



HAL
open science

Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène

Eliane Alasmar

► **To cite this version:**

Eliane Alasmar. Systèmes ternaires à base de magnésium : synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Libanaise, 2018. Français. NNT : 2018BORD0023 . tel-01800110

HAL Id: tel-01800110

<https://theses.hal.science/tel-01800110>

Submitted on 25 May 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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ET DE L'UNIVERSITÉ LIBANAISE

ÉCOLE DOCTORALE des Sciences Chimiques
ÉCOLE DOCTORALE des Sciences et Technologie

Par Eliane ALASMAR

**Systemes ternaires à base de magnésium: synthèse,
structure, propriétés physiques, stockage et/ou
production d'hydrogène**

Sous la direction de Jean-Louis BOBET et Mirvat ZAKHOUR
Et la co-direction de Etienne GAUDIN et Michel NAKHL

Soutenue le 28/02/2018

Membres du jury :

Mme Anne JOULAIN
M. Luc AYMARD
M. Kamil Rahmé
Mme Anne JOULAIN
M. Roger LTEIF
M. Jean-François SILVAIN

Université de Poitiers
Université de Picardie Jules Verne
Notre Dame University (NDU)
Université de Poitiers
Université de Saint Joseph
Université de Bordeaux

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Invité

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur Fawaz EL OMAR, et Monsieur Thierry Toupance de m'avoir accepté en tant qu'étudiante de doctorat en cotutelle entre l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie de l'Université Libanaise et l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université Bordeaux.

Ce travail de thèse s'est déroulé entre le Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM/PR2N) à Fanar et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB UPR-9048). A cet égard, je remercie Monsieur Michel NAKHL (Directeur de la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie et du laboratoire LCPM) et Monsieur Mario MAGLIONE (directeur du laboratoire en France).

Je souhaite surtout remercier le Conseil National de la Recherche Scientifique de la République Libanaise (CNRS-L) et l'Université Libanaise (UL) pour le co-financement de ma thèse.

Je suis très honoré de la présence de Madame Anne JOULAIN, en tant que président du jury et examinateur de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs Luc AYMARD et Kamil RAHME pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur Roger LTEIF pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse en tant qu'examineur.

J'exprime mes profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Madame Mirvat ZAKHOUR et Monsieur Jean-Louis BOBET, de même mes co-directeur Messieurs Michel NAKHL et Etienne GAUDIN, pour leur soutien et leur aide tout au long du projet. Ils ont fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon plus globale, je les remercie pour leur bonne humeur et leur compréhension qui m'ont permis de passer trois années agréables au sein des deux laboratoires.

Je remercie tous mes collègues du LCPM/PR2N et de l'ICMCB pour leur enthousiasme qui a contribué à ce que mon travail se déroule dans d'excellentes conditions. Surtout mes collègues Tawfik ELNABULSI, Abdel Salam AWAD, Toufik TAYEH, Dayane CHLELA, Diya HACHEM, Serge BACHA, Bahia CHALOUHI, Rana AZAR, Solange VIVES, Tadgh MAHON, waldimir CARVALHO, Volatiana RAZAFINDRAMANANA, Anais DURAND, Clio AZINA et Christophe CONA.

En espérant n'omettre personne, je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail, surtout Michel LAHAYE (microsonde), Eric LEBRAUD (diffraction X) et Roland HABSHI (MEB). Je remercie spécialement Madame Isabelle AUBERT pour sa collaboration et ses fructueuses discussions que nous avons partagées ensemble.

Je remercie spécialement mes très chères amies: Carole TANIOS, Daa MEREIB, Serena KHAIRALLAH et Rim BITAR pour leur soutien moral et leurs encouragements permanents. Je souhaite remercier également Jinane HADDAD, Joyce BOU SLEIMAN et Eddy OUAYJAN surtout pour les moments partagés en France.

Je tiens à adresser un grand merci à mes parents, mon frère et ma grande mère pour avoir toujours cru en moi et m'avoir soutenu tout au long des années d'études.

Pour finir, je tiens à remercier Jésus-Christ, mon sauveur, sans qui rien ne serait. Je remercie aussi Chahine ALASMAR pour tout l'amour, la confiance qu'il m'a apportée, le soutien et pour tous ce qu'il a fait pour moi.

Titre : Systèmes ternaires à base de magnésium: synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et/ou production d'hydrogène

Résumé : L'utilisation des combustibles fossiles est responsable de l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Parmi les solutions de remplacement envisagées, l'hydrogène constitue un vecteur d'énergie très intéressant. Toutefois, cette solution ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à la production de l'hydrogène et à son stockage seront résolues.

Le premier objectif de cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de composés ternaires à base de magnésium dans le système ternaire TR-M-Mg (avec TR = Terres Rares et M = métaux de transition) qui pourraient être de bons candidats pour le stockage de l'hydrogène. Ces composés pourraient de plus avoir d'autres applications, notamment comme matériaux de structure, du fait de leur très faible densité. La composition NdNiMg₁₅ a fait l'objet d'une étude complète. Cette phase cristallise selon une symétrie quadratique avec $a = 10,0602(1)$ et $c = 7,7612(2)$ Å et un groupe d'espace P4/nmm. Un ordre antiferromagnétique à 9 K est observé et la capacité massique de stockage réversible est de 4 %^{mass}. Cette nouvelle phase a montré un effet durcissant sur le magnésium.

Le deuxième objectif de cette thèse concerne la production d'hydrogène par hydrolyse i) des composés ternaires TR-M-Mg qui pourrait être considérée comme une possibilité économique et énergétique pour valoriser les déchets de ces composés et ii) des mélanges ternaires TR-M-Mg élaborés par broyage mécanique. Le broyage a permis la création des défauts favorisant ainsi la corrosion des métaux. De plus, la production d'hydrogène par hydrolyse des composites Mg-NdNiMg₁₅ (70, 80 et 90 %^{mass}. Mg) a été réalisée et comparée à celle du composé NdNiMg₁₅ (64 %^{mass}. en Mg). Le mécanisme de corrosion principal déduit des essais électrochimiques sur les composites est la corrosion galvanique.

Mots clés : Composés ternaires, Magnésium, Structure cristalline, Stockage d'hydrogène, propriétés physiques, Hydrolyse.

Title : Magnesium-based ternary systems: synthesis, structure, physical properties, storage and/or hydrogen production

Abstract : The use of fossil fuels (non-renewable energy) is responsible for the increase of the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. Among the considered alternatives, hydrogen is seen as the most attractive energy vector. Production and storage of hydrogen is one of the key challenges in developing the hydrogen economy. The first objective of this thesis deal with the synthesis and characterization of magnesium-based ternary compounds in the RE-TM-Mg ternary system (with RE = Rare Earth and TM = transition metals) which could be good candidates for hydrogen storage. These compounds could also have other applications than the hydrogen storage in the future such as light structured material. The NdNiMg₁₅ compound has been the subject of a completed study. This phase crystallizes with a tetragonal symmetry ($a = 10.0602(1)$ and $c = 7.7612(2)$ Å and a space group P4/nmm). It showed an antiferromagnetic ordering at 9 K and a reversible hydrogen storage capacity of 4 %^{mass}. This phase exhibited a hardening effect respect to magnesium compound.

The second objective of this thesis concerns the hydrogen production by hydrolysis of i) RE-TM-Mg ternary compounds, which could be considered as an economic and energetic possibility to valorize the waste of these compounds and ii) RE-TM-Mg ternary mixtures prepared by ball milling. The grinding creates defects thus promoting the corrosion of the metals. In addition, the hydrogen production by hydrolysis of the Mg-NdNiMg₁₅ composites (70, 80 and 90 %^{mass}. Mg) was carried out and compared with that of the NdNiMg₁₅ compound (64 %^{mass}. Mg). The main corrosion mechanism determined from the electrochemical measurements of the composites is the galvanic corrosion.

Keywords : Ternary compounds, Magnesium, Crystalline structure, Hydrogen storage, physical properties, Hydrolysis.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	21
Références bibliographiques de l'introduction générale	26
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	27
I.1. Le Magnésium	29
I.1.1. Historique.....	29
I.1.2. Origine et caractéristiques.....	29
I.1.3. Les Alliages de magnésium	30
I.1.3.1. Nomenclature	30
I.1.3.2. Avantages et inconvénients.....	31
I.1.3.3. Propriétés mécaniques et de corrosion.....	32
I.1.4. Domaines d'utilisation du Magnésium et de ses alliages.....	33
I.2. Stockage d'hydrogène.....	34
I.2.1. Introduction	34
I.2.2. Hydrure de Magnésium	38
I.2.2.1. Propriétés structurales du système Mg-H	38
I.2.2.2. Propriétés de sorption d'hydrogène.....	39
I.2.3. Hydrures des composés à base de magnésium	45
I.2.3.1. M-Mg et TR-M-Mg	45
I.2.3.2. Cas particuliers du système Nd-Ni-Mg riche en magnésium	48
I.2.3.3. Les alliages LPSO (Long Period Stacking Ordered).....	51
I.3. Production d'hydrogène	55
I.3.1. Introduction	55
I.3.2. Production d'hydrogène par hydrolyse de l'aluminium et des hydrures complexes	56
I.3.3. Production d'hydrogène par hydrolyse du Mg et de son hydrure	57
I.3.3.1. Effets des métaux de transition	59
I.3.3.2. Effets des sels.....	60
I.3.4. Hydrolyse des alliages à base de Mg.....	62
I.3.4.1. Systèmes H-Mg-TR	62

I.3.4.2. Déchets d'alliages de Mg	63
I.4. Conclusions	65
Références Bibliographiques du Chapitre I.....	66
CHAPITRE II: METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	73
II.1. Synthèse d'intermétalliques à base de magnésium	75
II.1.1. Préparation du tube de tantale	75
II.1.2. Fusion au four à induction	76
II.2. Le broyage mécanique (mécanosynthèse)	77
II.2.1. Description de la méthode.....	77
II.2.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux	79
II.3. Production d'hydrogène par la méthode d'hydrolyse.....	79
II.4. Caractérisations physico-chimiques	81
II.4.1. Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX).....	81
II.4.2. Diffraction des rayons X sur monocristal	82
II.4.3. Microsonde de Castaing.....	83
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
II.4.5. Mesures Magnétiques (magnétomètre à SQUID)	86
II.4.6. Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène.....	87
II.4.7. Propriétés mécaniques	88
II.4.7.1. Dureté Vickers.....	88
II.4.7.2. Tests ultrasons	88
II.4.7.3. Nanoindentation	90
II.4.8. Essais électrochimiques	90
II.4.8.1. Matériel et solution	90
II.4.8.2. La chronopotentiométrie.....	91
II.4.8.3. La voltampérométrie	92
Références bibliographiques du chapitre II	94
CHAPITRE III: ETUDE EXPLORATOIRE DES SYSTEMES TERNAIRES TR-M-Mg (TR =Nd, Gd et Y, M= Ni, Cu) 95	
III.1. Introduction	97
III.2. Etude des composés riches en Mg dans le système Nd-Ni-Mg	97
III.2.1. Introduction	97
III.2.2. Etude de la composition Nd _{6,5} Ni _{6,5} Mg ₈₇	99

III.2.3.	Etude de la stabilité du composé NdNiMg ₁₅ et amélioration de la préparation des échantillons.....	100
III.2.3.1.	Produit issu directement de la fusion (i.e. as-cast).....	100
III.2.3.2.	Effet du traitement thermique	102
III.2.3.3.	Conclusion.....	107
III.2.4.	NdNiMg _x (x>15).....	108
III.2.4.1.	Matériaux issus directement de la fusion (i.e. as-cast).....	108
III.2.4.2.	Effet du traitement thermique	113
III.2.4.3.	Conclusion.....	118
III.3.	Recherche de composés riches en Mg dans le système Gd-Cu-Mg	119
III.3.1.	Introduction	119
III.3.2.	Etude de la composition GdCuMg ₁₅	121
III.3.3.	Etude de la composition Gd _{7,5} Cu _{7,5} Mg ₈₅	125
III.3.4.	Etude de la composition Gd ₆ Cu ₉ Mg ₈₅	127
III.3.5.	Etude de la composition Gd ₉ Cu ₆ Mg ₈₅	128
III.3.6.	Etude de la composition GdCuMg ₅	130
III.3.7.	Etude de la composition Gd ₁₀ Cu ₂₅ Mg ₆₅	133
III.3.8.	Conclusion.....	135
III.4.	Etude des composés riches en Mg du système Y-Cu-Mg	136
III.4.1.	Introduction	136
III.4.2.	Composition initiale: Y ₁₀ Cu ₁₀ Mg ₈₀	136
III.4.3.	Etude de la composition: YCuMg ₁₅	138
III.4.4.	Etude de la composition: Y ₁₀ Cu ₈ Mg ₈₂	139
III.4.5.	Conclusion.....	141
III.5.	Conclusion.....	141
	Références bibliographiques du chapitre III	143
	CHAPITRE IV: PRODUCTION D'HYDROGENE PAR HYDROLYSE DES COMPOSES TERNAIRES TR-M-Mg, DES COMPOSITES Mg-NdNiMg ₁₅ ET DES MELANGES BROYES TR-M-Mg.....	147
IV.1.	Introduction	149
IV.2.	Production d'hydrogène par hydrolyse du composé NdNiMg ₁₅ et des composites Mg-NdNiMg ₁₅	150
IV.2.1.	Composé NdNiMg ₁₅	150
IV.2.1.1.	Caractérisations physico-chimiques.....	150
IV.2.1.2.	Production d'hydrogène par hydrolyse	151
IV.2.1.3.	Produit final de l'hydrolyse	153

IV.2.2.	Composites Mg-NdNiMg ₁₅ riches en Mg	154
IV.2.2.1.	Production d'hydrogène par hydrolyse	154
IV.2.2.2.	Tests électrochimiques	155
IV.2.3.	Analyse morphologique de la surface.....	163
IV.2.4.	Produit final de l'hydrolyse	166
IV.2.5.	Energie d'activation	166
IV.2.6.	Effet du traitement thermique	168
IV.2.7.	Conclusion sur l'hydrolyse du composé NdNiMg ₁₅ et des composites Mg-NdNiMg ₁₅ ...	170
IV.3.	Production d'hydrogène par hydrolyse des mélanges TR-M-Mg obtenus par broyage mécanique	171
IV.3.1.	Mélanges NdH _{2,6} - 1Ni - 15Mg.....	171
IV.3.1.1.	Caractérisations physico-chimiques des poudres.....	171
IV.3.1.2.	Hydrolyse du mélange 1NdH _{2,6} - 1Ni - 15Mg	173
IV.3.1.3.	Produit final de l'hydrolyse	175
IV.3.1.4.	Effet du milieu réactionnel.....	176
IV.3.2.	Mélanges NdCl ₃ - 1Ni - 15Mg	177
IV.3.2.1.	Caractérisations physico-chimiques.....	177
IV.3.2.2.	Hydrolyse du mélange 1NdCl ₃ - 1Ni - 15Mg.....	180
IV.3.3.	Mélanges NdH _{2,6} - 1Ni - 15Mg + 15 % ^{mass.} NaCl.....	181
IV.3.3.1.	Caractérisations physico-chimiques.....	181
IV.3.3.2.	Hydrolyse du mélange 1NdH _{2,6} - 1Ni - 15Mg + 15 % ^{mass.} NaCl	182
IV.3.3.3.	Energie d'activation	183
IV.3.4.	Mélange 1NdH _{2,6} - 1Ni - 15Mg + 15 % ^{mass.} NiCl ₂	184
IV.3.5.	Comparaison des réactions d'hydrolyse	186
IV.3.6.	Système Gd-Cu-Mg	188
IV.3.6.1.	Caractérisations physico-chimiques des poudres.....	189
IV.3.6.2.	Hydrolyse des mélanges GdH - Cu - Mg et GdH - Cu - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl	190
IV.3.6.3.	Energie d'activation	192
IV.3.7.	Conclusion.....	193
	Références Bibliographiques du Chapitre IV	195
	CHAPITRE V: ETUDE DE LA NOUVELLE PHASE TERNAIRE RICHE EN Mg: NdNiMg ₁₅	197
V.1.	Introduction	199
V.2.	Structure cristallographique du composé NdNiMg ₁₅	201
V.2.1.	Partie expérimentale.....	201

V.2.2.	Structure	204
V.3.	Propriétés magnétiques.....	207
V.4.	Propriétés de sorption d'hydrogène.....	210
V.4.1.	Mécanisme d'hydruration du composé NdNiMg ₁₅	210
V.4.2.	Effet de la morphologie	215
V.4.3.	Calcul de l'énergie d'activation.....	217
V.5.	Caractérisation des propriétés mécaniques du composé NdNiMg ₁₅ et des composites Mg-NdNiMg ₁₅	220
V.5.1.	Dureté	220
V.5.2.	Le module d'élasticité	221
V.5.2.1.	Ultrasons	221
V.5.2.2.	Nanoindentation	222
V.6.	Conclusion.....	225
	Références Bibliographiques du chapitre V.....	227
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	229
	Annexe du chapitre IV.....	233

Liste des figures

Figure I.1: Schéma représentant la nomenclature des alliages de magnésium selon la norme ASTM.	31
Figure I.2: Applications des alliages de magnésium [15].	34
Figure I.3: Réaction d'une molécule H ₂ avec un matériau de stockage [38].	39
Figure I.4: Représentation schématique de courbes théoriques PCT (à droite) et tracé de Van't Hoff correspondant (à gauche) [38].	41
Figure I.5: Droites de Van't Hoff (désorption) pour les hydrures binaires avec un cadre indiquant les intervalles de 1-10 atm et 273-373 K [44].	42
Figure I.6: Courbe d'absorption (gauche) exploitée à l'aide du modèle d'Avrami-Erofeev (droite). ...	44
Figure I.7: Taux d'absorption d'hydrogène en fonction du temps à différentes températures pour le composé NdNiMg ₅ (après la première absorption) [87].	49
Figure I.8: Illustration schématique montrant une structure LPSO de type 18R dans un 52	52
Figure I.9: Le mécanisme microstructural et les évolutions de la structure LPSO de type 18R au cours de l'hydrogénation et de la déshydrogénation [77].	53
Figure I.10: Différents modes de production de l'hydrogène [106].	56
Figure I.11: Schéma du mécanisme d'hydrolyse du Mg dans une solution saline [119].	59
Figure I.12: Les couples LGMS / Pt-Ti pour la production d'hydrogène.	64
Figure I.13: Le premier VAE fonctionnant à l'hydrogène: le VAE Gitane Alter Bike.	65
Figure II.1: Photos du montage permettant de souder les tubes de tantale : (a) vue d'ensemble du dispositif, (b) réacteur et (c) tube et bouchons de tantale.....	75
Figure II.2: Photo du four à induction (pris lors de la fusion).	76
Figure II.3: Broyeur planétaire type RETSCH PM100 utilisé au LCPM (Liban).	77
Figure II.4: Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire.	78
Figure II.5: Schéma représentatif du montage utilisé pour étudier la réaction d'hydrolyse.....	80
Figure II.6: Représentation schématique du diffractomètre automatique à 4-cercles en géométrie Kappa [2].	83
Figure II.7: Schéma du processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons [5].	84
Figure II.8: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS (à dispersion d'énergie) [6].	85
Figure II.9: Banc d'hydruration manuel 87	87
Figure II.10: Photographies de l'échantillon a) après synthèse et sillage b) de face, et c) de profil. ...	89
Figure II.11: Montage expérimental électrochimique à 3 électrodes.	91
Figure II.12: Courbe de polarisation après 1h à l'OCP.	93
Figure III.1: Structure cristalline du composé a) Nd ₄ Ni ₈ Mg ₈₀ [14] et b) Nd ₁₆ Ni ₁₂ Mg ₉₆ [15].	98
Figure III.2: Image microsonde de la composition 1 Nd + 1 Ni + 8 Mg après fusion [6].	99
Figure III.3: Image BSE et cartographies microsonde de la composition Nd _{6,5} Ni _{6,5} Mg ₈₇ après un recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.	100
Figure III.4: a) Image microsonde de la composition NdNiMg ₁₅ après fusion b) triangle de Gibbs Nd-Ni-Mg des phases observées et c) Affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire en dessous).	101

Figure III.5: Images microsonde de la composition NdNiMg ₁₅ recuit à a) 700°C b) 600°C, c) 500°C et d) 400°C pendant 7 jours.	102
Figure III.6: Affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition NdNiMg ₁₅ recuit à a) 700°C b) 600°C, c) 500°C et d) 400°C pendant 7 jours.....	104
Figure III.7: Images microsonde et affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition NdNiMg ₁₅ recuit à 700°C pendant a) 7 et b) 10 jours et suivi d'un refroidissement lent.	106
Figure III.8: Images microsonde (a) d'un échantillon de composition initiale NdNiMg ₁₅ (64% ^{mass.} Mg) et des composites (b) 70 % ^{mass.} , (c) 80 % ^{mass.} et d) 90 % ^{mass.} en Mg après fusion.....	108
Figure III.9: Passage d'une photo MEB (70 % ^{mass.} Mg) à une photo en noir et blanc à l'aide du logiciel Image J; la phase Mg est en noir et la phase NdNiMg ₁₅ est en blanc.....	109
Figure III.10: Comparaison des diffractogrammes des rayons X du composé NdNiMg ₁₅ (64% ^{mass.} Mg) et des composites à 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg après fusion.....	111
Figure III.11: a) Affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) b) image BSE et cartographies des éléments du composite à 80 % ^{mass.} en Mg.....	112
Figure III.12: Comparaison des microstructures (image MEB en mode BSE) des composites à 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg non recuits (première colonne) et ceux recuits (i) à 700 °C (deuxième colonne) et (ii) à 550°C (troisième colonne).	114
Figure III.13: Images microsonde et cartographies des composites à 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg recuits à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	115
Figure III.14: Comparaison des diffractogrammes des rayons X des composites à 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg recuits à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	116
Figure III.15: Images microsonde et cartographies des composites 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg recuits à 550°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	117
Figure III.16: Comparaison des diffractogrammes des rayons X des composites à 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg recuits à 550°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	118
Figure III.17: Triangle de Gibbs Gd-Cu-Mg des différents composés ternaires existants.....	119
Figure III.18: Triangle de Gibbs Gd-Cu-Mg plaçant les différentes compositions nominales étudiées pour ce système.....	121
Figure III. 19: Images microsonde de la composition GdCuMg ₁₅ a) après fusion (1200°C) et b) recuit à 500°C / 7 jous et trempe à l'air.	122
Figure III.20: Image et cartographies microsonde de la composition GdCuMg ₁₅ après traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	123
Figure III.21: Composés observés pour la composition GdCuMg ₁₅ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	123
Figure III.22: Affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition GdCuMg ₁₅ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	124
Figure III.23: Image et cartographies microsonde de la composition Gd _{7,5} Cu _{7,5} Mg ₈₅ après un recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	126
Figure III.24: Affinement du profil du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition	

Gd _{7,5} Cu _{7,5} Mg ₈₅ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6 °C / h jusqu'à 300°C.	126
Figure III.25: Image microsonde de la composition Gd ₆ Cu ₉ Mg ₈₅ recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	127
Figure III.26: Affinement du profil du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition Gd ₆ Cu ₉ Mg ₈₅ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C. ...	128
Figure III.27: Image microsonde de la composition Gd ₉ Cu ₆ Mg ₈₅ recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	129
Figure III.28: Affinement du profil du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition Gd ₉ Cu ₆ Mg ₈₅ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C. ...	129
Figure III.29: Image et cartographies microsonde de la composition GdCuMg ₅ après fusion.	131
Figure III.30: Composés observés pour la composition GdCuMg ₅ après fusion.	131
Figure III.31: Image microsonde du GdCuMg ₅ après un recuit à 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C.....	132
Figure III.32: Image et cartographies microsonde de la composition GdCuMg ₄ après un recuit à 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C.	132
Figure III.33: Composés observés en partant de la composition GdCuMg ₄ recuit à 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	133
Figure III.34: Images microsonde de la composition Gd ₁₀ Cu ₂₅ Mg ₆₅ après un recuit à a) 400°C / 7 jours (trempé à l'air) b) 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C.	134
Figure III.35: comparaison des diffractogrammes des rayons X de a)Gd ₁₀ Cu ₂₅ Mg ₆₅ b) GdCuMg ₅ et c) GdCuMg ₄ ayant subi un recuit à 600°C / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de 3°C / h jusqu'à 300°C.....	135
Figure III.36: Image et cartographies microsonde de la composition Y ₁₀ Cu ₁₀ Mg ₈₀ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	137
Figure III.37: Composés identifiés dans le digramme ternaire en partant de la composition Y ₁₀ Cu ₁₀ Mg ₈₀ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	137
Figure III.38: Image et cartographies microsonde de la composition YCuMg ₁₅ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement (6°C / h) jusqu'à 300°C.	138
Figure III.39: Diffractogramme des rayons X de la composition YCuMg ₁₅ recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de 6°C / h jusqu'à 300°C.	139
Figure III.40: Image et cartographies microsonde de la composition Y ₁₀ Cu ₈ Mg ₈₂ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.....	140
Figure III.41: Image microsonde de la composition Y ₁₀ Cu ₈ Mg ₈₂ après fusion et traitement thermique à 700°C / 1mois suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.	140
Figure IV.1: Micrographies MEB des particules a) du composé NdNiMg ₁₅ broyé à la main b) du composé NdNiMg ₁₅ CR-60 c) du mélange NdNiMg ₁₅ + 15 % ^{mass.} NaCl CR-10 et d) du mélange NdNiMg ₁₅ + 15 % ^{mass.} NaCl CR-60 (CR-X= cold rolling (i.e. laminage), X= nombre de passage).	150
Figure IV. 2: Cartographie EDX du mélange NdNiMg ₁₅ + 15 % ^{mass.} NaCl CR-10.....	151
Figure IV.3: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse dans l'eau (pour le composé NdNiMg ₁₅ broyé à la main) et dans NaCl à 35 g/L (pour le composé	

NdNiMg ₁₅ broyé à la main, le composé NdNiMg ₁₅ CR-60, le mélange NdNiMg ₁₅ + 15 % ^{mass.} NaCl CR-10 et le mélange NdNiMg ₁₅ + 15 % ^{mass.} NaCl CR-60).	152
Figure IV.4: Diffractogramme des rayons X après hydrolyse du composé NdNiMg ₁₅ (broyé à main dans un mortier) dans NaCl (35 g/L).	153
Figure IV.5: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse des composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} en Mg et des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64% ^{mass.} en Mg) dans NaCl (35 g/L) et micrographies MEB des microstructures correspondantes.....	154
Figure IV.6: Courbes de suivi de potentiel libre (OCP) pour les composites 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg comparés à ceux des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg).	155
Figure IV.7: Suivi des modifications de la surface au cours du suivi de potentiel	156
Figure IV.8: Histogrammes comparant les valeurs de l'OCP des composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg).	157
Figure IV.9: Courbe de polarisation (Log j = f(E)) des composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg).....	159
Figure IV.10: Histogrammes comparant les valeurs de Jcorr des composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg).	159
Figure IV.11: Histogrammes comparant les vitesses de corrosion Vcorr des composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg).	161
Figure IV.12: Micrographies MEB des microstructures traitées par le logiciel ImageJ qui font apparaître les contours de contact entre les phases anodique et cathodique (NdNiMg ₁₅ et Mg). ...	162
Figure IV.13: Micrographies MEB (BSE) de la surface du composite à 90 % ^{mass.} en Mg a) avant hydrolyse et après hydrolyse dans NaCl (35 g/L) b) pendant 1 min et c) 5 min.....	163
Figure IV.14: Micrographies MEB (BSE) de la surface des composites à 90, 80 et 70 % ^{mass.} en Mg et du composé NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg) après 1 min d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) et après attaque chimique dans une solution nital.....	164
Figure IV.15: Diffractogrammes des rayons X des composites à 90, 80, 70 % ^{mass.} en Mg après hydrolyse pendant 30 min.	166
Figure IV.16: Effet de la température sur la cinétique de production d'hydrogène par hydrolyse dans l'eau salée du composite à 90 % ^{mass.} en Mg.....	167
Figure IV.17: a) Evolution des valeurs ln(-ln(1-F)) en fonction de ln(t) relatives à la cinétique d'hydrolyse du composite à 90 % ^{mass.} en Mg à 25°C et b) détermination de l'énergie d'activation en traçant lnk=f(1/T).....	168
Figure IV.18: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du composite à 90 % ^{mass.} en Mg (as-cast et recuits à 550 et 700 °C suivi d'un refroidissement lent à 6°C/h) dans de l'eau salée (NaCl 35 g/L). et micrographies MEB (BSE) des microstructures correspondantes.	169
Figure IV.19: Micrographies MEB (BSE) après hydrolyse pour 1 min dans NaCl (35 g/L) de la surface du composite à 90 % ^{mass.} en Mg recuit à a) 700°C et b) 550°C suivi d'un refroidissement lent à 6°C/h	169
Figure IV.20: Diffractogrammes des rayons X du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1, 3 et 5h. Les plans réticulaires (002) et (101) relatifs au magnésium sont indiqués sur la figure pour mettre en évidence l'orientation préférentielle.	172
Figure IV.21: Micrographies MEB du mélange NdH - Ni - Mg broyé a) 1h, b) 3h, c) 5h et du c) composé NdNiMg ₁₅ (pour comparaison).....	173

Figure IV.22: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg broyé (1, 3 et 5h), dans une solution de NaCl (35 g/L) et dans l'eau (même courbe quelque soit la durée du broyage) comparé à ceux obtenus pour le composé NdNiMg ₁₅ et pour le magnésium pur.....	174
Figure IV.23: Diffractogramme des rayons X après hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1h..	175
Figure IV.24: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg (broyé 5h) dans HCl et NaCl ayant une même concentration en ions Cl ⁻ (e.g. 0,01 M), comparé à celle réalisée dans NaCl à 35 g/L (équivalente à une concentration de 0,6 M en ions Cl ⁻).	176
Figure IV.25: Diffractogrammes des rayons X du mélange NdCl - Ni - Mg broyé 1, 3 et 5h avant et après 30 min d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) du NdCl - Ni - Mg broyé 3h.....	177
Figure IV.26: Micrographies MEB du mélange NdCl - Ni - Mg broyé 1h (a), 3h (b) et 5h (c).	179
Figure IV.27: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdCl - Ni - Mg (broyé 1h, 3h et 5h), dans NaCl (35 g/L) et dans l'eau (même courbe quelque soit la durée du broyage).....	180
Figure IV. 28: Micrographies MEB du mélange NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl broyé 1h (a) 3h (b) et 5h (c).	181
Figure IV.29: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange broyé NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl (broyé 1, 3 et 5h), dans l'eau et dans NaCl à 35 g/L.....	182
Figure IV.30: Détermination des énergies d'activation correspondantes à l'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) de a) NdH - Ni - Mg broyé 1h et b) NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl broyé 3h.....	183
Figure IV.31: Micrographies MEB du mélange NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NiCl ₂ broyé 1h (a) 3h (b) et 5h (c).	184
Figure IV.32: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg+ 15 % ^{mass.} NiCl ₂ (broyé 1, 3 et 5h), dans une solution de NaCl (35 g/L) et dans l'eau (même courbe quelque soit la durée du broyage).	185
Figure IV.33: Temps nécessaire pour dégager deux tiers (t _{2/3}) de la quantité d'hydrogène théorique pour les différents mélanges en fonction du temps de broyage.....	186
Figure IV.34: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) des mélanges NdH - Ni - Mg, NdCl - Ni - Mg, NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl et NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NiCl ₂ broyés 3h.	187
Figure IV.35: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl (broyé 3h) dans l'eau et du mélange NdH - Ni - Mg (broyé 3h) dans une solution de NaCl de concentration équivalente à 15 % ^{mass.} ajouté lors du broyage.	188
Figure IV.36: Diffractogrammes des rayons X des mélanges (a) GdH - Cu - Mg et (b) GdH - Cu - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl, broyés 5h. Les plans réticulaires(002) et (101) relatifs au magnésium sont indiqués sur la figure pour mettre en évidence l'orientation préférentielle.	189
Figure IV.37: Micrographies MEB du mélange GdH - Cu- Mg broyé a) 1h, b) 3h et c) 5h et du mélange GdH - Cu- Mg + 15 % ^{mass.} NaCl broyé d) 1h, e) 3h et f) 5h.....	190
Figure IV. 38: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse dans une solution de NaCl (35 g/L) a) du mélange GdH - Cu - Mg broyé (1h, 3h et 5h) comparé à celui du composé GdCuMg ₁₅ et b) du mélange GdH - Cu - Mg + 15 % ^{mass.} NaCl.	191

Figure IV.39: a) Effet de la température sur la cinétique de production d'hydrogène par hydrolyse du mélange GdH-Cu-Mg (broyé 1h) dans NaCl (35 g/L) et b) détermination de l'énergie d'activation correspondante.....	192
Figure V.1: A gauche: Vue de la structure de NdNiMg ₅ . A droite: vue des couches NiNd selon l'axe c.	199
Figure V. 2: Structure de NdNiMg ₁₅ avec les liaisons Mg-Mg matérialisées par un trait noir (d < 3.3 Å).	204
Figure V. 3: A gauche: Vue générale de la structure. Au milieu : chaines d'atomes de Nd et Ni au centre des disques rouges dessinés à gauche. A droite environnement de l'atome de Nd en considérant une distance Nd-Mg < 3,6 Å.....	205
Figure V.4: A gauche: vue générale de la structure. A droite : chaines d'atomes de Mg au centre des disques bleus dessinés à gauche.....	206
Figure V.5: En haut à gauche: environnement du tétraèdre [Mg ₄] ₄ dessiné en vert. En bas à droite même environnement qu'au-dessus mais avec tous les tétraèdres Mg ₄ représentés en vert. A droite: représentation de la structure avec matérialisation de tous les tétraèdres Mg ₄ en vert.	207
Figure V. 6: a) Evolution de l'aimantation M en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ de 0,05 T et b) la susceptibilité magnétique réciproque mesurée sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ de 3 T ainsi que la droite issue de la modélisation faite à partir de la loi de Curie-Weiss modifiée (ligne rouge).....	208
Figure V.7: Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures (entre 1,8 et 15 K).	209
Figure V.8: Détermination du point d'inflexion à partir de la courbe dérivée dM(H)/dT pour la courbe M(H) à 7 K.	210
Figure V.9: Cinétique de première absorption du composé NdNiMg ₁₅ sous une pression de 10 bars de H ₂ à 330°C.	211
Figure V. 10: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon NdNiMg ₁₅ après la première absorption d'hydrogène sous 10 bars de H ₂ à 330°C.	211
Figure V.11: Cinétique de première désorption d'hydrogène du mélange de phases (obtenu après la première absorption) placé sous une pression de 0,2 bar d'hydrogène à 330°C.....	212
Figure V.12: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon NdNiMg ₁₅ après la première désorption d'hydrogène sous 0,2 bar de H ₂ à 330°C.....	213
Figure V.13: Cinétiques d'absorption (à gauche) et de désorption (à droite) d'hydrogène par le composé NdNiMg ₁₅ durant les premiers cinq cycles de sorption d'hydrogène (n1-n5) à 330°C.	214
Figure V.14: Comparaison de la capacité de stockage de l'hydrogène et de la cinétique d'hydruration du composé NdNiMg ₁₅ avec celles obtenues à 300°C pour des composés Nd-Ni-Mg riches en magnésium.....	215
Figure V.15: Micrographies MEB de la poudre du composé NdNiMg ₁₅ a) avant hydruration b) après le premier cycle de décomposition et (c) après 5 cycles (poudre activée) d'absorption/désorption d'hydrogène sous 10 bar à 330°C.	215
Figure V.16: Micrographie MEB et cartographie des éléments de la poudre du composé NdNiMg ₁₅ activée après 5 cycles d'absorption/désorption d'hydrogène sous 10 bar à 330°C.....	216
Figure V.17: Cinétiques d'absorption d'hydrogène à des températures allant de 330°C à 100°C sous 10 bars d'hydrogène, du composé NdNiMg ₁₅ activé.	217
Figure V.18: Evolution des valeurs ln(-ln(1-F)) en fonction de ln(t) pour les cinétiques d'absorption de la poudre du composé NdNiMg ₁₅ activée à 200°C (à gauche) et 300°C (à droite).	218

Figure V.19: Détermination de l'énergie d'activation de l'hydruration de la poudre du composé NdNiMg ₁₅ activée.	218
Figure V.20: a) Cinétiques de désorption d'hydrogène à des températures allant de 330°C à 270°C sous 0,2 bars d'hydrogène et b) détermination de l'énergie d'activation de la déshydruration du composé NdNiMg ₁₅ activé.	219
Figure V. 21: Evolution de la microdureté Vickers (HV0,1) en fonction de la fraction volumique en NdNiMg ₁₅	220
Figure V. 22: Variation du module d'élasticité en fonction de la fraction volumique en NdNiMg ₁₅ . .	222
Figure V.23: Empreinte résiduelle après plusieurs essais d'indentation à une charge de 30 mN....	223
Figure V.24: Courbes de charge-déplacement du composite à 80 % ^{mass.} en Mg pour les phases (a) Mg et (b) NdNiMg ₁₅	223

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principales caractéristiques du magnésium sous forme métallique [2].	30
Tableau I.2: Caractéristiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [22].	36
Tableau I.3: Propriétés de certains hydrures d'intermétalliques [29].	38
Tableau I.4: Données cristallographiques des différentes phases du système Mg-H.	39
Tableau I.5: Systèmes TR-M-Mg étudiés pour le stockage d'hydrogène [71].	47
Tableau I.6: Comparaison des capacités massiques de stockage d'hydrogène et des temps de réaction caractéristiques des composés ou alliages Nd-Ni-Mg à 300°C.	50
Tableau I.7: Séquence d'empilement de différentes phases de LPSO dans des alliages TR-M-Mg [98].	52
Tableau I.8: Les propriétés d'hydrolyse d'un mélange à base de Mg broyé avec différents sels.	61
Tableau I.9: Production d'hydrogène à partir des hydrures H-Mg ₃ TR.	63
Tableau III.1: Pourcentage des phases observées pour la composition NdNiMg ₁₅ recuit à 700°C, 600°C et 500°C pendant 7 jours.	105
Tableau III.2: Pourcentage surfacique (ImageJ), molaire et volumique (Règle du levier) des phases Mg et NdNiMg ₁₅ pour les composites 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} .	110
Tableau III.3: Pourcentage massique des phases observées pour les composites à 70 % ^{mass.} , 80 % ^{mass.} et 90 % ^{mass.} en Mg déterminés par affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X sur poudre.	112
Tableau III.4: Différents protocoles de synthèse des échantillons obtenus pour la composition GdCuMg ₁₅ et phases identifiées par analyse microsonde.	121
Tableau III.5: Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X (positions atomiques et facteurs d'agitation thermique) de la composition GdCuMg ₁₅ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.	125
Tableau III.6: Différents protocoles de synthèse des échantillons obtenus pour la composition GdCuMg ₅ et phases identifiées par analyse microsonde.	130
Tableau III.7: Différents protocoles de synthèses des échantillons obtenus pour la composition Gd ₁₀ Cu ₂₅ Mg ₆₅ et phases identifiées par analyse microsonde.	134
Tableau IV.1: OCP des composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg comparés à ceux des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64 % ^{mass.} Mg), écarts-types, nombres de mesures effectués et indices de confiance à 95%.	157
Tableau IV.2: Densité de courant de corrosion (Jcorr) des différents composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64% ^{mass.} Mg), écarts-types, nombres de mesures effectués et indices de confiance à 95%.	160
Tableau IV.3: Vitesses de corrosion (Vcorr) des différents composites à 70, 80 et 90 % ^{mass.} Mg comparés à ceux des composés Mg et NdNiMg ₁₅ (64% ^{mass.} Mg), écarts-types, nombres de mesures effectués et indices de confiance à 95%.	161
Tableau IV.4: Comparaison de la vitesse de production d'hydrogène de la réaction d'hydrolyse de du composite à 90 % ^{mass.} en Mg par rapport à celle des alliages Mg - 2,7 % ^{mass.} Ni et Mg - 2,7% ^{mass.} Ni - 1 % ^{mass.} Sn dans NaCl (35 g/L).	165
Tableau IV.5: Taille des cristallites (nm) des différentes phases du mélange NdH - Ni - Mg pour différentes durées du broyage.	172

Tableau IV.6: Taille des cristallites (nm) des différentes phases du mélange NdCl - Ni - Mg pour différentes durées du broyage.	178
Tableau IV.7: Temps nécessaire pour obtenir le rendement maximal de la réaction d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) du mélange NdH - Ni - Mg + 15 % ^{mass.} NiCl ₂ broyé 1h, 3h et 5h.....	185
Tableau V.1: Propriétés magnétiques de différents composés TR-M-Mg [10].....	201
Tableau V.2: Détails sur l'enregistrement et le traitement des données de diffraction des rayons X sur monocristal, résultats de l'affinement structural pour NdNiMg ₁₅	202
Tableau V.3: Positions atomiques (Wyck: positions de Wyckoff, x, y et z : coordonnées fractionnaires) et paramètres de déplacement atomique équivalents (Ueq) pour NdNiMg ₁₅	203
Tableau V.4: Distances interatomiques (en Å) pour NdNiMg ₁₅	203
Tableau V.5: Résultats des tests de nanoindentation pour le composé NdNiMg ₁₅ et ses composites Mg-NdNiMg ₁₅	224

INTRODUCTION GENERALE

L'un des principaux problèmes auquel la société moderne doit faire face concerne la gestion de l'énergie à l'échelle mondiale. D'une part, les réserves de combustibles fossiles s'épuisent et/ou atteignent leurs limites, et leurs consommations excessives (transport, chauffage, usine...) sont responsables de l'augmentation du principal gaz à effet de serre: le CO₂. D'autre part, les sources d'énergies renouvelables et propres sont inépuisables, et une grande variété de technologies est disponible pour les convertir en électricité ou en chaleur pour des utilisations industrielles ou individuelles. Cependant, les énergies renouvelables sont souvent intermittentes et trop fluctuantes pour pouvoir fournir l'énergie nécessaire pour répondre à la demande des consommateurs à tout moment. Par conséquent, il est nécessaire de stocker l'énergie pour pouvoir la restituer lors de pics de consommation. Cela nécessite de développer des systèmes efficaces et sûrs, capables de stocker une grande quantité d'énergie pendant des périodes relativement longues.

Pour remplir cette fonction, l'hydrogène est un excellent candidat. Il est considéré comme un vecteur énergétique (intermédiaire entre production et consommation d'énergie) parfaitement propre (son utilisation dans les piles à combustible ou comme carburant ne génère que de l'eau). L'hydrogène est à la fois très intéressant pour les applications mobiles mais également pour des applications stationnaires. L'avenir de l'industrie "hydrogène" pour ce type d'application dépend de la réussite du développement de méthodes efficaces pour sa production et son stockage.

Malgré l'abondance de l'élément sur terre, l'hydrogène à l'état pur est rare (il se trouve en général sous forme combinée : C_nH_{2n+x}, H₂O,...). La production d'hydrogène est donc nécessaire et se fait actuellement de façon majoritaire par vaporeformage d'hydrocarbures. Cette méthode reste un facteur important de pollution, en raison des rejets massifs de CO₂ engendrés et ne constitue pas une solution à la raréfaction des combustibles fossiles. De nombreuses études en cours portent sur des méthodes de production plus propres et moins coûteuses. La production par les algues [1], par la biomasse [2] ou par la réaction d'hydrolyse [3] ou de thermolyse [4] connaît un réel regain d'intérêt ces dernières années. L'hydrolyse de matériaux à base de magnésium [3] est simple, très peu coûteuse et permet

la génération d'hydrogène *in situ*. Toutefois, la formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium (*i.e.* $Mg(OH)_2$), ayant un caractère passivant, interrompt la réaction.

Le stockage de l'hydrogène reste également une question clé pour le développement d'une « économie hydrogène ». A cet égard, le Mg est un excellent candidat car il peut stocker jusqu'à 7,6 % en masse d'H [5]. En outre, cet élément est abondant sur terre, peu coûteux et inoffensif pour la santé humaine. Les cinétiques de sorption lentes et la stabilité de l'hydrure (*i.e.* température d'utilisation relativement élevée) sont ses principaux désavantages. Afin d'améliorer les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le Mg, nous nous proposons de rechercher de nouvelles phases ternaires riches en magnésium.

Les travaux de cette thèse portent tout d'abord sur la synthèse et la caractérisation de composés ternaires à base de magnésium dans le système ternaire TR-M-Mg (avec TR = Terres Rares et M = métaux de transition) [6]. Ces composés seront donc de nouveaux matériaux structuraux légers, qui pourraient probablement avoir d'autres applications que le stockage de l'hydrogène dans l'avenir. En effet, les composés de certains systèmes ternaires TR-M-Mg ont récemment démontré une amélioration des propriétés mécaniques par comparaison à celles du magnésium pur [7]. Ceci nous permet donc d'envisager leur utilisation comme matériaux d'allègement de structures, notamment dans le secteur d'automobile.

Le deuxième objectif de cette thèse est double: d'une part nous avons envisagé le recyclage des matériaux élaborés (*i.e.* composés ternaires TR-M-Mg) et d'autre part nous avons cherché à limiter le phénomène de passivation se produisant lors de l'hydrolyse du magnésium en élaborant des mélanges TR-M-Mg.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres:

Le premier présente des généralités sur le Mg et ses alliages, le stockage de l'hydrogène à l'état solide et la production d'hydrogène par la méthode d'hydrolyse.

Dans le second les méthodes expérimentales de synthèse et de caractérisation physico-chimiques utilisées tout au long de cette thèse sont présentées.

Le troisième chapitre porte sur l'étude exploratoire de quelques systèmes ternaires TR-M-Mg (TR = Nd, Gd, Y et M = Ni, Cu) dans la zone riche en Mg. Nos efforts se sont

principalement orientés sur les systèmes Nd-Ni-Mg et Gd-Cu-Mg. Afin d'alléger les matériaux, la substitution de l'yttrium au gadolinium a été entreprise. L'incidence des conditions expérimentales sur les propriétés (chimiques, physiques et/ou microstructurales) est discutée pour les différents systèmes étudiés.

Dans le quatrième chapitre, nous discutons les résultats de la production d'hydrogène par hydrolyse du composé NdNiMg_{15} et des composites Mg-NdNiMg₁₅. Les hydrolyses des mélanges ternaires TR-M-Mg (TR = NdH_{2,6}, NdCl₃ ou GdH₂ et M = Ni ou Cu) préparés par broyage mécanique (1, 3 et 5 heures) est aussi discutées. Un rapport molaire 1:1:15 entre TR, M et Mg (celui des composés NdNiMg₁₅ et GdCuMg₁₅) a été conservé pour les différents mélanges élaborés. L'effet de l'ajout d'un sel (NaCl, NiCl₂, NdCl₃) lors du broyage est également étudié.

Le dernier chapitre présente une étude détaillée du nouveau composé ternaire NdNiMg₁₅. La structure cristalline de cette nouvelle phase a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Elle cristallise selon une symétrie quadratique (groupe d'espace P4/nmm) avec $a = 10,063(2) \text{ \AA}$ et $c = 7,754(3) \text{ \AA}$. Les propriétés physiques (magnétiques et mécaniques) et la réactivité de ce composé vis-à-vis de l'hydrogène seront discutées.

Pour finir, une conclusion fait ressortir les principaux apports de ce travail ainsi que les perspectives envisagées et/ou envisageables.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Melis A. *et al.*, Hydrogen Production. Green Algae as a Source of Energy. *Plant Physiology*, **127**(3), 2001, 740-748.
- [2] Hanikaa J. *et al.*, Hydrogen production via synthetic gas by biomass/oil partial oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **177**, 2011, 286- 290.
- [3] Grosjean M.H. *et al.*, Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, **404**, 2005, 712-715.
- [4] Baykara S.Z. *et al.*, Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**(14), 2004, 1451-1458.
- [5] George L. *et al.*, Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali- earth elements: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(11), 2010, 5454-5470.
- [6] Rodewald U.C. *et al.*, Rare earth–transition metal–magnesium compounds-An overview. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(5), 2007, 1720-1736.
- [7] Daokui X. *et al.*, Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, **26**(2), 2016, 117-128.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le Magnésium

I.1.1. Historique

Découvert en 1775 par Joseph Black, le magnésium a été isolé pour la première fois en 1826 par Humphry Davy, en électrolysant le mélange de magnésie (MgO) et d'oxyde mercurique (HgO). En 1896, il entre dans l'ère industrielle avec la mise en service de la première unité d'électrolyse du chlorure de magnésium en Allemagne. Ses utilisations se limitaient alors aux domaines de la pyrotechnie et de la chimie métallurgique.

C'est l'Allemagne qui est à l'origine de l'essor des alliages de magnésium comme matériaux de structure pour l'aéronautique pendant la première Guerre mondiale. Les États-Unis devinrent les premiers producteurs mondiaux en 1941. Depuis 1945, le magnésium s'est développé comme matériau de structure, surtout dans les industries aéronautiques et spatiales ainsi que dans l'industrie du transport en raison de sa légèreté (et/ou de son rapport performance/masse). Ensuite, son utilisation a connu une stagnation, voire une régression, liée à sa faible résistance à la corrosion, à son inflammabilité et à l'arrivée de matériaux concurrents faisant l'objet de vastes projets de développement tels que les alliages d'aluminium et les polymères. Mais le développement (i) d'alliages de haute pureté (AZ91, WE43...), (ii) de nouvelles techniques de fonderie (coulée sous pression), (iii) des traitements de surface (oxydation anodique) et la nécessité croissante de réduire le poids des véhicules incitent aujourd'hui les concepteurs à réintroduire les alliages de magnésium notamment dans l'industrie automobile [1].

I.1.2. Origine et caractéristiques

Le magnésium est le huitième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il n'est pas présent sous sa forme élémentaire, mais sous forme de sels dans la mer ou sous forme de saumure et de minéraux dans le sol et dans les roches. On l'obtient principalement à partir de la magnésie (obtenue en calcinant les minerais ou en précipitant l'eau de mer par ajout de CaO, afin d'obtenir $Mg(OH)_2$ qui est ensuite calciné) par deux voies différentes: (i) électrolytique: et (ii) silicothermique [1]. Les principales caractéristiques du magnésium sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Principales caractéristiques du magnésium sous forme métallique [2].

Propriétés	
Aspect visuel	Blanc Argenté
Etat d'oxydation	0
Masse atomique	24,32
Masse volumique (20 °C)	1,738
Structure cristalline	Hexagonale compacte ABA
Diamètre atomique (nm)	0,32
Point de fusion (°C)	649,5
Point d'ébullition (°C)	1107
Conductivité thermique (W/(m.K))	155
Résistivité électrique (nΩ.cm)	44,6
Potentiel standard d'électrode (V)	-2,37
Résistance mécanique Rm (MPa)	200
Module d'élasticité (MPa)	47000
Limite d'élasticité (MPa)	50
Coefficient de Poisson	0,33

I.1.3. Les Alliages de magnésium

I.1.3.1. Nomenclature

Le magnésium est souvent allié à d'autres éléments afin d'améliorer ses propriétés et notamment sa résistance à l'usure, à la rupture et à la corrosion. Ces alliages commerciaux sont identifiés selon une norme ASTM, qui est établie en fonction de la composition de l'alliage. Ainsi, deux lettres majuscules indiquent les deux principaux éléments d'addition, par ordre décroissant de proportion.

Les lettres (et donc les éléments) les plus fréquemment rencontrées sont :

- A : aluminium,
- E : terres rares (il peut s'agir de la somme totale de plusieurs éléments de ce groupe),
- H : thorium,
- K : zirconium,
- M : manganèse,
- Q : argent,
- S : silicium,
- T : étain,
- W : yttrium,
- Y : antimoine,
- Z : zinc,

Ensuite il y a deux chiffres qui indiquent le pourcentage nominal massique (arrondi au nombre entier le plus proche) des deux principaux éléments d'addition, et cités dans le même ordre que celui utilisé pour les lettres. Par exemple, un alliage ayant pour dénomination AZ91 (figure I.1) contient environ 9 % d'aluminium et 1 % de zinc en proportions massiques.

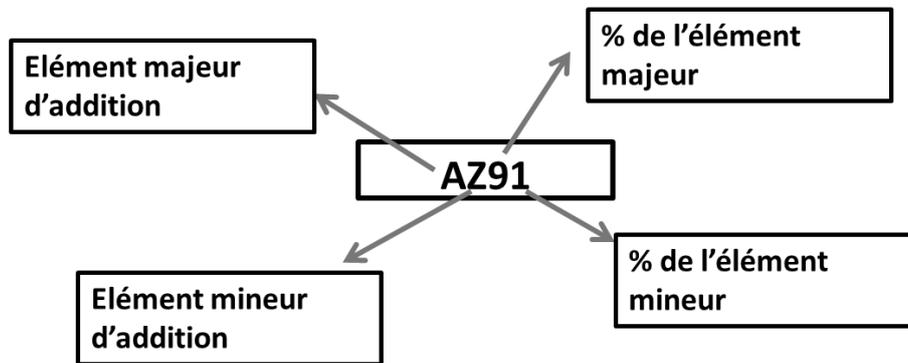


Figure I.1: Schéma représentant la nomenclature des alliages de magnésium selon la norme ASTM

En outre, pour différencier plusieurs alliages ayant la même composition des deux éléments d'addition majeurs mais qui diffèrent au niveau des éléments mineurs (associés le plus souvent à des impuretés), on utilise une lettre majuscule représentant une séquence chronologique du développement. Par exemple, parmi les alliages AZ91-A, B, C, D ou E, le AZ91E est celui qui correspond au degré de pureté le plus élevé.

D'autres renseignements, relatifs aux éventuels traitements effectués, peuvent aussi rentrer dans la nomenclature des alliages de magnésium :

- F: brut, aucun traitement thermique (*i.e.* brut de fonderie ou « as cast »),
- T4: ayant subi un traitement de remise en solution,
- T5: ayant été artificiellement vieilli,
- T6: correspond à un T4 suivi d'un T5.

I.1.3.2. Avantages et inconvénients

Les alliages à base de magnésium présentent de nombreux avantages mais aussi quelques inconvénients.

Les intérêts de ces alliages sont les suivants [1]:

- faible masse volumique,
- résistance à la déformation par choc supérieure à celle des autres métaux à masse égale,
- capacité d'amortissement des vibrations élevées,

- facilité d'usinage,
- conductivité thermique élevée,
- pas de fragilisation aux basses températures,
- mise en œuvre aisée par fonderie,
- bonne soudabilité.

Parmi leurs inconvénients, il est possible d'identifier :

- mise en œuvre par déformation à froid difficile,
- faible valeur de leur module d'élasticité,
- température d'utilisation maximale : 150 à 300°C selon les alliages,
- nécessité d'un traitement de surface,
- faible résistance à la corrosion dans les milieux agressifs

Pour faire face à ces inconvénients, de nombreuses recherches ont été conduites dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces alliages, notamment leur résistance mécanique et leur résistance à la corrosion afin de favoriser leur utilisation dans le secteur des matériaux de structures (et notamment l'industrie automobile).

I.1.3.3. Propriétés mécaniques et de corrosion

Les propriétés de tous les alliages, dépendent fortement de la microstructure du matériau. La microstructure est affectée par des éléments d'alliage (formation de particules intermétalliques secondaires, renforcement des solutions solides). Dans ce cadre, selon les propriétés à améliorer, les éléments d'alliages sont différents. Dans le cas des alliages de magnésium il y a une:

- 1) Augmentation de la résistance spécifique: par addition du Zinc (Z) ou du Manganèse (M) **[3]**.
- 2) Amélioration de la ductilité et réduction de la densité : par addition de lithium (L) **[4]**.
- 3) Amélioration de la résistance au fluage: par addition de l'aluminium (A) avec des terres rares (E) et/ou du calcium (X) **[5]**.
- 4) Amélioration de la résistance à la corrosion : par augmentation de la teneur en Al (AZ91, précipités) ou de la teneur en solution solide d'Al (AZ80) **[6]**, par addition de Ca et TR aux alliages AZ91 et formation des composés Al_2Ca et Al_4TR **[7]**.

La variation des éléments d'alliage n'est qu'une méthode pour améliorer les propriétés des alliages de magnésium; le traitement thermomécanique a aussi un fort impact.

De nombreux chercheurs ont rapportés que les propriétés mécaniques des alliages de magnésium pourraient être considérablement améliorées via l'obtention d'une structure à grains ultra-fins (UFG ultra-fine grain) [8] qui seraient obtenus par divers procédés tels que: ECAP (Equal Channel Angular Pressing) [9], HPT (high pressure torsion) [9], laminage cumulé (Accumulative Roll Bonding (ARB)) [10] et broyage mécanique à haute énergie [11].

