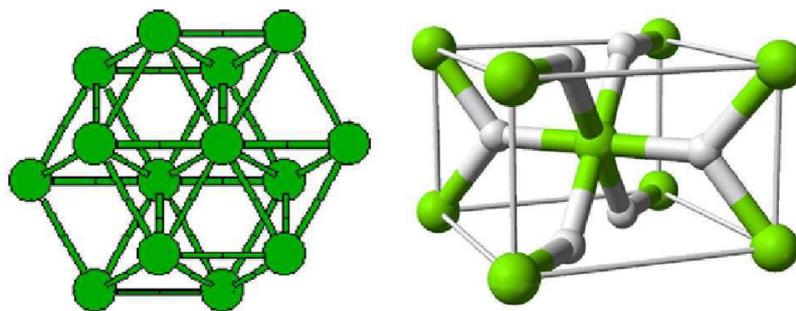


Figure 1.3 : Représentation de la phase α (hexagonale) et de la phase β (quadratique)

En utilisant la loi de Van't Hoff il est possible de relier la température et l'enthalpie libre de la réaction de l'hydrogène avec le magnésium :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad (1.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.2)$$

Lorsque la réaction entre le gaz et le solide atteint l'étape 2 (les deux phases α et β coexistent), ΔG est nulle. Par la suite on peut évaluer la pression d'équilibre délimitant les domaines d'existence de Mg et MgH_2 :

$$P_{eq} = P^\circ \cdot e^{\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)} \quad (1.3)$$

A partir des isothermes Pression-Composition il est possible de tracer le logarithme de la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température (**fig. 1.4**). On peut ainsi déduire les enthalpies (pente de la courbe logarithmique) et les entropies des réactions d'absorption et de désorption.

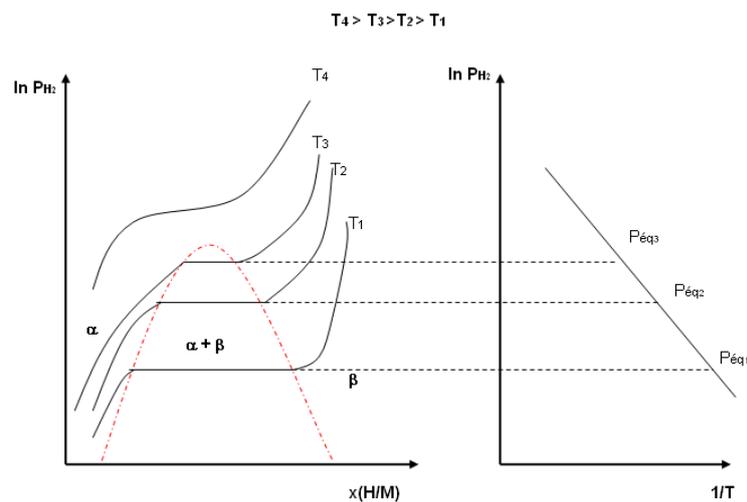


Figure 1.4 : Courbes isothermes pression-composition du magnésium

Inversement, à l'aide des valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie [11], [12], il est possible de tracer le diagramme de Pression - Température (**fig. 1.5**).

Pour former l'hydrure de magnésium (sous forme de poudre), il faut appliquer des conditions de pression et de température situées au dessus de la courbe d'équilibre. Lorsque la réaction n'est pas limitée cinétiquement, la réaction d'absorption débute dès que la pression est imposée. La nature exothermique de cette dernière nécessite une évacuation rapide de la chaleur, sinon le système atteint l'équilibre thermodynamique et l'hydruration est bloquée.

La désorption de l'hydrogène se produit lorsque les conditions thermodynamiques sont en dessous de la courbe d'équilibre. La plupart des applications de l'hydrogène nécessitent une pression de sortie de l'ordre de 1-2 bars. Pour répondre à cette exigence technologique, une température d'au moins 300°C doit être utilisée pour réguler la réaction.

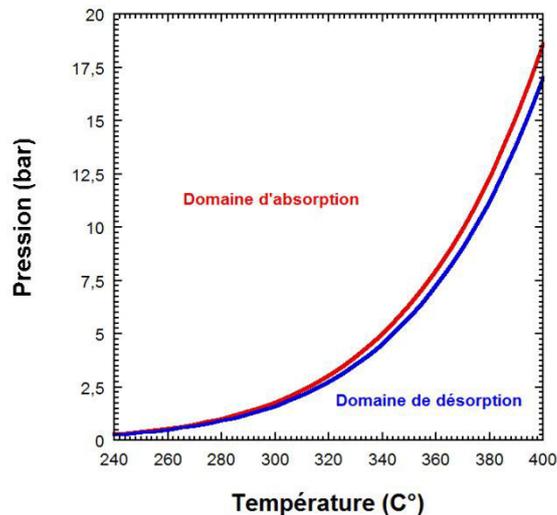


Figure 1.5 : Domaines d'existence du magnésium et de son hydrure

Plusieurs travaux ont été menés dans le but de comprendre les mécanismes physiques qui gouvernent les cinétiques de réaction [13], [14], [15], [16]. Les études ont permis l'élaboration de poudres de magnésium hautement réactives. La poudre de magnésium est hydrurée dans des autoclaves et ensuite co-broyée avec des métaux de transition (V, Ti, Nb, alliage Ti-V-Cr ...) ou avec leurs oxydes (Nb_2O_5 ...). Grâce aux additifs et à la réduction de la taille des grains, ce procédé d'élaboration permet d'accélérer les réactions d'absorption et désorption. L'équipe IICE a fait des études sur les différents paramètres qui peuvent influencer ses performances, tels que le temps de broyage, le type d'additif et sa quantité [13], [14], [15], [16]. Les travaux ont permis l'adaptation de ce procédé aux exigences du monde industrielle et ont donné suite à un brevet en copropriété avec McPhy [17], [18] concernant le développement d'un alliage à base de métaux de transition (Ti-V-Cr). Cet alliage, introduit en tant qu'additif, est co-broyé avec le magnésium hydruré dans un broyeur industriel sous atmosphère d'argon hydrogéné par lot de quelques kilogrammes. Après 4 à 8 heures de broyage, le matériau obtenu possède une granulométrie très fine. La réduction de la taille des particules ainsi que la nanostructuration issue des déformations plastiques induites lors du broyage, favorisent l'amélioration des cinétiques de désorption et d'absorption [15], [16], [19], [20], [21], [22].

D'après la littérature, la formation de l'hydrure de magnésium peut être partagée en cinq étapes. Les phases initiales sont les suivantes : le transport des molécules d'hydrogène à la frontière solide-gaz, la chimisorption à la surface du métal et la diffusion du gaz dans la maille cristalline pour former la phase α . Quand l'hydrogène dépasse la concentration de saturation de la phase α , on observe la précipitation de la phase β . Cette étape de la réaction dépend des propriétés mécaniques et des propriétés de transport du système. La formation des sites de nucléation de l'hydrure est accompagnée par la formation de champs de contraintes et de déformations. Pour les métaux purs et ductiles comme le magnésium c'est surtout la partie hydrurée qui se fracture, suite aux efforts mécaniques produits par l'expansion des germes. Les premiers nucleus apparaissent aux endroits où la concentration d'hydrogène est élevée et l'énergie d'activation suffisamment basse, tels que joints de grains ou de défauts structuraux. La dernière étape caractéristique de la réaction d'hydruration est la croissance de la phase β . Cette déformation dépend de la pression, de la température et des propriétés mécaniques de la surface. Pour les métaux ductiles comme le magnésium, le mécanisme généralement admis pour la croissance de l'hydrure est celui de "l'enveloppe contractante": le changement de phase se produit à travers la croissance des germes, qui forment une enveloppe d'hydrure autour des grains. La progression de l'interface α - β et la diffusion des atomes d'hydrogène à travers la phase β sont les principaux facteurs influençant la vitesse de réaction. Les matériaux de ce type préservent leur morphologie et leur taux de nucléation reste assez faible, malgré la fragilité de la phase hydrurée qui permet la formation de nouvelles surfaces pour diffuser l'hydrogène.

Du fait de la succession de ces 5 étapes [23], la réaction d'hydruration est gouvernée par le phénomène le plus lent. En fonction des conditions expérimentales et de la composition de l'hydrure, l'étape limitant diffère. La formation de l'hydrure de magnésium est généralement contrainte par la deuxième étape – la dissociation des molécules d'hydrogène en surface. Néanmoins, après nanostructuration par broyage mécanique avec des additifs, le phénomène limitant devient la croissance de la phase β [24]. D'après les études menées au sein de l'équipe IICE sur l'hydrure de magnésium co-broyé avec 5% at. de vanadium [12], [25], l'étape de la dissociation des molécules se révèle très rapide et la croissance de la phase β assez lente en fin de réaction. Les expériences ont montré que plus la température est basse plus la transition vers la seconde étape apparait rapidement. La théorie d'Avrami sur la nucléation et la croissance a été utilisée pour modéliser la réaction d'hydruration [26] :

$$k \cdot t = (-\ln(1 - \alpha))^n \quad (1.4)$$

La constante de la réaction $k(T, P)$ dépend de la pression et de la température, α le taux d'avancement de la réaction est compris entre 0 et 1, et n est un coefficient empirique pouvant prendre des valeurs comprises entre $\frac{1}{4}$ et 4 selon l'ajustement avec les résultats expérimentaux. Ainsi les équations adaptées aux poudres fournis par McPhy Energy pour les cinétiques des réactions d'absorption et désorption sont [15]:

- **Absorption**

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{01} \frac{\alpha-1}{2\ln(1-\alpha)} \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{P-P_{eq}}{P_{eq}}\right) + k_{02} (1-\alpha) \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) e^{\frac{-E_a}{RT}} \left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{P-P_{eq}}{P_{eq}}\right)\right) \quad (1.5)$$

- **Désorption**

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot 2 \cdot (\alpha - 1) \cdot (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{1}{2}} \cdot \ln\left(\frac{P_{eq}}{P}\right) \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.6)$$

Selon le modèle d'Asakuma et al [27], ils existent deux cas pour la croissance de la phase β . Le premier cas est caractérisé par une faible densité de nucléation, avec une croissance de l'hydrure qui ne forme pas une enveloppe continue, sauf en fin de réaction. Les atomes d'hydrogène sont alors contraints de diffuser à travers la couche de la phase β , ce qui limite l'accès vers le centre de la particule constitué de phase α . Dans le deuxième cas, la densité de nucléation est assez élevée et l'enveloppe continue apparaît plus rapidement.

Afin d'améliorer la vitesse de la réaction d'hydruration des travaux sur la gestion thermique ont été menés au sein de l'équipe IICE. Afin d'augmenter la conductivité thermique des composites, un procédé de mise en forme du matériau avec ajout de graphite naturel expansé (GNE) a été développé. Cette mise en forme permet d'obtenir des disques solides et usinables d' MgH_2 activé [25].

Dans le cadre de notre étude plusieurs lots de poudre d'hydrure de magnésium ont été utilisés. Les compositions choisies contiennent des additifs de différentes natures, introduits en différentes proportions : 4 % et 8 % massique de vanadium, 4 % et 8 % massique d'alliage Ti-V-Cr, et 4 % massique d'oxyde de niobium Nb_2O_5 . Un lot de poudre d'hydrure de magnésium broyé sans additif a également été étudié à titre de comparaison.

1.2. Conception des réservoirs dédiés aux hydrures métalliques

1.2.1. Problématique liée à la conception de réservoirs

Le stockage solide de l'hydrogène nécessite la conception d'une enceinte capable de contenir l'hydrure métallique. Ce réservoir est aussi un réacteur car des réactions chimiques y ont lieu. En conséquence il doit être conçu et dimensionné pour répondre aux exigences d'utilisation :

- supporter des températures atteignant 400°C,
- résister non seulement à la pression de l'hydrogène appliqué de l'ordre du MPa, mais également aux contraintes mécaniques, engendrées par l'expansion de l'hydrure de magnésium au fur et à mesure des cycles d'hydruration,
- être muni d'un système de régulation efficace des flux thermiques générés lors des réactions exo et endothermiques,
- éviter la dispersion de poudre lors de la désorption sans affecter le débit gazeux de sortie
- être conçu de sorte qu'aucune fuite d'hydrogène ne soit possible.

1.2.2. Etat de l'art, projets

Plusieurs prototypes de réservoirs ont été étudiés et développés par des entreprises et laboratoires dans le monde. La compagnie Texaco Ovonic Hydrogen systems (USA) a fabriqué le réservoir ayant la plus grande capacité massique de stockage (1.58%) équivalente à 72 000 NI d'hydrogène, incluant le poids total du système – 190 kg [28]. D'autres projets industriels ont donné naissance à des réservoirs : HERA (Canada), 0.9-1.3 % massique avec un hydrure de type AB₂ ou AB₅ et un volume d'hydrogène entre 80 et 1000 NI [28]; Japan Steel Works (Japon), 0.7-0.9 % massique avec un hydrure de type AB₂ ou AB₅ et un volume d'hydrogène compris entre 50 et 70 NI [28]; Palcan (Canada) 0.9-1 % massique avec un type d'hydrure AB₅ et un volume d'hydrogène entre 200 et 700 NI [28]. Au niveau national et européen plusieurs projets de recherche ont vu le jour. La collaboration entre Dalkia, CEA, CNRS, INERIS, Axane et Schneider Electric à travers le projet PLUSPAC a permis la réalisation d'un réservoir contenant 10 kg d'hydrure de LaNi₅ pour une capacité réversible de 0.95% [29]. Le projet HELPS mené par Dalkia, Technicatome, CRES et CEA a abouti à un système de trois réservoirs avec une capacité massique d'un hydrure de type AB₅ de l'ordre de 1.2% [30]. Néanmoins, aucun de ces réservoirs ne met en œuvre de l'hydrure de magnésium, la gestion thermique d'un tel système étant jugée trop contraignante.

Afin de démontrer la pertinence de tels réservoirs, quatre prototypes ont été successivement développés au sein de l'Institut Néel et du CRETA, à travers divers projets Européens (HYSTORY, NESSH_y) et nationaux (Institut Carnot, Région Rhône-Alpes). Ces travaux ont permis l'optimisation des échanges thermiques des systèmes à base d'hydrure du magnésium.

Réservoir HYSTORY

Le projet européen « Hydrogen Storage in Hydrides for Safe Energy Systems », débuté en 2002, avait pour objectif de démontrer la faisabilité du stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques. Plusieurs familles de matériaux ont été élaborées et caractérisées. Ces travaux ont donné lieu à un premier réservoir de dimensions modestes, et

chargé d'hydrure de magnésium sous forme de poudre. Avec sa géométrie cylindrique adaptée à la pression interne (**fig. 1.6**), une régulation thermique à l'aide de résistances chauffantes et un volume interne de 270 cm³, le réservoir HYSTORY a permis :

- de démontrer la faisabilité d'un réservoir d'hydrure de magnésium,
- de comprendre les réactions d'absorption et désorption de grandes quantités de poudre sous différentes configurations – libres ou compactées,
- d'explorer différentes possibilités d'échanges thermiques afin de réduire les temps de chargement et de déchargement de l'hydrogène,
- d'étudier les propriétés thermiques du matériau ainsi que les paramètres microstructuraux susceptibles de les influencer,
- d'élaborer un modèle numérique qui puisse servir pour le dimensionnement de futurs réservoirs.

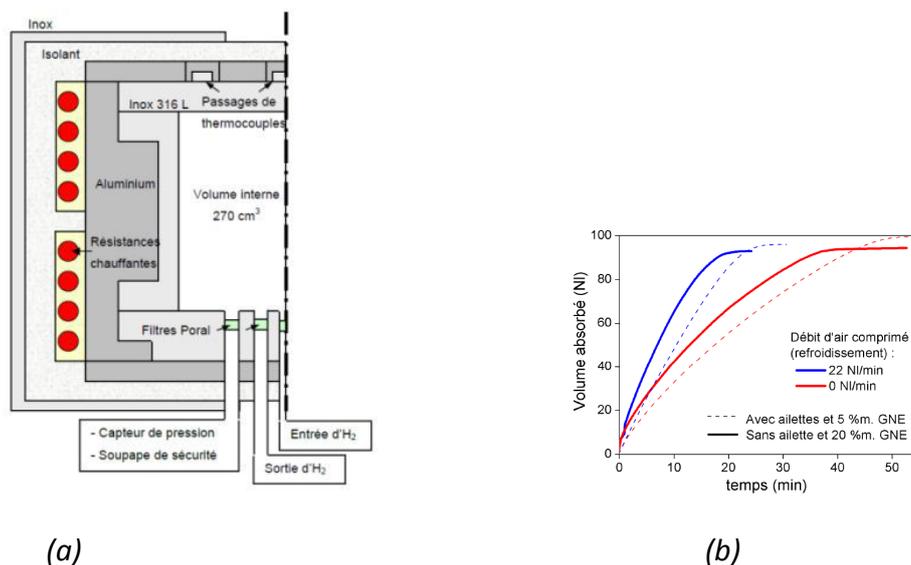


Figure 1.6 : Schéma du réservoir HYSTORY (a) et évolution du volume d'hydrogène absorbé lors d'expériences réalisées dans différentes configurations expérimentales (b)

Réservoir NESSH_y

Au cours du projet NESSH_y (Novel Efficient Solide Storage for Hydrogen), deux réservoirs de plus grandes capacités ont été développés. L'optimisation des échanges thermiques a permis leur couplage avec une pile à combustible d'environ 1kW durant plusieurs heures.

Le premier réservoir (**fig.1.7**) conçu dans le cadre de ce projet contient 1.72 kg de MgH₂ avec 4% d'additif de vanadium et 5% de GNE (Graphite Naturel expansé). La poudre a été compactée sous forme de disques. Les disques ont été perforés de quatre trous pour permettre l'insertion de trois résistances chauffantes pour faciliter la désorption et d'un tube

refroidi par air comprimé pour l'absorption. Afin d'améliorer les échanges thermiques des ailettes en cuivre ont été insérées entre les disques.

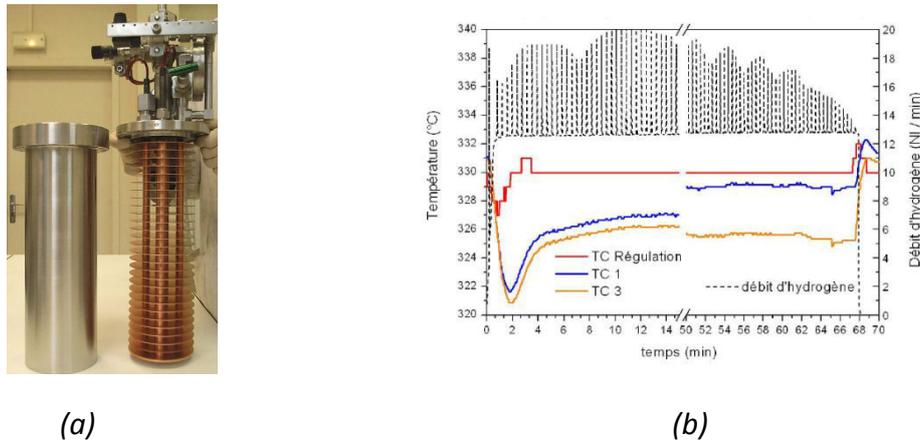


Figure 1.7 : (a) Réservoir NESHy [31] avec le système d'échange thermique composé d'ailettes en cuivre, (b) Couplage du réservoir avec une pile à combustible pendant 1 heure.

Le deuxième réservoir NESHy (**fig 1.8**) contient 10 kg d'hydru de magnésium et permet de stocker 650 g d'hydrogène, ce qui équivaut à 7000NI de gaz ou à une bouteille B50 à 200 bars. Cette étude avait pour but de comparer le coût énergétique lié au stockage solide et au stockage gazeux ainsi que les densités volumiques et massiques de l'hydrogène dans ces configurations. Un nouveau système de régulation thermique a été utilisé pour augmenter l'efficacité des échanges thermiques et réduire les temps de chargement et de déchargement du réservoir. A la place des résistances chauffantes l'enceinte contenant le matériau dispose d'une double paroi dans laquelle circule un fluide colporteur, capable d'opérer à des températures allant jusqu'à 340°C. L'efficacité de ce nouveau système de régulation [32] a révélé la possibilité de coupler le réservoir avec une source de chaleur disponible telle qu'une pile à combustible de type SOFC.

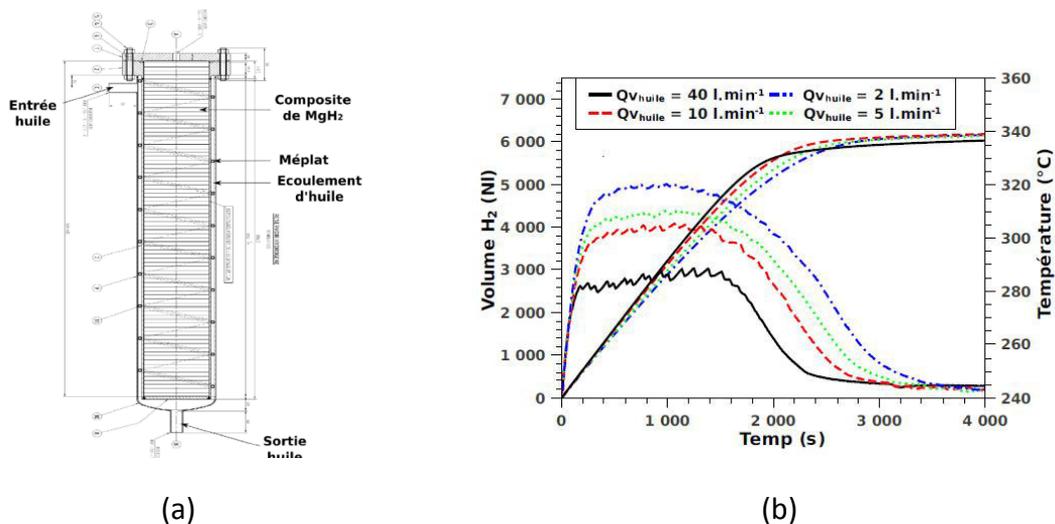


Figure 1.8 : (a) Plan du réservoir NESHy 2 ; (b) Chargement du réservoir sous différentes conditions de régulation thermique

Réservoir incluant un matériau à changement de phase

Dans le cadre de l'Institut Carnot « Energies du futur » un prototype **fig. 1.9**, contenant 10 kg d'hydruure de magnésium et capable de stocker la chaleur dans un matériau à changement de phase ($Mg_{69}Zn_{28}Al_3$), a été réalisé. La quantité d'hydrogène absorbée est de 0.6 kg. Le matériau à changement de phase est placé dans une double enceinte qui entoure celle de l'hydruure. Lors de l'absorption, la chaleur de la réaction exothermique est stockée en son sein sous forme de chaleur latente de fusion. Durant la désorption l'alliage transfère à l'hydruure l'énergie nécessaire à la réaction, en se solidifiant. Ce type de système est intéressant pour le stockage de courte durée, typiquement 24h. Au-delà, les pertes thermiques sont trop importantes.

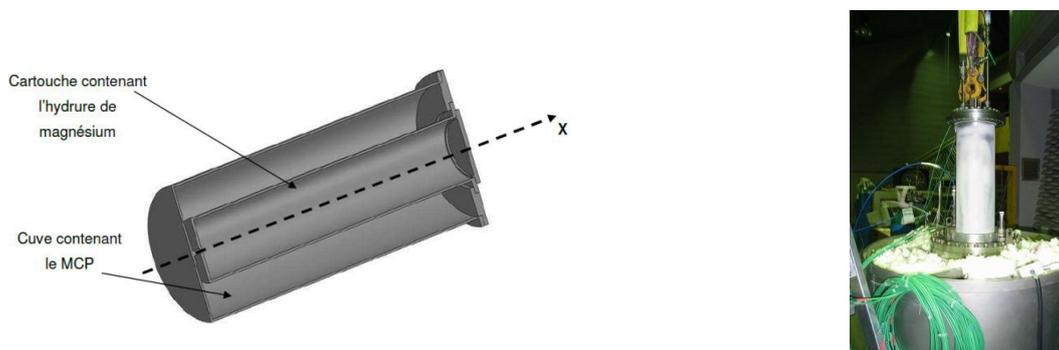


Figure 1.9 : Schéma et photo du réservoir NESSHY comportant un MCP.

1.2.3. Problèmes liés au dimensionnement mécanique des réservoirs.

Lors de l'hydruration d'un matériau, l'hydrogène s'insère dans le réseau cristallin de celui-ci, en provoquant un changement de phase qui génère une expansion volumique. Le gonflement du matériau est intrinsèquement lié à la capacité en H_2 [33], [34], [35], [36]. Pour certains alliages cette expansion peut atteindre plus de 35% [37], [38]. Dans le cas des métaux de transition et leurs alliages, cette augmentation de volume génère des contraintes très élevées dans les grains ce qui provoque des fractures réduisant leur taille initiale (phénomène de décrépitation). Ainsi la diminution de la taille des particules stockées dans un réservoir induit leur écoulement progressif vers le fond de l'enceinte, augmentant localement la densité volumique du matériau et engendrant des pressions considérables [39], [40], [41], [42], [43]. Dans le cas de la poudre d'hydruure de magnésium nanostructurée et compactée, on observe un phénomène différent. Les composites présentent une expansion irréversible et progressive générant des contraintes importantes sur les parois des réservoirs [44]. Afin de concevoir des dispositifs de stockage d'hydrogène, il est nécessaire de bien connaître le comportement mécanique des enceintes et des hydrures métalliques ainsi que l'évolution de leurs propriétés mécaniques lors des cycles d'hydruration successifs.

1.2.3.1. Mécanique des solides continus. Elasticité

Le dimensionnement des pièces et dispositifs est possible grâce aux connaissances du comportement mécanique des matériaux. Ces lois sont intrinsèquement liées aux propriétés de la matière. La loi de l'élasticité linéaire de Hook [45] peut être déduite de la thermodynamique.

La thermodynamique des milieux continus postule que l'état d'un système en un point donné et à un instant donné, peut être complètement décrit par des variables d'état thermodynamique. Dans la plupart des cas, les variables d'état ne sont pas indépendantes et on peut les exprimer à travers des relations qui les relient, appelées équations d'état. Leurs dérivées par rapport au temps ne sont pas incluses dans la description de l'état car l'évolution d'un système peut être considérée comme une succession d'états d'équilibre. En général la description physique est obtenue à l'aide de $n + 1$ variables, $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$ et \mathbf{S} , où \mathbf{v}_i sont des variables de sous-états thermodynamiques avec des dimensions mécaniques (dans la formulation générale elles ont des dimensions arbitraires) et \mathbf{S} est l'entropie spécifique. Dans le cas de l'élasticité, ils existent neuf variables correspondant aux composantes du tenseur de déformation.

Dans la théorie thermodynamique un autre paramètre est à considérer afin de décrire l'énergie interne d'un système $\mathbf{u}(\mathbf{s}, \mathbf{v}, \mathbf{X})$. En utilisant ses dérivées partielles on peut exprimer la température thermodynamique θ et la tension thermodynamique τ_j :

$$\theta = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\mathbf{v}} \quad \text{et} \quad \tau_j = \left(\frac{\partial u}{\partial v_j} \right)_{s, v_j}$$

Ainsi on peut définir la force thermodynamique $A_i = -\rho \tau_i$. En combinant ensuite l'expression de la dérivée particulaire de l'énergie interne et l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$\frac{du}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\mathbf{v}} \frac{ds}{dt} + \tau_p \frac{dv_p}{dt}$$

$$\mathbf{T}_{\sigma} : \mathbf{D} - \rho \left(\frac{du}{dt} - \theta \frac{ds}{dt} \right) - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \nabla \theta \geq 0$$

D'où on obtient :

$$\mathbf{T}_{\sigma} : \mathbf{D} + \rho \frac{ds}{dt} \left(\theta - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\mathbf{v}} \right) + A_p \frac{dv_p}{dt} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \nabla \theta \geq 0$$

Pour satisfaire le deuxième principe de la thermodynamique pour toutes les évolutions possibles du système et plus particulièrement si $\mathbf{D}=0$, $\frac{dv_p}{dt} = 0$ et $\nabla \theta = 0$, le coefficient précédant $\frac{ds}{dt}$ doit être nul ou bien on doit avoir $\theta = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\mathbf{v}}$. Ainsi :

$$\mathbf{T}_{\sigma} : \mathbf{D} + A_p \frac{dv_p}{dt} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \nabla \theta \Rightarrow \frac{du}{dt} = \theta \frac{ds}{dt} + \tau_p \frac{dv_p}{dt}$$

En utilisant la notation différentielle on obtient la relation de Gibbs :

$$du = \theta ds + \tau_p dv_p$$

En se basant sur l'existence de l'équation d'état, quatre potentiels thermodynamiques ont été introduits **tab. 1.5**. Ils sont dérivés des transformations de Legendre-Fenchel, pour permettre une meilleure description des phénomènes physiques avec les variables d'états.

Tableau 1.5 : Potentiels thermodynamiques

Potentiel	Symbole	Relation avec u	Variables indépendantes
Énergie interne	u	u	s, v _j
Énergie libre de Helmholtz	ψ	ψ = u - sθ	θ, v _j
Enthalpie	h	h = u - τ _j v _j	s, τ _j
Enthalpie libre	g	g = u - sθ - τ _j v _j	θ, τ _j

Ainsi, les différentielles de potentiels thermodynamiques deviennent :

$$du = \theta ds + \tau_j dv_j$$

$$d\psi = -s d\theta + \tau_j dv_j$$

$$dh = \theta ds - v_j d\tau_j$$

$$dg = -s d\theta - v_j d\tau_j$$

D'où, à l'aide des dérivées partielles, on peut exprimer les variables d'états :

$$\theta = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ; \tau_j = \left(\frac{\partial u}{\partial v_j} \right)_{s, v_i}$$

$$s = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_v ; \tau_j = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v_j} \right)_\theta$$

$$\theta = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_\tau ; v_j = - \left(\frac{\partial h}{\partial \tau_j} \right)_{s, v_i}$$

$$\theta = - \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_\tau ; v_j = - \left(\frac{\partial g}{\partial \tau_j} \right)_\theta$$

Dans ces équations, l'énergie libre ψ est définie comme étant la partie de l'énergie interne nécessaire pour accomplir un travail à température constante et l'enthalpie h comme étant la chaleur dégagée quand les tensions thermodynamiques sont maintenues constantes.

Un matériau se comporte de manière élastique si on peut lui associer une fonction déformation-énergie W , appelée potentiel élastique de Green [46],[47]. En dérivant cette grandeur par rapport aux déformations on obtient les composantes du tenseur des contraintes dans le matériau. Pour les déformations réversibles et isothermes on a :

$$\tilde{\sigma}_{IJ} = \rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial E_{IJ}} \right)_\theta$$

Donc dans le cas particulier des transformations isothermes et adiabatiques on a respectivement $W = \rho_0 \psi$ et $W = \rho_0 u$. En général la fonction de Green est purement mécanique et dépend uniquement du tenseur des déformations. Physiquement W est défini comme étant l'énergie de déformation par unité de volume non-déformé. Si le gradient des déplacements est infiniment petit, alors on peut exprimer le tenseur des contraintes de Cauchy :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}}$$

En supposant que les déformations sont infinitésimales, on peut exprimer W sous la forme d'une série de puissances :

$$W = c_0 + c_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{3} c_{ijklmnp} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{np} + \dots$$

Le coefficient c_0 est une constante et c_{ij} , c_{ijkl} , $c_{ijklmnp}$ représentent les propriétés tensorielles nécessaires pour l'invariance de W . Le deuxième terme est relié aux contraintes résiduelles, le troisième à l'énergie de déformation élastique et le quatrième indique le comportement non-linéaire du matériau. Si on néglige les termes de second ordre l'expression de W devient quadratique par rapport à ε :

$$W = c_0 + c_1 \varepsilon_{11} + c_2 \varepsilon_{22} + c_3 \varepsilon_{33} + 2c_4 \varepsilon_{23} + 2c_5 \varepsilon_{31} + 2c_6 \varepsilon_{12} + \frac{1}{2} c_{1111} \varepsilon_{11}^2 + c_{1122} \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} \\ + \dots + c_{3333} \varepsilon_{33}^2 + 2c_{3323} \varepsilon_{33} \varepsilon_{23} + \dots + 4c_{3112} \varepsilon_{31} \varepsilon_{12} + 2c_{1212} \varepsilon_{12}^2$$

La fonction du potentiel doit s'annuler dans un état non-contraint, donc $c_0 = 0$. En développant l'expression de la contrainte σ_{12} :

$$\sigma_{12} = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{12}} = 2c_6 + c_{1111} \varepsilon_{11} + c_{2212} \varepsilon_{22} + c_{3312} \varepsilon_{33} + c_{1212} \varepsilon_{12} + c_{1223} \varepsilon_{23} + c_{1231} \varepsilon_{31}$$

On constate que c_6 doit être nul pour satisfaire l'état non-contraint. En appliquant ce raisonnement pour tous les composants du tenseur de Cauchy, on obtient une relation quadratique appelée loi de Hook :

$$W = \frac{1}{2} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{km} \Rightarrow \sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{km}$$

Dans cette équation la contrainte et la déformation sont reliées à l'aide de c_{ijkl} qui caractérise les propriétés mécaniques du matériau. Chacune de ses composantes correspond à une constante élastique, dépendant de la structure cristallographique. Ici le tenseur c_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 avec 81 termes. Etant donnée la symétrie de σ et de ε , le tenseur des propriétés peut être réduit à une matrice 6x6 avec 21 coefficients indépendants. Ainsi dans le cas général d'un matériau anisotrope on a :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1111} & c_{1112} & c_{1133} & c_{1112} & c_{1123} & c_{1131} \\ & c_{2222} & c_{2233} & c_{2212} & c_{2223} & c_{2231} \\ & & c_{3333} & c_{3312} & c_{3323} & c_{3331} \\ & & & c_{1212} & c_{1223} & c_{1231} \\ & \text{SYM.} & & & c_{2323} & c_{2331} \\ & & & & & c_{3131} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \end{pmatrix}$$

Si le matériau est monotrope alors, il existe un plan de symétrie élastique dans un point où les constantes élastiques ont les mêmes valeurs pour des coordonnées opposées de l'un et de l'autre côté du plan. En conséquence la matrice des propriétés aura seulement 13 composantes non nulles.

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} c_{1111} & c_{1112} & c_{1133} & c_{1112} & 0 & 0 \\ & c_{2222} & c_{2233} & c_{2212} & 0 & 0 \\ & & c_{3333} & c_{3312} & 0 & 0 \\ & & & c_{1212} & 0 & 0 \\ & \text{SYM.} & & & c_{2323} & c_{2331} \\ & & & & & c_{3131} \end{pmatrix}$$

Pour les matériaux isotropes qui sont symétriques par rapport à chaque plan et chaque axe, les caractéristiques élastiques sont identiques dans toutes les directions. Ainsi, pour les décrire mécaniquement, on a besoin uniquement de deux constantes.

$$c_{ijkl} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ & & & \mu & 0 & 0 \\ & \text{SYM.} & & & \mu & 0 \\ & & & & & \mu \end{pmatrix}$$

Les coefficients λ et μ sont appelés les constantes de Lamé. En utilisant cette expression de la matrice des propriétés on peut expliciter la loi de Hook sous la forme suivante :

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij} \text{ et } \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ij} - \frac{\lambda}{3\lambda + 2\mu} \delta_{ij} \sigma_{kk} \right)$$

La forme la plus utilisée de la loi de l'élasticité ne fait pas appel aux constantes de Lamé, car elles ne sont pas mesurables expérimentalement. Les paramètres mécaniques et physiques les plus appropriés sont le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le module de cisaillement G et le module de compressibilité B .

Si on considère une contrainte uniaxiale dans la direction \vec{x} , on aura :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \sigma \\ \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} &= \frac{-\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)} \sigma \\ \varepsilon_{12} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{13} &= 0 \end{aligned}$$

De plus on a dans le cas de la traction-compression :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \frac{\sigma}{E} \\ \nu &= -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} = -\frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}} \end{aligned}$$

Ce qui nous permet d'exprimer E , G et ν en fonction de λ et μ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{E} &= \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)}; \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}; \quad G = \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \\ \Rightarrow \sigma_{ij} &= \frac{E}{1 + \nu} \left(\varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \right) \text{ et } \varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \delta_{ij} \sigma_{kk} \end{aligned}$$

En considérant la contrainte en fonction de la déformation volumétrique :

$$\sigma_{ii} = \lambda \delta_{ii} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ii} = (3\lambda + 2\mu) \varepsilon_{ii} = 3B \varepsilon_{ii} \Rightarrow B = \lambda + \frac{2}{3} \mu$$

A l'aide de ces paramètres on peut aussi définir des équations supplémentaires faisant intervenir un opérateur matriciel nommé déviateur. En mécanique il permet de construire la contrainte déviatorique σ' correspondante à la pression hydrostatique. Physiquement, le déviateur est la contribution des contraintes volumétriques.

$$\begin{aligned} \sigma' &= \sigma - \frac{1}{3} (tr \sigma) I \\ \varepsilon' &= \varepsilon - \frac{1}{3} (tr \varepsilon) I \end{aligned}$$

L'énergie de déformation peut être exprimée à travers ces nouvelles relations :

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} = B\varepsilon_{ii}d\varepsilon_{ii} + \sigma'_{ij}d\varepsilon'_{ij} \Rightarrow W = \frac{1}{2}B(\text{tr}\varepsilon)^2 + G\varepsilon'_{ij}\varepsilon'_{ij}$$

Du fait que le travail de déformation doit être positif, on obtient le système d'inéquations :

$$\lambda + \frac{2}{3}G > 0$$

$$G > 0$$

D'où on trouve les conditions mécaniques pour le module de Young et le coefficient de Poisson:

$$E > 0 \text{ et } -1 < \nu < \frac{1}{2}$$

1.2.3.2. Mécanique des solides continus. Comportement plastique.

La théorie de l'élasticité linéaire est applicable aux objets qui subissent de petites déformations et dont la forme géométrique revient dans la configuration initiale après le déchargement mécanique. En réalité tous les matériaux utilisés sont amenés à subir des déformations permanentes irréversibles. Dans le cas des métaux des déformations importantes peuvent apparaître lorsque la contrainte atteint une valeur limite, appelée limite élastique du matériau. Les transformations élastiques sont considérées comme réversibles car l'énergie dépensée pour la déformation est stockée dans la matière et peut être restaurée une fois le chargement mécanique arrêté. La déformation permanente implique une dissipation énergétique qui est irréversible. Dans ce cas, pour reconstituer la configuration géométrique initiale, il est nécessaire de fournir un coût énergétique supérieur.

La théorie classique de la plasticité apparaît à la fin du 19^{ième} siècle. Elle concerne les matériaux qui à faible charge se déforment de manière élastique mais qui, après avoir dépassé la contrainte limite, ne sont plus en mesure de reprendre leur forme. Dans les métaux et les matériaux cristallins en général, le comportement plastique à micro-échelle est dû au mouvement des dislocations et des joints de grains. Dans les matériaux granulaires l'écoulement plastique est associé à la fois à la fracturation et au réarrangement des particules. Dans les roches, la déformation des matrices poreuses et les microfissurations sont les causes principales du comportement plastique.

Pour mieux analyser le comportement mécanique des systèmes physiques, des critères de plasticité ont été établis. Ils permettent de déterminer si une pièce soumise à un effort donné est déformée plastiquement. Les deux critères principaux sont le critère de Tresca et le critère de Von Mises. Lorsque la valeur de l'un des deux critères est atteinte, il y a dépassement de la limite élastique du matériau et la présence de déformation plastique. Dans le cas de la formulation de Tresca, la contrainte effective de comparaison est déduite à

partir du cercle de Mohr, tandis que le critère de Von Mises définit la norme en utilisant une approche énergétique :

$$\sigma_{Tr} = \max(|\sigma_I - \sigma_{II}|, |\sigma_{II} - \sigma_{III}|, |\sigma_{III} - \sigma_I|) \leq \sigma_e$$

$$\sigma_{VM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_I - \sigma_{III})^2} \leq \sigma_e$$

Avec σ_I, σ_{II} et σ_{III} les contraintes dans les directions principales et σ_e la limite élastique du matériau.

Dans la théorie de la plasticité [48], [49], [50] la relation contrainte-déformation est la suivante :

$$\sigma = C : (\varepsilon - \varepsilon_p)$$

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon - \varepsilon_p$$

La déformation élastique est présentée comme étant la différence entre la déformation totale ε et la déformation plastique ε_p . L'ingénierie mécanique utilise trois modèles principaux pour décrire la plasticité des métaux ou des matériaux ayant un comportement similaire. Selon le durcissement lors de la sollicitation on a plasticité parfaite, écrouissage isotrope ou écrouissage cinématique.

Plasticité parfaite

La plasticité parfaite est un modèle qui ne prend pas en compte l'écrouissage du matériau **fig. 1.10**. Il est utilisé en général du point de vue académique pour obtenir des solutions analytiques aux problèmes.

$$\dot{\varepsilon}_p = \lambda \frac{\partial Q_p}{\partial \sigma}$$

$$F_e = \Phi(\sigma) - \sigma_{e0}$$

Ici Q_p est la fonction du potentiel plastique, $\Phi(\sigma)$ est le critère de plasticité utilisé (Tresca, Von Mises ou autres) et σ_{e0} - la limite élastique.

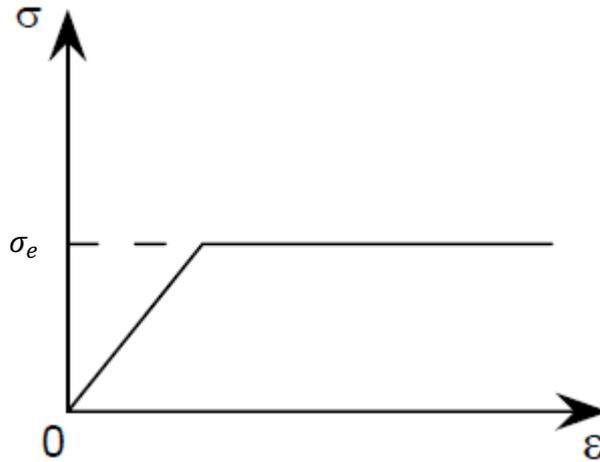


Figure 1.10 : Courbe contrainte-déformation selon le modèle de la plasticité parfaite

Écrouissage isotrope

L'écrouissage isotrope correspond à une évolution homothétique du domaine d'élasticité (**fig. 1.11**). Le coefficient associé à cet écrouissage est défini par le module tangent E_T .

$$F_e = \Phi(\sigma) - \sigma_e(\varepsilon_{pe}) = \Phi(\sigma) - (\sigma_{e0} + k\varepsilon_{pe})$$

Le facteur k est nommé module d'écrouissage isotrope et dépend du module tangent du matériau :

$$k = \frac{E_{Tiso}}{1 - \frac{E_{Tiso}}{E}}$$

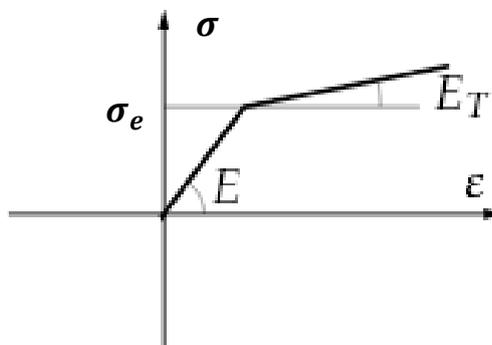


Figure 1.11 : Courbe contrainte-déformation dans le cas de l'écrouissage isotrope

Écrouissage cinématique

L'écrouissage cinématique correspond à une translation sans déformation du domaine élastique initial. Ce modèle prend en compte l'effet Bauschinger qui est souvent observé pour les matériaux métalliques et qui correspond à un durcissement dans un sens et un adoucissement dans le sens contraire.

$$F_e = \Phi \left(\sigma - \frac{2}{3} \frac{E_{Tcin}}{1 - \frac{E_{Tcin}}{E}} \varepsilon_p \right) - \sigma_{e0}$$

Le paramètre E_{Tcin} est nommé module tangent cinématique.

1.2.3.3. Poro-élasticité

La mécanique des milieux poreux est décrite par la théorie de Biot sur la poro-élasticité [51]. Dans ce cas les équations du comportement mécanique prennent en compte les efforts exercés par le fluide dans les pores :

$$\sigma = C\varepsilon - \alpha_B p_f I$$

Ici σ est le tenseur de contrainte de Cauchy, α_B le coefficient de Biot-Willis, p_f la pression de fluide à l'intérieur des pores. En scindant l'expression précédente en une partie sphérique (volumétrique) et une partie déviatorique, on peut constater que la partie déviatorique est indépendante du couplage avec la pression dans les pores. D'où la partie volumétrique s'écrit :

$$p = -K_d \varepsilon_{ii} + \alpha_B p_f$$

Le coefficient K_d est le module de compressibilité du matériau sous vide et α_B le coefficient de Biot-Willis qui relie le volume de fluide exclu d'un élément poreux à la déformation volumétrique de ce même élément :

$$\alpha_B = 1 - \frac{K_d}{K_s}$$

Le module de compressibilité K_d est toujours plus petit que le module de compressibilité du solide K_s .

1.2.3.4. Mécanique des milieux granulaires

Les matériaux granulaires sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire (graines, farines), l'industrie pharmaceutique (comprimés), le génie civil et la géomécanique ainsi que la métallurgie des poudres. Leur caractéristique principale est d'être formés de particules distinctes interagissant à travers des contacts mécaniques, des frottements ou des mécanismes de cohésions différents. Les milieux granulaires se divisent en deux groupes :

- Les milieux granulaires pulvérulents dont les particules interagissent uniquement à travers les actions de contact et de frottement. Leur comportement mécanique est assez complexe. Sous certaines conditions ils sont capables de s'écouler comme des fluides ou de présenter un comportement rigide.
- Les milieux granulaires cohésifs où les phénomènes qui empêchent le déplacement des particules dominent. Les forces d'interactions qui interviennent peuvent provenir d'effets électrostatiques, capillaires ou de joints solides entre les particules. La cohésion entre les particules permet une plus grande tenue mécanique des matériaux.

Pour modéliser le comportement mécanique de ces milieux poreux, il est nécessaire de prendre en compte leur structure particulaire. Les méthodes de simulations actuelles reposent sur ce principe. Chaque élément du matériau est considéré comme indépendant et ses mouvements sont définis à travers les interactions avec ses voisins. Les modèles qui ont été le plus développés sont ceux basés sur une hypothèse d'indéformabilité des particules. Par la suite l'approfondissement du sujet par les physiciens des milieux granulaires et les géomécánicosiens a permis l'élaboration de théories plus adaptées à la réalité, en prenant en compte la déformabilité des grains. Il existe trois grandes méthodes d'analyse utilisant les éléments discrets.

- La "**Distinct Element Methode**" a été élaborée par Cundall et Strack [52] dans les années 70. Cette théorie propose une approche qui autorise les interpénétrations entre les entités, basée sur un modèle d'interaction de contact entre deux grains. Cette méthode utilise une loi de comportement qui relie les forces de contact aux déplacements des particules voisines.
- La méthode de la **dynamique des contacts**, conçue par Moreau [53] et Jean [54], considère les grains comme étant parfaitement rigides et non interpénétrables. C'est un modèle qui est adapté aux systèmes de particules indéformables.
- La troisième méthode utilisée est la méthode **quasi-statique**. La dynamique moléculaire et la dynamique des contacts sont toutes les deux basées sur la simulation à chaque instant t de l'équilibre mécanique du système de particules. A la différence de celles-ci, la méthode quasi-statique résout le problème en négligeant les termes inertiels. Cette modélisation est préférable dans les cas où les termes d'accélération sont faibles devant les autres phénomènes.

Toutes ces méthodes sont newtoniennes, c'est-à-dire que le mouvement des particules, subissant uniquement les efforts de contacts de la part de leurs voisins, est gouverné par les lois de Newton. Les équations mécaniques sont appliquées au centre de gravité de chaque objet, permettant ensuite la simulation de la position d'équilibre du système entier.

1.2.3.5. Module de Young

Le module de Young est une constante mécanique et physique qui relie la contrainte de traction-compression aux déformations élastique d'un matériau : $\sigma = E\varepsilon$. Il correspond à la contrainte nécessaire pour provoquer un allongement de 100% de la longueur initiale d'un objet. Dans la pratique les matériaux atteignent la rupture beaucoup plus tôt en raison des multiples défauts dans la matière. Le module de Young permet aussi de comparer la rigidité des matériaux. Plus sa valeur est élevée, plus le matériau est rigide. C'est un paramètre physique important, dont l'évolution est influencée par de multiples phénomènes opérant à différentes échelles : atomique, structurale et microstructurale (porosité, morphologie des grains ...).

Dépendance de la masse atomique

En étudiant la dimension de E [MPa] on peut constater qu'elle correspond à une énergie par unité de volume. En suivant cette logique il est possible de relier le module d'Young à l'énergie potentielle d'interaction entre des atomes séparés d'une distance interatomique a :

$$E = \frac{|\bar{U}|}{a^3}$$

Cette énergie potentielle provient à la fois de l'interaction électromagnétique de Van der Waals, du couplage de Ruderman-Kittel entre les moments magnétiques nucléaires ou les spins d'électrons et l'interaction spin-spin de Heisenberg :

$$\bar{U} = \bar{U}_{VW} + \bar{U}_{RK} + \bar{U}_H$$

$$\bar{U}_{VW} = \frac{23\hbar c}{4\pi r^7} \alpha_1 \alpha_2$$

En négligeant les termes de Ruderman-Kittel, petits devant ceux de Van der Waals [55] l'expression du module de Young devient :

$$E = \frac{23\hbar c}{4\pi a^{10}} \alpha_1 \alpha_2 = \frac{23\hbar c}{4\pi a^4} \left(\frac{a_B}{a}\right)^6 \xi^2(A)$$

Ici la fonction ξ dépend de la masse atomique A et a_B est le rayon de Bohr. Dans son étude Gladkov montre qu'on peut exprimer les modules des éléments chimiques comme :

$$E = E_0 \Phi(A)$$

Avec E_0 étant une constante égale à $0.16 \cdot 10^{11}$ Pa et :

$$\Phi(A) = 10^{-4} * 0.1(1 + 9H(A - A_0))A^{3.8}e^{-\frac{A}{10}}(4.39 * 10^{-3}A^3 - 0.75A^2 + 40.5A - 609.75)$$

Dépendance structurale

Pour les matériaux complexes (composés chimiques) le module de Young ne peut pas être obtenu à l'aide de la formule analytique ci-dessus. Il est nécessaire de prendre en compte les différents potentiels d'interaction associés au réseau cristallin du matériau, ainsi que sa structure cristallographique. Les modèles théoriques élaborés [56], [57] permettent par la suite de calculer les constantes élastiques de la matrice C. Selon l'hypothèse des petites déformations et la loi de Hook, l'énergie élastique de déformation d'une maille sera :

$$E \propto V_0 \sum_{i,j=1}^6 \frac{1}{2} C_{ij} e_i e_j$$

Ici V_0 est le volume d'une maille non-contrainte et e_i le tenseur de déformation d'ordre réduit à l'aide de la notation de Voigt. Une fois les coefficients élastiques déterminés, la valeur du module de Young peut être estimée.

Dépendance microstructurale

De nos jours, la plupart des matériaux utilisés pour des applications industrielles sont fabriqués à partir de poudres compactées ou frittées. Ils possèdent des qualités qui les distinguent des matériaux massifs tout en étant moins denses. Afin d'assurer leur fiabilité industrielle, des études approfondies ont été menées sur leurs propriétés mécaniques et notamment le module de Young. Les travaux scientifiques ont montré une influence importante de la microstructure et plus spécialement de la porosité. Les premiers modèles de Duckworth [58] et Spriggs [59], prenant en compte la variation de la densité, ont établi une relation entre le module de Young d'un matériau non poreux et celui d'un matériau ayant une porosité p :

$$E = E_0 e^{-ap}$$

Plus tard J. Wang [60], [61] a proposé une autre expression capable de représenter les effets de la porosité interconnectée et isolée :

$$E = E_0 e^{-(bp+cp^2)}$$

Phani et Niyogi [62] ont développé une autre formule permettant une meilleure précision pour les matériaux friables:

$$E = E_0 (1 - aP)^n$$

1.3. Gonflement de l'hydrure de magnésium

1.3.1. Etat de l'art

L'expansion des métaux durant l'hydruration est un phénomène connu de longue date. Dans le cas du magnésium, l'expansion volumique atteint 30%. Cette transformation structurale peut générer des contraintes très élevées [63]. Des études récentes sur les mécanismes de DHC (Delayed Hydride Cracking) pour différents alliages de Mg [64] montrent que la contrainte de Von Mises autour des inclusions de MgH_2 dépasse 1.5GPa. Dans le cas général des métaux, lors de l'hydruration, la déformation due aux changements structuraux peut s'écrire [65] :

$$\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\ln \left(1 + \frac{c - c_0^{tot}}{3} \left(\frac{\Delta v}{\Omega} \right) \right) \right) \delta_{ij}$$

Le paramètre c étant la capacité en hydrogène exprimée en % at. H/métal. Dans le cas des couches minces métalliques déposées sur des cantilevers de silicium, la formule se réduit à [66] :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta v}{\Omega} c$$

D'où la contrainte s'exprime :

$$\sigma_H = \frac{E}{1 - \nu} \left(\frac{1}{3} \frac{\Delta v}{\Omega} \right) c$$

Lorsque la réaction d'hydruration est parfaitement réversible, l'expansion du matériau lors de l'absorption de l'hydrogène est elle-même réversible. Après désorption, le volume associé à la maille cristalline revient à son état initial. Cependant cet effet de respiration peut provoquer des contraintes résiduelles dans le cas de la poudre de MgH_2 compactée. Les particules soumises à l'expansion interagissent mécaniquement entre elles et se réarrangent de manière aléatoire. Ces efforts combinés avec la recristallisation, l'agglomération des particules et le frittage engendrent progressivement des modifications microstructurales qui au fur et à mesure des cycles induisent un gonflement irréversible et très important de la matrice poreuse. Au cours des travaux sur l'optimisation des performances de la poudre d'hydrure de magnésium, A. Chaise, S. Garrier et B. Delhomme ont remarqué ce phénomène. Des tests d'estimation de l'expansion des disques de poudres compactées ont été réalisés. Tout d'abord des pastilles non-contraintes ont été cyclées pour quantifier l'expansion à l'état libre **fig. 1.12**.

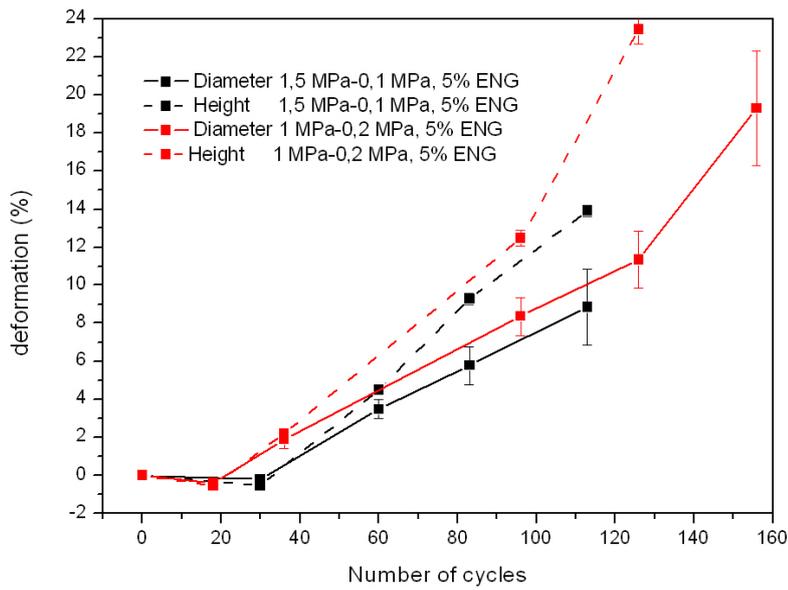


Figure 1.12 : Comparaison de la dilatation de pastilles d'hydrures de magnésium sans GNE (en rouge) et avec 5% de GNE (en noir), lors des cycles d'hydruration.

On constate une augmentation après 80 cycles du volume des pastilles, atteignant plus de 56 % pour les échantillons sans GNE. La poudre compactée avec GNE montre une meilleure cohésion. La suite de cette étude a été consacrée à la quantification de la contrainte engendrée **fig. 1.13**. Des pastilles préparées dans les mêmes conditions que précédemment ont été cyclées dans un porte-échantillon cylindrique.

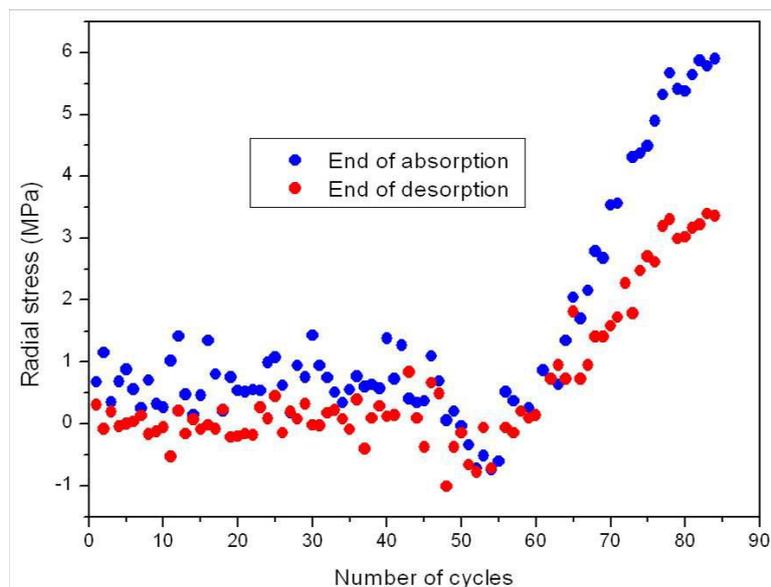


Figure 1.13 : Contraintes générées par les pastilles de MgH_2 sur la paroi du porte-échantillon

Les résultats de l'expérience montrent une augmentation progressive des efforts exercés sur la paroi de l'enceinte. La valeur maximale de la pression obtenue au 84^{ème} cycle est d'environ 6 MPa. Aucune stabilisation des efforts n'a pas été observée jusqu'à là. Le test n'a pu être continué en raison de la dégradation de la jauge de contraintes en contact permanent avec les parois à 300°C.

1.3.2. Objectifs de l'étude

Les travaux précédents sur les composites à base d'hydrure de magnésium ont mis en évidence la nécessité de mieux comprendre les mécanismes du gonflement irréversible de ce matériau granulaire. Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces études. Le sujet de recherche a été soutenu et financé par l'Institut Carnot « Energies du Futur » et réalisée en collaboration entre le CRETA, l'Institut Néel, l'université de Perm et le LEGI.

Dans le second chapitre, une brève présentation des dispositifs expérimentaux utilisés au CRETA, à l'Institut Néel et à l'université de Perm sera développée. L'étude du phénomène de gonflement commencera par l'analyse de l'évolution de la matière à l'échelle microscopique. Ainsi l'analyse de la microstructure de l'hydrure de magnésium élaboré avec différents additifs sera présentée dans le chapitre 3. Différentes compositions de MgH₂ avec des métaux de transition ont été testées. L'objectif était de comprendre l'influence de la nature de l'additif, en occurrence Vanadium ou Ti-V-Cr sur la microstructure de la poudre et son évolution. Les échantillons ont été observés à l'aide du MEB, en DRX et en granulométrie, à l'issue du broyage mécanique et après avoir subi un certain nombre de cycles d'hydruration. Les résultats ainsi rapportés permettent l'étude de la morphologie des grains, la quantification de l'évolution de leur taille, la formation d'agglomérats et l'apparition du frittage. Des poudres ont été analysées in-situ par diffraction neutronique lors des premiers cycles d'absorption et de désorption pour essayer de quantifier la recristallisation. Des études complémentaires en DSC ont été réalisées dans le but de mettre en évidence les transitions de phase pour les différents échantillons. Une analyse de surface à l'aide d'un profilomètre a été effectuée aussi pour visualiser l'impact de l'additif sur la morphologie des pastilles lors du cyclage.

La deuxième grande partie de cette étude est présentée dans le chapitre 4. Elle est focalisée sur l'analyse du comportement mécanique des matériaux. Les résultats de la quantification des contraintes irréversibles sont analysés en fonction de l'additif utilisé. Pour la première fois, la mesure de propriétés mécaniques telles que la dureté et le module de Young ont été réalisées en collaboration avec l'université de Perm (Russie). Les données expérimentales ont été corrélées à l'évolution microstructurale et aux contraintes mécaniques mesurées lors du gonflement.

1.4. Bibliographie

2. Grubler A. et al. (2012). Global Energy Assessment – Toward a Sustainable Future.
3. <http://unfccc.int/bodies/body/6383.php>.
4. E. Maca Gray, C. J. Webb, J. Andrews, B. Shabani, P. J. Tsai and S. L. I. Chan. Hydrogen storage for off-grid power supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1):654-663, 2010.
5. Michael Gratzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414: 338 – 344, 2001
6. P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy and V. Srinivasan. Magnesium and magnesium alloy hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*. 11 (3): 169 – 192, 1986.
7. Commission of the European Communities and the government of Quebec, 1993
8. Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Simith, R. E. Smalley, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 16.
9. Meganne L. Christian and Kondo-François Aguey-Zinsou. Core-Shell Strategy Leading to High Reversible Hydrogen Storage Capacity for NaBH₄. *ACS Nano*. 6 (9), 7739 – 7751, 2012.
10. P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome IV (Masson et Cie 1958)
11. M. Zarshenas, R. Ahmed, M.B. Kanoun, B. Haq, A.R.M Isa, S. Goumri-Said, First principle investigations of the physical properties of hydrogen-rich MgH₂, *Phys. Scr.* 88 (2013) 065704
12. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste and R. Schulz. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*. 291, 295 – 299, 1999.
13. J. Charbonnier. Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène. *Thèse de l'Université J. Fourier*, 2006, Grenoble
14. S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier and D. Vempaire. Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline MgH₂(X) composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 356-357, 622 – 625, 2003.
15. J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina and P. Vulliet. Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball-milling of magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*. 383, 205 – 208, 2004.
16. J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, N. Skryabina, J. Huot, B. Hauback, M. Pitt and S. Rivoirard. Structural analysis of activated Mg(Nb)H₂. *Journal of Alloys and Compounds*. 404 – 406, 541 – 544, 2005.
17. P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, Ph. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard and N. Skryabina. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. *Journal of Alloys and Compounds*. 446 – 447, 52 – 57, 2007.
18. J. Charbonnier, P. Rango, D. Fruchart, M. Jehan, S. Miraglia, N. Skryabina, Nanocrystalline composites for hydrogen storage, Patent WO2007125253

19. J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina, Matériaux intermétalliques pulvérulents pour le stockage réversible de l'hydrogène, Patent WO2007096527
20. M. Danaiea, D. Mitlin, TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH₂ powders, *J. Alloys Comp.* 476 (2009) 590-598
21. M. Polanski, J. Bystrzycki, T. Plocinski, The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride (MgH₂) without and with Cr₂O₃ nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1859-1867
22. H. Gasan, O. N. Celik, N. Aydinbeyli, Y. M. Yaman, Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1912-1918
23. H. Gasana, N. Aydinbeyli, O. N. Celik, Y. M. Yaman, The dependence of the hydrogen desorption temperature of MgH₂ on its structural and morphological characteristics, *J. Alloys Comp.* 487 (2009) 724-729
24. J. Bloch, M. H. Mintz, Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation – a review, *J. Alloys Comp.* 253-254 (1997) 529-541
25. J. Huot, J. F. Pelletier, L. B. Lurio, M. Sutton, R. Schulz, Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂ – Nb nanocomposites, *J. Alloys Comp.* 348 (2003) 319-324
26. A. Chaise, Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de métallique, PhD thesis, Université Joseph Fourier 2008
27. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103
28. Y. Asakuma, S. Miyauchi, T. Yamamoto, H. Aoki, T. Miura, Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 529-536
29. Etude Alpeha: Etat de l'art sur les systèmes de stockage d'hydrogène, Février 2005
30. V. Iosub. Développement et optimisation d'une unité de stockage de l'hydrogène sur hydrures métalliques utilisée dans les systèmes de pile à combustible. *Thèse*. 2004
31. Labtech Report. Prototyping of 6.7m³ hydrogen storage vessel. European Commission project HELPS. 2004
32. S. Garrier, A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, B. Delhomme, D. Fruchart and S. Miraglia. MgH₂ intermediate scale tank tests under various experimental conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36, 9719 – 9726, 2011.
33. B. Delhomme, P. de Rango, P. Marty, M. Bacia, B. Zawilski, C. Raufast, S. Miraglia and D. Fruchart. Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 9103 – 9111, 2012.
34. H. Peisl. Lattice strains due to hydrogen in metals. *Topics in Applied Physics* 28. 53, 1978.
35. J. Peisl. Lattice distortion, Elastic Interaction, and Phase Transitions of Hydrogen in Metals. *Festkörperprobleme XXIV*. 1984.
36. R. Griessen, R. Feenstra. Volume changes during hydrogen absorption in metals. *J. Phys. F. Met. Phys.* 15, 1013 - 1019, 1985.

37. P. C. Souers, C. L. Folkers, T. McCreary, R. O. Lindahl, G. D. Snider, F. Vanderhoofven and R. T. Tsugawa. Swelling of tritiated lithium hydride powder. *Journal of Nuclear Materials*. 173, 159 - 163, 1990.
38. T. Bratanich, S. Solonin, V. Petrishev, V. Skorohod. Dilatation investigation of porous intermetallics samples during reversible hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 21, 1115 - 1120, 1996.
39. S. Challet, M. Latroche, F. Heurtaux. Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC($Ti_{0.355}V_{0.645}$) $_{100-x}M_x$ alloys with M=Mn, Fe, Co, Ni (x=7,14 and 21). *Journal of Alloys and Compounds*. 439, 294 - 301, 2007.
40. M. P. Pulls. Effects of crack tip stress states and hydride-matrix interaction stresses on delayed hydride cracking. *Metallurgical Transactions A*. 21A, 1990.
41. J. L. Feng, A. G. Varias, Y. K. Sui. Finite element analysis for steady-state hydride- induced fractures in metals by composite model. *International Journal of Solids and Structures*. 43, 2174 - 2192, 2006.
42. H. C. Lin, K. M. Lin, K. C. Lu, H. H. Hsiung, H. K. Tsai. Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and Ti0.8Cr1.2V alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 4966 - 4972, 2007.
43. C. K. Lin, S. M. Huang, Y. H. Jhang. Effects of cyclic hydriding-dehydriding reactions of Mg₂Ni alloy on the expansion deformation of metal hydride storage vessel. *Journal of Alloys and Compounds*. 509, 7162 - 7167, 2011.
44. C. K. Lin, S. M. Huang, Y. H. Jhang. Effects of cyclic hydriding dehydriding reactions of LaNi₅ on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations. *Renewable Energy*. 48, 404 - 410, 2012.
45. B. Delhomme. Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur. *Thèse de l'Université de Grenoble*. 2012, Grenoble.
46. Timoshenko. Theory of elasticity.
47. M. Sadd. Elasticity theory, applications, and numerics.
48. W. Lai, D. Rubin, E. Krempl. Introduction to continuum mechanics.
49. V. A. Lubarda. Elastoplasticity theory. *Mechanical Engineering series*.
50. J. Lubliner. Plasticity theory. 2008, Dover.
51. R. Hill. A theory of the yielding and plastic flow of anisotropic metals. *Proc. Roy. Soc. London*. 193, 281 - 297. 1948.
52. M. A. Biot. Mechanics of deformation and acoustic propagation in porous media. *Journal of Applied Physics*. 33, 1482 - 1498, 1962.
53. P. A. Cundall and O. D. L. Strack. A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechniques*. 29, 47 - 65, 1979.
54. J. J. Moreau. Some numerical methods in multibody dynamics: application to granular materials. *European Journal of Mechanics - A/Solids*. 13, 93 - 114, 1994.
55. M. Jean. The non-smooth contact dynamics method. *Computer methods in Applied Mechanics and Engineering*. 177, 235 - 257, 1999.

56. O. S. Gladkov. On the microscopic nature of the Young modulus. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 79, 4, 2006.
57. A. H. Reshak and M. Jamal. DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2K code: Anew package (orhto - elastic). *Journal of Alloys and Compounds*. 543, 147 - 151, 2012.
58. H. S. Sharifzadeh, S. S. Sharifzadeh, F. Kanjouri and A. Esmailian. Mechanical properties of CaN, SrN, and BaN compounds by density functional theory. *Journal of Theoretical and Applied Physics*.
59. W. H. Duckworth. *J. Am. Ceram. Soc.* 36, 1953.
60. R. Spriggs. *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 1961
61. J. C. Wang. Young modulus of porous materials. Part 1: Theoretical derivation of modulus - porosity correlation. *Journal of Materials Science*. 19, 801 - 808, 1984.
62. J. C. Wang. Young modulus of porous materials. Part 2: Young modulus of porous alumina with changing pore structure. *Journal of Materials Science*. 19, 809 - 814, 1984.
63. K. K. Phani and S. K. Niyogi. Young's modulus of porous brittle solids. *Journal of Materials Science*. 22, 257 - 263, 1987.
64. J. Cao. High-throughput Characterization of Hydrogen Storage in Thin Films using Si-cantilever Arrays. *Thèse*. 2007
65. N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song and K. U. Kainer. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys. *Materials Science & Engineering A*. 466, 18 - 31, 2007.
66. Y. Liang, D. C. Ahn, P. Sofronis, R. H. Dodds Jr. and D. Bammann. Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys. *Mechanics of Materials*. 40, 115 - 132, 2008.
67. A. Ludwig, J. Cao, A. Savan and M. Ehmann. High-throughput characterization of hydrogen storage materials using thin films on micromachined Si substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. 446 - 447, 516 - 521, 2007

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

2.1. Elaboration de composés MgH_2 + additifs

Durant cette étude nous avons principalement étudié des matériaux élaborés à grande échelle à McPhy Energy. Néanmoins on a aussi préparé par broyage mécanique des échantillons nanostructurés avec 8 % m. de vanadium ou d'alliage Ti-V-Cr. Le broyeur à billes du laboratoire est de type *FRITSCH Planetary Mill Pulverisette 5* (fig. 2.2). Le matériau à broyer est introduit en boîte à gants, dans des bols avec des billes en acier trempé ou en carbure de tungstène. Ils sont mis en mouvement à la fois par l'entraînement d'un plateau à une vitesse de rotation w_1 et par une révolution autour de leur axe en sens opposé et avec une vitesse w_2 . Le rapport entre les deux vitesses est établi à 1.4.

Deux configurations différentes de broyage peuvent être utilisées selon la quantité de poudre à broyer et l'énergie du broyage que l'on veut atteindre :

- Des bols de 25 ml de volume en carbure de tungstène. Le rapport de masse entre les billes et l'échantillon est de 10:1. Pour 2.5 g de poudre il faut utiliser 3 billes de 8.5 g chacune.
- Des bols de 250 ml de volume en acier trempé. Le rapport de masse est 50:1. Neuf billes de 32.5 g chacune sont utilisées pour 5 g de poudre.



Figure 2.2 : Broyeur à billes de type planétaire.

2.2. Caractérisations structurales et microstructurales

2.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation indispensable pour l'étude des matériaux. Elle permet l'analyse structurale de la matière : la distribution des différentes phases, la détermination de leur structure cristalline et des paramètres de maille élémentaire, ainsi que la taille des cristallites dans l'échantillon. Toutes ces informations sont primordiales pour la compréhension des propriétés des matériaux.

Au cours des caractérisations, deux diffractomètres de poudre ont été utilisés : un Philips équipé d'un tube à anticathode de cuivre (raie $K_{\alpha 1}=1,54056\text{\AA}$), **fig. 2.3** et un Siemens D5000 fonctionnant au cobalt (raie $K_{\alpha 1}= 1,78919\text{\AA}$). Ces instruments utilisent le montage classique de Bragg-Brentano. Le générateur est réglé sur 40 kV et 40 mA dans le cas de diffractomètre Philips et 40 KV et 35 mA dans le cas de D5000. Le diffractomètre Philips possède un monochromateur en graphite, placé avant le détecteur avec un domaine angulaire entre 5° et 120° .

Etant donné que les échantillons se présentent sous forme de poudres très fines, il est nécessaire de prendre des précautions pour les préserver d'une possible oxydation. Les matériaux sont déposés sur le porte-échantillon dans la boîte à gants sous atmosphère neutre et sont couverts par la suite avec du Kapton®. Le balayage par rayons X est effectué entre 20° et 80° avec un pas de 0.05° et un temps de pause de 5 sec sur le Philips, et avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de pause de 12 sec sur le D5000. L'analyse des résultats est obtenue à l'aide des logiciels EVA ou FullProf.



Figure 2.3 : Diffractomètre Philips.

A partir des diffractogrammes obtenus avec le D5000, et affinés à l'aide de FullProf, on a estimé la taille moyenne des cristallites d'hydrure de magnésium à partir de la largeur des pics à mi-hauteur. Pour ce faire on a utilisé la loi de Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Avec K la constante de Debye Scherrer (=0.94), λ la longueur d'onde de la raie $Co_{K\alpha 1}$, β la largeur à mi-hauteur intégrée des effets de l'appareillage, θ l'angle du maximum de la raie (en rad) et D la taille des cristallites en angström.

Afin de corriger la largeur à mi-hauteur des pics de l'élargissement b induit par l'appareillage, on utilise la relation suivante :

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (2)$$

Avec B la largeur à mi-hauteur observée et b l'élargissement supplémentaire obtenu à l'aide d'un échantillon référence bien cristallisé (LaB_6).

2.2.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique qui utilise les propriétés de l'interaction électrons-matière pour obtenir des images de la surface des objets à l'échelle microscopique. Des images de haute résolution sont ainsi réalisées à travers le balayage à électrons de la surface de l'échantillon. La matière émet en réponse des électrons dotés de différentes énergies. Les détecteurs mis en place permettent d'identifier ces particules et grâce à leurs caractéristiques de reconstituer une image de l'échantillon. Le signal issu du balayage de la surface est envoyé vers un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le faisceau d'électrons. Le MEB est constitué d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'un porte-échantillon mobile et de détecteurs capables d'analyser les rayonnements émis par le matériau. Afin d'éviter toute interaction parasite des électrons, l'ensemble est maintenu sous vide secondaire.

Le microscope utilisé pour la caractérisation des matériaux est de type Zeiss Ultra (**fig. 2.5**) à canon à effet de champs. C'est un MEB à haute résolution qui peut opérer avec une tension comprise entre 100V et 30kV. Les faibles tensions d'accélération permettent l'observation des objets isolants sans métallisation. Il possède les caractéristiques suivantes :

- Canon : pointe W (ZrO)
- Tensions : 100V – 30kV
- Courant de sonde : 4pA – 20nA
- Stabilité : 0.2%/h
- Détecteurs in-lens : électrons secondaires (SE), électrons rétrodiffusés (BSE)

- Détecteurs dans la chambre : électrons secondaires (SE), électrons rétrodiffusés (BSE)
- Platine : 5 axes motorisées X, Y, Z, rotation (-5° à +70°)
- Dispositif de compensation des charges

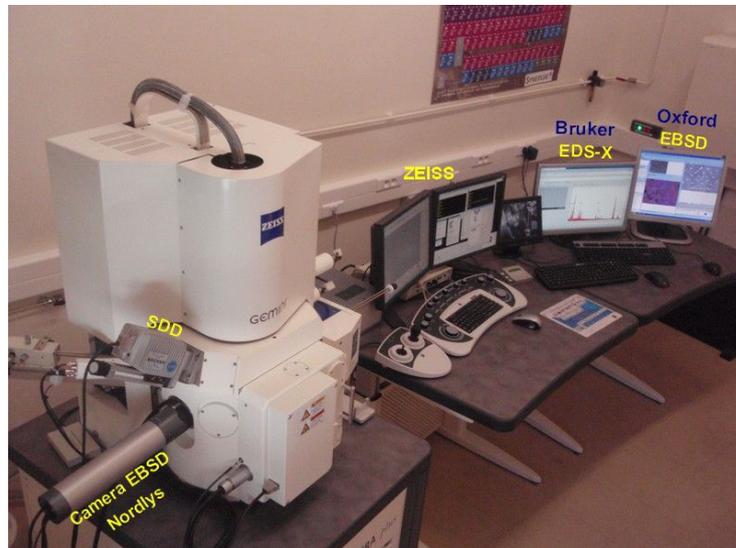


Figure 2.5 : MEB Zeiss Ultra.

Tous les échantillons de poudres qui ont été analysés dans le cadre de cette thèse ont été soigneusement gardés sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants. Afin de limiter le risque d'oxydation, les poudres ont été déposées sur les porte-échantillons du microscope dans la boîte à gants et ensuite transférées vers la salle de microscopie en boîte étanche.

2.2.3. Granulométrie laser

La distribution de la taille des particules dans un matériau est un paramètre très important. Il influence les propriétés électriques, thermiques, mécaniques et la réactivité chimique. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la taille des particules : le tamisage, la sédimentation, le compteur de particules, la microscopie et la granulométrie laser par diffraction et diffusion. Cette dernière est devenue une référence pour la caractérisation particulaire. Elle donne la distribution de la taille des particules dans un échantillon de manière rapide.

La technique de la granulométrie laser utilise l'angle de déviation de la lumière qui est inversement proportionnel de la taille de la particule. La théorie qui décrit le phénomène de la diffusion, la diffraction et l'absorption de la lumière dans cette méthode est le modèle de Mie. Il considère les particules comme étant sphériques (modélisation en 3D des particules) en opposition avec Fraunhofer qui préconise l'utilisation de l'aire projetée.

L'avantage du modèle de Mie est qu'il permet de quantifier la présence des particules submicroniques dans l'échantillon. La théorie de Mie (**fig. 2.6**) prend en compte aussi les phénomènes de réfraction et d'absorption, ce qui nécessite la connaissance de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption des particules et du dispersant liquide utilisé.

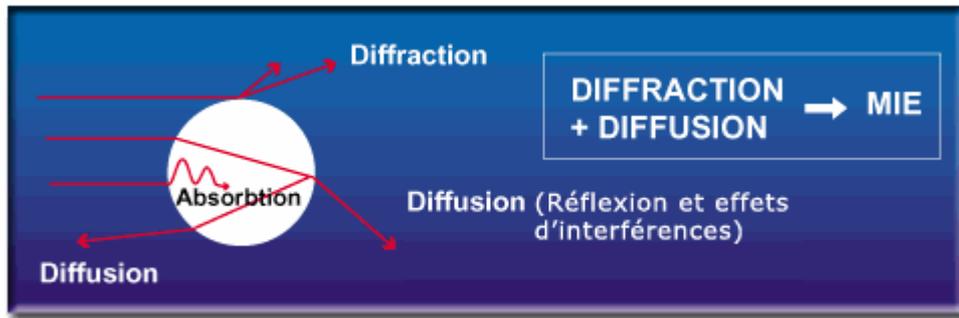


Figure 2.6 : Modèle de Mie – diffusion, diffraction et absorption de la lumière.

L'instrument utilisé pour les expériences est un Malvern Mastersizer 2000 (**fig. 2.7**). Il possède les caractéristiques suivantes :

- Intervalle de tailles mesurées : 0.02 -2000 μm
- Modèle théorique : diffusion de Mie
- Source laser : lumière rouge (laser hélium-néon), lumière bleu (diode laser)
- Détection par diodes photosensibles : lumière rouge – diffusion avant, latérale et rétrodiffusion, lumière bleu – diffusion grand angle et rétrodiffusion
- Passage en voie sèche ou en voie liquide : la voie liquide offre la possibilité de suivre la poudre en dispersion ou en floculation. Dans le cas de l'hydrure de magnésium c'est la voie liquide qui a été utilisée (éthanol).



Figure 2.7 : Granulomètre Malvern Mastersizer 2000.

Dans le cas de la poudre d'hydrure de magnésium, une procédure adaptée a été mise en place lors des études précédentes effectuées dans l'équipe. Les conditions qui ont été définies sont :

- Voie liquide : éthanol
- Vitesse d'agitation : 1500 – 2000 tours/min
- Préparation de la poudre : 5 min d'ultrasons dans 10 ml d'éthanol
- Taux d'obscurité exigé : entre 5 et 20 %

Le volume de la poudre est présenté en fonction de la distribution de taille des particules.

2.2.4. Profilomètre

Le profilomètre est un instrument utilisé pour mesurer la rugosité ou la micro-géométrie des surfaces. Les profilomètres les plus utilisés aujourd'hui sont les profilomètres optiques. Ils sont munis d'un capteur de distance qui mesure l'altitude Z en un point de la surface. La résolution est de l'ordre de quelques micromètres dans le plan (X,Y) et nanométrique pour la lecture de l'altitude. Le détecteur est déplacé de manière à décrire une courbe $Z=f(x)$ (profile) ou une surface $Z=f(x,y)$ (topographie). Les techniques de focalisation les plus performantes sont :

- Capteur confocal chromatique: Il focalise les différentes longueurs d'ondes à différentes profondeurs. La lumière reçue en retour est analysée par un spectromètre et l'altitude est estimée ensuite par l'analyse de la couleur.
- Capteur autofocus: Un dispositif mécanique focalise un spot lumineux en permanence sur la surface. La position mesurée permet l'estimation de la hauteur du point mesuré.
- Capteur tuningfork: un diapason fait osciller le capteur et la position de la focalisation est reconnue par détection du maximum du signal lumineux.

Le type du profilomètre utilisé lors des expériences menées à l'Université de Perm (Russie) est un NewView™ 7300 3D (fig. 2.8). C'est un profilomètre pouvant quantifier et caractériser la rugosité et la topographie des surfaces avec une précision nanométrique. Toutes les mesures sont non destructives et non invasives et n'exigent pas une préparation spécifique de l'échantillon. L'intervalle des hauteurs mesurées va de 1 nm jusqu'à 20 000 μm .



Figure 2.8 : Profilomètre NewView™ 7300 3D.

2.3. Caractérisations thermodynamiques et de sorption de l'hydrogène

2.3.1. Banc d'hydruration

Des tests d'hydruration de poudre de magnésium sur une quantité représentative de 15g ont été réalisés avec un banc d'essai (**fig. 2.1**), conçu et fabriqué par D. Planté [1]. Le dispositif comporte de 2 postes de mesures. Il est équipé de capteurs haute et basse pression (50 bars et 200 bars), de détendeurs pour l'hydrogène et l'hélium, ainsi que de débitmètres-régulateurs en entrée (1 NI/min et 50 NI/min) et à la sortie de l'expérience (1 NI/min). La régulation de la température s'effectue de manière indépendante sur les deux postes de mesures.

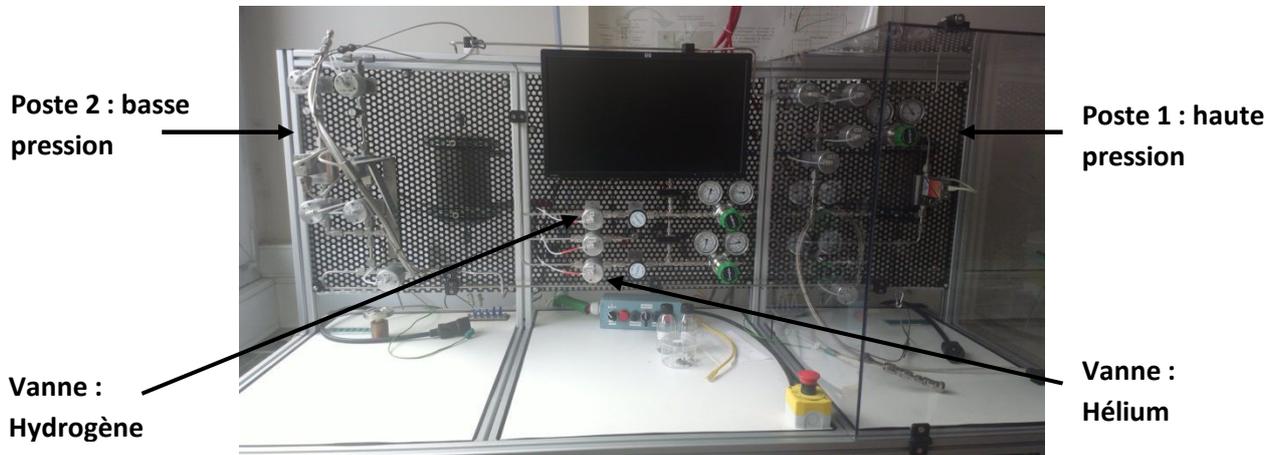


Figure 2.1 : Banc d'hydruration.

La quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée par l'échantillon est calculée par mesure volumétrique (méthode de Sievert). L'utilisation d'un gaz neutre de faible numéro atomique comme l'hélium permet de calibrer les volumes internes du circuit et du réservoir pour l'expérience. Ainsi il est possible de déterminer précisément la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau. Le volume mort de gaz est soustrait du volume total compté par le débitmètre, en prenant en compte le facteur de compressibilité de l'hydrogène [2] :

$$V_{mort}(t_i) = \frac{V_{circuit}}{R} \left(\frac{P_i}{T_i Z_i} - \frac{P_{i-1}}{T_{i-1} Z_{i-1}} \right) \quad (3)$$

Avec Z_i le facteur de compressibilité pour l'hydrogène :

$$Z_i = b_1 + b_2(T_i - T_0) + (b_3 - b_4(T_i - T_0)) \frac{P_i}{P_0} \quad (4)$$

$$b_1=0.9979 ; b_2=1.628 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} ; b_3=6.6944 \times 10^{-4} ; b_4=1.7069 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} ; T_0=273.15 \text{K} ; \\ P_0=1.013 \times 10^5 \text{Pa}$$

2.3.2. Appareil de Sievert (PCT)

La PCT HERA C2-3000 (**fig. 2.9**) est un dispositif volumétrique de quantification des propriétés de sorption des hydrures métalliques. Cet instrument permet de calculer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée par un matériau à travers la mesure de la variation de pression au sein d'un volume calibré V (méthode de Sievert). Il existe deux modes de fonctionnement - cinétiques à température T et pression P constantes et isothermes Pression-Composition (courbes PCI).