La densité des dislocations, les maclages et les contraintes internes résiduelles sont une conséquence directe du traitement thermomécanique. Bien que les défauts de surface des cristaux soient un emplacement d'initiation potentiel de la corrosion, la densité de dislocation et le maclage affectent directement l'ampleur de l'attaque de corrosion initiale.

Certains auteurs ont reporté une résistance à la corrosion supérieure après un recuit ultérieur [12, 13]. D'autres [14] ont montré des résultats qui suggèrent une accélération du processus de corrosion en présence des maclages, ces résultats restent parcellaires.

I.1.4. Domaines d'utilisation du Magnésium et de ses alliages

Le magnésium est 33 %, 60 % et 75 % plus léger que l'aluminium, le titane et l'acier respectivement, ce qui a permis à ses alliages d'être utilisés dans différents domaines. L'intérêt aujourd'hui se concentre sur la demande croissante de véhicules plus économes en carburant qui constitue un défi pour l'industrie automobile (figure I.2). C'est l'allégement des structures qui permet l'économie de carburant. La quasi-totalité des pièces d'automobiles, des roues, des blocs moteurs, des panneaux, et même l'ensemble du toit peut être faite à partir d'alliages de magnésium afin de répondre au besoin de réduction de la masse des véhicules.



Figure 1.2: Applications des alliages de magnésium [15].

Le magnésium a également beaucoup d'intérêt dans le secteur du sport (plusieurs fabricants de motocyclettes et de VTT ont intégré le magnésium dans la conception de leurs produits pendant des années). D'autre part, la nécessité des ordinateurs portables légers et plus minces, des caméras et des téléphones cellulaires résistants à l'usure ont incité à introduire du magnésium dans le domaine de l'électronique. On trouve également ces alliages dans les objets de la vie courante (armatures de valise, cannette,...) mais surtout dans l'aviation et l'aérospatial (pièces d'ailes et trains d'atterrissage d'avion, structures de satellite,...). Les applications (figure 1.2) du magnésium évoluent lentement et nous sommes encore loin d'exploiter tout le potentiel de ce métal.

I.2. Stockage d'hydrogène

I.2.1. Introduction

La croissance importante de la population humaine et l'évolution rapide des secteurs industriels se traduisent par une augmentation continue de la demande d'énergie [16]. Cependant, l'épuisement des ressources fossiles et le souci croissant de diminuer les émissions de gaz à effet de serre sont à prendre en compte. Par conséquent, les scientifiques cherchent constamment à développer des systèmes d'énergie qui exploitent

l'énergie à partir de sources renouvelables et durables comme l'énergie solaire, éolienne, houlomotrice, marémotrice ou encore géothermique. Les énergies solaire et éolienne sont dépendantes des conditions météorologiques. L'énergie houlomotrice est exploitée dans les océans alors que l'énergie géothermique est exploitée à partir des roches dans la croûte terrestre, par conséquent, ces deux formes d'énergies sont dépendantes de l'emplacement [17]. Pour ces raisons, il y a un intérêt croissant pour l'hydrogène qui est un vecteur d'énergie considéré comme idéal pour les applications automobiles et dont la densité d'énergie est de 142 MJ/kg, soit environ trois fois plus élevée que celle du pétrole.

L'hydrogène est renouvelable, abondant et constitue un carburant propre qui ne libère que de la vapeur d'eau dans l'environnement lors de sa combustion [18]. Le développement des systèmes d'énergie à hydrogène implique trois étapes: la production, le stockage et l'utilisation. Les modes de production et d'utilisation font l'objet de nombreuses recherches mais le point bloquant reste le stockage de l'hydrogène qui doit être rentable, sûr, efficace et pratique. Cela nécessite la recherche d'une solution qui englobe les divers domaines de la science et de l'ingénierie en vue de produire de tels systèmes [19].

Les matériaux de stockage d'hydrogène doivent posséder les caractéristiques suivantes: faibles températures d'absorption/désorption, hydrogénation rapide et taux de déshydrogénation important, bonne réversibilité et densités volumétriques de stockage élevés [20]. En plus, les matériaux de stockage d'hydrogène devraient être peu coûteux.

L'hydrogène peut être stocké à l'état gazeux, liquide ou solide, sous l'une des formes suivantes: (1) gaz comprimé dans des réservoirs sous pression, (2) liquide dans des réservoirs cryogéniques, ou (3) solide sous forme d'hydrures métalliques ou de matériaux nanostructurés ou poreux [21]. L'hydrogène gazeux comprimé nécessite d'être stocké dans des réservoirs sous haute pression et les matériaux utilisés pour construire ces réservoirs doivent être légers et très résistants aux explosions. Ces systèmes présentent de faibles densités volumétriques de stockage d'hydrogène (40 g/L sous 700 bar). Le procédé de liquéfaction permet d'augmenter la densité de stockage volumétrique (*i.e.* 70 g/L), mais le système doit être maintenu à une température inférieure à 20 K (*i.e.* température de liquéfaction de H₂). Pour ces raisons, l'hydrogène gazeux comprimé et l'hydrogène liquide

cryogénique, bien que parfaitement maîtrisés, ne sont pas idéaux pour les applications mobiles [21].

Une technique alternative consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide ce qui permet d'atteindre des capacités volumiques de l'ordre de 100 à 200 g/L. Le tableau I.2 permet de comparer les caractéristiques des différents modes de stockage de l'hydrogène.

Tableau I.2: Caractéristiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [22].

Mode de stockage	H ₂ comprimé	H ₂ liquéfié	H ₂ stocké dans un solide
Caractéristiques			
Capacité massique (kg H ₂ /100 kg système)	1,6 (acier) 2,2 (alu)	18	4 à 5
Capacité volumique (kg H ₂ /100 dm ³ système)	1,4	5,5	~ 5
Pression de stockage (atm) à température ambiante	200	1 à 8	1 à 10
Température de stockage (°C)	ambiante	-253	ambiante
Pertes au stockage (% par jour)	nulles	0,5 à 1	Nulles
Dépense énergétique	élevée	très élevée	Faible

➤ Matériaux pour le stockage solide

En fonction du type de matériau, le système de stockage solide est basé soit sur:

- La sorption physique (adsorption physique ou physisorption), qui met en jeu des faibles énergies de liaison (entre 4 et 10 kJ/mol), ainsi que des liaisons de type van der Waals. Exemples de matériaux poreux: fullerènes, nanotubes de carbones, réseaux métallo-organiques (MOF), zéolithes, et clathrates.
- La sorption chimique (chimisorption), qui implique des liaisons plus fortes avec des énergies de liaison entre 50 et 100 kJ/mol [20]. C'est le cas des hydrures métalliques et chimiques.

Grâce à leurs faibles énergies d'interaction, les processus de physisorption sont plus faciles à manipuler, pour deux raisons: 1) ils sont réversibles et 2) ils possèdent une cinétique d'adsorption/désorption rapide [23]. Dans les matériaux poreux (zéolithes, structures de carbone poreuses, réseaux métallo-organique (MOF)), l'hydrogène est physisorbé à la surface des pores et leur capacité dépend essentiellement de la surface spécifique, du volume des pores, de la pression et de la température de travail. La plupart de ces

matériaux ont des capacités de stockage d'hydrogène acceptables à basses températures (77 K) et pressions élevées, mais leur capacité chute à moins de 1 %^{mass.} à la température ambiante et à une pression de 50 à 100 bar [24].

Parmi les hydrures de métaux légers et les hydrures complexes basés sur la chimisorption, (NaAlH₄, AlH₃, LiBH₄, Mg(BH₄)₂, NH₃BH₃ et les systèmes amide/imide, Li₂NH, Li₃NH, LiAlH₄, MgH₂ et NaBH₄), certains [20] possèdent des capacités gravimétriques de stockage élevées ; par exemple, 7,6 % en masse pour MgH₂ et 18 % en masse pour LiBH₄. Cependant, leurs déshydruration nécessite des hautes températures (573K pour MgH₂) et des réactions en plusieurs étapes à des températures différentes (cas des hydrures complexes comme LiBH₄) [25-27], ce qui complique davantage la gestion thermique du système de stockage.

Pour des applications mobiles (*e.g.* automobile), le département de l'énergie américain (Department Of Energy, DOE) [28] a fixé des objectifs très ambitieux à atteindre: une température de désorption optimale qui varie de 60 à 120°C ainsi qu'une capacité de stockage d'hydrogène supérieur à 6,5 % en masse pour le système complet.

En conséquence, pour que l'hydrogène soit stocké dans des matériaux à température ambiante et avec une densité de stockage acceptable, différentes stratégies ont été étudiées et évaluées. Pour les systèmes de physisorption, la recherche se concentre sur l'amélioration des capacités de stockage de l'hydrogène. Pour les systèmes de chimisorption, la recherche se concentre sur l'amélioration de la cinétique et de la thermodynamique de la réaction. Ainsi le développement de nouveaux matériaux permettant d'atteindre des capacités importantes à des températures significativement plus basses est au cœur de nos préoccupations.

Les principaux hydrures métalliques développés jusqu'à maintenant sont ceux des composés intermétalliques A_nB_m : AB₅, AB₂, AB et A₂B (tableau I.3), qui possèdent une capacité de stockage d'hydrogène de 1,5 ; 2 ; 1,8 et 3 % en masse, respectivement.

Tableau I.3: Propriétés de certains hydrures d'intermétalliques [29].

Composé Intermétallique (A_nB_m)	Hydruure du composé	Capacité de stockage d'hydrogène (% ^{mass.})	Température à 1 bar (K)
LaNi₅ (AB₅)	LaNi ₅ H ₆	1,37	295
ZrMn₂ (AB₂)	ZrMn ₂ H ₂	1,77	440
FeTi (AB)	FeTiH ₂	1,89	185
Mg₂Ni (A₂B)	Mg ₂ NiH ₄	3,59	255

Ces intermétalliques A_nB_m ont montré que combiner un élément formant un hydrure stable (A) avec un élément formant un hydrure instable (B) assure une stabilité intermédiaire vis-à-vis de l'hydrogène [30-32], ce qui permet à ces composés de s'hydrurer réversiblement à température modérée. Toutefois, leurs capacités restent limitées.

Le magnésium possède une bonne capacité massique de stockage mais son utilisation est limitée par ses cinétiques lentes et par la grande stabilité de l'hydrure. Les intermétalliques à base de magnésium pourraient être une bonne alternative pour allier des bonnes capacités de stockage et une bonne réversibilité.

Dans ce qui suit, je présenterais le stockage de l'hydrogène dans le Mg et des généralités sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des hydrures métalliques.

1.2.2. Hydrure de Magnésium

1.2.2.1. Propriétés structurales du système Mg-H

Le magnésium et l'hydrogène forment un seul hydrure : MgH₂. Il est stable au-dessous de 553 K à la pression atmosphérique [33]. Pendant l'hydrogénation, les atomes d'hydrogène sont absorbés dans le réseau métallique hexagonal compact (hcp) du Mg (G.E. P6₃/mmc) pour former une solution solide à faible concentration en hydrogène, appelée α -Mg (jusqu'à 9 %at. d'hydrogène à 833 K) [34]. Lorsque la concentration en H augmente, la phase β -MgH₂ est formée avec une structure cristalline quadratique de type rutile (G.E. P4₂/mm). La phase β -MgH₂ se transforme en une phase γ -MgH₂ métastable à haute pression. Cette dernière a une structure orthorhombique (G.E. Pbcn) [35]. Les données cristallographiques des différentes phases du système Mg-H sont résumées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Données cristallographiques des différentes phases du système Mg-H.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Volume de la maille/Z (Å ³)
Mg [36]	P6 ₃ /mmc	a= 3,234, c= 5,2132	23,3
β-MgH ₂ [37]	P4 ₂ /mnm	a= 4,5168, c= 3,0205	30,8
γ-MgH ₂ [35]	Pbcn	a= 4,53, b= 5,44, c= 4,93	30,4

I.2.2.2. Propriétés de sorption d'hydrogène

Les composés métalliques qui réagissent avec l'hydrogène le font selon un mécanisme qui peut se décomposer en quatre étapes (figure I.3):

- Une molécule de H₂ s'approche de la surface métallique
- cette molécule de H₂ est physisorbée.
- Le dihydrogène est dissocié puis les atomes d'hydrogène sont chimisorbés.
- l'hydrogène atomique diffuse vers le cœur du matériau pour se placer dans les sites interstitiels de manière ordonnée.

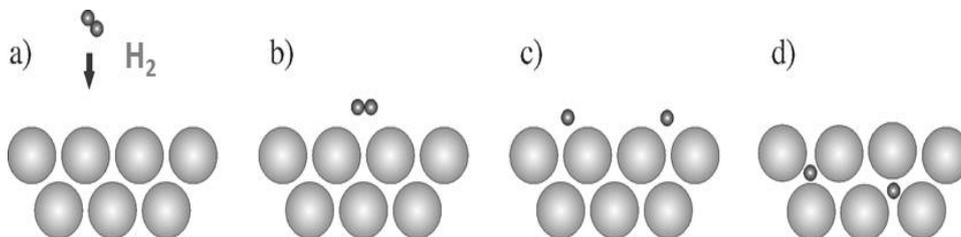


Figure I.3: Réaction d'une molécule H₂ avec un matériau de stockage [38].

Le magnésium absorbe de manière réversible jusqu'à 7,6 % en masse d'hydrogène, selon la réaction suivante (Eq. I.1):



Les propriétés thermodynamiques de la réaction d'hydrogénation ($\Delta H_{\text{des}} = 74,5 \text{ kJ/molH}_2$ et $\Delta S = 135 \text{ J/(K.molH}_2)$) démontrent la grande stabilité de l'hydruure MgH₂ et donc la température élevée (553 K) nécessaire pour la désorption de l'hydrogène à la pression atmosphérique.

Outre la grande stabilité de son hydrure, le magnésium souffre également de ses mauvaises cinétiques de sorption dont l'origine est généralement attribuée aux barrières suivantes: I) Passivation de la surface par une couche de magnésie (*i.e.* MgO) II) Taux limité de dissociation des molécules d'hydrogène III) Coefficient de diffusion lent des atomes d'Hydrogène dans MgH₂ ($D = 1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$), presque constante pour des températures allant de 300 à 600 K [39]. En raison des deux premières barrières, la chimisorption se caractérise par une énergie d'activation élevée. L'hydrogène atomique pénètre alors dans le réseau métallique où sa mobilité est gênée par sa diffusion lente à travers l'hydrure de magnésium [40].

La capacité de tout matériau à stocker efficacement l'hydrogène est reliée à la thermodynamique et à la cinétique de sa réaction de sorption. L'hydrure de magnésium a fait l'objet de nombreuses études approfondies au cours des cinquante dernières années. Des améliorations significatives, en termes de cinétique, ont été apportées par modification de la surface du Mg ou par addition d'autres métaux. Dans ce qui suit nous allons décrire comment les propriétés de sorption pourraient être améliorées afin d'obtenir des matériaux à base de Mg prometteurs pour le stockage de l'hydrogène.

➤ **Aspect thermodynamique**

Le comportement thermodynamique de l'hydrure est caractérisé par l'isotherme pression composition appelée diagramme PCT ou PCI (**P**ression **C**omposition à **T**empérature fixée ou Isothermes) [41, 42]. En effet, on peut suivre l'évolution de la réaction d'hydruration (concentration d'hydrogène dans le métal) en augmentant la pression d'hydrogène à une température fixe (figure I.4).

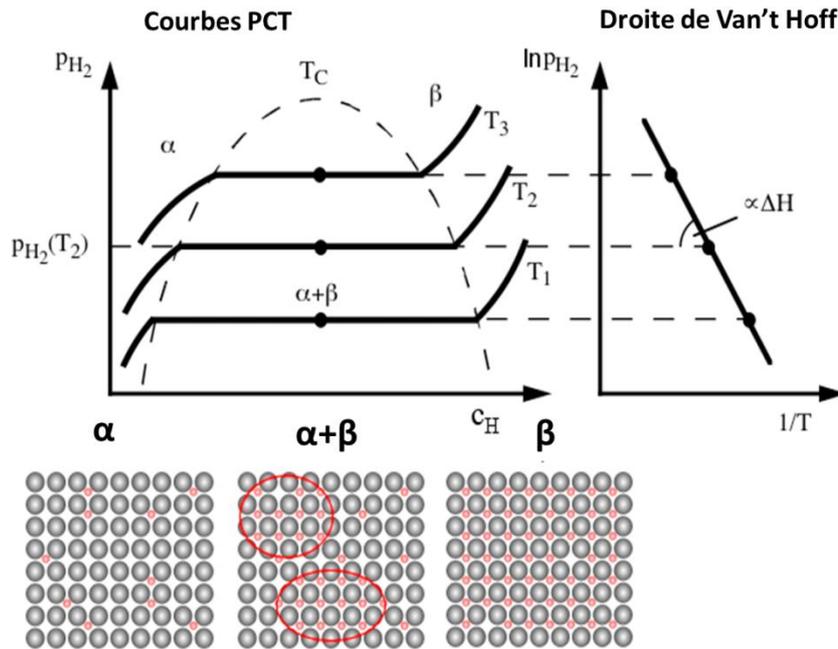


Figure 1.4: Représentation schématique de courbes théoriques PCT (à droite) et tracé de Van't Hoff correspondant (à gauche) [38].

La courbe isotherme peut être divisée en trois parties : 1) *Formation de la solution solide α* : pour des faibles concentrations d'hydrogène. 2) *Formation de la phase hydrure β* (et donc équilibre entre les phases α et β) : lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte, la phase α disparaît au profit de la phase β . Dans cette partie de la courbe, les deux phases α et β coexistent. 3) *Dissolution de l'hydrogène dans la phase β* : lorsque la phase α est totalement convertie en phase β .

La figure 1.4 montre que la pression d'équilibre augmente avec la température, alors que la largeur du plateau diminue jusqu'à une température critique T_c , au-delà de laquelle on observe une transition graduelle de la phase α à la phase β .

L'équilibre d'un système hydrogène-métal est souvent décrit en utilisant l'équation de Van't Hoff suivante (Eq. 1.2):

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Où P_{H_2} est la pression de plateau, T est la température, R est la constante de gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$), ΔH et ΔS sont les changements d'enthalpie et d'entropie qui se produisent pendant la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$.

La loi de Van't Hoff permet de calculer la pression d'équilibre pour une température donnée. En traçant la droite correspondante, $\ln P_{H_2} = f(1/T)$ (tracé de Van't Hoff à droite dans la figure I.4), on détermine les enthalpies et les entropies de formation de l'hydrure.

La représentation de Van't Hoff est alors très pratique pour visualiser et comparer les caractéristiques thermodynamiques de différents hydrures. Les diagrammes de Van't Hoff de divers hydrures binaires représentés sur la figure I.5 montrent que la plupart d'entre eux sont hors de la fenêtre thermodynamique requise de pression ($1 < P < 10$ atm) et de température ($273 < T < 373$ K) pour la plupart des applications telles que les piles à combustible. Parmi ces hydrures, seul VH_2 peut être utilisé à température ambiante, mais sa capacité de stockage réversible reste limitée (2,1 % en masse de H_2 [43]) et le vanadium pur est un métal coûteux.

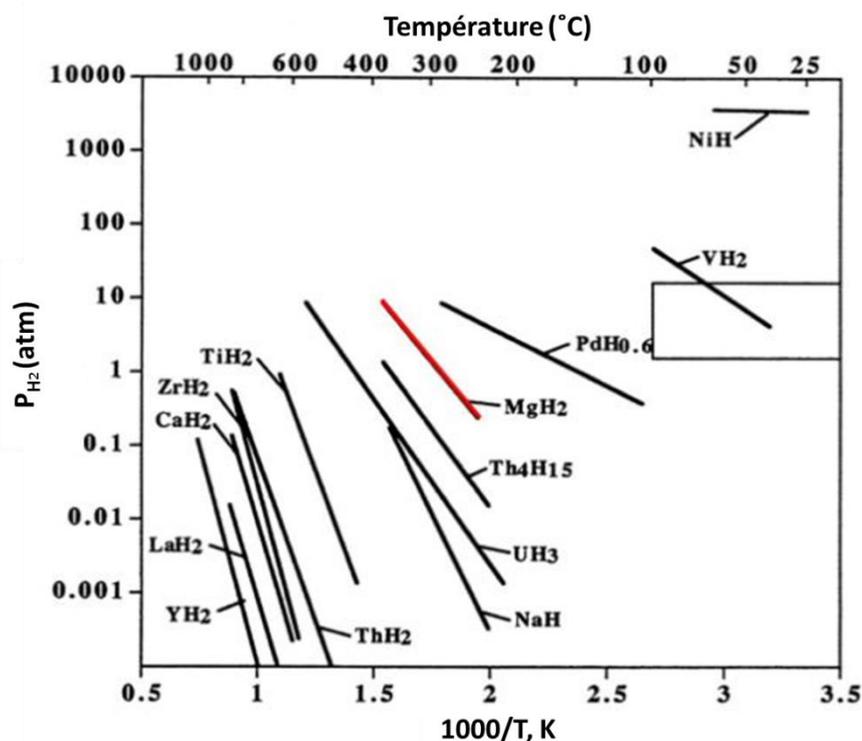


Figure I.5: Droites de Van't Hoff (désorption) pour les hydrures binaires avec un cadre indiquant les intervalles de 1-10 atm et 273-373 K [44].

Le Département américain de l'Énergie (DOE) demande, pour le système de stockage, une pression de dissociation de 3 atm à une température de travail maximale de 358 K ce qui correspond à une valeur de $\Delta H = -43,3$ kJ/mol H_2 (en considérant que l'entropie est constante et de l'ordre de -120 J/K.mol H_2).

L'un des principaux inconvénients de MgH_2 est sa grande stabilité thermodynamique ($\Delta H = -74,5 \text{ kJ/molH}_2$). Par conséquent, un des objectifs important dans la recherche de matériau à base de Mg pour le stockage de l'hydrogène est de déplacer l'enthalpie d'absorption vers des valeurs moins négatives.

Enfin, plusieurs études ont démontré que si la taille des cristallites de MgH_2 est réduite à 0,9 nm (3 mailles élémentaires seulement!), la désorption de l'hydrogène à la pression atmosphérique peut se produire à une température aussi basse que 473 K [45]. Bérubé *et al.* ont calculé une réduction de plus de 30 % de la valeur d'enthalpie pour les cristaux de Mg de taille inférieure à 5 nm [46]. Malheureusement, la déstabilisation du MgH_2 par réduction de la taille des cristallites est expérimentalement difficile à obtenir en raison de la croissance rapide des cristaux de la phase Mg lorsqu'elle est soumise à l'absorption et à la désorption de l'hydrogène. Cependant, cette voie reste un champ d'investigation très prometteur pour réaliser un stockage à basse température de l'hydrogène dans le Mg.

➤ **Aspect cinétique**

En plus d'avoir des propriétés thermodynamiques appropriées, un système métal-hydrogène devrait absorber et désorber rapidement l'hydrogène. Les barrières énergétiques successives qui doivent être surmontées lors de la réaction d'absorption concernent les étapes suivantes:

- 1) Physisorption et dissociation des molécules d'hydrogène sur la surface métallique
- 2) Pénétration des atomes d'hydrogène dans la masse métallique et diffusion à travers le réseau métallique
- 3) Germination et croissance de la phase β -hydrure
- 4) Diffusion des atomes d'hydrogène à travers la phase d'hydrure

Plusieurs études cinétiques de la formation et de la décomposition de MgH_2 semblent converger vers un mécanisme de germination et de croissance à la fois lors de l'absorption et la désorption [47-49]. Parmi les modèles [50] permettant d'interpréter les courbes de cinétiques d'absorption, celui d'Avrami-Erofeev (Eq. I.3) [51] est le plus utilisé:

$$F(t) = 1 - e^{-kt^n} \Leftrightarrow \ln(-\ln(1-F)) = \ln k + n \ln t \quad \text{(Eq. I.3)}$$

avec $F(t)$ avancement de la réaction en fonction du temps, k constante de vitesse à température fixe et n une constante liée au mécanisme de réaction. La courbe d'équation $\ln(-\ln(1-F)) = f(\ln(t))$ correspond à une droite de pente n dont l'ordonnée à l'origine dépend de la constante de vitesse k . Les valeurs de k ainsi obtenues à différentes températures, permettent de calculer l'énergie d'activation E_a suivant une loi de type Arrhénius (Eq. I.4):

$$k(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. I.4})$$

Ce modèle permet alors de mettre en évidence les deux principaux facteurs gouvernant l'absorption (*i.e.* germination et diffusion). La cinétique d'absorption (dF/dt) est constante pendant la germination, puis décroît de façon monotone pendant la diffusion, jusqu'à devenir nulle (figure I.6).

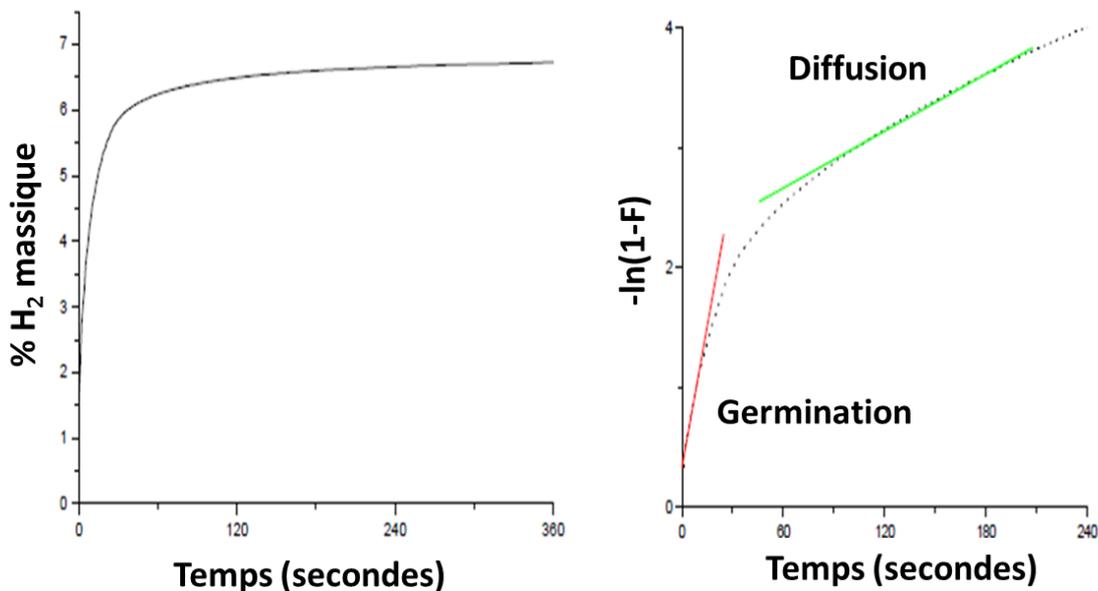


Figure I.6: Courbe d'absorption (gauche) exploitée à l'aide du modèle d'Avrami-Erofeev (droite).

La croissance de MgH_2 pendant l'absorption est limitée par la diffusion de l'hydrogène dans la phase MgH_2 (qui se forme en surface) tandis que la désorption semble être contrôlée par le déplacement de l'interface MgH_2 - Mg . Par conséquent, pour améliorer la cinétique d'hydruration de Mg , il faut augmenter le nombre de sites de nucléation et réduire la longueur de diffusion d'hydrogène. Cela peut être réalisé en ajoutant des catalyseurs appropriés et en réduisant la granulométrie de Mg .

Les métaux de transition 3d, tels que Ni, Ti, V, Mn et Fe, améliorent les propriétés de déshydruration en réduisant l'énergie d'activation de la désorption d'hydrogène [52-55]. Les oxydes tels que Nb₂O₅ peuvent affecter la réaction de sorption d'hydrogène par le Mg en augmentant le nombre de sites de nucléation et de chimisorption à la surface du magnésium [32].

Cependant, l'ensemble des auteurs insiste sur le fait que l'ajout de catalyseur ne modifie pas l'enthalpie de formation de l'hydrure. Afin d'abaisser la température d'utilisation, il est donc indispensable de jouer sur la liaison chimique. Pour cela, l'élaboration de nouveaux composés (intermétalliques) à base de magnésium est nécessaire.

I.2.3. Hydrures des composés à base de magnésium

I.2.3.1. M-Mg et TR-M-Mg

La première voie envisagée pour améliorer les propriétés de formation du MgH₂ était d'allier le Mg avec d'autres métaux M (M = Métaux de transition). L'objectif est de réduire la température de désorption dans un intervalle de pression raisonnable, tout en maintenant une capacité gravimétrique élevée d'absorption d'hydrogène. Ainsi, en 1967, Reilly *et al.* [56] ont étudié les propriétés d'hydruration des alliages Mg₂Cu et Mg₂Cu/Mg. Lors de l'hydruration, Mg₂Cu se décompose en MgH₂ et MgCu₂ avec une pression de plateau supérieure à celle de MgH₂ pur. L'enthalpie et l'entropie d'absorption déduites des mesures expérimentales étaient de -73 ± 4 kJ/molH₂ et -142 ± 3 J/K.molH₂, respectivement. Plus récemment, Shao *et al.* [57] ont reporté des valeurs plus basses de $-77,1$ kJ/molH₂ et $-146,4$ J/K.molH₂. Cependant, la capacité de stockage de Mg₂Cu est significativement réduite à 1 H/M (équivalent à 2,6 %^{mass.} de H) au lieu de 2 H/M pour le Mg pur. Reilly *et al.* [56] ont également suggéré un effet catalytique de Mg₂Cu pendant la réaction d'hydruration de Mg. Ce dernier point a été ultérieurement approfondi par Karty *et al.* [58] qui ont conclu que Mg₂Cu fournit une surface propre pour la dissociation de l'hydrogène, mais la diffusion de l'hydrogène à travers l'hydrure reste l'étape limitante de la cinétique.

Des alliages de Mg avec d'autres métaux de transition ont également été étudiés, mais seulement quelques-uns présentaient des propriétés d'hydruration appropriées. Nous pouvons citer ici les propriétés intéressantes du système Mg-Fe-H. Bien que Mg et Fe soient immiscibles, ils réagissent avec l'hydrogène pour former un hydrure ternaire Mg₂FeH₆. Cet

hydrure peut être synthétisé par frittage sous haute pression ou d'autres méthodes [59]. La capacité gravimétrique de ce composé est relativement élevée avec 5,5 % en masse de H₂ et une densité volumétrique parmi les plus élevées avec 150 kg de H₂/m³. Un effet catalytique de la désorption, dû à la présence du Fe, est signalé [60]. Mais l'hydrure reste trop stable ($\Delta H = -77,4 \text{ kJ/molH}_2$ [61]) pour des applications éventuelles à proximité de la température ambiante.

Deux phases hydrures différentes appartenant au système Mg-Co-H: Mg₆Co₂H₁₁ et Mg₂CoH₅, correspondant à 4,0 et 4,5 % en masse d'hydrogène respectivement existent également. Ce système présente de très bonnes propriétés de réversibilité et de cyclage [62, 63], mais la stabilité de l'hydrure reste trop élevée ($\Delta H = -83,2 \text{ kJ/molH}_2$ [64]).

Mg forme également des alliages stables avec le palladium mais l'hydrure du composé Mg₆Pd est plus stable que MgH₂ avec $\Delta H = -80,3 \text{ kJ/molH}_2$ et $\Delta S = -148 \text{ J/K.molH}_2$, une cinétique plutôt lente, même pour le matériau broyé [65]. Cependant, Roquefere *et al.* ont pu améliorer significativement la cinétique par co-broyage de courte durée de Mg₆Pd avec 15 %^{mass.} de Fe [66]. Le Fe semble avoir des effets catalytiques sur l'absorption d'hydrogène. Toutefois, les propriétés thermodynamiques et cinétiques demeurent trop modestes.

Dans le but de déstabiliser l'hydrure de magnésium, des alliages ont été synthétisés entre le Mg et le Ni. Le composé intermétallique Mg₂Ni forme un hydrure ternaire, Mg₂NiH₄, avec une enthalpie et une entropie d'hydruration de $-64 \pm 4 \text{ kJ/molH}_2$ et $-122 \pm 6 \text{ J/K.molH}_2$, respectivement [55], inférieures à celles du Mg pur. Les effets catalytiques du Ni sur la dissociation de l'hydrogène ont également un fort impact sur la cinétique de sorption. Cependant, la capacité de stockage de Mg₂Ni (3,6 % en masse) est beaucoup plus faible que celle de Mg (7,6 % en masse). De nombreux chercheurs ont tenté d'améliorer ses propriétés par une substitution partielle du Ni par d'autres métaux de transition (V, Cr, Fe, Co, Cu, Ag, Zn ou Y), mais les efforts restent infructueux [67-69]. Dans tous les cas, la capacité d'absorption a été réduite à des valeurs de plus en plus faible et le gain thermodynamique n'a été significatif que pour la substitution par le Cu [70].

A ce jour, Mg₂Ni est toutefois le composé binaire qui présente les meilleures propriétés de stockage de l'hydrogène. Ceci montre l'intérêt des intermétalliques dans l'obtention de

bonnes capacités de stockage réversibles dans des conditions de température et de pression modérées. Devant ces résultats encourageants, la communauté scientifique s'est intéressée aux composés ternaires à base de magnésium pour élargir le champ de recherche. Ainsi, les systèmes TR-M-Mg (TR = terres rares, M = métaux de transition) ont été largement étudiés, et parmi les alliages les plus riches en magnésium les phases ternaires de type LPSO (Long Period Stacking Ordered) ont suscité récemment un intérêt pour le stockage de l'hydrogène. Une rapide présentation de certains composés ternaires dans le système TR-M-Mg [71] sont regroupés dans le tableau I.5.

Tableau I.5: Systèmes TR-M-Mg étudiés pour le stockage d'hydrogène [71].

Composé	Structure type	Exemple	Hydruure	Température d'absorption de H ₂	Pression d'absorption de H ₂	Capacité massique	Remarques
TR ₂ M ₂ Mg	Mo ₂ FeB ₂ (G.E. P4/mbm)	La ₂ Ni ₂ Mg	La ₂ Ni ₂ MgH ₈	100°C	30 bars	1,89 %	Absorption irréversible
TRMMg ₂	MgAl ₂ Cu (G.E. Cmcmm)	LaNiMg ₂	LaNiMg ₂ H ₇	200°C	20 bars	2,8 %	Absorption irréversible
TRNi ₉ Mg ₂	PuNi ₃ (G.E. R3m)	LaNi ₉ Mg ₂	LaNi ₉ Mg ₂ H _{2,3}	Ambiante	30 bars	0,33 %	Absorption réversible
TRNi ₄ Mg	MgCu ₄ Sn (G.E. F43m)	NdNi ₄ Mg	NdNi ₄ MgH ₄	Ambiante	33 bars	1 %	Nécessités de températures élevées pour déstabiliser l'hydruure
		LaNi ₄ Mg	LaNi ₄ MgH ₄	Ambiante	33 bars	1 %	Nécessités de températures élevées pour déstabiliser l'hydruure
		GdNi ₄ Mg	GdNi ₄ MgH _{2,5}	Ambiante	10 bars	0,6 %	Nécessités de températures élevées pour déstabiliser l'hydruure
		YNi ₄ Mg	YNi ₄ MgH _{2,5}	Ambiante	40 bars	1,05 %	Nécessités de températures élevées pour déstabiliser l'hydruure

Dans le but d'avoir des systèmes plus légers, d'autres composés plus riche en Mg ont été étudiés, tel que LaCuMg₈ [72], qui sous 10 bars d'hydrogène à 300°C, montre une capacité massique de stockage d'hydrogène d'environ 3,2 % avec toutefois décomposition du composé ternaire. Un autre composé riche en magnésium, Gd₁₃Ni₉Mg₇₈ [73] a été étudié. Ce composé réagit à 330°C sous 30 bars d'hydrogène en se décomposant en trois phases (*i.e.* MgH₂, Mg₂NiH₄ et GdH₂) lors de la première hydruration.

En fait, l'utilisation des terres rares dans des alliages à base de Mg facilite l'absorption d'hydrogène en formant des hydrures de terres rares (REH_x). Ces derniers agissent comme des sites de nucléation pour l'hydruire de magnésium par chimisorption puis transfert d'atomes d'hydrogène aux interfaces Mg-métal [74, 75]. Tanaka *et al.* [76] ont constaté que les alliages Nd-Ni-Mg nanocristallisés préparés par melt spinning et ayant subis une cristallisation présentaient d'excellentes cinétiques d'absorption d'hydrogène. Denys *et al.* [77, 78] ont constaté que les cinétiques et les stabilités cycliques des hydrures nanostructurés à base de Mg (Mg - 8 %^{mass.} Mm - 20 %^{mass.} Ni, Mm (Mm = Misch métal = mélange de terre rares) se dégradait en raison de la croissance des grains de Mg nanocristallin pendant la désorption (en dessus de 300°C). Par conséquent, il est important de garder les faibles tailles de grains de NdH_x , Mg et Mg_2Ni / Ni aussi longtemps que possible. Zhu *et al.* [78-80] ont reporté le procédé de formation in situ de nanocomposites de $CeH_{2,73}$ - MgH_2 -Ni et YH_3 - MgH_2 - Mg_2NiH_4 par hydruration directe des alliages $Mg_{80}Ce_{18}Ni_2$ et $Mg_{12}YNi$. Ils ont constaté que les propriétés des composites $CeH_{2,73}$ - MgH_2 -Ni restaient excellentes même après 500 cycles de sorption parce que la structure nanocomposite formée *in situ* empêchait la croissance des grains de Mg et MgH_2 . [78].

Parmi les éléments de terres rares ayant un effet catalytique, Nd montre un bon effet catalytique sur la cinétique de sorption d'hydrogène dans des alliages Mg-Ni, en particulier ceux qui ont des particules cristallines ultrafines [76, 81-85]. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes focalisés sur ce système dans un premier temps. Dans la partie suivante, les principaux résultats de stockage d'hydrogène obtenus pour ce système sont présentés.

1.2.3.2. Cas particuliers du système Nd-Ni-Mg riche en magnésium

➤ $NdNiMg_5$

Les propriétés de sorption d'hydrogène de la nouvelle phase $NdNiMg_5$ identifiée par notre groupe durant les travaux de thèse de B.Ourane [86] ont été étudiées. Cette phase, dont l'absorption d'hydrogène n'est pas observée à la température ambiante, coexiste avec une phase secondaire de formule $NdNi_4Mg$, identifiées par diffraction des rayons X sur poudre. Une température de 50°C est nécessaire pour observer une très faible absorption, qui a été associée à la phase secondaire $NdNi_4Mg$. A 300°C et sous 10 bars d'hydrogène, le matériau absorbe environ 3,2 % en masse d'hydrogène en 5 h. cette absorption s'accompagne d'une décomposition en $NdH_{2,6}$, Mg_2NiH_4 et MgH_2 . Après cette première absorption

(i.e. activation), l'échantillon absorbe la même quantité d'hydrogène en moins de 5 min. Pourtant, des cycles ultérieurs ont montrés une capacité de stockage réversible de l'ordre de 2,8 % en masse. Après activation, les cinétiques d'absorption ont été étudiées à différentes températures (figure I.7). L'absorption à 200°C est relativement rapide par rapport à celle à 100°C, qui nécessite 30 min pour atteindre 60 % de la capacité de stockage maximale.

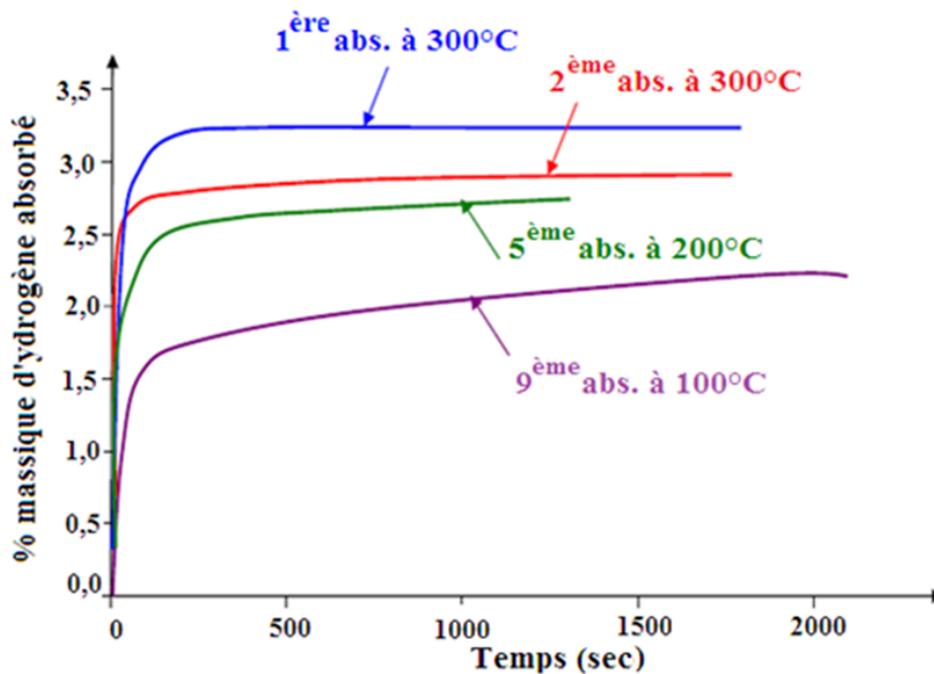
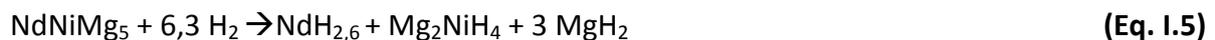


Figure I.7: Taux d'absorption d'hydrogène en fonction du temps à différentes températures pour le composé NdNiMg₅ (après la première absorption) [87].

La réaction ayant lieu au cours de la première absorption est la suivante:



À 330°C, la désorption complète est obtenue en quelques secondes, tandis qu'à 300°C elle a nécessité 50 secondes. A 280°C et 260°C elle nécessite 5 et plus de 10 minutes, respectivement. La température la plus basse à laquelle la désorption complète a été observée est de 255°C (plus de 2 heures).

➤ Autres composés de ce système

Afin de comparer la vitesse d'hydruration et la capacité massique d'absorption d'hydrogène des composés ou alliages riches en magnésium identifiés dans le système Nd-Ni-Mg [76, 82, 85, 88-90], les résultats correspondants ont été regroupés dans le tableau I.6.

Tableau I.6: Comparaison des capacités massiques de stockage d'hydrogène et des temps de réaction caractéristiques des composés ou alliages Nd-Ni-Mg à 300°C.

		Capacité massique (% ^{mass.})	P (bars)	Temps (min)
composés	Nd₁₄Ni₁₄Mg₇₂ (NdNiMg₅ sans recuit) [89]	3,20	10	1,5
	Nd₄Ni₈Mg₈₀ (Nd_{4,34}Ni_{8,70}Mg_{86,96} Recuit) [90]	4,77	34	1,6
	Nd₁₆Ni₁₂Mg₉₆ (Ni_{9,68}Nd_{12,90}Mg_{97,42}) [91]	3,2	34	1,9
Alliages	Nd₅Ni₁₅Mg₈₀ (préparé par melt-spinning) [76]	4,10	35	0,5
	Nd₄Ni₁₀Mg₈₆ (sans recuit) [82]	4,70	30	4,7

A l'exception de l'alliage (Nd₅Ni₁₅Mg₈₀) préparé par melt-spinning, les deux réactions les plus rapides sont observées pour Nd₁₄Ni₁₄Mg₇₂ (NdNiMg₅, t = 1,5 min) et Nd₄Ni₈Mg₈₀ (t = 1,6 min) à 300°C. Cependant, la capacité massique de stockage d'hydrogène de Nd₄Ni₁₀Mg₈₆ (4,7 %^{mass.}) est très légèrement plus faible que celle de Nd₄Ni₈Mg₈₀ (4,77 %^{mass.}), alors que la capacité massique du Nd₁₄Ni₁₄Mg₇₂ (3,2 %^{mass.}) est identique à celle du Nd₁₆Ni₁₂Mg₉₆.

Nd₄Ni₁₀Mg₈₆ présente une composition très proche de celle observée pour l'alliage Nd₄Ni₈Mg₈₀. Mais ce dernier conduit à la formation in situ des mélanges NdH_{2,61}-Mg-Mg₂Ni, répartis d'une manière plus homogène. En effet, Nd₄Ni₁₀Mg₈₆ est un alliage polyphasé (Mg₁₂Nd, Mg et Mg₂Ni) alors que Nd₄Ni₈Mg₈₀ est un alliage formé d'une phase ternaire majoritaire (d'où son assimilation, dans certains cas, à un composé).

Les temps d'hydruration à 300°C pour Nd₅Ni₁₅Mg₈₀ (35 bars), Nd₄Ni₈Mg₈₀ (34 bars) et Nd₄Ni₁₀Mg₈₆ (30 bars) sont respectivement de 0,5, 1,6 et 4,7 min. La vitesse d'hydruration est liée à de nombreux facteurs tels que la température, la pression d'hydrogène, la microstructure, la taille de la poudre, la composition, etc. En effet, les particules de l'alliage Nd₅Ni₁₅Mg₈₀ sont beaucoup plus petites que celles des alliages Nd₄Ni₈Mg₈₀ (150 µm) et Nd₄Ni₁₀Mg₈₆ (210 µm). De plus, le nickel étant un élément catalytique de la réaction de sorption, plus sa quantité dans l'alliage est importante, plus la sorption est rapide.

Cependant, l'augmentation de la teneur en Ni réduit la capacité de stockage d'hydrogène ($\text{Nd}_5\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{80}$: 4,10 %^{mass.}, $\text{Nd}_4\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{86}$: 4,70 %^{mass.}, et $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$: 4,77 %^{mass.}) ce qui est aussi le cas pour $\text{Nd}_{14}\text{Ni}_{14}\text{Mg}_{72}$ et de $\text{Nd}_{16}\text{Ni}_{12}\text{Mg}_{96}$ qui ont une cinétique relativement rapide mais une plus faible capacité massique d'absorption (3,2 %^{mass.} pendant 1,5 et 1,9 min respectivement).

On peut alors conclure qu'un composé formé d'une phase ternaire permet d'améliorer la capacité massique d'hydruration par rapport à un alliage formé de plusieurs phases. Mais un alliage présentant un taux plus important en Nickel (*i.e* élément catalytique) permet des cinétiques de sorption d'hydrogène plus importantes.

I.2.3.3. Les alliages LPSO (Long Period Stacking Ordered)

Le premier alliage de type LPSO à base de Mg mis en évidence (*e.g.* $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) est composé principalement de Mg et Mg_{12}YZn et il est obtenu par métallurgie des poudres et solidification rapide [92, 93]. Depuis, ce type de nouvelles structures, qui a montré des bonnes propriétés de sorption d'hydrogène, a suscité un grand intérêt.

➤ Structure

En général, les structures LPSO existent principalement dans les alliages de Mg au niveau des joints des grains sous la forme d'un réseau en nid d'abeille quasi-continu tridimensionnel [94]. Elles se forment en deux étapes: (1) formation d'une couche amorphe le long des limites des grains et (2) croissance des cristaux LPSO à partir de la limite jusqu'à l'intérieur de la matrice de Mg. Du point de vue atomique, la structure LPSO consiste en l'introduction d'un nouveau réseau ordonné dans le réseau cristallin d'origine.

La structure LPSO de type 18R a un empilement de 18 plans serrés le long de l'axe c (direction d'empilement) (figure I.8), où A, B et C désignent trois positions différentes pour les plans atomiques serrés. De nombreux auteurs [95, 96] ont rapportés que la structure de type 18R comprend principalement deux étapes: (1) introduction des défauts d'empilement sur six couches rapprochées de cristaux de Mg (de type AB (hcp)) et (2) enrichissement en atomes de Zn et Y sur quatre couches autour de ces défauts d'empilements. L'enrichissement en atomes de Zn et de Y se fait principalement dans les deux couches centrales.

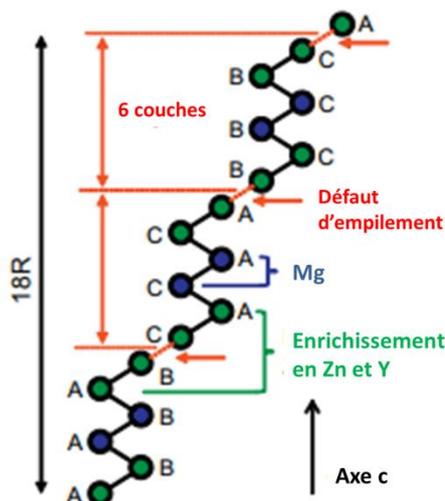


Figure I.8: Illustration schématique montrant une structure LPSO de type 18R dans un Alliage Mg-Zn-Y [96].

Selon leurs différentes séquences d'empilement, quatre types de structures LPSO (10H, 18R, 14H et 24R) ont été reportées dans les systèmes TR-M-Mg (TR = Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tb et Tm; M = Ni, Cu, Zn et Al). Plus récemment, Mi *et al.* ont indiqué que trois autres types de structures LPSO, 15R, 12H et 21R, existent dans les alliages Mg-Co-Y [97] et que la séquence d'empilement de ces structures LPSO comprend un bloc de construction de type AB'C. A titre de comparaison, toutes les structures de LPSO (connues à ce jour) observées dans les alliages de Mg sont résumées dans le tableau I.7, où les couches notées « prime » sont enrichies en atomes M / TR [98].

Tableau I.7: Séquence d'empilement de différentes phases de LPSO dans des alliages TR-M-Mg [98].

LPSO	Séquence selon l'axe c
10H	AB'C'ACAC'B'AB
18R	AB'C'ACACA'B'CBCBC'A'BAB
14H	AB'C'ACACAC'B'ABAB
24R	AB'C'ACACACA'B'CBCBCBC'A'BABAB
15R	AB'CBC BC'ACA CA'BAB
12H	AB'CBCBCB'ABAB
21R	AB'CBCBC BC'ACACA CA'BABAB

➤ Propriétés de sorption d'hydrogène

Une stratégie très utilisée pour obtenir des nanocomposites est la décomposition induite par l'hydrogène de composés intermétalliques ou de solutions solides [80, 99-101]. Ouyang *et al.* [78] ont reporté une méthode pour préparer un nanocomposite stable $\text{CeH}_{2,73} + \text{MgH}_2 + \text{Ni}$ par hydrogénation de l'alliage LPSO $\text{Mg}_{80}\text{Ce}_{18}\text{Ni}_2$. Récemment, les alliages Mg_{12}NiY [79] et $\text{Mg}_{91,9}\text{Ni}_{4,3}\text{Y}_{3,8}$ [80] contenant une grande quantité de structure LPSO de type 18R ont été préparés. L'alliage Mg_{12}YNi hydrogéné désorbe 4,6 % en masse d'hydrogène à 300°C en 6 min et 4,2 % en masse d'hydrogène à 250°C en 25 min. L'alliage $\text{Mg}_{91,9}\text{Ni}_{4,3}\text{Y}_{3,8}$ présente aussi d'excellentes propriétés de stockage d'hydrogène et ses capacités réversibles d'absorption / désorption d'hydrogène sont d'environ 5,8 %^{mass.} à 300°C. L'échantillon hydrogéné peut libérer environ 5 % en masse d'hydrogène à 300°C en 200 s et 5,5 % en masse en 600 s, beaucoup plus rapidement que l'hydrure de magnésium broyé qui ne libère que 2 % en masse en 2000 s.

La phase LPSO de type 18R avec enrichissement ordonné en Y et Ni améliore la diffusion de l'hydrogène et la formation de nanostructures multiphasées uniformément dispersées (figure I.9). La formation de l'hydrure d'yttrium (YH_2) au cours de l'hydrogénation initiale de la phase LPSO peut induire périodiquement des déformations et des défauts, ce qui améliore le processus de sorption d'hydrogène. Ce type de nanostructure peut avoir un effet catalytique interne, et donc efficacement favoriser les performances de déshydruration de l'alliage.

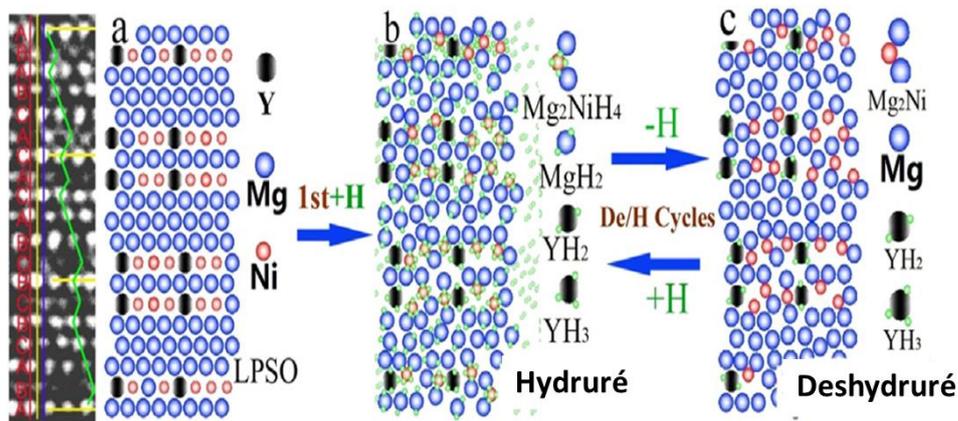


Figure I.9: Le mécanisme microstructural et les évolutions de la structure LPSO de type 18R au cours de l'hydrogénation et de la déshydrogénation [77].

Notons toutefois que la microstructure de ces mélanges n'est que peu étudiée. Par exemple, la morphologie et la distribution de YH_2 , qui a été considéré comme agent de nucléation dans ces systèmes [78, 102, 103], ne sont pas bien comprises. Ceci limite la capacité à concevoir et à préparer des nanocomposites à partir des structures LPSO des systèmes TR-M-Mg [103] pour le stockage de l'hydrogène.

Récemment, Yang Li *et al.* [104] ont utilisé la diffraction de rayons X synchrotron in situ (SR-XRD) combinée au microscope électronique à transmission (TEM) pour révéler le mécanisme de décomposition induit par l'hydrogène d'une structure LPSO de type 18R de composition $\text{Mg}_{86,1}\text{Ni}_{7,2}\text{Y}_{6,8}$.

Le mécanisme suivant a été proposé pour la décomposition induite par l'hydrogène:

1. Les atomes d'hydrogène diffusent rapidement dans la matrice de la phase LPSO et sont ensuite capturés par des clusters Ni_6Y_8 .
2. Les atomes d'hydrogène réagissent avec les atomes d'yttrium pour former le composé ionique YH_2 .
3. Les germes de YH_2 coalescent par diffusion à courte distance pour former des nanocristaux bien répartis de façon homogène dans l'ensemble de l'échantillon, ce qui provoque l'effondrement des clusters $\text{L12-Ni}_6\text{Y}_8$.
4. Certains des atomes de nickel diffusent dans les défauts et précipitent, alors que d'autres atomes de nickel précipitent sous forme de particules Mg_6Ni métastables dans la matrice, puis se décomposent en Mg hcp et Mg_2Ni de taille nanométriques (20 à 30 nm).

Les nano-grains de Mg-hcp formés constituent la nouvelle matrice. Enfin, les germes de MgH_2 croissent jusqu'à 330 nm sous une pression d'hydrogène croissante. Les excellentes propriétés cinétiques du nanocomposite $\text{Mg-hcp} + \text{Mg}_2\text{Ni} + \text{YH}_2$ peuvent être expliquées comme suit: Premièrement, les nanocristaux de YH_2 fortement dispersés fournissent des agents de germination suffisants pour l'hydrure de magnésium. Deuxièmement, les limites de phase de haute densité dans le nanocomposite constituent des canaux de diffusion pour les atomes d'hydrogène. Troisièmement, les nanocristaux d' YH_2 et de Mg_2Ni finement dispersés peuvent inhiber la croissance des grains de MgH_2 , en maintenant une densité

élevée des joints de grains pour la diffusion de l'hydrogène améliorant ainsi les propriétés cinétiques de sorption du nanocomposite.

Récemment, le comportement d'hydrogénation de l'alliage LPSO $Mg_{85}Zn_6Y_9$ [105] a été étudié. YH_2 a été formé dans cet alliage en dessous de 1 atm d'hydrogène et la structure LPSO a été détruite. La phase restante s'est décomposée en MgH_2 et $MgZn_2$ par hydrogénation ultérieure. Finalement, cet alliage absorbe de 4 à 5 % en masse d'hydrogène et se décompose en MgH_2 , YH_2 , YH_3 et $MgZn_2$. L'hydruration de cet alliage n'est pas entièrement réversible, de sorte qu'on perd presque 1 % de la capacité massique après le premier cycle d'hydruration (0,9 à 1,1 %^{mass.} d'hydrogène reste sous forme de MgH_2 , YH_2 et YH_3).

I.3. Production d'hydrogène

I.3.1. Introduction

L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources. Il s'agit notamment des ressources fossiles, telles que le gaz naturel et le charbon, ainsi que des ressources renouvelables, comme la biomasse et l'eau, avec des apports provenant de sources d'énergie renouvelables (par exemple le soleil, le vent, etc...).

Une variété de technologies de procédé peut être utilisée, y compris chimique, biologique, électrolytique, photolytique et thermo-chimique. Chaque technologie est à un stade différent de développement, et offre des avantages et des défis. La disponibilité locale des matières premières, la maturité de la technologie, les applications et la demande du marché, les questions de géopolitique et les coûts influenceront tous sur le choix de la méthode de production d'hydrogène. Un aperçu des différents modes de production est présenté sur la figure I.10.

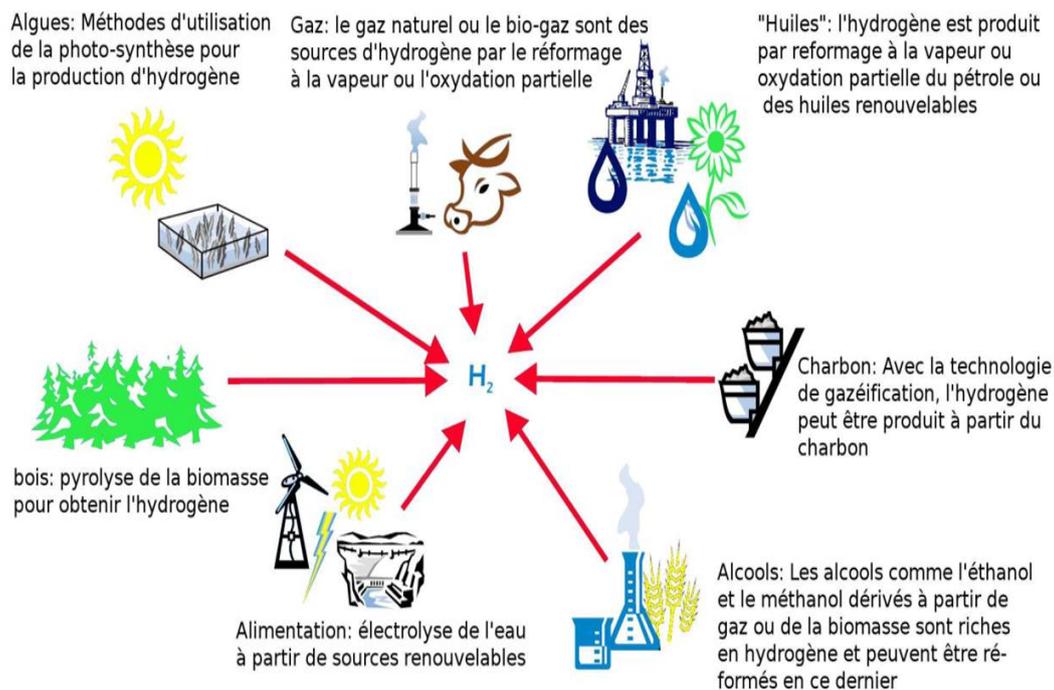


Figure I.10: Différents modes de production de l'hydrogène [106].

Récemment, l'hydrolyse qui est une méthode simple et efficace pour la production d'hydrogène et qui n'émet pas de polluants environnementaux, a reçu une grande attention. Elle consiste à faire réagir certains alliages, métaux et hydrures avec l'eau. L'hydrolyse de l'aluminium et des hydrures complexes tels que le borohydrure de lithium ou de sodium (LiBH_4 et NaBH_4 respectivement) sera discuté dans un premier temps. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur la production d'hydrogène par hydrolyse de matériaux à base de magnésium qui sera au cœur de nos travaux de recherche.

I.3.2. Production d'hydrogène par hydrolyse de l'aluminium et des hydrures complexes

L'hydrogène peut être produit par la réaction d'hydrolyse de l'aluminium (Eq. I.6) ou celle de ses alliages [107] selon la réaction suivante :



La poudre d'aluminium nanométrique montre une vitesse d'hydrolyse très rapide grâce à sa grande surface spécifique. Cette réaction est intéressante en raison du faible coût de l'Al, de la simplicité du système et de la capacité de production d'hydrogène. Cependant, la

difficulté de stocker une telle poudre (*e.g.* très sensible à l'humidité et à la chaleur) limite fortement son utilisation.

L'hydrogène peut être également produit par hydrolyse de LiBH_4 (Eq. 1.7) [108] selon la réaction suivante:



Cette réaction est rapide, mais elle ne permet d'atteindre qu'un rendement de 50 % du rendement théorique à cause de la formation de la couche solide et imperméable de LiBO_2 , qui inhibe la réaction d'hydrolyse.

Le borohydrure de sodium (NaBH_4) [109] génère l'hydrogène par simple contact avec l'eau (hydrolyse, Eq. 1.8) selon la réaction suivante:



Cependant, l'hydrolyse du borohydrure de sodium est trop lente. Afin de répondre au cahier des charges défini pour les applications industrielles potentielles, la majorité des efforts de recherche s'oriente vers la synthèse de catalyseurs efficaces (*e.g.* borures de cobalt) pour accélérer cette réaction.

La production d'hydrogène par hydrolyse de matériaux à base de magnésium a suscité une grande attention durant ces dernières années. Cette approche prometteuse, abordée dans ces travaux de thèse, est détaillée dans la partie suivante.

1.3.3. Production d'hydrogène par hydrolyse du Mg et de son hydrure

L'hydrogène pur peut être obtenu par la réaction du magnésium ou de son hydrure avec l'eau selon les réactions suivantes (Eq. 1.9 et Eq. 1.10):



Le rendement massique en hydrogène de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 et de Mg sont respectivement de 6,4 % et 3,3 % lorsque la quantité d'eau est prise en compte dans le calcul et 15,2 % et 8,2 % si elle n'est pas prise en compte [110].

Cependant, expérimentalement, la réaction d'hydrolyse des matériaux à base de magnésium (Mg ou MgH_2) est incomplète et produit 10 fois moins d'hydrogène que prévu. En effet, cette réaction est rapidement interrompue en raison de la formation d'une couche de passivation de $Mg(OH)_2$. Pour remédier à ce problème, diverses méthodes ont été étudiées.

Plusieurs auteurs ont démontré que **le broyage mécanique** améliore la réactivité du métal [111-114]. Notons toutefois que si l'hydrolyse est conduite dans de l'eau pure, le broyage intensif du magnésium pur n'a aucun effet sur sa réactivité.

Pour améliorer le rendement et la vitesse, il est nécessaire d'utiliser **un milieu fortement corrosif (solutions acides)** [115, 116] qui permet de dissoudre l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et de favoriser la réaction d'hydrolyse. Cependant, les solutions acides sont toxiques et dangereuses pour l'environnement et ses habitants, une raison pour laquelle leur utilisation est considérée comme étant défavorable.

Des **chlorures inorganiques** tels que $NaCl$, KCl et $NiCl_2$ [117] ont été utilisés pour remplacer les solutions acides. Ces chlorures présentent l'avantage d'être moins coûteux et de ne pas être un danger particulier ni pour l'environnement ni pour la santé. L'hydrolyse des matériaux à base de magnésium avec différentes solutions salines ($NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ et $MnCl_2$) a montré un rendement de 100 % après 5 à 10 min [118].

L'amélioration des performances de la réaction d'hydrolyse dans une solution contenant des ions Cl^- a été associée à la déstabilisation de la couche de passivation de $Mg(OH)_2$ [117]. Les ions Cl^- remplacent les ions OH^- pour former du chlorure de magnésium ($MgCl_2$) en lieu et place de l'hydroxyde de magnésium. Le chlorure de magnésium étant beaucoup plus soluble que $Mg(OH)_2$ ($MgCl_2$ possède une solubilité de 542 g/L contre une solubilité de 0,009g/L pour $Mg(OH)_2$ à 20°C), la couche de passivation est détruite ce qui conduit à plus de contact entre la poudre de Mg et l'eau. Cette hypothèse a été confirmée grâce à la caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger de la poudre résultante de l'hydrolyse

de Mg dans une solution saline (avec NaCl) qui met en évidence la présence de Cl^- largement supérieure à celle de Na^+ ce qui indique la présence de MgCl_2 (et pas de NaCl) [119]. Le mécanisme de la réaction est illustré dans la figure I.10.

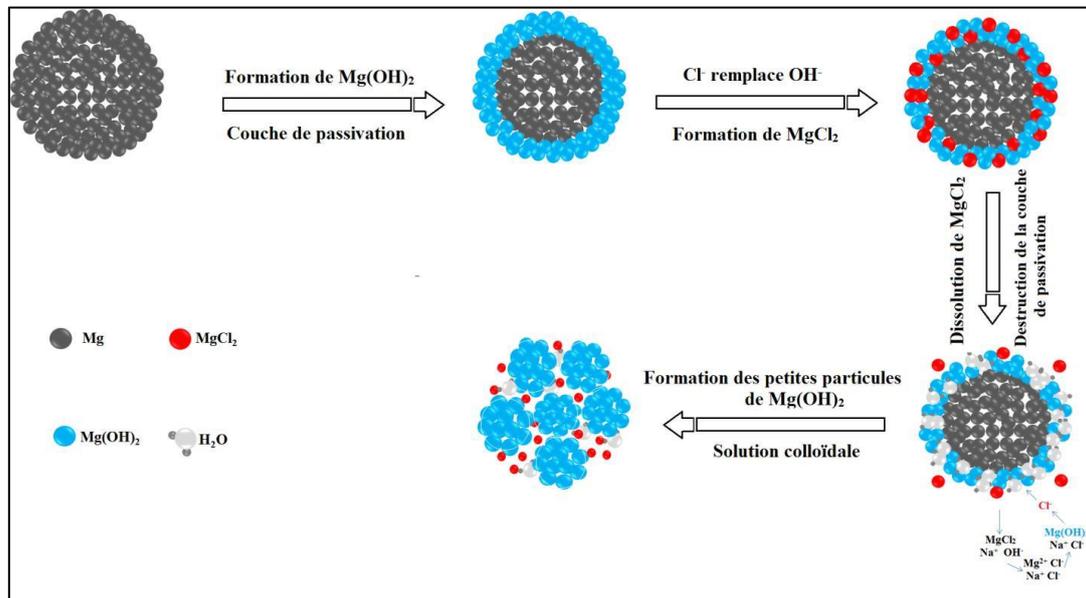


Figure I.11: Schéma du mécanisme d'hydrolyse du Mg dans une solution saline [119].

Divers **additifs** ont également été introduits lors du broyage pour améliorer les performances cinétiques d'hydrolyse. Le mélange Mg - 10 %at. Ni [120] broyé permet d'atteindre un rendement de plus de 95 % du rendement théorique en 30 min d'hydrolyse en présence d'ions chlorures. Ce résultat est lié à la création de cellules micro-galvaniques entre le Mg et le Ni dispersé. Récemment, le broyage mécanique de Mg avec divers sels (AlCl_3 [121], CoCl_2 [122], FeCl_3 [118]) a également démontré l'amélioration des performances d'hydrolyse.

Un autre moyen efficace a été reporté par plusieurs auteurs, et correspond à l'hydrolyse de certains alliages binaires de magnésium [123], ainsi que des hydrures des intermétalliques à base de Mg (H-Mg-TR) [124-126]. Dans ce qui suit nous détaillerons l'effet des sels et des métaux de transition ajoutés comme additifs au Mg lors du broyage, ainsi que l'hydrolyse des alliages à base de Mg et des déchets d'alliages de Mg.

I.3.3.1. Effets des métaux de transition

La présence d'éléments métalliques améliore l'efficacité du traitement mécanique des matériaux ductiles comme le magnésium (e.g. en permettant la diminution de la taille des

particules et la création de défauts microstructuraux), ce qui conduit à une amélioration de la réaction d'hydrolyse en augmentant la surface réactive de ces matériaux. De plus, l'interaction électrochimique entre le magnésium et les éléments métalliques dans un milieu conducteur conduit à la formation de microcellules galvaniques entre le Mg et l'élément métallique et améliore ainsi les propriétés d'hydrolyse [111].

La réaction d'hydrolyse dans une solution aqueuse de NaCl (35 g/L), de Mg pur et d'un mélange Mg/10 % en masse M (M = Ni, Fe et Co) broyés pendant 5h a montré un rendement d'hydrolyse de 97, 81 et 100 % respectivement alors que celle de Mg pur n'a pas dépassé 45 %. La performance moindre observée pour le mélange Mg-Fe (rendement 81 %) a été expliquée par la formation de l'hydrure de magnésium lors du broyage sous hydrogène. [119]. L'hydrure de magnésium (MgH₂) étant un mauvais conducteur électrique, sa présence à la surface des particules de Mg empêche le contact entre les trois composants de la cellule galvanique : Mg / Fe / électrolyte et réduit ainsi l'effet électrochimique. Grosjean *et al.* [117] ont montré que l'ajout de Ni n'a aucun effet sur la réaction d'hydrolyse de MgH₂ (même dans un milieu conducteur).

I.3.3.2. Effets des sels

L'ajout de certains sels lors du broyage améliore de façon significative la performance de la réaction d'hydrolyse des matériaux à base de magnésium. La présence des chlorures peut empêcher le processus de soudage à froid et produire plus de défauts et de surfaces "fraîches", ce qui améliore la cinétique et le rendement de l'hydrolyse. D'autre part, une réaction d'oxydo-réduction se produit, lors du processus de broyage, où le magnésium métallique s'oxyde pour former le magnésium ionique (Mg²⁺). Ce dernier réagit avec les ions chlorures pour donner le sel MgCl₂; les cations métalliques des chlorures (M⁺) se réduisent pour former l'élément métallique correspondant. Une telle réaction est observée lors du broyage de Mg avec CuCl (Eq. I.11) [118].



La présence de Mg avec d'autres éléments métalliques en milieu alcalin (lors de l'hydrolyse) conduit à la création d'une interaction électrochimique (*e.g.* cellule galvanique) entre eux. Cette interaction joue un rôle important dans l'amélioration de la réaction d'hydrolyse.

De nombreux sels ont été ajoutés lors du broyage mécanique afin d'étudier leurs effets sur la réaction d'hydrolyse. La plupart de ces travaux ont montré de bonnes performances d'hydrolyse après optimisation de la quantité du sel ajouté. Les meilleurs résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.8 suivant:

Tableau I.8: Les propriétés d'hydrolyse d'un mélange à base de Mg broyé avec différents sels.

Composition massique	Rendement Maximal (%)	Vitesse initiale (ml.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Temps (min)	Références
Mg - 10 % FeCl ₃	98,00	1479,1	2	[118]
Mg - 6 % CoCl ₂	95,00	524,6	30	[122]
Mg - 4 % AlCl ₃	93,86	455,9	60	[121]
Mg - 20 % NiCl ₂	90,00	1313,7	2	[118]

*volume d'hydrogène (en ml) dégagé pour 1 g de Mg après 1 min.

De bonnes propriétés d'hydrolyse ont été obtenues après l'addition à la poudre de magnésium de 10 % et 20 % en masse de FeCl₃ et NiCl₂ respectivement, et cela a été expliqué par la formation d'éléments métalliques (*i.e.* Fe et Ni).

Yongan Liu *et al.* [121] ont ajouté à la poudre de Mg, 3 % en mole d'un sel (KCl, LiCl, NaCl, AlCl₃ et MgCl₂, ce qui représente un pourcentage massique de 8,6 %, 6,9 %, 5,1 %, 14,5 % et 10,8 % respectivement) et le mélange a été broyé pendant 6h. L'échantillon contenant AlCl₃ a montré clairement la meilleure performance ce qui s'explique par :

1. La réaction de dissolution d'AlCl₃, très exothermique (enthalpie de dissolution est de -223,85 KJ/mol), ce qui favorise la réaction d'hydrolyse en augmentant la température du milieu réactionnel.
2. Les ions H⁺ (sous forme HCl) produits par cette réaction de dissolution selon l'équation suivante (Eq. I.12):

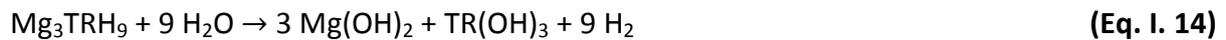
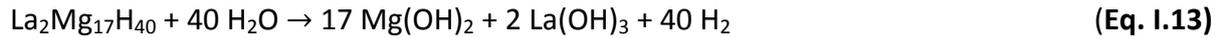


Le milieu acide obtenu favorise la destruction de la couche de passivation d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂.

I.3.4. Hydrolyse des alliages à base de Mg

I.3.4.1. Systèmes H-Mg-TR

Les hydrures des intermétalliques à base de magnésium H-Mg-TR sont identifiés comme des matériaux d'hydrolyse (Eq. I.13 et I.14) peu coûteux et efficaces [125, 127]. Deux systèmes sont principalement étudiés : $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ et Mg_3TR (TR= La, Ce, Pr et Nd). Les réactions mises en jeu sont :



Les composés les plus riches en terre rare (*i.e.* Mg_3TR) ont une meilleure réactivité avec l'eau que ceux plus riches en Mg (*i.e.* $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$). Par exemple, dans le cas de H- Mg_3La , l'hydrolyse génère 8,7 %^{mass.} (*i.e.* 80 % de la quantité d'hydrogène théorique) après seulement 12 min alors que 60 min sont nécessaires pour obtenir le même rendement à partir de H- $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$. L'hydrure de terre rare est considéré alors comme un catalyseur de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 . La vitesse d'hydrolyse et le rendement sont alors contrôlés en ajustant le rapport TR/ Mg et par suite du rapport $\text{LaH}_3/\text{MgH}_2$.

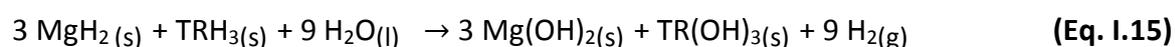
L'augmentation du degré d'hydruration augmente la vitesse et le rendement de la production de l'hydrogène par le système TR-Mg [126, 128]. En fait, la quantité de LaH_3 est la même quel que soit le degré d'hydruration, c'est la quantité de Mg et MgH_2 qui diffère d'un hydrure à un autre. Dans le composé complètement hydrogéné, la coexistence de MgH_2 et LaH_3 a un effet synergique qui permet d'aboutir à une hydrolyse complète. Dans celui qui est partiellement hydrogéné (présence de LaH_3 , Mg et MgH_2), l'hydrolyse de Mg est affectée négativement par la présence de LaH_3 .

Par comparaison avec H- Mg_3TR (tableau I.9) l'hydrure H- Mg_3Mm (Mm= 36 % La, 45 % Ce, 15 % Nd et 5 % Pr) démontre la cinétique d'hydrolyse la plus rapide. Ce résultat a été attribué à l'existence de plusieurs espèces catalytiques d'hydrures de terres rares telles que LaH_3 , CeH_3 , PrH_3 et Nd_2H_5 [129].

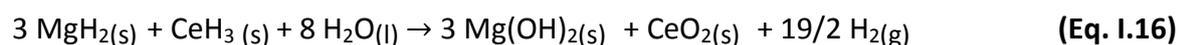
Tableau I.9: Production d'hydrogène à partir des hydrures H-Mg₃TR.

Hydrures	Rendement après 25 min (% ^{mass.})
H-Mg ₃ Nd	5,86
H-Mg ₃ La	8,47
H-Mg ₃ Pr	8,06
H-Mg ₃ Ce	9,15
H-Mg ₃ Mm	9,79

L.Z. Ouyang *et al.* [130] ont pu améliorer les performances d'hydrolyse de H-Mg₃TR par addition de nickel. Parmi les hydrures étudiés avec catalyseur, H-Mg₃CeNi_{0,1} a montré les meilleures propriétés d'hydrolyse en termes de vitesse d'hydrolyse initiale et de rendement total (9,71 %^{mass.}). Dans ce cas, la présence de nickel a favorisé l'hydrolyse complète du CeH₃ en CeO₂ (au lieu du Ce(OH)₃) ce qui a permis d'augmenter la quantité d'hydrogène libéré (Eq. I.15 et I.16).



Avec (TR= La, Pr, Nd)



I.3.4.2. Déchets d'alliages de Mg

Les déchets de Mg sont devenus un problème important en raison du défi du recyclage, de la réutilisation et du retraitement. Aujourd'hui, seuls les déchets de haute qualité sont recyclés et ils ne représentent qu'un peu moins de la moitié des déchets totaux. Ainsi, c'est plus de la moitié des déchets d'alliages de magnésium (LGMS: Low Grade Magnésium Scarps) qui ne peuvent pas être recyclés pour des raisons économiques et technologiques (tri et purification). Récemment, il a été montré que l'hydrogène peut être généré par réaction d'hydrolyse de ces alliages dans une solution saline. Il est important de noter que l'énergie consommée (7,2 à 14,2 MJ/kg) pour fabriquer (recycler) des lingots secondaires à partir des déchets d'alliage de Mg est supérieure à celle nécessaire pour produire l'hydrogène à partir de ces déchets (3,9 MJ/kg pour produire des couples LGMS /

Pt-Ti pour la génération d'hydrogène, figure I.11) [131]. Cette solution est donc économiquement viable.

Pour améliorer les performances d'hydrolyse de ces déchets à base de Mg, un filet de titane revêtu par du platine (nommé Pt-Ti [132] ainsi qu'un acier inoxydable [131] ont été utilisés pour catalyser la réaction. D'autre part, l'amélioration du rendement et de la cinétique de la réaction d'hydrolyse est possible en présence d'acide citrique, qui est un acide faible non toxique et peu coûteux [132]. Ainsi, lorsque la réaction se déroule en présence d'eau de mer à laquelle on ajoute de l'acide citrique le magnésium va réagir complètement et aucun catalyseur supplémentaire n'est alors nécessaire.

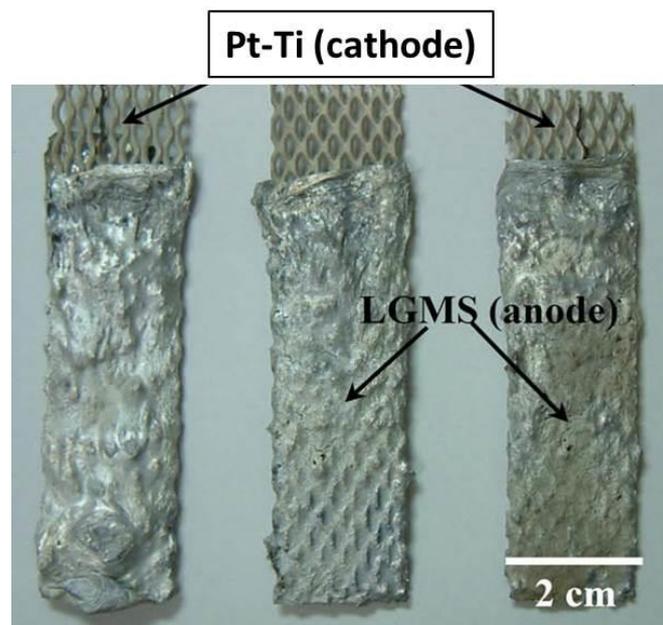


Figure I.12: Les couples LGMS / Pt-Ti pour la production d'hydrogène.

Pour des applications où seule une petite quantité d'hydrogène est nécessaire, l'hydrolyse du magnésium serait une bonne solution. Ainsi, le vélo à assistance électrique (VAE) pourrait être une application de choix [133]. A titre d'exemple, ALTER BIKE (figure I.13) fonctionne grâce à une cartouche où l'hydrogène est produit par hydrolyse (l'hydrogène alimente la pile à combustible). Un VAE pourrait fonctionner grâce à une capsule de magnésium que l'on hydrolyserait afin de fournir l'hydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile à hydrogène.



Figure I.13: Le premier VAE fonctionnant à l'hydrogène: le VAE Gitane Alter Bike.

I.4. Conclusions

Le magnésium est souvent allié à d'autres éléments afin d'améliorer ses propriétés et notamment sa résistance à l'usure, à la rupture et à la corrosion. En outre, ce métal possède une bonne capacité massique de stockage mais son utilisation est limitée par ses cinétiques lentes et par la trop grande stabilité de son hydrure. C'est la raison pour laquelle nous sommes intéressés aux intermétalliques ternaires à base de magnésium qui pourraient être une bonne alternative pour allier de bonnes capacités de stockage et une bonne réversibilité. Parmi les méthodes de production d'hydrogène, l'hydrolyse est une méthode simple et efficace n'émettant pas de polluants environnementaux. D'autre part, les déchets de Mg sont devenus un problème important en raison des défis du recyclage (*i.e.* économiques et technologiques). Ainsi, l'hydrolyse des composés à base de Mg peut être une bonne alternative, pour valoriser les déchets de Mg.

L'objectif des travaux de cette thèse porteront sur la mise en évidence de nouveaux composés riches en magnésium dans le système ternaire TR-M-Mg (où TR = Nd, Gd, Y et M = Ni, Cu). La structure cristallographique, les propriétés de stockage ainsi que certaines propriétés physiques du nouveau composé NdNiMg₁₅ seront étudiées. D'autre part, la production d'hydrogène par hydrolyse des composés ternaires (NdNiMg₁₅ et GdCuMg₁₅) et des composites Mg-NdNiMg₁₅ sera également étudiée. La comparaison des résultats d'hydrolyse des composés ternaires à celle des mélanges TR-M-Mg préparés par broyage mécanique sera effectuée. Le rapport molaire existant dans les composés NdNiMg₁₅ et GdCuMg₁₅ (*i.e.* 1:1:15) préparés par fusion a été conservé pour les différents mélanges élaborés. En outre, l'effet de l'ajout d'un sel, lors du broyage sera étudié.

Références Bibliographiques du Chapitre I

- [1] Colombié M., Matériaux Métalliques. 2 ed, 2008, DUNOD.
- [2] Revie W., Uhlig's Corrosion Handbook. 2 ed, 2000, John Wiley & Sons.
- [3] Yang Z. *et al.*, Review on research and development of magnesium alloys. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), **21**(5), 2008, 313-328.
- [4] Haferkamp H. *et al.*, Alloy development, processing and applications in magnesium lithium alloys. Materials Transactions, **42**(7), 2001, 1160-1166.
- [5] Pekguleryuz M.O. *et al.*, Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications. Advanced engineering materials, **5**(12), 2003, 866-878.
- [6] Pardo A. *et al.*, Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. Corrosion Science, **50**(3), 2008, 823-834.
- [7] Wu G. *et al.*, The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D. Materials Science and Engineering: A, **408**(1), 2005, 255-263.
- [8] Mussi A. *et al.*, Resistance to strain-induced damage of an ultrafine-grained magnesium alloy deformed in superplastic conditions. Acta Materialia, **54**(14), 2006, 3801-3809.
- [9] Smirnova N. *et al.*, Structural evolution of FCC single crystals at large plastic deformations. Physics of Metals and Metal Science, **61**, 1986, 1170-1177.
- [10] Tsuji N. *et al.*, ARB (Accumulative Roll - Bonding) and other new techniques to produce bulk ultrafine grained materials. Advanced Engineering Materials, **5**(5), 2003, 338-344.
- [11] Koch C. *et al.*, Nanocrystals by high energy ball milling. Nanostructured Materials, **1**(3), 1992, 207-212.
- [12] Rafiee E. *et al.*, An investigation on dislocation density in cold-rolled copper using electrochemical impedance spectroscopy. ISRN Corrosion, **2013**, 2013, 1-6.
- [13] Sun T. *et al.*, Effect of ultrasonic vibration solidification treatment on the corrosion behavior of AZ80 magnesium alloy. Int. J. Electrochem. Sci, **8**, 2013, 7298-7319.
- [14] Aung N.N. *et al.*, Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. Corrosion Science, **52**(2), 2010, 589-594.
- [15] E.Ghali L., 6^{ème} colloque sur les métaux légers. Association des Métaux Légers, 2004, Trois-Rivières.
- [16] Mahfuz M.H. *et al.*, Exergetic analysis of a solar thermal power system with PCM storage. Energy Conversion and Management, **78**, 2014, 486-492.
- [17] Demirbas A., Storage and transportation opportunities of hydrogen. Energy Sources, Part B, **2**(3), 2007, 287-295.
- [18] Ivancic T.M. *et al.*, Discovery of a new Al species in hydrogen reactions of NaAlH₄. The Journal of Physical Chemistry Letters, **1**(15), 2010, 2412-2416.
- [19] Crabtree G.W. *et al.*, The hydrogen economy. Physics Today, **57**(12), 2004, 39-44.
- [20] George L. *et al.*, Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali- earth elements: A review. International Journal of Hydrogen Energy, **35**(11), 2010, 5454-5470.
- [21] Schlapbach L. *et al.*, Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature, **414**(6861), 2001, 353-358.
- [22] Schmitt R., Le stockage de l'hydrogène et les problèmes qui s'y rattachent. Congrès national de la S.E.E., 1975, 11.
- [23] Principi G. *et al.*, The problem of solid state hydrogen storage. Energy, **34**(12), 2009, 2087-2091.

- [24] Zlotea C. *et al.*, Role of nanoconfinement on hydrogen sorption properties of metal nanoparticles hybrids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **439**, 2013, 117-130.
- [25] Liu T. *et al.*, Mg-based nanocomposites with improved hydrogen storage performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(26), 2014, 14262-14274.
- [26] Aceves S.M. *et al.*, Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(5), 2013, 2480-2489.
- [27] Afonso G. *et al.*, Hydrogen storage properties of the destabilized 4NaBH₄/5Mg₂NiH₄ composite system. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(41), 2013, 21105-21111.
- [28] Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. United States Department of Energy, report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use, May 13–15, 2003. <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>.
- [29] Szajek A. *et al.*, Electrochemical and electronic properties of nanocrystalline Mg-based hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **436**(1), 2007, 345-350.
- [30] Chotard J.N. *et al.*, Isolated [Ni₂H₇]⁷⁻ and [Ni₄H₁₂]¹²⁻ Ions in La₂MgNi₂H₈. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**(46), 2006, 7770-7773.
- [31] Renaudin G. *et al.*, LaMg₂NiH₇, a novel quaternary metal hydride containing tetrahedral [NiH₄]⁴⁻ complexes and hydride anions. *Journal of Alloys and Compounds*, **350**(1), 2003, 145-150.
- [32] Sakintuna B. *et al.*, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(9), 2007, 1121-1140.
- [33] Okamoto H. *et al.*, H-Mg (Hydrogen-Magnesium). *Journal of Phase Equilibria*, **22**(5), 2001, 598.
- [34] Stampfer J.F. *et al.*, The Magnesium-Hydrogen System. *Journal of the American Chemical Society*, **82**, 1960, 3504–3508.
- [35] Bortz M. *et al.*, Structure of the high pressure phase γ -MgH₂ by neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, **287**(1–2), 1999, L4-L6.
- [36] Karen P. *et al.*, The crystal structure of magnesium dicarbide. *Journal of Alloys and Compounds*, **282**(1-2), 1999, 72-75.
- [37] Ellinger F. *et al.*, The preparation and some properties of magnesium hydride. *Journal of the American Chemical Society*, **77**(9), 1955, 2647-2648.
- [38] Dornheim M., ed. *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials. Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, ed. P. Moreno and C. Juan., 2011, InTech: Rijeka.
- [39] Stioui M. *et al.*, Macroscopic and microscopic kinetics of hydrogen in magnesium-rich compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **123**(1-2), 1986, 9-24.
- [40] Vigeholm B. *et al.*, Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles. *Journal of the Less Common Metals*, **131**(1-2), 1987, 133-141.
- [41] Petrache C.L. *et al.*, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2008, 156.
- [42] Crivello J.C., Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke substitués. Thèse de l'Université Paris Sud - Paris XI, 2005, 184.
- [43] Reilly J.J. *et al.*, Metal hydrides as a source of hydrogen fuel. NASA Technical Report N 1970, **75**, 20876.
- [44] Sandrock G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, **293**, 1999, 877-888.
- [45] Wagemans R.W. *et al.*, Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study. *Journal of the American Chemical Society*, **127**(47), **2005**, 16675-16680.

- [46] Bérubé V. *et al.*, Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: a review. *International Journal of Energy Research*, **31**(6-7), 2007, 637-663.
- [47] Leardini F. *et al.*, An investigation on the thermodynamics and kinetics of magnesium hydride decomposition based on isotope effects. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(14), 2011, 8351-8357.
- [48] Huot J. *et al.*, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, **293**, 1999, 495-500.
- [49] Fernandez J. *et al.*, Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*, **340**(1), 2002, 189-198.
- [50] Barkhordarian G. *et al.*, Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, **364**(1-2), 2004, 242-246.
- [51] Ouyang L.Z. *et al.*, The hydrogen storage behavior of Mg₃La and Mg₃LaNi_{0.1}. *Scripta Materialia*, **55**(12), 2006, 1075-1078.
- [52] Banerjee S. *et al.*, Dissociation and diffusion of hydrogen on the Mg (0001) surface: catalytic effect of V and Ni double substitution. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**(24), 2009, 10574-10579.
- [53] Barkhordarian G. *et al.*, Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**(22), 2006, 11020-11024.
- [54] Jia Y. *et al.*, Catalytic De/Hydrogenation in Mg by Co-Doped Ni and VO_x on Active Carbon: Extremely Fast Kinetics at Low Temperatures and High Hydrogen Capacity. *Advanced Energy Materials*, **1**(3), 2011, 387-393.
- [55] Reilly J.J. *et al.*, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄. *Inorganic Chemistry*, **7**(11), 1968, 2254-2256.
- [56] Reilly J.J. *et al.*, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper. *Inorganic Chemistry*, **6**(12), 1967, 2220-2223.
- [57] Shao H. *et al.*, Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg₂Cu alloy. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**(7), 2005, 2211-2217.
- [58] Karty A. *et al.*, Hydriding and dehydriding kinetics of Mg in a Mg/Mg₂Cu eutectic alloy: pressure sweep method. *Journal of Applied Physics*, **50**(11), 1979, 7200-7209.
- [59] Selvam P. *et al.*, Synthesis of Mg₂FeH₆, Mg₂CoH₅ and Mg₂NiH₄ by high-pressure sintering of the elements. *International Journal of Hydrogen Energy*, **16**(9), 1991, 615-617.
- [60] Gennari F. *et al.*, Synthesis of Mg₂FeH₆ by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **339**(1), 2002, 261-267.
- [61] Bogdanović B. *et al.*, Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal energy storage. *Journal of Alloys and Compounds*, **345**(1), 2002, 77-89.
- [62] Reiser A. *et al.*, The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**(5), 2000, 425-430.
- [63] Fernández I.G. *et al.*, Reversible hydrogen storage in Mg₂CoH₅ prepared by a combined milling-sintering procedure. *Journal of Alloys and Compounds*, **446**, 2007, 106-109.
- [64] Chen J. *et al.*, Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg₂CoH₅ obtained by mechanical alloying. *Journal of materials science*, **36**(24), 2001, 5829-5834.
- [65] Dufour J. *et al.*, Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*, **446**, 2007, 147-151.
- [66] Roquefere J.G. *et al.*, Effect of iron on the hydriding properties of the Mg₆Pd hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(3), 2011, 2165-2169.
- [67] Selvam P. *et al.*, Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg₂Ni, Mg₂Cu and Mg₂Ni_{1-x}M_x (M= Fe, Co, Cu or Zn; 0<x< 1) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, **13**(2), 1988, 87-94.

- [68] Hsu F.K. *et al.*, Structure and hydrogen storage properties of Mg₂Cu_{1-x}Ni_x (x= 0–1) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(24), 2010, 13247-13254.
- [69] Spassov T. *et al.*, Thermal stability and hydriding properties of nanocrystalline melt-spun Mg₆₃Ni₃₀Y₇ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **279**(2), 1998, 279-286.
- [70] Damaudery J. *et al.*, Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg₂Ni sur le stockage de 1 hydrogène. *Journal of the Less Common Metals*, **92**, 1983, 199-205.
- [71] Rodewald U.C. *et al.*, Rare earth–transition metal–magnesium compounds—An overview. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(5), 2007, 1720-1736.
- [72] Couillaud S. *et al.*, Study of the hydrogenation mechanism of LaCuMg₈ ternary phase: The decomposition induces kinetics improvement. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(16), 2012, 11824-11834.
- [73] Couillaud S. *et al.*, Structure of a new ternary compound with high magnesium content, so-called Gd₁₃Ni₉Mg₇₈. *Acta Materialia*, **60**(10), 2012, 4144-4151.
- [74] Denys R.V. *et al.*, LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: crystal structure and hydrogenation behavior. *Acta Materialia*, **58**(7), 2010, 2510-2519.
- [75] Couillaud S. *et al.*, Rich magnesium ternary compound so-called LaCuMg₈ derived from La₂Mg₁₇. Structure and hydrogenation behavior. *Intermetallics*, **19**(3), 2011, 336-341.
- [76] Tanaka K. *et al.*, Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–RE alloys by nanocrystallization. *Journal of Alloys and Compounds*, **293**, 1999, 521-525.
- [77] Denys R. *et al.*, In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg–Mm–Ni after reactive ball milling in hydrogen. *Acta Materialia*, **57**(13), 2009, 3989-4000.
- [78] Ouyang L. *et al.*, Enhanced hydrogen storage kinetics and stability by synergistic effects of in situ formed CeH_{2.73} and Ni in CeH_{2.73}-MgH₂-Ni nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(15), 2014, 7808-7820.
- [79] Zhang Q. *et al.*, Superior hydrogen storage kinetics of Mg₁₂YNi alloy with a long-period stacking ordered phase. *Scripta Materialia*, **65**(3), 2011, 233-236.
- [80] Liu J. *et al.*, Facilitating de/hydrogenation by long-period stacking ordered structure in Mg based alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(25), 2013, 10438-10445.
- [81] Huang L. *et al.*, Hydrogen-storage properties of amorphous Mg–Ni–Nd alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **421**(1), 2006, 279-282.
- [82] Yin J. *et al.*, Improvement of hydrogen storage properties of Mg–Ni alloys by rare-earth addition. *Materials Transactions*, **42**(4), 2001, 712-716.
- [83] Guénée L. *et al.*, Synthesis, crystal structure and hydrogenation properties of the ternary compounds LaNi₄Mg and NdNi₄Mg. *Journal of Alloys and Compounds*, **348**(1), 2003, 129-137.
- [84] Wang Z. *et al.*, Effect of sintering conditions on the formation of single-phase NdMgNi₄ compound and its hydrogen storage properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **429**(1), 2007, 260-263.
- [85] Xie D. *et al.*, Effect of substitution of Nd for Mg on the hydrogen storage properties of Mg₂Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **478**(1), 2009, 96-102.
- [86] Ourane B. *et al.*, NdNiMg₅, a new magnesium-rich phase with an unusual structural type. *Inorganic Chemistry*, **52**(23), 2013, 13289-13291.
- [87] Ourane B. *et al.*, The new ternary intermetallic NdNiMg₅: Hydrogen sorption properties and more. *Materials Research Bulletin*, **61**, 2015, 275-279.
- [88] Zhang Q. *et al.*, Comparative investigations on the hydrogenation characteristics and hydrogen storage kinetics of melt-spun Mg₁₀Ni_R (R= La, Nd and Sm) alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(14), 2012, 10709-10714.
- [89] Ourane B. *et al.*, The new ternary intermetallic NdNiMg₅: Hydrogen sorption properties and more. *Materials Research Bulletin*, **61**, 2015, 275-279.

- [90] Luo Q. *et al.*, Phase equilibria, crystal structure and hydriding/dehydriding mechanism of Nd₄Mg₈₀Ni₈ compound. *Scientific reports*, **5**, 2015, 15385.
- [91] Li Q. *et al.*, Insights into the composition exploration of novel hydrogen storage alloys: evaluation of the Mg-Ni-Nd-H phase diagram. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(8), 2017, 3848-3864.
- [92] Kawamura Y. *et al.*, Rapidly solidified powder metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa. *Materials Transactions*, **42**(7), 2001, 1172-1176.
- [93] Inoue A. *et al.*, Novel hexagonal structure and ultrahigh strength of magnesium solid solution in the Mg-Zn-Y system. *Journal of Materials Research*, **16**(07), 2001, 1894-1900.
- [94] Shao X. *et al.*, Microstructural Characterization of Long-Period Stacking Ordered Phases in Mg₉₇Zn₁Y₂ (at.%) Alloy. *Microscopy and Microanalysis*, **19**(06), 2013, 1575-1580.
- [95] Abe E. *et al.*, Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1 at% Zn-2 at% Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM. *Acta Materialia*, **50**(15), 2002, 3845-3857.
- [96] Tane M. *et al.*, Elastic properties of an Mg-Zn-Y alloy single crystal with a long-period stacking-ordered structure. *Acta Materialia*, **61**(17), 2013, 6338-6351.
- [97] Mi S.B. *et al.*, New polytypes of long-period stacking ordered structures in Mg-Co-Y alloys. *Scripta Materialia*, **68**(8), 2013, 635-638.
- [98] Jin Q.Q. *et al.*, Formation of long-period stacking ordered structures in Mg₈₈M₅Y₇ (M= Ti, Ni and Pb) casting alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **568**, 2013, 21-25.
- [99] Zlotea C. *et al.*, Hydrogen desorption studies of the Mg₂₄Y₅-H system: formation of Mg tubes, kinetics and cycling effects. *Acta Materialia*, **56**(11), 2008, 2421-2428.
- [100] Xie L. *et al.*, Superior hydrogen storage kinetics of MgH₂ nanoparticles doped with TiF₃. *Acta Materialia*, **55**(13), 2007, 4585-4591.
- [101] Ouyang L. *et al.*, Structure and hydrogen storage properties of Mg₃Pr and Mg₃PrNi_{0.1} alloys. *Scripta Materialia*, **61**(4), 2009, 339-342.
- [102] Tan X. *et al.*, A TEM based study of the microstructure during room temperature and low temperature hydrogen storage cycling in MgH₂ promoted by Nb-V. *Acta Materialia*, **60**(16), 2012, 5646-5661.
- [103] Saal J.E. *et al.*, Solute-vacancy binding of the rare earths in magnesium from first principles. *Acta Materialia*, **60**(13), 2012, 5151-5159.
- [104] Li Y. *et al.*, In-situ synchrotron X-ray diffraction investigation on hydrogen-induced decomposition of long period stacking ordered structure in Mg-Ni-Y system. *Scripta Materialia*, **127**, 2017, 102-107.
- [105] Ishikawa K. *et al.*, Hydrogenation behavior of Mg₈₅Zn₆Y₉ crystalline alloy with long period stacking ordered structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**(38), 2015, 13014-13021.
- [106] Hydrogen production and storage, International energy agency, 2006, 38. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen-production-and-storage.html>.
- [107] Wang H. *et al.*, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**(4), 2009, 845-853.
- [108] Aiello R. *et al.*, Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**(12), 1998, 1103-1108.
- [109] Murugesan S. *et al.*, Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices. *Journal of Power Sources*, **187**(1), 2009, 216-223.
- [110] Grosjean M.H. *et al.*, Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**(1), 2006, 109-119.
- [111] Zou M.S. *et al.*, The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(11), 2011, 6478-6483.

- [112] Grosjean M.H. *et al.*, Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, **404**, 2005, 712-715.
- [113] Grosjean M.H. *et al.*, Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media. *Electrochimica Acta*, **49**(15), 2004, 2461-2470.
- [114] Dupiano P. *et al.*, Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(8), 2011, 4781-4791.
- [115] Uan J.Y. *et al.*, Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(15), 2009, 6137-6142.
- [116] Yu S.H. *et al.*, Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(4), 2012, 3033-3040.
- [117] Grosjean M.H. *et al.*, Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*, **416**(1), 2006, 296-302.
- [118] Wang S. *et al.*, Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(8), 2012, 6771-6775.
- [119] AWAD A.S., Production d'hydrogène à partir des hydrures métalliques: méthodes d'hydrolyse et micro-ondes. Thèse de l'Université Bordeaux 1 et l'Université Libanaise, 2015, 202.
- [120] Awad A.S. *et al.*, Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb₂O₅ and V₂O₅) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell. *Energy*, **95**, 2016, 175-186.
- [121] Liu Y. *et al.*, Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl₃. *Energy*, **53**, 2013, 147-152.
- [122] Sun Q. *et al.*, A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg-CoCl₂ (magnesium-cobalt chloride) composite with pure water for portable applications. *Energy*, **79**, 2015, 310-314.
- [123] Zou M.S. *et al.*, Preparation and characterization of hydro-reactive Mg-Al mechanical alloy materials for hydrogen production in seawater. *Journal of Power Sources*, **219**, 2012, 60-64.
- [124] Ouyang L. *et al.*, Production of hydrogen via hydrolysis of hydrides in Mg-La system. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(24), 2009, 9671-9676.
- [125] Ouyang L. *et al.*, The high capacity and controllable hydrolysis rate of Mg₃La hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, **580**, 2013, S317-S319.
- [126] Ouyang L. *et al.*, The controllable hydrolysis rate for LaMg₁₂ hydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(17), 2012, 12358-12364.
- [127] Ouyang L.Z. *et al.*, Excellent hydrolysis performances of Mg₃RE hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(7), 2013, 2973-2978.
- [128] Huang J. *et al.*, Improved hydrolysis properties of Mg₃RE hydrides alloyed with Ni. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(13), 2014, 6813-6818.
- [129] Ouyang L. *et al.*, Excellent hydrolysis performances of Mg₃RE hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(7), 2013, 2973-2978.
- [130] Zhong H. *et al.*, Enhanced hydrolysis properties and energy efficiency of MgH₂-based hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, **680**, 2016, 419-426.
- [131] Uan J.Y. *et al.*, Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(4), 2009, 1677-1687.
- [132] Uan J.Y. *et al.*, Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(13), 2007, 2337-2343.

[133] <https://www.technologicvehicules.com/fr/actualite-mobilite-verte/2477/vae-gitane-alter-bike-le-premier-velo-electrique-a-hydrogene#.WTZuPVSGOUk>.

CHAPITRE II: METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Synthèse d'intermétalliques à base de magnésium

Cette méthode de synthèse consiste à préparer un intermétallique par fusion dans une enceinte parfaitement close et sous argon. Deux étapes sont alors nécessaires :

1. Préparation du tube de tantale.
2. Fusion dans un four à induction (as-cast = bruts de fonderie).

II.1.1. Préparation du tube de tantale

Les éléments chimiques purs massifs, préalablement nettoyés de leur couche d'oxyde, sont placés à l'intérieur d'un tube de tantale de 8 ou 12 mm de diamètre et d'une longueur de 3 à 5 cm (figure II.1).

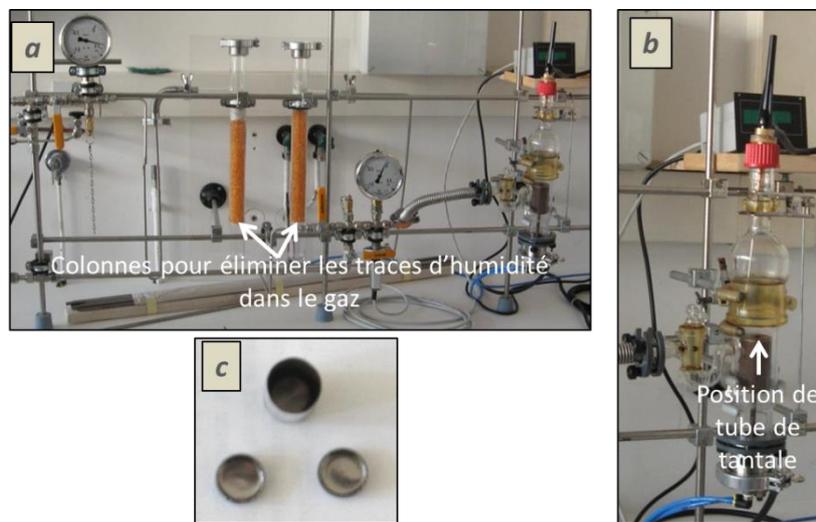


Figure II.1: Photos du montage permettant de souder les tubes de tantale : (a) vue d'ensemble du dispositif, (b) réacteur et (c) tube et bouchons de tantale.

Le tube de tantale contenant les éléments est alors placé dans le réacteur (figure II.1.b) et subit plusieurs cycles vide-argon pour éliminer les traces d'oxygène et d'humidité. Le tube est fermé hermétiquement sous une pression d'argon de 0,8 bar en scellant le bouchon de tantale à l'aide d'un poste à souder TIG.

De façon générale, le tantale qui a une température de fusion très élevée (3017 °C), est inerte lors de la fusion des éléments utilisés pour cette étude. L'utilisation du tube de tantale clos permet de contrôler la stœchiométrie, notamment lorsqu'un des éléments a des températures de fusion très différentes des autres ou lorsque les tensions de vapeur sont élevées. C'est le cas des alliages ternaires TR-(Ni-Cu)-Mg puisque le magnésium se vaporise à une température inférieure aux températures de fusion des terres rares, du

cuivre et du nickel. Ainsi, lors d'une fusion « classique » (*i.e.* en système ouvert), des pertes de magnésium sont observées par vaporisation.

De plus, cette méthode permet de réaliser la fusion dans une enceinte sous argon ce qui limite fortement la formation de traces d'oxydes, notamment lorsque des terres rares sont utilisées.

II.1.2. Fusion au four à induction

Un four à induction est composé d'un générateur haute fréquence qui alimente une bobine en cuivre. Au centre de la bobine, se trouve un creuset en cuivre dans lequel l'échantillon est placé (figure II.2).



Figure II.2: Photo du four à induction (pris lors de la fusion).

Le courant alternatif qui traverse la bobine crée un champ électrique de sens opposé dans le creuset et dans l'échantillon. Par effet joule, l'échantillon s'échauffe jusqu'à la fusion alors que le creuset en cuivre est lui, refroidi par une circulation d'eau. La géométrie en segment du creuset entraîne l'apparition de champ magnétique au niveau de chaque segment. Une force sur l'échantillon en fusion est alors exercée. Ce phénomène permet de faire léviter l'échantillon.

L'utilisation de ce four permet d'atteindre des températures maximales de 2500 °C. De plus, en modulant l'intensité du courant, la rampe de montée en température et la température maximale seront contrôlées.

Parmi un large choix de fours disponibles au laboratoire, le four à lévitation a été choisi pour différentes raisons :

- Il permet l'obtention rapide d'une température de 1200 °C, nécessaire à nos synthèses.
- La fusion sous atmosphère d'argon permet d'éviter l'oxydation du tube de tantale.
- La température est parfaitement homogène sur l'intégralité du tube dans le cas où celui-ci n'excède pas 4 à 5 cm de long (hauteur de la bobine).
- Pour finir, ce four permet une augmentation progressive de la température. Ceci évite des problèmes avec le tube de tantale (rupture, réaction à cause des températures locales très élevées lors de la fusion, ...).

Après fusion, dans le cas où un recuit est nécessaire, le tube de tantale est placé dans un tube de quartz et puis scellé sous vide pour être recuit. Une bonne qualité de vide est requise (*i.e.* 10^{-2} mbar) dans la mesure où, à haute température, le tantale forme très facilement un oxyde qui conduit rapidement à la destruction du tube.

II.2. Le broyage mécanique (mécanosynthèse)

La mécanosynthèse consiste à former un alliage métallique à partir d'éléments purs sous forme de poudre, à élaborer un composite ou un mélange intime de deux ou plusieurs matériaux ou de réduire la taille des particules grâce à l'apport d'une énergie mécanique (dans ces deux derniers cas, on parle souvent de broyage énergétique plutôt que de mécanosynthèse).

II.2.1. Description de la méthode

Le broyeur utilisé dans ce travail de thèse, pour la synthèse des alliages à base de magnésium, est un broyeur planétaire (type RETSCH PM100 au LCPM, figure II.3)

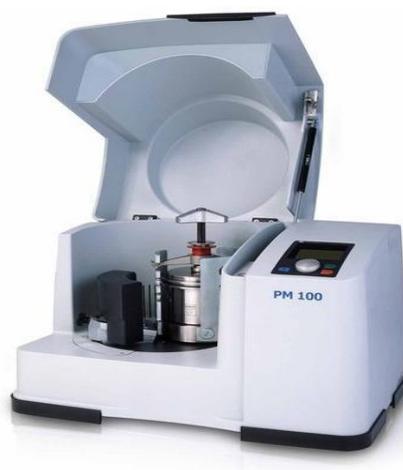


Figure II.3: Broyeur planétaire type RETSCH PM100 utilisé au LCPM (Liban).

La poudre à broyer est placée avec des billes dans une jarre fixée à l'intérieur de la machine. Dans ce type de broyeur, les jarres tournent en sens opposé au plateau sur lequel elles se trouvent (figure II.4). Cette double rotation engendre deux forces (\vec{f} et \vec{F}) dont la résultante est alternativement centrifuge ou centripète. Quand la résultante est centrifuge, les billes restent collées aux parois du container (en rotation et en glissement sur celles-ci) et la poudre est soumise à des frictions entre les billes et les parois, ce qui tend à souder les grains. Lorsque la résultante est centripète, les billes quittent la paroi et entrent en collision entre elles et/ou avec la paroi opposée ; la poudre est alors soumise à des chocs billes/billes et billes/parois, ce qui peut créer des fractures au sein des grains. On parle alors d'un procédé fracture/soudure idéal pour synthétiser des matériaux nanostructurés.

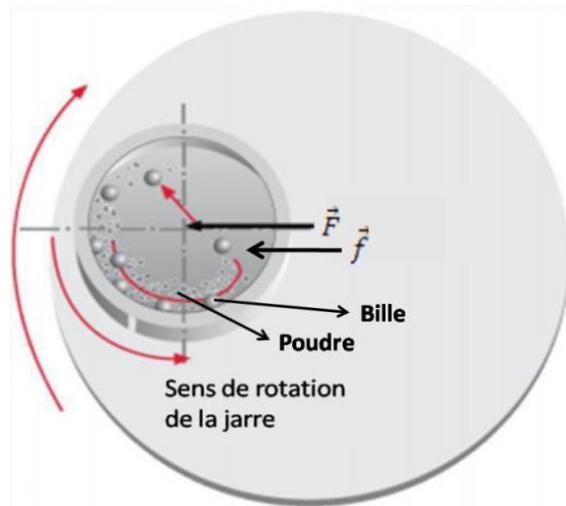


Figure II.4: Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire.

L'énergie mise en jeu lors du broyage dépend de nombreux paramètres :

- Vitesse de rotation du disque : plus elle augmente plus l'énergie augmente,
- Rapport masse échantillon / masse billes,
- Volume libre à l'intérieur de la jarre,
- Durée de broyage,
- Nature et diamètre des billes,
- ...

Les jarres de broyage utilisées sont en acier inoxydable et permettent de contrôler l'atmosphère de broyage (argon, hydrogène,...), par un système de vannes. Les billes utilisées sont également en acier (on utilise généralement le même matériau afin d'éviter

une usure prématurée des billes ou de la jarre), avec un diamètre de 10 mm (soit une masse unitaire de 4 g). La quantité de poudre placée dans la jarre a été fixée à 6 g, avec un rapport masse de l'échantillon/masse des billes 1/22 (ce qui correspond à 34 billes).

II.2.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux

La cinétique d'hydrolyse dans le cas des matériaux à base du magnésium peut être améliorée par broyage mécanique. Lors du broyage, la taille des particules diminue. Les surfaces irrégulières, les nanocristallites de Mg formées et les défauts ont un effet bénéfique important sur les cinétiques d'hydrolyse [1]. Le broyage ne conduit à aucune perte de magnésium par vaporisation (réaction à l'état solide) ou de grosses pertes par oxydation (broyage sous atmosphère contrôlée). Il permet d'obtenir de grandes quantités d'échantillon à moindre coût. Par contre, l'un des défauts majeurs de ce mode de synthèse peut être la pollution (par le fer) de l'échantillon induite par la jarre et par les billes. Toutefois, ce phénomène n'est que faiblement observé dans le cas du magnésium en raison de sa grande ductilité.

II.3. Production d'hydrogène par la méthode d'hydrolyse

A l'aide du montage expérimental de la figure II.5, la cinétique et le rendement en hydrogène de la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydrure ont été étudiés. Le montage se compose de deux sections, l'une nommée réacteur (où se déroule la réaction d'hydrolyse) et l'autre nommée collecteur (où le gaz dégagé est mesuré). Le réacteur est composé d'un ballon de 100 cm³ où la poudre, l'eau et les additifs sont mélangés. Le ballon est placé dans un bain d'eau thermostaté et un thermomètre est plongé de façon à être en contact avec la solution. Le collecteur est constitué d'une éprouvette graduée de 100 cm³ remplie d'eau, cette partie est aussi plongée dans un bain d'eau. Le réacteur et le collecteur sont reliés par un tube en verre ayant un diamètre interne de 2 mm et une longueur de 500 mm.