Le dispositif possède deux circuits de gaz identiques séparés par une jauge de pression différentielle. L'un des circuits comporte le porte-échantillon tandis que l'autre sert de référence. La partie amont des deux circuits est située à l'intérieur d'une armoire régulée thermiquement à 30°C. Le porte-échantillon et la référence sont situés dans un four qui permet la régulation à la température désirée pour l'expérience. Etant donné que les conditions thermodynamiques (P, T, V) pour ces deux réservoirs (porte-échantillon et référence) sont identiques, les variations de T n'affectent pas la mesure de la quantité absorbée ou désorbée. Cette configuration permet d'atteindre une très bonne précision, la sensibilité de la jauge différentielle étant de 0.1 kPa, ce qui correspond à une précision de l'ordre de 3 μmol d'hydrogène pour un volume de 50 cc.



Figure 2.9 : PCT HERA C2-3000.

Afin de minimiser les problèmes d'échauffement (réaction d'absorption exothermique), il est nécessaire de travailler avec des échantillons de faible masse (typiquement 100 mg). Afin d'éviter tout risque d'oxydation, les portes-échantillons sont chargés en boîte à gant. Après la connexion du porte-échantillon au dispositif, il est nécessaire de purger les circuits de la PCT 3 fois sous hydrogène. Au début de l'expérience on peut choisir entre différents volumes tampons (1000 ml, 2250 ml, 3250 ml) en fonction des capacités de stockage estimées et de la quantité de matériau introduite. Avec un volume important, la chute de pression lors de l'absorption est faible ce qui permet d'enregistrer des cinétiques à pression quasiment constante. Par contre cela signifie une plus faible précision sur les mesures. Il est primordial de trouver une configuration adaptée à chaque type d'échantillon. Dans le cas de l'hydrure de magnésium et pour une masse comprise entre 80 et 250 mg, le volume tampon adopté est de 1000 ml.

2.3.3. DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est l'une des technologies les plus utilisées pour l'analyse thermique. Elle peut s'appliquer à une grande variété de matériaux :

- Solides (granulaires, moulés etc.) comme les plastiques, les gommes, les résines, les céramiques, les verres, les composites, les métaux et les matériaux de constructions.
- Poudres (pharmaceutiques ou minéraux).
- Fibres, textiles.
- Matériaux visqueux (pâtes, crèmes ou gels).
- Liquides.

Les informations physiques que l'on peut extraire avec cette méthode de mesure sont :

- Températures de transition (fusion, cristallisation, transitions polymorphes, réactions chimiques).
- Enthalpies de fusion, cristallisation, transformations et réactions chimiques.
- Décomposition, stabilité thermique.
- Chaleur spécifique.
- Influence du vieillissement.
- Impact des additifs, des adoucisseurs.

La DSC est constituée d'un four et de deux porte-échantillons. L'un contient le matériau à étudier. L'autre sert de référence. Le principe de la mesure consiste à mesurer la puissance thermique à injecter pour maintenir en température l'échantillon. La surface du capteur est connectée avec des thermocouples ou bien fait partie d'un thermocouple. Cette configuration permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence ainsi que la température absolue.

Lors d'une transformation physique, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour le maintenir à la même température que la référence. Le sens du transfert de chaleur dépend du type de transition : endothermique ou exothermique. Dans le cas d'une fusion, le matériau absorbe plus de chaleur pour atteindre la même température que la référence. A l'opposé lors d'un processus exothermique comme la cristallisation, l'échantillon transfère de la chaleur au système. Ainsi la différence de flux de chaleur entre le matériau et la référence permet de quantifier la chaleur échangée durant une transition.

La DSC utilisée lors des expériences à Perm (Russie) est de type Netzsch 100 Jupiter (fig. 2.10).



Figure 2.10 : DSC Netzsch 100 Jupiter.

2.4. Caractérisations mécaniques

2.4.1. Microduromètre

Le micro-duromètre est un outil indispensable pour la caractérisation mécanique des matériaux. Il permet, à l'aide de la méthode d'indentation, de déterminer la dureté de l'échantillon. Lors de la micro-indentation, un poinçon (indenteur) de forme géométrique connue, applique une force sur la surface du matériau. Sous l'action de la charge imposée, l'indenteur pénètre l'échantillon en provoquant des déformations élasto-plastiques dans la zone de contact. Après la décharge mécanique (l'enlèvement de la pointe), une empreinte résiduelle apparaît. A partir du ratio entre l'effort appliqué et cette surface de déformation, on peut estimer la micro-dureté. La pointe utilisée pour le test est de forme pyramidale avec une base carrée. L'angle entre les deux faces triangulaires opposées est égal à 136° .

Le micro-duromètre utilisé lors des expériences est un BRUCK (fig. 2.11).



Figure 2.11 : Micro-duromètre BRUCK.

2.4.2. Nano-duromètre

Le nano-duromètre est un instrument permettant la mesure de la nano-dureté et du module de Young. La connaissance de la taille et de la forme de l'indenteur offre la possibilité de réaliser des mesures très précises avec un meilleur contrôle de la position de la pointe. Les formes spécifiques de l'indenteur permettent aussi l'utilisation de formules analytiques simples reliant la profondeur de pénétration dans la matière et la surface de contact. Cette technique a l'avantage d'avoir une résolution nanométrique pour une profondeur de pénétration pouvant atteindre plusieurs micromètres. La **figure 2.12** présente le schéma d'un dispositif de nano-indentation.

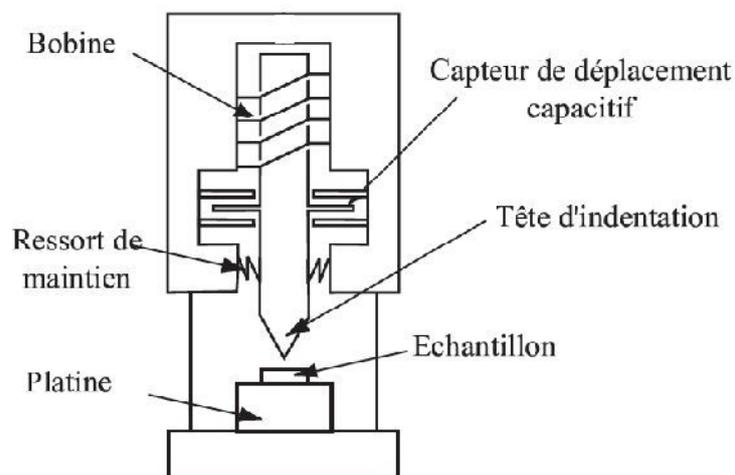


Figure 2.12 : Schéma du nano-indenteur.

Le principe de mesure consiste à appliquer une force (de l'ordre de quelques dizaines de μN) par induction électromagnétique et à mesurer en parallèle le déplacement de la pointe dans le matériau à l'aide d'un capteur capacitif. On obtient ainsi une courbe de la charge appliquée en fonction de la profondeur de pénétration dans le matériau. En analysant l'empreinte résiduelle dans l'échantillon, on peut déterminer la nano-dureté. Le module de Young est déduit à l'aide de la théorie d'Oliver-Phar (utilisée par la plupart des logiciels de pilotage des nano-indenteurs).

Les expériences sur les échantillons d'hydrure de magnésium ont été effectuées avec un nano-indenteur de type Nano Test 600 de la marque Micro Materials (**fig. 2.13**)

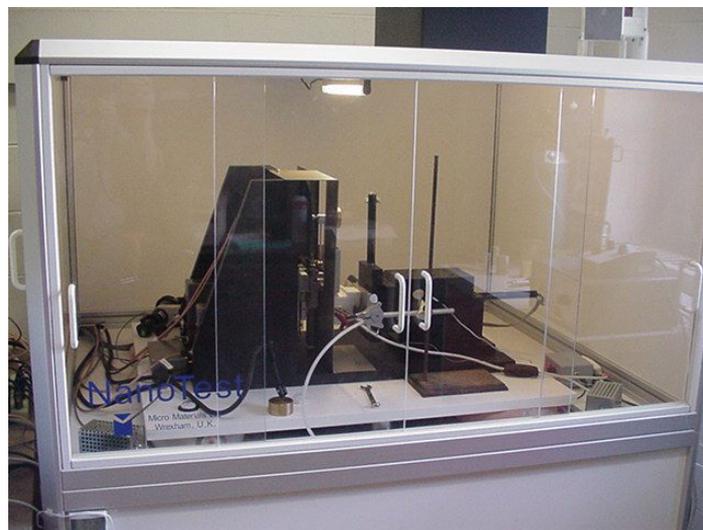


Figure 2.13 : Nano-indenteur Nano Test 600.

2.5.Bibliographie

[1]D. Planté, Elaboration d'un alliage métallique de structure cubique centrée pour le stockage portatif de l'hydrogène, Thèse de l'Université de Grenoble 2013

[2]T. Domschke, Gleichgewichte und Beladung Geschwindigkeit eines Niedertemperatur Metallhydride, Reihe 6 Energieerzeugung, Nr. 233VDI Verlag 1989

Chapitre 3 : Etude microstructurale

Dans le cadre de notre étude, plusieurs lots de poudre d'hydrure de magnésium ont été étudiés. Les compositions choisies contiennent des additifs de différentes natures, introduits en différentes proportions : 4 % et 8 % massique de vanadium, 4% et 8 % massique d'alliage Ti-V-Cr, et 4% massique d'oxyde de niobium Nb₂O₅. Un lot de poudre d'hydrure de magnésium broyé sans additif a également été étudié à titre de comparaison.

Ces compositions, à l'exception de celle contenant l'oxyde de niobium, ont déjà fait l'objet d'études microstructurales à l'Institut Néel. Dans un premier paragraphe, nous détaillerons les principaux résultats obtenus antérieurement. Toutefois, ces analyses essentiellement focalisées sur le comportement des poudres à l'échelle nanométrique (expériences de diffraction neutronique in-situ, diffraction RX à l'ESRF, microscopie TEM), n'avaient pas permis d'aboutir à la compréhension du mécanisme de gonflement des composites.

3.1. Etudes préalables de composés à base de MgH₂

3.1.1. MgH₂

Les cinétiques de réaction et la capacité de stockage de poudres broyées sans additif ont initialement été testées dans différentes conditions expérimentales par B. Delhomme [1]. L'hydrure de magnésium sans additif présente des cinétiques de réaction nettement plus lentes que les compositions avec additif. Ainsi, à 280°C et en appliquant une pression d'hydrogène de 800 kPa en absorption et de 15 kPa en désorption, le temps de réaction est de l'ordre de 40 minutes tandis que celui des lots contenant de métaux de transition est de l'ordre de 15 minutes. L'analyse des lois de cinétique indique qu'en l'absence d'additif, les réactions d'hydruration et de deshydruration sont limitées par la dissociation/recombinaison des molécules d'hydrogène à la surface des particules [1]. La conductivité thermique a été mesurée sur des échantillons de poudre compactée. Les valeurs obtenues sur des poudres broyées sans additif sont comprises entre 0.53 et 0.88 W/m*K.

3.1.2. MgH₂ + Vanadium

Lors de son travail de thèse J. Charbonnier [2] a étudié l'influence des additifs de type métaux de transition sur les cinétiques de réaction de l'hydrure de magnésium. Il a montré qu'au cours du procédé de mécanosynthèse, l'additif s'hydrure progressivement pour former des phases de plus en plus chargées en hydrogène. Ainsi, avec le vanadium, on forme les phases V₂H puis VH_{0.81}.

B. Delhomme a étudié le comportement d'échantillons d'hydrure de magnésium avec 8% de vanadium lors des cycles d'absorption-désorption. Les résultats ont montré qu'après le premier cycle, le temps de réaction en désorption diminue progressivement. Cette évolution résulte probablement de l'amélioration de la conductivité thermique effective de l'échantillon. Après 30 cycles d'hydruration à 280°C, la poudre présente en effet un phénomène d'agglomération des particules. Les expériences de DRX en haute résolution sur la ligne ID31 de l'ESRF ont révélé une augmentation conséquente de la taille des cristallites entre la poudre observée à l'issue du broyage et celle observée après 30 cycles [1].

3.1.3. MgH_2 + Ti-V-Cr

Les alliages bcc à base de titane, de vanadium et de chrome ont été étudiés en tant que tels pour les applications à température ambiante. Une phase intergranulaire a été développée dans ces alliages par co-fusion de la phase bcc et d'une phase Zr_7Ni_{10} introduite en faible proportion. Cette phase intergranulaire présente une forte affinité pour l'hydrogène, et favorise la diffusion de l'hydrogène dans le matériau massif, ainsi que sa décrépitation [3]. L'équipe IICE a proposé d'utiliser ce matériau en tant qu'additif lors du broyage de l'hydrure de magnésium, ce qui a donné suite à un brevet [4] mettant en avant les qualités de l'alliage en tant que "catalyseur" des réactions d'hydruration et de deshydruration de la poudre. Les lots de poudre que nous avons étudiés sont préparés par co-broyage avec un alliage de composition $Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}$ + 4% m. Zr_7Ni_{10} .

B. Delhomme a étudié par DRX la poudre avec 4 m. % de Ti-V-Cr et constaté que la taille des cristallites de MgH_2 était plus faible que celle obtenues avec l'additif vanadium [1]. D'après la littérature, l'alliage de ces trois métaux de transition possède une dureté assez élevée, comprise entre 4.5 GPa et 11.6 GPa [5], ce qui influence considérablement le contact mécanique avec l'hydrure de magnésium et réduit de manière plus efficace la taille des cristallites et des particules.

3.2. Caractéristiques des poudres à l'issue du broyage mécanique

L'étude de la microstructure initiale des poudres à l'issue du broyage avec les additifs est importante pour la compréhension des différents phénomènes physiques, mécaniques et chimiques qui se produisent ensuite lors des cycles d'hydruration/deshydruration. La quantification de la taille des particules est donc primordiale pour la caractérisation de cet état initial.

Des quantités adaptées aux conditions d'utilisation du granulomètre Malvern Mastersizer ont été prélevées de chaque matériau. Plusieurs tests préliminaires sont

effectués pour déterminer la masse d'échantillon nécessaire pour obtenir un taux d'obscurcissement de la solution éthanol-poudre compris entre 5% et 20%. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la **figure 3.1**.

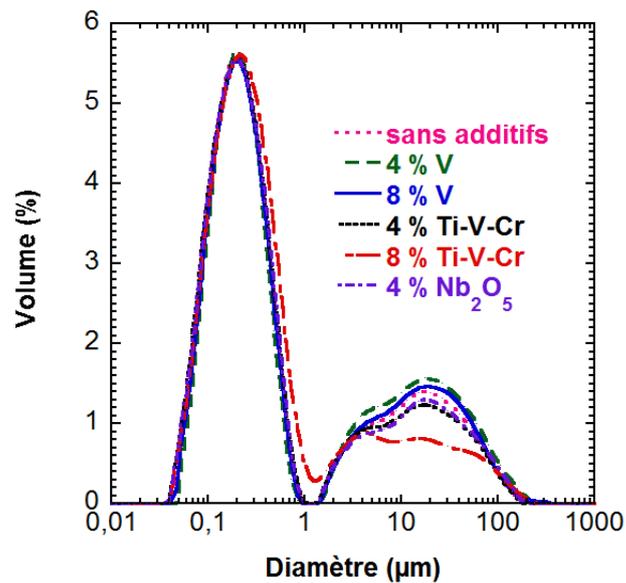


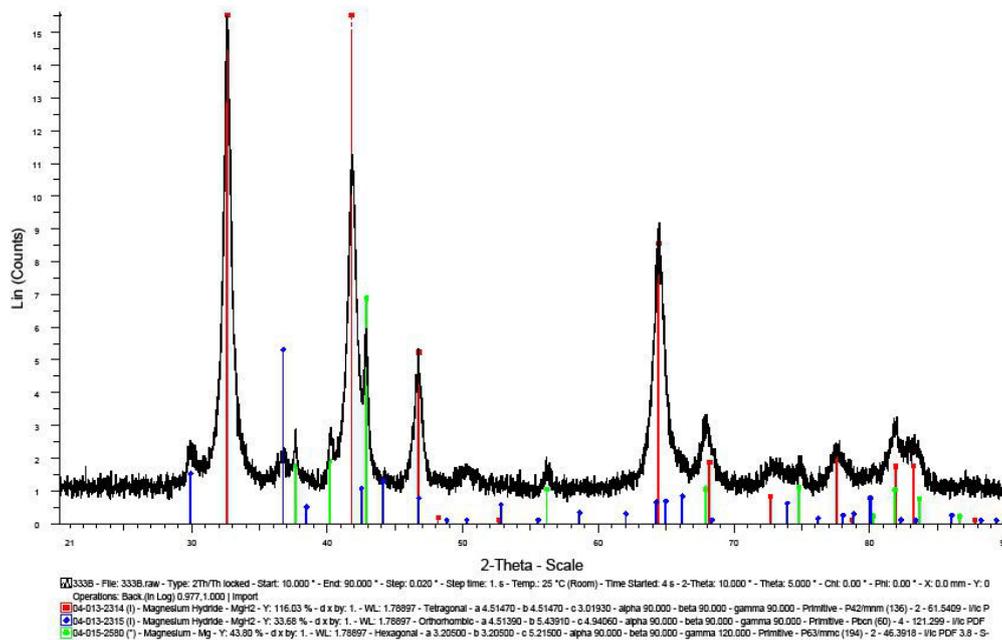
Figure 3.1 : Distribution de la taille des particules des différentes poudres à l'issue du broyage mécanique.

A l'issue du broyage, tous les lots testés présentent une granulométrie similaire, avec une distribution bimodale des diamètres de particules. Le premier intervalle correspond à des particules submicroniques de taille comprise entre 30 nm et 1 µm. Le deuxième intervalle se caractérise par une distribution de particules comprise entre 1 µm et 200 µm. Toutes les compositions ont un volume de nanoparticules représentant de l'ordre de 70% du volume totale de la poudre **tab. 3.1**. On observe néanmoins des différences de comportement significatives. Qu'il s'agisse de vanadium ou de Ti-V-Cr, on constate que le volume de nanoparticules augmente avec la proportion d'additif, passant respectivement de 65 à 68% avec le vanadium et de 72 à 77% avec Ti-V-Cr lorsqu'on passe de 4 à 8% m. d'additif. Par ailleurs, les matériaux contenant 4% m. de Ti-V-Cr ou de Nb₂O₅ ont une distribution de tailles plus fine que celui contenant 4% m. de vanadium. Ces deux premiers additifs possèdent une plus grande dureté et un comportement mécanique plus abrasif [6], [7], [8] pouvant induire des déformations plus importantes lors de contacts avec les particules d'hydrure de magnésium. Les échantillons broyés avec du vanadium présentent même une proportion de particules nanométriques inférieure à celle de l'hydrure du magnésium pur, indiquant que cet additif a un impact moindre sur la formation des nanoparticules.

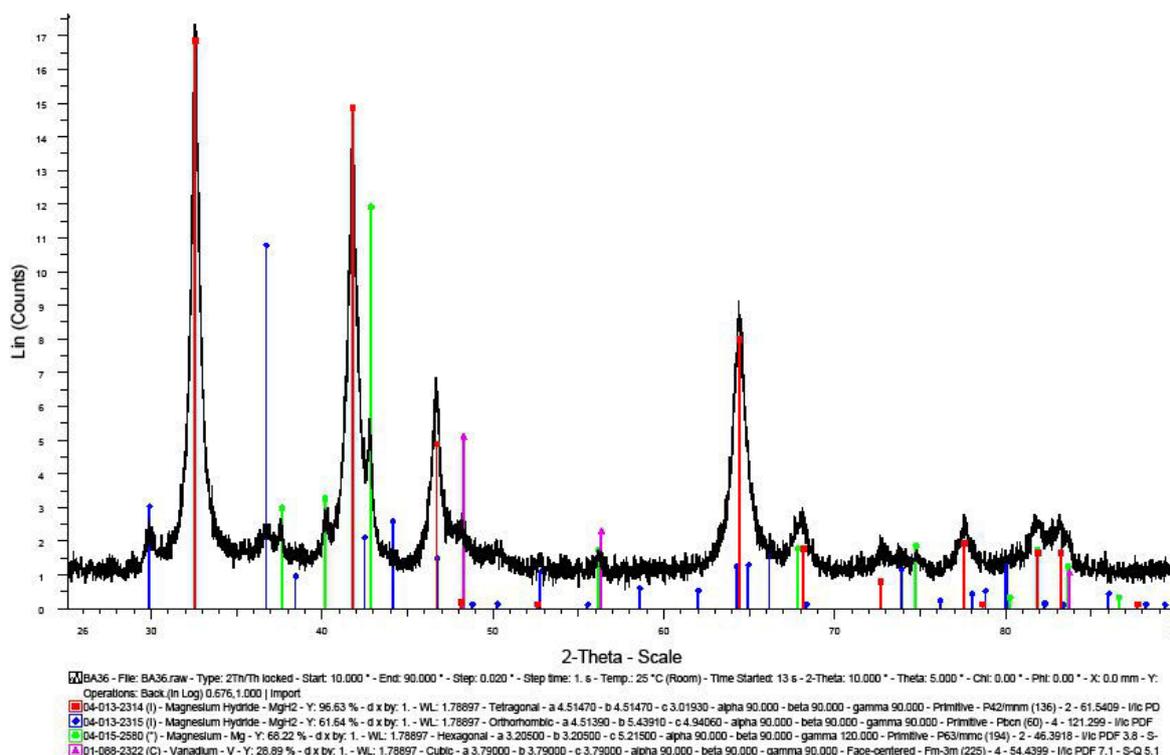
Tableau 3.1: Volume de particules submicroniques présentes dans les différents lots de poudre à l'issue du broyage mécanique.

Echantillon	MgH ₂	MgH ₂ + 4% de V	MgH ₂ + 8% de V	MgH ₂ + 4% de Ti-V-Cr	MgH ₂ + 8% de Ti-V-Cr	MgH ₂ + 4% de Nb ₂ O ₅
Volume (%)	70	65	68	72	77	72

A l'issue du broyage, le diagramme de diffraction des poudres d'hydrure de magnésium fait apparaître des pics très élargis, caractéristiques d'un matériaux mal cristallisé, comportant une densité importante de défauts structuraux (**figure 3.2**). Outre la phase majoritaire β -MgH₂ on constate la présence de la phase γ -MgH₂ qui est générée par les contraintes mécaniques élevées lors du broyage. La caractérisation des différentes compositions par microscopie électronique à balayage sera développée dans les paragraphes suivants afin de comparer l'évolution de la microstructure en fonction des cycles d'hydruration/déshydruration.



(a) MgH₂ sans additif, à l'issue du broyage
(en rouge β -MgH₂, en bleu γ -MgH₂, en vert Mg)



(b) MgH_2 avec 4 % de Ti-V-Cr, à l'issue du broyage
(en rouge $\beta\text{-MgH}_2$, en bleu $\gamma\text{-MgH}_2$, en vert Mg, en rose vanadium)

Figure 3.2: Diffractogrammes RX de poudres d'hydrure de magnésium observés à l'issue du broyage mécanique.

3.3. Evolution des poudres lors des cycles d'hydruration/deshydruration

Afin d'étudier l'impact des réactions d'hydruration et de désorption, les différents lots ont été cyclés à l'état de poudres libres à l'aide d'un dispositif de Sievert (HERA). Les pressions que l'on a utilisées pour l'absorption et la désorption sont respectivement de 1000 kPa et 15kPa et la température de régulation de 320°C. Les échantillons contenant 8% m. de vanadium ou de Ti-V-Cr et 4% de Nb_2O_5 ont été systématiquement caractérisés après 10, 50 et 100 cycles, car leurs comportements mécaniques présentaient un intérêt primordial pour les réservoirs conçus au CRETA. Les matériaux sans additif ou avec 4% m. de vanadium ou de Ti-V-Cr ont été caractérisés uniquement après le dixième cycle.

3.3.1. MgH_2 sans additif

Un échantillon de MgH_2 sans additif a été cyclé 10 fois et la granulométrie comparée avec les données obtenues pour la poudre initiale **fig. 3.3**. Le matériau cyclé préserve une distribution bimodale de taille de particules. Néanmoins, on constate une augmentation

importante de la proportion de particules de grands diamètres. Ceci est révélateur d'un phénomène de coalescence des particules les plus fines. Dans le **tableau 3.2** sont résumées les données des tests. La proportion de particules micrométriques présente un taux d'accroissement de 89.7% par rapport à l'état avant cyclage. Le taux d'accroissement calculé est défini par la relation suivante :

$$\text{Taux d'accroissement} = \frac{V_{M10} - V_{M0}}{V_{M0}} \quad (4)$$

Où V_{M0} est le volume occupé par les particules micrométriques à l'issue du broyage et V_{M10} celui de particules micrométriques après 10 cycles d'hydruration.

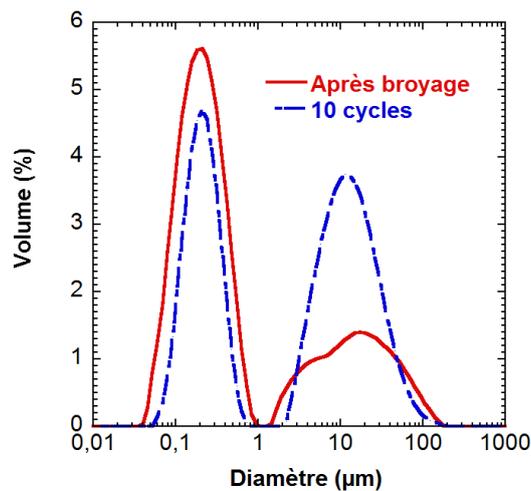


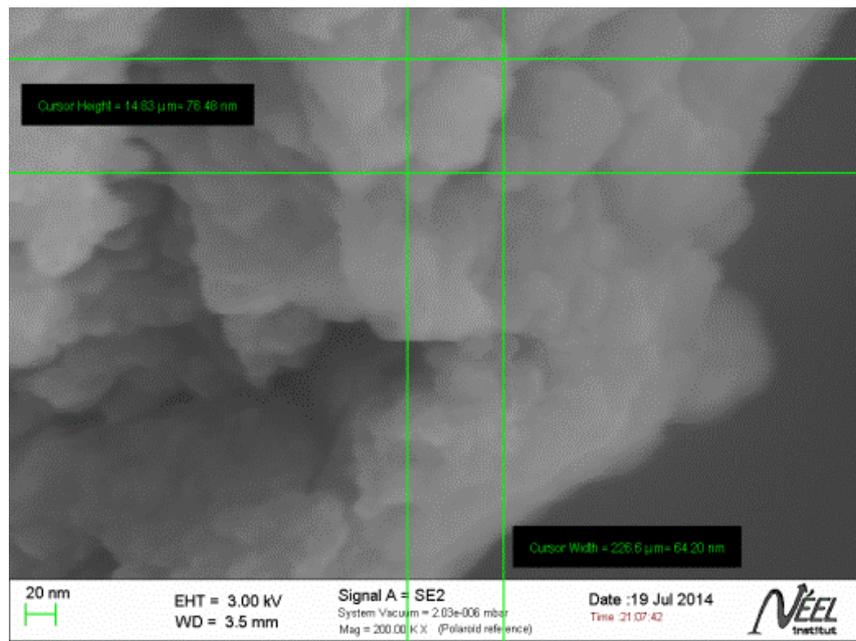
Figure 3.3: Evolution de la granulométrie de la poudre d'hydrure de magnésium sans additif, après 10 cycles.

Tableau 3.2 : Evolution du volume de particules micrométriques de la poudre d'hydrure de magnésium sans additif.

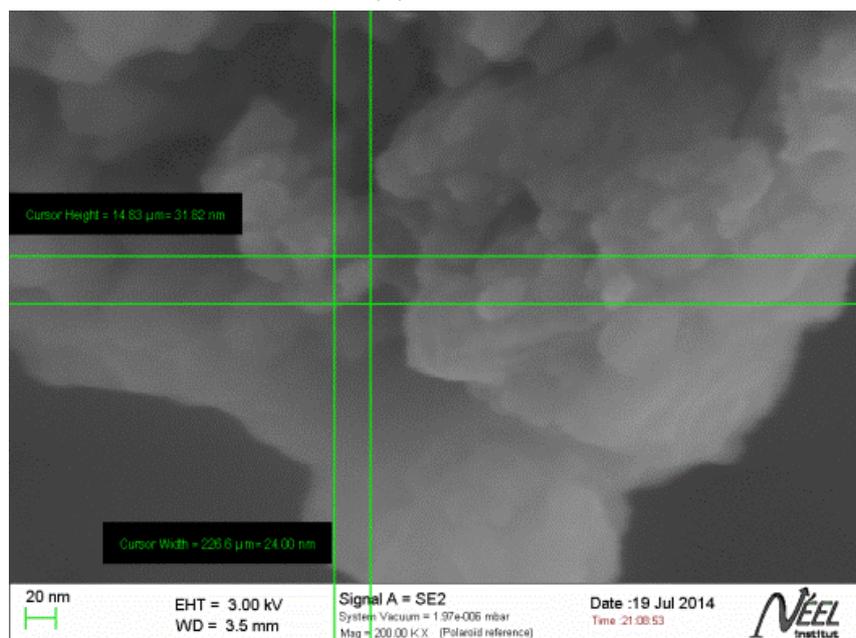
	Volume (%)	Taux d'accroissement (%)
Non-cyclé	30	-
Après 10 cycles	56.9	89.7

Une partie de la poudre a été prélevée avant et après cyclage pour être étudiée au MEB. Les images obtenues sur les échantillons après broyage mécanique sont cohérentes avec les résultats obtenus par l'équipe lors des travaux précédents [1], [9]. Sur la **figure 3.4** à un grossissement de 200 000, on peut observer clairement la nanostructuration du matériau à l'issue du broyage. Il est possible de visualiser aussi les différents grains de MgH_2 . Les estimations à partir des photos permettent de donner un ordre de grandeur approximatif de la taille de cristallites, comprise entre 25-30 nm et 60-70 nm. La **figure 3.5a** montre la

morphologie de la poudre initiale à un grossissement de 5 000 et révèle la présence de deux échelles de particules, en accord avec les résultats de la granulométrie. On observe une grande quantité de petites particules submicroniques qui entourent des particules de plusieurs dizaines de micromètres. Après 10 cycles d'hydruration (**fig. 3.5b**), le matériau apparaît fortement recristallisé. On constate que la surface des particules de MgH_2 est plus homogène et structurée, sans trace des déformations dues aux contraintes mécaniques induites lors du broyage. L'image montre la présence de joints de grains indiquant un phénomène qui pourrait s'apparenter à du frittage. Ce mécanisme est en bonne corrélation avec l'augmentation de la taille des particules, reportée par les tests de granulométrie.



(a) x 200 000



(b) x 200 000

Figure 3.4 : Morphologie des particules de MgH_2 sans additif à l'issue du broyage.

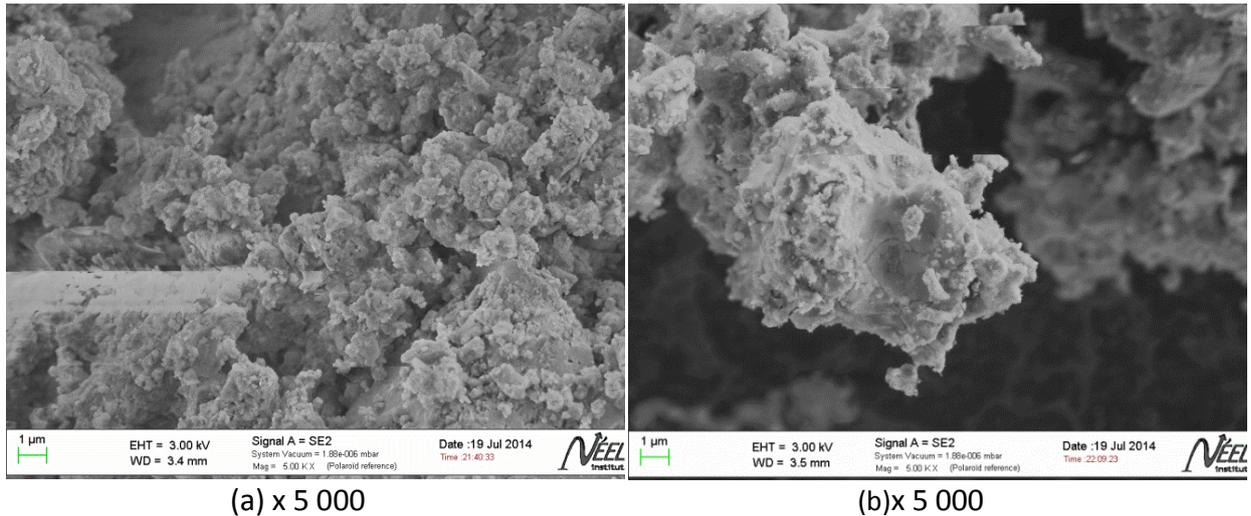


Figure 3.5 : Morphologie des particules de MgH_2 sans additif (a) après broyage, (b) après 10 cycles.

Des diagrammes de diffraction des rayons X ont également été effectués sur le matériau après 1 cycle déshydruration/hydruration. Les résultats présentés dans le **tableau 3.3** montrent qu'après le 1^{er} cycle d'hydruration /deshydruration, la phase γ - MgH_2 présente à l'issue du broyage a complètement disparu et que les pics de diffraction sont beaucoup plus étroits (**fig. 3.6**). La taille moyenne des cristallites de la phase β - MgH_2 calculée en appliquant la formule de Scherrer passe de 12 nm après le broyage à 86 nm après seulement 1 cycle.

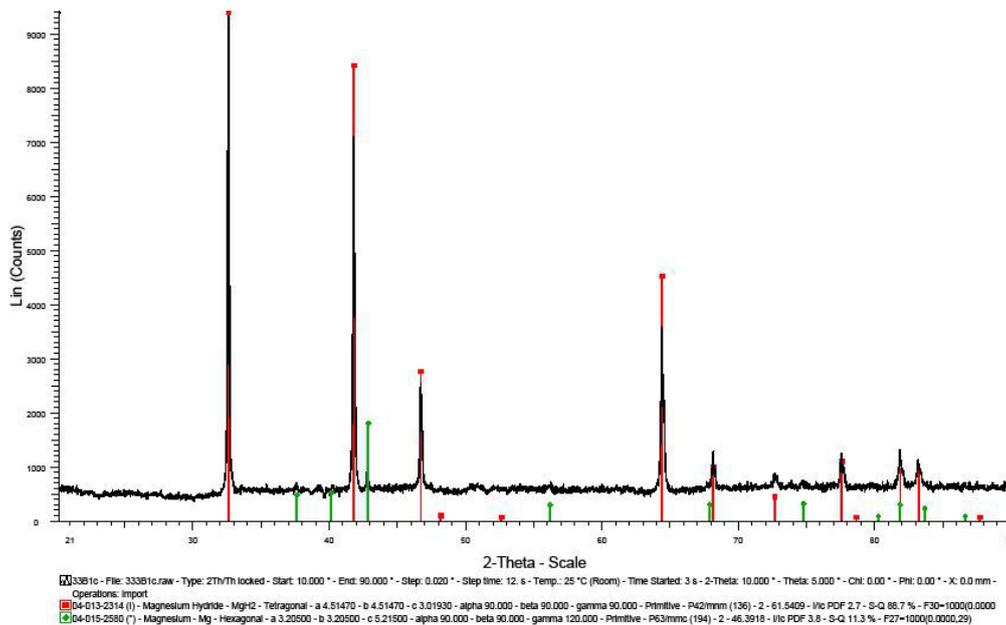


Figure 3.6 : Diffractogramme de poudre de MgH_2 sans additif après 1 cycle (en rouge β - MgH_2 , en vert Mg).

Tableau 3.3 : Proportion des différentes phases présentes et taille des cristallites de la phase β -MgH₂ à l'issue du broyage et après 1 cycle déshydruration/hydruration.

Cycle	β -MgH ₂ (%)	Mg (%)	γ -MgH ₂ (%)	cristallites (nm)
0	82.53	7.74	9.72	12
1	97.15	2.85	0	86

Le traitement des données enregistrées à l'aide du dispositif de Sievert a mis en avant une évolution des cinétiques de réaction en fonction du nombre de cycles. La première absorption est plus rapide durant les 400 premières secondes, mais ralentie ensuite fortement de sorte que la capacité massique atteinte après 1 heure de réaction reste très inférieure à la valeur théorique (7,6% m.). Au contraire, l'absorption du 10^{ième} cycle semble légèrement plus lente durant la période initiale (**fig. 3.7.**) mais se poursuit jusqu'à atteindre quasiment la capacité de stockage théorique attendue, de sorte que pour un temps donné de réaction, la capacité apparaît nettement supérieure après 10 cycles. Ces deux effets à priori contradictoires peuvent s'expliquer par deux phénomènes indépendants. D'une part la recristallisation et le frittage des particules les plus fines conduit à une diminution des chemins de diffusion de l'hydrogène, et donc à une diminution de la cinétique en tout début de réaction. D'autre part, la fracturation des particules les plus grosses sous l'effet des contraintes mécaniques associées à l'expansion du matériau lors de l'hydruration (phénomène de décrépitation) permet de réduire le temps de réaction de ces particules au delà des premiers cycles d'absorption.

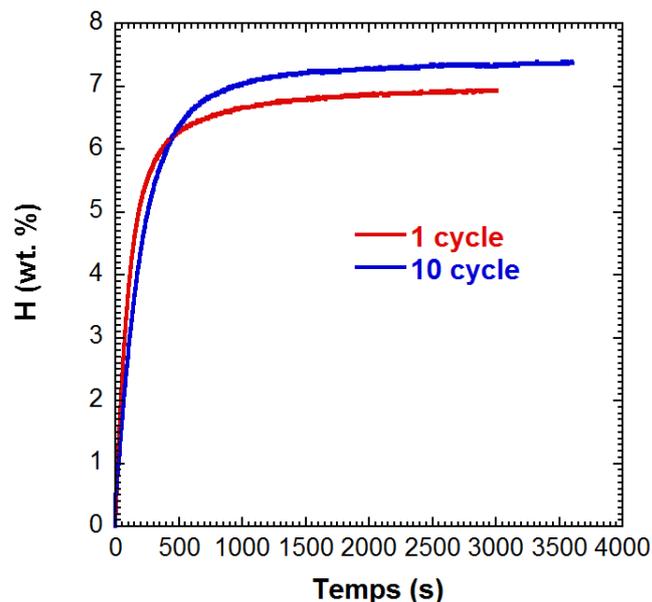


Figure 3.7 : Cinétiques d'absorption mesurées à 310°C et une pression de 10 bars d'hydrogène pour l'hydrure de magnésium sans additif.

3.3.2. MgH₂+ 4% de vanadium

Un échantillon de MgH₂ broyé avec 4% m. de vanadium a été cyclé 10 fois. Les résultats ont été comparés à l'état initial de la poudre. La **figure 3.8** montre l'évolution de la taille des particules sous l'influence du cyclage. Après dix cycles la poudre préserve toujours une distribution bimodale avec un premier intervalle compris entre 40 nm et 1 µm et un deuxième entre 1 µm et 200 µm. On remarque néanmoins une légère augmentation de la proportion de particules micrométriques. Le **tableau 3.4** résume de manière quantitative cette évolution. A l'état initial, 35% du volume de la poudre correspond aux particules micrométriques et après 10 cycles celui-ci atteint 42.2%. Le taux d'accroissement est de l'ordre de 20.6%. Ce niveau est très nettement inférieur à la croissance affichée par la poudre de MgH₂ sans additif qui est de 89.7%. Les particules de vanadium accrétées à la surface des grains de MgH₂ semblent jouer un rôle prépondérant en limitant le phénomène de croissance de ces particules.

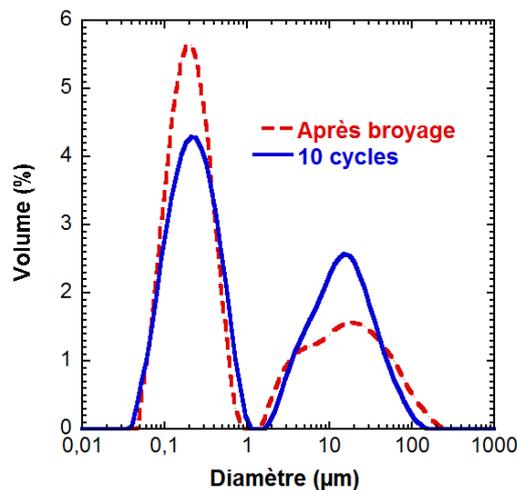
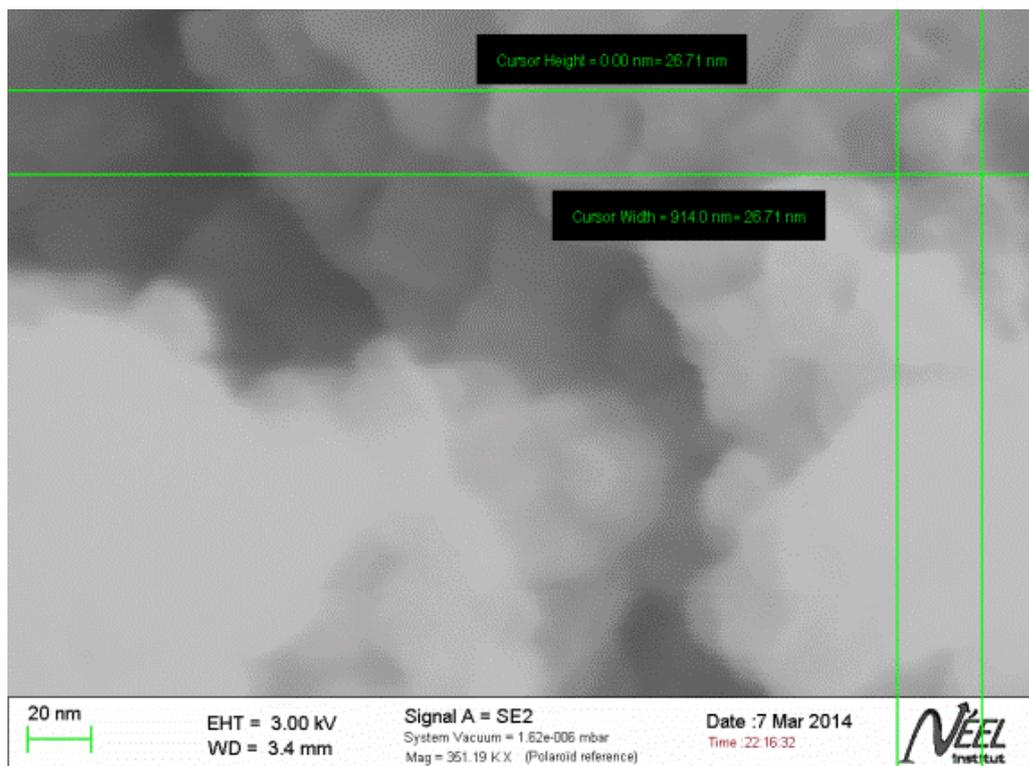


Figure 3.8 : Evolution de la granulométrie de la poudre de MgH₂ avec 4% m. de vanadium après 10 cycles.