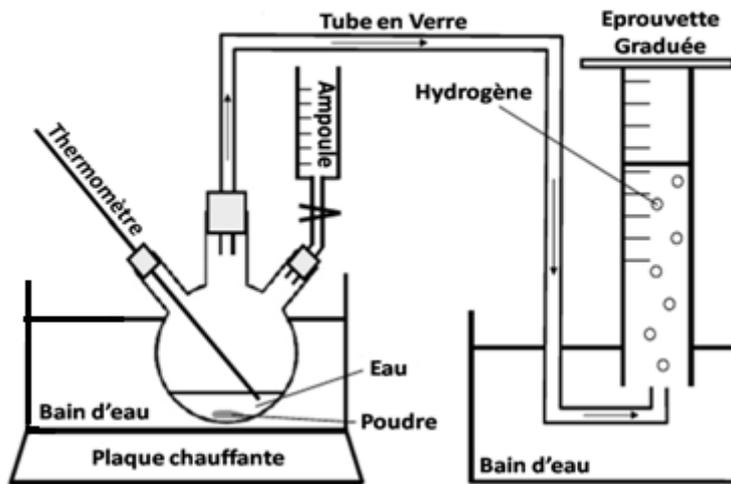


Figure II.5: Schéma représentatif du montage utilisé pour étudier la réaction d'hydrolyse.

L'hydrogène généré au cours de l'expérience dans le réacteur traverse le tube en verre et est collecté dans l'éprouvette. La quantité d'hydrogène produite est évaluée à partir du volume d'eau déplacé. Le changement de volume est étudié en fonction du temps de façon manuelle.

Le degré d'avancement (*i.e.* rendement) de la réaction dans le cas de Mg, noté "f", peut être calculé par l'équation suivante:

Degré d'avancement de la réaction :

$$f(\%) = \frac{V(H_2) \cdot P \cdot M(Mg)}{2 \theta(Mg) \cdot m(Mg) \cdot R \cdot T} \times 100 \quad \text{(Eq. II.10)}$$

Où $V(H_2)$, P , $M(Mg)$, $\theta(Mg)$, $m(Mg)$, R et T représentent respectivement le volume du gaz mesuré (m^3), la pression normale ($\sim 1.10^5$ Pa), la masse molaire de Mg (*e.g.* $24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), la teneur de Mg, la masse de poudre introduite (g), la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et la température du gaz (*i.e.* température ambiante en K).

Nous avons utilisé 30 mg de poudre (pesée précisément) dans le cas des mélanges TR-M-Mg broyés, et 35,3 mg dans le cas où on a ajouté lors du broyage 15% en masse d'un sel, ce qui correspond, dans les deux cas, à 19 cm^3 d'hydrogène dégagé théoriquement à température ambiante. De même, dans le cas des composites Mg-NdNiMg₁₅ les pesées ont été faites de façon à avoir toujours le même volume théorique dégagé (*i.e.* 19 cm^3). Les tests d'hydrolyse

ont été effectués dans 50 ml d'une solution d'eau pure ou contenant du NaCl (35 g/L). Chaque expérience est réalisée deux fois pour assurer la répétabilité de l'expérience.

II.4. Caractérisations physico-chimiques

Après fusion, les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X. Cette technique a été la plus utilisée durant cette étude. Elle permet de déterminer les phases cristallines présentes dans un échantillon et de déterminer les paramètres structuraux.

II.4.1. Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

Sur une base de trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , le groupe de translation engendré par l'opération est l'ensemble des translations définies par les vecteurs :

$$\vec{t} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c} \quad (\text{Eq. II.1})$$

où u , v , w sont des entiers. En menant tous ces vecteurs t depuis une origine commune O , leurs extrémités constituent un réseau tridimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés « nœuds ». A toute structure périodique peut être associée un réseau de nœuds tel que tout vecteur joignant deux nœuds est un vecteur de translation de la structure. Par trois nœuds non colinéaires passe un plan réticulaire. L'ensemble des nœuds se répartit alors dans une famille de plans parallèles équidistants d'une distance inter-réticulaire appelée « d ». Chaque famille de plans réticulaires est repérée par les indices de Miller, notés (hkl) .

Le principe de la mesure par DRX repose sur le phénomène d'interférence constructive, qui apparaît lorsque deux plans réticulaires consécutifs d'une même famille réfléchissent les rayons et que la différence de marche est égale à un nombre de fois entier leur longueur d'onde (loi de Bragg) :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{Eq. II.2})$$

Où θ_{hkl} est l'angle d'incidence entre le plan atomique considéré et le faisceau de photons X incident, λ est la longueur d'onde des photons X et n est l'ordre de diffraction. Une poudre formée d'une phase cristalline donne ainsi lieu à des pics de diffraction ayant une position et une intensité qui lui sont propres. Ce diagramme de diffraction (appelé diffractogramme de rayons X) forme une véritable signature de la phase cristalline. De cette manière, il est possible d'identifier la ou les phases présentes dans le mélange à condition qu'elles soient

référéncées dans les fiches TMpdf. Ces fiches listent, pour chaque phase, la position en 2θ , la distance inter-réticulaire et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

De plus, le diffractogramme RX donne des renseignements sur la phase identifiée :

- La position des raies ($2\theta_{hkl}$ ou d_{hkl}) dépend des paramètres de la maille,
- L'intensité des pics de diffraction renseigne sur la position des atomes dans la structure. La modélisation de l'intensité de ces pics se fait généralement par affinement Rietveld,
- La largeur des pics renseigne sur la cristallinité de la phase et le taux de microcontrainte (e.g. Loi de Scherrer-Laüe ou loi de Warren-Averbach).

Les rayons X sont produits par l'interaction entre un faisceau d'électrons fourni par un filament de tungstène chauffé et une cible métallique appelée communément anticathode (Cu, Co, Cr, Mo,...). L'arrachement des électrons de la cible métallique s'accompagne d'une désexcitation radiative.

Les appareillages utilisés ont été: un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert de type PW1820 (ICMCB) et Brucker D8 (Plateforme Hadath, LCPM). Ces diffractomètres utilisent un montage θ - 2θ en géométrie Bragg-Brentano. Une anticathode de cuivre est utilisée ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$). La mesure se fait entre $8^\circ < 2\theta < 80^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 30 secondes par pas. Toutefois, pour améliorer la qualité du diffractogramme, il est possible :

- d'utiliser un monochromateur pour s'affranchir de la raie $K\alpha 2$ (rayonnement monochromatique),
- d'augmenter le temps de comptage,
- de diminuer le pas de mesure.

Ce type de conditions de mesure est utilisé pour faciliter les déterminations structurales par affinement Rietveld.

L'échantillon pulvérulent est tamisé pour une meilleure répartition en taille afin d'éviter un phénomène gênant de micro-absorption qui existe si on utilise deux phases avec différentes tailles de grains. Il est ensuite déposé sur un porte-échantillon en aluminium ou en PVC.

II.4.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

La technique de diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal est utilisée pour déterminer la structure cristalline des cristaux obtenus et préalablement préparés. Les cristaux de

NdNiMg₁₅ ont été étudiés (intensités et profils de chaque réflexion) à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4-cercles Bruker APEX II comportant une source de rayons X et un monochromateur à lame de graphite permettant de sélectionner la longueur d'onde ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) de la radiation $K\alpha$ du molybdène. Le terme 4-cercle est attribué aux 3 axes de rotation (ϕ , κ , ω) du cristal et au quatrième axe 2θ pour positionner le détecteur des rayons X (figure II.6).

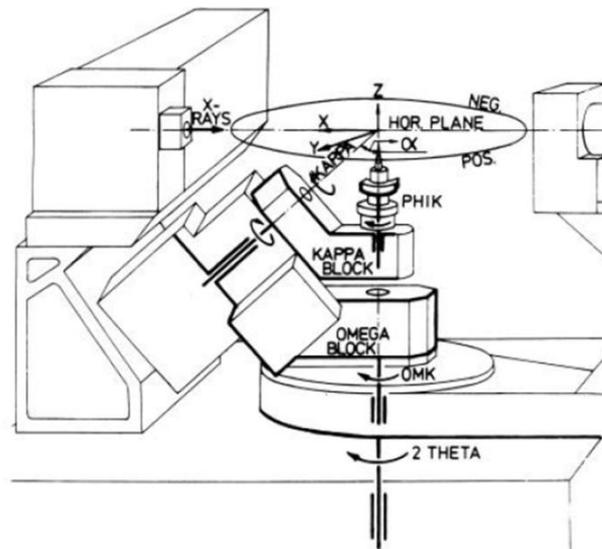


Figure II.6: Représentation schématique du diffractomètre automatique à 4-cercles en géométrie Kappa [2].

L'avantage d'un diffractomètre automatique est de pouvoir mettre en position de diffraction les plans réticulaires d'un monocristal afin de mesurer les intensités diffractées. Ceci suppose la détermination de la géométrie du cristal et l'établissement d'une matrice d'orientation qui permet de relier cette géométrie à celle du goniomètre. La caméra montée directement sur l'appareil est dirigée vers le cristal qui est visualisé sur un écran facilitant le centrage du cristal. Après enregistrement des réflexions par le détecteur, la réduction des données est réalisée en utilisant la chaîne de programme du diffractomètre, et les intensités collectées sont corrigées (les rayons diffractés dépendant du chemin parcouru dans le cristal) par une correction d'absorption de type numérique à l'aide du programme SADABS [3]. Une fois les données enregistrées, la structure et donc les positions atomiques (ici dans le groupe d'espace $P4/nmm$) est affinée à l'aide du logiciel JANA2006 [4].

II.4.3. Microsonde de Castaing

Cette analyse permet de cartographier la surface d'un échantillon et de déterminer la composition chimique des phases présentes en dosant chaque élément chimique qui la

compose. La méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons. Comme le montre la figure II.7, il en résulte plusieurs types d'émission. L'électron incident permet l'arrachement d'un électron de cœur d'un atome (électron secondaire) tandis que le premier est dévié de sa trajectoire (électron rétrodiffusé). Les électrons secondaires et rétrodiffusés récoltés par le détecteur permettent de visualiser la surface de l'échantillon (imagerie et topographie).

La désexcitation de l'atome se fait par retour d'un électron d'une couche supérieure. Ceci induit l'émission d'un photon X (*e.g.* comme dans le tube de rayons X, précédemment mentionné). Ce photon X peut soit arracher un électron de l'atome (électron Auger), soit être émis hors de l'atome. L'énergie et donc la longueur d'onde du photon émis dépend de la différence d'énergie entre les couches où se produit la désexcitation. Cette dernière est dépendante de la nature chimique de l'atome. Chaque élément chimique est ainsi caractérisé par la longueur d'onde des photons émis et la détection de ces photons X permet de doser chaque élément. La probabilité d'émission d'un photon X diminue avec le numéro atomique de l'atome au profit de l'émission d'un électron Auger. Pour cette raison, il n'est pas possible de détecter des éléments chimiques plus légers que le Bore ($Z=5$). Le volume de l'échantillon analysé lors de la mesure est de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$.

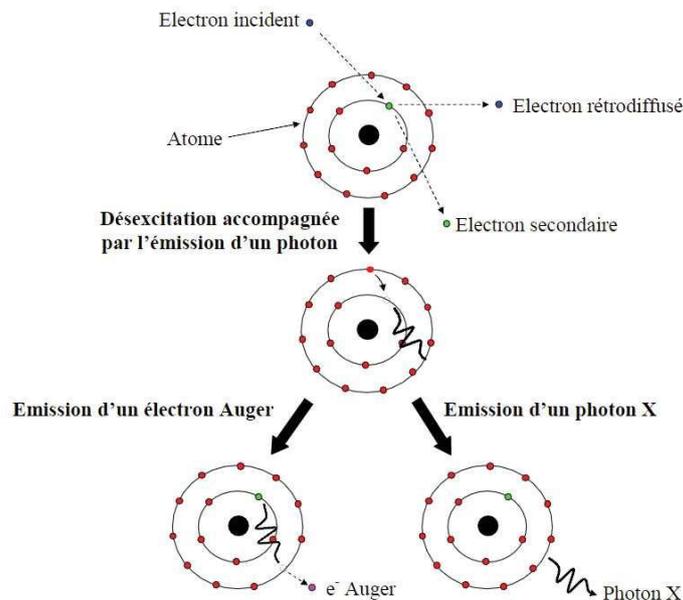


Figure II.7: Schéma du processus d'émission d'un rayonnement X par un atome excité par un faisceau d'électrons [5].

L'appareillage utilisé est une microsonde CAMECA SX100. Cet appareillage dispose de deux types de détecteur :

- *Le détecteur à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersion Spectrometry ; WDS).* Il permet des analyses quantitatives précises. Le nombre de photons émis par chaque élément de l'échantillon analysé est comparé à celui d'un même élément dans un composé de référence. Dans notre cas, les références utilisées sont principalement des éléments purs comme le Néodyme, le gadolinium, le nickel, le cuivre, le magnésium,.... Les pourcentages massiques des éléments qui composent chaque phase sont ainsi déterminés. Seules les zones sondées correspondant à des pourcentages massiques totaux compris entre 97 et 103% ont été considérées pour nos études (NB : Les comptages entre 95% et 105% sont généralement considérés comme étant toutefois de bonne qualité).
- *Le spectromètre à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry ; EDS).* Il permet une analyse qualitative rapide. En effet, un rapport signal/bruit plus faible et une moindre résolution entre les raies rendent ce détecteur moins performant que le WDS pour l'analyse quantitative.

II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure II.8 illustre le schéma de principe d'un MEB: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser.

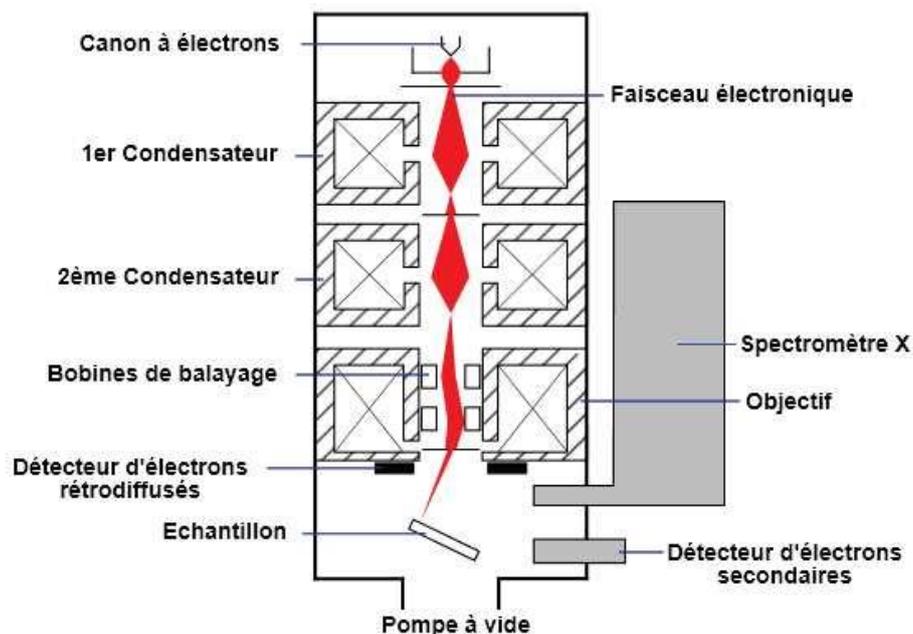


Figure II.8: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS (à dispersion d'énergie) [6].

L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature chimique de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Le traitement des signaux X (émis par la désexcitation des atomes ionisés suite à une interaction inélastique) permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique ce qui permet une analyse qualitative.

L'utilisation d'un détecteur spécifique aux électrons rétrodiffusés (**Back Scattered Electron**) permet de mettre en évidence le contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique (*i.e.* micrographie MEB en mode BSE).

Le microscope utilisé à l'ICMCB est un TESCAN VEGA3 SB à canon d'électrons à émission de champ - FEG (Field Emission Gun), avec une résolution de 1,2 nm et un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur le support à l'aide de collant carbone et les observations sont faites sous un vide secondaire. Les échantillons non-conducteurs (ou pas suffisamment conducteurs) ont été métallisés avec une fine couche d'or.

II.4.5. Mesures Magnétiques (magnétomètre à SQUID)

Les magnétomètres permettent de déterminer le comportement magnétique d'un échantillon en réponse à un champ magnétique extérieur et dans une gamme de température étendue (*i.e.* de 2 à 1500 K).

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) permet de détecter de très faibles variations de flux magnétiques (jusqu'à 10^{-10} Oe). Il est composé de deux bobines de détection supraconductrices qui entourent l'échantillon à mesurer. Sous l'effet d'un champ électrique, ces deux bobines forment une boucle de courant induite par l'effet Josephson. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de

courant, il se crée une variation du flux magnétique. Cette dernière induit un courant i proportionnel à l'aimantation M de l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil MPMS-55 à l'ICMCB permettant des mesures d'aimantation en champ direct (0 à 50 kOe) ou alternatif (0,1 à 1 kOe, 100 à 1000 Hz) pour des températures allant de 2 K à 330 K.

II.4.6. Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène

Un banc d'hydruration précédemment conçu et réalisé à l'ICMCB a été utilisé (figure II.9). Il est basé sur la méthode volumétrique (méthode de Sieverts), où la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée à partir de la variation de la pression P avec le temps dans un volume étalon V . Le système non-automatisé permet de mesurer avec précision la variation de pression dans un réacteur de volume connu, à température constante. Le nombre n de moles d'hydrogène monoatomique absorbé est calculé par la formule :

$$n_H = 2 \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} \quad (\text{Eq II.3})$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température à l'intérieur de l'enceinte (et non pas la température de l'échantillon).

De par sa construction, ce système de mesure ne peut pas tenir compte des éventuelles baisses de pression ayant une cause autre que l'absorption d'hydrogène (fuites de gaz, ...).

Un programme LabView (interface graphique également réalisée à l'ICMCB) permet de tracer les courbes pression-température et de déterminer les cinétiques de réaction.

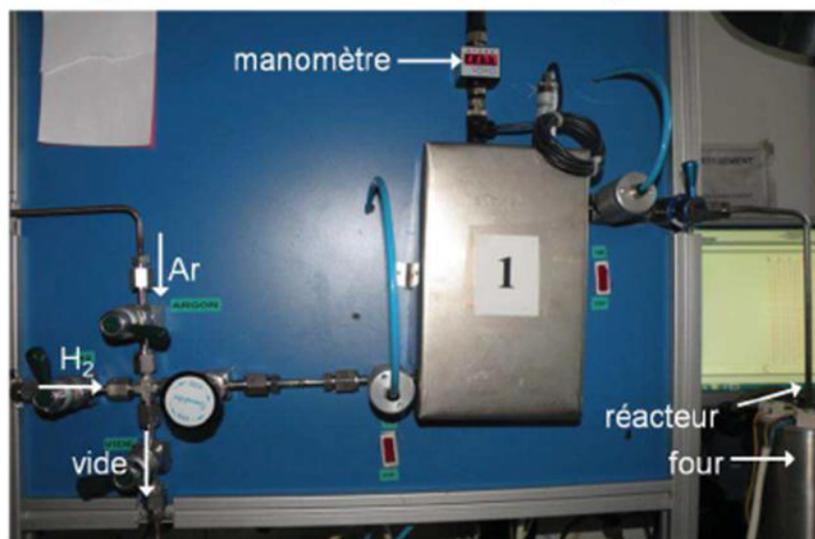


Figure II.9: Banc d'hydruration manuel

II.4.7. Propriétés mécaniques

Les tests de dureté ont également été menés à l'ICMCB alors que les propriétés d'élasticité (le module d'Young (E), le coefficient de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (ν)), ont été mesurées par la méthode ultrasonore au Centre Européen de la Céramique à Limoges par M. Nicolas Tessier-Doyen.

II.4.7.1. Dureté Vickers

Par définition la dureté est la résistance de l'éprouvette à la pénétration d'un corps plus dur. La mesure de dureté Vickers se fait à l'aide d'un indenteur en forme de pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre les faces opposées égal à 136° sur lequel on applique une certaine force. L'empreinte que laisse le pénétrateur est utilisée pour calculer la dureté du matériau. La force et la durée de l'appui sont respectivement de 100 N et 10 sec pour nos mesures. Cette mesure est très utilisée en laboratoire en raison de sa précision.

L'empreinte a la forme d'un carré. On mesure donc les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un microscope optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . Cette moyenne est utilisée pour le calcul de la dureté selon l'équation suivante:

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \approx 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Où HV est la Dureté Vickers, F est la Force appliquée (N), d est la moyenne des diagonales de l'empreinte (mm), g est l'accélération de la pesanteur $9,80665 \text{ (m.s}^{-2}\text{)}$.

II.4.7.2. Tests ultrasons

Les propriétés d'élasticité sont facilement accessibles par l'utilisation d'une technique classique d'échographie ultrasonore en milieu infini (longueur d'onde faible par rapport aux dimensions de l'échantillon). Dans nos études, ces mesures ont été réalisées par méthode ultrasonore en réflexion à 10 MHz. Le signal visualisé sur un oscilloscope est constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions multiples de l'onde sur la face opposée de l'échantillon.

Pour réaliser les tests ultrasons, il est nécessaire que l'échantillon ait deux faces parallèles distantes au minimum de 3 mm afin d'obtenir des résultats fiables. Pour cela, les barreaux obtenus après fusion des éléments dans un tube de tantale, ont été sciés à l'aide d'une scie

à fil diamanté. La figure II.10 montre les photographies de l'échantillon après synthèse (une fois sorti du tube de tantale) puis scié.

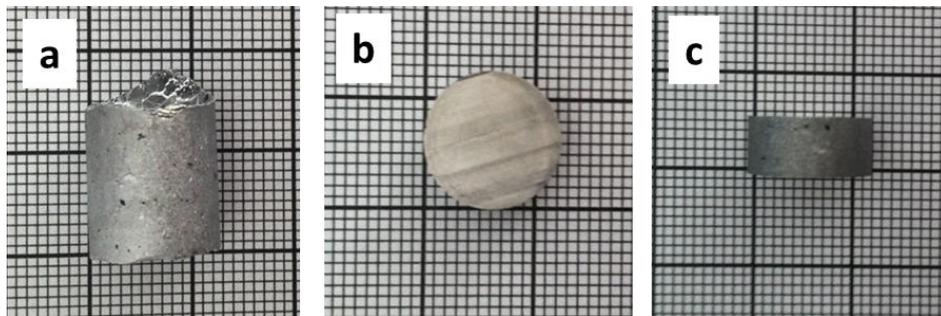


Figure II.10: Photographies de l'échantillon a) après synthèse et sillage b) de face, et c) de profil.

La technique consiste à déterminer les vitesses de propagation des ondes longitudinales V_L et transversales V_T à partir de mesures de l'intervalle de temps entre 2 échos sur l'oscilloscope (τ_L et τ_T correspondant au temps de propagation de l'onde longitudinale et transversale dans l'échantillon), et à calculer ensuite les propriétés d'élasticité du milieu considéré sur la base de ces deux vitesses de propagation et de la masse volumique apparente du matériau (ρ). Ainsi, les propriétés d'élasticité de l'échantillon ayant une épaisseur (e) sont calculées à partir des expressions suivantes:

$$V_L = \frac{2e}{\tau_L} \quad (\text{Eq. II.5})$$

$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \quad (\text{Eq. II.6})$$

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad (\text{Eq. II.7})$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (\text{Eq. II.8})$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (\text{Eq. II.9})$$

II.4.7.3. Nanoindentation

Les essais de nano-indentation ont été effectués en utilisant un nano-indenteur type NT600 fabriqué par Micro Materials Limited (Wrexham, Grande Bretagne). Le pénétrateur utilisé est une pyramide triangulaire type Berkovitch. L'appareil de MML possède une technologie "horizontale". En effet la transmission et la mesure des charges ainsi que la mesure des déplacements s'effectuent par l'intermédiaire d'un pendule sur lequel l'indenteur (pointe) est fixé, horizontalement, tout comme l'échantillon. Les courbes charge-déplacement de pénétration de l'indenteur peuvent être analysées pour calculer la dureté (H) et le module d'élasticité réduit (ER). La dureté H et le module réduit ER sont déterminés en utilisant les analyses Oliver & Pharr. Le module réduit de l'ensemble échantillon / indenteur est donné par l'équation suivante :

$$Er = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2hp} \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \quad (\text{Eq II.10})$$

Avec $S = \frac{dP}{dh}$ pente du début de la courbe de déchargement, hp la profondeur du contact indenteur/matériau dit enfoncement plastique et β vaut 1,034 pour un indenteur de type Berkovitch.

Ensuite le module d'élasticité du matériau peut être déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$E = 1 - \nu^2 / \left(\frac{1}{Er} - \frac{1-\nu_i^2}{Ei} \right) \quad (\text{Eq II.11})$$

E et ν sont le module élastique et le coefficient de Poisson de l'échantillon, Ei et ν_i sont le module élastique et le coefficient de Poisson de la pointe de l'indenteur (pour le diamant, $Ei = 1141$ GPa, $\nu_i = 0,07$).

II.4.8. Essais électrochimiques

II.4.8.1. Matériel et solution

Les essais électrochimiques ont permis d'étudier la sensibilité à la corrosion des différents alliages de magnésium. Un montage électrochimique classique à trois électrodes a été utilisé (figure II.11).

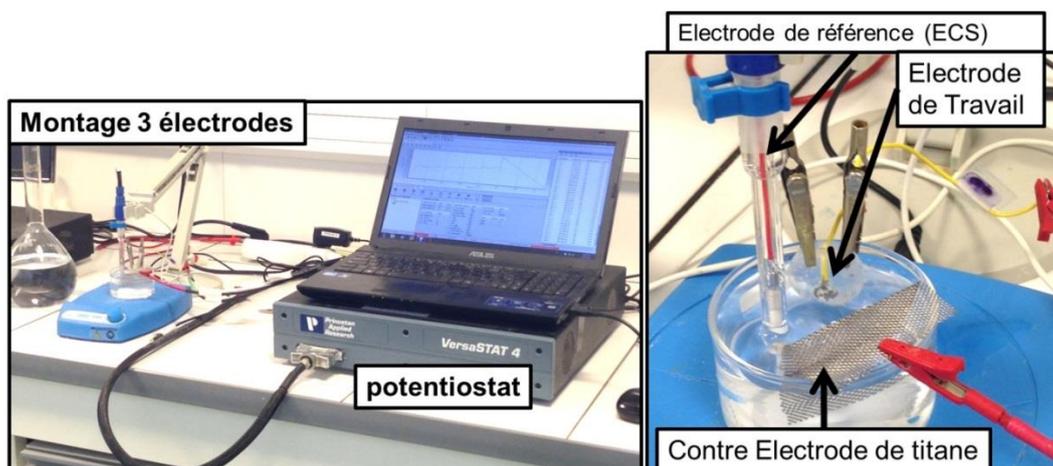


Figure II.11: Montage expérimental électrochimique à 3 électrodes.

Ce montage comprend

- Une électrode de travail : la pastille d'alliage de magnésium étudié de 1 cm² (figure II.11). Cette pastille est enrobée dans une résine isolante et connectée par un fil électrique au potentiostat.
- Une contre électrode de titane.
- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) dont le potentiel est de +0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Une solution de chlorure de sodium concentrée à 35 g/L, soit 0,6 mol/L.

Afin de minimiser les effets des produits de corrosion et des bulles de dihydrogène sur les mesures de courant, l'électrode de travail a été placée verticalement dans le bécher de 200ml. Les mesures ont été conduites à 23±2 °C. Deux types d'essais électrochimiques (*i.e.* la chronopotentiométrie et la voltampérométrie) ont été réalisés afin de caractériser les différents alliages

II.4.8.2. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie correspond à un suivi du potentiel libre (OCP pour Open Circuit potential) au court du temps, c'est l'une des techniques de caractérisation de la corrosion d'un matériau donné. Les valeurs de potentiel libre, enregistrées toutes les 20 sec, ont été suivies dès l'immersion dans la solution. L'OCP retenu correspond à la moyenne des valeurs de potentiel enregistrées au court des cinq cents dernières secondes.

Les valeurs présentées sur les histogrammes dans le chapitre IV correspondent à la moyenne des résultats obtenus pour trois essais minimum. L'indice de confiance à 95% a été indiqué sur les graphes sous forme de barre d'erreur.

II.4.8.3. La voltampérométrie

La voltampérométrie permet de tracer des courbes de polarisation ($I = f(E)$), en appliquant une rampe de potentiel à l'électrode de travail et en mesurant le courant qui s'établit entre le matériau analysé et la contre électrode. Les courbes sont ensuite représentées en densité de courant ($J = f(E)$) afin de s'affranchir de la géométrie de l'échantillon.

La vitesse de balayage en potentiel retenue pour tracer les courbes de polarisation est de 0,5 mV/s. Cette vitesse a été choisie car elle est suffisamment lente pour s'approcher de la condition d'état quasi-stationnaire nécessaire à l'exploitation correcte des courbes de polarisation et elle est suffisamment rapide pour limiter les dégradations de la surface créées par la corrosion des échantillons lors des essais. Les vitesses communément utilisées par les chercheurs étudiant la corrosion du magnésium varient entre 0,5 mV/s [7, 8] et 1mV/s [9, 10].

La procédure expérimentale utilisée pour tracer les courbes de polarisation est résumée ci-dessous :

- Polissage mécanique miroir de l'échantillon au papier SiC jusqu'au grade 4000.
- Attente de 5 minutes avant l'immersion
- Suivi de l'OCP pendant le temps nécessaire à la modification de la couche d'oxyde (passage d'une surface brillante caractéristique de l'oxyde formé à l'air à une surface noire caractéristique de la formation d'un hydroxyde contenant des chlorures [9]). Ce temps varie de 1800 sec à 3600 sec pour les alliages de magnésium et 22000 sec pour le magnésium pur.
- Tracé de la courbe de polarisation cathodique à partir d'une valeur de potentiel égale à +50mV par rapport à l'OCP, jusqu'à une polarisation de -250mV à la vitesse de balayage de 0,5mV/s
- Après la courbe cathodique, la solution est jetée, et le bécher est rincé.
- L'échantillon est de nouveau poli miroir par polissage mécanique au papier SiC jusqu'au grade 4000.

- Attente de 5 minutes avant l'immersion
- Suivi de l'OCP pendant un temps identique à celui déterminé lors du tracé de la courbe cathodique.
- Tracé de la courbe de polarisation anodique à partir d'une valeur de potentiel égale à -50mV par rapport à l'OCP, jusqu'à une polarisation de +250mV à la vitesse de balayage de 0,5mV/s
- Après la courbe anodique, la solution est jetée, et le bécher est rincé.
- Cette procédure est répétée au moins trois fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

A travers la courbe ($\text{Log } |j| = f(E)$) on détermine le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant de corrosion (j_{corr}) par l'intersection des deux droites de Tafel de la branche anodique et cathodique. Un exemple est présenté en figure II.12.

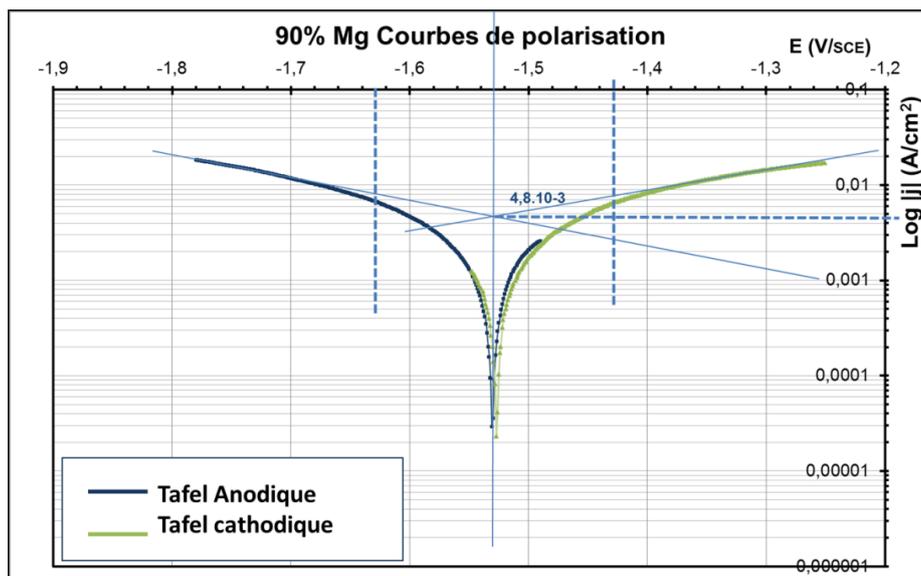


Figure II.12: Courbe de polarisation après 1h à l'OCP.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Tayeh T. *et al.*, Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(7), 2014, 3109-3117.
- [2] Roisnel T., structure cristalline et diffraction des Rayon X, centre de diffractometrie X. <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/>.
- [3] Sheldrick G.M., SADABS Siemens area detector absorption correction program. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1994.
- [4] Petříček V. *et al.*, Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 2014, 345-352.
- [5] Martin J.L. *et al.*, Caractérisation expérimentale des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **2**, 1998.
- [6] Tayeh T., Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène, Thèse de l'Université Bordeaux 1 et l'Université Libanaise, 2014, 202.
- [7] Yang Y. *et al.*, Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, **693**, 2017, 1277-1289.
- [8] Bahman H. *et al.*, Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of Mg-Zn-Al-Ca alloys as biodegradable materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **607**, 1-10.
- [9] Curioni M. *et al.*, The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. *Electrochimica Acta*, **120**, 2014, 284-292.
- [10] Singh I.B. *et al.*, A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*, **3**, 2015, 142-148.

**CHAPITRE III: ETUDE EXPLORATOIRE DES SYSTEMES
TERNAIRES TR-M-Mg (TR =Nd, Gd et Y, M= Ni, Cu)**

III.1. Introduction

Les systèmes intermétalliques TR-M-Mg présentent un intérêt important pour de multiples applications en raison du faible coût et de la légèreté du magnésium. L'exploration des parties riches en magnésium de ces systèmes ternaires pour différentes terres-rares (TR = Nd, Gd et Y) et deux métaux de transition (M = Ni, Cu) a été entreprise. De précédents travaux ont montré qu'un rapport équimolaire entre la terre-rare et le métal de transition était observé pour de nombreuses phases. On pourra citer les phases LaNiMg_2 [1], LaCuMg_4 [2], NdNiMg_5 [3] et LaCuMg_8 [4]. La phase LaCuMg_8 très riche en magnésium découverte il y a six ans au laboratoire [5], a servi de point de départ pour le choix de la composition initiale dans l'exploration des zones riches des diagrammes de Gibbs. En partant de la synthèse d'un échantillon de composition 1:1:8, nous avons cherché à identifier des nouvelles phases potentiellement présentes. Chacune de ces phases identifiées a ensuite été synthétisée et a fait l'objet d'analyses complémentaires par diffraction des rayons X sur poudre et par microsonde. Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur les systèmes Nd-Ni-Mg et Gd-Cu-Mg dans le but de poursuivre les travaux antérieurs de B. Ourane [6]. En outre, le remplacement du Gadolinium par de l'yttrium (afin d'alléger les matériaux) a été fait afin de voir l'influence de cette substitution sur la stabilité des phases ternaires riche en Magnésium.

III.2. Etude des composés riches en Mg dans le système Nd-Ni-Mg

III.2.1. Introduction

L'ajout de terres rares dans des alliages de Mg utilisables pour le stockage de l'hydrogène, facilite l'absorption de l'hydrogène grâce à la formation d'hydrures de terres rares (REH_x) [7,8]. Parmi les éléments catalytiques, le Nd démontre un bon effet catalytique sur la cinétique d'absorption et de désorption par les alliages Mg-Ni [9-10]. De ce fait, de nombreux travaux ont été menés sur la recherche de nouvelles phases dans le système ternaire Nd-Ni-Mg.

Le diagramme de phase Nd-Ni-Mg dans la zone riche en Ni à 400 et 850°C a été expérimentalement étudié par Zhou *et al.* en 2007 [11] et seulement deux composés

ternaires ont été observées: NdNi_4Mg qui cristallise dans le système cubique (structure type SnCu_4Mg dérivant de la structure AuBe_5 [11, 12]) et NdNi_9Mg_2 [13] qui cristallise dans un système rhomboédrique (structure type PuNi_3).

Très récemment (après le démarrage de ce travail) deux nouveaux composés ternaires plus riches en Mg ont été découverts, $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ [14] et $\text{Nd}_{16}\text{Ni}_{12}\text{Mg}_{96}$ [15] par une équipe chinoise à la recherche de nouveaux candidats pour le stockage solide de l'hydrogène. Ces composés cristallisent dans un système quadratique avec un groupe d'espace $I4_1/amd$ et $\text{Cmc}2_1$ respectivement (figure III.1).

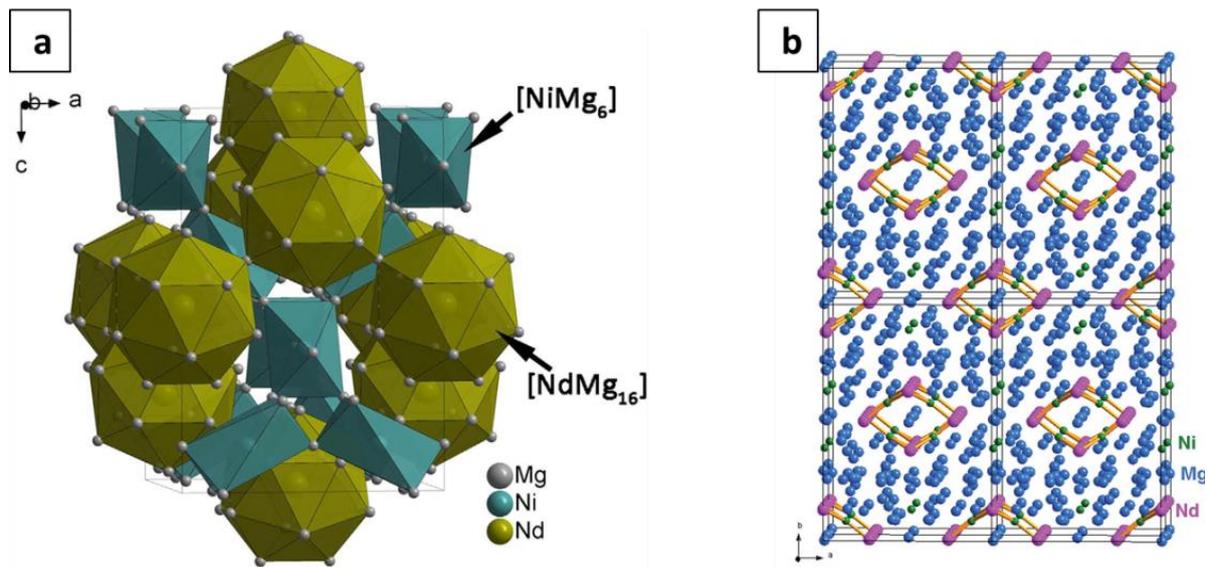


Figure III.1: Structure cristalline du composé a) $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ [14] et b) $\text{Nd}_{16}\text{Ni}_{12}\text{Mg}_{96}$ [15].

Dans un travail antérieur, Bassem Ourane, est parti de la composition 1 Nd + 1 Ni + 8 Mg comme point de départ pour rechercher de nouvelles phases dans le système Nd-Ni-Mg. Différents traitements thermiques ont été testés (température et/ou temps de recuit, vitesse de descente en température), mais aucun n'a permis de révéler la présence d'une phase ayant la composition de départ. L'analyse microsonde de l'échantillon issu de la fusion des éléments est présentée dans la figure III.2 [6].

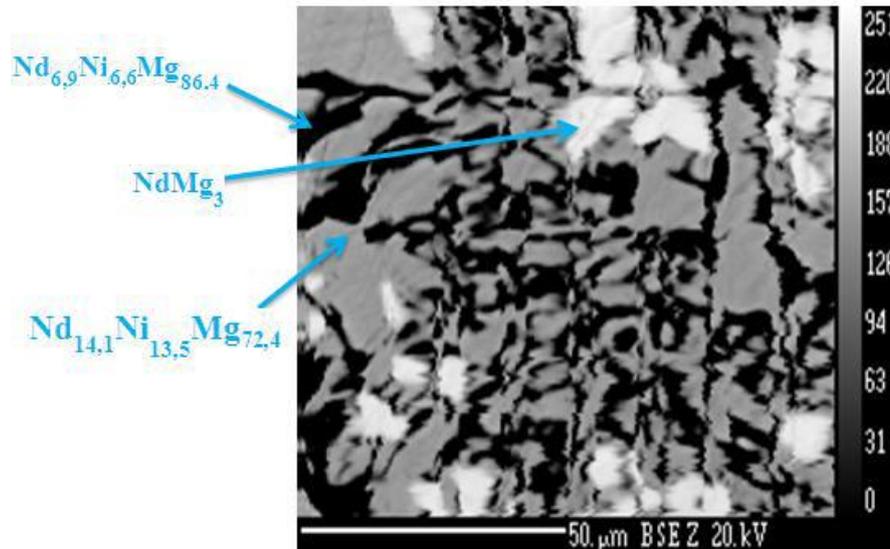


Figure III.2: Image microsonde de la composition 1 Nd + 1 Ni+ 8 Mg après fusion [6].

L'analyse par microsonde (figure III.2) n'a pas révélé la présence d'une phase de composition $Nd_{10}Ni_{10}Mg_{80}$ mais d'un mélange de trois phases de composition moyenne: $Nd_{14,1}Ni_{13,5}Mg_{72,4}$, $Nd_{6,9}Ni_{6,6}Mg_{86,4}$ et $NdMg_3$ [16]. La première correspond à une nouvelle phase "NdNiMg₅", qui a été étudiée durant les travaux de thèse de B. Ourane [6]. Ce nouveau composé intermétallique cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace Cmc_m [3]. La deuxième phase observée (*i.e.* $Nd_{6,9}Ni_{6,6}Mg_{86,4}$) correspond à une nouvelle phase non répertoriée dans la littérature. Ainsi, dans ce qui suit, nous allons présenter l'étude de cette phase qui a mené à la découverte du composé intermétallique le plus riche en Mg dans le système ternaire Nd-Ni-Mg.

III.2.2. Etude de la composition $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$

Un premier échantillon avec la composition initiale 6,5 Nd + 6,5 Ni+ 87 Mg a été synthétisé par fusion puis recuit à 700°C pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent de 6°C / h jusqu'à 300°C. Un refroidissement aussi lent avait déjà été utilisé pour augmenter les chances de trouver dans les échantillons des monocristaux exploitables pour la diffraction des rayons X [6]. L'image et les cartographies obtenues par microsonde de Castaing sont données dans la figure III.3.

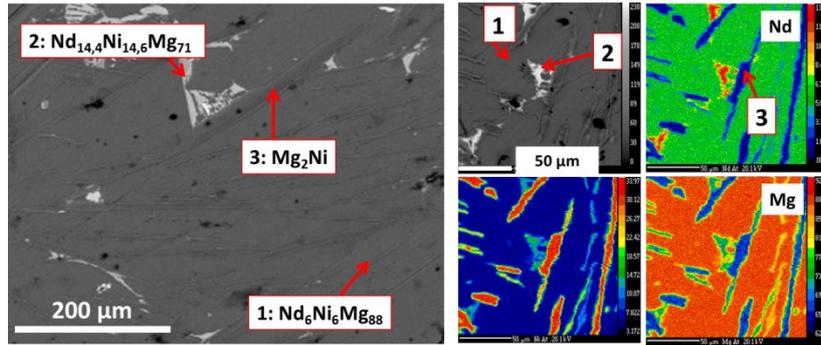


Figure III.3: Image BSE et cartographies microsonde de la composition $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$ après un recuit à $700^{\circ}C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C$ / h jusqu'à $300^{\circ}C$.

Trois phases sont à nouveau observées par analyse microsonde de Castaing (détecteur WDS): $Nd_6Ni_6Mg_{88}$ qui est la phase majoritaire, $Nd_{14,4}Ni_{14,6}Mg_{71}$ qui correspond à la phase $NdNiMg_5$ [3] et le composé binaire Mg_2Ni [17].

Le recuit appliqué a permis le prélèvement d'un monocristal et son analyse par diffraction des rayons X. La composition chimique déduite de ces mesures de diffraction des rayons X sur monocristal est: $NdNiMg_{15}$ (*i.e.* $Nd_{5,9}Ni_{5,9}Mg_{88,2}$) qui est très proche de celle dosée par microsonde. Cette phase cristallise selon une symétrie quadratique avec $a = 10,0602(1)$ et $c = 7,7612(2)$ Å. et un groupe d'espace $P4/nmm$. Ce nouveau composé intermétallique est le plus riche en Mg jamais observé dans le diagramme ternaire Nd-Ni-Mg. L'étude structurale et des propriétés magnétiques de cette nouvelle phase seront décrites en détails dans le chapitre V.

III.2.3. Etude de la stabilité du composé $NdNiMg_{15}$ et amélioration de la préparation des échantillons

Il est difficile dans ces systèmes à base de magnésium d'obtenir des échantillons de pureté supérieure à 90% quand on vise de synthétiser une phase répertoriée. Afin de remédier à cela, différents traitements thermiques ont été étudiés pour des échantillons de composition nominale $NdNiMg_{15}$. Cette étude nous a amené à nous interroger également sur la stabilité en température de cette nouvelle phase.

III.2.3.1. Produit issu directement de la fusion (*i.e.* as-cast)

La fusion d'un mélange de composition molaire 1 Nd, 1 Ni et 15 Mg ($\sim 1200^{\circ}C$ pendant 4 min) a été réalisée. La figure III.4 montre les analyses faites par microsonde (figure III.4.a), le triangle de Gibbs présentant les phases observées pour cette synthèse (figure III.4.b), ainsi

que l'analyse par diffraction des rayons X (figure III.4.c) de l'échantillon ayant une composition nominale NdNiMg_{15} après fusion (as-cast).

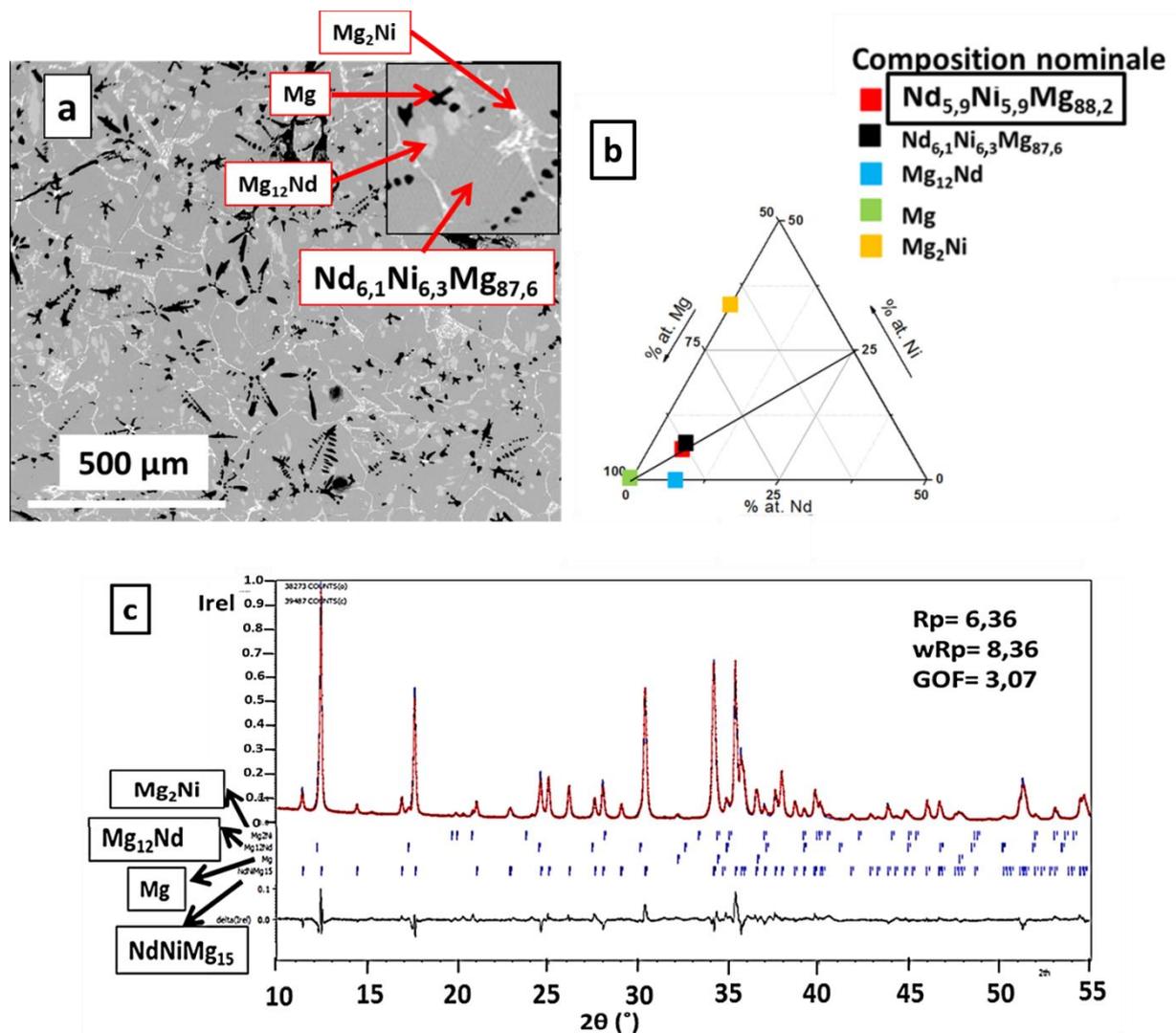


Figure III.4: a) Image microsonde de la composition NdNiMg_{15} après fusion b) triangle de Gibbs Nd-Ni-Mg des phases observées et c) Affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire en dessous)).

Le résultat de l'analyse par microsonde de Castaing (figure III.4.a) montre la présence d'une phase grise majoritaire ($\text{Nd}_{6,1(4)}\text{Ni}_{6,3(2)}\text{Mg}_{87,6(5)}$), qui correspond à la phase NdNiMg_{15} . En outre, trois phases minoritaires connues ont été observées: Mg_2Ni [17] (phase blanche fine), Mg_{12}Nd [18] (phase grise claire) et Mg [19] (phase dendritique noire). Le résultat de l'affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 [20] (figure III.4.c) montre bien la présence des pics relatifs aux phases observées par microsonde avec un pourcentage massique de 89,9(2) %^{mass.} de NdNiMg_{15} ;

5,2(1) %^{mass.} de Mg; 3,1(1) %^{mass.} de Mg₁₂Nd et 1,8(3) %^{mass.} de Mg₂Ni. On peut ainsi conclure que la phase NdNiMg₁₅ est largement majoritaire après fusion des éléments purs dans le bon rapport molaire (1 Nd + 1 Ni + 15 Mg) et sans aucun post-traitement thermique.

III.2.3.2. Effet du traitement thermique

L'effet d'un traitement thermique sur la stabilité de cette phase a été étudié en préparant des échantillons par fusion dans les mêmes conditions expérimentales initiales que celles utilisées précédemment et en changeant la température de recuit (après le recuit, tous les échantillons sont retirés du four et refroidis à l'air). La figure III.5 montre l'analyse microsonde des échantillons recuits à 700°C, 600°C, 500°C et 400°C pendant 7 jours.

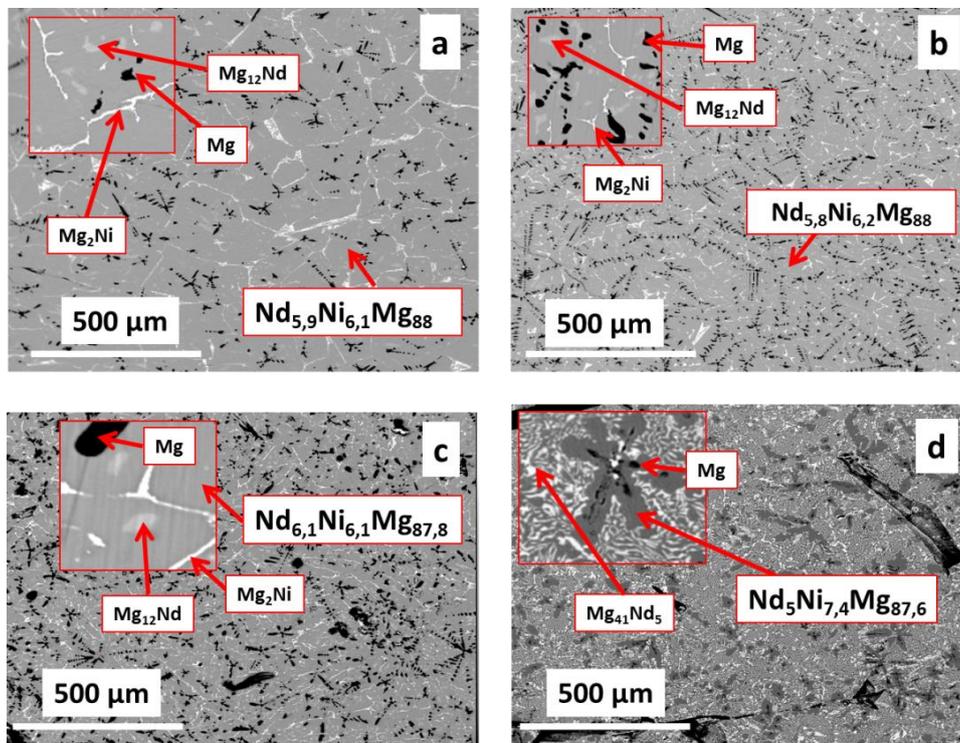
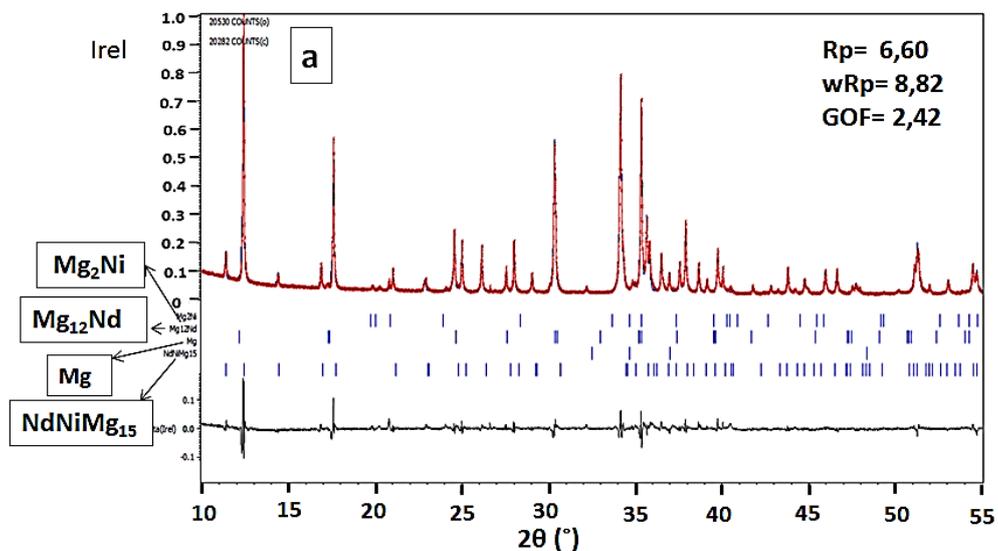


Figure III.5: Images microsonde de la composition NdNiMg₁₅ recuit à a) 700°C b) 600°C, c) 500°C et d) 400°C pendant 7 jours.

Les micrographies des analyses microsonde de la figure III.5 montrent que les échantillons recuits à 700°C (figure III.5.a), 600°C (figure III.5.b) et 500°C (figure III.5.c) présentent une microstructure proche de celle de l'échantillon n'ayant subi aucun recuit (figure III.4). On observe une phase majoritaire grise dont le pourcentage atomique des éléments varie légèrement d'un échantillon à un autre (e.g. le pourcentage atomique en Nd varie entre 5,8 et 6,1 %at. et entre 6,1 et 6,3 %at. pour le Ni, alors que celui du Mg se trouve entre 87,6 et

88 %at.). Cette phase majoritaire correspond à la phase NdNiMg₁₅ (ceci est confirmé par diffraction des rayons X par la suite).

Concernant l'échantillon recuit à 400°C (figure III.5.d), nous remarquons que cette température ne permet pas la stabilisation de la phase NdNiMg₁₅ mais d'une autre phase ternaire de composition moyenne Nd_{4,9}Ni_{7,4}Mg_{87,5} (phase grise) très proche de celle référencée dans la littérature pour Nd₄Ni₈Mg₈₀ (e.g. Nd_{4,86}Ni_{7,68}Mg_{87,46} [14]). Cette phase est en équilibre avec deux autres phases: Mg₄₁Nd₅ (phase blanche) et Mg (phase noire). Cette température de recuit correspond à celle utilisée par Liu *et al.* [14] pour synthétiser la phase Nd₄Ni₈Mg₈₀. Les affinements de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X, en utilisant les phases observées par analyse microsonde, pour les échantillons recuits à 700°C, 600°C, 500°C et 400°C sont présentés dans la figure III.6.