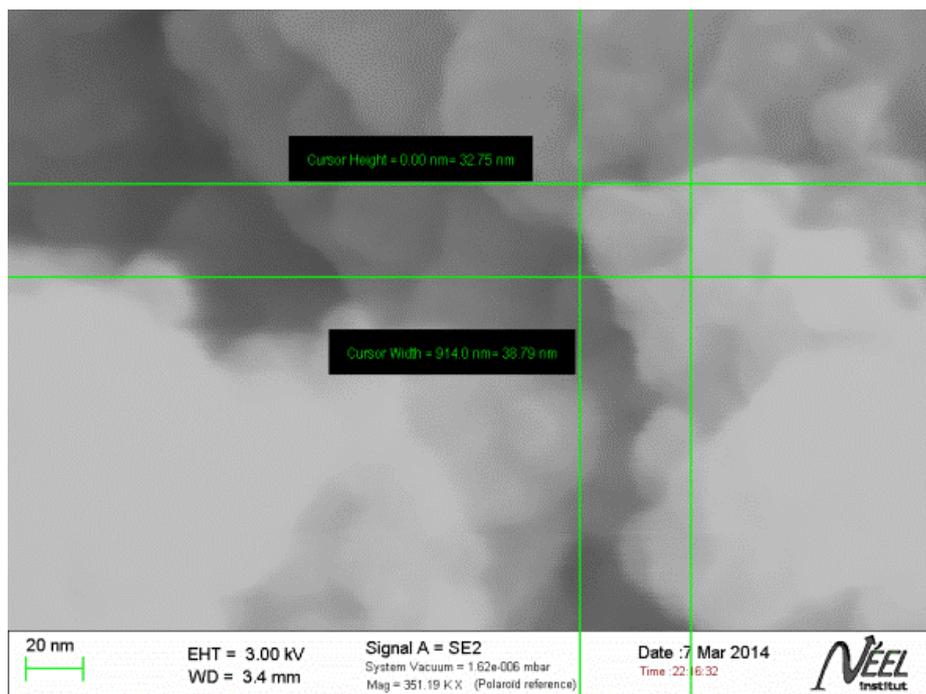
Tableau 3.4 : Evolution du volume des particules micrométriques de la poudre de MgH₂ avec 4% m. de vanadium.

	Volume (%)	Taux d'accroissement (%)
Non - cyclé	35	-
Après 10 cycles	42.2	20.6

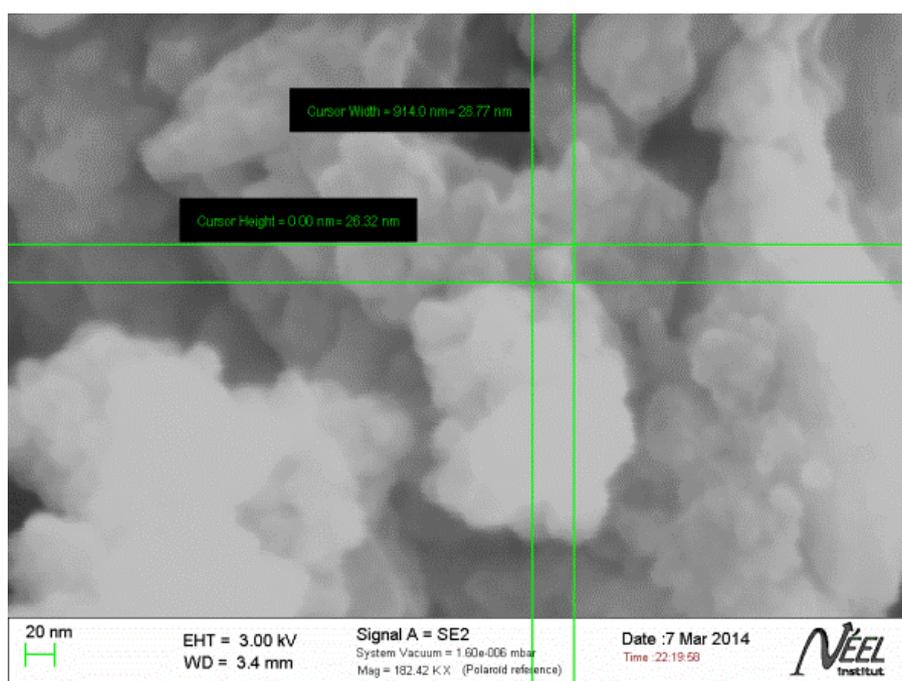
L'analyse par microscope électronique à balayage de la poudre après broyage et après 10 cycles a permis non seulement de confirmer la croissance des particules, mais aussi de comprendre l'évolution de la morphologie du matériau. La **figure 3.9** à un grossissement de 350 000, permet de visualiser des cristallites constituant les particules de MgH_2 . Leurs tailles sont comprises entre 26 nm et 60 nm. Ces valeurs sont proches des résultats que B. Delhomme a obtenu pour les échantillons avec 8% de vanadium et 4% de Ti-V-Cr. On observe de nouveau une surface nanostructurée, formée par les interactions mécaniques entre la poudre d'hydruure de magnésium d'une part et les billes du broyeur et les particules d'additif de l'autre. Ainsi, si on compare sur les **figures 3.10a** et **3.10c** la poudre avant et après cyclage à un grossissement de 1 000, il est visible que la morphologie initiale du matériau, caractérisée par ces déformations, disparaît entièrement après 10 cycles. La surface recristallise et "efface" les bords tranchants caractéristiques de fractures. Il est aussi intéressant de mettre en avant le phénomène qui s'apparente à du frittage et qu'on observe pour la première fois à travers les joints de grains sur la **figure 3.10d**. Les petites particules semblent coalescer entre elles pour donner naissance à des assemblages plus grands, pouvant atteindre parfois localement des densités plus élevées.



(a) x 351 190



(b) x 351 190



(c) x 182 420

Figure 3.9 : Morphologie des particules de MgH₂ avec 4% m. de vanadium après broyage.

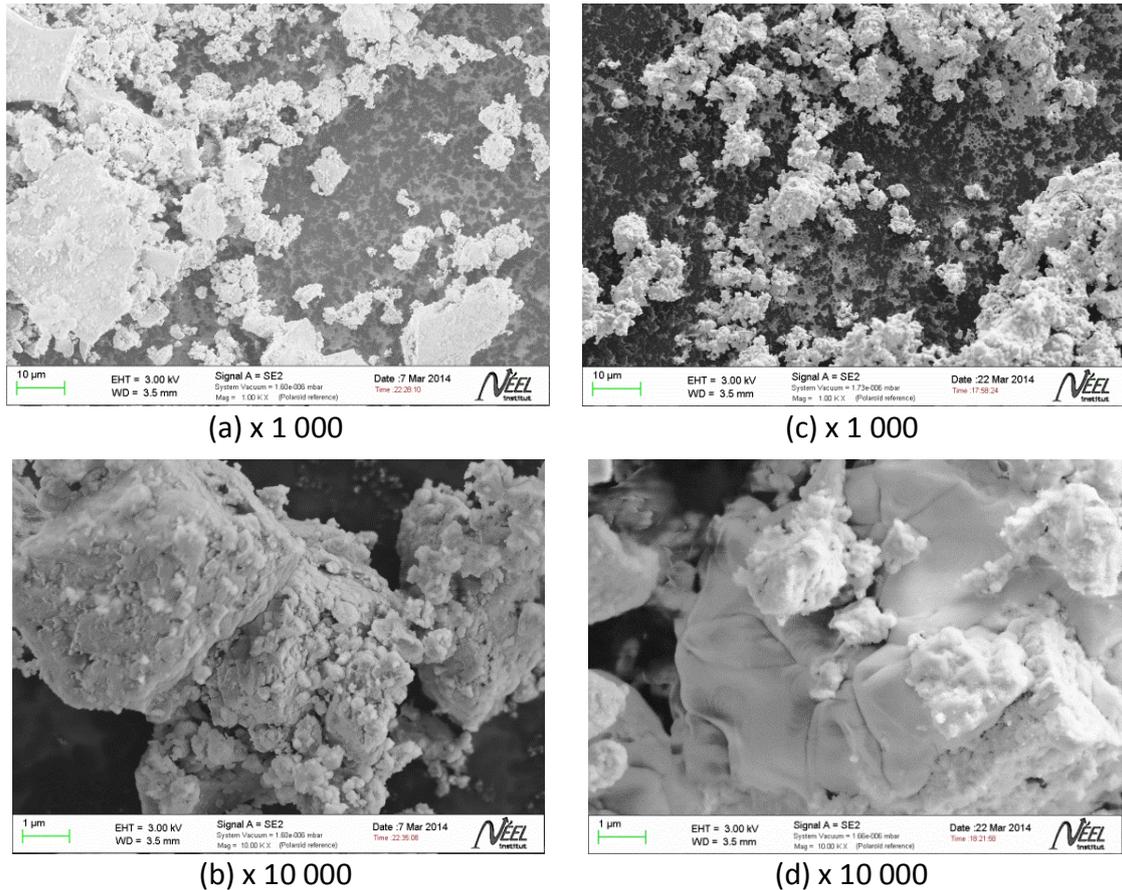


Figure 3.10 : MgH_2 + 4% m. de vanadium (a) et (b) après broyage, (c) et (d) après 10 cycles.

Dans le **tableau 3.5** sont résumés les résultats issus de la diffraction des rayons X après broyage et après 1 cycle, pour la composition avec 4 % m. de vanadium. Comme pour la poudre de MgH_2 sans additif, on constate qu'à l'issue du broyage, la poudre nanostructurée comporte deux phases d'hydrure de magnésium, la phase β - MgH_2 et la phase γ - MgH_2 résultant des contraintes mécaniques induites au cours du broyage. L'analyse des données a permis d'estimer la taille des cristallites de β - MgH_2 à 13 nm après broyage et à 87 nm après 1 cycle. Comme pour la poudre de MgH_2 sans additif, on constate qu'après 1 cycle de déshydratation/hydruration, la phase γ - MgH_2 a disparu.

Tableau 3.5 : Proportion des différentes phases présentes et taille des cristallites de la phase β - MgH_2 à l'issue du broyage et après 1 cycle déshydratation/hydruration, pour la composition MgH_2 + 4% m. de vanadium

Cycle	β - MgH_2 (%)	Mg (%)	γ - MgH_2 (%)	cristallites (nm)
0	80.85	5.30	13.85	13
1	88.81	11.19	0	87

En traçant les cinétiques d'absorption du matériau, on s'aperçoit que lors du premier cycle, la capacité maximale est atteinte plus rapidement en présence de 4% m. de vanadium. La **figure 3.11** montre également que contrairement à ce qui était observé pour le MgH_2 pur, la capacité de stockage après 10 cycles a diminué pour un temps donné, par rapport à la première absorption. Cette réduction de cinétique de réaction s'explique par l'évolution de la microstructure, la recristallisation et la coalescence des particules de MgH_2 ayant tendance à réduire les chemins de diffusion pour l'hydrogène. Cette interprétation peut paraître surprenante du fait que le taux de croissance des particules est nettement plus faible en présence de 4% m. de vanadium qu'avec le MgH_2 pur (20.6% au lieu de 89.7%). Bien que les deux poudres présentent des granulométries similaires, il semble que le phénomène de recristallisation / croissance des particules soit "masqué" dans le cas du MgH_2 pur par la présence initiale de grosses particules présentant des cinétiques d'hydruration très lentes, tandis que la poudre broyée avec du vanadium ne contiendrait plus de "gros grains massifs" à l'issue du broyage, mais plutôt des agglomérats poreux à l'hydrogène.

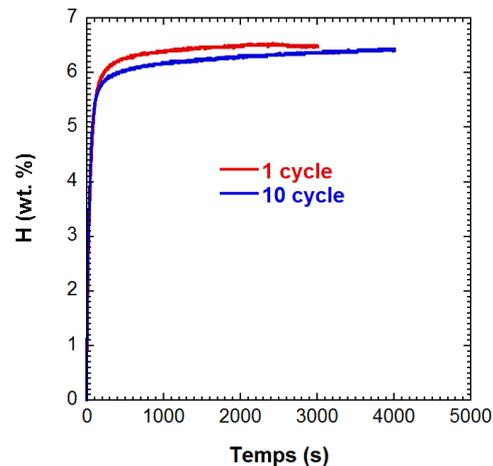


Figure 3.11 : Cinétiques d'absorption mesurées à 310°C et une pression de 10 bars d'hydrogène pour l'hydrure de magnésium avec 4% m. de vanadium

3.3.3. MgH_2 + 8% de vanadium

De par son utilisation dans les réservoirs conçus au sein de CRETA et la nécessité de mieux connaître son évolution au cours des cycles, le composite de MgH_2 avec 8% m. de vanadium a été cyclé 100 fois. Des tests de granulométrie et d'analyse par microscopie ont été effectués à 10, 50 et 100 cycles. L'étude de cette composition est intéressante aussi pour la compréhension de l'influence de la proportion d'additif.

Les résultats présentés sur la **figure 3.12** et dans le **tableau 3.6** montrent qu'avant cyclage, on retrouve une distribution bimodale de particules et une importante proportion

de nanoparticules. Après 10 cycles, l'échantillon préserve toujours cette distribution bimodale qui caractérise nos poudres, mais avec une augmentation de la proportion de particules micrométriques qui passe de 32.7% à 49.8% en volume. Cette augmentation correspond à un taux d'accroissement de 52.2%. Si on compare ces résultats à ceux de MgH_2 + 4% de vanadium, force est de constater que la composition avec 8% de vanadium montre un plus grand dynamisme de croissance. Ceci peut être dû en partie au fait que cette composition contient à l'état initial une quantité légèrement plus élevée de particules fines. Plus la poudre est fine plus la tendance à la coalescence des particules est amplifiée [10]. En continuant le cyclage jusqu'à 50 cycles, on observe une conservation de la distribution des particules. Le volume des particules micrométriques est 49.2% et le diamètre médian reste le même qu'au 10^{ème} cycle. L'évolution la plus importante de la distribution des diamètres se produit entre le 50^{ème} et le 100^{ème} cycle, où l'on passe d'une poudre bimodale à une poudre monodisperse. Toutes les particules sont comprises entre 1 μm et 70 μm , avec un diamètre médian de 17.38 μm . On observe aussi la disparition des particules ayant un diamètre supérieur à 100 μm ce qui est probablement provoqué par la décrépitation de ces dernières. Ainsi entre l'état initial et le 100^{ème} cycle, on a un taux d'accroissement de 205% du volume des particules micrométriques.

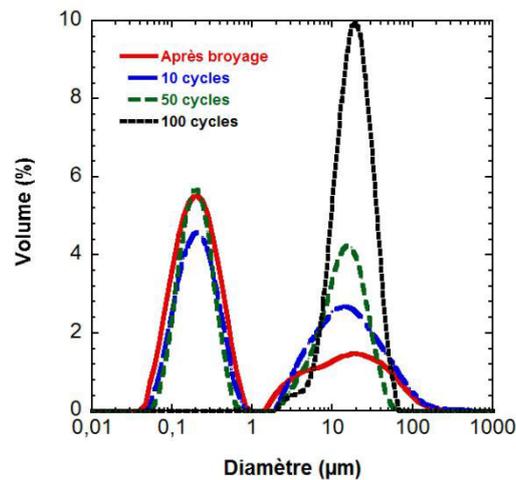


Figure 3.12 : Evolution de la granulométrie des poudres de MgH_2 avec 8% m. de vanadium.

Tableau 3.6 : Evolution du volume et du diamètre médian des particules micrométriques de la poudre de MgH_2 avec 8% de vanadium.

	Volume (%)	Taux d'accroissement (%)	Diamètre médian (μm)
Non-cyclé	32.7	-	-
Après 10 cycles	49.8	52.2	13.2
Après 50 cycles	49.2	50.4	13.2
Après 100 cycles	100.0	205.8	17.4

Les photos MEB confirment les mesures de granulométrie. Avant cyclage, la poudre avec 8% de vanadium présente deux populations de particules, dans le domaine nanométrique et dans le domaine micrométrique. Sur l'image **3.13** à un fort grossissement, 229 000, on a réussi à visualiser les cristallites de cette composition. D'après les estimations, leur taille est comprise entre 30 et 80 nm. Ces valeurs sont en concordance avec les expériences de DRX menées par B. Delhomme qui donnent une taille moyenne de 58 nm. A plus faible grossissement, les particules d'hydrure ont des caractéristiques similaires à celles des autres compositions, et présentent des traces de déformations et des arrêtes caractéristiques des fractures induites lors du broyage (**fig. 3.14a** et **3.14b**). Il est intéressant de constater aussi que malgré une certaine ressemblance avec les autres poudres au niveau de la morphologie, les particules de cet échantillon n'ont pas de fissures sur leurs surfaces. Les images faites après le dixième cycle montrent que la recristallisation prend une place importante, avec l'apparition de surfaces lisses atteignant des dimensions micrométriques (**fig. 3.15a** et **3.15b**). Après le 50^{ème} cycle, on commence à voir un changement de forme des particules dû au stade avancé de la recristallisation (**fig. 3.16a**). Elles sont oblongues avec des surfaces lisses en contraste avec leur géométrie initiale sur laquelle on voyait des structures en paliers montrant différents niveaux de cristallites. Sur la **figure 3.16b** on constate l'apparition de joints de grains et de la coalescence qui n'étaient pas présents après le dixième cycle. Entre 50 et 100 cycles, ce phénomène se poursuit et les particules s'assemblent de plus en plus pour former des entités de plusieurs dizaines de micromètres en accord avec les mesures de granulométrie (**fig. 3.16c** et **3.16d**). Sur les images MEB, il est visible que la coalescence progresse : le phénomène de « fusion » entre les particules est plus avancé qu'avec la poudre cyclée 50 fois. Ainsi on observe des particules de plus en plus densifiées. Il est important de souligner aussi le fait que malgré la densification, l'arrangement des particules préserve une certaine porosité qui offre des chemins de diffusion pour l'hydrogène.

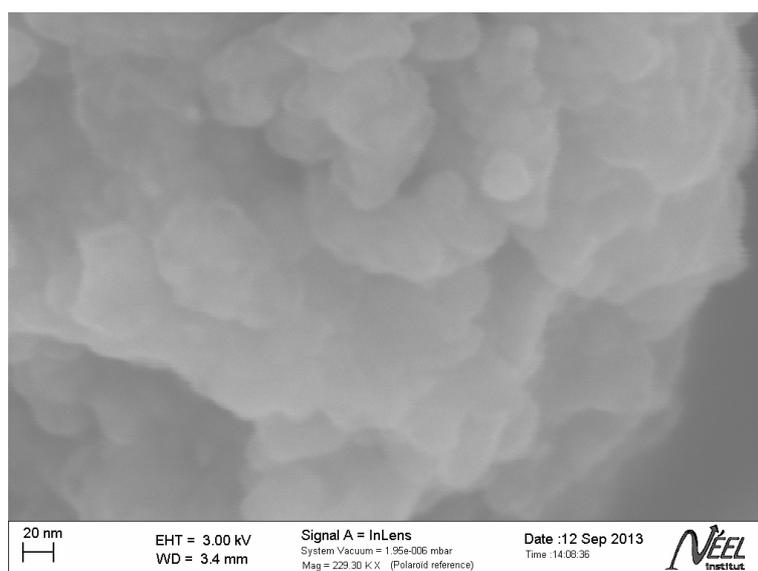
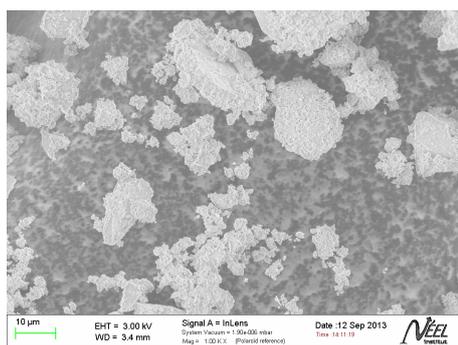
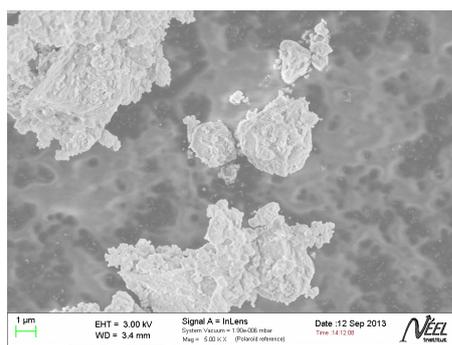


Figure 3.13 : MgH₂ + 8% m. de vanadium x229 000 après broyage.

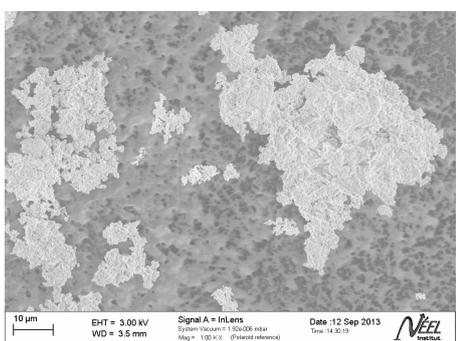


(a) x 1 000

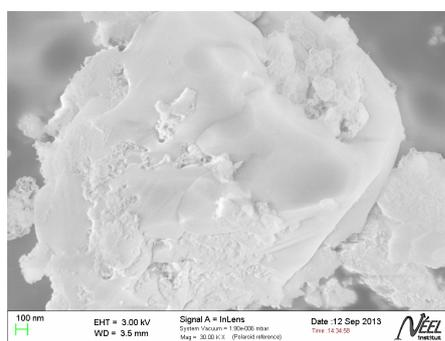


(b) x 5 000

Figure 3.14 : MgH_2 + 8% m. de vanadium après broyage.

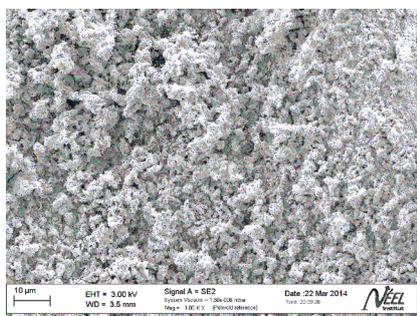


(a) x 1 000

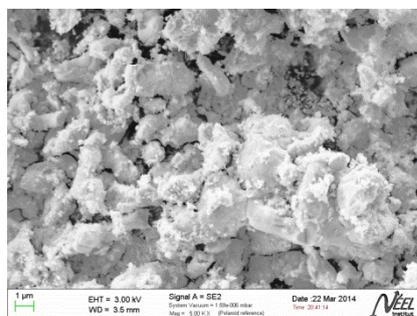


(b) x 30 000

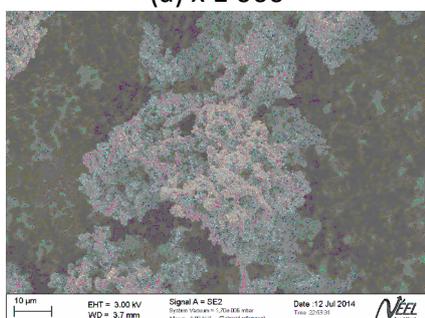
Figure 3.15 : MgH_2 + 8% m. de vanadium après 10 cycles.



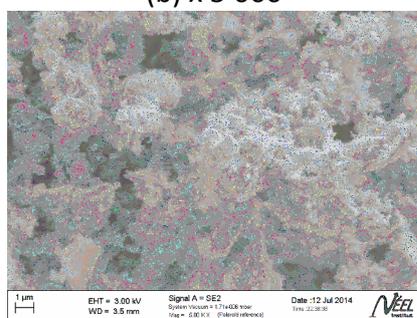
(a) x 1 000



(b) x 5 000



(c) x 1 000



(d) x 5 000

Figure 3.16 : MgH_2 + 8% m. de vanadium (a) et (b) après 50 cycles et (c) et (d) après 100 cycles.

Les résultats issus de la diffraction des rayons X sont présentés dans le **tableau 3.7**. Comme pour les autres compositions, on constate la présence de la phase γ -MgH₂ après le broyage mécanique. La proportion apparaît plus faible que pour les autres échantillons (4.6 % à comparer à 9,7% pour MgH₂ pur et 13% avec 4% de vanadium). La taille des cristallites de la phase β -MgH₂ passe de 12 nm à 87 après 1 cycle d'hydruration. On remarque aussi la disparition de la phase γ -MgH₂ après la première hydruration.

Tableau 3.7: Proportion des différentes phases présentes et taille de cristallite de la phase β -MgH₂ à l'issue du broyage, pour la composition MgH₂ + 8% m. de vanadium

Cycle	β -MgH ₂ (%)	Mg (%)	γ -MgH ₂ (%)	cristallites (nm)
0	91.95	3.45	4.60	12
1	93.13	6.90	0	87

L'étude des cinétiques de réaction de la composition MgH₂ + 8% m. de vanadium montre une évolution très importante des capacités de stockage et de la vitesse de réaction (**fig. 3.17**). Entre le premier et le dixième cycle, le taux d'hydruration et la vitesse de réaction pour un temps donné diminuent de manière drastique. On a déjà constaté que parallèlement, le volume des particules micrométriques augmente de 52%. Cela peut se traduire par une diminution des chemins de diffusion pour l'hydrogène et peut expliquer la réduction de capacité. Cette dégradation est plus importante en comparaison de la composition MgH₂ + 4% de vanadium qui présente une augmentation du volume des particules micrométriques de seulement 18%. Le matériau retrouve progressivement ses performances entre le 10^{ième} et le 50^{ième} cycle, pour rattraper finalement la courbe initiale d'avant cyclage au 100^{ième} cycle. On a remarqué que les assemblages obtenus à travers la coalescence des particules, malgré la densification de l'échantillon, semblent posséder un réseau de porosité qui ouvre des chemins de diffusion pour le gaz. La loi logarithmique caractéristique d'un phénomène de nucléation-croissance $k.t = (-\ln(1-\alpha))^n$ pour $n=1$ [11], a été tracée pour chacune des 4 cinétiques (**fig. 3.18**). Cette loi est parfaitement suivie jusqu'à 90% de la réaction pour les cycles 1 et 100. Par contre, il est visible que le dixième cycle présente un comportement très différent, la courbe s'écartant du comportement linéaire dès le début de la réaction. Ce changement de mécanisme de réaction entre le premier et le dixième cycle coïncide avec un taux d'accroissement des particules très élevé.

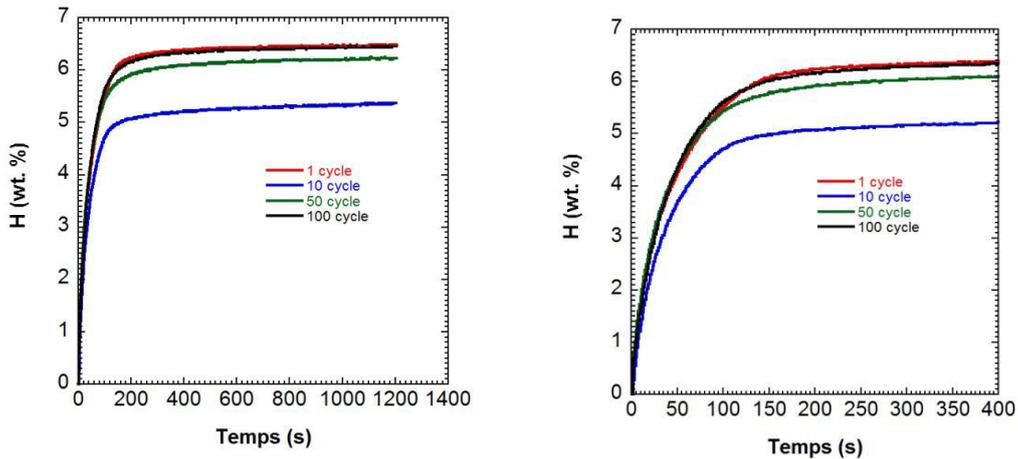


Figure 3.17 : Cinétiques d'absorption mesurées à 310°C et une pression de 10 bars d'hydrogène pour MgH₂ + 8% m. de vanadium.

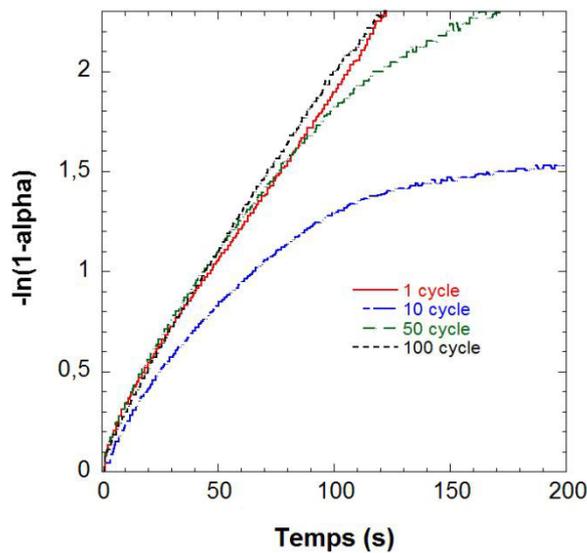


Figure 3.18 : Lois de cinétiques ($-\ln(1-\alpha)$) tracées pour MgH₂ + 8% m. de vanadium. La valeur de 2.3 correspond à 90% de taux de réaction.

3.3.4. MgH₂+ 4% de Ti-V-Cr

Les poudres d'hydrure de magnésium broyées avec l'additif Ti-V-Cr sont celles qui présentent la plus grande proportion de nanoparticules. D'après les tests de granulométrie, seulement 28% du volume est constitué de particules micrométriques à l'issue du broyage. La **figure 3.19** montre l'évolution du matériau entre le premier et le dixième cycle. L'augmentation de la proportion des particules de taille micrométrique est aussi visible dans ce cas. Après 10 cycles, 36% du volume de la poudre est composé de particules ayant un diamètre compris entre 1 et 100 μm (**tab. 3.8**). Cela correspond à un taux d'accroissement

de 31.8 %, ce qui est presque 2 fois plus élevé que celui de l'échantillon avec 4% de vanadium.

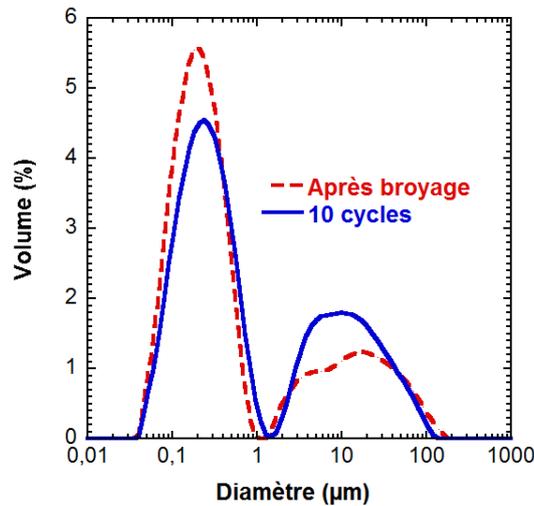


Figure 3.19 : Evolution de la granulométrie de l'hydrure de magnésium avec 4% m. Ti-V-Cr.

Tableau 3.8 : Evolution du volume des particules micrométriques de l'hydrure de magnésium avec 4% m. de Ti-V-Cr.

	Volume (%)	Taux d'accroissement (%)
Non-cyclé	28	-
Après 10 cycles	36.9	31.8

Ces résultats issus de la granulométrie ont été complétés par des images obtenues avec MEB. La poudre est constituée après broyage d'une multitude de fines particules de taille submicronique et de très grosses particules de plusieurs dizaines de micromètres présentant des bords rectilignes et des surfaces planes et lisses (**fig. 3.20a**). En observant le matériau à un grossissement de 50 000, **fig. 3.20b**, on peut remarquer des fissures sur les surfaces, qui en général sont absentes dans les compositions avec le vanadium. Les effets de charge n'ont pas permis une meilleure focalisation sur l'échantillon, et il n'a pas été possible de mieux visualiser les dimensions approximatives des cristallites. Les 10 premiers cycles d'hydruration ont apporté les changements de morphologie évoqués plus haut. Sur les figures **3.20c** et **3.20d** les particules sont constituées d'agglomérats et leurs formes polyédriques ont évoluées. La comparaison entre les images au grossissement 50 000 avant cyclage **fig.3.20b** et après 10 cycles **fig. 3.20d**, montre la formation de nouvelles surfaces, fortement recristallisées, qui sont apparues sous l'influence des cycles d'hydruration successifs.

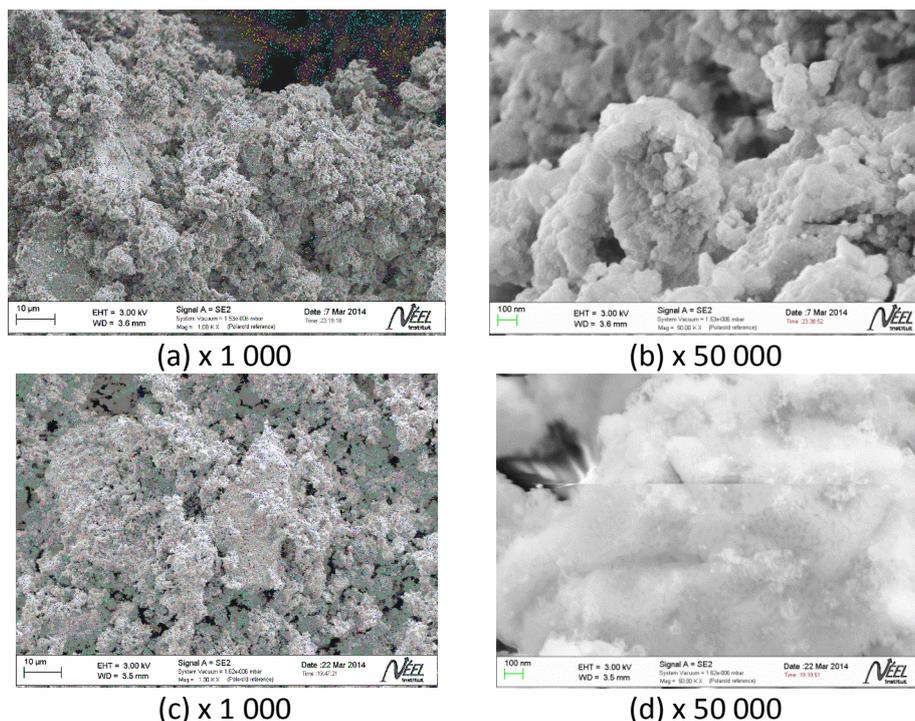


Figure 3.20 : Hydrure de magnésium avec 4% m. de Ti-V-Cr : (a) et (b) non-cyclé; (c) et (d) après 10 cycles.

Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur des échantillons après broyage mécanique et après 1 cycle de déshydruration/hydruration. Les résultats sont résumés dans le **tableau 3.9**. La taille des cristallites de la phase β - MgH_2 est estimée à 12 nm après broyage et à 81 nm après un cycle. On constate aussi la disparition de la phase γ - MgH_2 après le premier cycle d'hydruration.

Tableau 3.9 : Proportion des différentes phases présentes et taille des cristallites de la phase β - MgH_2 à l'issue du broyage et après 1 cycle déshydruration/hydruration pour la composition MgH_2 +4% m. de Ti-V-Cr

Cycle	β - MgH_2 (%)	Mg (%)	γ - MgH_2 (%)	cristallites (nm)
0	83.67	6.15	10.17	12
1	89.70	10.30	0	81

Les cinétiques d'absorption pour l'échantillon avec 4% de Ti-V-Cr sont montrées sur la **figure 3.21**. La perte de performance est à rapprocher de la constatation de l'augmentation de 31.8% des particules entre 1 et 100 μm et de la forte recristallisation de leurs surfaces. Les cinétiques de réaction sont comparables à celles observées avec la poudre contenant 4 m. % de V, alors que le taux d'accroissement est presque 2 fois plus élevé avec 4% de Ti-V-Cr qu'avec 4 m. % de V. Il est possible que la densité de défauts

microstructuraux après le 10^{ème} cycle soit du même ordre de grandeur pour les deux poudres et permette une diffusion de l'hydrogène similaire. Il serait nécessaire de poursuivre l'étude de la recristallisation et de l'évolution de la porosité au cours des cycles d'hydruration/deshydruration pour aboutir à des conclusions plus approfondies.

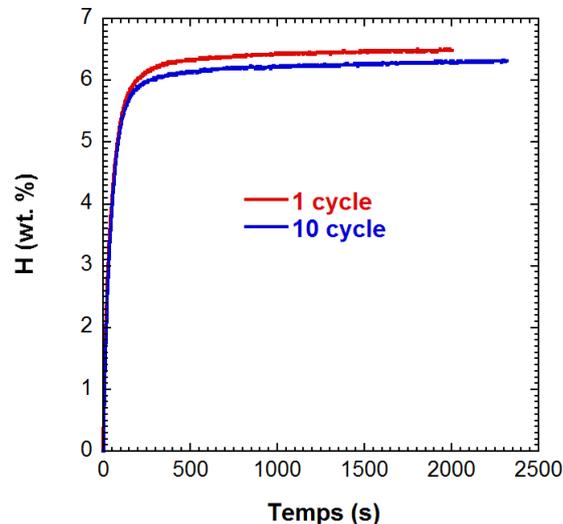


Figure 3.21 : Cinétique d'absorption de l'hydrure de magnésium avec 4% m. de Ti-V-Cr

3.3.5. MgH₂+ 8% de Ti-V-Cr.

Dans le but de comprendre l'évolution microstructurale de l'hydrure de magnésium avec 8 % de Ti-V-Cr de manière approfondie, on a testé la granulométrie du matériau après le 10^{ème}, le 50^{ème} et le 100^{ème} cycle. Les résultats de ces expériences sont reportés sur la **figure 3.22**. Cette poudre présente la plus grande proportion de particules nanométriques après broyage avec 77 % en volume (**tab. 3.10**). L'échantillon cyclé 10 fois a toujours une distribution bimodale, mais cette fois-ci la proportion de particules comprises entre 1 et 200 μm a augmenté considérablement. Le volume de particules submicroniques passe de 23.7 à 47.8 %, ce qui correspond à un taux d'accroissement de plus de 100 %. Au 50^{ème} cycle, la poudre est déjà monodisperse. La totalité du volume est constituée de particules de taille micrométrique formés à partir des nanoparticules initiales. Le taux d'accroissement des particules de diamètres de plus d'un micromètre est de plus de 300 % par rapport à l'état avant cyclage. Au 100^{ème} cycle la poudre est toujours monodisperse, mais on constate que la distribution des diamètres s'affine et a tendance à converger vers un intervalle moyen, centré autour d'une valeur médiane. En comparant les diamètres médians des particules micrométriques au fur et à mesure des cycles, on observe une augmentation progressive entre le 10^{ème} et le 100^{ème} cycle. Ainsi, après 100 cycles, le diamètre moyen des particules d'hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr atteint 30 μm , et se révèle être 2 fois supérieur à celui de la composition avec 8% m. de vanadium.

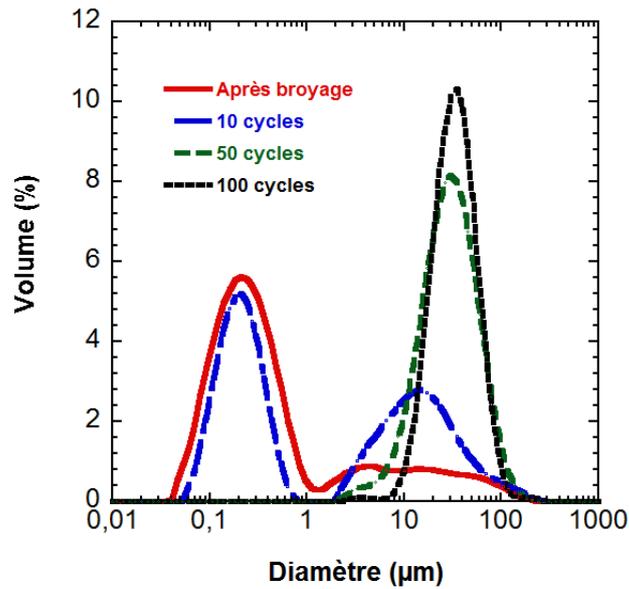


Figure 3.22 : Evolution de la granulométrie de l'hydrure de magnésium avec 8% m. Ti-V-Cr.

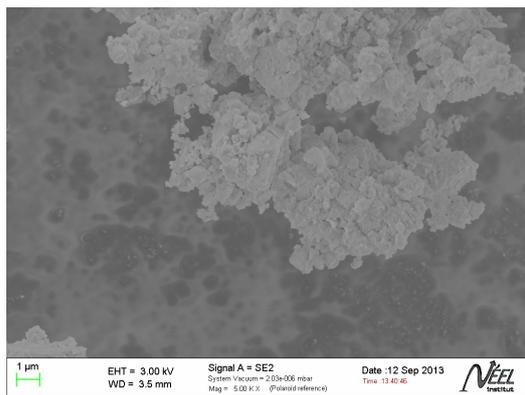
Tableau 3.10 : Evolution du volume et du diamètre médian des particules micrométriques de l'hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr.

	Volume (%)	Taux d'accroissement (%)	Diamètre médian (µm)
Non-cyclé	23	-	-
Après 10 cycles	47.8	107.8	13.2
Après 50 cycles	100.0	334.8	26.3
Après 100 cycles	100.0	334.8	30.2

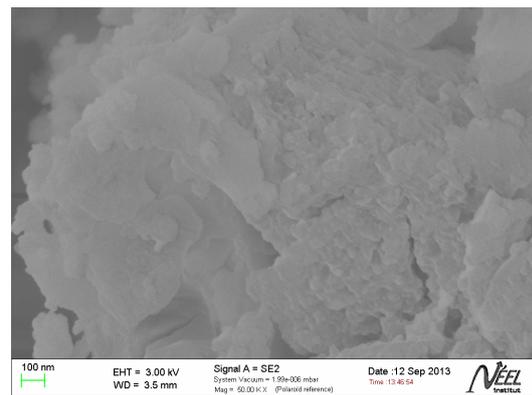
La microscopie électronique à balayage a été effectuée en complément des tests précédents. Ainsi on a pu caractériser la morphologie spécifique de cette composition et son évolution au cours des cycles d'hydruration successifs.

Les images de la poudre à l'issue du broyage révèlent des surfaces de particules très différentes de celles des compositions avec du vanadium. Sur les figures **3.23a** et **3.23b** on peut remarquer la forte présence de défauts microstructuraux tels que des fissures, qui ont été provoquées par les déformations plastiques durant la mécanosynthèse. Ce phénomène a été visualisé aussi pour la poudre avec 4% de Ti-V-Cr. Ces résultats mènent à croire que l'additif de Ti-V-Cr induit des défauts plus importants que le vanadium ou les hydrures de vanadium lors de l'indentation avec les particules d'hydrure de magnésium. Pour confirmer de manière certaine cette observation, il serait nécessaire d'approfondir nos connaissances sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-V-Cr.

La poudre hydrurée 10 fois, comme toutes les autres compositions, présente une forte recrystallisation avec des zones s'apparentant à du frittage (**fig. 3.24a** et **3.24b**). Les images montrent aussi la présence de deux intervalles de taille, en dessous du micromètre et au-dessus, ce qui est en cohérence avec la quantification de la distribution de taille obtenue par la granulométrie. Au 50^{ème} cycle, on constate que la distribution bimodale a disparu. Les particules ont en majorité une taille de plusieurs dizaines de micromètres et possèdent une structure poreuse (**fig. 3.25a**). Ces objets ont été formés par la coalescence des nanoparticules. Sur la figure **3.25b** on peut voir des joints de grains qui sont la preuve de l'état avancé de coalescence pour cette composition. Ainsi les taux importants d'accroissement du volume de particules micrométriques pour l'hydrure de magnésium avec 8% de Ti-V-Cr proviennent de la forte tendance des particules de taille nanométrique à recrystalliser et à s'assembler pour former des structures poreuses, macroscopiques et mécaniquement stables. La modification de la morphologie poreuse des particules continue à évoluer après le 50^{ème} cycle, et au 100^{ème} on peut observer la formation d'une microstructure fractale, avec des canaux bien organisés, de taille proche du micromètre (**fig. 3.25c** et **3.25d**).

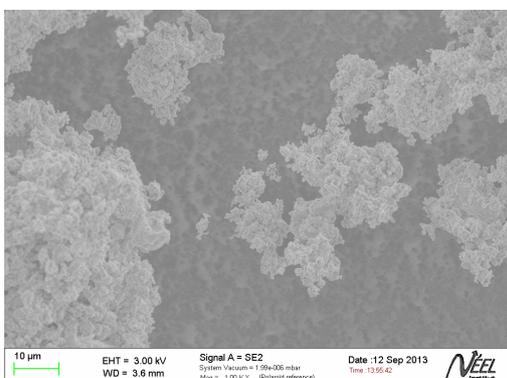


(a) x 5 000

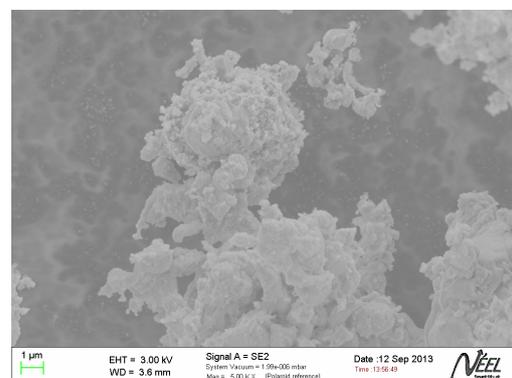


(b) x 50 000

Figure 3.23 : Hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr après broyage.



(a) x 1 000



(b) x 5 000

Figure 3.24 : Hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr après 10 cycles.

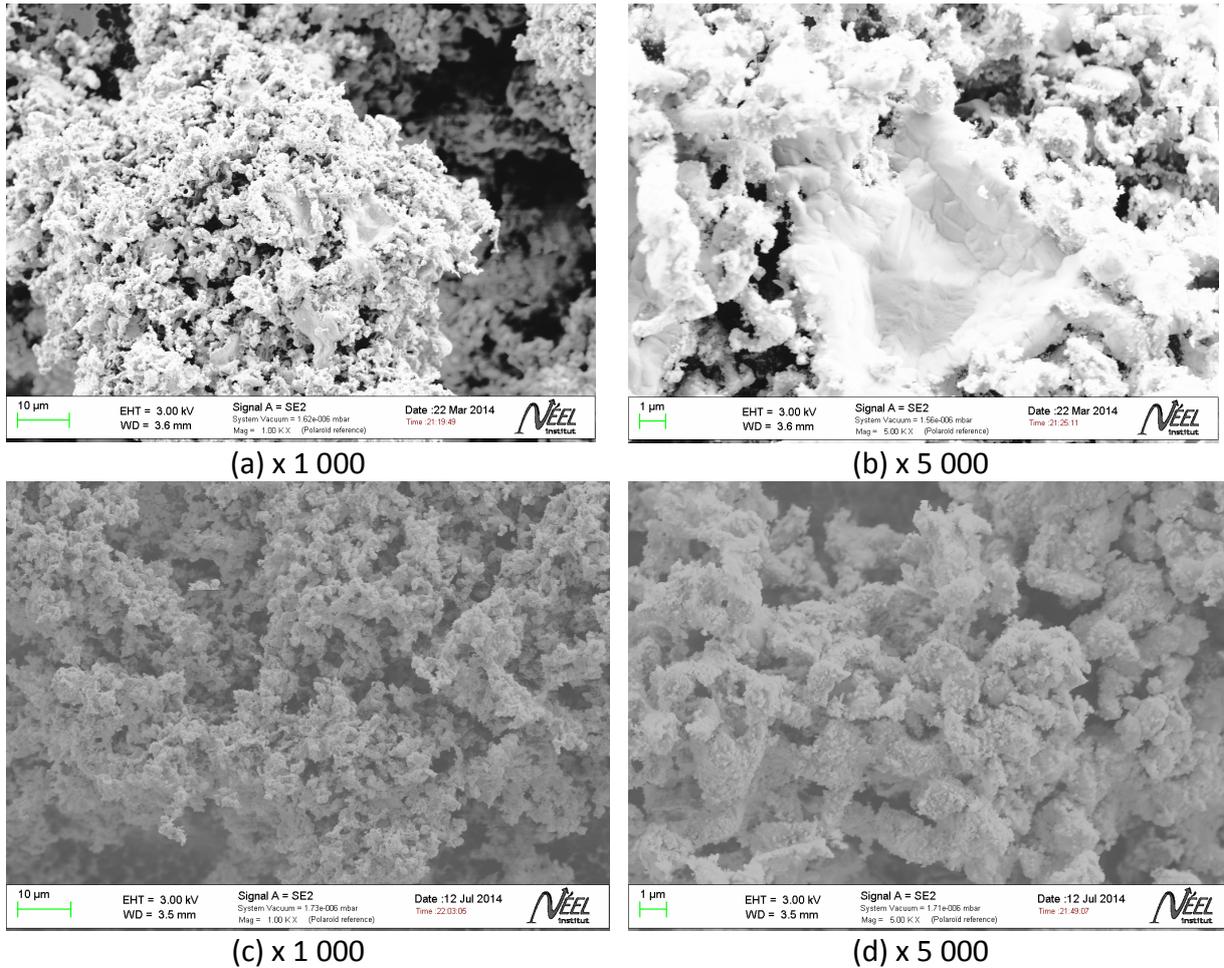


Figure 3.25 : Hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr : (a) et (b) après 50 cycles; (c) et (d) après 100 cycles.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont présentés dans le **tableau 3.11**. Comme précédemment, la poudre d'hydrure de magnésium est initialement constituée des phases β -MgH₂, γ -MgH₂ et Mg, et on constate la disparition de la phase γ -MgH₂ après le premier cycle. La taille des cristallites est estimée à 11 nm et à 94 nm après 1 cycle d'hydruration.

Tableau 3.11 : Proportion des différentes phases présentes et taille des cristallites de la phase β -MgH₂ à l'issue du broyage pour la composition MgH₂ + 8% m. de Ti-V-Cr

Cycle	β -MgH ₂ (%)	Mg (%)	γ -MgH ₂ (%)	cristallites (nm)
0	87.24	2.50	10.26	11
1	90.94	9.06	0	94

Les cinétiques de réaction pour les différents cycles sont présentées sur la **figure 3.26**. Le premier cycle semble être plus rapide et possède un taux d'absorption plus élevé. Le 10^{ème} cycle montre une dégradation assez conséquente des performances du matériau. Ce phénomène coïncide bien avec la croissance des particules micrométriques et la forte recristallisation de leurs surfaces qui pourrait limiter le nombre des défauts permettant la diffusion du gaz. Si on compare les résultats avec ceux de la composition contenant 4% de Ti-V-Cr, on constate que la diminution des capacités de stockage est nettement plus marquée et que le taux d'accroissement des particules de taille supérieure à 1 µm est 3 fois plus élevé (**voir tableaux 3.9 et 3.10**). Ainsi il est visible que si on augmente la quantité d'additif de 4 à 8% m. on obtient une plus grande croissance des particules et un abaissement des capacités d'absorption mesurées à un temps donné. Cette tendance a aussi été évoquée dans la **section 3.3.3** pour le cas de l'additif de vanadium.

Entre le 10^{ème} et le 50^{ème} cycle, le matériau montre une légère amélioration de la capacité du stockage qui semble correspondre à la formation des assemblages de plusieurs dizaines de micromètres avec une porosité permettant la diffusion de l'hydrogène. Cette évolution se poursuit aussi entre le 50^{ème} et le 100^{ème} cycle, mais de manière plus accélérée, et mène à la restauration des propriétés initiales de la poudre nanostructurée. On remarque même que la vitesse de réaction du 100^{ème} cycle a été augmentée, ce qui montre que la forme des particules issues du 100^{ème} cycle (**voir fig. 3.25c et 3.25d**) favorise la réactivité du matériau. En traçant les cinétiques d'absorption de l'échantillon à l'aide de la loi logarithmique de nucléation-croissance (**fig. 3.27**), on observe un changement de pente entre le premier et le 100^{ème} cycle qui indique l'amélioration de la vitesse de réaction. Les résultats montrent que le phénomène de nucléation-croissance n'est plus le phénomène limitant en fin de réaction après le 10^{ième} et le 50^{ième} cycle.

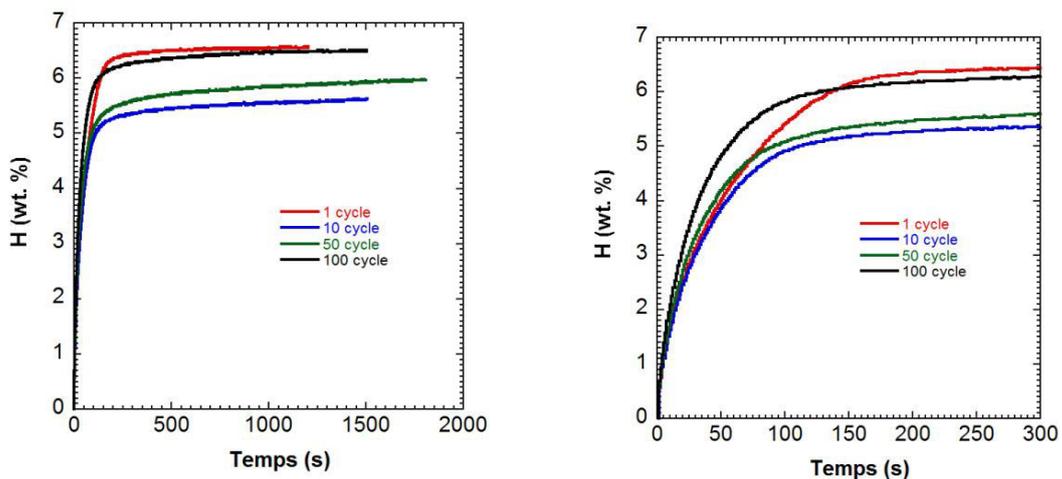


Figure 3.26 : Cinétiques d'absorption de l'hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr.

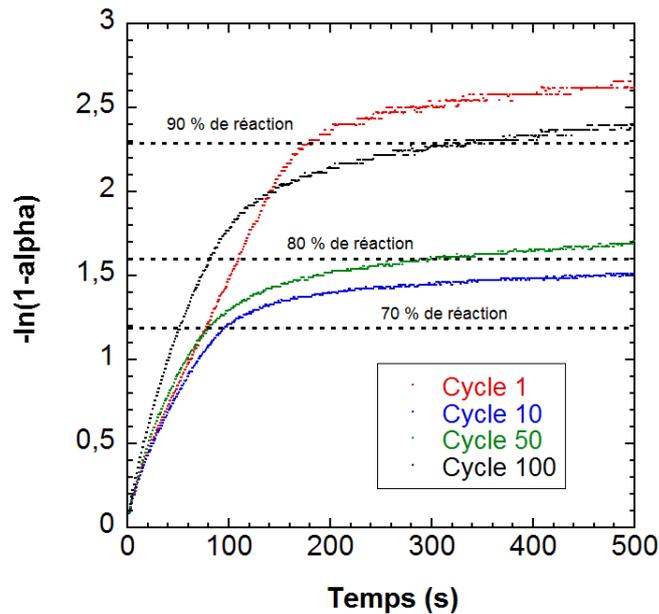


Figure 3.27 : Lois de cinétiques en $(-\ln(1-\alpha))^1$ de l'hydrure de magnésium avec 8% m. de Ti-V-Cr.

3.3.6. MgH_2 + 4% de Nb_2O_5 .

La composition avec 4% de Nb_2O_5 a été testée après le 10^{ème}, 50^{ème} et 100^{ème} cycle. Les résultats de granulométrie sont montrés sur la **figure 3.28** et dans le **tableau 3.12**. Après broyage, on retrouve une répartition bimodale avec un premier intervalle de particules nanométriques et un deuxième constitué de particules comprises entre 1 μm et 200 μm . Après le dixième cycle, on observe une croissance très importante du volume de particules micrométriques, qui passe de 28.8% à 57%, ce qui correspond à un taux d'accroissement de 103.6 %. Par contre, ce phénomène de coalescence semble s'interrompre au delà du 50^{ème} cycle. On constate même une diminution très significative du volume de particules micrométriques, qui décroît de 57% à 45%. Le diamètre médian diminue aussi, passant de 15.13 μm après broyage à 13.18 μm après le 10^{ème} cycle et à 11.48 μm après le 50^{ème}. Cette diminution est vraisemblablement associée à la nature de l'additif, car on n'a pas observé une telle évolution pour les autres compositions. Il est possible que les interactions mécaniques entre l'hydrure de magnésium, qui a tendance à coalescer lors du cyclage, et le Nb_2O_5 soit la raison principale de cette décroissance. Entre le 50^{ème} et le 100^{ème} cycle, le volume occupé par les particules comprises entre 1 et 100 μm tend à augmenter à nouveau. Néanmoins, cette poudre est la seule à conserver une distribution bimodale au 100^{ème} cycle. La présence des particules de différentes échelles pourrait s'avérer intéressante pour la gestion des espaces inter-particulaires. Cet échantillon semble offrir une plus grande densité massique due à la croissance limitée des particules et à une plus faible porosité interne.

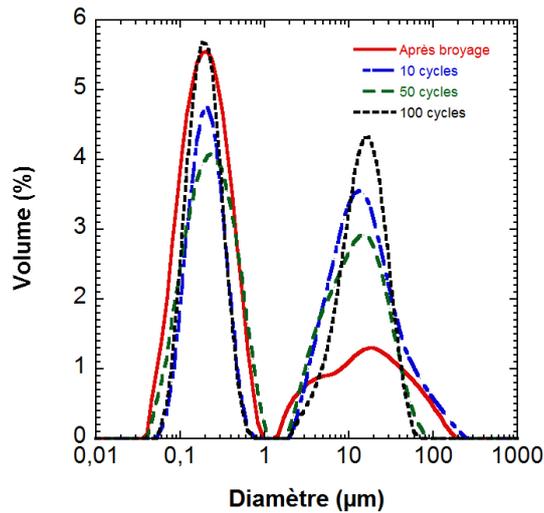


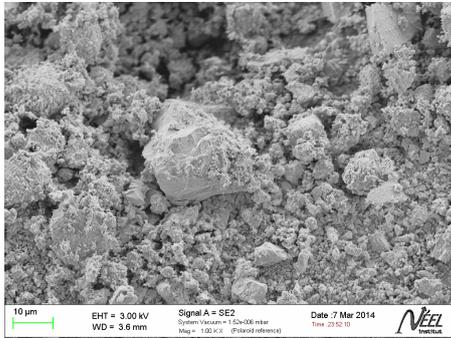
Figure 3.28 : Evolution de la granulométrie de l'hydrure de magnésium avec 4% m. de Nb₂O₅.

Tableaux 3.12 : Evolution du volume et du diamètre médian des particules micrométriques de l'hydrure de magnésium avec 4% m. de Nb₂O₅.

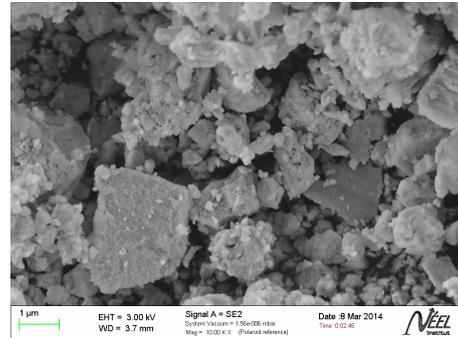
	Volume (%)	Taux d'accroissement (%)	Diamètre médian (µm)
Non-cyclé	28	-	-
Après 10 cycles	57.0	103.6	13.2
Après 50 cycles	45.3	61.8	11.5
Après 100 cycles	49.3	76.1	13.2

La morphologie de la poudre a été étudiée en microscope électronique à balayage. Les **figures 3.29a** et **3.29b** présentent la poudre après le broyage. La taille des particules est partagée entre deux intervalles, l'un de 30 nm à 1 µm et l'autre de 1 µm à 200 µm. A fort grossissement, on peut constater des arrêtes rectilignes et certaines particules possèdent une géométrie pyramidale. Après 10 cycles d'hydruration, les particules montrent une forte recristallisation **fig. 3.30a** et **3.30b**. On observe également l'apparition du phénomène de coalescence qui est la raison principale du fort taux d'accroissement des particules, quantifié par les mesures de granulométrie. Entre le 10^{ème} et le 50^{ème} cycle, malgré la diminution du volume de particules comprises entre 1 µm et 100 µm, la morphologie de la poudre semble subir des transformations assez conséquentes. Sur les figures **3.31a** et **3.31b** on peut voir que la forme des particules est devenue fractale avec la présence d'une porosité naissante. On constate la disparition des particules de grande taille avec des géométries polyédriques qui étaient encore visibles après le dixième cycle. Ce phénomène coïncide avec la diminution de la limite supérieure des diamètres, qui est de l'ordre de 200 µm (voir **figure 3.28**). La taille maximale des particules étant 100 µm, on peut en déduire que les plus grosses ont subi à la fois un phénomène de décrépitation et de coalescence, pour aboutir aux agglomérats

observés (fig. 3.31a). Au 100^{ème} cycle, l'évolution semble continuer. Sur les images 3.31c et 3.31d on observe la même forme de particules que pour l'hydrure de magnésium avec 8% de Ti-V-Cr au 100^{ème} cycle. Néanmoins, la porosité et la taille maximale des particules semblent moindres.

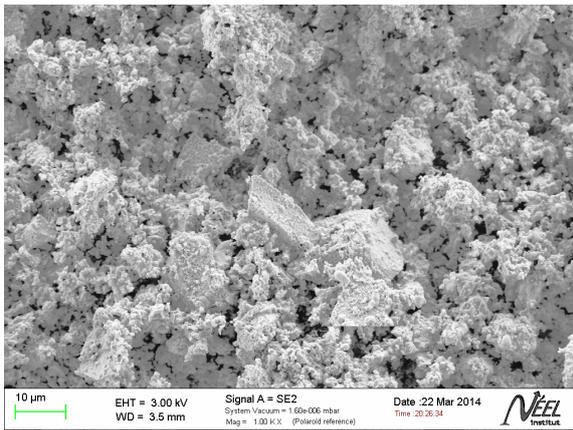


(a) x 1 000

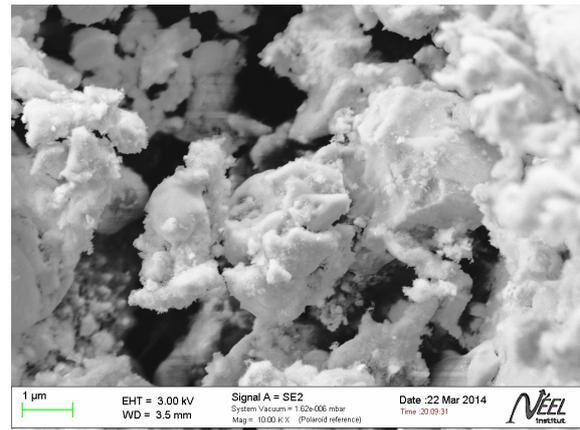


(b) x 10 000

Figure 3.29 : Hydrure de magnésium avec 4% m. de Nb₂O₅ après broyage.

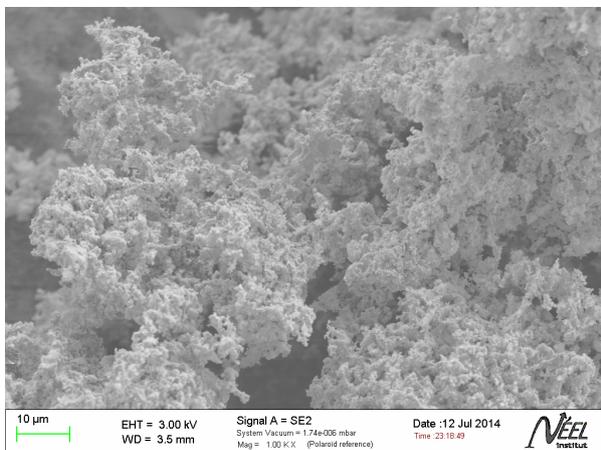


(a) x 1 000

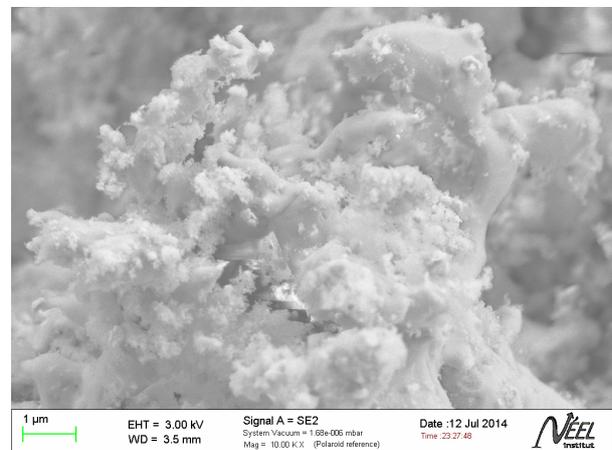


(b) x 10 000

Figure 3.30: Hydrure de magnésium avec 4% m. de Nb₂O₅ après 10 cycles.



(a) x 1000



(b) x 10 000

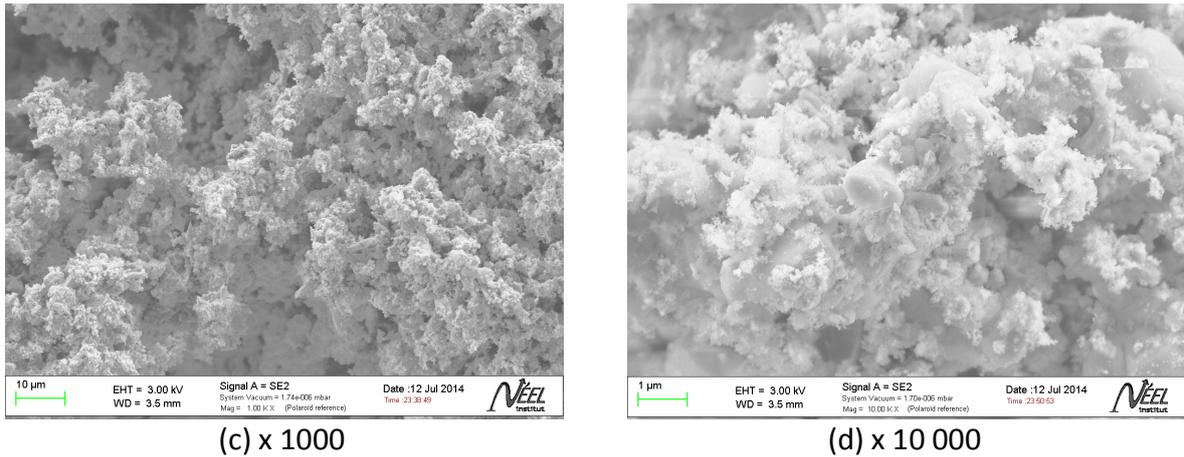


Figure 3.31 : Hydrure de magnésium avec 4% de Nb_2O_5 : (a) et (b) après 50 cycles; (c) et (d) après 100 cycles.

On a effectué des tests de diffraction des rayons X uniquement sur un échantillon après 1 cycle d'hydruration. Les résultats sont présentés dans le **tableau 3.13**. Comme pour toutes les autres compositions, la phase $\gamma\text{-MgH}_2$ n'est plus présente à l'issue du premier cycle. La taille des cristallites, estimée à 84 nm, est du même ordre de grandeur que celle des autres compositions.

Tableau 3.13 : Proportion des différentes phases présentes et taille des cristallites de la phase $\beta\text{-MgH}_2$ après 1 cycle deshydruration/hydruration, pour la composition $\text{MgH}_2 + 4\%$ m. de Nb_2O_5

Cycle	$\beta\text{-MgH}_2$ (%)	Mg (%)	$\gamma\text{-MgH}_2$ (%)	cristallites (nm)
0	-	-	-	-
1	87.76	12.24	0	84

Les changements microstructuraux évoqués précédemment ont probablement une influence sur les cinétiques de réaction du matériau. Sur la **figure 3.32** sont tracées les vitesses de réaction pour les cycles 1, 10, 50 et 100. La première absorption est de loin celle qui montre la cinétique la plus rapide et la capacité de stockage la plus élevée. Comme pour les autres compositions avec additifs, le 10^{ème} cycle présente une forte dégradation des performances. La capacité de stockage a diminué de manière drastique. Ce phénomène apparaît au même stade que l'accroissement significatif des particules de dimensions micrométriques et la recristallisation des surfaces révélés par les tests de granulométrie et la microscopie. Au 50^{ème} cycle, on constate une réduction de la vitesse de réaction, avec néanmoins une augmentation de la capacité de stockage qui rattrape la courbe initiale en fin de réaction. La proportion de particules de grande taille qui a diminué sensiblement (voir **tab. 3.12**) et la morphologie des particules nouvellement formées parsemées de pores,

favorisent la diffusion du gaz. Ainsi on retrouve le même processus que pour le 50^{ème} et le 100^{ème} cycle de la poudre avec 8% de Ti-V-Cr et le 100^{ème} cycle de la poudre avec 8% de vanadium. En évoluant par l'intermédiaire de la recristallisation et du frittage, les assemblages de particules deviennent des matrices poreuses qui permettent aux matériaux de retrouver leurs performances initiales. Le 100^{ème} cycle pour l'hydrure de magnésium avec 4% de Nb₂O₅ coïncide avec une légère augmentation du volume des particules de plus de 1 µm qui semble affecter la vitesse de réaction en la ralentissant. Sur la **figure 3.33** sont présentés les cinétiques de réaction d'absorption pour le 1^{ier}, 10^{ième}, 50^{ième} et 100^{ième} cycle, à l'aide de la loi de nucléation croissance $-\ln(1-\alpha)$. Cette loi semble adaptée pour l'absorption 1, 50 et 100 jusqu'à 80 % de la réaction. Dans le cas du 10^{ième} cycle, on constate un changement de loi à partir de 70 % de la réaction.

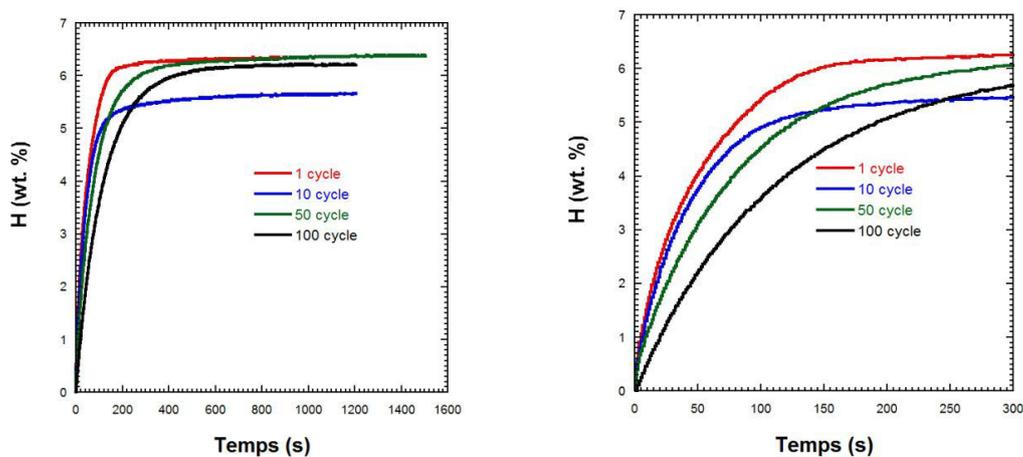


Figure 3.32 : Cinétiques d'absorption de l'hydrure de magnésium avec 4% m. de Nb₂O₅.

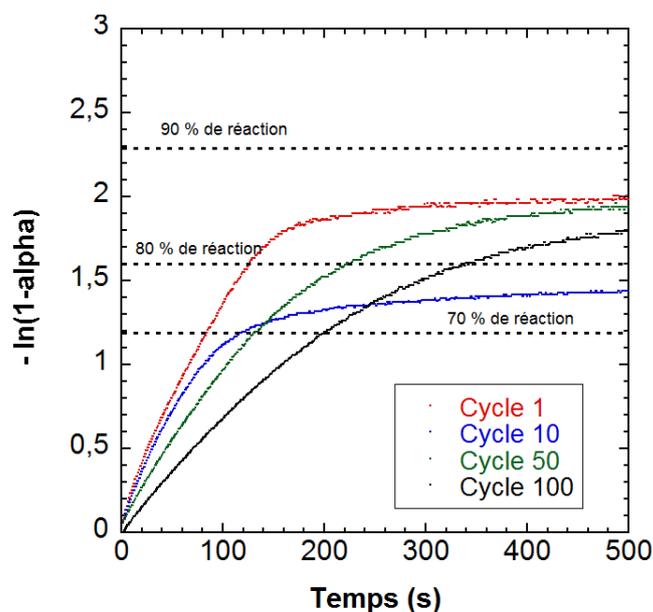


Figure 3.33 : Lois de cinétique en $(-\ln(1-\alpha))^1$ de l'hydrure de magnésium avec 4% m. de Nb₂O₅.

3.4. Comparaison de la croissance des particules. Influence de la température.

Dans le but de comprendre les facteurs influençant la croissance et la recristallisation des particules, des recuits à 310°C ont été pratiqués durant une période de 80 heures, cette durée correspondant au temps nécessaire à effectuer 50 cycles d'hydruration dans notre appareil de Sievert. Le choix de la poudre a été porté sur la composition contenant 8 % de Ti-V-Cr en raison de l'évolution rapide de sa granulométrie vers une distribution monodisperse (voir **3.1**). Deux échantillons de cette même composition ont été traités à 310°C, le premier sous vide primaire et le deuxième sous une pression d'hydrogène de 10 bars. Les granulométries mesurées après traitement sont présentées sur la **figure 3.34**. La poudre ayant subi le traitement thermique sous vide conserve le même volume de nanoparticules qu'à l'état initial après broyage, soit environ 76% (voir **tab.3.14**). On remarque néanmoins un affinement de l'intervalle de distribution des nanoparticules, passant de 0.04 - 1 µm avant traitement, à 0.06-0.6 µm après traitement. Ceci est dû au fait que le matériau a désorbé l'hydrogène au cours du traitement sous vide et que la transformation de MgH₂ vers Mg s'accompagne d'une réduction du volume de la maille. Le deuxième échantillon, traité à une pression de 10 bars, montre toujours une répartition bimodale proche de la granulométrie initiale, mais le volume de microparticules a augmenté de 24 à 38 %. Cette augmentation pourrait probablement provenir en partie de l'hydruration de particules de Mg résiduel ou de celles de l'additif. Toutefois, cette évolution reste très faible au regard de celle observée après 50 cycles d'hydruration, et la comparaison de la granulométrie des lots ayant été traités thermiquement avec la poudre cyclée 50 fois durant 80h démontre clairement que la température n'est pas le "moteur" des transformations observées lors des cycles d'hydruration et que l'agglomération des particules est directement corrélée à un mécanisme de recristallisation dynamique se produisant au cours des réactions d'hydruration et/ou de déshydruration.

Le **tableau 3.15** récapitule les proportions volumiques occupées par les particules micrométriques pour toutes les compositions après le 10^{ème} cycle, ainsi que l'accroissement par rapport aux poudres non cyclées. Tous les échantillons ont vu augmenter la part des particules micrométriques dans leur volume. L'hydrure de magnésium pur a la plus grande proportion de particules micrométriques ainsi que le plus fort taux d'accroissement après 10 cycles. D'un autre côté la recristallisation et la coalescence des particules est plus prononcée lorsqu'on augmente la quantité d'additif, quel qu'il soit (vanadium ou Ti-V-Cr). La plus grande quantité de particules micrométriques observée pour l'hydrure de magnésium pur pourrait s'expliquer avec le fait qu'en présence d'additifs, les joints de grains sont piégés par les particules fines d'additifs, dispersées à la surface des grains de MgH₂ (piégeage Zener, [12]). En théorie le piégeage de type Zener est d'autant plus important que la densité de particules d'additifs est plus élevée. Dans le cas de nos matériaux, on constate au contraire une plus grande croissance lorsque la quantité d'additif est doublée. On passe de 20 à 52%

pour le vanadium et de 31 à 107.8 % pour le Ti-V-Cr. Cependant, il est important de noter que le phénomène de recristallisation et de coalescence est plus rapide avec le Ti-V-Cr qu'avec le vanadium. Cette différence peut être attribuée aux propriétés mécaniques de l'alliage Ti-V-Cr, dont la dureté est supérieure à celle du vanadium [6], [3]. En conséquence, durant le broyage mécanique, les particules de Ti-V-Cr- plus abrasives que celles de vanadium - pourraient induire une densité de défauts structuraux et microstructuraux plus élevée au sein du matériau, et favoriser ainsi la recristallisation dynamique des particules d'hydrure de magnésium. Ainsi, lors des cycles d'hydruration/deshydruration, deux phénomènes entrent en compétition : le mécanisme de piégeage des joints de grains par les particules d'additif, et la recristallisation dynamique favorisée par une forte densité de défauts, ces deux phénomènes étant amplifiés par l'augmentation de la proportion d'additif.

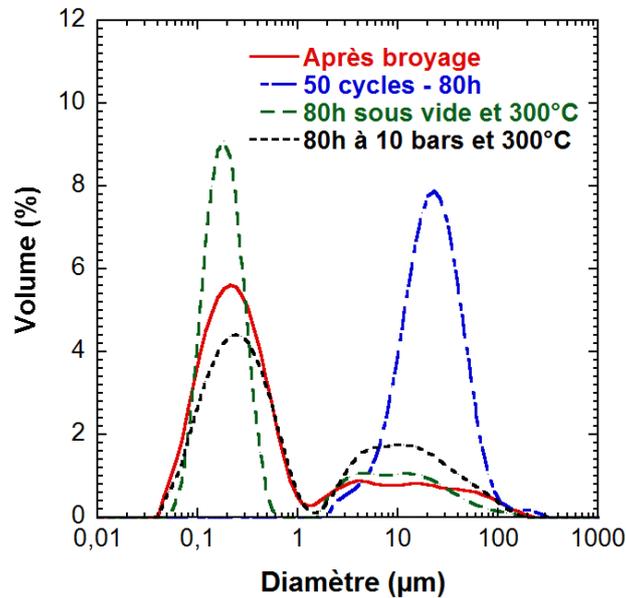


Figure 3.34: Granulométrie de MgH₂ + 8 % de Ti-V-Cr à l'issue du broyage, après 50 cycles, après 80h de traitement thermique à 300°C sous vide dynamique et après 80h de traitement thermique à 300°C sous 10 bars d'hydrogène

Table 3.14 : Pourcentages volumiques de nanoparticules pour la poudre contenant 8 % de Ti-V-Cr en fonction des cycles et du traitement thermique.

	Après broyage	Après 50 cycles (80h)	80h à 300°C sous vide	80h à 300°C 10 bars
Volume (%)	76.2	0.0	76.8	62.2

Tableau 3.15 : Comparaison du pourcentage volumique de particules micrométriques pour les différentes compositions après 10 cycles.

Additif	Sans	4 % V	8 % V	4 % Ti-V-Cr	8 % Ti-V-Cr	4 % Nb ₂ O ₅
Volume (%)	56.9	42.2	49.8	36.9	47.8	57.0
Accroissement (%)	89.70	20.6	52.2	31.8	107.8	103.6

Le phénomène de coalescence/frittage, observé pour les différentes poudres d'hydrure de magnésium/magnésium n'a, à notre connaissance, jamais été reporté auparavant à des températures aussi basses que celles des réactions d'absorption ou désorption. Néanmoins, il ne devrait pas être abordé uniquement sous le prisme de la thermique. Selon la théorie du frittage [13], la pression à l'intérieur d'un solide est régie par la loi de Laplace :

$$P_i = P_\infty + \frac{2\gamma_{sg}}{r} \quad (5)$$

où γ_{sg} est la tension superficielle solide-gaz, P_i pression à l'intérieur du grain, P_∞ la pression de vapeur et r le rayon du grain. Ainsi plus la taille du grain est petite, plus les forces de compression sont élevées. D'après les hypothèses ce sont les contraintes qui sont à l'origine du déplacement de matière dans un compact granulaire et la diffusion de la matière contrôle la croissance des ponts entre les particules. La densité du flux de matière j alimentant le pont peut s'exprimer en fonction du gradient de la contrainte mécanique σ entre les différentes parties du système [14], [15], [16] :

$$j = -\frac{D}{RT} grad(\sigma) \quad (6)$$

On remarque que le gradient étant une différence divisée par une longueur, il augmente si les distances dans le système sont faibles. L'intensité de la contrainte s'accroît lorsque la taille des particules décroît. On peut en déduire que le flux sera plus conséquent si les grains sont plus petits. Plusieurs études expérimentales ont déjà souligné l'importance de la granulométrie de la poudre compactée pour l'évolution microstructurale et le frittage [17], [18]. Les tailles nanométriques des particules et la nanostructuration sont favorables aux phénomènes de croissance. Dans le cas de nos échantillons, la grande proportion de nanoparticules constituées de cristallites nanométriques est un facteur de premier ordre pour le frittage et la formation d'agglomérats que l'on observe. L'expansion volumique importante que le matériau subit lors de la transformation cristallographique entre Mg et MgH₂ durant la réaction d'absorption peut provoquer des contraintes locales entre des agglomérats de particules. Les études menées sur des couches minces d'hydrure révèlent des contraintes entre l'hydrure et le substrat de l'ordre plusieurs centaines de MPa, voire des GPa [19]. A l'intérieur d'un volume élémentaire de l'échantillon de poudre compactée, les liaisons mécaniques entre les particules ne sont pas comparables à celles d'une couche mince sur un substrat. Néanmoins, les efforts liés à l'expansion et à la limitation des degrés de liberté ne sont pas négligeables.

3.5. Evolution de la transition de phase MgH₂/Mg

Lors de la première désorption de l'hydrogène de nos matériaux, plusieurs facteurs microstructuraux, structuraux ou catalytiques peuvent jouer un rôle important. De plus, avec le nombre de cycles, l'impact de ces différents facteurs peut évoluer. Dans le but d'identifier la contribution des différents « acteurs » de la réaction, on a étudié chaque lot de poudre par Analyse Thermique Différentielle (DSC) couplée à une Analyse Thermique Gravimétrique (ATG), à l'exception de celle contenant du Nb₂O₅.

Sur la **figure 3.35** on peut voir les résultats obtenus pour la poudre contenant 8 m. % de vanadium. Les courbes mesurées après broyage et après 10 cycles sont comparées afin de suivre l'évolution de leur comportement. Le premier pic de faible intensité observé à 70 °C sur la courbe après broyage correspond probablement à la désorption de l'hydrogène de l'additif de vanadium: VH₂ se transforme en V. La perte de masse observée à partir de 200°C et de manière plus prononcée entre 300°C et 350°C, n'est pas corrélée à une transition thermodynamique. Nous l'attribuons à la désorption de l'hydrogène piégé dans les défauts structuraux ou microstructuraux générés lors du broyage. Autour de 375°C une transition de phase se produit, sans être liée à un dégagement d'une quantité de gaz conséquente. Déjà observée en DSC en présence de la phase γ -MgH₂, elle a été associée à la transition de la phase γ -MgH₂ vers la phase β -MgH₂[20-22]. A partir de 450°C, une seconde transition endothermique apparaît, cette fois concomitante à une perte de masse importante et associée à la désorption de la phase β -MgH₂. Après 10 cycles d'hydruration, la densité de défauts structuraux étant bien plus faible, et la phase γ -MgH₂ n'étant plus présente au delà du 1^{er} cycle, aucune perte de masse n'est observée avant 400°C. Une transition unique est observée à partir de 410°C. Cette transition coïncide avec la perte de masse et correspond à la désorption de la phase β -MgH₂, qui débute ainsi à une température inférieure à celle du 1^{er} cycle.

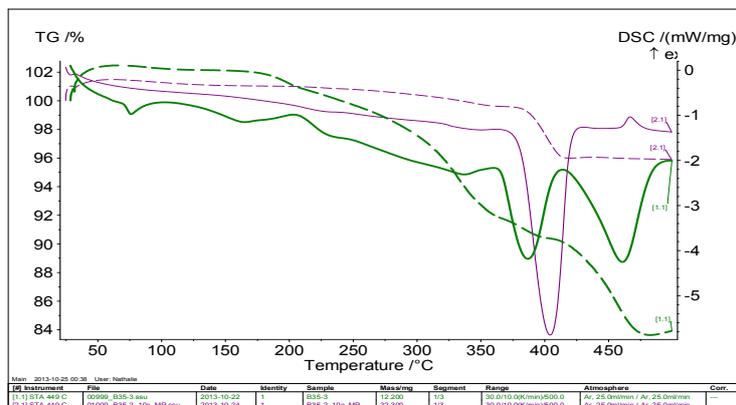


Figure 3.35 : Courbes de DSC (traits continus) et d'ATG (traits pointillés) mesurées en désorption pour l'échantillon contenant 8 m. % de vanadium : en vert après broyage, en rose après 10 cycles.

La **figure 3.36** compare les résultats de l'échantillon avec 4 % m. de Ti-V-Cr après broyage et après 10 cycles. Autour de 70-75°C on constate une transition de faible intensité, probablement associée à la déshydruration de l'additif. Après 200°C, la phase γ -MgH₂ commence à désorbé l'hydrogène. A 410°C la poudre qui a été hydrurée 10 fois commence à libérer l'hydrogène.

En augmentant la quantité d'additif de 4 m. % à 8 m. % de Ti-V-Cr on peut voir sur la **figure 3.37** que la transition de phase de l'additif hydruré devient plus visible. Ainsi à 75°C l'hydrure de vanadium se transforme en vanadium et H₂, et à 175°C on peut supposer que c'est l'hydrure de l'alliage Ti-V-Cr qui désorbe l'hydrogène. Ici aussi on voit que l'hydrogène quitte d'abord les défauts structuraux et microstructuraux induits lors du broyage et au-delà de 450°C survient la transformation de β -MgH₂ vers Mg + H₂. La désorption pour l'échantillon ayant été hydruré/déshydruré 10 fois correspond au pic de température situé autour de 425°C.