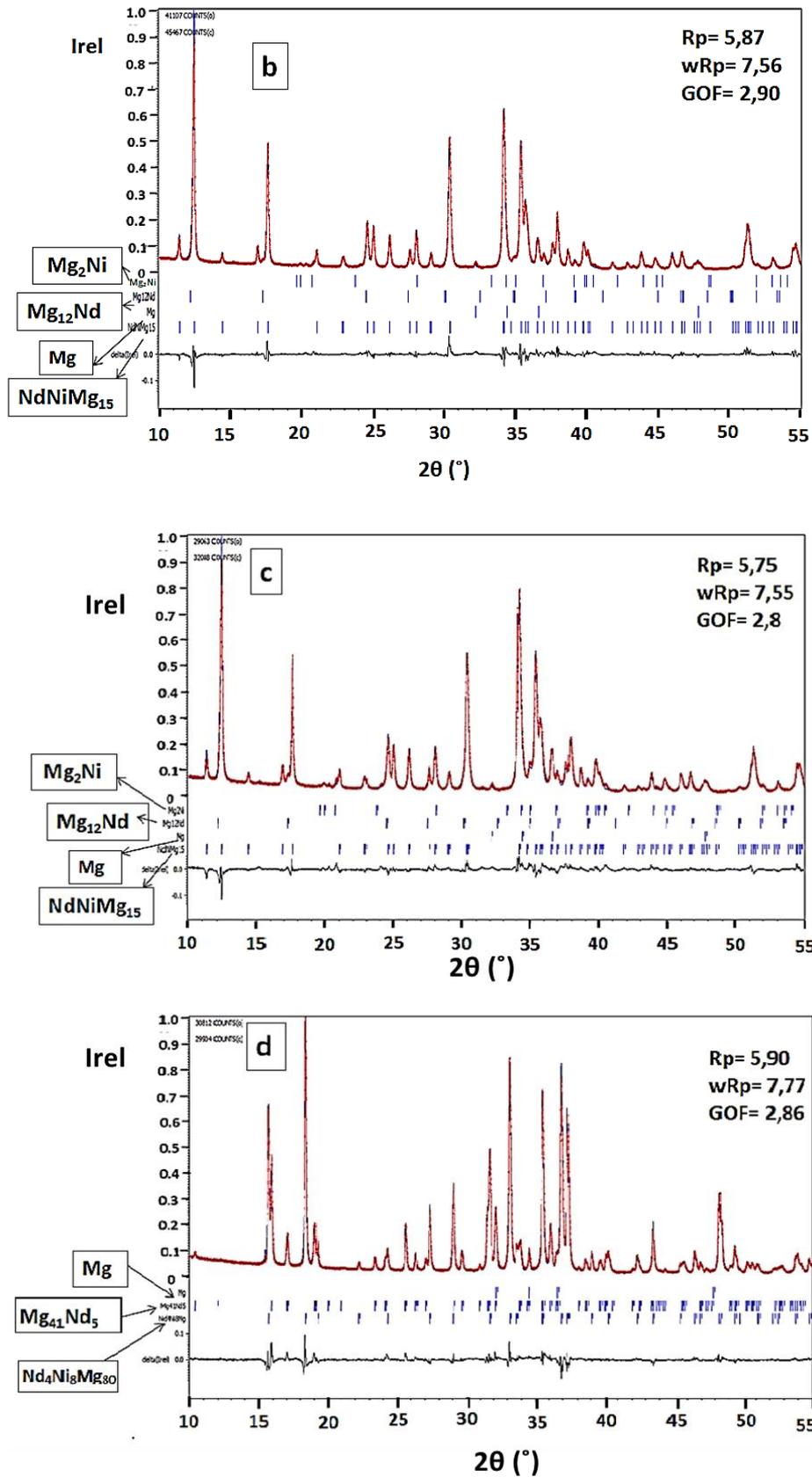


Figure III.6: Affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition $NdNiMg_{15}$ recuit à a) 700°C b) 600°C, c) 500°C et d) 400°C pendant 7 jours.

L'affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X sur poudre de ces échantillons, nous a permis de confirmer la présence des phases observées par microsonde (NdNiMg_{15} , Mg, Mg_{12}Nd et Mg_2Ni) et de déterminer le pourcentage massique de chacune d'entre elles. Nous remarquons que la phase NdNiMg_{15} est majoritaire, pour les échantillons recuits à 700°C (figure III.6.a), 600°C (figure III.6.b) et 500°C (figure III.6.c), alors que, pour l'échantillon recuit à 400°C (figure III.6.d), la majorité des pics sont indexés avec les phases $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ et $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$. Les pourcentages massiques des phases sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Pourcentage des phases observées pour la composition NdNiMg_{15} recuit à 700°C, 600°C et 500°C pendant 7 jours.

		Echantillons			
		As-Cast	Recuit à 700°C	Recuit à 600°C	Recuit à 500°C
pourcentage massique des phases (% ^{mass.})	NdNiMg₁₅	89,9(2)	89,4(2)	93,6(7)	88,0(1)
	Mg	5,2(1)	5,6(1)	4,3(4)	6,1(7)
	Mg₁₂Nd	3,1(1)	2,6(1)	0,9(3)	3,1(6)
	Mg₂Ni	1,8(3)	2,4(1)	1,2(5)	2,8(8)

Les résultats du tableau III.1 montre que la phase NdNiMg_{15} est toujours majoritaire, avec un pourcentage de l'ordre de 90 %^{mass.}.

Le résultat de l'affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X de l'échantillon recuit à 400°C montre la présence de 77,7(1) %^{mass.} de la phase $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$, 21,4(6) %^{mass.} de la phase $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ et 0,9(1) %^{mass.} de Mg.

La phase NdNiMg_{15} n'est donc pas stable lorsqu'un recuit à 400°C est fait. Par contre, les traitements thermiques à 700°C, 600°C et 500°C permettent de stabiliser cette phase mais toujours avec un faible pourcentage des phases secondaires.

Afin de remédier au phénomène d'hétérogénéité des échantillons, la trempe à l'air a été substituée par un refroidissement à une vitesse lente. Ce type de refroidissement doit permettre une diffusion des éléments dans la structure. Ainsi, un deuxième recuit à 700°C /

7 jours et 10 jours, suivi d'un refroidissement lent à 6°C / h jusqu'à 300°C a été appliqué. Les résultats des analyses par microsonde et par diffraction des rayons X sont présentés en figure III.7.

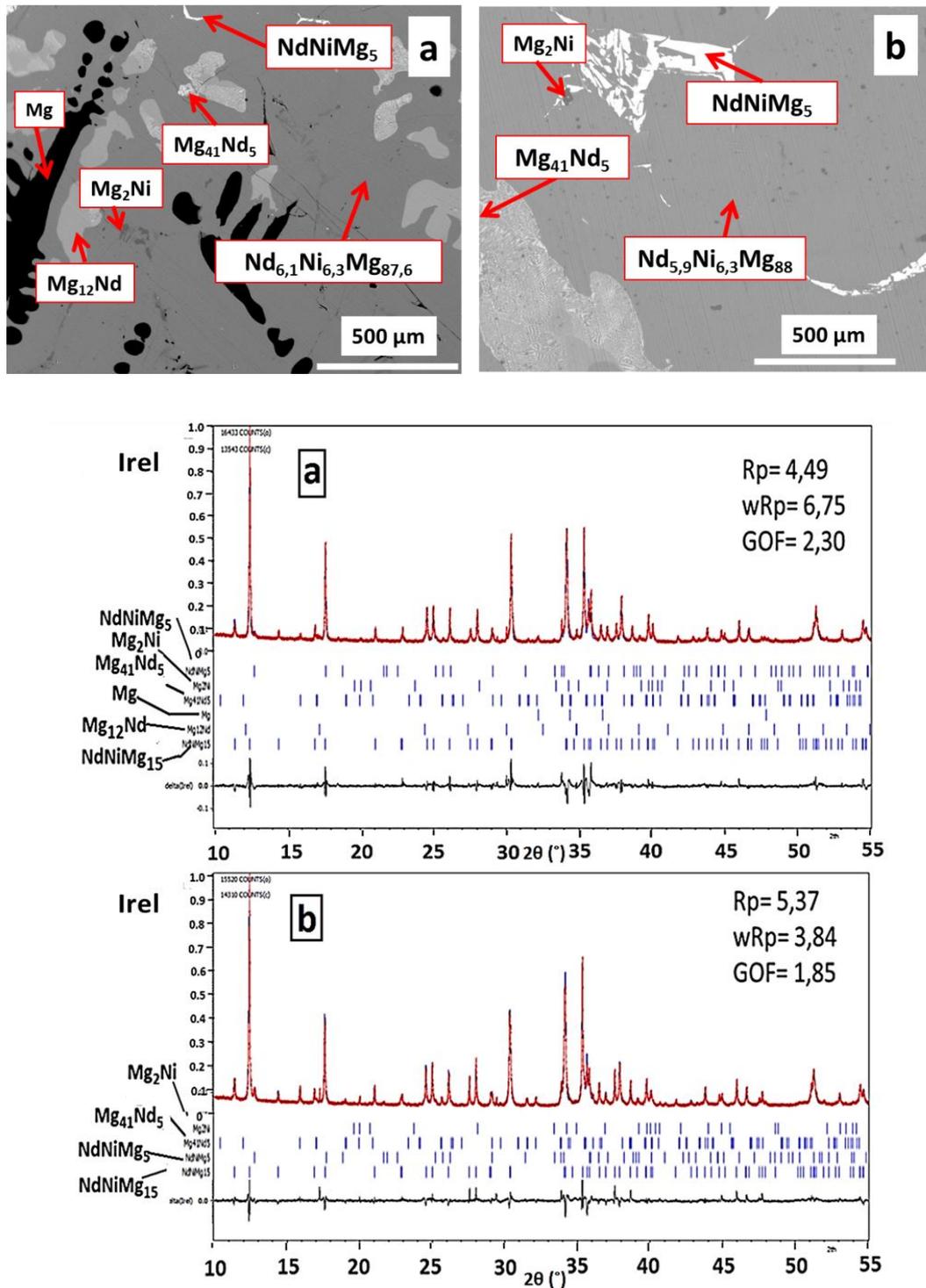


Figure III.7: Images microsonde et affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition NdNiMg_{15} recuit à 700°C pendant a) 7 et b) 10 jours et suivi d'un refroidissement lent.

Un mélange de phases est toujours observé même lorsqu'un recuit d'homogénéisation est appliqué. L'analyse par microsonde et par diffraction des rayons X de l'échantillon recuit pendant 7 jours (figure III.7.a) montre la présence de la phase NdNiMg₁₅ (Nd_{6,1}Ni_{6,3}Mg_{87,6}) qui est majoritaire, ainsi que la présence d'autres phases minoritaires: NdNiMg₅, Mg, Mg₁₂Nd, Mg₄₁Nd₅ et Mg₂Ni. Celui recuit pendant 10 jours (figure III.7.b) montre seulement trois phases secondaires (NdNiMg₅, Mg₄₁Nd₅ et Mg₂Ni). Notons que l'augmentation du temps de recuit jusqu'à 1 mois a été aussi testée (non présentée), mais un résultat similaire avec une hétérogénéité des phases a été observé. Les pourcentages massiques des phases déterminés par affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X des deux échantillons montrent que le pourcentage de la phase majoritaire (NdNiMg₁₅) varie peu avec le temps de recuit, il est de 85,8(3) %^{mass.} pour l'échantillon recuit pendant 7 jours et de 87,9(2) %^{mass.} pour l'échantillon recuit pendant 10 jours. En comparant ces valeurs par rapport à celui de l'échantillon recuit à 700°C et trempé à l'air (89,9(2) %^{mass.}), nous remarquons que la diminution de la vitesse de refroidissement n'a pas permis d'augmenter le pourcentage de la phase majoritaire. On observe cependant une forte croissance granulaire de la phase principale.

III.2.3.3. Conclusion

Cette étude nous a permis d'identifier une nouvelle phase ternaire de composition NdNiMg₁₅, mais il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons avec une pureté supérieure à 94% (quel que soit le recuit appliqué, un mélange de plusieurs phases a été observé). Toutefois, la fusion des éléments (1 Nd + 1 Ni +15 Mg) sans aucun recuit conduit à l'obtention de la phase d'une façon très majoritaire (90 %^{mass.}). En plus, cette nouvelle phase est stable lorsqu'on fait un recuit à 700°C, 600°C ou 500°C mais elle ne l'est pas lorsqu'un recuit à plus basse température (400°C) est appliqué. Il serait sans doute intéressant de tenter un recuit à 700°C suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 500°C puis d'une trempe. Ceci permettrait d'éviter la décomposition de la phase NdNiMg₁₅ tout en optimisant le recuit. Cette décomposition n'a été observée que vers la fin de la thèse et ceci explique le fait que beaucoup de refroidissements après recuit ont été arrêtés à 300°C (conditions de synthèses optimisées pour d'autres systèmes TR-M-Mg).

III.2.4. NdNiMg_x (x>15)

L'allègement des matériaux à base de magnésium recherché dans ce travail (pour améliorer l'efficacité énergétique ou la capacité massique d'absorption de l'hydrogène et réduire le coût de fabrication) nous a conduit à étudier la ligne de composition comprise entre ce nouveau composé NdNiMg₁₅ et le magnésium pur Mg. Pour cela nous avons préparé des échantillons de composition 1 Nd + 1 Ni + x Mg (x>15). Différentes synthèses ont été faites en augmentant le pourcentage massique en Mg avec 70 %^{mass.} (composition molaire: 1 Nd + 1 Ni + 19,6 Mg), 80 %^{mass.} (1 Nd + 1 Ni + 33,4 Mg) et 90 %^{mass.} (1 Nd + 1 Ni + 75 Mg) (e.g. NdNiMg₁₅ correspond à 64 %^{mass.} en Mg). Ces composés sont nommés dans ce qui suit selon le pourcentage massique en Mg.

III.2.4.1. Matériaux issus directement de la fusion (i.e. as-cast)

La figure III.8 présente les images microsonde des différents échantillons obtenus après fusion des éléments (as-cast = bruts de fonderie), classés par pourcentage massique croissant en Mg et comparés à la microstructure de l'échantillon de composition nominale NdNiMg₁₅.

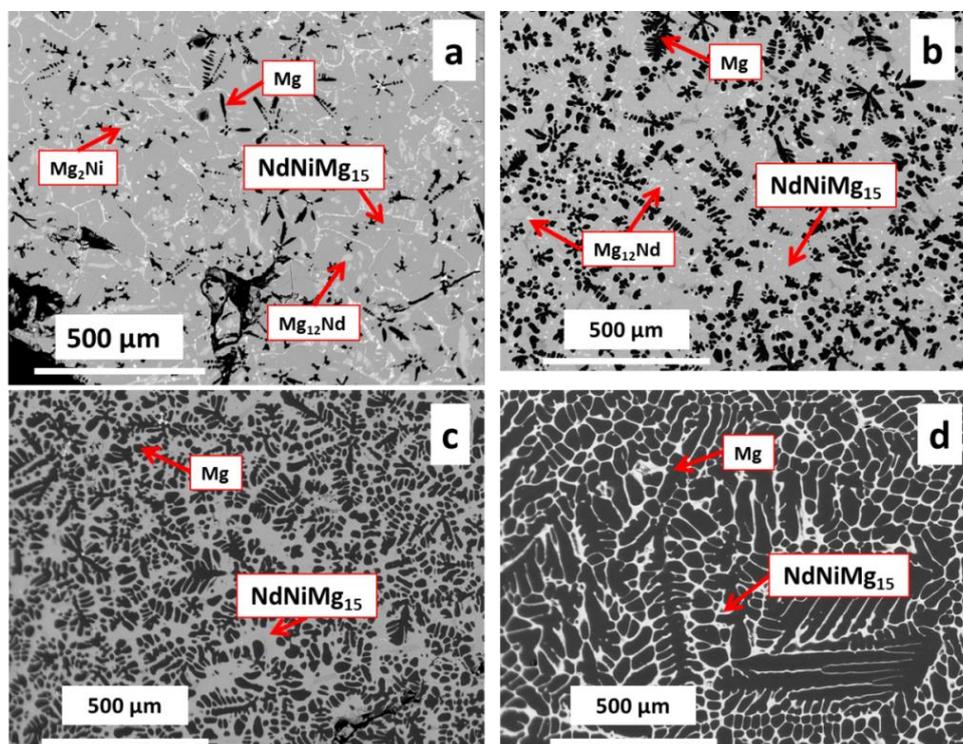


Figure III.8: Images microsonde (a) d'un échantillon de composition initiale NdNiMg₁₅ (64%^{mass.} Mg) et des composites (b) 70 %^{mass.}, (c) 80 %^{mass.} et d) 90 %^{mass.} en Mg après fusion.

Le contraste sombre correspond aux dendrites de Mg, alors que la phase NdNiMg₁₅ est celle qui apparaît en contraste plus clair.

Pour un pourcentage massique en Mg de 70 % (figure III.8.b), la microstructure est composée essentiellement de la phase NdNiMg₁₅ et de quelques dendrites de magnésium. Les distances inter-dendritiques sont de l'ordre de 65 à 200 μm. De plus on remarque la présence de petites phases blanches qui correspondent au composé binaire Mg₁₂Nd.

Lorsque le pourcentage massique en Mg augmente, les dendrites de Mg deviennent plus nombreuses et plus grandes. Ainsi, les distances inter-dendritiques sont de l'ordre de 21 à 65 μm pour 80 %^{mass.} en Mg (figure III.8.c) et de 10 à 20 μm seulement pour 90 %^{mass.} en Mg (figure III.8.d).

Les pourcentages (surfaiques) de chacune des deux phases observées ont été calculés à l'aide du logiciel d'analyse d'images «ImageJ» [21]. Il est possible, à partir des photos en électrons rétrodiffusés, d'obtenir une image binaire, en jouant sur les contrastes. Un exemple de transformation en image binaire pour le composite à 70 %^{mass.} en Mg est présenté dans la figure III.9.

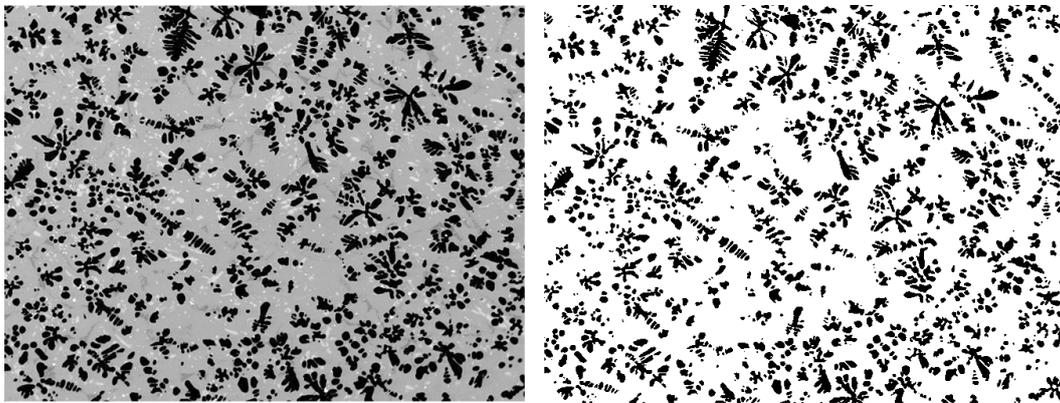


Figure III.9: Passage d'une photo MEB (70 %^{mass.} Mg) à une photo en noir et blanc à l'aide du logiciel Image J; la phase Mg est en noir et la phase NdNiMg₁₅ est en blanc.

Dans le cas de l'échantillon à 70 %^{mass.} en Mg, la transformation en image binaire regroupe les phases Mg₁₂Nd et NdNiMg₁₅ (figure III.9); C'est le cas aussi pour le pourcentage molaire lorsqu'on fait le calcul en appliquant la règle du levier (e.g. pourcentage molaire (NdNiMg₁₅) = (100 – %molaire de Mg dans l'échantillon) / (100 – %molaire de Mg dans NdNiMg₁₅)).

A titre de comparaison, nous avons également calculé les pourcentages molaires et volumiques des phases obtenus en utilisant la règle du levier (e.g. pourcentage molaire (NdNiMg₁₅) dans le composite à 70 %^{mass.} Mg = (100 – 90,7) / (100 – 88,2) = 78,8 %). Le tableau III.2 résume l'ensemble de ces résultats.

Tableau III.2: Pourcentage surfacique (ImageJ), molaire et volumique (Règle du levier) des phases Mg et NdNiMg₁₅ pour les composites 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.}.

	Phases observées		
	Pourcentage	Mg	NdNiMg ₁₅
70 % ^{mass.} Mg	surfaccique (ImageJ)	21,7(3)	78,3(2)
	Molaire (Règle du levier)	21,2	78,8
	Volumique (Règle du levier)	21,0	79,0
80 % ^{mass.} Mg	Surfaccique (ImageJ)	51,4(1)	48,6(2)
	Molaire (Règle du levier)	52,1	47,9
	Volumique (Règle du levier)	51,8	48,2
90 % ^{mass.} Mg	Surfaccique (ImageJ)	78,2(1)	21,8(3)
	Molaire (Règle du levier)	78,0	22,0
	Volumique (Règle du levier)	77,9	22,1

Nous remarquons que les pourcentages volumiques et molaires calculés en appliquant la règle du levier sont en très bon accord avec les pourcentages surfacciques calculés par analyse d'image (tableau III.2). La phase NdNiMg₁₅ est bien majoritaire pour l'échantillon à 70 %^{mass.} en Mg, alors qu'une répartition presque égale des phases est observée pour l'échantillon à 80 %^{mass.} et une dominance du Mg pour celui à 90 %^{mass.} en Mg.

Une comparaison des diffractogrammes des rayons X des différents composites est présentée dans la figure III.10.

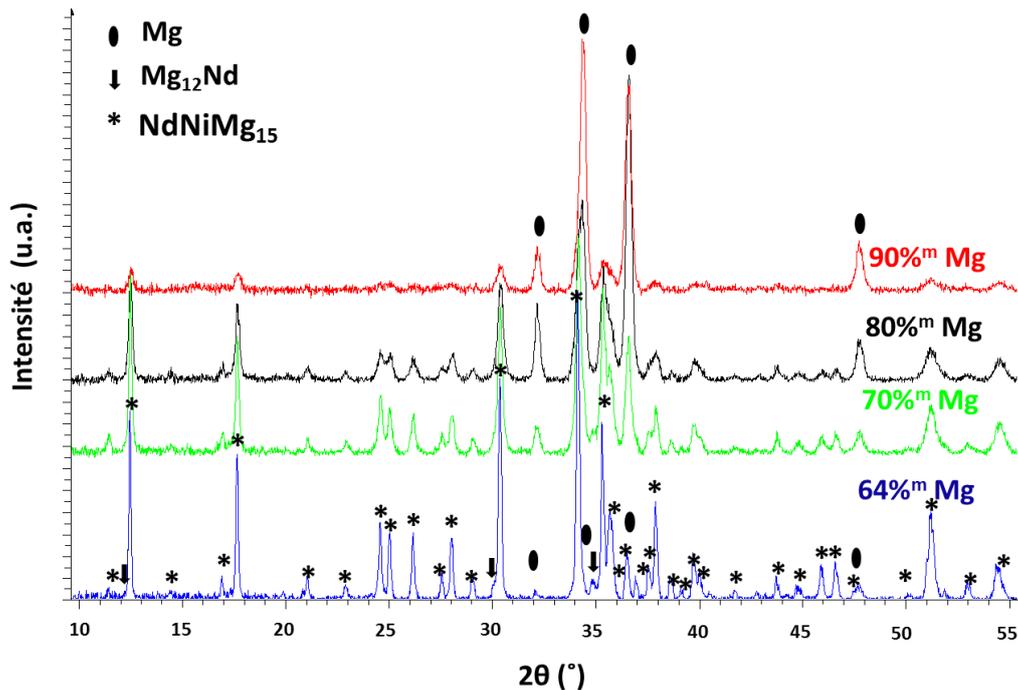


Figure III.10: Comparaison des diffractogrammes des rayons X du composé NdNiMg_{15} ($64\%^{\text{mass.}}$ Mg) et des composites à $70\%^{\text{mass.}}$, $80\%^{\text{mass.}}$ et $90\%^{\text{mass.}}$ en Mg après fusion.

Les diffractogrammes des rayons X montrent bien les pics relatifs aux 2 phases principales (NdNiMg_{15} et Mg) observées dans les composites (figure III.10). Les pics caractéristiques du Mg sont surtout ceux observés à $2\theta = 32,2^\circ$, $34,4^\circ$ et $36,6^\circ$. Notons que dans le cas du $70\%^{\text{mass.}}$ en Mg, nous observons des pics pour la phase Mg_{12}Nd (pic 100 à $2\theta = 35,02^\circ$) ce qui confirme le résultat du dosage microsonde. Comme attendu, lorsque le pourcentage massique en Mg augmente, l'intensité des pics relatifs à ce dernier augmente alors que celle correspondante aux pics de NdNiMg_{15} diminue.

Les cartographies des éléments du composite à $80\%^{\text{mass.}}$ en Mg ainsi que l'affinement de type Rietveld de son diffractogramme des rayons X, montrant l'existence des deux phases (NdNiMg_{15} et Mg), sont présentés en figure III.11.

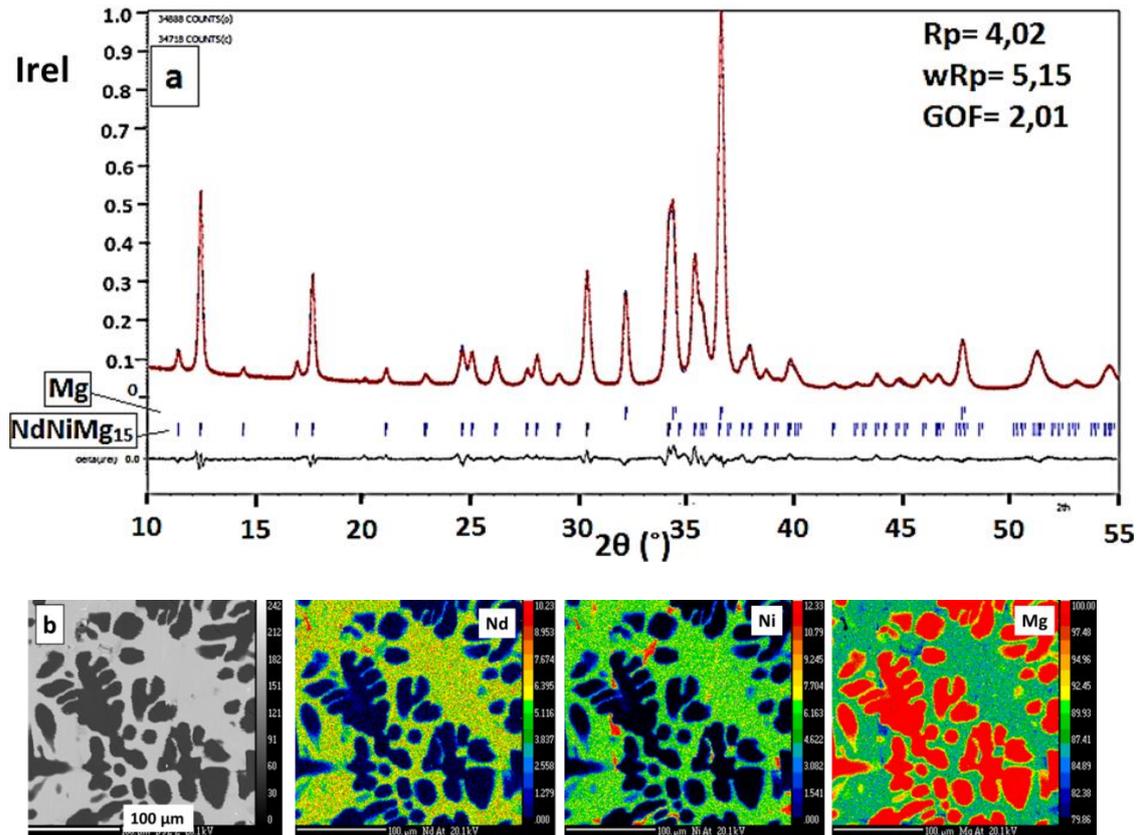


Figure III.11: a) Affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) b) image BSE et cartographies des éléments du composite à 80 %^{mass.} en Mg.

L'affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X sur poudre de tous les échantillons, avec les phases NdNiMg₁₅, Mg et Mg₁₂Nd (cas 70 %^{mass.} en Mg), nous a permis de déterminer les pourcentages massiques des phases (résumés dans le tableau III.3).

Tableau III.3: Pourcentage massique des phases observées pour les composites à 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg déterminés par affinement de type Rietveld des diffractogrammes des rayons X sur poudre.

Echantillons	Phases	Mg	Mg ₁₂ Nd	NdNiMg ₁₅
		(% ^{mass.})	(% ^{mass.})	(% ^{mass.})
70 % ^{mass.} Mg		23,7(1)	1,6(3)	74,7(5)
80 % ^{mass.} Mg		58,4(2)	-	41,6(4)
90 % ^{mass.} Mg		80,4(2)	-	19,6(3)

Pour l'échantillon à 70 %^{mass.} en Mg la phase NdNiMg₁₅ est dominante, alors que son pourcentage diminue avec l'augmentation du pourcentage massique en Mg jusqu'à devenir minoritaire pour l'échantillon à 90 %^{mass.} en Mg. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par calcul des pourcentages molaires à l'aide de la règle du levier et des pourcentages surfaciques à l'aide du logiciel ImageJ.

Nous pouvons tirer comme conclusion de ces premiers résultats, qu'il n'existe pas de phases entre NdNiMg₁₅ et Mg après fusion des éléments et que les quantités respectives de ces deux phases dépendent de la quantité de Mg utilisée. Ce cas a été aussi observé dans des essais de synthèse de la composition nominale «NdNiMg₈» où deux phases principales étaient présentes et qui ont été attribuées ultérieurement aux NdNiMg₅ et NdNiMg₁₅ [6].

III.2.4.2. Effet du traitement thermique

L'effet du traitement thermique sur la microstructure des composites a été étudié. Les échantillons ont été recuits à 550°C et 700°C pendant 7 jours et refroidis lentement à 6°C / h jusqu'à 300°C. Ces températures de recuit ont été choisies car elles se situent de part et d'autre de la température de fusion des composites (aux alentours de 600°C). Cette dernière n'a pas pu être déterminée par DSC (differential scanning calorimetry) en raison du risque d'endommagement des équipements par la vapeur de Mg.

La température de fusion a été estimée en plaçant un échantillon de chaque composite dans un tube en quartz scellé sous vide dans un four. La température a été augmentée progressivement en appliquant à partir de 400 °C des sauts de 50 °C, et un palier de 3h jusqu'à avoir la fusion complète de l'échantillon. La comparaison de la microstructure des échantillons non recuits (as-cast) avec ceux recuits est présentée dans la figure III.12.

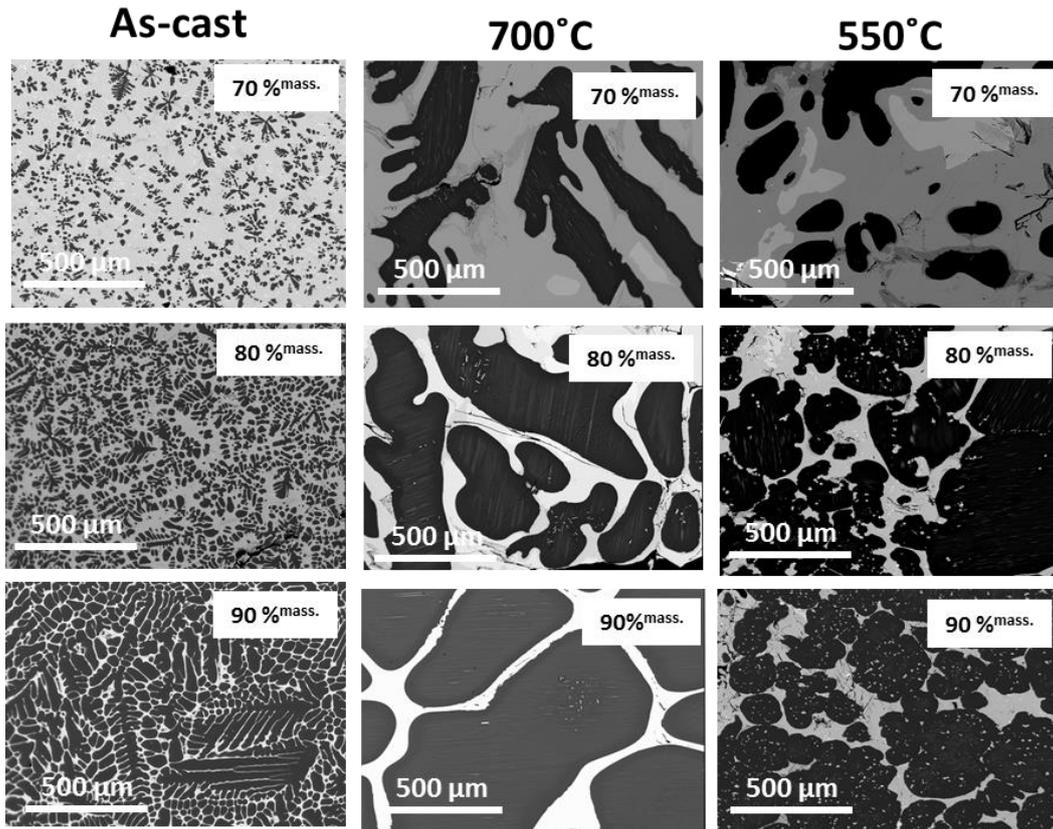


Figure III.12: Comparaison des microstructures (image MEB en mode BSE) des composites à 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg non recuits (première colonne) et ceux recuits (i) à 700 °C (deuxième colonne) et (ii) à 550°C (troisième colonne).

Le recuit à 700°C conduit à une augmentation remarquable de la taille des grains de Mg, avec toujours la présence de la phase NdNiMg₁₅ (confirmé par analyse microsonde par la suite) au niveau de la zone inter-granulaire. Un recuit à 550°C, entraine une précipitation de cette phase (*i.e.* NdNiMg₁₅) à l'intérieur des grains de Mg. La présence de petites phases précipitées à l'intérieur des grains Mg résulte du fait qu'on est à une température inférieure à la température de fusion. Par contre, lorsqu'on augmente la température jusqu'à 700°C, on assiste alors à une dissolution des précipités, mais lors du refroidissement les cristaux de NdNiMg₁₅ créés à la T_f deviennent stables ce qui amorce leur germination et leur croissance au niveau des joints des grains de Mg.

Les analyses microsondes des différents échantillons recuits sont présentées en figure III.13 et III.15. Une zone particulière qui englobe toutes les phases de l'échantillon a été

considérée pour faire les cartographies et les dosages nécessaires. On présente tout d’abord dans la figure III.13 les résultats concernant les échantillons recuits à 700°C.

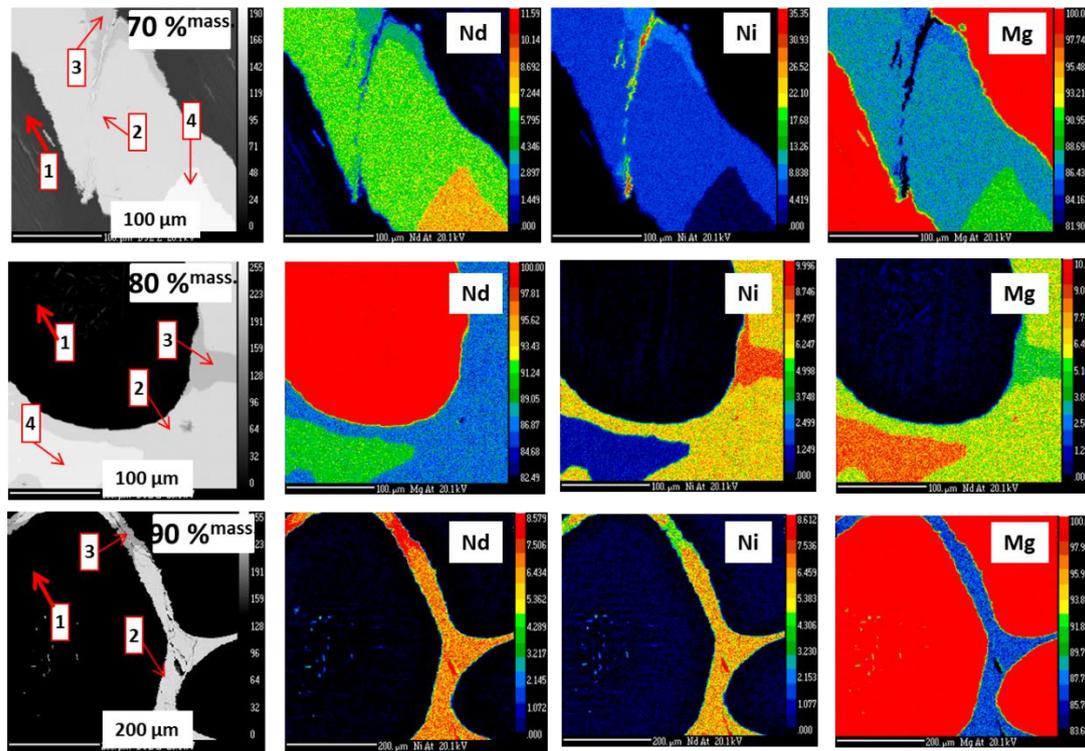


Figure III.13: Images microsonde et cartographies des composites à 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg recuits à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

Le dosage par microsonde et les cartographies nous ont permis de mettre en évidence la présence de 4 phases dans le cas des composites à 70 et 80 %^{mass.} en Mg: Mg (noté 1), NdNiMg₁₅ (noté 2), Nd₄Ni₈Mg₈₀ (noté 3) et Mg₁₂Nd (noté 4), tandis que dans le cas du composite à 90 %^{mass.} en Mg la phase Mg₁₂Nd n’a pas été observée. Afin de confirmer le résultat obtenu par microsonde, une analyse par diffraction des rayons X a été faite (figure III.14).

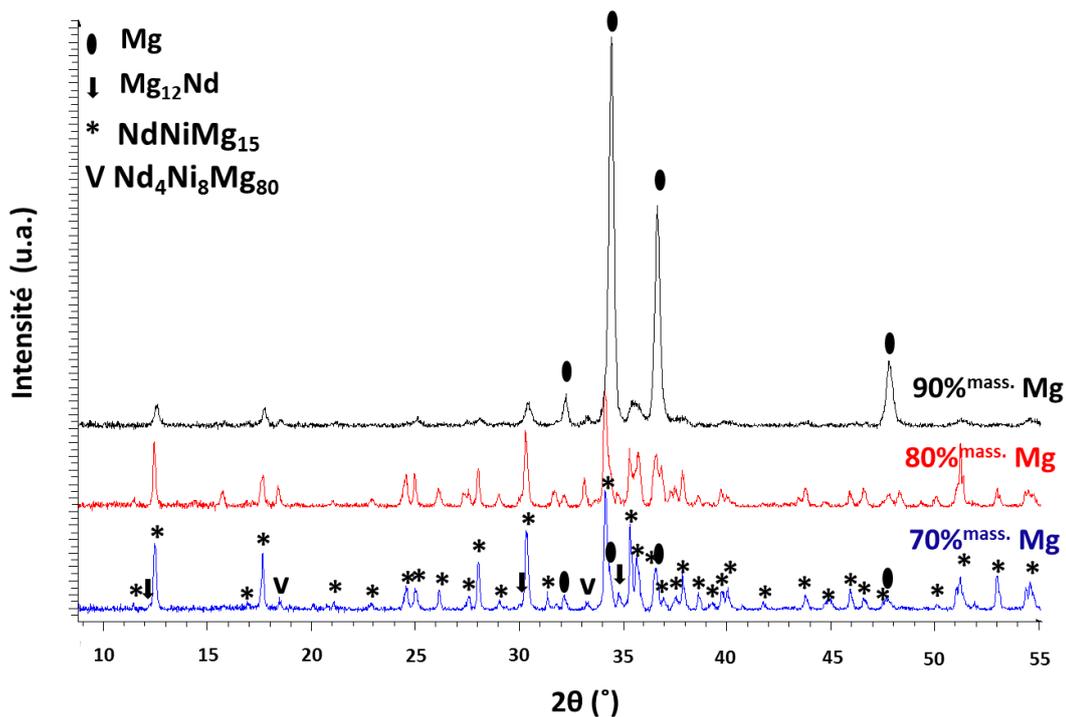


Figure III.14: Comparaison des diffractogrammes des rayons X des composites à 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg recuits à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

Les diffractogrammes des rayons X montrent bien la présence des phases: Mg, NdNiMg₁₅, Nd₄Ni₈Mg₈₀ et Mg₁₂Nd. Cette dernière phase a été observée pour les trois composites et non pas seulement pour ceux à 70 et 80 %^{mass.} en Mg. En effet, Il est logique d'observer Nd₄Ni₈Mg₈₀ avec du Mg₁₂Nd car cela permet de conserver le rapport initial Nd:Ni = 1:1, car si on stabilise Nd₄Ni₈Mg₈₀ au détriment du NdNiMg₁₅, il reste du Mg et du Nd qui vont conduire à la stabilisation du Mg₁₂Nd.

Le recuit à 700 °C avec un refroidissement lent a permis donc de stabiliser les phases Nd₄Ni₈Mg₈₀ et Mg₁₂Nd qui n'étaient pas observées dans l'échantillon issu directement de la fusion des éléments purs.

Concernant les composites recuits à 550°C, les analyses microsondes et les cartographies sont présentées dans la figure III.15 ci-dessous.

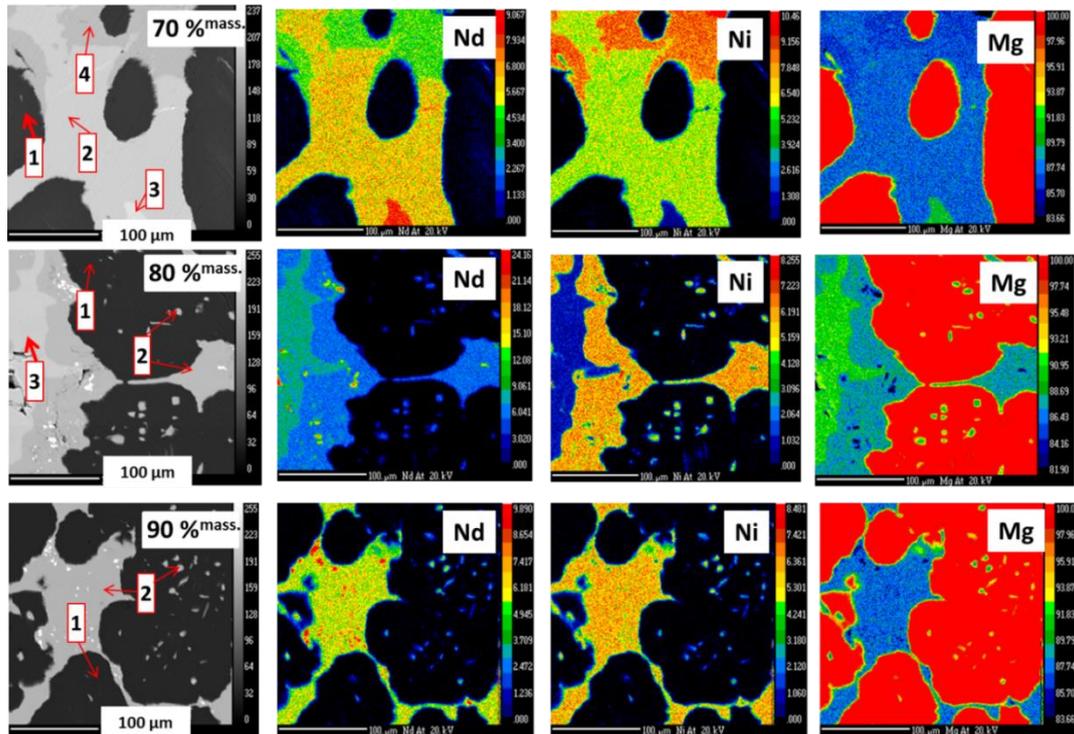


Figure III.15: Images microsonde et cartographies des composites 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg recuits à 550°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

Quatre phases ont été observées par analyse microsonde du composite à 70 %^{mass.} en Mg: Mg (noté 1), NdNiMg₁₅ (noté 2), Mg₁₂Nd (noté 3) et Nd₄Ni₈Mg₈₀ (noté 4). Alors que trois phases ont été observées dans le cas du composite à 80 %^{mass.} en Mg (Mg, NdNiMg₁₅, Mg₁₂Nd) et seulement deux phases (Mg et NdNiMg₁₅) dans le cas du 90 %^{mass.} en Mg. On peut alors conclure que le recuit à 550°C entraîne la stabilisation des phases NdNiMg₁₅ et Mg quelque soit le pourcentage massique en Mg par contre la phase Nd₄Ni₈Mg₈₀ est seulement stabilisée lorsqu'on est à 70 %^{mass.} en Mg et Mg₁₂Nd lorsqu'on est à 70 et 80 %^{mass.} en Mg.

L'analyse faite par microsonde a été confirmée par diffraction des rayons X de ces échantillons (figure III.16). On peut observer sur le diffractogramme des rayons X de la composition 90 %^{mass.} en Mg, la mauvaise définition des pics de la phase NdNiMg₁₅ par rapport à ceux du Mg. Ceci s'explique par la très petite taille des précipités de NdNiMg₁₅ dans les grains de Mg.

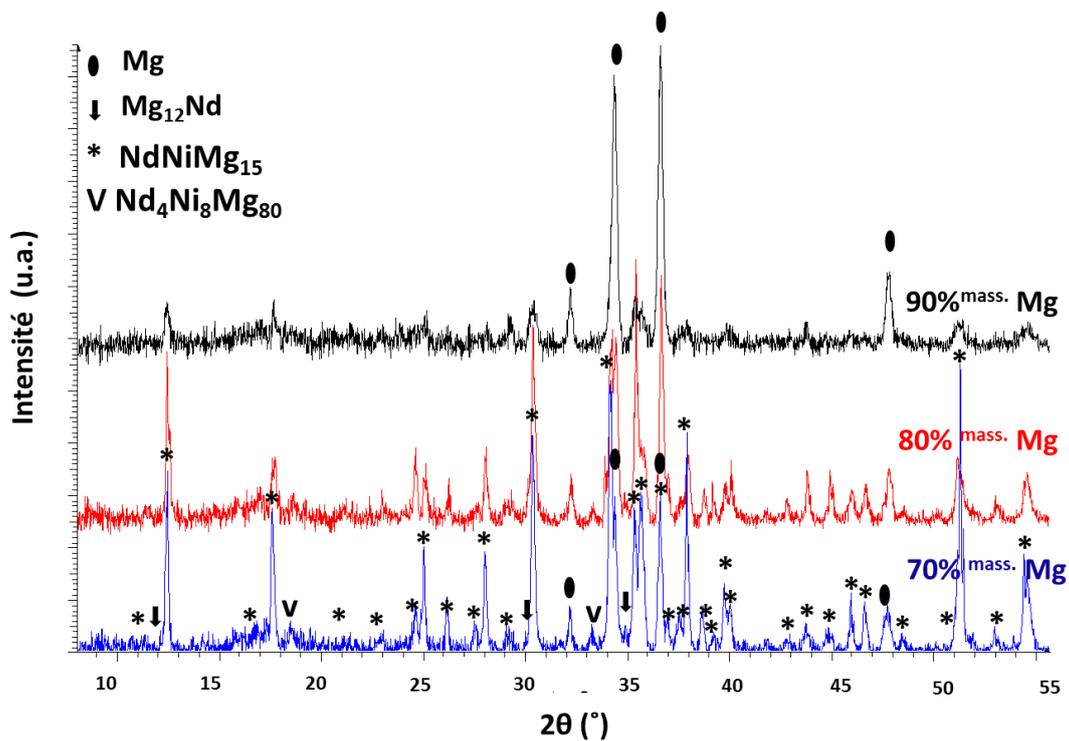


Figure III.16: Comparaison des diffractogrammes des rayons X des composites à 70 %^{mass.}, 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg recuits à 550°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

III.2.4.3. Conclusion

La principale conclusion est qu'il n'existe pas dans le système ternaire Nd-Ni-Mg de phases plus riches en Mg que la phase NdNiMg₁₅. Si le pourcentage en Mg augmente au-delà de 64 %^{mass.}, on obtient des matériaux composites Mg/NdNiMg₁₅, contenant des phases minoritaires en fonction des températures de recuit. Un recuit à 550°C, entraîne une précipitation de la phase NdNiMg₁₅ à l'intérieur des grains de Mg. Par contre, lorsqu'on augmente la température du recuit jusqu'à 700°C (supérieure à T_f), on assiste alors à une dissolution des précipités, mais lors du refroidissement les cristaux de NdNiMg₁₅ créés à la T_f deviennent stables ce qui amorce leur germination et leur croissance au niveau des joints des grains de Mg.

Notons que la production d'hydrogène par hydrolyse dans l'eau salée de ces composites a été étudiée (chapitre IV) ainsi que leurs propriétés mécaniques (chapitre V).

III.3. Recherche de composés riches en Mg dans le système Gd-Cu-Mg

III.3.1. Introduction

Le système Gd-Cu-Mg, a été étudié par de nombreux auteurs afin de synthétiser des verres métalliques (BMG ; Bulk Metallic Glasses) qui ont attiré une attention considérable ces dernières années, pour leurs excellentes propriétés en tant que matériaux d'ingénierie [22-25]. Cependant, les diagrammes de phases pour ces systèmes dits "BMG" sont rarement disponibles. Par conséquent, les phases cristallines en concurrence avec la formation du verre métallique sont inconnues.

À ce jour, huit composés définis ont été identifiés dans le triangle de Gibbs Gd-Cu-Mg: GdCu_4Mg [25], GdCu_9Mg_2 [26] $\text{Gd}_2\text{Cu}_2\text{Mg}$ [27] GdCuMg [28] GdCuMg_2 [25, 29], GdCuMg_6 [29], GdCuMg_4 [6] et GdCuMg_{12} [6]. Notons que seulement les deux premières phases ont été caractérisées structurellement. Ces composés sont présentés dans le triangle de Gibbs de la figure III.17.

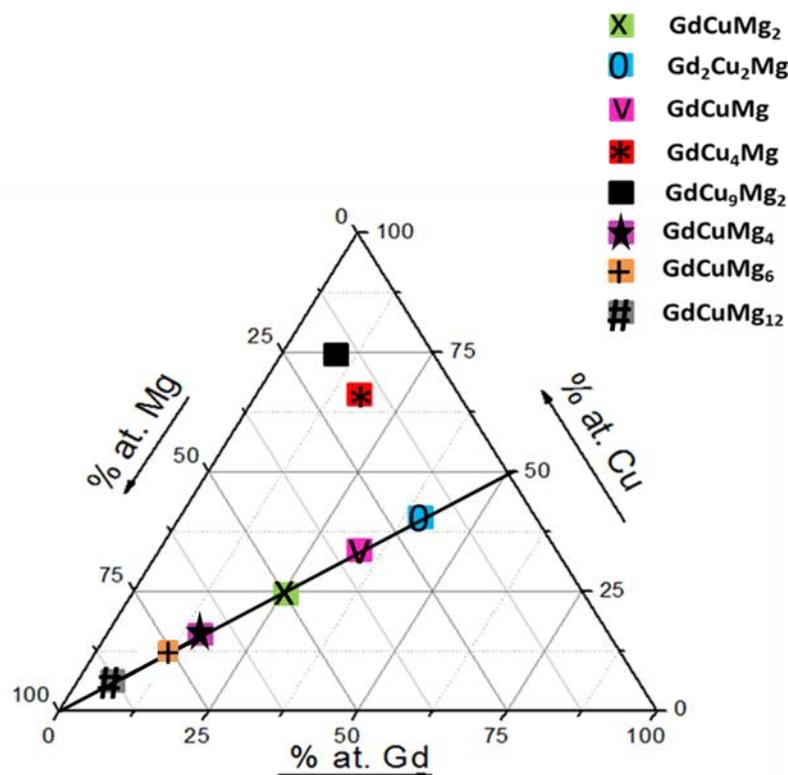


Figure III.17: Triangle de Gibbs Gd-Cu-Mg des différents composés ternaires existants.

Cependant, en considérant le triangle de Gibbs du système Gd-Cu-Mg, on constate que peu de composés ternaires riches en magnésium ont été découverts. Ceci peut sans doute

s'expliquer par la forte tendance des compositions riches en magnésium à former des alliages amorphes. Cependant, une étude antérieure (en partant de la composition nominale $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$) dans le domaine riche en Mg a permis de démontrer l'existence d'une nouvelle phase très riche en Mg de composition $GdCuMg_{12}$ (composition déduite à partir des analyses microsonde) [6].

A partir de monocristaux prélevés dans les échantillons de composition nominale $GdCuMg_{12}$ obtenus par Bassem Ourane [6] et en comparant les diffractogrammes des RX obtenus pour ces échantillons et ceux de la phase $NdNiMg_{15}$, nous avons conclu que cette phase a pour composition $GdCuMg_{15}$ et qu'elle cristallise dans le même type structural que $NdNiMg_{15}$. L'étude structurale de cette phase ne sera pas présentée dans ce manuscrit car l'exploitation des données n'est pas finalisée. Notons que si la différence en pourcentage molaire est importante avec la composition initialement annoncée, elle reste minime en pourcentage massique (e.g. $GdCuMg_{12}$ correspond à 57 %^{mass.} de Mg alors que $GdCuMg_{15}$ correspond à 62 %^{mass.} de Mg). Ainsi, tout en respectant le rapport stœchiométrique 1:1:15, une nouvelle synthèse a été faite. De même d'autres compositions $GdCuMg_x$ ($x= 11,3; 5$ et 4) ont été testées en conservant le rapport Gd/Cu égal à 1.

La composition $1Gd + 1 Cu + 11,3 Mg$ (i.e. $Gd_{7,5}Cu_{7,5}Mg_{85}$), a été choisie afin de rester toujours sur la ligne riche en Mg, mais entre la composition $GdCuMg_5$ et $GdCuMg_{15}$. Un décalage vers une composition plus riche en Gd ($Gd_9Cu_6Mg_{85}$) et une autre plus riche en Cu ($Gd_6Cu_9Mg_{85}$) a aussi été réalisé afin d'analyser les phases obtenues après fusion et après différents traitements thermiques. En outre, $Gd_{10}Cu_{25}Mg_{65}$ est une phase observée en faible proportion dans divers échantillons (essais de synthèse non présentés dans ce manuscrit), pour cela la synthèse de cette composition a été aussi menée. Les compositions nominales étudiées pour ce système sont résumées dans le diagramme de Gibbs de la figure III.18 ci-dessous.

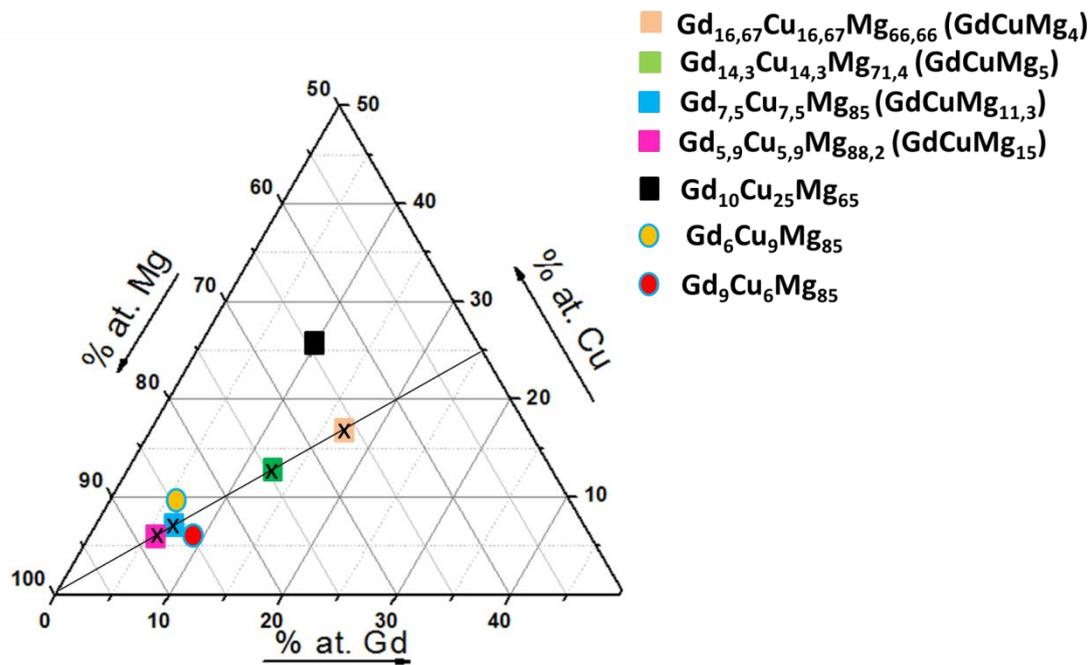


Figure III.18: Triangle de Gibbs Gd-Cu-Mg plaçant les différentes compositions nominales étudiées pour ce système.