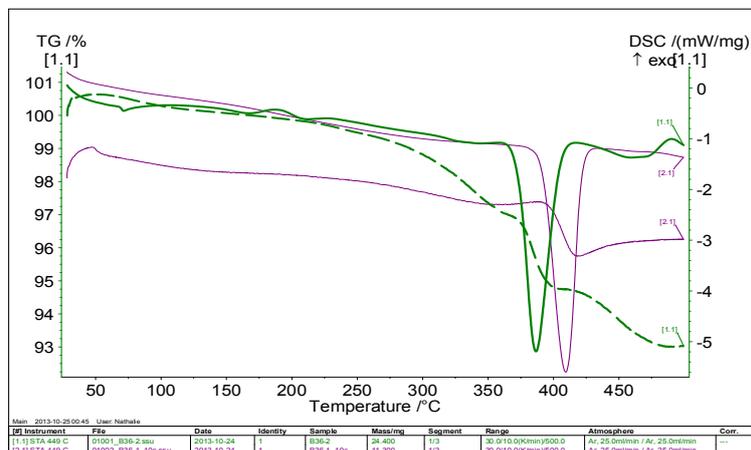


Figure 3.36 : Courbes de DSC (traits continus) et d'ATG (traits pointillés) mesurées en désorption pour l'échantillon contenant 4 m. % de Ti-V-Cr : en vert – après broyage, en rose - après 10 cycles.

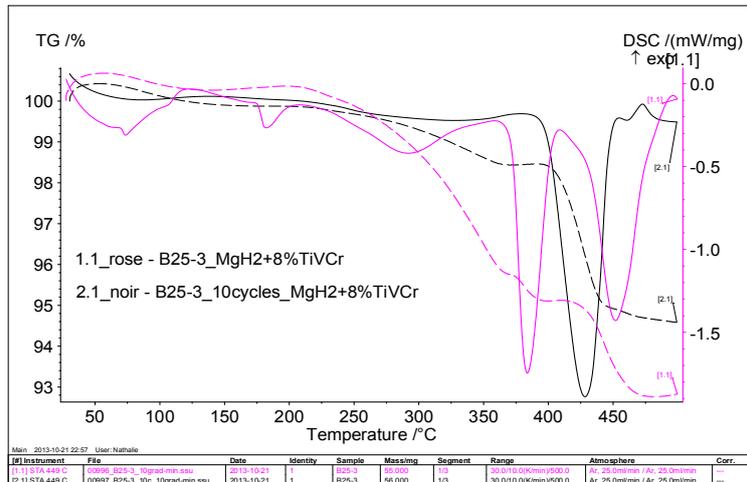


Figure 3.37 : Courbes de DSC (traits continus) et d'ATG (traits pointillés) mesurées en désorption pour l'échantillon contenant 8 m. % de Ti-V-Cr : en rose après broyage, en noir après 10 cycles.

Si on compare une de nos poudres après broyage avec un échantillon de magnésium élaboré par déformation plastique sévère (ECAP, Equal Channel Angular Processing) et ensuite hydruré, on constate des similitudes dans le comportement, provoquées par les défauts qui ont été induits. Sur la **figure 3.38** on peut voir que pour les deux matériaux, la perte de masse commence avant la température de désorption de la phase β . Pour l'échantillon élaboré par ECAP, la perte de masse commence à partir de 100°C avec une accélération à 350°C. Cette dynamique de la désorption peut être expliquée par la densité assez élevée de macles ou d'autres défauts au sein des particules, qui sont générés par l'application de contraintes mécaniques considérables [23]. Ce phénomène joue un rôle important dans la métastabilité de l'atome d'hydrogène et prend fin à 375°C, lorsque débute la recristallisation des particules de magnésium.

La **figure 3.39** illustre la différence entre les processus de désorption, selon que les échantillons ont été déformés plastiquement lors du broyage ou qu'ils n'ont pas subi de contraintes mécaniques. Le matériau qui n'a pas été déformé mécaniquement ne présente aucune perte de masse avant la décomposition de la phase β -MgH₂ qui n'apparaît qu'au delà de 450°C. Au contraire, et même après 10 cycles d'hydruration et une recristallisation importante des particules, l'échantillon nanostructuré présente une désorption importante d'hydrogène entre 250°C et 400°C, et la phase β -MgH₂ commence à se décomposer dès 400°C. D'après Fatay et al. [24] l'augmentation du temps de broyage et la réduction de la taille des particules est la raison principale de la baisse de la température de désorption. R.A. Varin et al. [25] confirment cette dépendance de la taille des particules et cristallites, tout en mettant en avant un autre facteur important dans le cas de la première désorption après broyage mécanique qui se distingue par une libération de l'hydrogène et une transition de

phase à plus basse température. D'après cette étude c'est la phase γ -MgH₂ qui est responsable en grande partie de la réduction de la température de désorption. Après le premier cycle d'hydruration et la disparition de cette phase, le paramètre dominant devient la taille des particules et des cristallites.

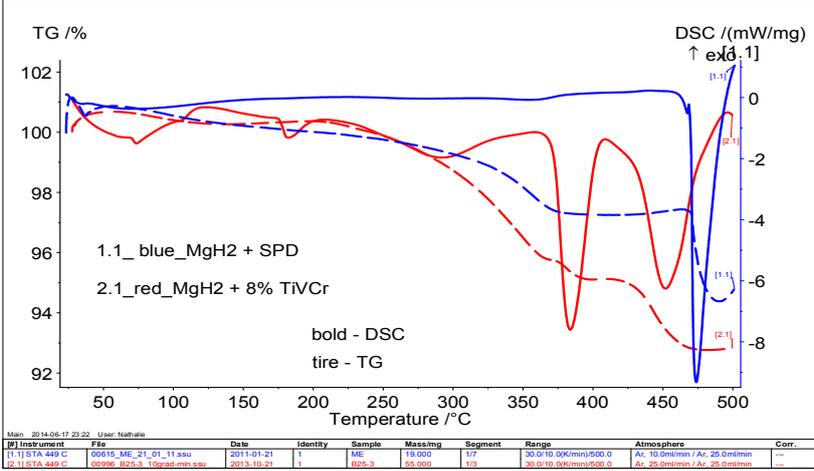


Figure 3.38 : Comparaison entre l'échantillon contenant 8 m. % de Ti-V-Cr après broyage (en rouge) et un échantillon de magnésium ayant été hydruré après un traitement de déformation plastique sévère (en bleu).

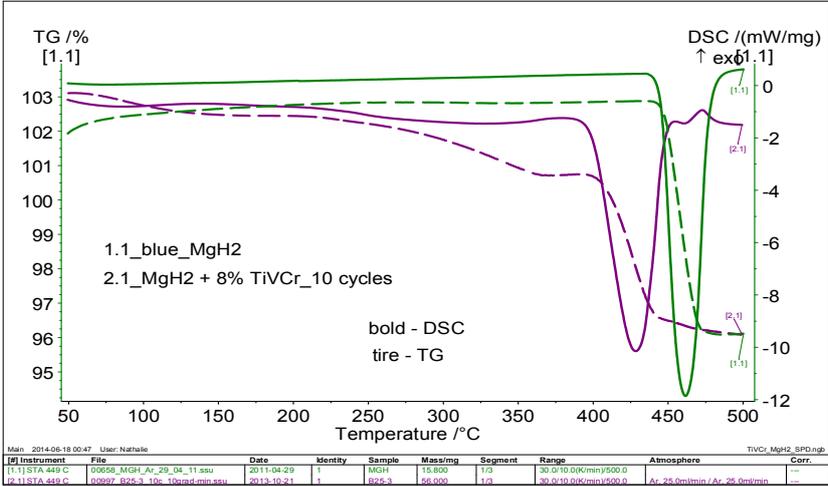


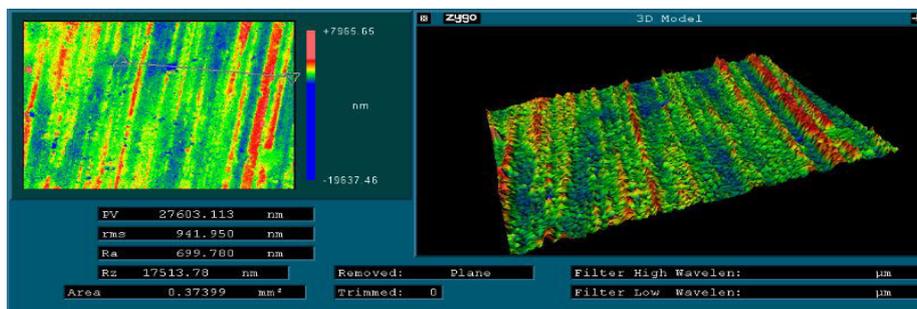
Figure 3.39 : Comparaison entre l'échantillon MgH₂ + 8% de Ti-V-Cr après 10 cycles d'hydruration et une poudre de MgH₂ n'ayant subi ni broyage ni aucun autre traitement SPD.

3.6. Evolution de la surface des pastilles

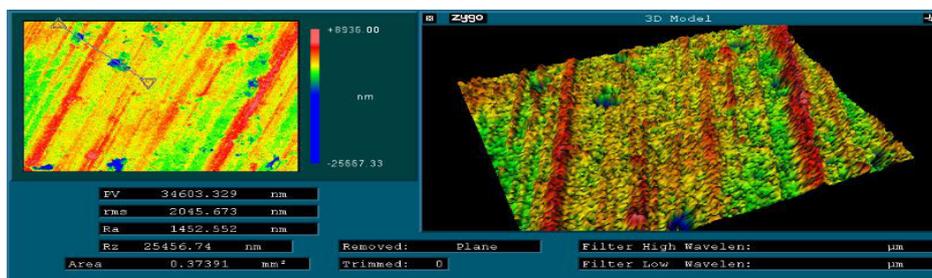
Des pastilles de 8 mm de diamètre ont été préparées pour étudier l'évolution de la morphologie de surface après le compactage de la poudre et après 10 cycles d'hydruration. Les compositions avec vanadium et Ti-V-Cr ont été compactées avec une pression de 1 ton/cm² pour obtenir la densité de 1 g/cm³ qui est celle des composites utilisés dans les réservoirs. La poudre contenant l'additif de Nb₂O₅ n'a pas été testée car elle a été reçue tardivement.

Sur la **figure 3.40** on peut voir les résultats issus du test de profilométrie pour l'échantillon avec 4 m. % de vanadium. La surface de la pastille observée directement après le compactage porte les traces du relief du piston de la pastilleuse. Ces marques micrométriques sont parallèles et facilement distinguables. Après 10 cycles d'hydruration on observe une légère tendance à la disparition des traces de compactage avec l'apparition d'un profil plus contrasté, présentant des endroits plus élevés suivis par des cratères. Néanmoins, le relief caractéristique issu de la fabrication de la pastille est encore bien visible.

Les profils sur les pastilles avec 8 m. % de vanadium sont représentés sur la **figure 3.41**. Comme pour l'échantillon avec 4 m. % de vanadium, on constate qu'après compactage la surface comporte les mêmes traces caractéristiques. L'hydruration répétée de l'échantillon semble atténuer ici aussi les marques du piston. On remarque la formation de cratères à cotés des crêtes plus élevés.

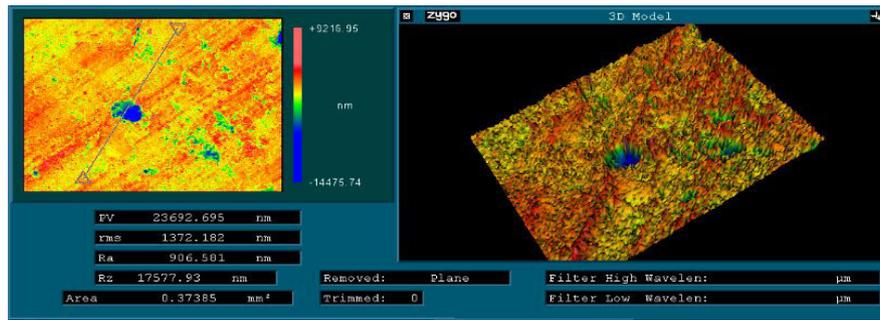


(a) à l'issue de la compaction

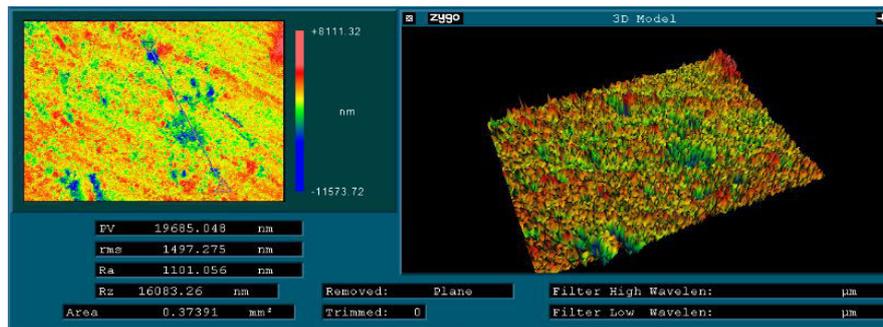


(b) après 10 cycles

Figure 3.40 : Evolution de la surface de la pastille contenant 4 m. % de vanadium.



(a) A l'issue de la compaction

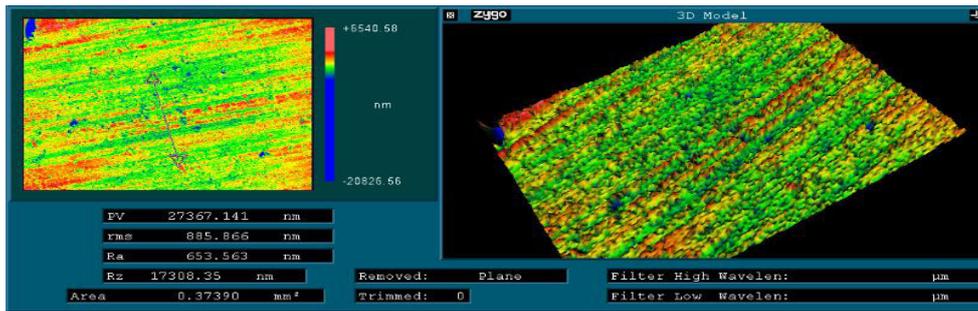


(b) Après 10 cycles

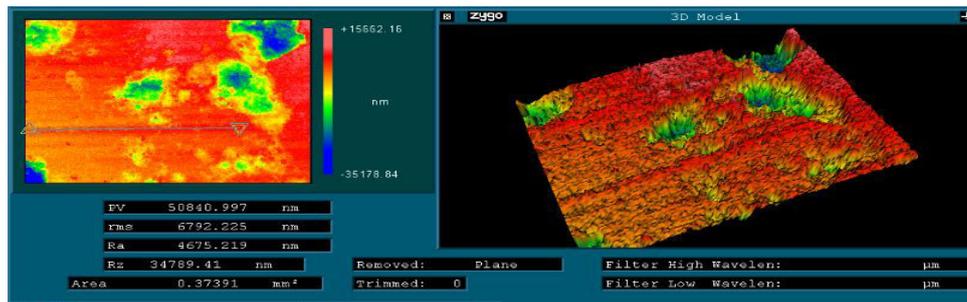
Figure 3.41 : Evolution de la surface de la pastille contenant 8 m. % de vanadium.

La composition avec 4 % m. de Ti-V-Cr présente les mêmes traces de compactage sur la surface initiale **fig. 3.42**. Les ordres de grandeur de la rugosité moyenne Ra et de la rugosité maximale Rz sont similaires à ceux des échantillons avec du vanadium. En revanche après l'hydruration on remarque un profil très différent. La surface de la pastille a subi une restructuration assez importante. On observe l'apparition de plateaux assez élevés sans traces des motifs issus du compactage. Des cratères beaucoup plus prononcés se sont formés en augmentant considérablement la rugosité arithmétique et la rugosité maximale.

L'échantillon avec 8 m. % de Ti-V-Cr possède la même morphologie que les autres compositions après le compactage **fig. 3.43**. L'évolution de la surface après les hydrurations successives se rapproche de celle du matériau avec 4 m. % de Ti-V-Cr. Le profil est très rugueux avec une alternance d'élévation de matières entourées par des zones de cratères. La rugosité est encore plus élevée que celle constatée pour l'échantillon avec 4 m. % de Ti-V-Cr. L'augmentation de la quantité de Ti-V-Cr semble favoriser ce phénomène de restructuration de la surface. Cette observation est appuyée par les résultats obtenus en granulométrie et en microscopie, ces deux analyses indiquant un dynamisme assez important d'agglomération et de frittage des particules, induisant des porosités au sein du matériau.

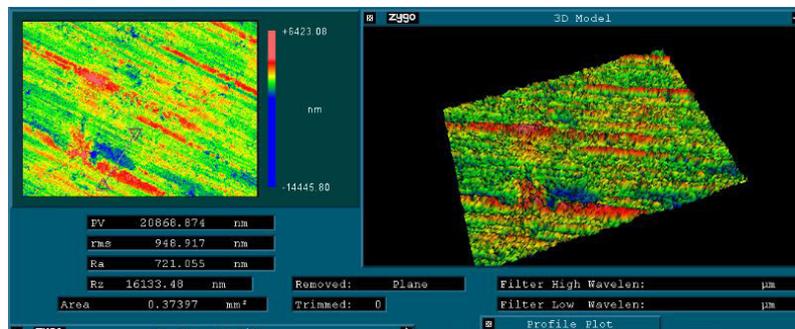


(a) A l'issue de la compaction

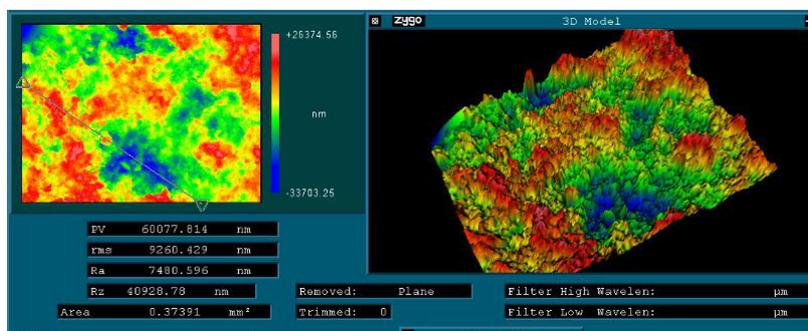


(c) Après 10 cycles

Figure 3.42 : Evolution de la surface de la pastille contenant 4 % m. de Ti-V-Cr.



(a) A l'issue de la compaction



(c) Après 10 cycles

Figure 3.43 : Evolution de la surface de la pastille contenant 8 % m. de Ti-V-Cr.

3.7. Conclusion

Dans cette étude de la microstructure de l'hydrure de magnésium, élaboré par broyage mécanique, nous avons essayé d'identifier l'impact de l'additif sur l'évolution de cette dernière lors des cycles d'absorption-désorption.

Les résultats de la granulométrie et de la microscopie électronique à balayage ont montré que toutes les compositions possèdent à l'issue du broyage une distribution bimodale avec une population de particules comprises entre 30 nm et 1 μm d'une part, et une population comprise entre 1 μm et 200 μm d'autre part. On a constaté que la proportion de particules nanométriques varie avec l'additif. Ainsi les échantillons avec Ti-V-Cr et Nb_2O_5 ont la plus grande quantité de particules fines. Les composites avec Ti-V-Cr présentent une surface de particules portant des traces de déformations importantes issues des contacts mécaniques avec l'additif. Cette observation sera confirmée au chapitre 4 par les données sur les propriétés mécaniques de cet alliage, nettement supérieures à celles de magnésium ou l'hydrure de magnésium. L'augmentation de la proportion d'additif, indépendamment de sa nature, favorise la nanostructuration et l'affinement de la poudre.

L'étude de la granulométrie et de la morphologie des particules en fonction des cycles d'hydruration a mis en avant une forte recristallisation de l'hydrure de magnésium dès les premiers cycles ainsi qu'une agglomération des particules due au phénomène de frittage. La composition avec 8 m. % de Ti-V-Cr montre le plus grand taux d'accroissement des agglomérats micrométriques et dès le 50^{ème} cycle présente une distribution des diamètres des particules comprise entre 1 μm et 200 μm avec une grande porosité interne. Les échantillons avec l'additif de vanadium semblent limiter ces phénomènes plus efficacement entre le 10^{ème} et 50^{ème} cycle. Néanmoins, après 100 cycles d'hydruration, on constate que le MgH_2 avec 8 m. % de vanadium converge vers la même évolution microstructurale que la poudre contenant 8 m. % de Ti-V-Cr, mais avec des agglomérats de taille plus petite. Quant à la composition avec Nb_2O_5 , le taux d'accroissement est très fort jusqu'au 10^{ème} cycle, mais cette poudre apparaît ensuite la plus stable.

Ce travail nous a permis d'identifier deux phénomènes en compétition lors des cycles d'hydruration/deshydruration: la recristallisation dynamique favorisée par la densité de défauts induits lors du broyage mécanique et le mécanisme de piégeage des joints de grains par les particules d'additifs. Le premier mécanisme domine entièrement l'évolution microstructurale de l'hydrure de magnésium sans additif tandis que le deuxième tend à la freiner pour les échantillons co-broyés avec V, Ti-V-Cr ou Nb_2O_5 . Les deux processus sont stimulés par l'augmentation de la proportion d'additif.

D'après nos observations la forte recristallisation et le phénomène de frittage entre les particules semble induire une baisse de capacité de stockage pour tous les échantillons co-broyés avec des additifs lors des premiers 10 cycles. Cette baisse semble corrélée à

l'augmentation de la quantité d'additif de 4 % m. à 8 % m. et au taux d'accroissement des agglomérats et peut s'expliquer par la restructuration et la réorganisation des chemins de diffusion de l'hydrogène. Entre le 50^{ième} et le 100^{ième} cycle, on est témoin d'un retour progressif vers les valeurs initiales de la capacité de stockage de l'hydrogène, coïncidant avec la formation d'une microstructure constituée d'une grande quantité d'agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres possédant une porosité élevée.

Afin de mieux comprendre et de mieux contrôler les changements microstructuraux, il est nécessaire de poursuivre et d'approfondir cette étude en direction de la réaction d'interface entre les additifs et l'hydrure de magnésium, des propriétés mécaniques des additifs utilisés lors du broyage, de la densité de défauts induits et de la dynamique de recristallisation en fonction des cycles d'hydruration et des défauts présents.

3.8. Bibliographie

- [1] B. Delhomme, Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur, PhD thesis Université de Grenoble 2012
- [2] J. Charbonnier, Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène, PhD thesis, Université Joseph Fourier 2006
- [3] S. Miraglia, P. de Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, N. Skryabina, Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $Ti_{1-x}V_1-yCr_{1+x+y}$ alloys, *J. Alloys Compd.* 536 (2012) 1–6
- [4] J. Charbonnier, P. Rango, D. Fruchart, M. Jehan, S. Miraglia, N. Skryabina, Nanocrystalline composites for hydrogen storage, Patent WO2007125253
- [5] Du-Cheng Tsai, Yen-Lin Huang, Sheng-Ru Lin, De-Ru Jung, Fuh-Sheng Shieu, Sputtering pressure effects on the structural and mechanical properties of TiVCr alloy coatings, *Appl. Surface Science* 257 (2011) 3969-3973
- [6] H. A. Wriedt, R. A. Oriani, The effect of hydrogen on the Young's modulus of Tantalum, Niobium and Vanadium, *Scripta Metallurgica* (1974) 8 203-208
- [7] M. Mazur, M. Szymanska, D. Kaczmarek, M. Kalisz, D. Wojcieszak, Determination of optical and mechanical properties of Nb_2O_5 thin films for solar cells application, *Appl. Surface Science* 301 (2014) 63-69
- [8] M. N. Palatnikov, O. B. Shcherbina, V. V. Efremov, A. A. Yanichev, N. V. Sidorov, and V. V. Pasichnyi, Structure and Mechanical Characteristics of Ceramic Nb_2O_5 and $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, *Inorganic Mater.* 49 (2013) 909-915
- [9] P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, Ph. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina, Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development, *J. Alloys Comp.* 446-447 (2007) 52-57
- [10] H. N. Ch'ng, J. Pan, Sintering of particles of different size, *Acta Materialia* 55 (2007) 813-824
- [11] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103
- [12] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, Current issues in recrystallization: are view, *Materials science and engineering A238*, (1997) 219-274
- [13] D. Bernache-Assolant, J.P. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques - Parti 1 : frittage en phase solide, *Technique de l'ingénieur*

- [14]J. Philibert, Diffusion et Transport de matière dans les solides, Les Éditions de Physique, Paris (1985)
- [15]E. A. Olevisky, B. Kushnarev, A. Maximenko, V. Tikare, M. Braginsky, Modelling of anisotropic sintering in crystalline ceramics, Philosophical Magazine (2005) 85 :19 2123 - 2146
- [16]W. Niu, J. Pan, Computer modelling of sintering: theory and examples, Sintering of advanced materials (2010)
- [17]F. S. Shiau, T. T. Fang, T. H. Leu, Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts, Materials Chemistry and Physics 57 (1998) 33 - 40
- [18]J. Kanters, U. Eisele, J. Rodel, Effect of initial grain size on sintering trajectories, Acta mater. 48 (2000) 1239 - 1246
- [19]A. Ludwig, J. Cao, A. Savan, M. Ehmann, High – through put characterization of hydrogenstorage materials using thin films on micromachined Si substrates, J. Alloys Comp. 446-447 (2007) 516-521
- [20]F.C. Gennari, F.J. Castro, G. Urretavizcaya, Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying, J. Alloys Compd. 321 (2001) 46–53
- [21]J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, J. Alloys Compd. 293–295 (1999) 495–500
- [22]R.A. Varin, T. Czujko, Z. Wronski, Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling, Nanotechnology. 17 (2006) 3856
- [23]N. Skryabina, N. Medvedeva, A. Gabov, D. Fruchart, S. Nachev, P. de Rango, Impact of Severe Plastic Deformation on the Stability of MgH₂, J. Alloys Comp. (2015) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.128>
- [24]D. Fatay, A. Revesz, T. Spassov, Particle size and catalytic effect on the dehydriding of MgH₂, J. Alloys Comp. 399 (2015) 237-241
- [25]R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, Chapter 2 : Simple metal and intermetallic hydrides, Nanomaterials for solid state hydrogen storage

Chapitre 4 : Quantification des contraintes exercées par l'hydrure de magnésium

La transformation de phase qui se produit dans les métaux durant l'absorption de l'hydrogène génère d'importantes contraintes mécaniques au sein du matériau [1-5]. En fonction de la nature du métal, la contrainte interne peut atteindre plusieurs GPa. Plusieurs études ont été menées pour identifier le comportement mécanique de différents systèmes métal-hydrure, tels que Nb-H, Pd-H, Y-H [6-8]. Les contraintes induites pendant l'hydruration sont dues au changement du volume de la maille cristallographique. Après désorption de l'hydrogène, et si la réaction est réversible, on retrouve les paramètres de maille initiaux. A l'échelle macroscopique, et dans le cas de la poudre d'hydrure compactée, ce phénomène d'expansion-contraction s'accompagne de changements microstructuraux provoquant un gonflement irréversible du matériau.

Deux types de comportement mécanique ont été observés pour les hydrures métalliques se présentant à l'état granulaire. Le premier concerne les hydrures des métaux de transition ou leurs alliages tels : Ti, V, Ti-V-Cr, FeTi, LaNi₅ etc. [9-13]. Durant les cycles d'hydruration/deshydruration la microstructure initiale subit des changements importants. La transformation cristallographique induit des contraintes internes telles que la limite de la rupture du matériau est atteinte, ce qui entraîne la réduction de la taille des particules (phénomène de décrépitation). Cette réduction de la taille caractéristique des particules mène à une densification de la poudre dans certaines parties du récipient la contenant (bas des réservoirs). Dans le cas des hydrures de métaux de transition, c'est précisément ce mécanisme qui est responsable du gonflement irréversible. Le second type de comportement mécanique est celui observé avec l'hydrure de magnésium activé par broyage mécanique. Lors du changement de phase en absorption ou en désorption, une recristallisation très importante de la poudre d'hydrure de magnésium apparaît. La croissance cristalline favorise la coalescence des particules durant le changement de phase. Parallèlement, le réarrangement de la microstructure génère une plus grande porosité. Dans le but de mesurer l'expansion de nos matériaux composites à base d'hydrure de magnésium et de quantifier les contraintes que le gonflement irréversible peut induire, on a conçu un dispositif de dilatométrie permettant de réaliser les réactions d'absorption / désorption in-situ. Afin de mieux comprendre le comportement mécanique des échantillons d'hydrure de magnésium, on a également caractérisé les propriétés mécaniques par des mesures telles que le module de Young et la dureté.

4.1. Dilatométrie

4.1.1. Principe de fonctionnement

Le dispositif de dilatométrie est composé d'un porte-échantillon cylindrique à usage unique en acier 316L et d'un capteur de déplacement de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Les porte-échantillons utilisés en début de thèse possèdent un diamètre interne de 20.2 mm et un diamètre externe de 23 mm, soit une épaisseur de paroi

de 1,4 mm. Afin d'obtenir une plus grande sensibilité aux sollicitations mécaniques durant les cycles d'absorption/désorption, un second type de porte-échantillons - à paroi mince (0,5 mm) - à été adopté (diamètres 20.1 mm/21.1 mm). Sur la **figure 4.1** est représenté le schéma de l'expérience de dilatométrie. Les échantillons utilisés sont des disques de poudre compactée de 20 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur. L'échantillon est situé au centre du porte-échantillon, fixé dans la direction axiale par des pièces cylindriques en INVAR®. Ces pièces comportent un passage pour positionner les thermocouples nécessaires d'un côté pour la régulation thermique de l'expérience et de l'autre pour suivre la température de l'échantillon lors des cycles d'hydruration/déshydruration. Les pièces cylindriques sont aussi conçues avec un passage pour contenir les résistances chauffantes qui fournissent le flux de chaleur nécessaire pour réguler la température de l'expérience. Dans le but d'assurer une meilleure diffusion de l'hydrogène, des grilles en inox ont été positionnées entre la pastille d'hydrure de magnésium et les cylindres en INVAR®. Un amplificateur de mouvement spécialement conçu pour le porte-échantillon est utilisé pour la mesure du déplacement en raison de la faible amplitude des déformations (**fig. 2**). Son facteur d'amplification est 9.6. Afin d'obtenir un meilleur contact mécanique entre l'amplificateur de mouvement et la surface du porte-échantillon, on a utilisé 4 ressorts reliant les deux cotés pivotants de la pièce qui adhèrent à la surface cylindrique externe. La tension induite par les ressorts est égale à 85 Pa, ce qui est négligeable en comparaison des contraintes générées par l'expansion de l'hydrure.

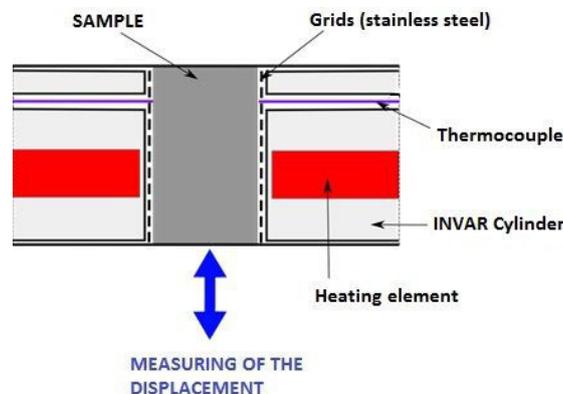


Figure 4.1 : Schéma de l'expérience de dilatométrie.



Figure 4.2 : Photos de l'expérience de dilatométrie, et détail de l'amplificateur de mouvement.

Les conditions de température et de pression appliquées lors des expériences de dilatométrie sont de 310°C, 0.1 MPa de pression en désorption et 1 MPa en absorption. La **figure 4.3** montre les variations de la température, de la pression et du débit d'hydrogène durant un cycle caractéristique de déshydruration/hydruration. L'étape de désorption est précédée d'une étape de décroissance de la pression, de manière à purger le circuit de gaz et le porte-échantillon. Les principales pertes de charge sont dues au filtre Poral® qui protège le débitmètre et limite le débit à 8 Nml/min. A la fin du drainage, une décroissance rapide de la température marque le début de la réaction endothermique de désorption. Après le minimum thermique, on observe une augmentation progressive jusqu'à 309°C, puis une stabilisation de la température qui indique que la désorption est achevée. Ensuite le programme de contrôle de l'expérience de dilatométrie passe à l'étape d'absorption. L'augmentation de la pression d'hydrogène provoque une brusque montée de la température. Durant l'absorption le débit d'hydrogène est donc limité à 8 Nml/min et il décroît rapidement en fin de la réaction.

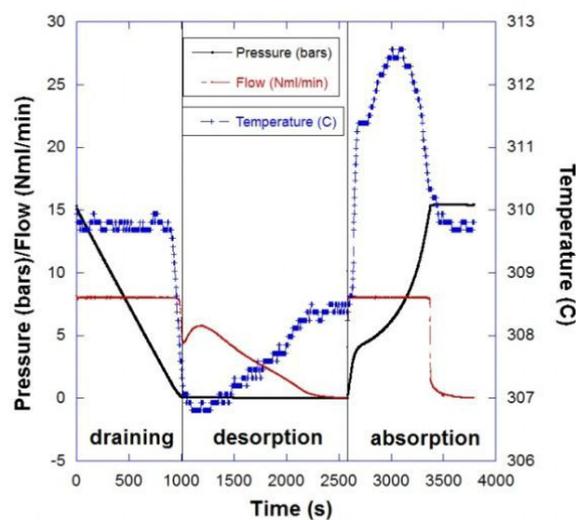


Figure 4.3 : Evolution de la pression d'hydrogène, du débit d'hydrogène et de la température durant un cycle caractéristique de désorption/absorption.

La déformation de la paroi du porte-échantillon induite par le gonflement irréversible de l'hydrure est mesurée à travers le déplacement du capteur LVDT. Les positions correspondant à la fin du cycle, la fin de la désorption ainsi qu'à la fin de l'absorption sont relevées afin de suivre l'évolution de l'expansion des composites. Dans le cas des porte-échantillons à paroi épaisse, le contact mécanique entre la pastille et la paroi n'est pas homogène durant les premiers cycles et la mesure du déplacement n'est pas significative. Avec l'avancement du nombre de cycles, le contact s'améliore rapidement en raison de l'expansion des composites. Sur la **figure 4.4** on peut voir l'évolution caractéristique du déplacement lors d'une absorption ou d'une désorption. On observe une contraction de l'échantillon au début de la désorption, due à l'évacuation progressive de l'hydrogène du

système métal-hydrure. Lorsque tout l'hydrogène est désorbé de l'hydrure, on constate une stabilisation du déplacement. Inversement, au début de l'absorption l'échantillon réagit avec l'hydrogène et la transition de phase provoque une expansion très rapide, d'une amplitude proche de celle de la contraction. La différence entre les amplitudes de déplacement en absorption et en désorption est à l'origine du gonflement irréversible.

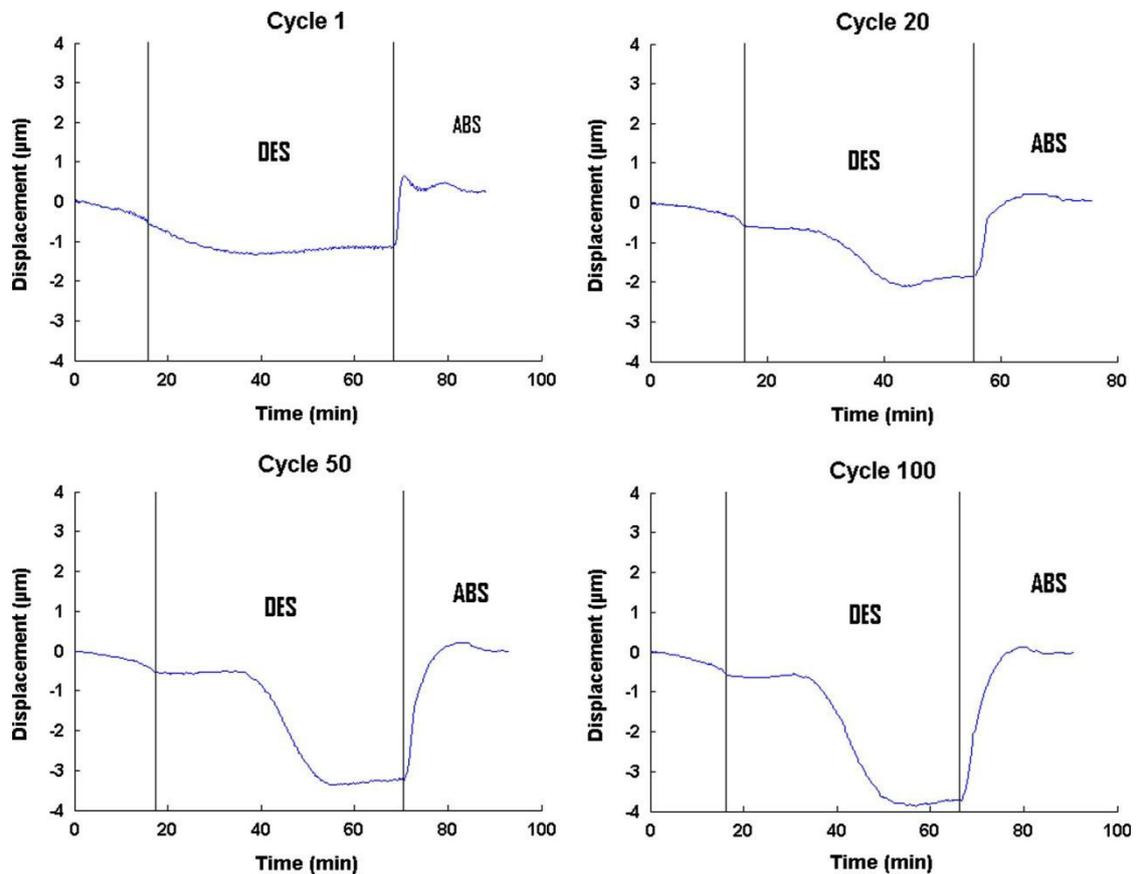


Figure 4.4 : Evolution du déplacement durant l'absorption et la désorption de l'hydrogène.

Un modèle mécanique a été proposé afin de relier la pression interne générée par l'hydrogène et par l'expansion du matériau aux déplacements mesurés avec le dispositif. On a utilisé le modèle analytique bien connu du cylindre soumis à une pression interne et homogène sur toute sa longueur. Ainsi les grandeurs mécaniques ne dépendent pas de z , ni de θ en coordonnées cylindriques et le déplacement est supposé uniquement radial. D'après la loi de Hook et le principe fondamental de la statique, on a :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} * \left(\varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} * \varepsilon_{kk} * \delta_{ij} \right) \\ \text{div}(\sigma) = \frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{1}{r} * (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0 \end{cases} \Rightarrow r^2 * \frac{d^2 u_r}{dr^2} + r * \frac{du_r}{dr} - u_r = 0$$

D'où :

$$\begin{cases} u_r = \frac{1-\nu}{E} * \frac{a^2 p_i - b^2 p_0}{b^2 - a^2} * r + \frac{1+\nu}{E} * \frac{a^2 b^2 (p_i - p_0)}{b^2 - a^2} * \frac{1}{r} \\ \sigma_{rr} = \frac{a^2 p_i - b^2 p_0}{b^2 - a^2} + \frac{(p_i - p_0) a^2 b^2}{b^2 - a^2} * \frac{1}{r^2} \end{cases}$$

Où σ et ε sont respectivement le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations et u_r , a et b le déplacement radial, le rayon interne et le rayon externe.

On a effectué des tests de montée en pression avec le dispositif pour vérifier la validité du modèle. La pression a été augmentée progressivement de 1 bars à 10 bars. Sur la **figure 4.5** on peut voir le déplacement mesuré en fonction de la pression interne et la comparaison avec le modèle analytique proposé, ainsi qu'avec un modèle en trois dimensions développé avec le logiciel COMSOL®, en considérant une pression imposée uniquement sur un tronçon du cylindre. On observe une très bonne correspondance entre le modèle analytique et les mesures. La relation linéaire entre la pression et le déplacement est préservée. Il est important de noter que la solution du problème en 3D, résolue avec COMSOL®, est identique à celle résolue analytiquement en deux dimensions. On peut donc appliquer le modèle en 2D pour estimer la pression interne générée par les composites sur un tronçon donné de notre cylindre.

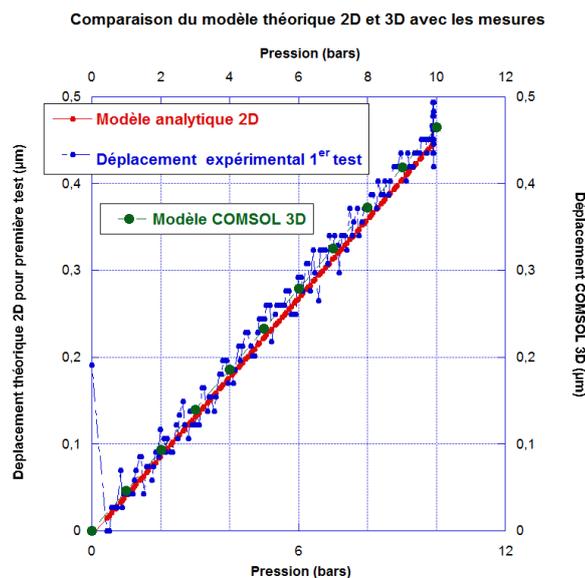


Figure 4.5 : Comparaison entre le déplacement mesuré en fonction de la pression interne, le modèle analytique 2D et le calcul obtenu avec Comsol® en 3D

Des tests de dilatation thermique ont été réalisés afin de compléter la vérification du bon fonctionnement du dispositif. On a mesuré le déplacement provoqué par la variation de la température du porte-échantillon que l'on a chauffé entre 19°C et 340°C. La mesure du déplacement a été relevée après la stabilisation thermique pour chaque température de consigne imposée. Les résultats ont été comparés avec la formule analytique de la dilatation thermique :

$$u_{th} = \alpha \Delta T R$$

Où u_{th} est le déplacement dû à la variation thermique ΔT , α le coefficient de dilatation thermique du matériau utilisé et R le rayon externe du cylindre. Sur la **figure 4.6** on peut comparer les déplacements thermiques mesurés pour un porte-échantillon vide (a) et pour un porte-échantillon contenant une pastille composite (b), avec l'estimation du déplacement thermique par le calcul analytique. On constate que le test avec un porte-échantillon vide montre une très bonne correspondance avec le calcul. Dans le cas de l'expérience menée avec un échantillon, on observe une dilatation thermique plus faible que prédite par le calcul. Toutefois, l'écart diminue progressivement lorsque la température augmente jusqu'à 350°C.