III.3.2. Etude de la composition GdCuMg₁₅

La fusion d'un mélange contenant 1 mole de Gd, 1 mole de Cu et 15 moles de Mg (*i.e.* noté GdCuMg₁₅) a été réalisée. Les protocoles de traitements thermiques testés sont résumés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Différents protocoles de synthèse des échantillons obtenus pour la composition GdCuMg₁₅ et phases identifiées par analyse microsonde.

Composition nominale	Protocole de synthèse	Phases identifiées (microsonde)
GdCuMg ₁₅ (Gd _{5,9} Cu _{5,9} Mg _{88,2})	fusion	Gd _{5,1} Cu _{8,9} Mg _{85,9} Gd _{13,3} Cu _{18,6} Mg _{68,1} Mg
	fusion + recuit à 500°C / 7 jours (trempe à l'air).	Gd _{6,7} Cu _{8,3} Mg ₈₅ Gd _{9,6} Cu _{22,8} Mg _{67,7} Mg
	fusion + recuit à 700°C / 7 jours puis diminution lente de la température jusqu'à 300°C à 6°C / h.	Gd _{6,1} Cu _{6,3} Mg _{86,6} Mg ₅ Gd Mg

Les analyses microsonde de l'échantillon après fusion (~1200°C, 4 minutes) et de celui recuit à 500°C pendant 7 jours et trempé à l'air, sont présentées en figure III.19.

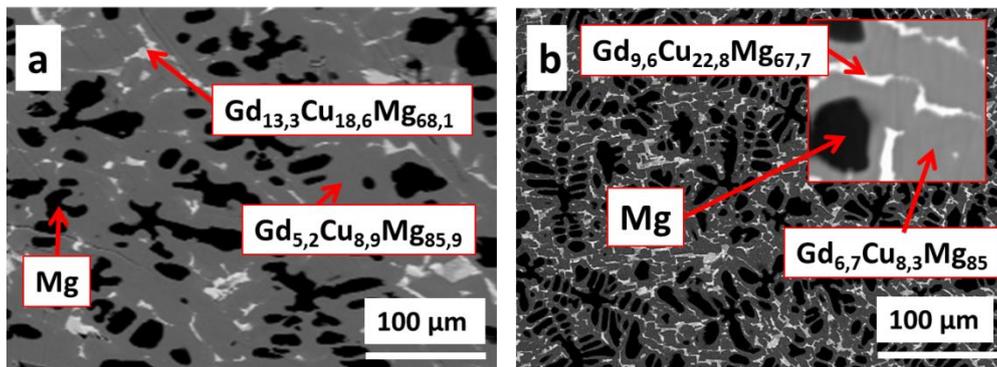


Figure III. 19: Images microsonde de la composition $GdCuMg_{15}$ a) après fusion (1200°C) et b) recuit à 500°C / 7 jours et trempé à l'air.

La microstructure observée par microsonde pour l'échantillon de composition $GdCuMg_{15}$ issu de la fusion révèle la présence de 3 phases: $Gd_{5,1}Cu_{8,9}Mg_{85,9}$, $Gd_{13,3}Cu_{18,6}Mg_{68,1}$ et du Mg (figure III.19.a). Après recuit, trois phases intimement mélangées sont observées: $Gd_{6,7}Cu_{8,3}Mg_{85}$, $Gd_{9,6}Cu_{22,8}Mg_{67,7}$ et Mg (figure III.19.b).

Pour les deux échantillons, les phases ternaires observées correspondent à des phases non référencées dans la littérature. $Gd_{5,1}Cu_{8,9}Mg_{85,9}$ (figure III.19.a) et $Gd_{6,7}Cu_{8,3}Mg_{85}$ (figure III.19.b) sont toutefois proches de la composition $GdCuMg_{15}$ mais avec une légère différence pour les pourcentages atomiques des éléments. Cela peut être dû au refroidissement rapide effectué.

Afin de favoriser la diffusion des éléments dans la structure, un recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement à 6°C / h jusqu'à 300°C est appliqué. Le résultat de l'analyse microsonde est présenté en figure III.20.

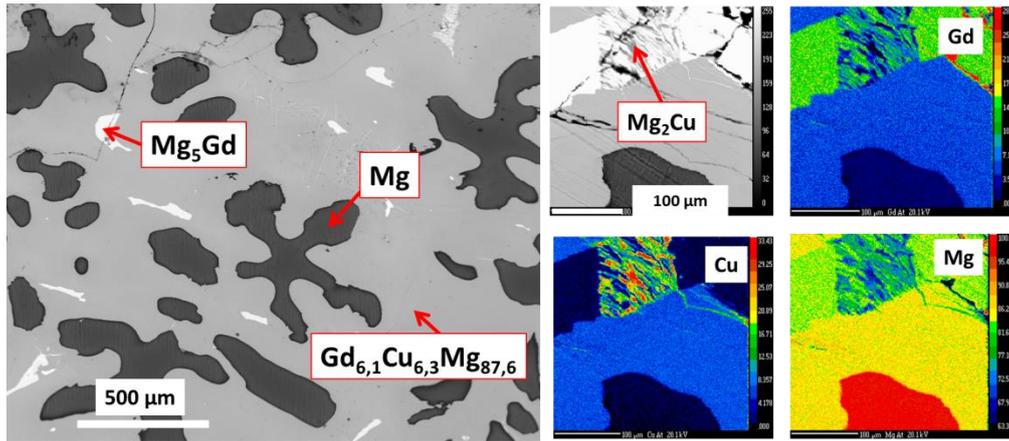


Figure III.20: Image et cartographies microsonde de la composition $GdCuMg_{15}$ après traitement thermique à $700^{\circ}C / 7$ jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C / h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

Le recuit appliqué a permis l'observation d'une phase ternaire majoritaire $Gd_{6,1}Cu_{6,3}Mg_{86,6}$ dont la composition correspond à $GdCuMg_{15}$. On observe aussi du Mg ainsi que deux autres phases binaires très minoritaires: Mg_2Cu [30] et Mg_5Gd [31]. Les différentes phases mises en évidence pour ce protocole de synthèse sont placées dans le diagramme de Gibbs donné en figure III.21. Comme souvent, on observe qu'il est difficile d'atteindre parfaitement l'équilibre thermodynamique avec ce type de synthèse. La forte volatilité du magnésium provoque sans doute un fort gradient de concentration dans le tube en tantale au cours de l'étape de fusion des éléments ce qui n'est pas favorable à une diffusion complète des éléments chimiques au cours des processus de recuit et refroidissement.

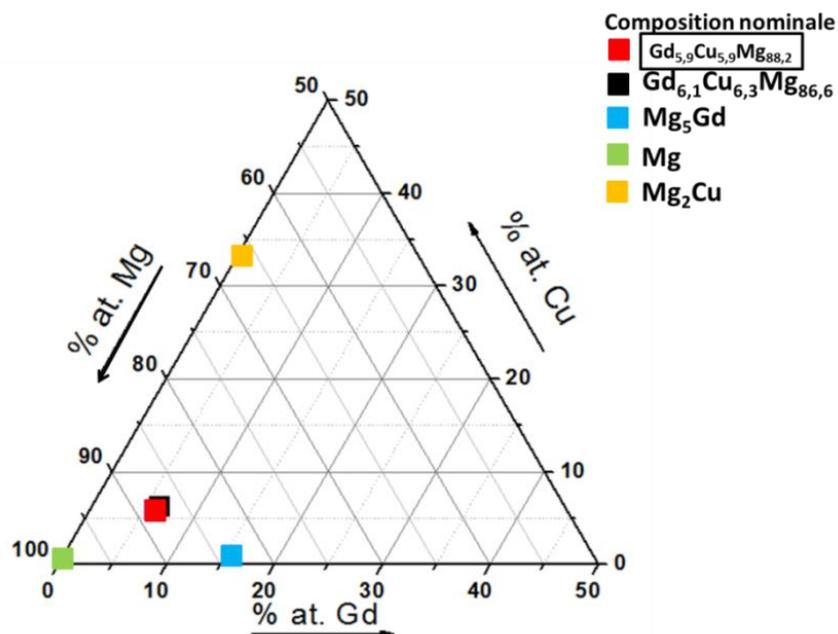


Figure III.21: Composés observés pour la composition $GdCuMg_{15}$ après fusion et traitement thermique à $700^{\circ}C / 7$ jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C / h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

La figure III.22 présente le résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre obtenu en utilisant les phases déterminées par analyse microsonde de cet échantillon. Les paramètres de maille du GdCuMg_{15} déterminés par cet affinement sont $a = 9,9738(6) \text{ \AA}$ et $c = 7,7822(5) \text{ \AA}$ en utilisant le groupe d'espace $P4/nmm$ observé pour la phase NdNiMg_{15} . Les positions atomiques de la phase NdNiMg_{15} ont été utilisées comme point de départ (voir chapitre V). Les facteurs de reliabilité sont $R_B(\text{obs})/R_B(\text{all}) = 7,56/10,87 \%$ et $R_p/R_{wp} = 3,96/5,50\%$.

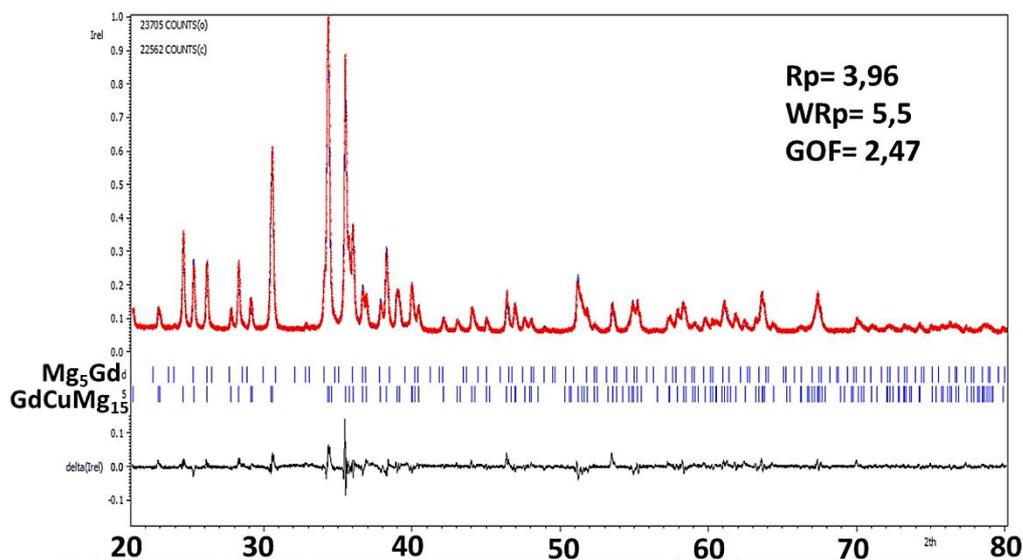


Figure III.22: Affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition GdCuMg_{15} recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^\circ\text{C} / \text{h}$ jusqu'à 300°C .

L'affinement montre la présence de $97,5(2) \%$ ^{mass.} de la phase GdCuMg_{15} , et $2,5(2) \%$ ^{mass.} de Mg_5Gd . Le taux de Mg et Mg_2Cu est trop faible pour tenir compte de ces deux phases dans l'affinement. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique (adp) isotropes (souvent appelés facteurs d'agitation thermique) de la phase GdCuMg_{15} obtenus par l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre de la composition GdCuMg_{15} recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement à $6^\circ\text{C} / \text{h}$ jusqu'à 300°C sont indiqués dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X (positions atomiques et facteurs d'agitation thermique) de la composition GdCuMg₁₅ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

Atomes	x	y	z	Uiso
Gd	0	0	0,0701(6)	0,027(2)
Cu	1/2	0	0,4406(15)	0,047(5)
Mg1	1/4	1/4	0	0,042(7)
Mg2	0	0	1/2	0,035(9)
Mg3	0,1604(7)	0,33967)	0,380(2)	0,045(5)
Mg4	0,2719(10)	0	0,2655(13)	0,021(4)
Mg5	0	0,1491(9)	0,1485(13)	0,006(3)

En conclusion, l'étude de la composition 1Gd + 1 Cu + 15 Mg nous a permis de montrer l'existence de la nouvelle phase GdCuMg₁₅ isotype de NdNiMg₁₅ dans le diagramme ternaire Gd-Cu-Mg. Une température de recuit de 700 °C avec une vitesse de refroidissement de 6 °C / h nous a permis d'améliorer la cristallinité de nos échantillons mais sans jamais éviter la présence de phases secondaires. Notons enfin que la comparaison des diffractogrammes de rayons X de ce dernier échantillon avec celui de l'échantillon après fusion (~1200°C, 4 minutes) et celui recuit à 500°C pendant 7 jours / trempé à l'air montre que la phase GdCuMg₁₅ existe quel que soit le protocole de synthèse appliqué.

III.3.3. Etude de la composition Gd_{7,5}Cu_{7,5}Mg₈₅

La synthèse de la composition Gd_{7,5}Cu_{7,5}Mg₈₅ (GdCuMg_{11,3}) a été réalisée afin de rester entre la composition GdCuMg₅ (étudiée ci-après) et GdCuMg₁₅, qui se trouvent sur la ligne riche en Mg (GdCuMg_x) du diagramme ternaire Gd-Cu-Mg. Un recuit d'homogénéisation à 700°C pendant 7 jours avec un refroidissement lent de 6°C / h jusqu'à 300°C a été appliqué. L'image et les cartographies microsonde de cette synthèse sont présentées dans la figure III.23.

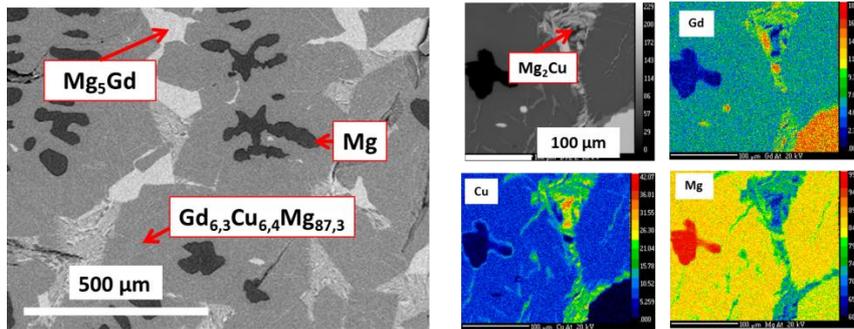


Figure III.23: Image et cartographies microsonde de la composition $Gd_{7,5}Cu_{7,5}Mg_{85}$ après un recuit à $700^{\circ}C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

Le résultat de la microsonde montre la présence de la phase majoritaire $Gd_{6,3}Cu_{6,4}Mg_{87,3}$ (soit 1:1:13,7) très proche de celle observée lors de la synthèse du $GdCuMg_{15}$ ayant subi le même traitement thermique. La combinaison du résultat de microsonde avec celui du diffraction des rayons X permet de confirmer que cette phase correspond à $GdCuMg_{15}$. La figure III.24 présente le «profil matching» du diffractogramme des rayons X sur poudre en considérant toujours les phases observées par analyse microsonde.

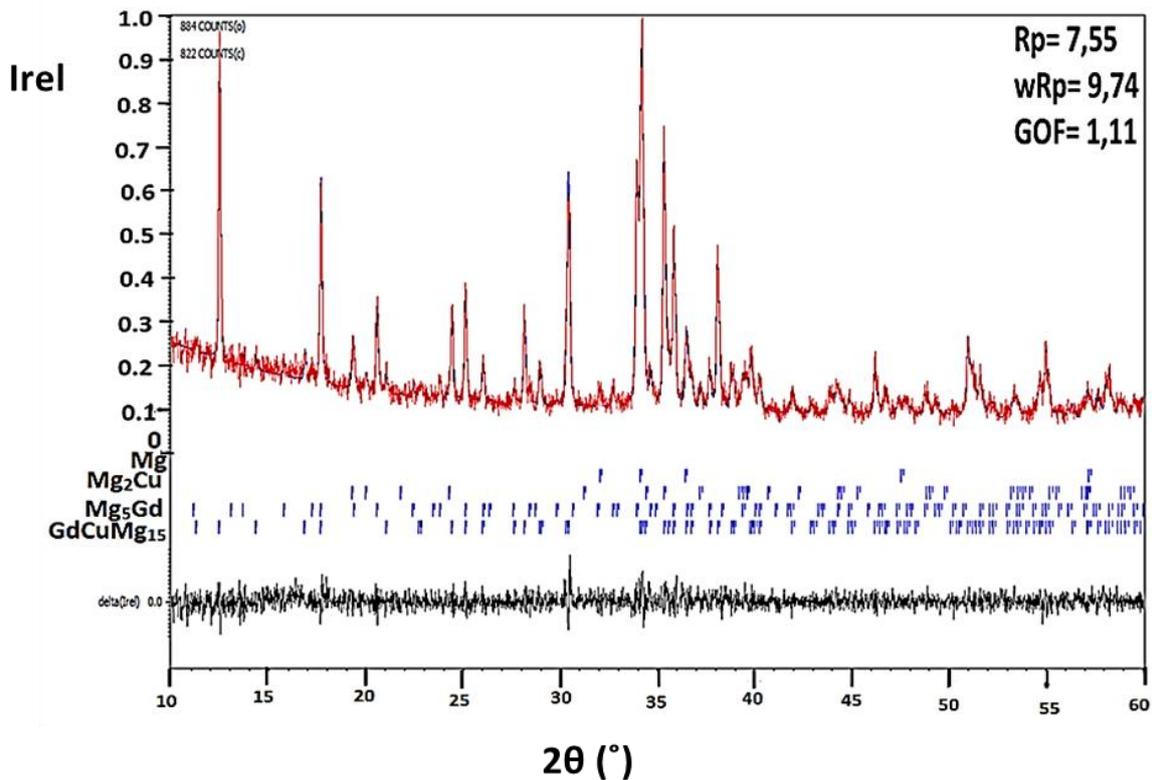


Figure III.24: Affinement du profil du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition $Gd_{7,5}Cu_{7,5}Mg_{85}$ recuit à $700^{\circ}C$ pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

La majorité des pics est indexée avec la nouvelle phase GdCuMg_{15} , avec $a= 9,9974(5) \text{ \AA}$ et $c= 7,8004(5) \text{ \AA}$. Les pics restants ont pu être indexés avec les phases: Mg_5Gd ($a= 22,352(1) \text{ \AA}$), Mg_2Cu ($a= 9,071(2) \text{ \AA}$, $b= 18,334(3) \text{ \AA}$, $c= 5,2717(9) \text{ \AA}$) et Mg ($a= 3,2150(4) \text{ \AA}$, $c= 5,239(1) \text{ \AA}$).

On peut ainsi conclure que la synthèse de la phase $\text{Gd}_{7,5}\text{Cu}_{7,5}\text{Mg}_{85}$ n'a pas permis de mettre en évidence de nouvelles phases ternaires. Une composition plus riche en Gd ($\text{Gd}_9\text{Cu}_6\text{Mg}_{85}$) et une autre plus riche en Cu ($\text{Gd}_6\text{Cu}_9\text{Mg}_{85}$) ont été synthétisées afin de s'écarter de la ligne GdCuMg_x .

III.3.4. Etude de la composition $\text{Gd}_6\text{Cu}_9\text{Mg}_{85}$

L'analyse microsonde de l'échantillon de composition du $\text{Gd}_6\text{Cu}_9\text{Mg}_{85}$ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement lent de $6^\circ\text{C} / \text{h}$ jusqu'à 300°C est présenté dans la figure III.25.

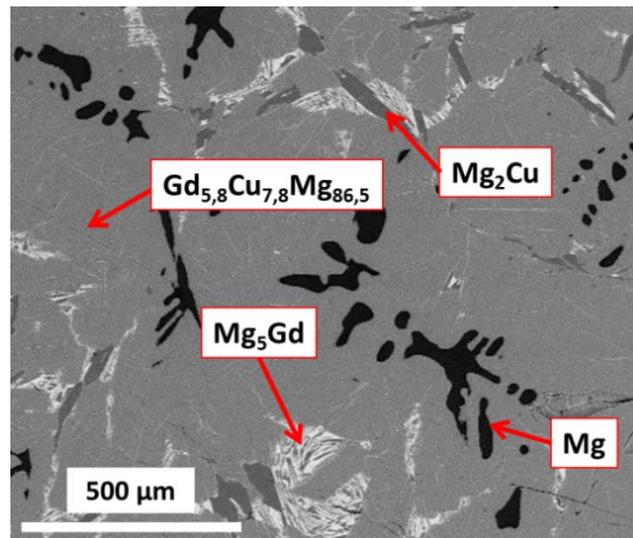


Figure III.25: Image microsonde de la composition $\text{Gd}_6\text{Cu}_9\text{Mg}_{85}$ recuit à $700^\circ\text{C} / 7$ jours suivi d'un refroidissement de $6^\circ\text{C} / \text{h}$ jusqu'à 300°C .

La microstructure (figure III.25) révèle la présence d'une phase majoritaire de composition $\text{Gd}_{5,8}\text{Cu}_{7,8}\text{Mg}_{86,5}$ ainsi que la présence de trois phases minoritaires: Mg_5Gd , Mg_2Cu et Mg . La phase ternaire majoritaire observée ne correspond à aucune composition référencée dans la littérature. Le «profil matching» du diffractogramme des rayons X sur poudre de cet échantillon, en utilisant une phase cristalline avec une structure quadratique de type GdCuMg_{15} , est présenté dans la figure III.26.

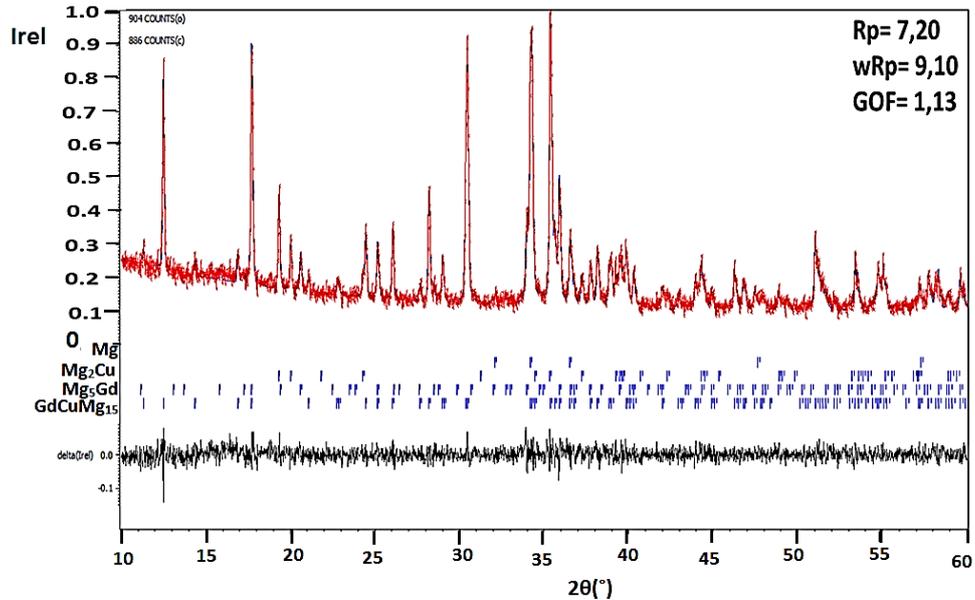


Figure III.26: Affinement du profil du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition $Gd_6Cu_9Mg_{85}$ recuit à 700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

Cela confirme que la phase majoritaire est bien de type $GdCuMg_{15}$ ($a = 9,9927(4)$, $c = 7,7993(3)$). La prise en compte des phases minoritaires Mg_5Gd ($a = 22,3464(8)$ Å), Mg_2Cu ($a = 9,071(1)$ Å, $b = 18,342(1)$ Å, $c = 5,2781(6)$ Å) et Mg ($a = 3,2134(5)$ Å, $c = 5,235(1)$ Å) permet d'indexer tous les pics restants.

III.3.5. Etude de la composition $Gd_9Cu_6Mg_{85}$

Le même protocole de synthèse a été utilisé pour la composition $Gd_9Cu_6Mg_{85}$ et le résultat de l'analyse chimique par microsonde est présenté dans la figure III.27.

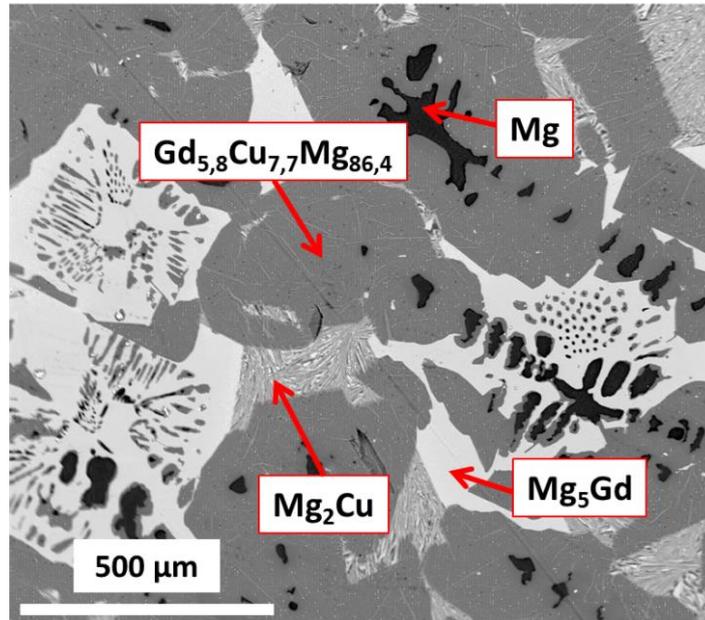


Figure III.27: Image microsonde de la composition $Gd_9Cu_6Mg_{85}$ recuit à $700^\circ C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^\circ C/h$ jusqu'à $300^\circ C$.

Quatre phases sont observées: $Gd_{5,8}Cu_{7,7}Mg_{86,4}$, Mg_2Cu [30], Mg_5Gd [31] et Mg [19] (figure III.27). Le «profil matching» du diffractogramme des rayons X sur poudre de cet échantillon, en utilisant une phase cristalline avec une structure quadratique de type $GdCuMg_{15}$, est présenté dans la figure III.28.

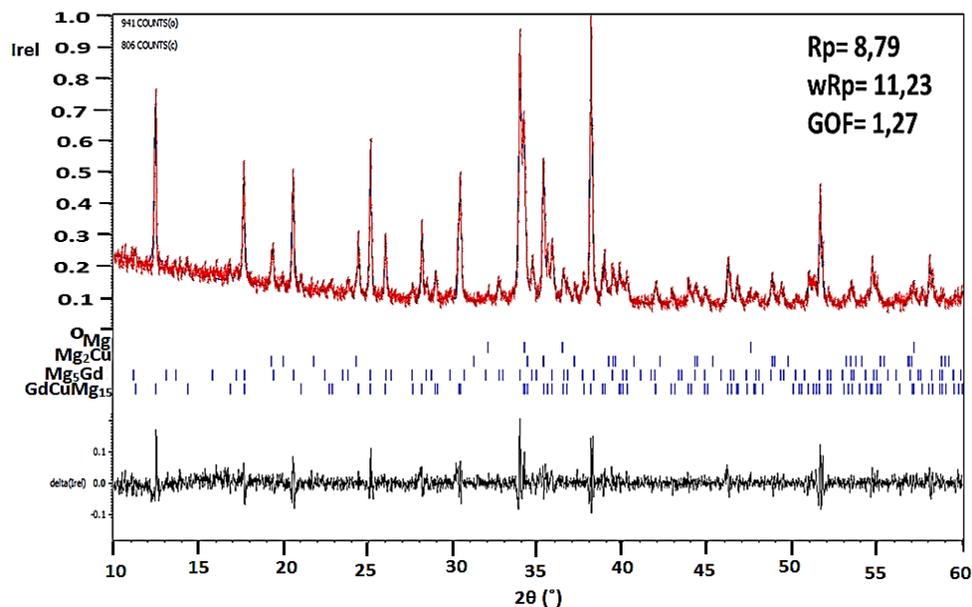


Figure III.28: Affinement du profil du diffractogramme des rayons X (expérimental (rouge), calculé (bleu) et la différence entre l'observé et le calculé (ligne noire ci-dessous)) de la composition $Gd_9Cu_6Mg_{85}$ recuit à $700^\circ C$ pendant 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^\circ C/h$ jusqu'à $300^\circ C$.

Le diffractogramme des rayons X montre encore une fois que la phase majoritaire est de type GdCuMg_{15} ($a= 10,002(1) \text{ \AA}$ et $c= 7,815(1) \text{ \AA}$). Tous les pics restants ont pu être indexés avec les phases minoritaires Mg_5Gd ($a=22,384(2) \text{ \AA}$), Mg_2Cu ($a= 9,098(3) \text{ \AA}$, $b= 18,386 (4), \text{ \AA}$ $c= 5,278(6) \text{ \AA}$) et Mg ($a= 3,2194(9) \text{ \AA}$ $c= 5,237(2) \text{ \AA}$).

Ainsi même en s'écartant de la ligne GdCuMg_x la phase majoritaire reste la phase ternaire GdCuMg_{15} .

III.3.6. Etude de la composition GdCuMg_5

L'échantillon avec la composition GdCuMg_5 a été synthétisé. En effet, comme on a observé une phase homologue à la phase NdNiMg_{15} , on peut espérer observer la même chose pour une phase hypothétique GdCuMg_5 qui serait isotype à NdNiMg_5 . Les protocoles de synthèse effectués sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Différents protocoles de synthèse des échantillons obtenus pour la composition GdCuMg_5 et phases identifiées par analyse microsonde.

Composition initiale	Protocole de synthèse	Phases identifiées (microsonde)
GdCuMg_5 ($\text{Gd}_{14,3}\text{Cu}_{14,3}\text{Mg}_{71,4}$)	Fusion	1: $\text{Gd}_{18}\text{Cu}_{22}\text{Mg}_{60}$ 2: $\text{Gd}_{14,6}\text{Cu}_{16}\text{Mg}_{69,4}$ 3: $\text{Gd}_{7,5}\text{Cu}_{9,3}\text{Mg}_{83,1}$
	Fusion + recuit à 600°C / 10 jours puis diminution lente de la température jusqu'à 300°C à $6^\circ\text{C} / \text{h}$.	1: $\text{Gd}_{16,7}\text{Cu}_{17,8}\text{Mg}_{65,5}$ (GdCuMg_4) 2: Mg_3Gd 3: Mg_2Cu 4: Mg_5Gd

Après fusion, l'analyse par microsonde de Castaing (figure III.29) permet de mettre en évidence un mélange intime de trois phases ternaires: $\text{Gd}_{18}\text{Cu}_{22}\text{Mg}_{60}$, $\text{Gd}_{14,6}\text{Cu}_{16}\text{Mg}_{69,4}$ et $\text{Gd}_{7,5}\text{Cu}_{9,3}\text{Mg}_{83}$.

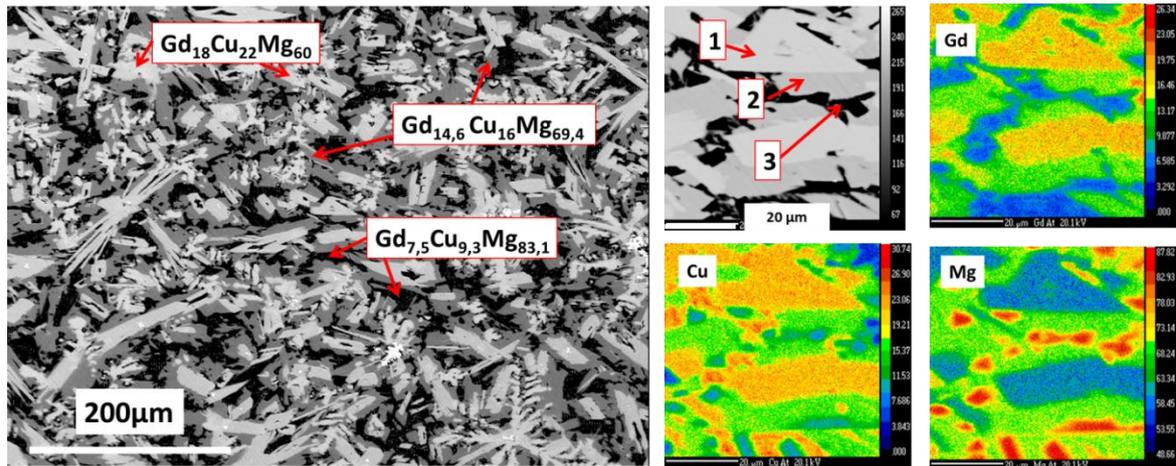


Figure III.29: Image et cartographies microsonde de la composition $GdCuMg_5$ après fusion.

Ces trois phases sont placées dans le diagramme de Gibbs de la figure III.30.

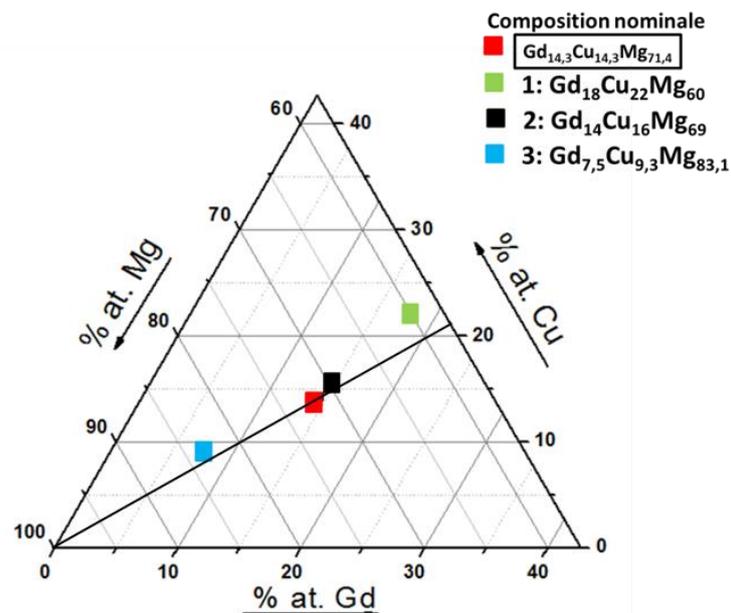


Figure III.30: Composés observés pour la composition $GdCuMg_5$ après fusion.

On retrouve les différents composés observés très proche de la droite de composition 1:1:x. La composition en bleu clair sur le triangle de Gibbs correspond à la phase $GdCuMg_{15}$ tandis que celle en noir et vert pourraient correspondre à de nouvelles phases de composition idéale $GdCuMg_4$ et $GdCuMg_3$ respectivement.

Dans le but d'améliorer la pureté du produit, un recuit d'homogénéisation a été testé. Ainsi après fusion, un recuit à 600 °C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement très lent de 3 °C / h jusqu'à 300 °C a été effectué (figure III.31).

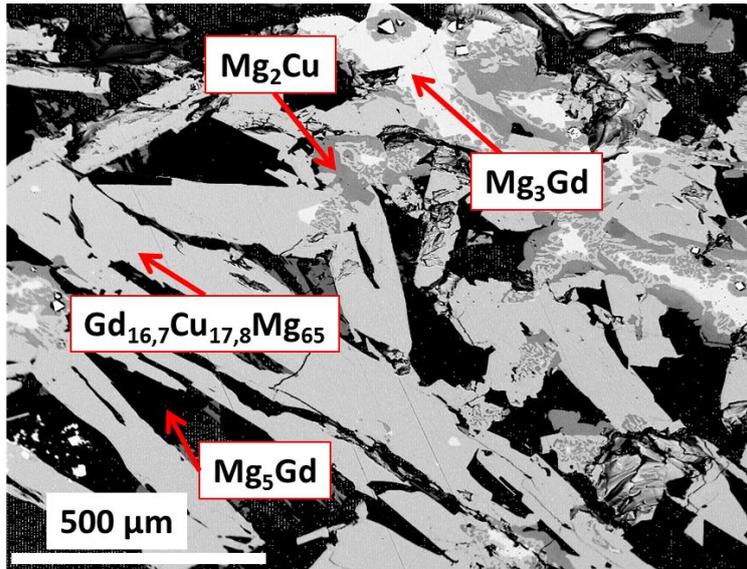


Figure III.31: Image microsonde du $GdCuMg_5$ après un recuit à $600^\circ C$ / 10 jours suivi d'un refroidissement de $3^\circ C / h$ jusqu'à $300^\circ C$.

Le recuit a permis d'obtenir une seule phase ternaire $Gd_{16,7}Cu_{17,8}Mg_{65,5}$, qui peut être considérée comme le résultat de l'homogénéisation des deux phases ternaires ($Gd_{18}Cu_{22}Mg_{60}$ et $Gd_{14,6}Cu_{16}Mg_{69,4}$, idéalement $GdCuMg_3$ et $GdCuMg_4$) précédemment observées et correspondrait à une phase de composition $GdCuMg_4$. Ainsi, une nouvelle synthèse du 1 Gd + 1 Cu + 4 Mg ($Gd_{16,7}Cu_{16,7}Mg_{66,7}$) dans les mêmes conditions de recuit a été faite. En effet, la composition 1:1:4 a été observée dans la littérature pour certains composés ternaires $TRCuMg_4$ (avec TR = La, Tb, Y) [30-33]; ces composés cristallisent avec une symétrie quadratique ($a = 10,39 \text{ \AA}$, $c = 4,51 \text{ \AA}$) pour TR = La et une symétrie orthorhombique ($a = 13,5 \text{ \AA}$, $b = 20,3 \text{ \AA}$, $c = 3,9 \text{ \AA}$) pour TR = Tb et Y. Le résultat de l'analyse microsonde est présenté dans la figure III.32.

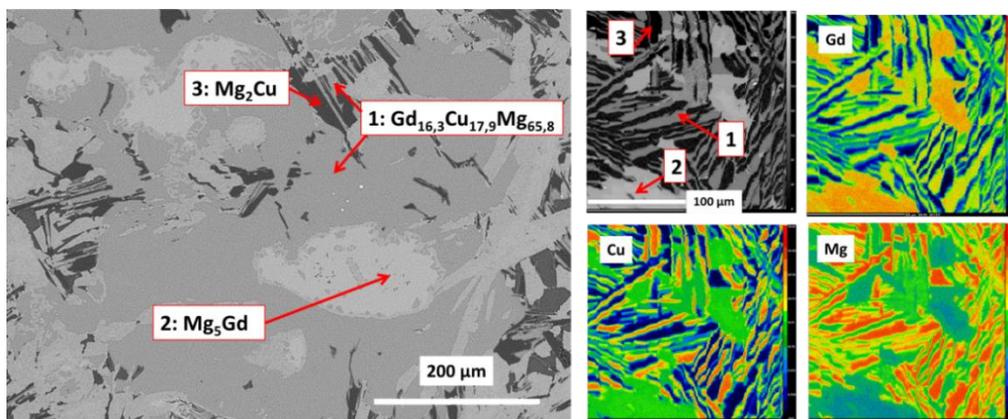


Figure III.32: Image et cartographies microsonde de la composition $GdCuMg_4$ après un recuit à $600^\circ C$ / 10 jours suivi d'un refroidissement de $3^\circ C / h$ jusqu'à $300^\circ C$.

La microstructure observée est légèrement différente de celle observée pour 1 Gd + 1 Cu + 5 Mg (recuit à 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C, figure III.31). Les phases observées correspondent à une phase ternaire de composition proche de GdCuMg₄ et deux phases binaires: Mg₂Cu [30] et Mg₅Gd [31]. Ainsi la modification de la stœchiométrie initiale ne permet pas d'obtenir un matériau monophasé pour nos conditions de traitement thermique. De plus nous remarquons l'absence de la phase Mg₃Gd (*i.e.* qui était présente pour la composition 1 Gd + 1 Cu + 5 Mg), ceci est logique en raison du rapport initial Mg:Gd = 1:4 au lieu de 1:5. Il reste du Mg et du Cu qui vont conduire à la stabilisation du Mg₂Cu.

Les phases observées par analyse microsonde sont présentées dans le triangle de Gibbs de la figure III.33.

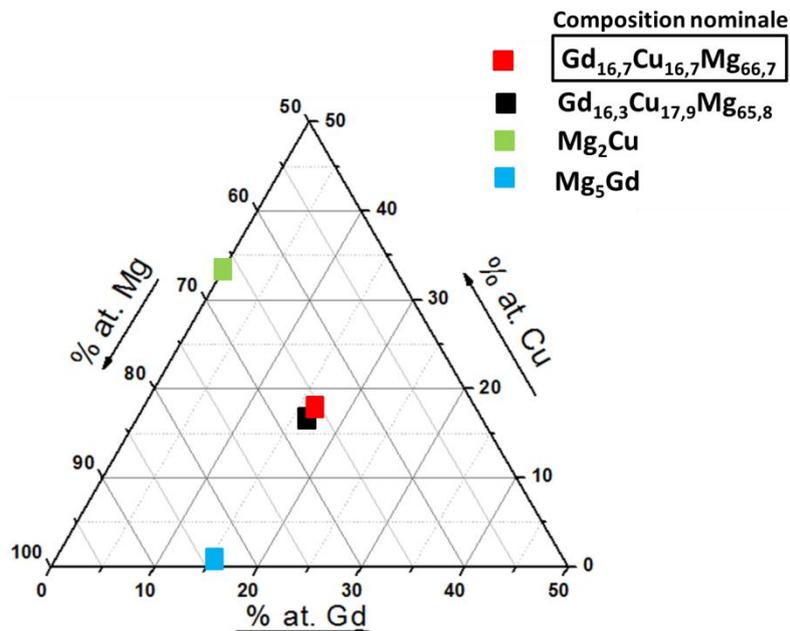


Figure III.33: Composés observés en partant de la composition GdCuMg₄ recuit à 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

III.3.7. Etude de la composition Gd₁₀Cu₂₅Mg₆₅

Gd₁₀Cu₂₅Mg₆₅ est une phase observée en faible proportion dans divers essais de synthèse non présentés dans ce manuscrit, pour cela la synthèse de cette composition a été aussi menée, afin de vérifier son existence.

La synthèse de cette composition a été faite en considérant un recuit à basse température (400°C / 7 jours) et un recuit d'homogénéisation à plus haute température (600°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C). Les résultats des analyses microsonde

des deux échantillons sont présentés dans le tableau III.7 et les images microsonde correspondantes dans la figure III.34.

Tableau III.7: Différents protocoles de synthèses des échantillons obtenus pour la composition $Gd_{10}Cu_{25}Mg_{65}$ et phases identifiées par analyse microsonde.

Composition initiale	Protocole de synthèses	Phases identifiées (microsonde)
$Gd_{10}Cu_{25}Mg_{65}$	Fusion + recuit à 400°C / 7 jours (trempe à l'air)	1: $Gd_{16,6}Cu_{20,2}Mg_{63,2}$ ($GdCuMg_4$) 2: Mg_2Cu
	Fusion + recuit 600°C / 10 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 3°C / h)	1: $Gd_{16,8}Cu_{17,8}Mg_{65,4}$ ($GdCuMg_4$) 2: $Gd_{19,8}Cu_{21,57}Mg_{58,6}$ ($GdCuMg_3$) 3: Mg_2Cu

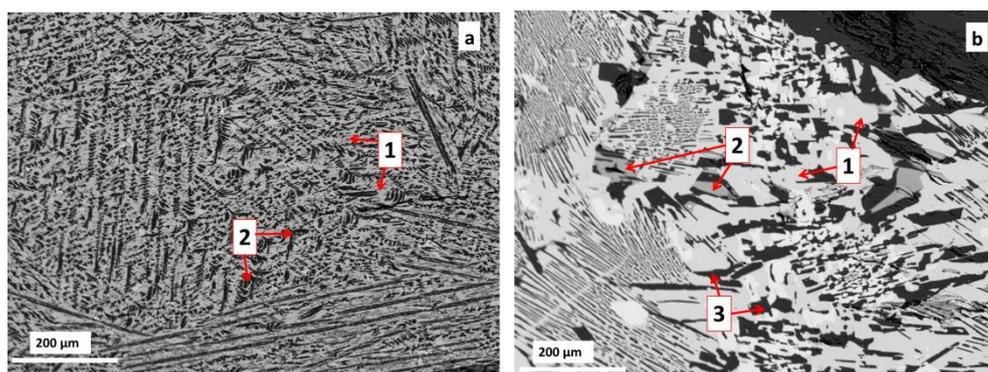


Figure III.34: Images microsonde de la composition $Gd_{10}Cu_{25}Mg_{65}$ après un recuit à a) 400°C / 7 jours (trempe à l'air) b) 600°C / 10 jours suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C.

Les analyses microsonde montrent que la phase $Gd_{10}Cu_{25}Mg_{65}$ n'existe pas, mais qu'une phase ternaire ($Gd_{16,6}Cu_{20,2}Mg_{63,2}$ pour l'échantillon recuit à 400°C et $Gd_{16,8}Cu_{17,8}Mg_{65,4}$ pour celui recuit à 600°C) de composition proche de $GdCuMg_4$ est observée (figures III.31 et 32). La comparaison des diffractogrammes des rayons X des différents échantillons (1 Gd + 1 Cu + 5 Mg, 1 Gd + 1 Cu + 4 Mg et 10 Gd + 25 Cu + 65 Mg recuits à 600°C / 7 jours et suivi d'un refroidissement de 3°C / h jusqu'à 300°C) est présentée dans la figure III.35.

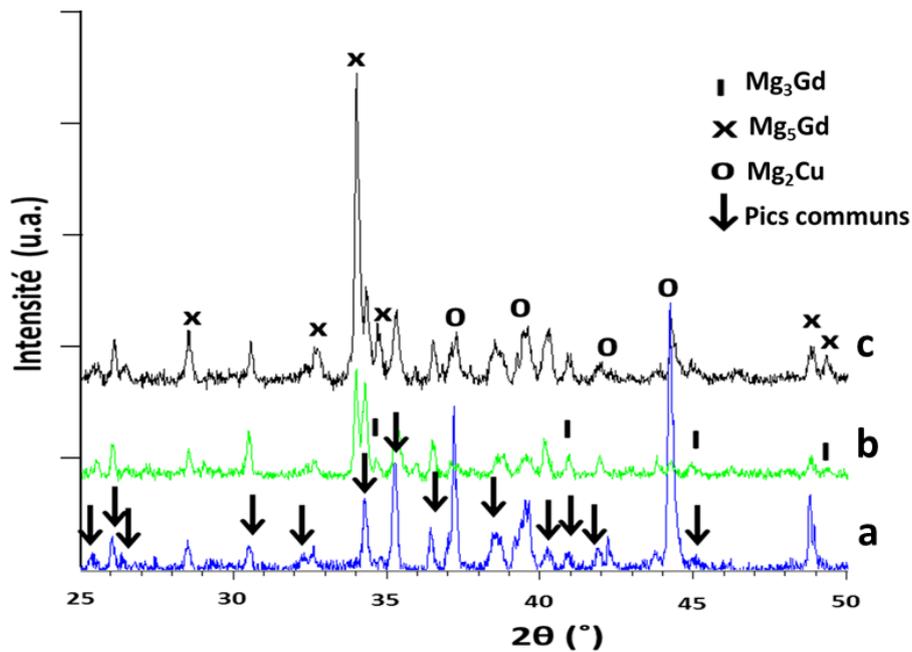


Figure III.35: comparaison des diffractogrammes des rayons X de a) $Gd_{10}Cu_{25}Mg_{65}$ b) $GdCuMg_5$ et c) $GdCuMg_4$ ayant subi un recuit à $600^{\circ}C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de $3^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

En plus des pics caractéristiques des composés binaires Mg_3Gd , Mg_5Gd et Mg_2Cu (pour les 3 composés), les diffractogrammes des rayons X mettent en évidence la présence des pics communs supplémentaires pour les trois échantillons qui peuvent être attribués à la nouvelle phase $GdCuMg_4$. Notons que ces pics ne peuvent pas être indexés avec des phases ayant une composition 1:1:4 et rapportés dans la littérature [30-33]. Ce constat doit être confirmé par diffraction des rayons X sur monocristal, mais à ce jour il ne nous a pas été possible d'isoler un monocristal étudiable dans ces différents échantillons.

III.3.8. Conclusion

L'étude du système ternaire Gd-Cu-Mg dans la zone riche en Mg nous a permis de confirmer l'existence d'une phase très riche en Mg: $GdCuMg_{15}$. Les études préliminaires par diffraction des rayons X sur poudre (affinement Rietveld) ont confirmé que cette phase est isotype à la nouvelle phase $NdNiMg_{15}$ mis en évidence au cours de ce travail. Toutefois aucun des traitements de recuit testés n'a permis d'obtenir un échantillon de grande pureté. Une autre phase non référencée, moins riche en Mg, dont la composition est $GdCuMg_4$ a été observée. Là encore, la variation de la stœchiométrie initiale ainsi que des traitements de recuit ne permettent pas d'obtenir un échantillon monophasé. On peut également observer

que le fait de s'éloigner de la ligne de composition 1:1:x n'a pas permis de trouver des compositions avec des rapports différents de 1:1 entre Gd et Cu.

III.4. Etude des composés riches en Mg du système Y-Cu-Mg

III.4.1. Introduction

Les alliages à base de magnésium dans les systèmes Y-MT-Mg (MT = Zn, Cu, Ni) ont reçu un intérêt considérable au cours de la dernière décennie surtout pour la production de matériaux à haute résistance mécanique et de corrosion ainsi que pour le développement de nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène [35-37]. Parmi eux, le système Y-Cu-Mg a suscité un vif intérêt depuis les premiers travaux de Inoue *et al.* [38, 39]. Plusieurs travaux de recherche ont été publiés [40-43] et une analyse plus approfondie montre que les propriétés mécaniques remarquables sont principalement dues à la formation des phases LPSO (Long Period stacking Ordered) [44]. D'un point de vue cristallographique, les premières études des phases LPSO ont mis en évidence une structure 6H [45, 46], avec une séquence d'empilement ABCBCB'. Il s'est ensuite avéré que la structure 6H n'était pas correcte, et des structures de type 18R et 14H ont été proposées [47, 48].

Dans le système Y-Cu-Mg, Kawamura *et al.* ont rapporté une structure LPSO de type 18R dans l'alliage $Y_2Cu_1Mg_{97}$ identique à celle observée pour le système Y-Zn-Mg, mais la composition de cette phase 18R n'a pas été déterminée [49]. Plus récemment, la structure LPSO 14H a aussi été confirmée dans ce système. Cette phase d'équilibre 14H contient de 3,8 à 5,8 % atomique d'Y et de 3,8 à 4,4 % atomique de Cu. Elle peut être alors considérée comme un composé stœchiométrique ternaire avec une formule $Y_5Cu_4Mg_{91}$ [50].

En plus des phases LPSO, certains auteurs ont rapporté l'existence d'autres composés ternaires dans ce système: YCu_9Mg_2 [26], Y_2Cu_2Mg [27], $Y_5Cu_5Mg_8$ [51], $Y_5Cu_5Mg_{13}$ [51], $Y_5Cu_5Mg_{16}$ [51] et $YCuMg_4$ [51].

III.4.2. Composition initiale: $Y_{10}Cu_{10}Mg_{80}$

Comme on a déjà mentionné dans l'introduction de ce chapitre, la recherche de nouvelles phases est faite en partant d'un échantillon de composition 1:1:8. Ainsi, la fusion d'un mélange contenant 1 mole d'Y, 1 mole de Cu et 8 moles de Mg a été faite et un recuit à

700°C pendant 7 jours suivi d'un refroidissement lent à 6°C / h jusqu'à 300°C a été appliqué. L'analyse microsonde est présentée en figure III.36.

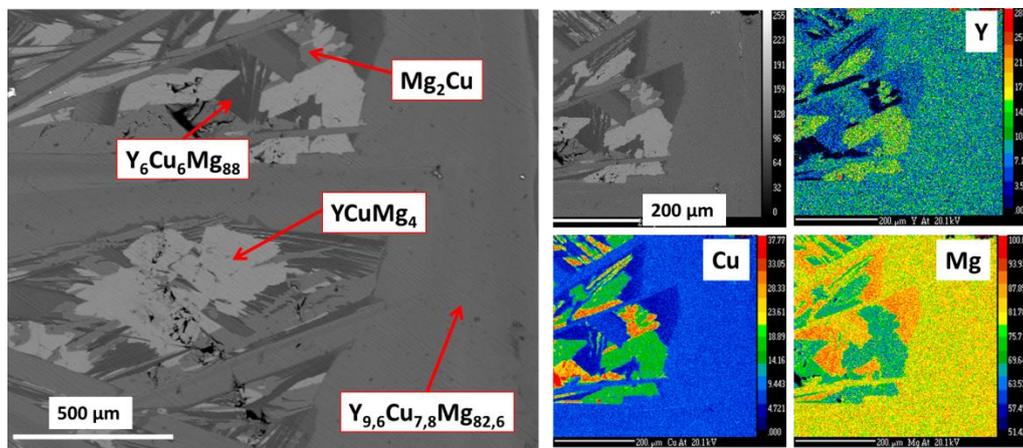


Figure III.36: Image et cartographies microsonde de la composition $Y_{10}Cu_{10}Mg_{80}$ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

La microstructure révèle la présence de quatre phases: une phase binaire Mg_2Cu [30] et trois phases ternaires de composition: $YCuMg_4$ [52], $Y_6Cu_6Mg_{88}$ et $Y_{9,6}Cu_{7,8}Mg_{82,6}$. Les deux dernières compositions citées correspondent à des phases non référencées. Les phases sont présentées dans le triangle de Gibbs présenté en figure III.37.

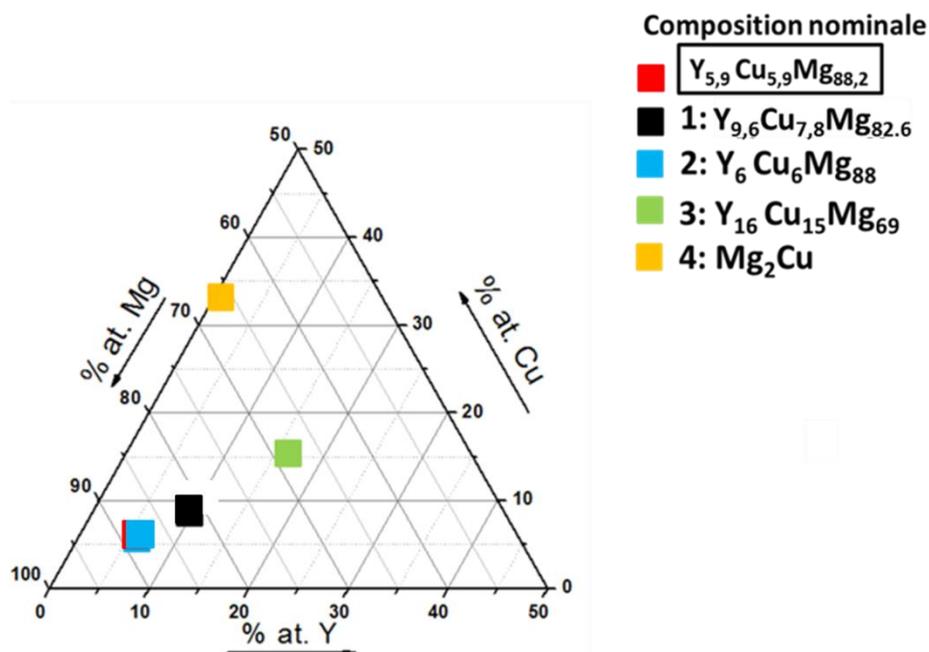


Figure III.37: Composés identifiés dans le digramme ternaire en partant de la composition $Y_{10}Cu_{10}Mg_{80}$ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C.