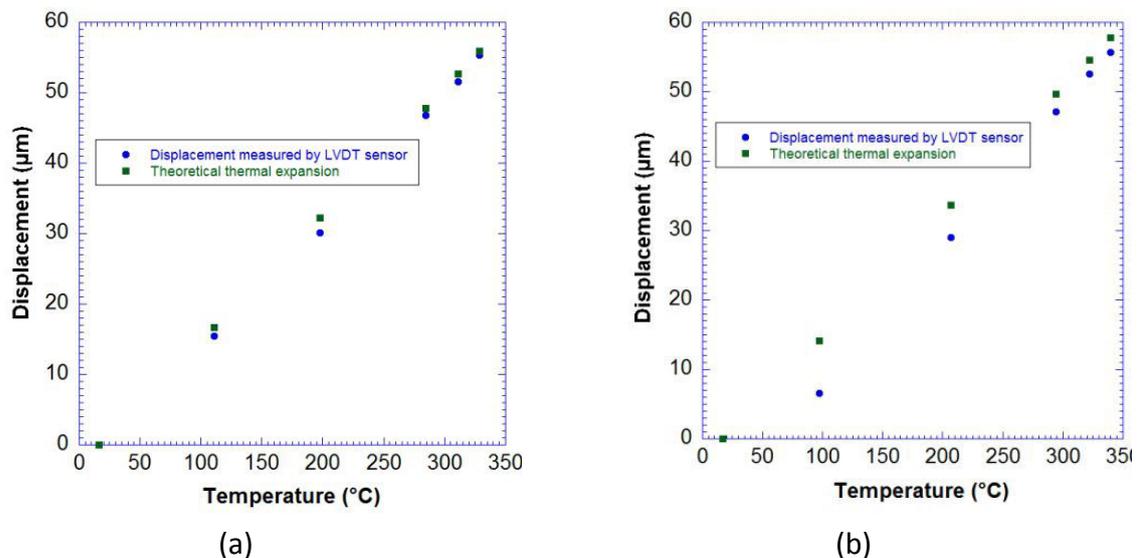


Figure 4.6 : Comparaison entre les mesures du déplacement en fonction de la température en bleu et le calcul de la dilatation thermique en vert (a) Porte-échantillon vide, (b) Porte-échantillon contenant un disque d'hydrure de magnésium.

4.1.2. Mesure du gonflement des composites

4.1.2.1. *MgH₂ sans additif*

Un échantillon d'hydrure de magnésium pur a été préparé pour étudier le gonflement du matériau en l'absence d'influence de l'additif. La pastille a une densité

volumique de 1 g/cm^3 comme les disques des composites utilisés dans les réservoirs de stockage. Le porte-échantillon que l'on a utilisé est de type paroi épaisse (1.4 mm). En raison des cinétiques très lentes sans additif et du temps limité, nous n'avons pas eu la possibilité de refaire des tests de dilatométrie avec le deuxième type de porte-échantillon présentant une plus grande sensibilité aux sollicitations mécaniques.

Sur la **figure 4.7** sont reportées les positions mesurées en fin d'absorption, à l'issue de chaque cycle. Après le premier cycle on constate une expansion de $0.5 \mu\text{m}$. On observe ensuite une contraction de l'échantillon entre le 2^{ème} et le 4^{ème} cycle, qui traduit une densification du matériau. A partir du 5^{ème} cycle, le matériau gonfle progressivement pour atteindre une stabilisation autour du 20^{ème} cycle. Entre le 20^{ème} et le 80^{ème} cycle, l'échantillon ne gonfle plus et le déplacement est stabilisé au même niveau qu'après le premier cycle. D'après l'étude de la microstructure de l'hydrure de magnésium pur, cet échantillon subit une forte recristallisation conduisant à une augmentation très importante du volume de particules micrométriques - de l'ordre de 90% - après les 10 premiers cycles (voir chapitre 3). L'expansion observée jusqu'au 20^{ème} cycle apparaît concomitante à cette modification importante de la microstructure.

Dans le **tableau 4.7**, on a reporté l'estimation des contraintes maximales induites par l'hydrure de magnésium sans additif sur les parois du porte-échantillon. La contrainte radiale s'élève à 1.25 MPa, ce qui équivaut à 12 bars de pression gazeuse. La contrainte de Von Mises est estimée à 9 MPa ce qui est très inférieur à la limite élastique de l'acier 316L (193 MPa à 300°C) utilisé pour les réservoirs de stockage à base d'hydrure de magnésium. Afin d'obtenir une meilleure connaissance du gonflement de l'hydrure de magnésium sans additif, il serait préférable de poursuivre ces tests de dilatométrie avec des porte-échantillons à paroi mince.

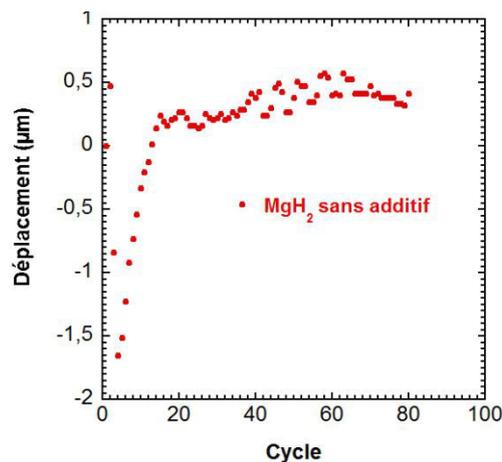


Figure 4.7 : Déplacement mesuré à la fin de chaque cycle d'absorption, sur un composite d'hydrure de magnésium pur.

Tableau 4.1 : Contraintes maximales engendrées par l'hydrure de magnésium pur.

Contrainte radiale maximale (MPa)	Contrainte tangentielle maximale (MPa)	Contrainte de Von Mises (MPa)	Contrainte de Von Mises (MPa) après stabilisation
1.25	9.68	9.12	6.59

4.1.2.2. *MgH₂ + 4% de vanadium*

L'hydrure de magnésium co-broyé avec 4 % m. de vanadium a été testé avec les deux types de porte-échantillon. Afin d'appréhender la reproductibilité de l'expérience, on a testé 3 ou 4 composites avec chaque dispositif. Les déplacements mesurés en fin d'absorption avec des tubes à paroi épaisse sont présentés sur la **figure 4.8**. On constate une certaine dispersion des mesures qui est la conséquence de la nature granulaire du matériau, constitué d'une quantité innombrable de particules interagissant mécaniquement entre elles. A l'issue des premiers cycles, on observe une augmentation progressive du déplacement, jusqu'à 4 à 7 cycles selon les échantillons. Cette première étape de gonflement atteint une amplitude comprise entre 1 et 3 μm selon les échantillons. Ensuite on constate une contraction relativement brutale des échantillons jusqu'au 10^{ième} cycle. Après cette contraction, le composite retrouve une dynamique de gonflement rapide pendant quelques cycles, avant d'atteindre un régime beaucoup plus stable. Un maximum de déplacement est observé autour de 30^{ième} cycle. Au delà, on voit apparaître une diminution progressive et une stabilisation de la déformation jusqu'au 80^{ième} cycle.

Dans le **tableau 4.2** sont résumées les contraintes maximales obtenues lors des tests réalisés avec les portes-échantillons à paroi épaisse. La contrainte radiale s'élève à 5.83 MPa ce qui équivaut à 58 bars de pression gazeuse. La contrainte de Von Mises correspondante à cette contrainte radiale est de 42.6 MPa. Cette valeur est presque 5 fois plus élevée que la contrainte obtenue pour MgH₂ sans additif.

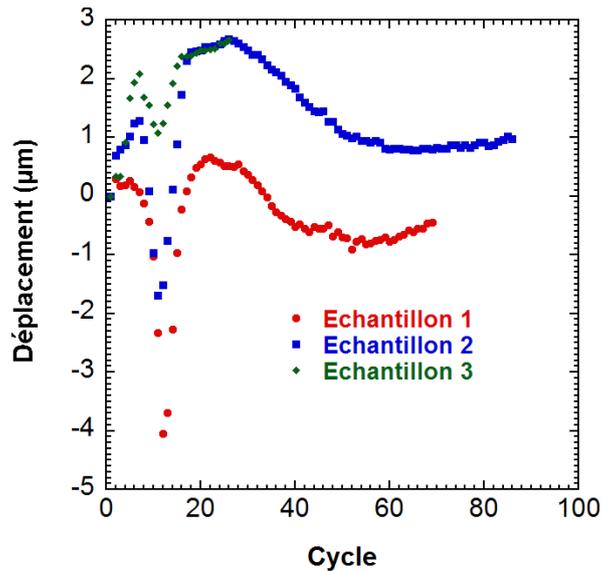


Figure 4.8 : Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur des composites d'hydrure de magnésium avec 4 % m. de vanadium, et des porte-échantillons à paroi épaisse (1.4 mm d'épaisseur).

Tableau 4.2 : Contraintes maximales mesurées pour l'hydrure de magnésium avec 4 % m. de vanadium, avec un porte-échantillon de type 1 (1.4 mm d'épaisseur des parois)

Contrainte radiale maximale (MPa)	Contrainte tangentielle maximale (MPa)	Contrainte de Von Mises maximale (MPa)	Contrainte de V.M. (MPa) lors de la stabilisation	
			Echantillon 1	Echantillon 2
5.83	45.18	42.6	7.09	15.40

Les résultats de dilatométrie obtenus avec les portes-échantillons à paroi mince sont présentés sur la **figure 4.9**. En raison de la paroi moins épaisse des tubes, les déformations induites par l'hydrure sont beaucoup plus grandes que celles observées auparavant avec le premier type de portes-échantillons, de sorte que tous les échantillons présentent le même profil de courbe. On constate d'abord une très forte augmentation des déplacements pour tous les échantillons durant les dix premiers cycles. Cette augmentation coïncide avec la forte recristallisation et l'agglomération des particules révélées par l'étude microstructurale (voir chapitre 3). L'amplitude maximale atteinte pour les premiers 10 cycles est en générale comprise entre 6.5 et 9 μm sauf pour l'échantillon 2 dont le déplacement avoisine 20 μm . Entre le 15^{ième} et le 20^{ième} cycle, le matériau commence à se contracter. Cette contraction se prolonge pendant environ une dizaine de cycles. Une deuxième étape d'expansion beaucoup plus modérée reprend alors, après le 20^{ième} cycle pour les échantillons 1 et 4 et après le 40^{ième} cycle pour les échantillons 2 et 3. On remarque que les échantillons 2 et 3 qui

présentent les déplacements les plus élevés lors de la première étape de gonflement (10-20 cycles) ont une expansion plus faible durant la deuxième étape. Autour du 80^{ième} cycle, l'expansion de l'hydrure de magnésium avec 4 % m. de vanadium semble être stabilisée.

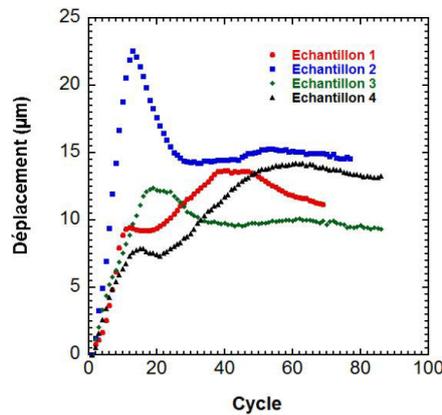


Figure 4.9 : Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur des composites d'hydrure de magnésium avec 4 % m. de vanadium, et des porte-échantillons à paroi mince (0.5 mm d'épaisseur).

4.1.2.3. *MgH₂ + 8% de vanadium*

L'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium a d'abord été testé avec des portes-échantillons à paroi épaisse. Deux échantillons ont été élaborés et testés dans cette configuration (**fig. 4.10**). Le premier a été étudié uniquement jusqu'au 80^{ième} cycle en raison d'une coupure d'alimentation en hydrogène, et le deuxième jusqu'au 200^{ième} cycle. Les deux échantillons montrent une expansion très rapide durant les 10 premiers cycles. A partir du 50^{ième} cycle, on observe une contraction du matériau qui se stabilise après une centaine de cycles supplémentaires. Ainsi le déplacement décroît jusqu'à une valeur de 1.5 µm, qui est 2 fois inférieure au maximum atteint. L'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium présente un comportement très intéressant du point de vue des applications, puisque le gonflement irréversible décroît progressivement avec l'avancement du nombre de cycles d'hydruration/deshydruration. La contrainte radiale maximale atteinte avec l'échantillon 2 est de 6.8 MPa et celle de Von Mises s'élève à 49.6 MPa (**tableau 4.3**).

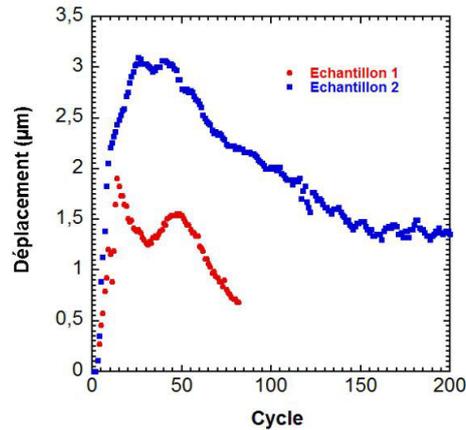


Figure 4.10: Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur des composites d'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium, et des porte-échantillons à paroi épaisse (1.4 mm d'épaisseur).

Tableau 4.3 : Contraintes maximales pour l'hydrure de magnésium avec 8% m. de vanadium, avec un porte-échantillon de type 1 (1.4 mm d'épaisseur de paroi)

Contrainte radiale maximale (MPa)	Contrainte tangentielle maximale (MPa)	Contrainte de Von Mises maximale (MPa)	Contrainte de V.M. (MPa) lors de la stabilisation
			Echantillon 2
6.8	52.6	49.6	22.10

Afin de mieux comprendre le comportement spécifique de la composition avec 8 % de vanadium lors des cycles d'hydruration/déhydruration, on a testé 4 échantillons en utilisant des porte-échantillons de type 2. En observant les résultats résumés sur la **figure 4.11** on peut voir la même tendance qu'avec le dispositif précédent. On constate un très fort taux de gonflement durant les 10 premiers cycles - entre 5 et 8 μm - ce qui est proche des résultats de la composition contenant 4 % m. de vanadium. Le matériau continue à gonfler jusqu'au 50^{ième} cycle où le déplacement maximal atteint entre 8 et 12 μm . A partir de ce maximum, le composite commence progressivement à se contracter et se stabilise entre le 100^{ième} et le 150^{ième} cycle à un niveau inférieur à celui atteint après les 10 premiers cycles. On doit aussi remarquer qu'en comparaison avec la composition contenant 2 fois moins de vanadium, le gonflement stabilisé au 100^{ième} cycle est beaucoup plus faible. Le déplacement se situe entre 2 et 6 μm pour les échantillons avec 8 % m. d'additif, contre 10 et 15 μm avec 4 %.

L'étude microstructurale développée dans le **chapitre 3** révèle une évolution très dynamique lors des cycles d'hydruration/déhydruration. Ainsi durant les 10 premiers cycles, on a constaté une forte recristallisation de l'hydrure de magnésium, ainsi qu'une

augmentation du volume d'agglomérats micrométriques de 52.2 %. Cette nouvelle organisation microstructurale au sein des composites, constitués de particules de plus grande taille, induit une augmentation de la porosité. Au-delà du 10^{ième} cycle, et jusqu'au 50^{ième} cycle, on observe une conservation du volume de particules micrométriques. Par contre, l'observation au MEB révèle un stade de recristallisation plus avancé après 50 cycles. Cette étape de l'évolution microstructurale coïncide avec l'augmentation du déplacement jusqu'à son maximum au voisinage du 50^{ième} cycle. Ensuite la taille et la morphologie des agglomérats évoluent drastiquement pour atteindre des dimensions comprises entre 2 μm et 70 μm . La densification du composite induite par la coalescence des nanoparticules et la réduction de la porosité interne du matériau limite le phénomène de gonflement.

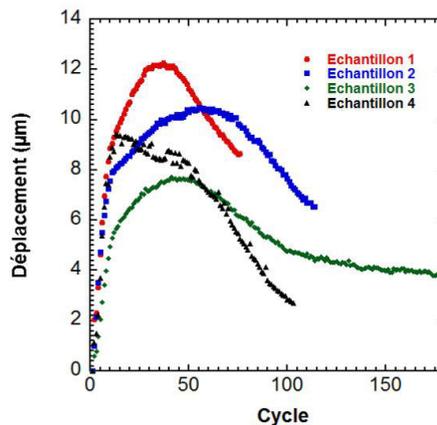


Figure 4.11 : Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur des composites d'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium, et des porte-échantillons à paroi mince (0.5 mm d'épaisseur).

4.1.2.4. MgH_2 + 4% d'alliage Ti-V-Cr

L'hydrure de magnésium avec 4 % m. d'alliage Ti-V-Cr a été testé uniquement avec le premier type de porte-échantillon. Deux pastilles ont été préparées : l'une sans GNE (Graphite Naturellement Expandé) et l'autre avec 10 %. L'objectif de cette étude était non seulement d'observer le comportement mécanique du composites avec 4 % de Ti-V-Cr, mais aussi de comprendre l'influence du graphite sur le renforcement du matériau.

Les résultats issus de ces expériences sont résumés sur la **figure 4.12**[14]. L'expansion de l'échantillon sans GNE se poursuit jusqu'à atteindre un maximum autour du 30^{ième} cycle. Durant les 30 premiers cycles, le gonflement irréversible augmente de 0.2 μm par cycle en moyenne et ensuite entame une phase de stabilisation. Comme pour les autres compositions, les 10 premiers cycles sont caractérisés par une forte recristallisation et agglomération des particules. Le taux d'accroissement des particules micrométriques est de 31.8 % tandis que celui de l'échantillon avec 4 % m. de V est de 20.6 %. Ainsi pour une même quantité d'additif mais de nature différente, l'évolution microstructurale des échantillons

diffère et mène à des variations de l'amplitude d'expansion et du nombre de cycles nécessaires pour atteindre la stabilisation de ce phénomène.

L'échantillon contenant 10 % de GNE révèle un comportement mécanique similaire à celui de même composition mais sans GNE. Le gonflement croît progressivement et atteint son maximum autour du 30^{ième} cycle, à la suite duquel il se stabilise. Toutefois l'expansion maximale est trois fois plus faible que celle obtenue avec l'échantillon sans GNE – 5 µm. Cette mesure confirme que le graphite naturel expansé non seulement améliore la conductivité thermique mais permet aussi délimiter le phénomène de gonflement. Les lamelles de graphite alignées perpendiculairement à l'axe de compaction jouent le rôle d'une structure mécanique réduisant le réarrangement des particules [14-15].

Les contraintes maximales estimées pour les échantillons avec 4 % m. de Ti-V-Cr sont présentées dans le **tableau 4.4**. La contrainte radiale s'élève à 12 MPa pour le matériau non renforcé et à 3.4 MPa pour le matériau avec 10 % m. de GNE. La contrainte de Von Mises est estimée à 84.6 MPa pour l'échantillon composé de MgH₂ + 4 % m. de Ti-V-Cr et à 24.4 MPa pour l'échantillon avec 10 % de GNE.

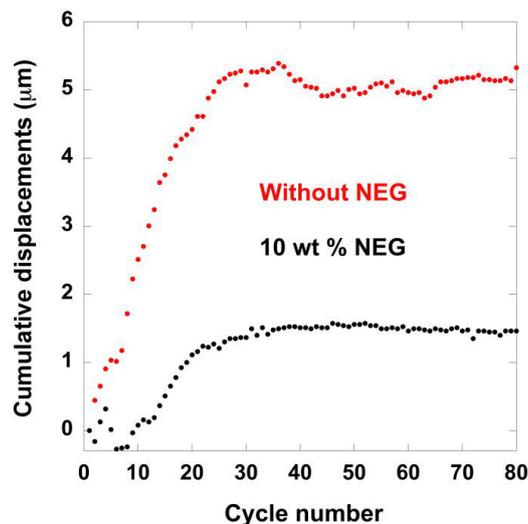


Figure 4.12 : Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur des composites d'hydrure de magnésium avec 4 % de Ti-V-Cr, avec et sans GNE.

Tableau 4.4 : Contraintes maximales pour l'hydrure de magnésium avec 4 % de Ti-V-Cr, 0 et 10 % de GNE.

GNE (% m.)	Contrainte radiale maximale (MPa)	Contrainte tangentielle maximale (MPa)	Contrainte de Von Mises maximale (MPa)	Contrainte de V. M. (MPa) lors de la stabilisation
0	12	90	84.6	82.12
10	3.4	26	24.4	22.80

4.1.2.5. $MgH_2 + 8\%$ de Ti-V-Cr

Deux échantillons d'hydruure de magnésium avec 8 % m. d'alliage Ti-V-Cr ont été testés avec le premier type de porte-échantillons et un seul avec le deuxième. Les résultats obtenus avec les porte-échantillons à paroi mince sont présentés sur la **figure 4.13**. Les 10 premiers cycles d'hydruration/déshhydruration montrent une déformation significative des parois. Le gonflement irréversible augmente progressivement jusqu'à environ 40 cycles, au delà desquels on observe une stabilisation des déplacements. L'échantillon 1 atteint une amplitude maximale d'expansion de 6 μm tandis que l'échantillon 2 atteint 5 μm . Ces mesures sont similaires aux résultats obtenus avec la composition contenant 4 % m. de Ti-V-Cr.

Les valeurs des contraintes maximales sont reportées dans le **tableau 4.5**. La contrainte radiale maximale mesurée est égale à 14.9 MPa ce qui équivaut à 149 bars de pression interne et une contrainte de Von Mises est de 108 MPa.

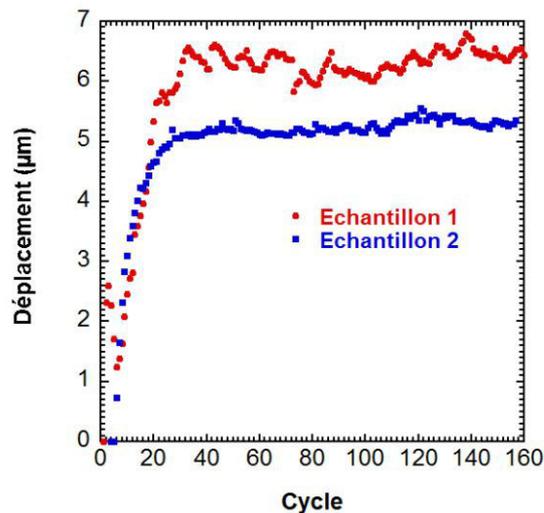


Figure 4.13 : Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur des composites d'hydruure de magnésium avec 8 % de Ti-V-Cr et des porte-échantillons à paroi épaisse (1.4 mm d'épaisseur).

Tableau 4.5 : Contraintes maximales pour l'hydruure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr, avec un porte-échantillon de type 1 (1.4 mm d'épaisseur de paroi)

Contrainte radiale maximale (MPa)	Contrainte tangentielle maximale (MPa)	Contrainte de Von Mises maximale (MPa)	Contrainte de V.M. (MPa) lors de la stabilisation	
			Echantillon 1	Echantillon 2
14.9	115.5	108.8	105.0	84.7

Le test effectué avec le deuxième type de porte-échantillons est présenté sur la **figure 4.14**. On observe une forte augmentation du déplacement durant les premiers 10 cycles - de l'ordre de 15 μm - suivie par une contraction jusqu'au 50^{ième} cycle. Entre le 50^{ième} et le 175^{ième} cycle une deuxième étape de gonflement s'établit, atteignant un maximum de 26.5 μm . La stabilisation définitive de l'expansion se situe autour du 200^{ième} cycle d'hydruration/déshydruration.

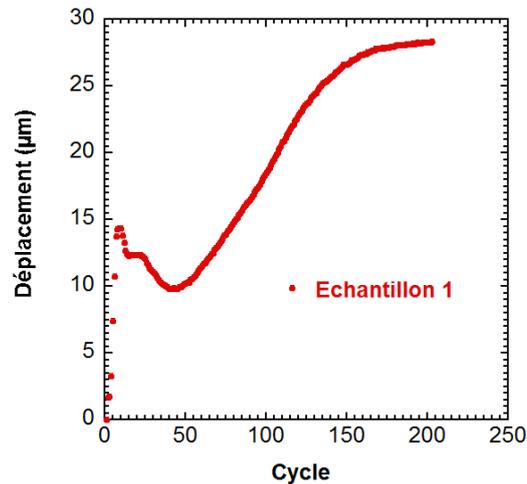


Figure 4.14 : Déplacements mesurés à la fin de chaque cycle d'absorption, sur un composite d'hydrure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr et un porte-échantillon à paroi mince (0.5 mm d'épaisseur)

4.1.3. Comparaison des composites avec 8 % m. de vanadium et d'alliage Ti-V-Cr

Sur la **figure 4.15** sont présentés les comportements lors des cycles d'hydruration/déshydruration des compositions contenant respectivement 8 % m. de vanadium et 8 % m. d'alliage Ti-V-Cr, afin d'expliquer l'influence de la nature de l'additif sur le gonflement des composites. Les deux compositions montrent une forte expansion durant les 10 premiers cycles, quelque soit le type de porte-échantillon utilisé. Durant cette première étape, l'hydrure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr présente néanmoins un déplacement deux fois plus élevé qu'avec le vanadium. De plus, après le 50^{ième} cycle, les deux additifs induisent des comportements très différents. L'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium entre dans une phase de contraction puis de stabilisation du déplacement à une valeur proche de la position initiale, tandis que celui avec 8 % de Ti-V-Cr ne présente pas de signe de décroissance du gonflement et se stabilise à l'amplitude maximale atteinte.

D'après l'étude microstructurale menée sur les deux compositions (voir **chapitre 3**), les poudres présentent initialement une distribution bimodale avec des particules comprises entre 0.03 μm et 1 μm de diamètre et des particules comprises entre 1 μm et 200 μm . La

proportion de nanoparticules après le broyage mécanique pour l'hydrure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr est supérieure à celle de l'hydrure de magnésium avec 8 % m. de vanadium. Durant les cycles d'hydruration/déshydruration, la poudre contenant 8 % m. de Ti-V-Cr présente une coalescence importante des particules submicroniques qui tendent à former de larges agglomérats. Ce phénomène d'agglomération nous conduit à observer, après 50 cycles, une poudre mono-disperse. Ainsi les nanoparticules ont complètement disparu et laissé place à des particules ayant des dimensions comprises entre 2 μm et 200 μm , avec un diamètre moyen de 26 μm (**tableau 4.6**). L'augmentation de la proportion des agglomérats durant les 10 premiers cycles est corrélée avec l'augmentation rapide du déplacement mesuré par l'expérience de dilatométrie. La distribution uniquement micrométrique des agglomérats après le 50^{ième} cycle, ainsi que l'augmentation du diamètre moyen de ces agglomérats entre le 50^{ième} et le 100^{ième} cycle, correspondent à la deuxième étape d'expansion de l'échantillon avec 8 % m. de Ti-V-Cr, bien visible sur les résultats obtenus avec le deuxième porte-échantillon. Sur la **figure 4.16** est présenté un schéma de l'évolution microstructurale. Avec une distribution bimodale de la poudre, les particules plus fines occupent l'espace entre les plus larges et de cette manière permettent d'atteindre une densité élevée. A l'opposé, avec une distribution mono-disperse, l'espace entre les particules ne peut être « comblé » par des particules plus fines. En considérant que les particules sont sphériques, la plus grande compacité possible correspond à un arrangement hexagonal compact dont la densité théorique est de 0.74. Ainsi l'évolution de la taille des particules vers une granulométrie monodisperse conduit à une augmentation de la porosité, et le gonflement irréversible des disques compactés peut être expliqué par la plus faible compacité de la poudre mono-disperse par rapport à la distribution bimodale initiale des échantillons.

Ces résultats montrent que la déformation maximale dépend de l'additif. Par ailleurs l'addition de 8 % m. de vanadium mène à une relaxation de la contrainte après 50 cycles, tandis que l'addition de la même quantité de Ti-V-Cr ne permet pas d'atteindre la stabilisation du gonflement en 50 cycles. Le volume occupé par les particules submicroniques ainsi que le diamètre médian des agglomérats pour les deux compositions sont résumés dans le **tableau 4.6**. Lors des cycles d'hydruration/déshydruration l'hydrure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr, qui possède initialement une plus grande proportion de particules nanométriques, atteint rapidement au 10^{ième} cycle la même proportion d'agglomérats micrométriques que la composition avec 8 % m. de vanadium (~ 50%). Sur la **figure 4.17** sont présentées les distributions de taille de particules pour les deux matériaux après 50 cycles. L'échantillon avec 8 % m. de vanadium préserve une distribution bimodale et il faut attendre le 100^{ième} cycle pour voir l'apparition d'une poudre mono-disperse (**tableau 4.6**). De plus la taille médiane des agglomérats pour la poudre avec le vanadium est beaucoup plus faible que celle des agglomérats de la composition avec Ti-V-Cr. Cette différence peut être corrélée avec la capacité des particules fines d'additif de bloquer le déplacement des joints de grains et de limiter ainsi la coalescence des particules submicroniques. A cet égard l'additif de vanadium semble plus efficace que l'alliage Ti-V-Cr

et mieux adapté pour restreindre l'augmentation de la porosité générée par l'agglomération des nanoparticules et pour limiter ainsi le gonflement des composites [16-17].

Les images MEB obtenues pour ces compositions sont en accord avec les tests de granulométrie. Les observations montrent qu'après le 50^{ème} cycle l'hydrure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr présente un niveau avancé de recristallisation et de coalescence entre les particules, ce qui se caractérise par la formation d'agglomérats de plusieurs dizaines, voir des centaines de micromètres. Les « assemblages » de particules ainsi formés présentent une grande quantité de cavités ce qui augmente la porosité interne du matériau. Dans le cas de l'échantillon avec vanadium, après le 50^{ème} cycle, on a aussi constaté la présence d'agglomérats, mais de dimensions moins importantes comparées à celles de la composition avec Ti-V-Cr. Les particules sont plus denses, ne présentent pas de porosité et surtout semblent moins interconnectées. Ceci pourrait permettre un certain degré de réarrangement durant les cycles d'hydruration/déhydruration et expliquer ainsi la relaxation des contraintes observées.

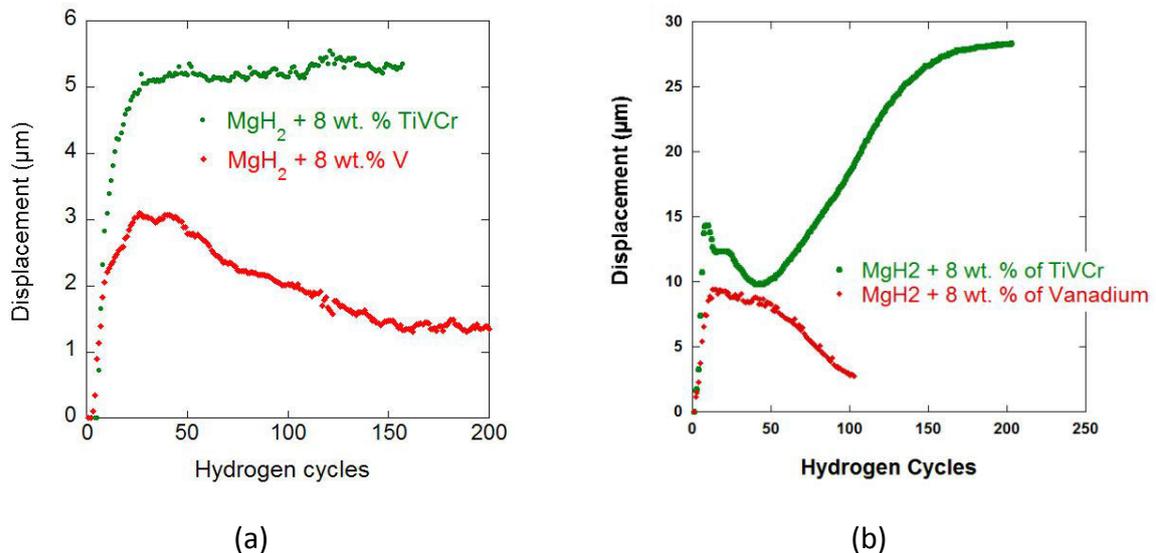


Figure 4.15 : Comparaison entre les déplacements mesurés respectivement sur des compositions avec 8 % m. de vanadium et 8 % m. de Ti-V-Cr : (a) porte-échantillon de type 1 (épaisseur de paroi 1.4 mm) ; (b) porte-échantillon de type 2 (épaisseur de paroi 0.5 mm).

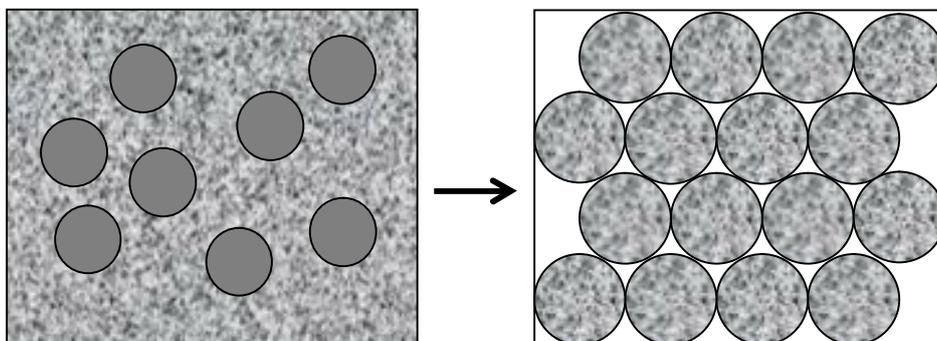


Figure 4.16 : Schéma de l'évolution microstructurale.

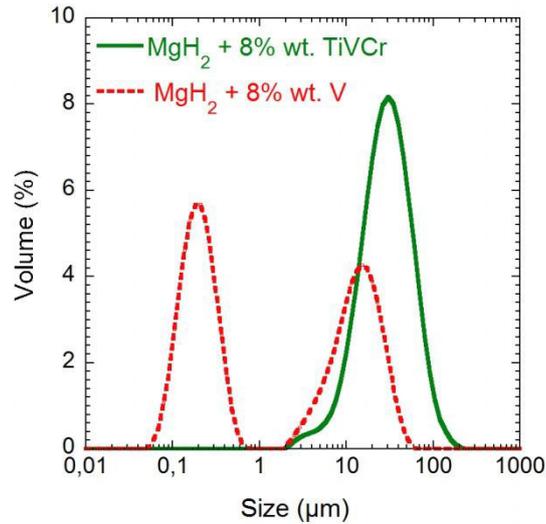


Figure 4.17 : Comparaison après le 50^{ième} cycle entre la granulométrie des poudres avec 8 % m. de vanadium et 8 % m. d'alliage Ti-V-Cr

Tableau 4.6 : Evolution de la granulométrie des poudres contenant respectivement 8 % m. de vanadium et 8 % m. d'alliage Ti-V-Cr.

Cycles	Volume des particules nanométriques (%)		Diamètre médian des particules micrométriques (μm)	
	8 % m. Ti-V-Cr	8 % m V	8 % m. Ti-V-Cr	8 % m. V
0	76.3	67.3	-	-
10	52.2	50.2	13.2	13.1
50	0	50.8	26.3	13.1
100	0	0	30.2	17.4

4.2. Mesure du module de Young et la dureté des composites

4.2.1. Méthodes

4.2.1.1. Micro-indentation

La technique de micro-indentation Vickers a été utilisée pour la mesure de la microdureté des pastilles d'hydrure de magnésium pur. Les tests ont été réalisés à l'aide d'un indenteur de type Bruck® muni d'une pointe en diamant pyramidale à base carré (**fig.**

4.18). L'angle entre les faces opposées de la pyramide est de 136° . Dans le but d'obtenir une empreinte la plus nette possible lors de la procédure d'indentation, on a déposé une fine couche d'or (15 nm). Une durée de 10 s et une charge de 300 g ont été utilisées. La valeur de la microdureté Vickers, μH , est obtenue à partir de la charge appliquée, P , et de la mesure des diagonales de l'empreinte, d_1 et d_2 , selon la relation suivante [18]:

$$\mu H = \frac{2 \sin \left(\frac{136^\circ}{2} \right) P}{d_1 d_2} \quad (1)$$

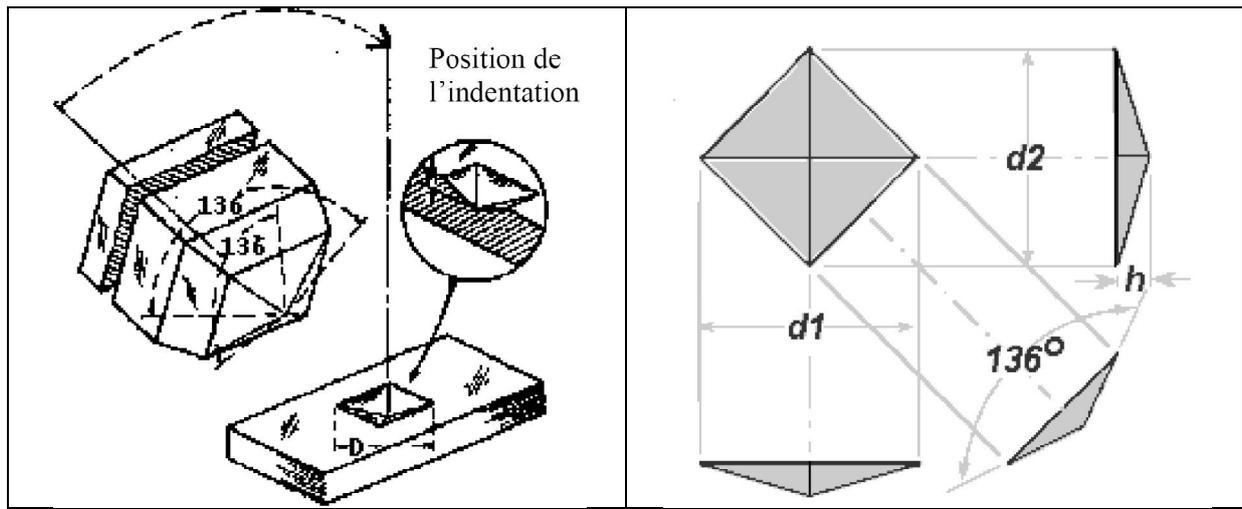


Figure 4.18: Schéma des empreintes réalisées avec l'indenteur Vickers

4.2.1.2. Nano-indentation

Le principe de la nano-indentation consiste à appliquer une force P par induction électromagnétique et à mesurer parallèlement le déplacement de la pointe dans le matériau à l'aide d'un capteur capacitif. Afin d'obtenir une valeur précise de la pénétration de la pointe, il est nécessaire de déterminer la position initiale de la surface de l'échantillon. Pour ce faire, on fixe un seuil de raideur de contact dont le dépassement indique que l'indenteur a atteint la surface. Sur le **figure 4.19** on peut voir l'évolution de la force utilisée en fonction de la pénétration de la pointe h . Lors de la décharge, la force s'annule pour une valeur h_f du déplacement qui est comprise entre 0 et h_{max} . Cette même valeur correspond à la profondeur de l'empreinte résiduelle, laissée après que la pointe soit enlevée.

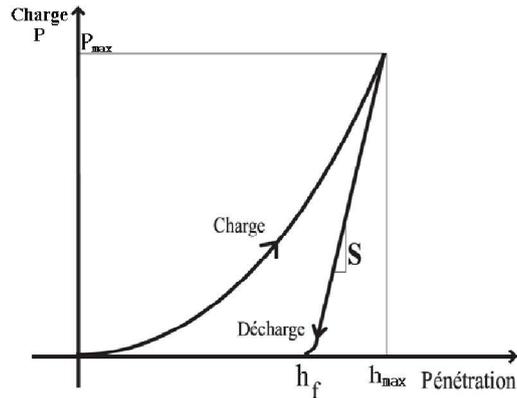


Figure 4.19 : Evolution du déplacement h en fonction de la force appliquée P .

Il existe deux méthodes pour obtenir la raideur du contact entre le matériau et la pointe [19].

La méthode de la mesure à la décharge :

On cherche à déterminer la pente de la courbe de décharge. Oliver et Pharr [19] ont développé un modèle permettant d'approcher la courbe par une loi de puissance :

$$P = B(h - h_f)^m \quad (4.1)$$

P et h sont respectivement la charge appliquée et la pénétration résultante, et B et m sont des paramètres d'ajustement à déterminer.

Ainsi la raideur du contact $S = \frac{dP}{dh}$ peut être calculée par la relation suivante :

$$S = B \cdot m \cdot (h - h_f)^{m-1} \quad (4.2)$$

Lors d'un essai, la hauteur du contact h_c est déterminée par l'équation :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (4.3)$$

ε est un coefficient propre à la géométrie de l'indenteur. Dans le cas d'une pointe de type Berkovich il est égal à 0.75.

La méthode de la mesure à la décharge est limitée par le fait que la raideur est déterminée en un seul point et que pour obtenir des mesures à différentes profondeurs il faut effectuer plusieurs essais successifs.

La méthode de mesure continue CSM (Continuous Stiffness Measurements) :

Dans cette méthode on superpose au chargement en rampe appliqué à l'échantillon un chargement sinusoïdal de faible amplitude. Cette perturbation sinusoïdale permet ainsi d'effectuer en chaque point de la courbe de chargement une décharge infinitésimale. Le déplacement de la pointe s'effectuant exclusivement à la verticale, on peut modéliser le système par un oscillateur harmonique amorti sous chargement sinusoïdal (fig. 4.20) :

$$m\ddot{z} + (D_i + D_e)\dot{z} + (K_s + (K_b^{-1} + S^{-1}))z = F_0 e^{i\omega t} \quad (4.4)$$

D_i et D_e sont les amortissements de l'indenteur et de l'échantillon, K_s et K_b les raideurs des ressorts de soutien et du bâti, S la raideur du contact, F_0 l'amplitude et ω la pulsation de la sollicitation sinusoïdale.

En posant $z = z_0 e^{i\omega t + \phi}$, avec z_0 l'amplitude de la réponse du système et ϕ le déphasage :

$$S = \left(\frac{1}{\frac{F_0 \cos \phi}{z_0} - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_b} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

Les grandeurs F_0 et ω sont imposées, z_0 et ϕ sont mesurées. Les valeurs de K_s , m et K_b sont déterminées par l'étalonnage préalable. En pratique, il convient de filtrer la partie sinusoïdale de la réponse du système.

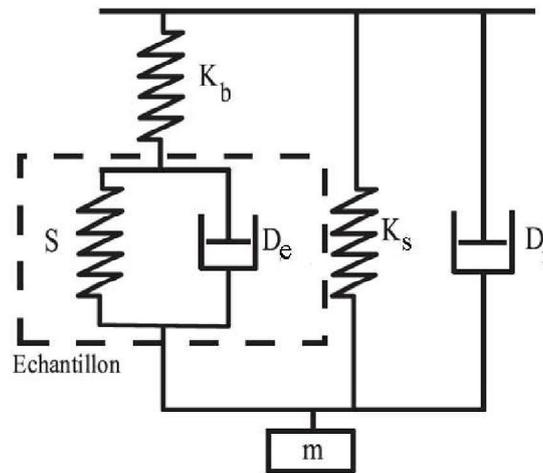


Figure 4.20 : Schéma de la réponse dynamique du nano-indenteur en contact avec l'échantillon

L'évaluation de la raideur du contact est ensuite utilisée pour l'estimation du module de Young réduit E_r :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}} \quad (4.6)$$

β est un coefficient qui dépend de la géométrie de la pointe. Dans le cas de l'indenteur de Berkovich, il vaut 1.0165 [20]. A est la surface de contact projetée.

Finalement, à partir du module réduit on peut calculer le module de Young avec la relation suivante :

$$E = \frac{(1-\nu^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}} \quad (4.7)$$

E_i est le module de Young de l'indenteur (1141 GPa, pointe en diamant) et ν et ν_i sont respectivement le coefficient de Poisson de l'échantillon et de l'indenteur (0.07).

4.2.2. Dureté et module de Young

4.2.2.1. Microdureté

Des tests de micro-indentation ont été effectués pour déterminer la dureté de l'hydrure de magnésium pur (sans additif), sur des pastilles de 2 cm de diamètre et une masse de 3.14 g. Les pastilles ont été obtenues par compaction uniaxiale de la poudre à des pressions de 0.47, 0.59, 0.71, 0.84, 1, 1.108 et 1.20 t/cm². L'objectif de cette expérience réalisée avec des pastilles de différents volumes est de comprendre l'évolution de la dureté du matériau en fonction de la densité volumique. Afin d'améliorer la détection de l'empreinte laissée par la pointe lors de l'indentation, on a déposé une fine couche d'or de 15 nm sur la surface des pastilles (**fig. 4.21**). La durée de l'indentation utilisée est de 10 s et la charge appliquée est de 300 g.

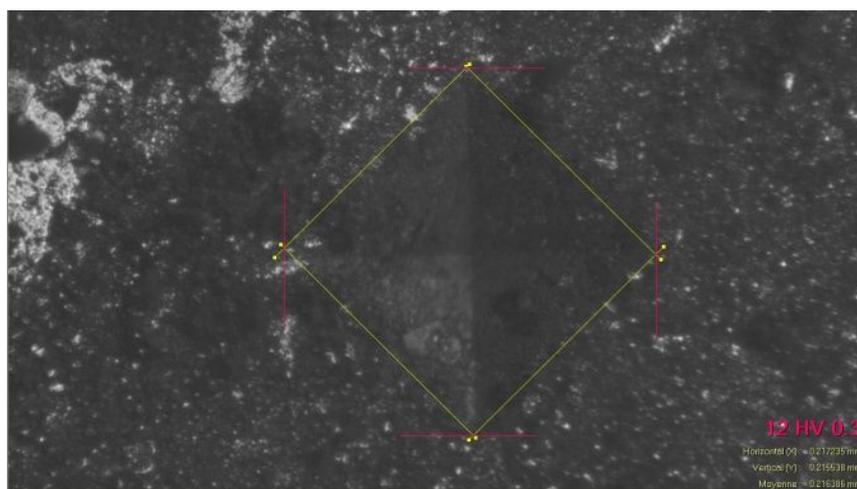


Figure 4.21 : Empreinte de l'indentation à la surface d'une pastille d'hydrure de magnésium.

Sur la **figure 4.22** est représentée l'évolution de la microdureté de l'hydrure de magnésium en fonction de la densité relative. La valeur moyenne de la microdureté reportée pour chaque échantillon est la moyenne de 10 empreintes d'indentation générées par une charge de 2.943 N appliquée par allèment à l'axe de compaction. On constate une croissance linéaire de la microdureté, μH , pour une densité relative comprise entre 63 % et 67 %. Cette valeur de 67% correspond à la limite de compaction qu'il est possible d'atteindre avec la pastilleuse utilisée. Le comportement linéaire de l'hydrure de magnésium est typique des poudres compactées et son ordre de grandeur est similaire à celui des céramiques poreuses [21]. D'après ces résultats, la microdureté d'un échantillon d'hydrure de magnésium fortement densifié à 95% a été extrapolée et estimée à 0.577 GPa. Cette étude montre que l'hydrure de magnésium fortement densifié possède une dureté plus élevée que celle de beaucoup de métaux purs tels que Mg [22], Al, Cu, Pd, Ag, La etc. [23].

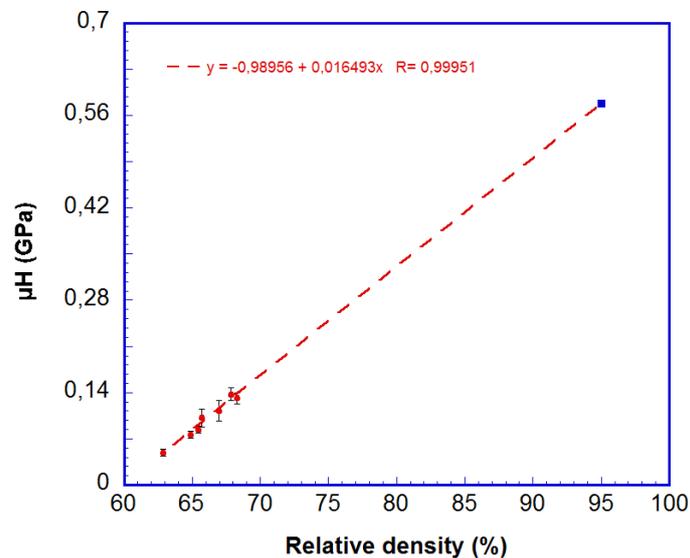


Figure 4.22 : Microdureté de l'hydrure de magnésium en fonction de la densité relative.

4.2.2.2. *Module de Young*

La nanodureté et le module de Young ont été déterminés sur des pastilles de 8 mm de diamètre élaborées par compaction uniaxiale à une pression de 1t/cm². Les tests de nano-indentation ont été effectués sur les compositions contenant les additifs vanadium ou alliage Ti-V-Cr, après compaction et application de 10 cycles d'hydruration/déshydruration. Les résultats sont présentés sur les **figures 4.23** et **4.24** et les valeurs moyennes sont reportées dans les **tableaux 4.7** et **4.8**. Les nanoduretés nH de tous les échantillons sont du même ordre de grandeur. Néanmoins, les compositions avec 4 % m. et 8 % m. de Ti-V-Cr présentent les nanoduretés les plus élevées, respectivement 0.288 GPa et 0.308 GPa. Après 10 cycles d'hydruration/deshydruration, on constate que les valeurs de nanodureté n'évoluent pas et restent stables quelque soit la composition. Par contre, on observe que les

nanoduretés mesurées sur ces échantillons sont deux fois plus élevées que la microdureté $\mu H = 0.112$ GPa mesurée sur l'hydrure de magnésium pur compacté à une pression de 1 t/cm^2 . Cette augmentation est probablement liée au caractère plus local de la nano-indentation en comparaison avec la micro-indentation, cette dernière prenant beaucoup plus en compte les effets de joints de grains et de porosité.

Les résultats montrent que le module de Young augmente avec le pourcentage d'additif. En comparant les échantillons avec 4 % m. et 8 % m. de vanadium avant de les soumettre aux cycles d'hydruration/déshydruration, on constate que le module de Young s'accroît de 17 % en passant de 4 à 8% m. de vanadium. Dans le cas des compositions avec 4 et 8 % m. de Ti-V-Cr, on observe aussi une augmentation du module élastique E de 19 %, en augmentant la proportion d'additif de 4 à 8 % massique. Au vu de ces résultats, l'hydrure de magnésium avec 8 % m. de Ti-V-Cr possède le module de Young le plus élevé avant application des cycles d'hydruration/déshydruration.

La valeur du module élastique E augmente très nettement après 10 cycles d'absorption/désorption. Les échantillons avec 4 % m. de vanadium et 4 % m. de Ti-V-Cr présentent l'accroissement relatif le plus élevé du module de Young, respectivement environ 68.5 % et 50 %. Les échantillons avec 4 et 8 % m. de vanadium et 4 % m. de Ti-V-Cr ont des modules de Young très semblables après 10 cycles, tandis que la composition avec 8 % m. de Ti-V-Cr conserve le module le plus élevé.

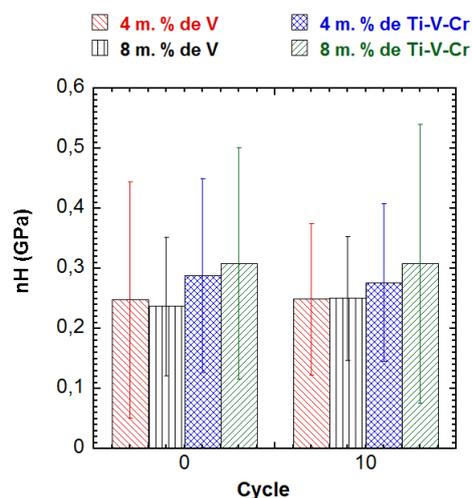


Figure 4.23 : Nanoduretés mesurées après compaction et après 10 cycles d'hydruration/deshydruration.

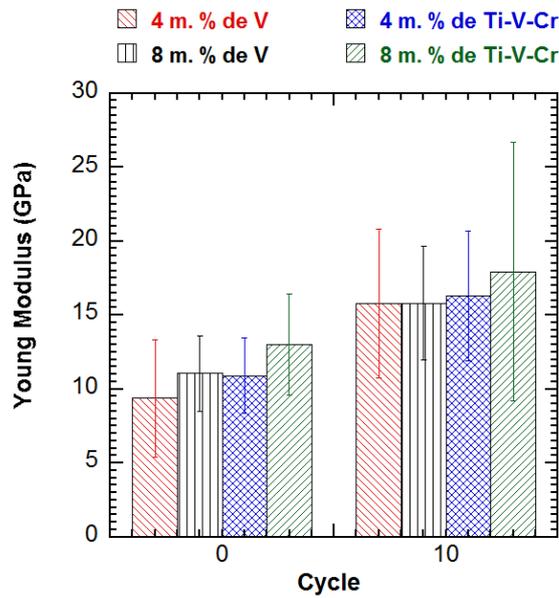


Figure 4.24 : Modules de Young mesurés après compaction et après 10 cycles d'hydruration/déshydruration.

Tableau 4.7 : Nanodureté des échantillons d'hydrure de magnésium selon les additifs.

nH (GPa)	4 m. % V	8 m. % V	4 m. % Ti-V-Cr	8 m. % Ti-V-Cr
0 cycle	0.248	0.237	0.288	0.308
10 ^{ième} cycle	0.249	0.250	0.277	0.308

Tableau 4.8 : Module de Young des échantillons d'hydrure de magnésium selon les additifs.

E(GPa)	4 m. % V	8 m. % V	4 m. % Ti-V-Cr	8 m. % Ti-V-Cr
0 cycle	9.38	11.04	10.88	13.00
10 ^{ième} cycle	15.80	15.79	16.31	17.94
Accroissement (%)	68.4	43.0	49.8	37.8

Dans le **tableau 4.9** sont présentés le module de Young et la dureté de quelques hydrures métalliques. La valeur théorique du module élastique de l'hydrure de magnésium, déterminée par Zershenas et al. [24] est comprise entre 81.93 et 95.35 GPa en fonction des hypothèses de calculs. Les mesures que l'on a effectuées montrent que le module de Young de nos matériaux est 9 fois plus faible pour les mesures réalisées après compaction et 5-6 fois plus faible pour les mesures faites après 10 cycles d'hydruration/déshydruration. Ces résultats expérimentaux sont typiques des céramiques poreuses élaborées par compaction à froid ou par frittage [29]. Si on compare les valeurs des propriétés mécaniques d'hydrures

tels que YH_2 , $\text{PdH}_{0.66}$, $\text{ZrH}_{1.83}$ ou $\delta\text{-TiH}_{1.82}$ on remarque que leurs modules de Young sont situés dans l'intervalle entre 70 et 139 GPa. D'autre part $\text{ZrH}_{1.83}$ et $\delta\text{-TiH}_{1.82}$ possèdent respectivement une dureté de 3.31 et 1.18 GPa, ce qui est environ 6 fois et 2 fois plus élevé que la dureté extrapolée pour l'hydrure de magnésium fortement densifié.

Tableau 4.9 : Dureté et module de Young des hydrures métalliques

Hydrure	MgH_2 (Théorique)	YH_2	$\text{PdH}_{0.66}$	$\text{ZrH}_{1.83}$	$\delta\text{-TiH}_{1.85}$
E (GPa)	81.93-95.35 [24]	139.00 [25]	110.00 [26]	60.40-71.19 [27]	94.65 [28]
H (GPa)	-	-	-	3.31	1.18

Le ratio entre la dureté et le module de Young, H/E , est lié au recouvrement élastique du matériau durant le test d'indentation et il est communément utilisé pour déterminer si un matériau a un comportement élastique ou plastique [30]. Dans le cas des céramiques telles que les oxydes et les carbures, H/E est estimé à 0.05. Pour les métaux purs de structure b.c.c, f.c.c et h.c.p, il atteint respectivement 0.006, 0.003, 0.004. D'après Setoyama et al. [28] les hydrures métalliques tels $\delta\text{-TiH}_{2-x}$ et $\delta\text{-ZrH}_{2-x}$ [31] ont un ratio de 0.02, ce qui correspond exactement à la valeur que l'on a trouvé pour nos échantillons à base d'hydrure de magnésium. Sur la **figure 4.25** sont comparés nos compositions à base d'hydrure de magnésium et les autres hydrures métalliques ainsi que les céramiques et les métaux. On remarque que tous les hydrures reportés sur cette figure sont positionnés sur une même ligne de ratio H/E , ce qui est représentatif d'un comportement mécanique intermédiaire entre le comportement des matériaux élastiques tels que les céramiques et les matériaux plastiques tels que les métaux.

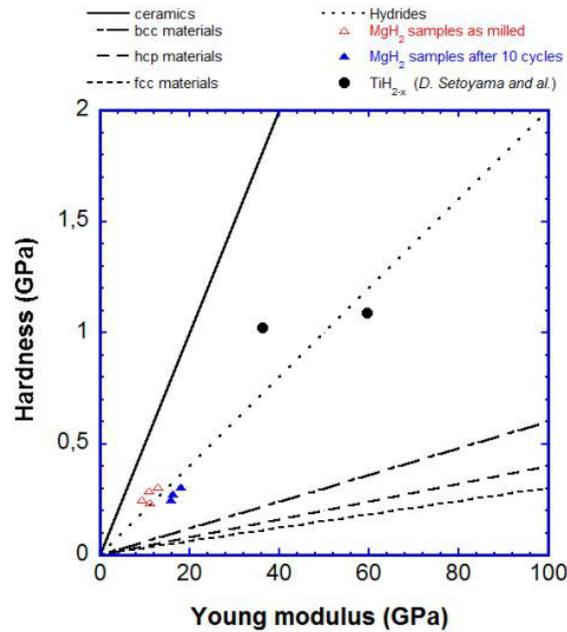


Figure 4.25 : Ratio H/E obtenus pour nos échantillons d'hydrure de magnésium et pour les hydrures de titane comparés aux céramiques et aux métaux [28]

La distribution de taille des particules et la morphologie des particules sont des paramètres importants qui influencent la variation du module élastique des composites après le compactage de la poudre. Dans le cas de la composition avec 8 % m. de Ti-V-Cr, la grande proportion de petites particules permet une meilleure compaction qui mène à une porosité moins élevée et des propriétés mécaniques plus importantes. Initialement les échantillons avec 4 % m. de Ti-V-Cr et 8 % m. de vanadium présentent des distributions de taille des particules assez proches. Néanmoins, après broyage mécanique, la composition avec 4 % m. de Ti-V-Cr fait apparaître des particules avec des fissures et des défauts qui pourraient expliquer les propriétés mécaniques moins élevées observées avec cet échantillon (**tableau 4.8**). Le module d'Young le plus faible est observé pour la composition avec 4 % m. de vanadium et peut être corrélé à la plus grande proportion de particules micrométriques qui créent un arrangement possédant des macroporosités.

Le renforcement du module élastique, E , durant les cycles d'hydruration/deshydruration est étroitement lié à la formation des agglomérats micrométriques. Il est bien connu que le frittage et la recristallisation ont un impact très important sur les propriétés mécaniques des poudres compactées. Dans notre cas, ces phénomènes sont responsables de la réduction de la densité de défauts microstructuraux qui affecte le recouvrement élastique. La présence de joints de grains, révélée par les images MEB, est la caractéristique d'une augmentation de la cohésion entre les particules d'hydrure de magnésium et peut expliquer les valeurs plus élevées du module de Young observées après les 10 cycles d'hydruration/deshydruration.

4.3. Elaboration d'un modèle COMSOL

Lors des études précédentes, J. Charbonnier [32], A. Chaise [33], S. Garrier [34] et B. Delhomme [35] ont élaboré des modèles physiques permettant la simulation des réactions d'absorption et de désorption. Grâce à ces modèles, le comportement thermique des réservoirs à base d'hydrure de magnésium a pu être simulé et les résultats numériques ont été validés par les expériences. Néanmoins, le logiciel Fluent® utilisé pour ces calculs numériques est limité à la prise en compte des phénomènes de mécanique des fluides et de thermique. Afin de modéliser le comportement mécanique et physique d'un réservoir d'hydrure de magnésium, il est indispensable à faire appel à un logiciel de multiphysique capable de traiter en même temps le transfert thermique, la transformation de phase entre Mg et MgH₂ et la mécanique du solide. Le logiciel que l'on a choisi d'utiliser pour traiter ces aspects est COMSOL Multiphysics®.

La géométrie retenue pour comparer les calculs thermiques de Fluent et de COMSOL correspond à celle du porte-échantillon de dilatométrie. On considère donc une pastille d'hydrure de magnésium de 2 cm de diamètre et 1 cm de hauteur. Elle est insérée dans un porte-échantillon cylindrique en acier inoxydable 316L de diamètre interne égale à 2 cm, d'une épaisseur de 1.4 mm et d'une longueur de 6 cm. La température initiale de l'ensemble du système est de 310°C. La température de la paroi interne du cylindre est fixée à 310°C durant la simulation pour représenter la régulation thermique. Enfin, des conditions aux limites de type convection sont imposées à la paroi externe pour tenir compte de la convection naturelle externe (le coefficient de convection naturelle est égale à 10 et la température externe est fixée à 100°C). En raison de la symétrie du problème, on a considéré uniquement la moitié de la géométrie (fig. 4.26). Une pression constante de 10 bars d'hydrogène, nécessaire à l'alimentation de la réaction d'hydruration, a été imposée en raison de la simplicité des calculs.

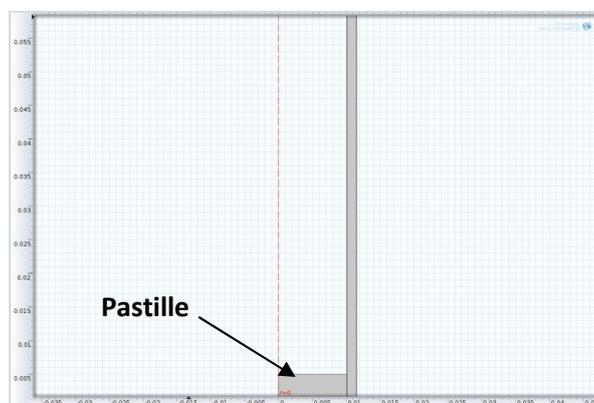


Figure 4.26: Géométrie du porte-échantillon avec la pastille d'hydrure de magnésium

Sur les **figures 4.27** et **4.28** sont présentés les résultats des simulations issues des deux logiciels Fluent et COMSOL. On constate que la réaction d'hydruration simulée avec les deux logiciels atteint sa saturation au même instant, à 180 s. Les courbes d'avancement de la réaction d'absorption sont très similaires, avec au départ une vitesse de réaction légèrement supérieure affichée par les calculs avec Fluent. Les résultats sur l'évolution de la température de la pastille lors de la réaction d'absorption sont aussi très proches, le maximum atteint au même instant est de 362°C pour les deux simulations. Force est de constater que COMSOL est aussi performant que Fluent en ce qui concerne les calculs de transfert thermiques et de cinétiques. COMSOL pourrait être utilisé pour la modélisation de problèmes couplés avec le comportement mécanique de l'hydrure de magnésium. Dans notre cas, des études plus approfondies sur les changements microstructuraux, les propriétés mécaniques et leurs évolutions durant les cycles d'hydruration/deshydruration seront nécessaires afin d'aboutir à un modèle de calculs.

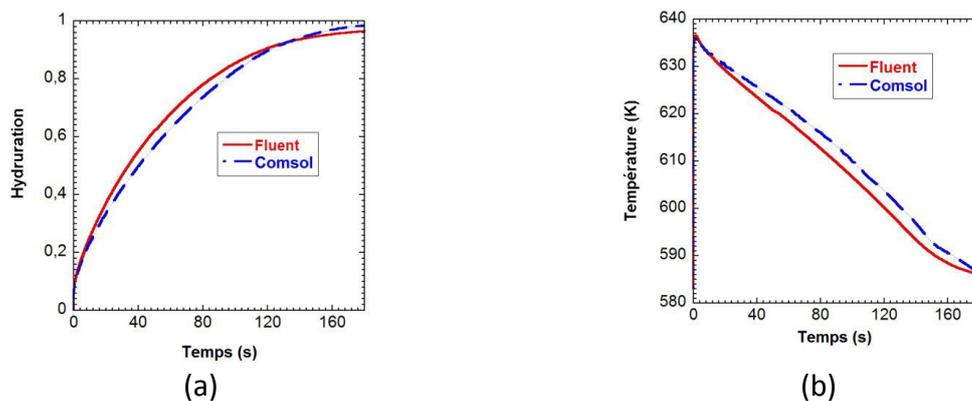


Figure 4.27: Résultats des simulations avec COMSOL et Fluent: (a) Cinétique d'absorption et (b) Evolution de la température de la pastille

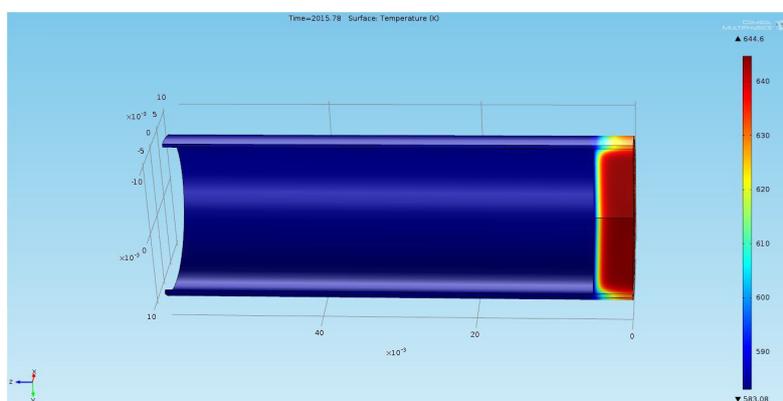


Figure 4.28: Distribution de température calculée avec COMSOL dans une 1/2 pastille d'hydrure de magnésium.

4.4. Conclusion

Des expériences de dilatométrie in-situ ont été réalisées sur des pastilles d'hydrure de magnésium avec pour additif du vanadium ou un alliage Ti-V-Cr. Tous les échantillons présentent une forte expansion durant les premiers 10 cycles. Les compositions avec 4 et 8 % m. de Ti-V-Cr atteignent les plus grandes amplitudes de gonflement et les résultats issus des tests avec des porte-échantillons à paroi épaisse ont révélé respectivement des contraintes radiales de 12 et 14.9 MPa. La stabilisation de l'expansion pour les deux compositions avec Ti-V-Cr se produit à leur niveau de contrainte maximale. Dans le cas des composites avec l'additif de vanadium, le comportement lors des cycles d'hydruration/deshydruration est très différent. Les contraintes radiales maximales sont plus faibles qu'avec l'additif Ti-V-Cr, avec respectivement 9.5 et 6.8 MPa pour 4 et 8 %m. de vanadium. L'expansion est plus élevée avec 4% m. de vanadium qu'avec 8 % m. De plus, la composition avec 8 % m. montre un comportement qui se caractérise par une décroissance de l'amplitude de gonflement au-delà du 50^{ième} cycle et un retour à un niveau proche du niveau initial après 100-150 cycles. Ce phénomène de contraction a été vérifié par les résultats obtenus avec les deux types de porte-échantillons. La comparaison de l'évolution microstructurale ainsi que les comportements du gonflement caractéristiques des compositions contenant 8 % de vanadium et Ti-V-Cr ont permis une meilleure compréhension des mécanismes responsables du gonflement irréversible des pastilles d'hydrure de magnésium. Durant les cycles d'absorption/désorption, la coalescence des nanoparticules d'hydrure de magnésium conduit à la création de larges agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres de diamètres et à la formation d'une poudre mono-disperse. Ce phénomène induit une augmentation de la porosité au sein du matériau, ce qui explique l'expansion progressive des composites. Dans le cas des échantillons avec Ti-V-Cr, l'agglomération et le frittage des particules sont beaucoup plus prononcés et génèrent une augmentation drastique de la taille des particules et de la porosité. L'additif de vanadium semble le mieux adapté, puisqu'il limite le déplacement des joints de grain et l'agglomération des particules, ce qui réduit l'expansion volumique des échantillons.

Pour la première fois, des mesures des propriétés mécaniques des composites à base d'hydrure de magnésium ont été effectuées. La microdureté des pastilles d'hydrure de magnésium pur en fonction de leur densité relative a permis l'élaboration d'une loi linéaire. Grâce à cette équation, on a estimé la valeur de la dureté d'un échantillon d'hydrure de magnésium qui serait hautement densifié (95%) à 0.577 GPa. Ce résultat montre que l'hydrure de magnésium présente une dureté plus élevée que le magnésium dont la dureté est de 0.30-0.35 GPa. Les tests de nanoindentation confirment l'ordre de grandeur de la dureté des échantillons avec 4 et 8 % m. d'additif avant et après 10 cycles d'hydruration. La nanodureté demeure inchangée après les cycles d'hydruration et sa valeur se situe entre 0.24 et 0.31 GPa pour les différentes compositions. On a constaté que l'augmentation du module de Young est directement corrélée au processus de recristallisation et de frittage des

nanoparticules. Dans les deux cas, avant et après 10 cycles d'hydruration/deshydruration, le module élastique E de la composition avec 8 % de Ti-V-Cr est plus élevé que celui de l'hydruure de magnésium avec 8 % m. de vanadium. Cette différence affecte considérablement le contact mécanique avec la paroi en acier inoxydable du porte-échantillon et coïncide avec la plus grande amplitude de déformation mesurée pour l'échantillon avec 8 % de Ti-V-Cr.

Les résultats sur la dureté et le module de Young des échantillons nous ont permis de donner une estimation du rapport H/E qui définit le recouvrement élastique des matériaux. Dans le cas de nos composites à base d'hydruure de magnésium, cette valeur est égale à 0.02, ce qui correspond exactement à la valeur déterminée pour les hydrures de Zr et Ti par les études scientifiques menées antérieurement. Ainsi on peut situer le comportement mécanique des hydrures métalliques comme étant intermédiaire entre le comportement élastiques de matériaux tels que les céramiques et le comportement plastique et ductile des métaux purs.

4.5. Bibliographie

- [1]H. Peisl, Lattice strains due to hydrogen in metals, Topics in Applied Physics, 28(1978) 53
- [2]J. Peisl. Lattice Distorsion, Elastic Interaction and Phase Transitions of Hydrogen in Metals, Festkörperprobleme XXIV, (1984)
- [3]R. Griessen, R. Feenstra, Volume changes during hydrogen absorption in metals, J. Phys. F., Met. Phys., 15(1985) 1013.
- [4]M.P. Pulls. Effects of crack tip stress states and hydride-matrix interaction stresses on delayed hydride cracking, Metallurgical Transactions, A 21A(1990)
- [5]Y. Greenbaum, D. Barlam, M.H. Mintz, R.Z. Shneck, Elastic fields generated by semi-spherical hydride particle on a free surface of a metal and their effect on its growth, J. Alloys Comp., 509 (2011) 4025
- [6]U. Laudahn, A. Pundt, M. Bicker, U.v. Hulsén, U. Geyer, T. Wagner, R. Kirchheim, Hydrogen-induced stress in Nb single layers, J. Alloys Comp., 490 (1999) 293
- [7]A. Pundt, U. Laudahn, U.v. Hulsén, U. Geyer, T. Wagner, M. Getzlaff, M. Bode, R. Wiesendanger, R. Kirchheim, Hydrogen induced plastic deformation of thin films, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 594 (2000)75
- [8]M. Dornheim, A. Pundt, R. Kirchheim, S.J.v.d. Molen, E.S. Kooij, J. Kerssemakers, R. Griessen, H. Harms, U. Geyer, Stress development in thin yttrium films on hard substrates during hydrogen loading, J. Applied Phys., 93 (2003)11
- [9]B. Charlas, O. Gillia, P. Doremus, D. Imbault, Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 16031
- [10]B. Charlas, A. Chaise, O. Gillia, P. Doremus, D. Imbault, Investigation of hydride powder bed swelling and shrinking during hydrogen absorption/desorption cycles under different compressive stresses, J. Alloys Comp., 580 (2013) S149
- [11]A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, CGS. Pillai, Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 3677
- [12]C.K. Lin, S.M. Huang, Y.H. Jhang, Effects of cyclic hydriding–dehydriding reactions of Mg₂Ni alloy on the expansion deformation of a metal hydride storage vessel, J. Alloys Comp., 509 (2011) 7162

- [13]C.K. Lin, Y.C. Chen, Effects of cyclic hydriding-dehydriding reactions of LaNi_5 on the thin-wall deformation of metal hydride storage vessels with various configurations, *Renewable Energy*, 48 (2012) 404
- [14]S. Nachev, P. de Rango, B. Delhomme, D. Plante, B. Zawilski, F. Longat, Ph. Marty, S. Miraglia, D. Fruchart, In-situ dilatometry measurements of MgH_2 compacted disks, *J. Alloys Comp.*, 580 (2013) S183
- [15]D. Mirabile Gattia, G. Gizer, A. Montone, Effects of the compaction pressure and of the cycling process on kinetics and microstructure of compacted MgH_2 -based mixtures, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (18) (2014) 9924-9930
- [16]S. Nachev, P. de Rango, D. Fruchart, N. Skryabina, P. Marty, Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH_2 upon hydrogen cycling, *J. Alloys Comp.*, (2015) In Press
- [17]S. Nachev, P. de Rango, N. Skryabina, A. Skachkov, V. Aptukov, D. Fruchart, P. Marty, Mechanical behavior of highly reactive nanostructured MgH_2 , *Int. J. Hydrogen Energy* (2015) Accepted Manuscript
- [18]J.B. Wachtman, *Mechanical Properties of Ceramics*, Wiley and Sons, New York, Inc., 1996
- [19]W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564
- [20]J. Woigard, J.C. Daegenton, An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurement, *J. Mater. Res.*, 12 (1997) 2455
- [21]D. Kenfaui, M. Gomina, D. Chateigner, J. G. Noudem, Mechanical properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bulk oxides intended to be used in thermoelectric generators, *Ceramics International*, 40, 7 (2014) 10237
- [22]S. Kawamori, T. Machida, Microstructure and mechanical properties of alumina-dispersed magnesium fabricated using mechanical alloying method, *Materials Transactions*, 48 (2007) 373
- [23]Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements, IFI-Plenum, New York, USA, 1968
- [24]M. Zarshenas, R. Ahmed, M.B. Kanoun, B. Haq, A.R.M Isa, S. Goumri-Said, First principle investigations of the physical properties of hydrogen-rich MgH_2 , *Phys. Scr.*, 88 (2013) 065704
- [25]A.G. Baettie, Acoustic velocity measurements in the metal hydrides, $\text{ScH}_{1.99}$, $\text{YH}_{1.93}$, $\text{ErH}_{1.81}$, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972)3219

- [26]A. Fabre, E. Finot, J. Demoment, S. Contreras, In situ measurement of elastic properties of PdH_x, PdD_x, and PdT_x, J. Alloys Comp., 356-357 (2003) 372
- [27]J. Xu, S.Q. Shi, Investigation of mechanical properties of ε-zirconium hydride using micro- and nano-indentation techniques, J. Nucl. Mat., 327 (2004) 165
- [28]D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Mechanical properties of titanium hydride, J. Alloys Comp., 381 (2004) 215
- [29]Z. Chen, X. Wang, V. Bhakhri, F. Giuliani, A. Atkinson, Nanoindentation of porous bulk and thin films of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, Acta Materialia, 61 (2013) 5720
- [30]K. Tanaka, H. Koguchi, T. Mura, A dislocation model for hardness indentation problems - II, Int. J. Eng. Sci., 27 (1989) 11
- [31]S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi, Thermal and mechanical properties of zirconium hydride, J. Alloys Comp.; 293 - 295 (1999) 908
- [32]J. Charbonnier, Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène, PhD thesis, Université Joseph Fourier 2006
- [33]A. Chaise, Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de métallique, PhD thesis, Université Joseph Fourier 2008
- [34]S. Garrier, Conception et simulation d'un réservoir à hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un matériau à changement de phase, PhD thesis, Université de Grenoble 2011
- [35]B. Delhomme, Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium et d'une source externe de chaleur, PhD thesis Université de Grenoble 2012

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives

Le déploiement de l'hydrogène en tant que nouveau vecteur énergétique est conditionné au développement de technologies permettant son stockage à grande échelle, sous forme compacte et sûre. Issus d'une collaboration étroite entre l'Institut Néel et le LEGI, les réservoirs à base d'hydrure de magnésium commercialisés par McPhy Energy offrent une solution efficace pour répondre à ce besoin. Le matériau composite est aujourd'hui produit à l'échelle industrielle par co-broyage d'hydrure de magnésium et de métaux de transition, puis mise en forme par compaction uniaxiale. Ce matériau nanostructuré possède des performances remarquables tant en termes de cinétique de réaction que de stabilité de la capacité massique d'absorption au fil des cycles d'hydruration. Les études précédentes ont abouti à une optimisation de la gestion thermique et fluïdique du système "matériau + réservoir", notamment grâce à l'introduction de Graphite Naturellement Expansé améliorant la conductivité thermique des composites. Cependant, les applications visées, et en particulier la gestion des énergies renouvelables intermittentes, supposent une durée de vie des réservoirs d'au moins 10 ans, soit environ 5000 cycles. Leur développement suscite donc la question de la fiabilité mécanique de ces systèmes. Les précédentes études ont mis en évidence l'apparition de contraintes mécaniques irréversibles sur les parois des réservoirs, générées par le gonflement des composites au fur et à mesure des cycles d'hydruration. Ainsi l'approfondissement des connaissances sur le comportement mécanique des composites à base d'hydrure de magnésium s'est avéré indispensable. La présente étude s'est intéressée à cet aspect mécanique, en établissant des corrélations avec l'évolution des propriétés microstructurales, et en apportant des éléments de réponse quand à la compréhension du phénomène de gonflement irréversible.

L'étude microstructurale menée sur des compositions contenant les additifs vanadium, Ti-V-Cr et Nb₂O₅ montre qu'à l'issue du broyage mécanique, les poudres présentent des microstructures relativement similaires. La taille des cristallites de phase β -MgH₂ est de l'ordre de 12 nm. On observe systématiquement une distribution bimodale de la taille de particules avec en volume, environ 2/3 de particules submicroniques (0,2 à 1 μ m) et 1/3 de particules micrométriques (1 à 200 μ m). Néanmoins, la proportion de particules nanométriques varie selon l'additif. Ainsi les échantillons contenant Ti-V-Cr ou Nb₂O₅ présentent la plus grande proportion de particules nanométriques. On a également constaté que l'augmentation de la proportion d'additif favorise la nanostructuration et l'affinement de la poudre. Lors des tous premiers cycles d'absorption/désorption, les particules d'hydrure de magnésium subissent un phénomène de recristallisation très marqué. Ainsi, pour tous les échantillons étudiés, la taille des cristallites passe de 12 nm à environ 85 nm dès le premier cycle. Les mesures de granulométrie se sont révélées particulièrement pertinentes, en permettant de suivre l'évolution des poudres sur un grand nombre de cycles, et surtout en mettant en évidence des différences de comportement importantes selon les additifs. Ainsi, au cours des cycles, nous observons la disparition progressive des particules les plus fines et la formation d'une proportion croissante d'agglomérats micrométriques. La composition avec 8 % m. de Ti-V-Cr présente l'évolution la plus rapide, la population de particules submicrométriques ayant totalement disparue dès le 50^{ième} cycle, tandis que les échantillons

avec 8 % m. de vanadium semblent permettre de limiter plus efficacement ce phénomène d'agglomération. Au fur et à mesure des cycles, la composition avec 8 % m. de Ti-V-Cr fait également apparaître une porosité apparente beaucoup plus importante qu'avec le vanadium.

En soumettant les poudres à des recuits de longue durée, nous avons clairement démontré que la formation des agglomérats n'est pas attribuable à un simple effet thermique mais qu'il s'agit d'un mécanisme de recristallisation dynamique induit par les réactions d'absorption et/ou de désorption de l'hydrogène. Cette recristallisation dynamique est stimulée par la densité importante de défauts structuraux induits lors du broyage mécanique, en particulier en présence des additifs les plus abrasifs (Ti-V-Cr et Nb₂O₅). Néanmoins, l'évolution plus rapide de la granulométrie observée en l'absence d'additif laisse entrevoir l'existence d'un second mécanisme : le piégeage des joints de grains par les particules d'additifs. Les deux processus sont amplifiés par l'augmentation de la proportion d'additif et entrent donc vraisemblablement en compétition.

Cette analyse de l'évolution des microstructures permet d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes responsables du gonflement irréversible des composites. En effet, durant les cycles d'absorption/désorption, la coalescence des nanoparticules conduit à la création de larges agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres de diamètres et à la formation d'une poudre mono-disperse. Ce phénomène induit une augmentation de la porosité au sein du matériau, et provoque l'expansion progressive des composites.

Afin d'étudier le comportement mécanique des composites au cours des cycles et de quantifier le gonflement, des mesures de dilatométrie in-situ ont été réalisées. Les résultats montrent que tous les échantillons subissent une forte expansion durant les 10 premiers cycles. Bien que ces mesures présentent une certaine dispersion, elles ont permis d'identifier des comportements distincts selon l'additif utilisé. Ainsi, les matériaux co-broyés avec Ti-V-Cr sont ceux qui atteignent les plus grandes amplitudes de gonflement. Une stabilisation du phénomène est observée après environ 50 cycles et les contraintes radiales maximales ont été estimées respectivement à 12 et 15 MPa pour 4 et 8 % m. de Ti-V-Cr. Un comportement très différent est observé avec le vanadium. Non seulement les amplitudes de gonflement sont nettement plus modérées et également plus faible avec 8% qu'avec 4% m. de vanadium (respectivement 9,5 MPa et 6,8 MPa), mais au-delà du 50^{ième} cycle, on voit apparaître une contraction qui ramène l'expansion à un niveau proche du niveau initial après une centaine de cycles. Ces résultats sont parfaitement en accord avec l'analyse microstructurale : avec l'additif Ti-V-Cr, l'agglomération et le frittage des particules sont beaucoup plus prononcés et génèrent une augmentation marquée de la taille des particules et de la porosité, tandis que l'addition de vanadium tend à entraver le déplacement des joints de grain et l'agglomération des particules, ce qui réduit l'expansion volumique des échantillons et par la même l'amplitude du gonflement irréversible.

Ces résultats ont été complétés par des mesures de micro et de nano-dureté. A notre connaissance, c'est la première fois que ce type de caractérisations est mené sur des matériaux à base d'hydrure de magnésium. Une loi linéaire a été déterminée grâce à laquelle on a estimé à environ 0.58 GPa la dureté d'un échantillon d'hydrure de magnésium fortement densifié à 95 % de la densité théorique. Ce résultat montre que l'hydrure de magnésium est un matériau plus dur que le magnésium. Les tests de nano-indentation ont révélé que le module de Young des composites augmente au cours de la recristallisation et du frittage des nanoparticules. Le module élastique de la composition avec 8 % de Ti-V-Cr est plus élevé que celui de la composition avec 8 % de vanadium, tant à l'issue du broyage qu'après 10 cycles. Cette différence entre les deux additifs est cohérente avec la différence de comportement observée en dilatométrie. Elle justifie la contrainte plus faible observée avec les échantillons contenant du vanadium. Enfin, le ratio H/E a été évalué à 0.02 et situe le comportement élasto-plastique des échantillons d'hydrure de magnésium dans un même groupe que les hydrures de titane et de zirconium.

L'étude de l'impact des propriétés mécaniques des additifs sur la densité de défauts structuraux induits, ainsi qu'une compréhension plus approfondie des mécanismes intervenant au niveau de la réaction d'interface entre les additifs et l'hydrure de magnésium seraient nécessaires pour mieux maîtriser les changements microstructuraux intervenant au cours des cycles d'hydruration. Du point de vue du comportement mécanique, une étude systématique de l'évolution de la micro-dureté en fonction de l'additif et du nombre de cycles permettrait d'approfondir notre compréhension du comportement des composites. Néanmoins, les résultats obtenus au cours de cette thèse permettent d'ores et déjà de conclure que l'additif le mieux adapté est le vanadium, et que son emploi est satisfaisant, dans la mesure où il permet de limiter les contraintes mécaniques induites sur les parois des réservoirs, au delà d'une centaine de cycles.

Abstract

The last decade the magnesium hydride stood out as the most attractive candidate for solid storage of hydrogen at large scale. The main subject of this study is the phenomenon of irreversible swelling of the composites based on magnesium hydride, during the hydriding/dehydriding cycles as well as the evolution of their mechanical properties.

In-situ dilatometry measurements and the microstructural characterizations (SEM, granulometry) were performed on magnesium hydride samples co-milled with vanadium or Ti-V-Cr additive. The results reveal that the coalescence of nanometric particles tends to create large agglomerates, which induce an increase in porosity, and explain the progressive swelling of composites.

The nanoindentation tests performed on compacted pellets show an enhancement of about 30 % of the Young modulus after 10 cycles. From the Vickers hardness measured on compacted powders, the hardness of a highly densified magnesium hydride was extrapolated to 0.58 GPa, which shows that the magnesium hydride is harder than magnesium.

Keywords: magnesium hydride, hydrogen storage, energy storage, microstructure, mechanical properties, mechanical behavior

Résumé

Lors de la dernière décennie, l'hydrure de magnésium est apparu comme le candidat le plus intéressant pour le stockage solide de l'hydrogène à grande échelle. La présente étude s'est intéressée au gonflement irréversible de composites à base d'hydrure de magnésium durant les cycles d'hydruration/déshydruration ainsi qu'à l'évolution de leurs propriétés mécaniques.

Les expériences de dilatométrie in-situ et les caractérisations microstructurales (MEB, granulométrie), menées sur des échantillons de MgH_2 co-broyés avec des additifs de vanadium ou Ti-V-Cr ont montré que la coalescence des particules nanométriques favorise la formation de larges agglomérats qui induisent une augmentation de la porosité et qui expliquent le gonflement irréversible des composites.

Les tests de nano-indentation ont montré une augmentation du module de Young de plus de 30 % après 10 cycles d'hydruration/déshydruration. Les mesures de la dureté Vickers sur des pastilles de MgH_2 sans additif ont permis d'estimer sa dureté en fonction de la densité relative. Ainsi la dureté d'une pastille qui aurait une densité proche de la densité théorique (95 %) a été extrapolée à 0.58 GPa.

Mots Clés: hydrure de magnésium, stockage de l'hydrogène, stockage d'énergie, microstructure, propriétés mécaniques, comportement mécanique