Ainsi, deux nouvelles phases ternaires ont été mises en évidence avec des compositions proches de: $YCuMg_{15}$ ($Y_{5,9}Cu_{5,9}Mg_{90}$) et $Y_{10}Cu_8Mg_{82}$. On remarquera que comme pour les précédents systèmes les différentes nouvelles phases observées se positionnent sur le triangle de Gibbs le long d'une ligne de composition 1:1:x. Afin d'isoler ces nouvelles phases, des synthèses dans les mêmes conditions mais en partant des compositions idéales 1:1:15 et 10:8:80 ont été entreprises et sont présentées dans la suite de ce document.

III.4.3. Etude de la composition: $YCuMg_{15}$

L'échantillon de composition initiale 1 Y + 1 Cu + 15 Mg a été synthétisé en utilisant les mêmes conditions de traitement thermique que précédemment (700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C). L'analyse microsonde de cet échantillon est présentée en figure III.38.

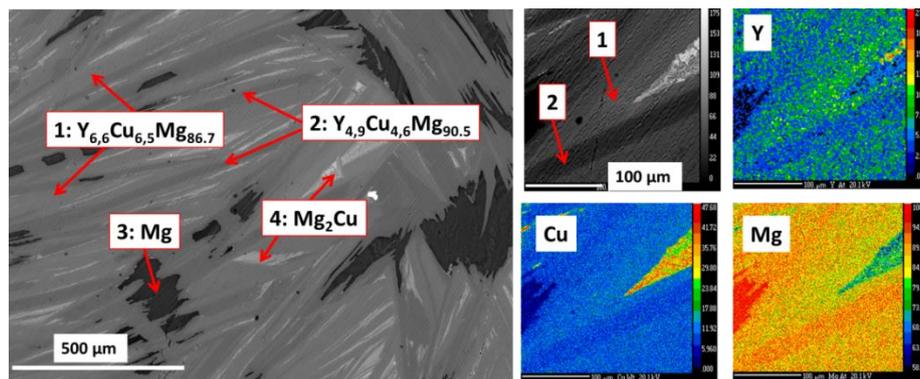


Figure III.38: Image et cartographies microsonde de la composition $YCuMg_{15}$ après fusion et traitement thermique à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement (6°C / h) jusqu'à 300°C.

La microstructure de cet échantillon riche en Mg montre la présence de deux phases ternaires ayant deux contrastes légèrement différents, le gris foncé et le gris clair. Les analyses microsonde indiquent que la phase la plus sombre contient 4,9 % atomique d'Y et 4.6 % atomique de Cu, très proche de la composition de la phase 14H observée dans la littérature pour le composé ternaire $Mg_{91}Cu_4Y_5$ [51].

La phase la plus claire (figure III.38) contient plus de Cu et d'Y, soit environ 6,5 % atomique pour chacun des deux éléments. Cette composition pourrait s'apparenter à celle de la phase $YZnMg_{12}$ 18R observée pour le système Y-Zn-Mg [52]. Le diffractogramme des rayons X est représenté dans la figure III.39.

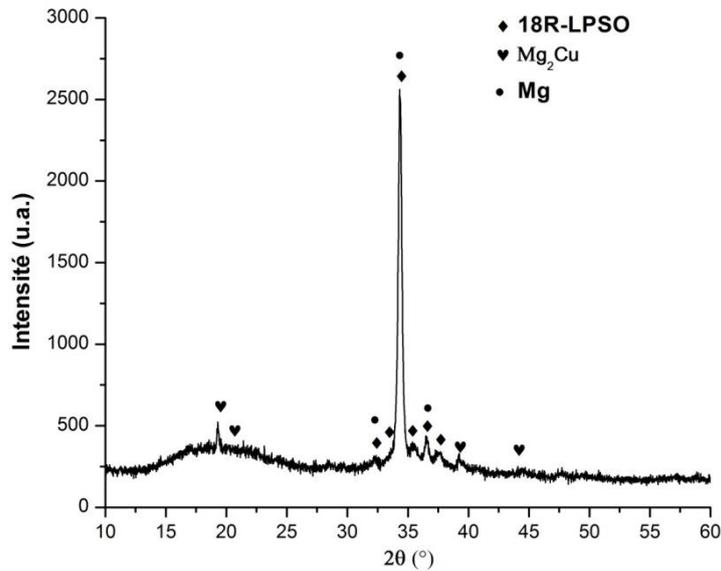


Figure III.39: Diffractogramme des rayons X de la composition $YCuMg_{15}$ recuit à $700^{\circ}C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de $6^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les pics de diffraction de la figure III.38 sont en accord avec ceux de la phase 18R-LPSO hexagonale rapportée pour le composé $YZnMg_{12}$ par Luo *et al.* [52], en plus des phases Mg_2Cu et Mg .

La coexistence des deux phases 14H et 18R a été signalée dans le système Y-Zn-Mg, où la phase 18R contient des pourcentages atomiques de Zn et d'Y légèrement plus élevés [53, 54]. On peut donc penser que les phases en forme de lamelles grises claires et foncées correspondent aux phases 18R et 14H respectivement. Ce constat doit être confirmé par diffraction électronique (MET).

III.4.4. Etude de la composition: $Y_{10}Cu_8Mg_{82}$

La phase ternaire de composition $Y_{10}Cu_8Mg_{82}$ a été identifiée par analyse microsonde après la synthèse de l'échantillon de composition nominale $Y_{10}Cu_{10}Mg_{80}$. Nous avons donc décidé de conduire une nouvelle synthèse de cette composition (*i.e.* 10 Y + 8 Cu + 80 Mg) en adoptant le même protocole de traitement thermique effectué précédemment ($700^{\circ}C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$). L'image et les cartographies de la microsonde de Castaing de cet échantillon sont données en figure III.40.

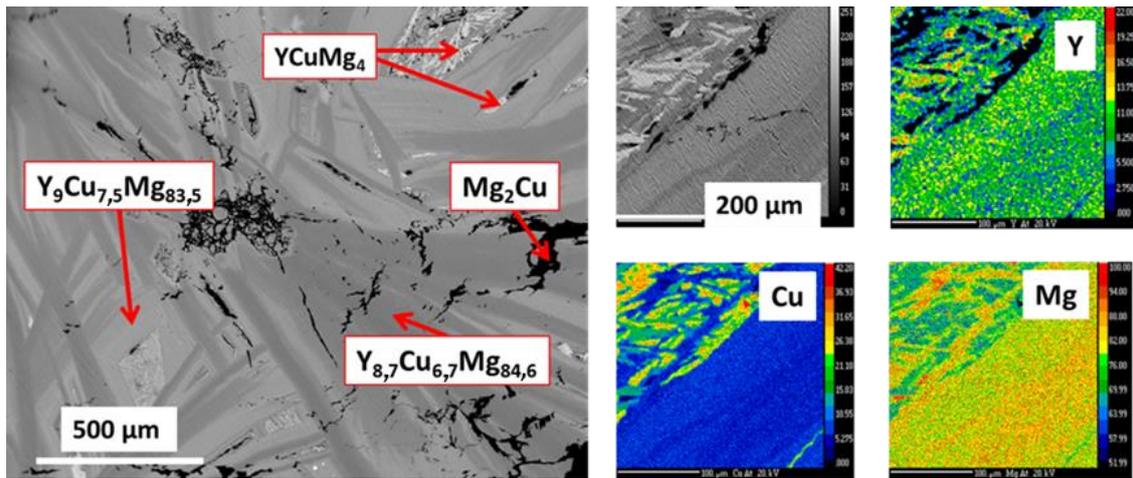


Figure III.40: Image et cartographies microsonde de la composition $Y_{10}Cu_8Mg_{82}$ après fusion et traitement thermique à $700^{\circ}C$ / 7 jours suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

La microstructure révèle la présence de quatre phases, une phase binaire de composition Mg_2Cu [30] et trois phases ternaires de composition: $YCuMg_4$ [45], $Y_9Cu_{7,5}Mg_{83,5}$ et $Y_{8,7}Cu_{6,7}Mg_{84,6}$. Les deux dernières phases citées présentent des compositions très proches, c'est la raison pour laquelle un traitement thermique plus long afin d'homogénéiser le système a été effectué. La figure III.41 montre le résultat de l'analyse microsonde correspondant.

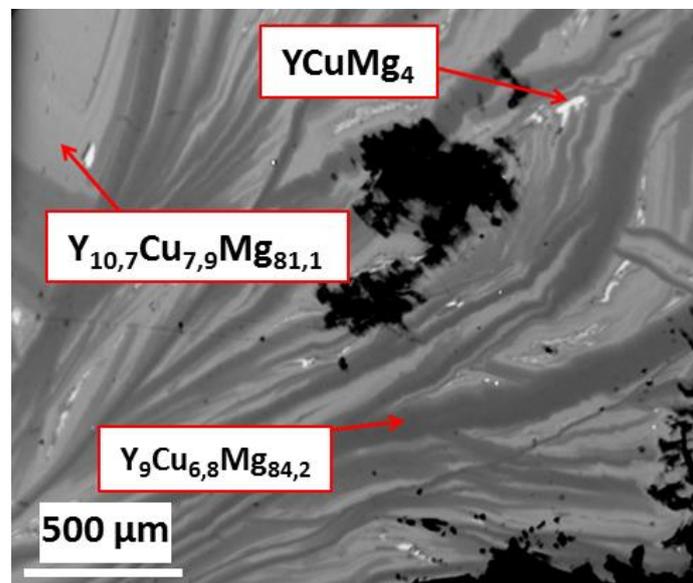


Figure III.41: Image microsonde de la composition $Y_{10}Cu_8Mg_{82}$ après fusion et traitement thermique à $700^{\circ}C$ / 1 mois suivi d'un refroidissement de $6^{\circ}C/h$ jusqu'à $300^{\circ}C$.

Il est clair, après l'analyse de la figure III.41 que la prolongation de la période de traitement thermique n'a pas d'influence sur la microstructure. Les différentes compositions identifiées lors

du traitement thermique d'un mois sont très proches de celles trouvées après le traitement d'une semaine. Il semble donc, à partir de cette étude préliminaire, que le prolongement du temps de recuit ne permette pas d'obtenir un matériau monophasé et que les différentes phases sont en équilibre les unes avec les autres.

Ces phases, ayant des compositions proches, peuvent être considérées des LPSO. Les diffractogrammes de rayons X de ces deux dernières synthèses montrent un profil proche de ceux observés pour les phases LPSO riches en Mg, pourtant l'indexation de ces diffractogrammes reste difficile et une analyse MET est nécessaire afin de confirmer ce constat.

III.4.5. Conclusion

La synthèse du YCuMg_{15} recuit à 700°C pendant 7 jours et suivi d'un refroidissement de $6^\circ\text{C} / \text{h}$ jusqu'à 300°C , montre la présence des phases LPSO 18R (YCuMg_{12}) et 14H ($\text{Mg}_{91}\text{Cu}_4\text{Y}_5$ [50]) en forme de lamelles grises claires et foncées. Alors que la synthèse du $\text{Y}_{10}\text{Cu}_8\text{Mg}_{82}$ montre la présence de deux phases majoritaires $\text{Y}_9\text{Cu}_{7,5}\text{Mg}_{83,5}$ et $\text{Y}_{8,7}\text{Cu}_{6,7}\text{Mg}_{84,6}$ de compositions très proches ($\approx \text{Y}_9\text{Cu}_7\text{Mg}_{84}$) et qui peuvent être attribué à des LPSO. Un traitement thermique plus long n'a pas permis d'obtenir un matériau monophasé.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude des systèmes Nd-Ni-Mg, Gd-Cu-Mg et Y-Cu-Mg. Dans le premier système (*i.e.* Nd-Ni-Mg), nous avons pu identifier un nouveau composé intermétallique dont la composition chimique déduite par les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal est: NdNiMg_{15} (*i.e.* $\text{Nd}_{5,9}\text{Ni}_{5,9}\text{Mg}_{88,2}$). Cette phase cristallise selon une symétrie quadratique avec $a = 10,0602(1)$ et $c = 7,7612(2)$ Å et un groupe d'espace P4/nmm. On a montré que la fusion des éléments (1 Nd + 1 Ni + 15 Mg) sans aucun recuit appliqué conduit à l'obtention de la phase d'une façon très majoritaire (90 %^{mass.}). L'étude de la structure, des propriétés magnétiques et des propriétés de sorption d'hydrogène de ce composé a été menée et présentée dans le chapitre V de ce document. En plus, l'étude des compositions 1 Nd + 1 Ni + x Mg ($x > 15$) plus riches en Mg n'a pas permis d'identifier des nouvelles phases, mais des matériaux composites Mg/NdNiMg₁₅ ont été obtenus lorsque le pourcentage en Mg augmente au-delà de 64%^{mass.} (*i.e.* NdNiMg₁₅). La production d'hydrogène par hydrolyse dans de l'eau salée de ces composites a été ensuite étudiée (chapitre IV).

En outre, dans le système Gd-Cu-Mg, une nouvelle phase a été aussi découverte: GdCuMg_{15} . Un recuit à 700 °C avec une vitesse de refroidissement de 6 °C / h nous a permis d'améliorer la cristallinité des échantillons. Cette phase est isotype à la phase NdNiMg_{15} avec les paramètres de maille $a = 9,9804(1) \text{ \AA}$ et $c = 7,7883(1) \text{ \AA}$ (groupe d'espace $P4/nmm$). En outre une autre phase moins riche en Mg (GdCuMg_4) a été observée mais les différentes tentatives de synthèse en jouant sur la stœchiométrie initiale et les traitements de recuit ne permettent pas d'obtenir un échantillon monophasé.

Concernant le troisième système étudié (*i.e.* Y-Cu-Mg), la synthèse du YCuMg_{15} montre la présence des phases LPSO qui correspondent aux 18R (YCuMg_{12}) et 14H ($\text{Mg}_{91}\text{Cu}_4\text{Y}_5$ [50]). Alors que la synthèse du " $\text{Y}_{10}\text{Cu}_8\text{Mg}_{82}$ " montre la présence de deux phases majoritaires $\text{Y}_9\text{Cu}_{7,5}\text{Mg}_{83,5}$ et $\text{Y}_{8,7}\text{Cu}_{6,7}\text{Mg}_{84,6}$. Ces phases sembleraient être des LPSO qui présentent des compositions proches ($\approx \text{Y}_9\text{Cu}_7\text{Mg}_{84}$). Ce constat reste à confirmer par diffraction électronique (MET).

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Renaudin G. *et al.*, LaMg₂NiH₇, a novel quaternary metal hydride containing tetrahedral [NiH₄]⁴⁻ complexes and hydride anions. *Journal of alloys and compounds*, **350**(1), 2003, 145-150.
- [2] Solokha P. *et al.*, Crystallochemistry of the novel two-layer RECuMg₄ (RE= La, Tb) ternary compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(11), 2007, 3066-3075.
- [3] Ourane B. *et al.*, NdNiMg₅, a new magnesium-rich phase with an unusual structural type. *Inorganic chemistry*, **52**(23), 2013, 13289-13291.
- [4] Couillaud S. *et al.*, Rich magnesium ternary compound so-called LaCuMg₈ derived from La₂Mg₁₇, structure and hydrogenation behavior. *Intermetallics*, **19**(3), 2011, 336-341.
- [5] Couillaud S., Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium. Thèse de l'université Bordeaux 1, 2011, 188.
- [6] Ourane B., Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium. Thèse de l'Université Bordeaux, 2014, 188.
- [7] Denys R. V. *et al.*, LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior. *Acta Materialia*, **58**, 2010, 2510-2519.
- [8] Couillaud S. *et al.*, Rich magnesium ternary compound so-called LaCuMg₈ derived from La₂Mg₁₇, Structure and hydrogenation behavior. *Intermetallics*, **19**, 2011, 336-341.
- [9] Huang L. J. *et al.*, Hydrogen-storage properties of amorphous Mg-Ni-Nd alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **421**, 2006, 279-282.
- [10] Tanaka K. *et al.*, Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-RE alloys by nanocrystallization. *Journal of Alloys and Compounds*, **293**, 1999, 521-525.
- [11] Zhou H. *et al.*, The isothermal sections of the phase diagram of the Nd-Mg-Ni ternary system at 1123 and 673K (Ni-rich part). *Journal of Alloys and Compounds*, **429**, 2007, 116-118.
- [12] Kadir K. *et al.*, Structural determination of AMgNi₄ (where A= Ca, La, Ce, Pr, Nd and Y) in the AuBe₅ type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **345**, 2002, 140-143.
- [13] Kadir K. *et al.*, Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg₂Ni₉ (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi₂ Laves-type layers alternating with AB₅ layers. *Journal of alloys and compounds*, **257**, 1997, 115-121.
- [14] Luo Q. *et al.*, Phase equilibria, crystal structure and hydriding/dehydriding mechanism of Nd₄Mg₈₀Ni₈ compound. *Scientific reports*, **5**, 2015, 1-14.
- [15] Li Q. *et al.*, Insights into the composition exploration of novel hydrogen storage alloys: evaluation of the Mg-Ni-Nd-H phase diagram. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(8), 2017, 3848-3864.
- [16] Delfino S. *et al.*, Phase relationships in the neodymium - magnesium alloy system. *Metallurgical Transactions A*, **21**, 1990, 2109-2114.
- [17] Soubeyrou J. L. *et al.*, Etude structurale du système Mg₂Ni-H₂ I- La solution solide Mg₂NiH_x (x= 0, 30). *Materials research bulletin*, **19**(7), 1984, 895-904.

- [18] Evdokimenko V.I. *et al.*, The crystal structures of magnesium-rich compounds in the systems La-Mg, Ce-Mg and Nd-Mg. *Kristallografiya*, **8**(2), 1963,186-193.
- [19] Owen E. A. *et al.*, Constants of five elements possessing hexagonal structure. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **91**, 1935, 70-76.
- [20] Petříček V. *et al.*, Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 2014, 345-352.
- [21] Schneider C. A. *et al.*, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, **9**(7), 2012, 671-675.
- [22] Men H. *et al.*, Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass forming ability under air atmosphere. *Journal of Materials Research*, **18**, 2003, 1502.
- [23] Bae G. T. *et al.*, Effect of alloying elements on the crystallization kinetics of Mg-Cu-(Y,Gd) bulk amorphous alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **489**, 2007, 449-451.
- [24] Ping Z. *et al.*, Mechanical behavior of carbon nanotube-reinforced Mg-Cu-Gd-Ag bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A*, **641**, 2015, 116-122.
- [25] Rizzi P. *et al.*, Crystallisation process in Mg₆₀Cu₃₀Gd_{10-x}Ndx (x= 0, 8.5) amorphous alloys. *Journal of Physics, Conference Series*, **144**, 2009, 12057-12061.
- [26] Solokha P. *et al.*, Rare earth-copper-magnesium compounds RECu₉Mg₂ (RE= Y, La-Nd, Sm-Ho, Yb) with ordered CeNi₃-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**(10), 2006, 3073-3081.
- [27] Mishra R. *et al.*, New magnesium compounds RE₂Cu₂Mg (RE= Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) with Mo₂FeB₂ type structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **56**(3), 2001, 239-244.
- [28] Stein S. *et al.*, GdCuMg with ZrNiAl-type structure—an 82.2 K ferromagnet. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **72**(7), 2017, 511-515.
- [29] Cheng J. L. *et al.*, Correlation of the glass formation and phase selection of the Mg-Cu-Gd bulk metallic glass forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **472**, 2017, 61-64.
- [30] Braga M.H. *et al.*, Neutron powder diffraction and first-principles computational studies of Cu Li(x) Mg(2-x) (x ≅ 0.08), CuMg₂, Cu₂Mg. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**, 2010, 10-19.
- [31] Fornasini M.L. *et al.*, GdMg₅: a complex structure with a large cubic cell. *Acta Crystallographica Section C. Crystal Structure Communications*, **42**(2), 1986, 138-141.
- [32] Solokha P. *et al.*, Crystallochemistry of the novel two-layer RECuMg₄ (RE= La, Tb) ternary compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 2007, 3066-3075.
- [33] De Negri S. *et al.*, The Y-Cu-Mg system in the 0-66.7 at.% Cu concentration range. *Intermetallics*, **7**, 2009, 614-621.
- [34] Manfrinetti P. *et al.*, Phase equilibrium in the La-Mg (0-65 at.% Mg) and Gd- Mg systems. *Journal of the Less-Common Metals*, **123**, 1986, 267-275.
- [35] Kawamura Y. *et al.*, Rapidly solidified powder metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ Alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa. *Materials Transactions*, **42**(7), 2001, 1172-1176.
- [36] Zhou Y. J. *et al.*, Solid solution alloys of Al Co Cr Fe Ni Ti x with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied physics letters*, **90**(18), 2007, 181904-181911.

- [37] Zhang Q. A. *et al.*, Superior hydrogen storage kinetics of Mg₁₂YNi alloy with a long-period stacking ordered phase. *Scripta Materialia*, **65**(3), 2011, 233-236.
- [38] Kim S. G. *et al.*, High mechanical strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region. *Materials Transactions JIM*, **31**, (11), 1990, 929-934.
- [39] Inoue A. *et al.*, Mg-Cu-Y amorphous alloys high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Materials Transactions JIM*, **32**, 1991, 609-616.
- [40] Kovács Z. *et al.*, Thermal stability and instrumented indentation in a Mg₆₀Cu₃₀Y₁₀ bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering: A*, **387**, 2004, 1012-1017.
- [41] Gebert A. *et al.*, Schultz L., Stability of rapidly quenched and hydrogenated Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y alloys in extreme alkaline medium. *Journal of Alloys and Compounds*, **419**, 2006, 319-327.
- [42] Gun B. *et al.*, Superplastic flow of a Mg-based bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Journal of non-crystalline solids*, **352**, 2006, 3896-3902.
- [43] Lee P. Y. *et al.*, Consolidation of mechanically alloyed Mg₄₉Y₁₅Cu₃₆ powders by vacuum hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, **434**, 2007, 354-357.
- [44] Abe E. *et al.*, Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg - 1 at% Zn - 2 at% Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM. *Acta Materialia*, **50**(15), 2002, 3845-3857.
- [45] Inoue A. *et al.*, Novel hexagonal structure and ultrahigh strength of magnesium solid solution in the Mg-Zn-Y system. *Journal of Materials Research*, **16**(7), 2001, 1894-1900.
- [46] Ping D. H. *et al.*, Local chemistry of a nanocrystalline high-strength Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy. *Philosophical magazine letters*, **82**(10), 2002, 543-551.
- [47] Matsuda M. *et al.*, Variation of long-period stacking order structures in rapidly solidified Mg₉₇Zn₁Y₂ alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **393**(1), 2005, 269-274.
- [48] Itoi T. *et al.*, Long period stacking structures observed in Mg₉₇Zn₁Y₂ alloy. *Scripta Materialia*, **51**(2), 2004, 107-111.
- [49] Kawamura Y. *et al.*, Elevated temperature Mg₉₇Y₂Cu₁ alloy with long period ordered structure. *Scripta Materialia*, **55**(5), 2006, 453-456.
- [50] Jiang M. *et al.*, The phase equilibria and thermal stability of the long-period stacking ordered phase in the Mg-Cu-Y system. *Journal of Alloys and Compounds*, **593**, 2014, 141-147.
- [51] Solokha P. *et al.*, Inhomogeneous 2D linear intergrowth structures among novel Y-Cu-Mg ternary compounds with yttrium/copper equiatomic ratio. *Solid State Sciences*, **11**(4), 2009, 801-811.
- [52] Luo Z. P. *et al.*, High-resolution electron microscopy on the X-Mg₁₂ZnY phase in a high strength Mg-Zn-Zr-Y magnesium alloy. *Journal of Materials Science Letters*, **19**(9), 2000, 813-815.
- [53] Zhu Y. M. *et al.*, The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg-Y-Zn alloys. *Acta Materialia*, **58**(8), 2010, 2936-2947.
- [54] Gröbner J. *et al.*, Phase equilibria and transformations in ternary Mg-rich Mg-Zn alloys. *Acta Materialia*, **60**(17), 2012, 5948-5962.

**CHAPITRE IV: PRODUCTION D'HYDROGENE PAR
HYDROLYSE DES COMPOSES TERNAIRES TR-M-Mg,
DES COMPOSITES Mg-NdNiMg₁₅ ET DES MELANGES
BROYES TR-M-Mg**

IV.1. Introduction

Aujourd'hui, seulement les déchets des alliages de magnésium de haute qualité sont recyclés et plus de la moitié des déchets ne peuvent pas l'être pour des raisons économiques [1, 2]. Il est donc temps de penser au devenir des alliages de Mg, et cela avant même leurs utilisations. Récemment, la réutilisation économique des déchets de Mg par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse (en raison du faible coût de cette méthode) a suscité l'intérêt des scientifiques [3-8].

Nous avons montré dans le chapitre III que l'étude du système Nd-Ni-Mg, a amené à la découverte d'un nouveau composé très riche en Mg (NdNiMg_{15}). L'hydruration de ce composé, ses propriétés magnétiques et mécaniques seront étudiées et présentées dans le chapitre V. Si ce composé trouvait une application dans l'avenir, la production d'hydrogène par hydrolyse pourrait être considérée comme une possibilité économique et énergétique pour valoriser ses déchets.

Dans la première partie de ce chapitre (*i.e.* IV.2), nous présenterons les résultats de la production d'hydrogène par hydrolyse du composé NdNiMg_{15} et des composites Mg- NdNiMg_{15} (présentés dans le chapitre III).

Un inconvénient majeur de la réaction d'hydrolyse est la formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium (*i.e.* $\text{Mg}(\text{OH})_2$), ayant un caractère passivant, interrompant ainsi la réaction. Toutefois, le broyage mécanique et l'ajout d'additifs sont efficaces dans l'exfoliation de la couche d'hydroxyde, puisque ceci aide à la création de nombreux défauts en surface. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les résultats de l'hydrolyse des mélanges ternaires de TR-M-Mg (TR = $\text{NdH}_{2,6}$, NdCl_3 ou GdH_2 et M = Ni ou Cu) préparés par broyage mécanique dans un broyeur planétaire pendant 1, 3 et 5 heures, seront présentés. Le rapport molaire existant dans les composés NdNiMg_{15} et GdCuMg_{15} (*i.e.* 1:1:15) préparés par fusion a été conservé. Ainsi cela permettra de savoir si les performances d'hydrolyse des échantillons synthétisés par fusion des éléments (en tube de Ta scellé) avec formation d'une phase ternaire sont meilleures que celles obtenues pour les échantillons préparés par broyage énergétique des éléments sous forme de poudre.

En outre, l'effet de l'ajout d'un sel, lors du broyage a aussi été étudié. Les sels utilisés sont NaCl et NiCl_2 comme additifs (*i.e.* 15 %^{mass.}) au mélange Nd-Ni-Mg, ou encore NdCl_3 comme précurseur de Nd.

L'utilisation de $\text{NdH}_{2,6}$ et de GdH_2 comme précurseur de Nd et de Gd, est lié au fait que les poudres de terres rares se trouvent très souvent sous forme d'hydrures (ceci étant lié au processus d'élaboration de ces poudres).

IV.2. Production d'hydrogène par hydrolyse du composé NdNiMg_{15} et des composites Mg-NdNiMg_{15}

IV.2.1. Composé NdNiMg_{15}

IV.2.1.1. Caractérisations physico-chimiques

La micrographie MEB du composé NdNiMg_{15} synthétisé par fusion des éléments dans un four à induction (c.f. III.2.3) et broyé à la main dans un mortier pendant quelques secondes est présentée en figure IV.1.a. La taille moyenne des particules déduite de la micrographie MEB est d'environ $100 \mu\text{m}$. On peut également constater l'absence de défauts morphologiques (fissures et fractures), ce qui est normal pour un composé cristallisé obtenu par fusion et broyé manuellement quelques secondes seulement. Afin d'induire des défauts (qui permettront d'améliorer les propriétés d'hydrolyse), le composé NdNiMg_{15} a été laminé avec et sans addition de chlorure de sodium (figure IV.1).

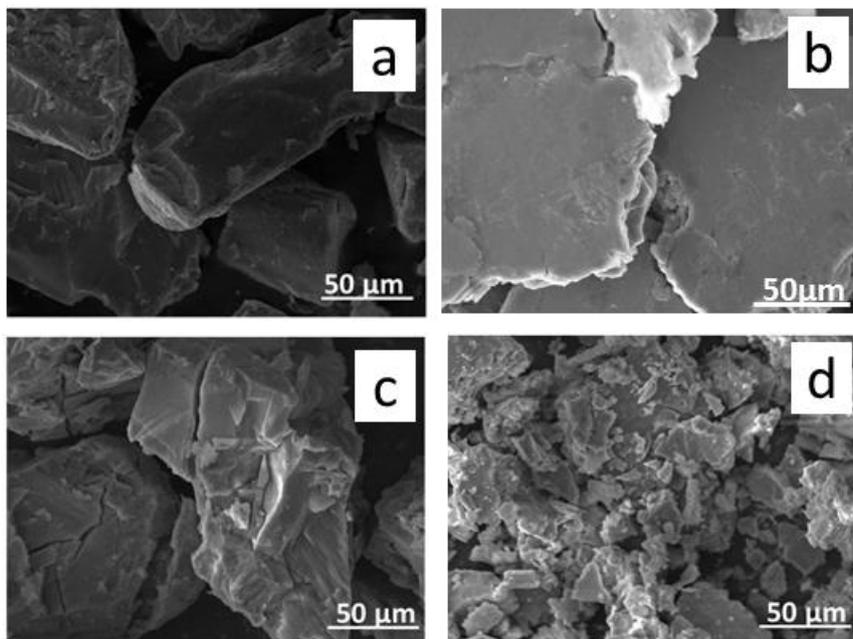


Figure IV.1: Micrographies MEB des particules a) du composé NdNiMg_{15} broyé à la main b) du composé NdNiMg_{15} CR-60 c) du mélange $\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl}$ CR-10 et d) du mélange $\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl}$ CR-60 (CR-X= cold rolling (i.e. laminage), X= nombre de passage).

On peut remarquer que le laminage a permis la transformation des particules initiales (figure IV.1.a) en grosses particules plates ayant une surface assez lisse (figure IV.1.b). L'ajout d'un sel (NaCl) lors du laminage induit la formation de fissures au niveau de la surface qui devient plus rugueuse après 10 passages au laminoir (figure IV.1.c). La diminution de la taille des particules est remarquable pour l'échantillon laminé 60 fois en présence de 15 % en masse de NaCl ($\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl CR-60}$, figure IV.1.d).

Afin de mettre en évidence l'effet de l'ajout d'un sel lors du laminage à froid, une cartographie EDX de la surface du mélange $\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl CR-10}$ est présentée en figure IV.2.

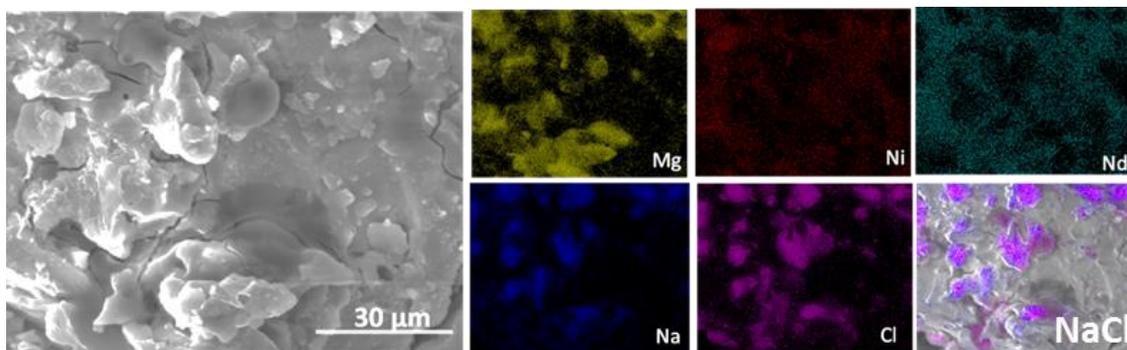


Figure IV. 2: Cartographie EDX du mélange $\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl CR-10}$.

La cartographie montre la présence de NaCl au niveau de la surface du composé laminé, ce qui a probablement aidé à briser les particules et/ou à créer des fissures.

IV.2.1.2. Production d'hydrogène par hydrolyse

La figure IV.3 montre une comparaison des cinétiques d'hydrolyse entre le composé NdNiMg_{15} broyé à la main ou laminé ($\text{NdNiMg}_{15} \text{ CR-60}$) et les différents mélanges laminés en présence de NaCl ($\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl CR-10}$ et $\text{NdNiMg}_{15} + 15 \%^{\text{mass.}} \text{NaCl CR-60}$). Les essais d'hydrolyse ont été effectués à température ambiante dans l'eau (seulement pour le composé NdNiMg_{15} broyé à main) et dans une solution de chlorure de sodium à 35 g/L qui correspond à la teneur en sel dans l'eau de mer.

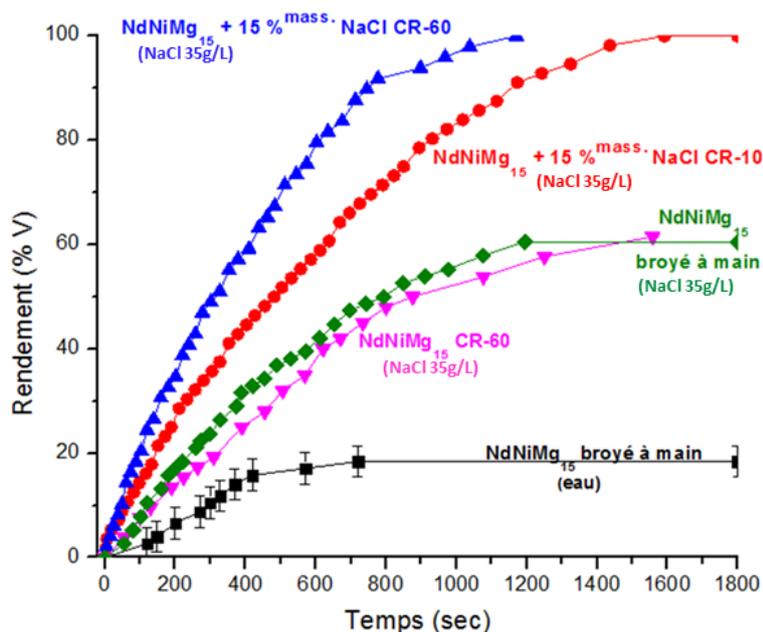


Figure IV.3: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse dans l'eau (pour le composé NdNiMg₁₅ broyé à la main) et dans NaCl à 35 g/L (pour le composé NdNiMg₁₅ broyé à la main, le composé NdNiMg₁₅ CR-60, le mélange NdNiMg₁₅ + 15%^{mass.} NaCl CR-10 et le mélange NdNiMg₁₅ + 15%^{mass.} NaCl CR-60).

La figure IV.3 montre que l'hydrolyse est plus performante dans la solution salée que dans l'eau pure (rendement maximal de l'ordre de 20%). Ce résultat peut être expliqué par un effet électrochimique révélé par la formation de microcellules galvaniques entre le Mg et le Ni dans un milieu conducteur (une solution de chlorure) [9] et à l'effet des ions Cl⁻ qui permettent une destruction localisée de la couche d'hydroxyde de magnésium [10,11]. En se basant sur le mécanisme décrit par notre équipe (voir chapitre 1) [12], les ions chlorures remplacent les ions OH⁻ de Mg(OH)₂ conduisant à la formation de chlorure de magnésium MgCl₂ (qui est soluble). La dissolution du MgCl₂ va détruire la couche de passivation et créer des canaux qui permettront à l'eau de pénétrer et réagir plus rapidement avec le magnésium qui n'a pas encore réagi.

La quantité d'hydrogène produite par le composé NdNiMg₁₅ broyé à la main ou laminé 60 fois n'excède pas 60% de son rendement théorique. Le mélange NdNiMg₁₅ + 15%^{mass.} NaCl CR-10 génère 100% du rendement théorique après 1500 sec. Seulement 1200 sec sont nécessaires pour le mélange NdNiMg₁₅ + 15%^{mass.} NaCl CR-60. Ces résultats peuvent être attribués à l'addition de NaCl (i) qui aide à créer des fissures conduisant à une surface

rugueuse après 10 laminages et (ii) qui conduit à la formation de particules plus petites (améliorant ainsi la cinétique) dans le cas de l'échantillon laminé 60 fois.

Nous pouvons ainsi en conclure que la réutilisation des déchets du composé NdNiMg_{15} par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse peut être considérée comme une méthode efficace. Une amélioration des performances d'hydrolyse par laminage en présence de NaCl offre des perspectives intéressantes (100% après 600 sec pour le mélange NdNiMg_{15} + 15 %^{mass.} NaCl CR-60 par rapport à 60% en 1500 sec pour le composé NdNiMg_{15} CR-60).

IV.2.1.3. Produit final de l'hydrolyse

Le produit solide obtenu après 30 minutes d'hydrolyse du composé NdNiMg_{15} (broyé à la main) a été caractérisé par diffraction des rayons X (figure IV.4).

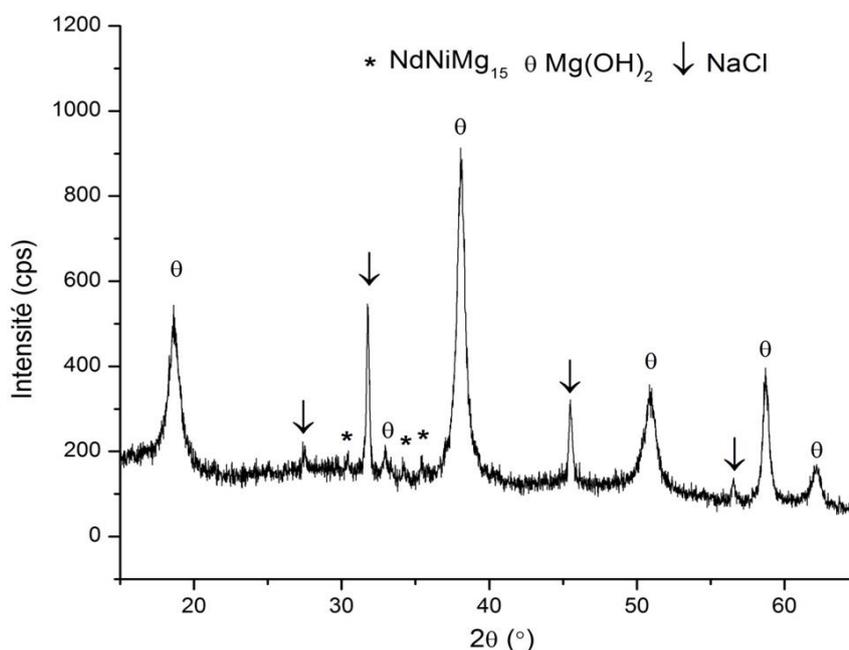


Figure IV.4: Diffractogramme des rayons X après hydrolyse du composé NdNiMg_{15} (broyé à la main dans un mortier) dans NaCl (35 g/L).

Nous observons les pics relatifs à l'hydroxyde de magnésium et à NaCl. On peut également remarquer des pics de faibles intensités liés à la présence du composé ternaire initial (NdNiMg_{15}), ce qui est en accord avec le rendement (*i.e.* 60%) obtenu pour cet échantillon.

IV.2.2. Composites Mg-NdNiMg₁₅ riches en Mg

IV.2.2.1. Production d'hydrogène par hydrolyse

Afin d'examiner l'effet de la teneur en Mg sur la cinétique de production d'hydrogène. Un test de production d'hydrogène par hydrolyse dans une solution de NaCl à 35 g/L des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} en Mg (as-cast, la microstructure est détaillée dans la partie III.2.4.1 du chapitre III) a été effectué et comparé à ceux du magnésium pur et du composé NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} en Mg) (figure IV.5). Avant la réaction d'hydrolyse, les composites (obtenus par fusion) sont broyés manuellement quelques secondes seulement.

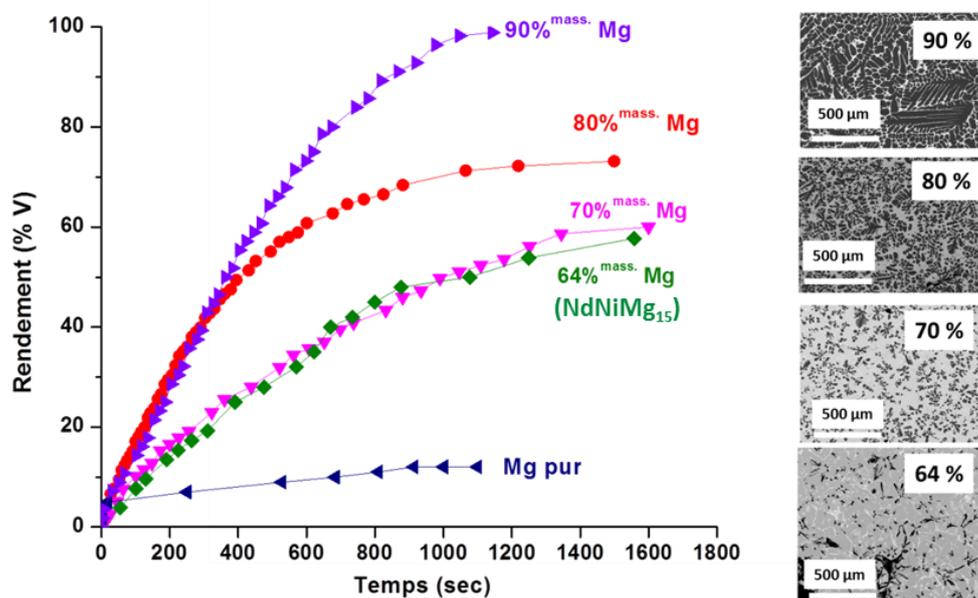


Figure IV.5: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} en Mg et des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64%^{mass.} en Mg) dans NaCl (35 g/L) et micrographies MEB des microstructures correspondantes.

On constate que plus la teneur en Mg augmente, plus la cinétique de production d'hydrogène ainsi que le taux de production d'hydrogène augmentent. Ainsi, le composite à 90 %^{mass.} en Mg, présente les meilleures performances d'hydrolyse, malgré la faible quantité de Ni et de Nd. En effet, le rendement total de production d'hydrogène passe de 60% pour le composite à 70 %^{mass.} en Mg à 70% pour celui à 80 %^{mass.} en Mg et finalement à 100% pour celui à 90 %^{mass.} en Mg. Ces réactions présentent un rendement nettement amélioré par rapport à celui du composé NdNiMg₁₅ (rendement de 60%).

De même, la cinétique de production d'hydrogène augmente de manière remarquable avec le pourcentage massique en Mg. En effet 600 sec d'hydrolyse, permettent de dégager 75% et 60% du rendement théorique des composites à 90 %^{mass.} et 80 %^{mass.} en Mg, seulement

38% sont produits par ceux à 70 et 64 %^{mass.} en Mg. Dans tous les cas, les composites présentent un rendement et une cinétique améliorés par rapport à celle du magnésium pur dont la réaction s'arrête après 800 sec et présente un rendement de seulement 12%.

Nous avons vu dans le chapitre III que ces composites sont composés des mêmes phases (Mg et NdNiMg₁₅ pour les principales). Les performances d'hydrolyse améliorées du composite à 90 %^{mass.} en Mg semblent donc être essentiellement associées à l'augmentation du pourcentage surfacique de la phase Mg et à la diminution de celui de la phase NdNiMg₁₅.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion des composites Mg-NdNiMg₁₅, des tests électrochimiques et des analyses morphologiques de la surface après hydrolyse ont été menés et présentés dans ce qui suit.

IV.2.2.2. Tests électrochimiques

A) La chronopotentiométrie

Six courbes de suivi du potentiel libre (OCP) ont été réalisées pour les composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} en Mg et comparées à ceux des composés Mg et NdNiMg₁₅ (i.e. 64%^{mass.} Mg). La figure IV.6 présente une courbe de suivi de potentiel pour chaque échantillon pour plus de lisibilité.

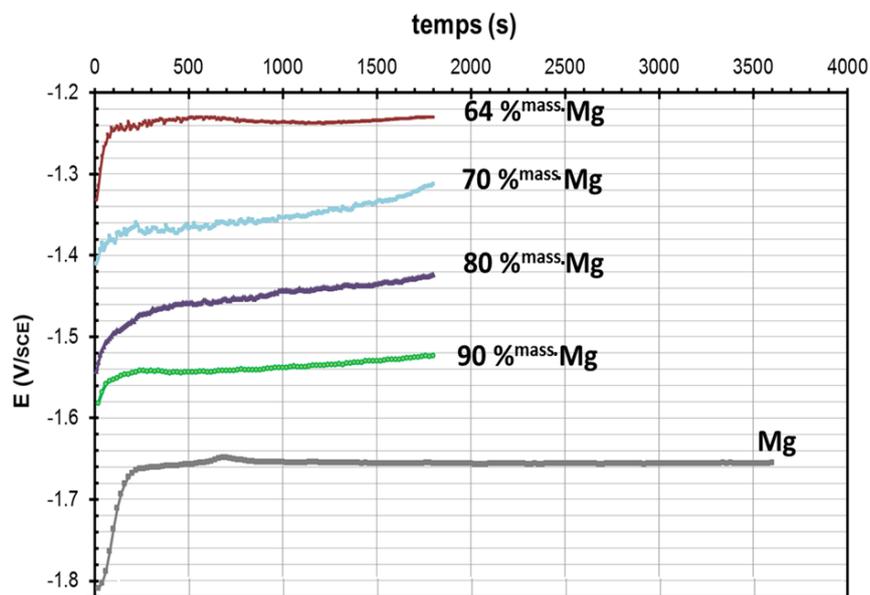


Figure IV.6: Courbes de suivi de potentiel libre (OCP) pour les composites 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg comparés à ceux des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg).

La valeur du potentiel libre (OCP) se stabilise au bout de 500s. Pendant l'immersion dans NaCl (35g/L), visuellement, des zones foncées de Mg(OH)₂ apparaissent et se développent

sur la surface brillante de chaque échantillon jusqu'à recouvrir toute la surface. (figure IV.7). Pour les échantillons contenant le composé ternaire NdNiMg₁₅, l'apparence de la surface évolue au cours des 30 premières minutes d'immersion, alors qu'il faut environ 6h au magnésium pur pour présenter un aspect similaire. La production de l'hydrogène est principalement observée dans les régions sombres. Curioni *et al.* [13] ont montré que ces zones correspondent à des couches d'hydroxydes riches en chlorures. Les réactions de corrosion pourraient alors se produire plus facilement sur ces zones foncées.

En effet, l'hydrolyse du magnésium est rapidement inhibée par la formation d'une couche de Mg(OH)₂ passive sur la surface. En présence d'ions Cl⁻, MgCl₂ se forme localement sur la surface de Mg par substitution des ions OH⁻ du Mg(OH)₂ par les ions Cl⁻. La couche de MgCl₂ formée localement sur la surface du Mg peut ainsi être facilement dissoute dans la mesure où la solubilité de MgCl₂ dans l'eau est supérieure à celle de Mg(OH)₂ (e.g. MgCl₂: 542 g/L ; Mg(OH)₂: 0,009 g/L à 20°C). C'est la corrosion par piqûres [10, 14], qui a été observée sur les images de suivi des modifications de la surface au cours du suivi de potentiel OCP (e.g. composite à 80 %^{mass.} Mg, figure IV.7).

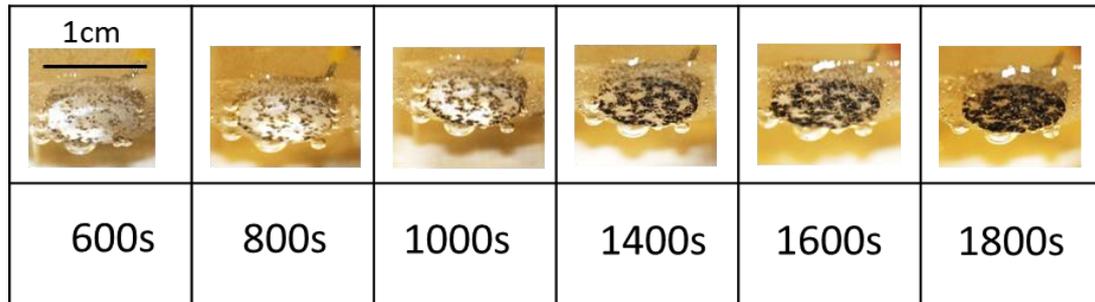


Figure IV.7: Suivi des modifications de la surface au cours du suivi de potentiel du composite à 80 %^{mass.} en Mg.

L'OCP retenu correspond à la moyenne des valeurs de potentiel enregistrées au cours des cinq cents dernières secondes. Les valeurs présentées sur l'histogramme (figure IV.8) correspondent à la moyenne des résultats obtenus avec cinq essais minimum. L'indice de confiance à 95% (95% de chance d'avoir la valeur d'OCP correspondante). a été indiqué sur les graphes sous forme de barre d'erreur.

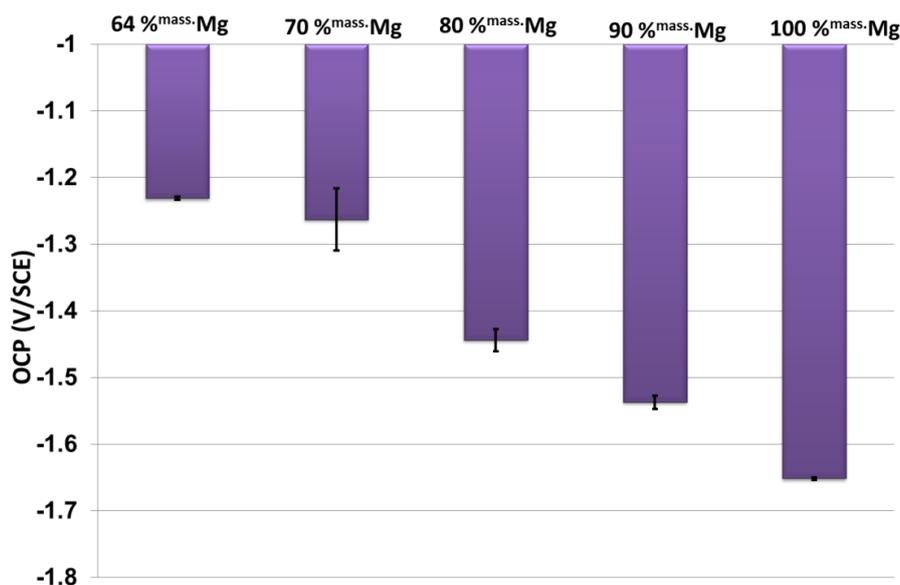


Figure IV.8: Histogrammes comparant les valeurs de l'OCP des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg).

Les valeurs de l'OCP obtenues pour ces échantillons ont été regroupées dans le tableau IV.1 ci-dessous, avec l'écart-type, le nombre de mesures et l'indice de confiance à 95% correspondant. Ces valeurs d'OCP obtenues expérimentalement ont été comparées à ceux calculées en appliquant la loi des mélanges (Eq. IV.2):

$$\text{OCP (composite)} = \% \text{ surfacique (Mg)} \times \text{OCP (Mg)} + \% \text{ surfacique (NdNiMg}_{15}) \times \text{OCP (NdNiMg}_{15}) \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Avec, OCP (Mg)=-1,65, OCP(NdNiMg₁₅)=-1,23. Les pourcentages surfaciques de chacune des deux phases (Mg et NdNiMg₁₅) ont été calculés à l'aide du logiciel d'analyse d'images «ImageJ» (cf III.2.4.1 du chapitre III).

Tableau IV.1: OCP des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg comparés à ceux des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg), écarts-types, nombres de mesures effectués et indices de confiance à 95%.

Echantillons (% ^{mass.} en Mg)	64	70	80	90	100
OCP (V/ECS) (loi des mélanges)	-1,23	-1,33	-1,44	-1,56	-1,65
OCP (V/ECS) (Expérimentales)	-1,23	-1,26	-1,44	-1,53	-1,65
écart-type (V/ECS)	0,0031	0,0534	0,0208	0,0128	0,0043
nombre de mesures	7	5	6	7	6
IC95 (V/ECS)	0,0022	0,0468	0,016	0,0095	0,0034

Les valeurs observées indiquent que l'OCP du Mg est le plus négatif par rapport aux échantillons contenant différents pourcentages massiques de Mg. On retrouve bien la valeur classique du potentiel de corrosion du magnésium dans l'eau salée ($\approx -1,65$ V) disponible dans les séries galvaniques en eau de mer [15] ou obtenue dans d'autres études [16, 17]. En comparaison, les valeurs d'OCP moins cathodiques des composites à différents pourcentage massique de Mg sont dues à la présence de la phase NdNiMg₁₅ qui augmente le potentiel libre vers des valeurs plus anodiques. De plus, on remarque que les valeurs d'OCP obtenues en appliquant la loi des mélanges sont en très bon accord avec celles obtenues expérimentalement (tableau IV.3).

Ces valeurs d'OCP permettent de prévoir les couplages galvaniques entre les phases NdNiMg₁₅ et Mg. En effet, le composé NdNiMg₁₅ (*i.e.* 64%^{mass.} en Mg) apparaît plus noble que le magnésium et leur différence de potentiel libre est de 420 mV. C'est une valeur importante qui excède les 250 mV nécessaires pour que le couplage galvanique soit avéré [18]. Cette différence de potentiel significative conduira donc à un couplage galvanique important à l'échelle de la microstructure entre les deux phases. Ainsi, dans le composite, la phase NdNiMg₁₅ constituera la cathode et la phase Mg l'anode. La phase Mg verra ainsi sa corrosion s'accélérer par le biais de ce couplage galvanique.

Afin de quantifier la vitesse de corrosion de chaque composite, des courbes de polarisation ont également été réalisées.

B) La voltampérométrie

Les courbes de polarisation ont été tracées pour les composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} en Mg et comparées à ceux des composés Mg et NdNiMg₁₅ (*i.e.* 64%^{mass.} Mg). Les mesures sont répétées au moins trois fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. La figure IV.9 représente une compilation avec une seule courbe par échantillon pour plus de lisibilité.

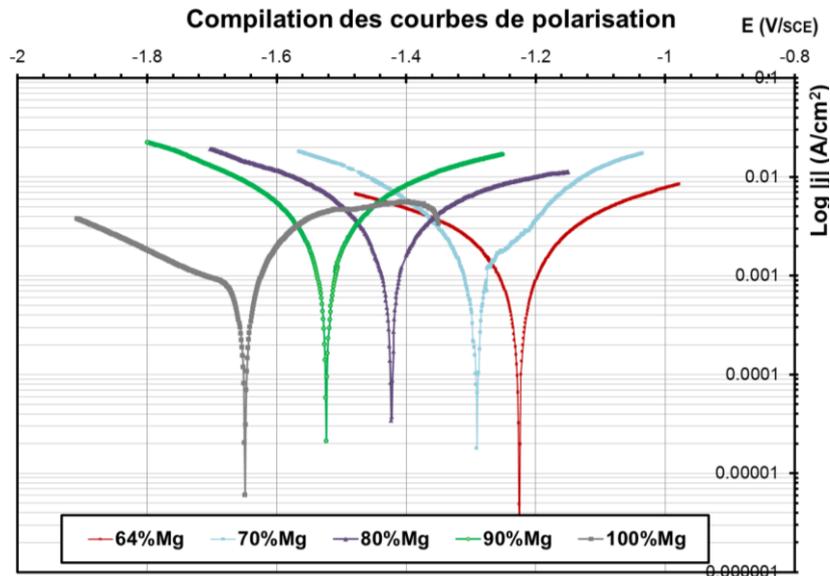


Figure IV.9: Courbe de polarisation ($\text{Log } |j| = f(E)$) des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg).

Le paramètre essentiel pour quantifier la vitesse de corrosion d'un métal en situation d'hydrolyse, c'est à dire lorsque le métal est simplement immergé dans le milieu, est la densité du courant de corrosion j_{corr} définie au potentiel de corrosion. Pour chaque échantillon, j_{corr} a été déterminée à partir des courbes de polarisation et du tracé des droites de Tafel. Les différentes valeurs de j_{corr} sont comparées à la figure IV.10 et résumées dans le tableau IV.2. Un exemple de l'extrapolation de la densité de courant de corrosion par l'intersection des deux droites de Tafel de la branche anodique et cathodique a été présenté dans la partie expérimentale II.4.8.3 du deuxième chapitre.

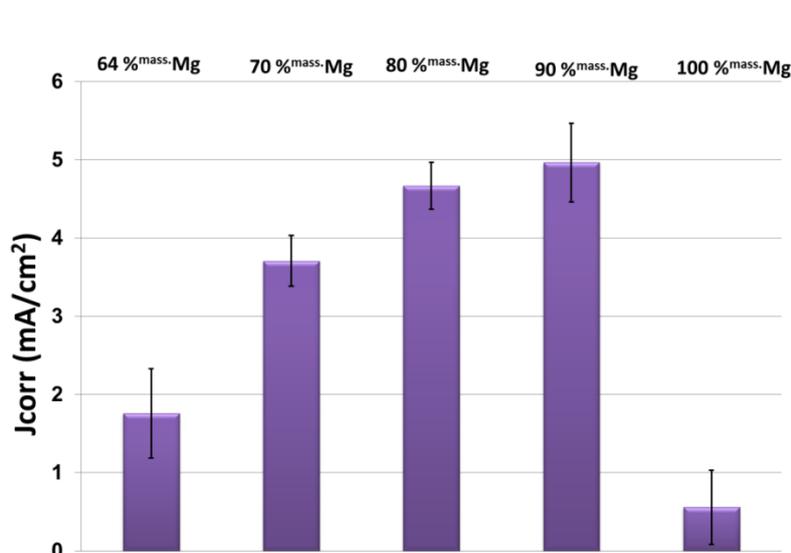


Figure IV.10: Histogrammes comparant les valeurs de J_{corr} des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg).

Tableau IV.2: Densité de courant de corrosion (J_{corr}) des différents composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64%^{mass.} Mg), écarts-types, nombres de mesures effectués et indices de confiance à 95%.

Echantillons (% ^{mass.} Mg)	64	70	80	90	100
J_{corr} (mA/cm ²)	1,76	3,71	4,66	4,96	0,558
écart-type (mA/cm ²)	0,65	0,33	0,37	0,63	0,055
nombre	5	4	6	6	3
IC95 (mA/cm ²)	0,570	0,324	0,298	0,502	0,062

On remarque que les valeurs de J_{corr} augmentent lorsque le pourcentage en Mg augmente, sauf pour le Mg pur qui présente la plus faible valeur. Cela suggère une résistance à la corrosion plus faible au fur et à mesure que le pourcentage massique en Mg des composites augmente de 64 %^{mass.} jusqu'à 90 %^{mass.}.

La vitesse de corrosion peut être déduite des mesures électrochimiques à partir de la loi de Faraday ($I_{corr}=nFv$), qui relie la vitesse de corrosion v (en mol/s) au courant de corrosion I_{corr} (en A). De même, on peut déterminer la vitesse de corrosion (en perte de masse par jour) selon la relation:

$$V_{corr}(\text{g/jour}) = \frac{I_{corr}}{nF} = \frac{I_{corr} \cdot S \cdot M \cdot 3600 \cdot 24}{2 \cdot 96500} \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Avec J_{corr} la densité de courant (A/m²), S la surface analysée (m²), n le nombre d'électrons de valence du métal, M la masse molaire de l'échantillon, F la constante de Faraday égale à 96485 C/mol (A sec/mole).

La figure IV.11 permet de comparer les vitesses de corrosion des différents échantillons. Les valeurs correspondantes avec les écarts-types, le nombre de mesures effectuées et les indices de confiance à 95% sont présentés dans le tableau IV.3.

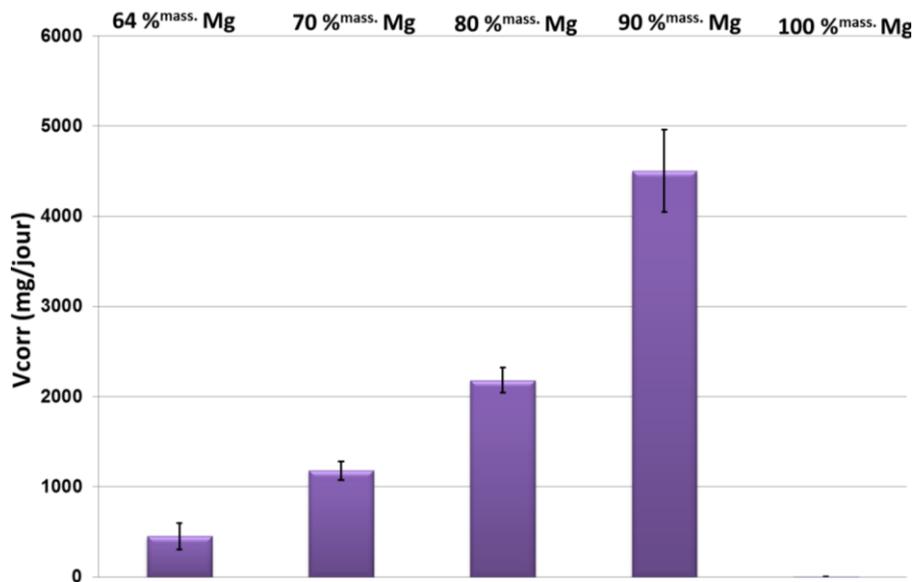


Figure IV.11: Histogrammes comparant les vitesses de corrosion V_{corr} des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg et des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg).

Tableau IV.3: Vitesses de corrosion (V_{corr}) des différents composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg comparés à ceux des composés Mg et NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg), écarts-types, nombres de mesures effectués et indices de confiance à 95%.

Echantillons (% ^{mass.} Mg)	64	70	80	90	100
Vitesse de corrosion (mg/jours)	452	1180	2183	4503	6
écart-type (mg/jours)	167,1	105,3	174,2	569,6	0,6
IC95 (mg/jours)	146,5	103,2	139,3	455,7	0,6

On constate que le magnésium pur se corrode beaucoup moins vite que les composites. C'est-à-dire que la phase Mg « seule » possède une vitesse de corrosion dans l'eau salée jusqu'à 750 fois inférieure à celle de la phase Mg dans le composite à 90 %^{mass.} en Mg. Ceci démontre l'importance de la corrosion galvanique, provoquée par une différence de potentiel de 420 mV entre les phases Mg et NdNiMg₁₅.

Cependant, tous les composites n'ont pas la même vitesse de corrosion malgré la présence des deux mêmes phases. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de corrosion des composites avec l'augmentation de leur teneur en magnésium est corrélée à l'augmentation de la proportion de la phase Mg mais également à celle de la zone de contact entre la phase cathodique NdNiMg₁₅ et la phase anodique Mg.

Le contour de contact entre la phase cathodique et la phase anodique a été mesuré à l'aide du logiciel ImageJ [19]. Les images de microstructures ont été traitées, en ne faisant apparaître que les contours des deux phases en contact (figure IV.12).

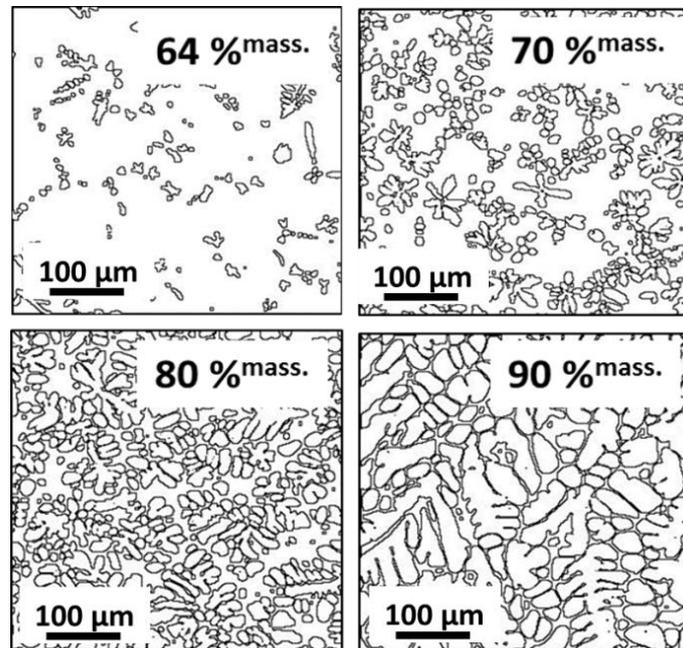


Figure IV.12: Micrographies MEB des microstructures traitées par le logiciel ImageJ qui font apparaître les contours de contact entre les phases anodique et cathodique (NdNiMg_{15} et Mg).

La mesure du périmètre des contours (apparaissant en noirs sur la figure IV.12) montrent que la zone de contact augmente avec l'augmentation de la proportion de la phase Mg (e.g. 12897 µm pour le composé à 64 %^{mass.} en Mg jusqu'à 12938, 13400 et 13456 µm pour les composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} en Mg respectivement). Les performances d'hydrolyse améliorées des composites et notamment pour celui à 90 %^{mass.} en Mg, semblent donc être essentiellement associées à leurs microstructures. Il se produit donc une meilleure corrosion galvanique à l'échelle de la microstructure en raison du meilleur contact entre la phase anodique et la phase cathodique.

C) Conclusions sur les essais électrochimiques

Les essais électrochimiques nous ont permis d'obtenir des informations concernant le comportement des composites en immersion dans l'eau salée. Les principaux résultats sont les suivants:

- La différence de potentiel de corrosion (OCP) de 420mV (supérieure à 250mV) entre les phases Mg et NdNiMg₁₅, prouve l'existence d'un couplage galvanique important à l'échelle de la microstructure. Ainsi le mécanisme de corrosion principal est la corrosion galvanique aux interfaces Mg-NdNiMg₁₅.
- Lorsque les phases seront en contact dans l'eau salée, la phase Mg sera l'anode et verra sa corrosion s'accroître, et la phase NdNiMg₁₅ sera la cathode sur laquelle la réaction de réduction des ions H⁺ se produira préférentiellement.
- Plus la teneur en magnésium augmente dans le composite, plus la vitesse de corrosion augmente. Ceci est en corrélation avec l'augmentation (i) de la proportion surfacique de la phase Mg en faveur de celle de la phase NdNiMg₁₅ et (ii) de la zone de contact entre les deux phases.

IV.2.3. Analyse morphologique de la surface

Afin de comprendre l'effet du pourcentage massique en Mg sur les performances de la réaction d'hydrolyse, une analyse de la morphologie de la surface après hydrolyse a été effectuée. La figure IV.13 montre la morphologie de la surface du composite à 90 %^{mass.} en Mg avant (figure IV.13.a) et après que la réaction d'hydrolyse se soit produite pendant 1 min (figure IV.13.b) et 5 min (figure IV.13.c) dans une solution de NaCl à 35 g/L.

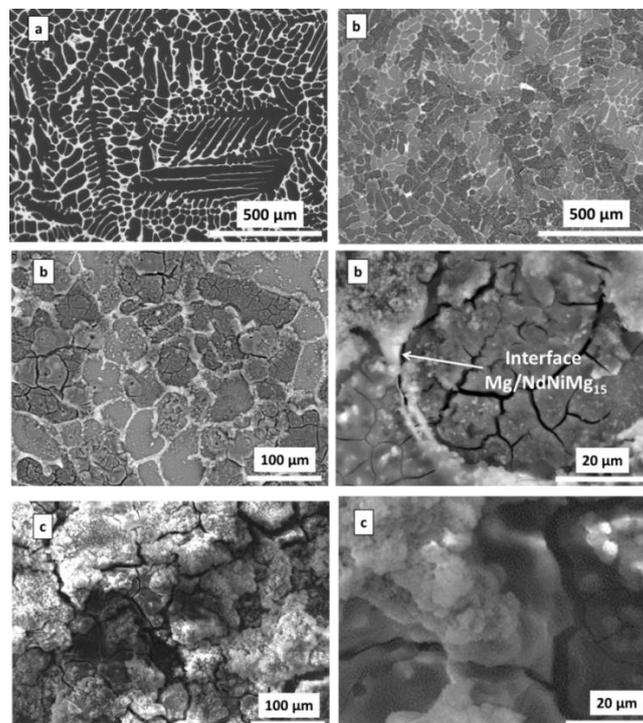


Figure IV.13: Micrographies MEB (BSE) de la surface du composite à 90 %^{mass.} en Mg a) avant hydrolyse et après hydrolyse dans NaCl (35 g/L) b) pendant 1 min et c) 5 min.

Les micrographies MEB en mode BSE montrent clairement que la teneur en produit de corrosion augmente avec le temps de réaction.

On remarque des fissures provoquées par une dissolution préférentielle au niveau de l'interface Mg-NdNiMg₁₅ (figure IV.13.b), par l'action de la corrosion galvanique entre l'anode Mg et la cathode NdNiMg₁₅. Cette corrosion entraîne une dissolution de la phase Mg (anodique) la moins résistante.

L'hydrolyse de la phase NdNiMg₁₅ présente à la limite des grains de Mg est aussi remarquable (figure IV.13.b). C'est la corrosion intergranulaire qui est due à l'enrichissement local en l'un des constituants (essentiellement le Ni dans notre cas).

Ces observations nous permettent de formuler l'hypothèse suivante: Il se produit du galvanisme à l'échelle de la microstructure du composite à 90 %^{mass.} en Mg, qui donnera de la corrosion intergranulaire. Ceci se produit dans le cas du composite à 90 %^{mass.} en Mg, probablement en raison de la finesse de la phase NdNiMg₁₅.

Afin de révéler ce phénomène de corrosion, les micrographies MEB de la surface après 1 min d'hydrolyse et après attaque dans une solution nital (24 %V d'eau distillée, 75 %V d'éthylène glycol, 1 %V d'acide nitrique; qui permet d'éliminer le produit de la réaction formé en surface) ont été faites pour les différents composites (figure IV.14).

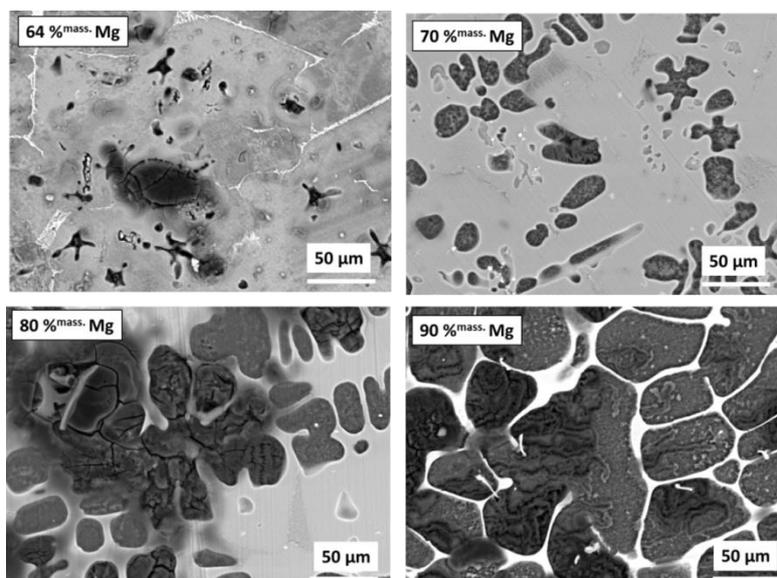


Figure IV.14: Micrographies MEB (BSE) de la surface des composites à 90, 80 et 70 %^{mass.} en Mg et du composé NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg) après 1 min d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) et après attaque chimique dans une solution nital.

L'attaque du produit de la réaction à l'aide de la solution nital révèle la présence des trous et des fissures pour tous les composites, en raison de (i) la corrosion par piqûres de la phase Mg qui détruit les couches de $Mg(OH)_2$ formées en surface et (ii) de la corrosion galvanique qui apparaît au contact avec la phase $NdNiMg_{15}$.

En outre, on remarque l'hydrolyse de la phase $NdNiMg_{15}$ due à la corrosion intergranulaire (quelques zones des micrographies MEB), surtout dans les zones les plus fines de cette phase pour le composite à 90 %^{mass.} en Mg. Par contre, pour les composites à 80 et 70 %^{mass.} en Mg, l'hydrolyse de la phase $NdNiMg_{15}$ est moins importante en raison de sa plus grande épaisseur par suite de la faible intervention de la corrosion intergranulaire.

Nous pouvons conclure que l'effet combiné de la corrosion galvanique, de la corrosion intergranulaire et de la corrosion par piqûre permet d'expliquer les meilleures performances d'hydrolyse pour le composite à 90 %^{mass.} en Mg.

Une comparaison par rapport aux résultats d'hydrolyse obtenus par Sekwon Oh *et al.* pour les alliages Mg - 2,7 %^{mass.} Ni [20] et Mg - 2,7 %^{mass.} Ni - 1 %^{mass.} Sn [21] est présentée dans le tableau IV.4. Selon ces auteurs, l'effet combiné de la corrosion galvanique, de la corrosion intergranulaire et de la corrosion par piqûre a amélioré les performances d'hydrolyse pour l'alliage Mg - 2,7 %^{mass.} Ni - 1 %^{mass.} Sn par rapport à l'alliage Mg - 2,7 %^{mass.} Ni en raison de la présence des composés Mg_2Ni et Mg_2Sn au niveau des joints de grains de Mg.

Tableau IV.4: Comparaison de la vitesse de production d'hydrogène de la réaction d'hydrolyse de du composite à 90 %^{mass.} en Mg par rapport à celle des alliages Mg - 2,7 %^{mass.} Ni et Mg - 2,7 %^{mass.} Ni - 1 %^{mass.} Sn dans NaCl (35 g/L).

	Vitesse de production d'hydrogène ($ml.g^{-1}.min^{-1}$)
Mg [20]	0,017
Mg - 2,7 % ^{mass.} Ni [20]	23,8
Mg - 2,7 % ^{mass.} Ni - 1 % ^{mass.} Sn [21]	28,7
Mg - 2,9 % ^{mass.} Ni - 7,1 % ^{mass.} Nd (Composite à 90 % ^{mass.} en Mg)	45

La cinétique de production d'hydrogène est nettement plus importante pour le composite à 90 %^{mass.} en Mg (*i.e.* Mg - 2,9 %^{mass.} Ni - 7,1 %^{mass.} Nd; 45 ml.g⁻¹.min⁻¹) par rapport à celles référencées dans la littérature pour les alliages Mg - 2,7 %^{mass.} Ni [20] (23,8 ml.g⁻¹.min⁻¹) et Mg - 2,7%^{mass.} Ni - 1 %^{mass.} Sn [21] (28,7 ml.g⁻¹.min⁻¹) ainsi que pour le Mg pur [20] (0,017 ml.g⁻¹.min⁻¹). Ceci pourrait être expliqué par la présence de la phase NdNiMg₁₅ au niveau des joints des grains de Mg.

IV.2.4. Produit final de l'hydrolyse

La comparaison des diffractogrammes des rayons X des produits de la réaction d'hydrolyse (après 30 min dans NaCl 35 g/L) est présentée dans la figure IV.15.

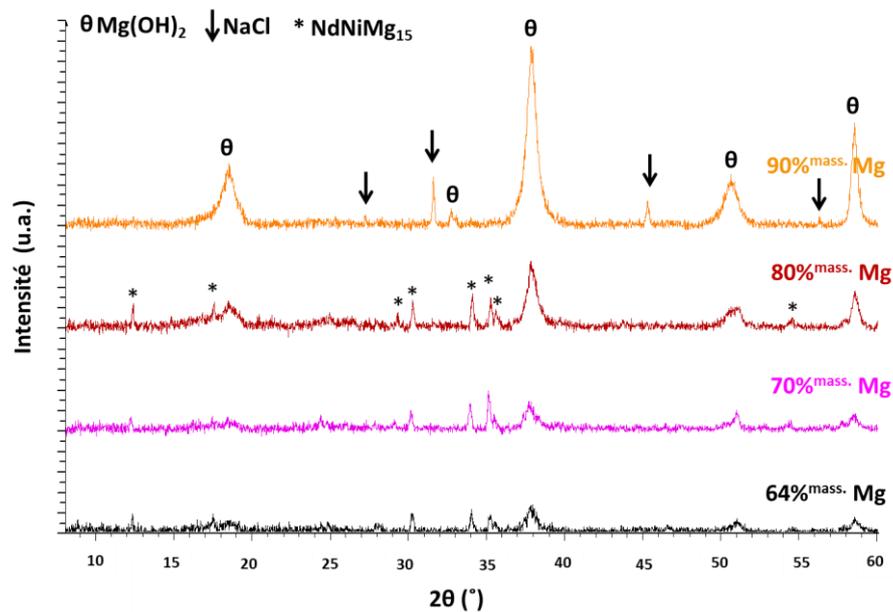


Figure IV.15: Diffractogrammes des rayons X des composites à 90, 80, 70 %^{mass.} en Mg après hydrolyse pendant 30 min.

Des pics caractéristiques de la phase ternaire NdNiMg₁₅ existent toujours après hydrolyse des composites à 70 et 80 %^{mass.} en Mg. Ceci confirme que l'hydrolyse de ces composites n'est pas totale. Pour le composite à 90 %^{mass.} en Mg, on observe uniquement les pics relatifs à l'hydroxyde de magnésium et à NaCl justifiant le rendement de 100% observé précédemment.

IV.2.5. Energie d'activation

La figure IV.16 montre l'effet de la température sur la cinétique de génération d'hydrogène par hydrolyse du composite à 90 %^{mass.} en Mg.

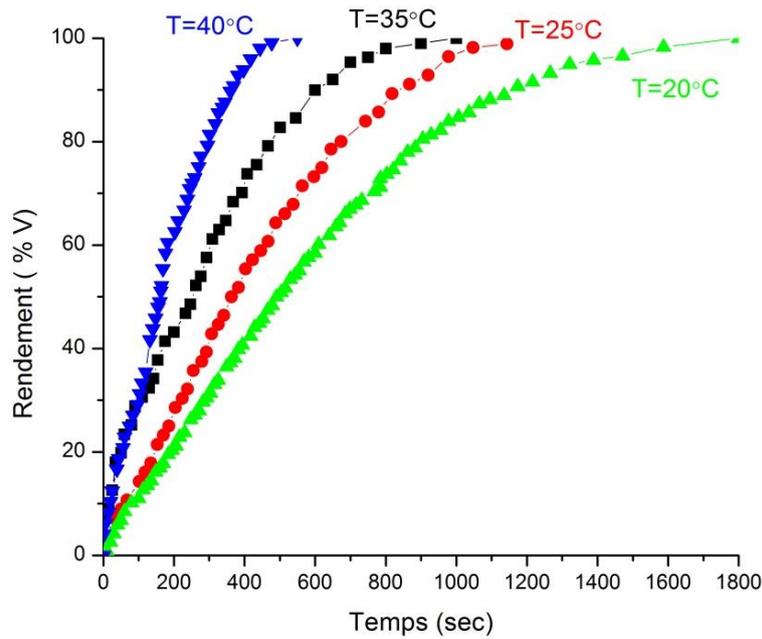


Figure IV.16: Effet de la température sur la cinétique de production d'hydrogène par hydrolyse dans l'eau salée du composite à 90 %^{mass.} en Mg.

Lorsque la température augmente, la cinétique de génération d'hydrogène augmente nettement. En effet, l'augmentation de l'énergie vibrationnelle de l'eau chaude aide à briser la couche de $Mg(OH)_2$ formée avant qu'elle ne devienne trop épaisse et incassable [22, 23].

Ces courbes expérimentales peuvent être décrites par l'équation d'Avrami-Erofeev (Eq. IV.4) [24], qui correspond au processus de germination et de croissance:

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{Eq. IV.4})$$

où F est la fraction d'hydrogène générée, k la constante de réaction à la température considérée et n une constante liée au mécanisme de réaction. Cette équation peut être réécrite sous la forme:

$$\ln[-\ln(1-F)] = \ln k + n \ln t \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Ainsi, la courbe $\ln(-\ln(1-F)) = f(\ln(t))$ correspond à une droite de pente n dont l'ordonnée à l'origine dépend de la constante de vitesse k (*i.e.* = $\ln k$). Cette dernière, si elle est obtenue à différentes températures, permet d'obtenir l'énergie d'activation à l'aide d'une loi de type Arrhénius (Eq. IV.6).

$$\ln k = f(1/T) \quad (\text{Eq. IV.6}).$$

Pour chacune des températures d'hydrolyse étudiées, les courbes $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ ont été tracées. Pour permettre un bon lissage de la courbe obtenue, seul le domaine $0,2 \leq$

$F \leq 0,8$ est considéré. Pour chaque température d'hydrolyse, une droite a été obtenue. Un exemple à 25°C est donné en figure IV.17.a.

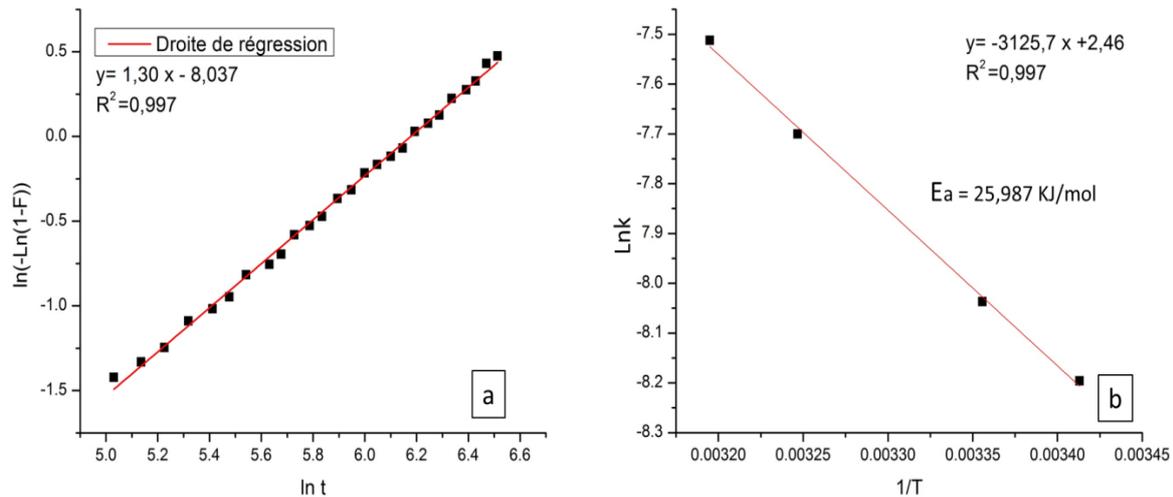


Figure IV.17: a) Evolution des valeurs $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ relatives à la cinétique d'hydrolyse du composite à 90 %^{mass.} en Mg à 25°C et b) détermination de l'énergie d'activation en traçant $\ln k = f(1/T)$.

L'énergie d'activation ($\approx 26 \text{ kJ/mol}$) est en bon accord avec les excellentes performances de ce composite. Cette valeur est en effet inférieure à celle obtenue pour l'hydrolyse de l'alliage Mg-2,7 %^{mass.} Ni - 1 %^{mass.} Sn [21] (43,13 kJ/mol) qui présente un mécanisme d'hydrolyse proche de celui observé pour notre composite Mg-NdNiMg₁₅ à 90 %^{mass.} en Mg.

IV.2.6. Effet du traitement thermique

Nous avons montré dans le chapitre précédent que le traitement thermique a une influence sur la microstructure des composites riches en Mg. Il devrait donc avoir une influence sur les propriétés d'hydrolyse. Ainsi la production d'hydrogène par hydrolyse du composite le plus performant (*i.e.* 90 %^{mass.} en Mg) recuit à 700°C ($>T_f(\text{Mg})$) et 550°C ($<T_f(\text{Mg})$) suivi d'un refroidissement lent à 6 °C/h a été étudiée et comparée à celle du composite issu de la fusion (*i.e.* as-cast, figure IV.18).

Les micrographies MEB présentées dans la figure IV.18 (discutées dans le chapitre précédent ; *cf* III.2.4.2) mettent en évidence: (i) qu'un recuit à 700°C conduit à une augmentation remarquable de la taille des grains de Mg, avec la présence de la phase NdNiMg₁₅ au niveau de la zone intergranulaire, (ii) qu'un recuit à 550°C, entraîne une précipitation de cette phase (*i.e.* NdNiMg₁₅) à l'intérieur des grains de Mg.

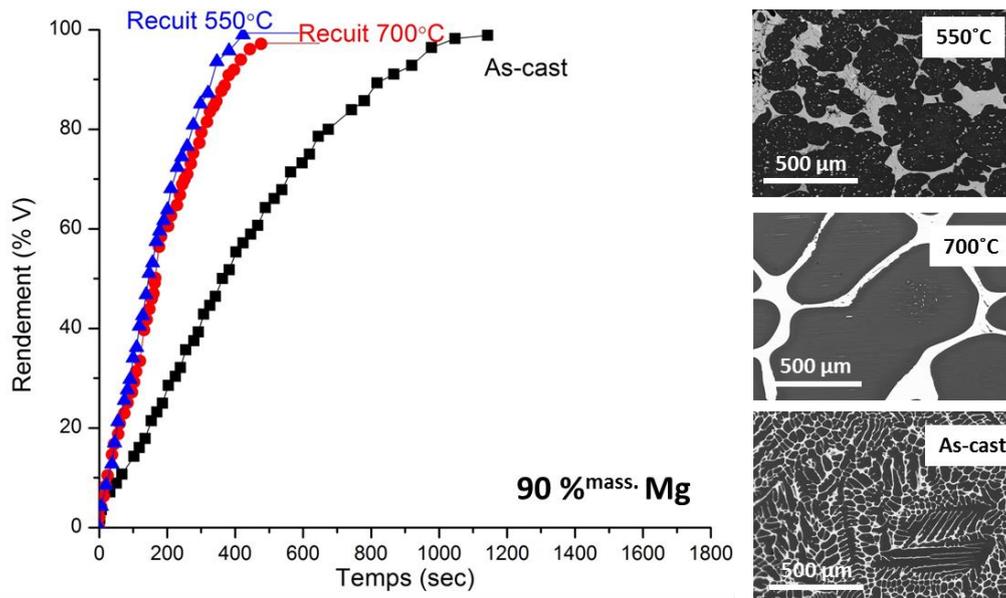


Figure IV.18: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du composite à 90 %^{mass.} en Mg (as-cast et recuits à 550 et 700 °C suivi d'un refroidissement lent à 6°C/h) dans de l'eau salée (NaCl 35 g/L). et micrographies MEB (BSE) des microstructures correspondantes.

Par comparaison avec le composite à 90%^{mass.} issu de la fusion (*i.e.* as-cast), les composites recuits à 550 et 700°C présentent également un rendement de 100% mais avec une cinétique améliorée. Environ 400 secondes sont nécessaires pour générer la totalité de l'hydrogène alors que seulement 55% du rendement théorique est atteint pour le composite « as-cast » pendant la même durée. Les micrographies MEB de la microstructure après 1 minute d'hydrolyse ont été réalisées (figure IV.19).

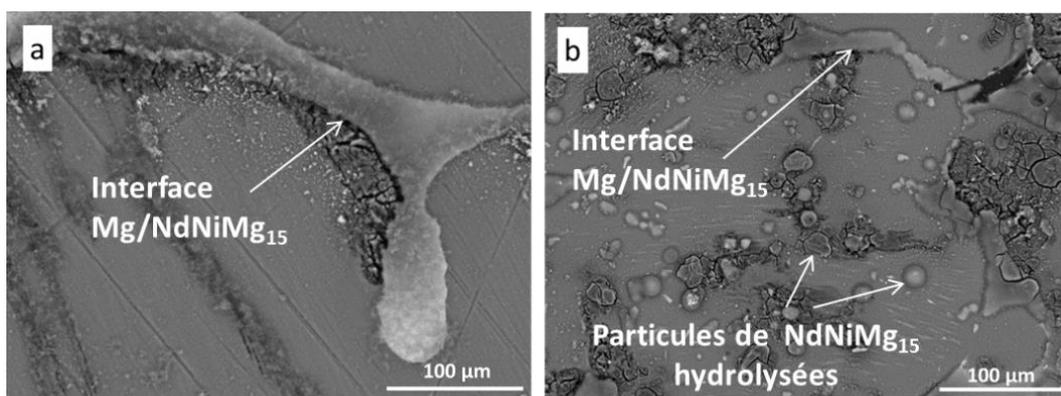


Figure IV.19: Micrographies MEB (BSE) après hydrolyse pour 1 min dans NaCl (35 g/L) de la surface du composite à 90 %^{mass.} en Mg recuit à a) 700°C et b) 550°C suivi d'un refroidissement lent à 6°C/h

Dans le cas du composite à 90 %^{mass.} Mg recuit à 700°C, la présence de la phase NdNiMg₁₅ au niveau de la limite des grains de Mg permet une corrosion galvanique et intergranulaire au niveau de l'interface Mg-NdNiMg₁₅ (figure IV.19.a).

Alors que dans le cas du composite recuit à 550°C, la phase NdNiMg₁₅ se trouve non seulement dans la zone intergranulaire mais aussi sous forme de particules à l'intérieur de la phase Mg. Ces particules vont jouer le rôle de sites de corrosion galvanique, qui vont permettre à la corrosion de se produire dans la totalité du matériau (figure IV.19.b).

Nous constatons que, l'augmentation de la taille des grains de Mg et la présence des particules de NdNiMg₁₅ à l'intérieur de la matrice de Mg ont amélioré la cinétique de la réaction d'hydrolyse du composite considéré.

IV.2.7. Conclusion sur l'hydrolyse du composé NdNiMg₁₅ et des composites Mg-NdNiMg₁₅

- la réaction d'hydrolyse peut être considérée comme une méthode efficace pour la réutilisation des déchets du composé NdNiMg₁₅. Le laminage (60 passages) du composé NdNiMg₁₅ en présence de NaCl, aide à casser les particules et/ou à créer des fissures, améliorant ainsi la cinétique et le rendement de la réaction d'hydrolyse de ce composé.
- L'effet de la teneur en Mg sur la cinétique et le rendement de production d'hydrogène a été étudié. La production d'hydrogène par hydrolyse des composites à 70, 80 et 90 %^{mass.} Mg a été réalisée et comparée à celle du composé NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} en Mg). Les résultats montrent que l'augmentation du pourcentage massique en Mg conduit à une amélioration significative des performances d'hydrolyse. Le mécanisme de corrosion principal des composites est la corrosion galvanique. La corrosion par piqûres de la phase Mg (qui détruit les couches de Mg(OH)₂ formées en surface) a été observée pour tous les composites. La corrosion intergranulaire de la phase NdNiMg₁₅ n'est remarquable que dans le cas du composite à 90 %^{mass.} en Mg.
- Les meilleures performances d'hydrolyse sont observées pour le composite à 90 %^{mass.} Mg en raison de l'action combinée de la corrosion intergranulaire, de la corrosion galvanique et de la corrosion par piqûre.

- L'augmentation de la taille des grains de Mg et la dispersion de la phase NdNiMg₁₅ dans la matrice Mg, sous l'effet d'un traitement thermique, permettent d'améliorer la cinétique de la réaction d'hydrolyse du composite à 90 %^{mass.} en Mg.

IV.3. Production d'hydrogène par hydrolyse des mélanges TR-M-Mg obtenus par broyage mécanique

IV.3.1. Mélanges NdH_{2,6} - 1Ni - 15Mg

IV.3.1.1. Caractérisations physico-chimiques des poudres

La figure IV.20 montre les diffractogrammes des rayons X du mélange 1NdH_{2,6} - 1Ni - 15Mg (Noté NdH - Ni - Mg) après différentes durées de broyage mécanique (1, 3 et 5h). Quelle que soit la durée de broyage, les principaux pics caractéristiques du Mg situés à 32°, 34° et 36° sont présents. En outre, nous pouvons observer des pics relatifs aux éléments ajoutés (*i.e.* Ni et NdH_{2,6}). La largeur à mi-hauteur des pics relatifs au magnésium augmente avec la durée du broyage, ce qui indique la diminution de la taille des cristallites et l'accumulation des défauts structuraux. La diminution de la taille des cristallites s'accompagne en générale, d'une augmentation de la contrainte interne associée à la présence de distorsion du réseau au niveau des joints des grains et à l'augmentation de la densité de dislocation par un broyage prolongé [24]. La taille des cristallites (estimée par EVA[®], tableau IV.5) de NdH_{2,6} reste quasi constante (22 à 24 nm) et celle du Ni et du Mg diminue de 67 à 52 nm et de 71 à 47 nm respectivement après 5h de broyage.

En se référant au rapport des intensités relatives des pics de diffraction des plans réticulaires (101) et (002), nous remarquons qu'il est modifié au-delà de 3h de broyage. Cela traduit l'existence d'une orientation préférentielle le long de l'axe c, qui est attendue pour la structure hexagonale compact du Mg. Cela peut être relié au fait que l'énergie requise pour effectuer une déformation par glissement perpendiculaire à l'axe c est plus faible que celle nécessaire pour effectuer une déformation dans une autre direction [24].

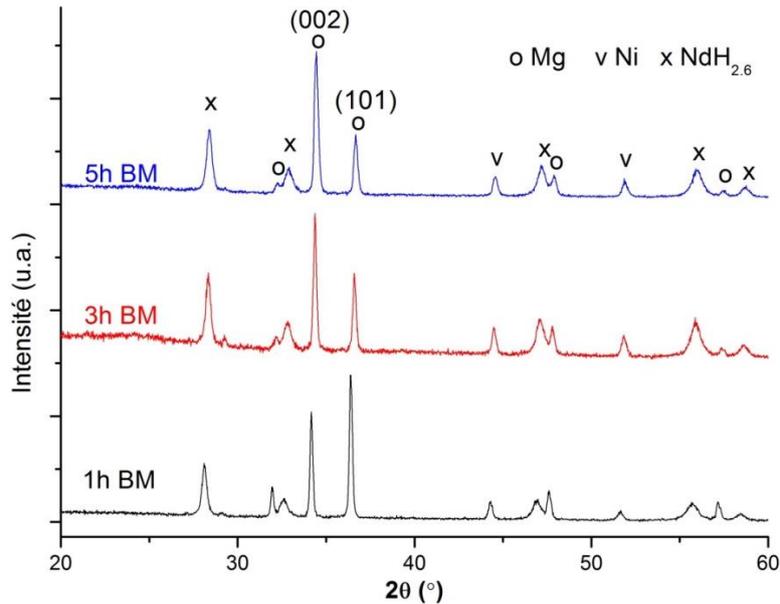


Figure IV.20: Diffractogrammes des rayons X du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1, 3 et 5h. Les plans réticulaires (002) et (101) relatifs au magnésium sont indiqués sur la figure pour mettre en évidence l'orientation préférentielle.

Les diffractogrammes montrent bien que le traitement mécanique n'a induit aucune réaction chimique entre le Mg et les autres éléments présents dans la mesure où nous n'observons aucun pic relatif à des composés ternaires (Nd - Ni - Mg) ou binaires (Mg - Ni et Mg - Nd). Notons toutefois que la diffraction des rayons X ne permettrait pas de détecter les phases présentes en trop faible quantité ou si elles sont mal (ou peu) cristallisées.

Tableau IV.5: Taille des cristallites (nm) des différentes phases du mélange NdH - Ni - Mg pour différentes durées du broyage.

Élément Durée de broyage	NdH _{2.6}	Ni	Mg
1h BM	22	67	71
3h BM	24	61	63
5h BM	22	52	47

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les différentes poudres et est présentée en figure IV.21.

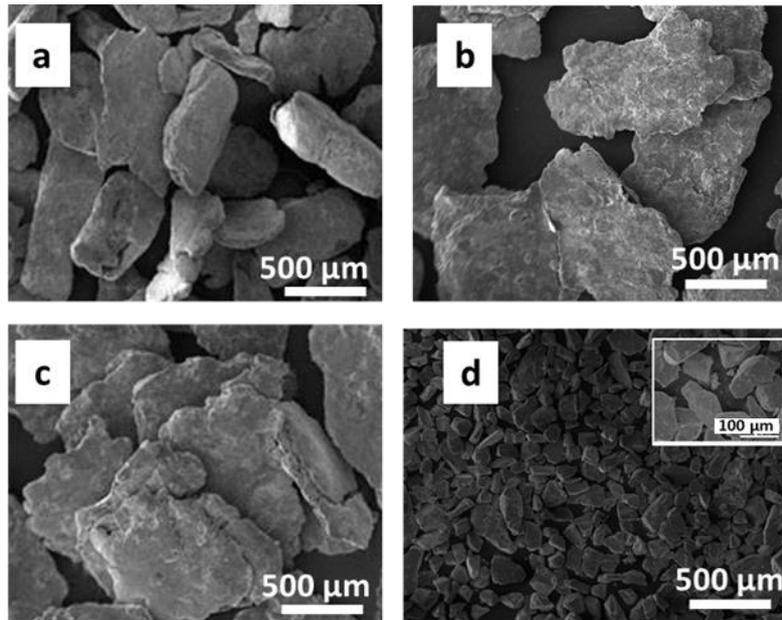


Figure IV.21: Micrographies MEB du mélange NdH - Ni - Mg broyé a) 1h, b) 3h, c) 5h et du c) composé NdNiMg₁₅ (pour comparaison)

Après 1h et 3h de broyage (figure IV.21.a et b), le processus mécanique conduit à l'aplatissement des particules de magnésium (pseudo-plaquettes). Ces "pseudo-plaquettes" de Mg ont un diamètre d'environ 500 μm. Après 5h de broyage, ces plaquettes deviennent significativement plus grandes (figure IV.21.b), avec un diamètre de l'ordre de 2 millimètres mettant ainsi en évidence le processus de soudage à froid du Mg ductile lors du broyage. La micrographie MEB du composé NdNiMg₁₅, met en évidence des particules facettées de 150 μm en moyenne.

IV.3.1.2. Hydrolyse du mélange 1NdH_{2.6} - 1Ni - 15Mg

Les tests d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1, 3 et 5h ont été réalisés, à température ambiante, dans une solution contenant 3,5% en masse de chlorure de sodium (35 g/L). Les résultats obtenus (rendements et cinétiques d'hydrolyse) pour le mélange après différentes durées de broyage (comparés à ceux du composé NdNiMg₁₅ obtenu par fusion et du magnésium pur), sont présentés sur la figure IV.22. Notons qu'une seule courbe est présentée pour l'hydrolyse dans l'eau pure dans la mesure où, quelque soit la poudre utilisée, le rendement d'hydrolyse reste toujours très faible (n'excède pas 20%).

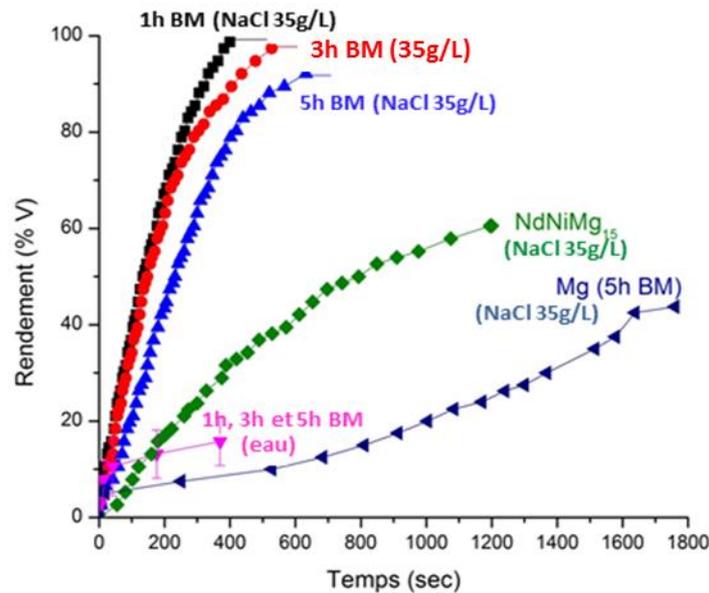
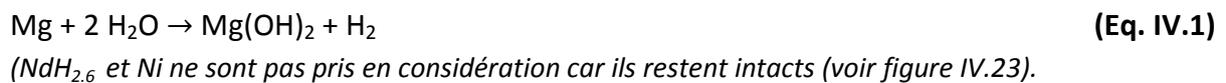


Figure IV.22: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg broyé (1, 3 et 5h), dans une solution de NaCl (35 g/L) et dans l'eau (même courbe quelque soit la durée du broyage) comparé à ceux obtenus pour le composé NdNiMg₁₅ et pour le magnésium pur.

La réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg est donnée par l'équation suivante:



La figure IV.22 montre que dans une solution salée (35 g/L de NaCl), le mélange broyé 1h a la cinétique d'hydrolyse et le rendement les plus élevés (95% en 360 sec) par rapport à ceux broyés 3h et 5h (90% en 360 sec et 540 sec respectivement).

Nous remarquons alors une légère diminution des performances d'hydrolyse après 5h de broyage qui peut être expliquée par (i) le phénomène de soudure (figure IV.21) ou (ii) la contamination ou l'oxydation de la poudre en surface pour des broyages longs [25].

Les performances d'hydrolyse du composé NdNiMg₁₅ broyé à la main (rendement maximal de 60% après 1200 sec), sont plus faibles que pour les mélanges broyés. Ceci peut être expliqué par l'absence de traitement mécanique qui conduit à la création des défauts morphologiques et structuraux. En outre, le nickel n'est plus à l'état métallique mais il est combiné au magnésium dans un composé (liaisons chimiques entre Mg et Ni). Ceci diminue (voire supprime) l'effet électrochimique empêchant ainsi le contact entre les trois composants de la cellule galvanique: Mg - Ni - électrolyte.

Toutefois, tous les échantillons présentent des meilleures performances d'hydrolyse par rapport au magnésium pur broyé 5 h (45% après 1800 sec).

Par rapport aux résultats de Awad *et al.* [12] obtenus pour le mélange Mg - 10 %^{mass.} Ni broyé 1h, nos mélanges présentent de meilleures propriétés (rendement maximal de 97% après 1800 sec pour Awad et al et 100% après seulement 420 sec pour notre mélange NdH - Ni - Mg broyé 1h). L'hydrure de néodymium joue probablement un rôle catalytique dans la réaction d'hydrolyse du Mg, comme cela est expliqué par Huang J.M. *et al.* où la vitesse d'hydrolyse et le rendement ont été améliorés en ajustant le rapport de TR (LaH₃)/Mg - MgH₂ [26].

IV.3.1.3. Produit final de l'hydrolyse

Le produit résultant de la réaction d'hydrolyse après 1800 sec du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1h a été caractérisé par DRX (figure IV.23).

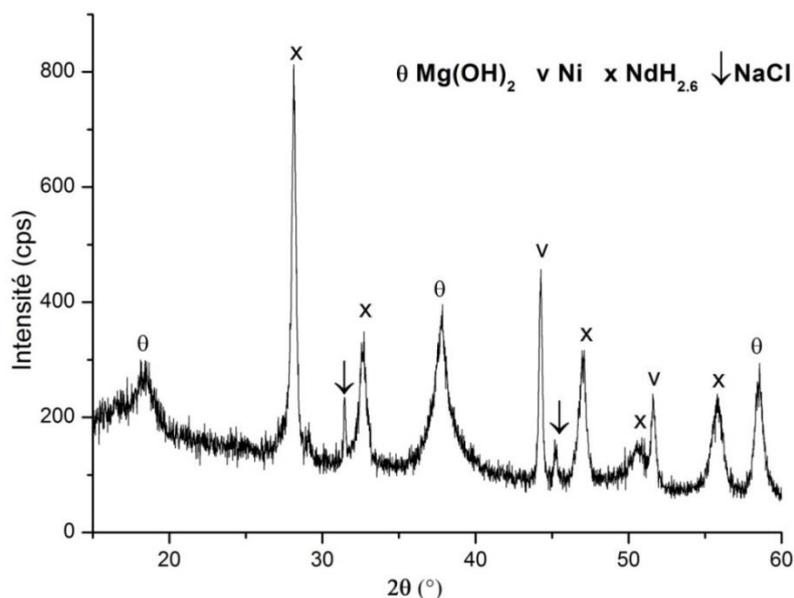


Figure IV.23: Diffractogramme des rayons X après hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1h.

Après hydrolyse, nous remarquons la disparition des pics relatifs au magnésium et l'apparition des pics relatifs à l'hydroxyde de magnésium. Ceci confirme la transformation totale du Mg en son hydroxyde Mg(OH)₂. De plus, les pics relatifs à NaCl ont été aussi détectés. Par contre, aucun pic de chlorure de magnésium MgCl₂ n'a été détecté.

De plus, nous pouvons remarquer la présence des pics relatifs à l'hydrure de néodyme (NdH_{2.6}) après hydrolyse, ce qui confirme qu'il n'intervient pas dans cette réaction (voir équation IV.1).

IV.3.1.4. Effet du milieu réactionnel

Afin de mieux comprendre l'effet du milieu réactionnel sur la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg broyé 5h, l'hydrolyse de ce mélange a été réalisée en présence de HCl et de NaCl, en conservant une même concentration en ions Cl^- (e.g. 0,01M). Ces résultats sont également comparés à ceux précédemment obtenus avec une concentration de 35 g/L de NaCl (équivalente à une concentration de 0,6 M en ions Cl^-). Les résultats sont présentés en figure IV.24.

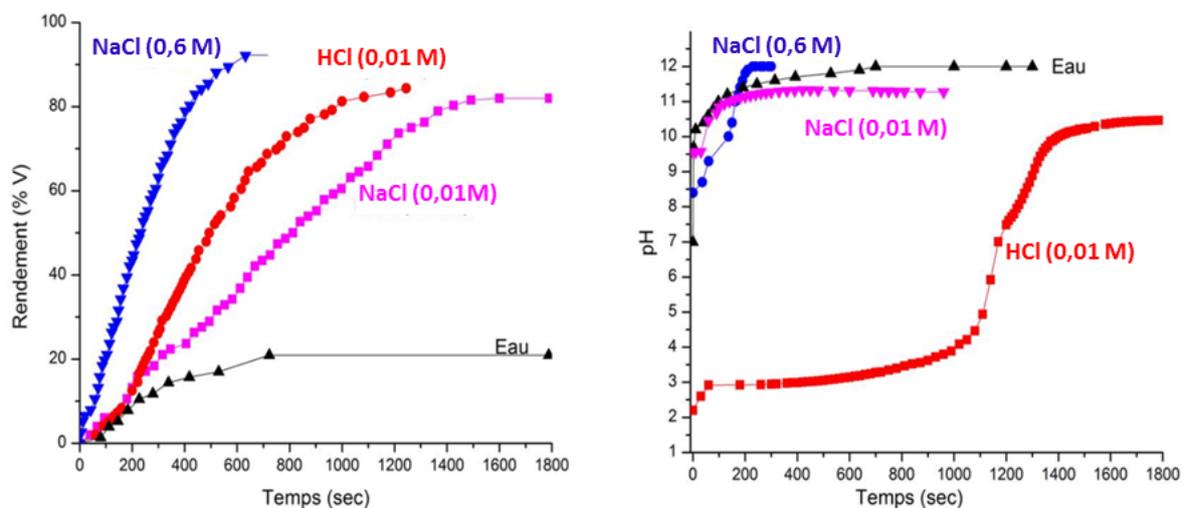


Figure IV.24: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg (broyé 5h) dans HCl et NaCl ayant une même concentration en ions Cl^- (e.g. 0,01 M), comparé à celle réalisée dans NaCl à 35 g/L (équivalente à une concentration de 0,6 M en ions Cl^-).

La dissolution anodique du Mg dans des environnements aqueux est couplée à la réduction de l'eau. En conséquence, une augmentation du pH se produit au voisinage immédiat de la surface conduisant au dépôt d'un produit poreux, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [27], sur la surface.

Dans un milieu acide, les ions H_3O^+ neutralisent les ions hydroxydes, et conduisent par conséquent à la destruction de la couche de passivation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. C'est la raison pour laquelle nous avons observé une meilleure cinétique dans un milieu acide à $\text{pH}=2$ (HCl (0,01 M)), que dans un milieu basique (une solution d'eau salée NaCl (0,01 M) ayant une même concentration en ion Cl^-). Ceci montre l'effet dominant (à concentration équivalente en ions Cl^-) des protons par rapport à celui des ions Cl^- dans la déstabilisation de la couche de passivation.

Pourtant, l'utilisation d'une solution de NaCl (35 g/L) ayant une concentration en ion Cl^- plus importante (e.g. $[\text{Cl}^-]=0,6\text{ M}$), conduit à une amélioration des performances d'hydrolyse.

Ceci est dû au fait que l'effet de l'acidité peut être contrebalancé par une augmentation de la concentration en Cl^- .

Notons que d'un point de vue pratique, une solution d'acide est potentiellement plus coûteuse qu'une solution salée et que sa manipulation est plus dangereuse.

IV.3.2. Mélanges NdCl_3 - 1Ni - 15Mg

Notre étude (système NdH-Ni-Mg) et des travaux antérieurs [12,26] ont montré que la présence d'éléments métalliques dans le mélange (tel que le Ni) et d'ions chlorures dans le milieu réactionnel sont efficaces pour la réaction d'hydrolyse du Mg. De même, une taille des particules faibles (inférieur à 500 μm) est nécessaire afin d'améliorer la cinétique d'hydrolyse (cas du système NdH-Ni-Mg). Pour cela, l'hydruure de néodyme a été remplacé dans le mélange par du chlorure de néodyme (NdCl_3). Notons également que les chlorures sont connus comme étant de très bons agents de broyage. Le mélange 1NdCl_3 - 1Ni - 15Mg (noté NdCl - Ni - Mg) a été synthétisé par broyage mécanique en utilisant toujours les mêmes conditions de broyage.

IV.3.2.1. Caractérisations physico-chimiques

Les diffractogrammes de rayons X, des mélanges de NdCl - Ni - Mg broyés 1, 3 et 5h avant hydrolyse et après 30 min d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) pour le mélange broyé 3h, sont présentés en figure IV.25.

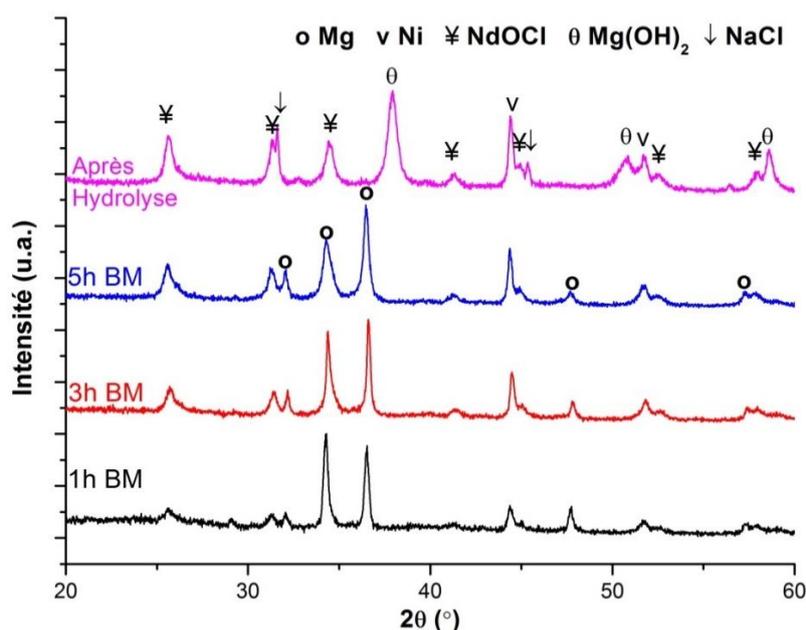


Figure IV.25: Diffractogrammes des rayons X du mélange NdCl - Ni - Mg broyé 1, 3 et 5h avant et après 30 min d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) du NdCl - Ni - Mg broyé 3h.

Les diffractogrammes des mélanges avant hydrolyse montrent la présence des pics relatifs aux composés Mg, Ni et NdOCl. Les largeurs à mi-hauteur des pics relatifs au Mg augmentent avec le temps de broyage, ce qui indique une diminution de la taille des cristallites (40 nm après 1h et 23 nm après 5h) et une accumulation de défauts structuraux (tableau IV.6). De plus, comme dans le cas du mélange NdH - Ni - Mg, nous remarquons une orientation préférentielle selon l'axe c qui apparaît après 1h de broyage seulement (contre 3h pour le mélange NdH - Ni - Mg) pour disparaître après 3h et 5h de broyage. Cela démontre la plus grande efficacité du broyage (grâce à l'ajout de NdCl₃) qui induit des dislocations dans toutes les directions (même les directions moins favorables énergétiquement). Les déformations sont ainsi aléatoires ce qui entraîne la disparition de la texturation selon la direction (002) [24]. Cette plus grande efficacité du broyage se traduit également par une diminution de la taille des particules (confirmé par MEB, figure IV.26).

Des pics relatifs à une nouvelle phase (*i.e.* NdOCl) apparaissent après broyage (avant hydrolyse) et persistent après l'hydrolyse. Cette phase NdOCl sera donc « spectatrice » de la réaction d'hydrolyse. Après hydrolyse, les pics relatifs au Mg disparaissent et sont remplacés par des pics de Mg(OH)₂ ce qui indique une réaction d'hydrolyse totale.

Tableau IV.6: Taille des cristallites (nm) des différentes phases du mélange NdCl - Ni - Mg pour différentes durées du broyage.

Elément Durée de broyage	NdOCl	Ni	Mg
1h BM	16	31	40
3h BM	13	36	42
5h BM	12	37	23

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les mélanges NdCl - Ni - Mg broyés 1h, 3h et 5h. Elle est présentée sur la figure IV.26.

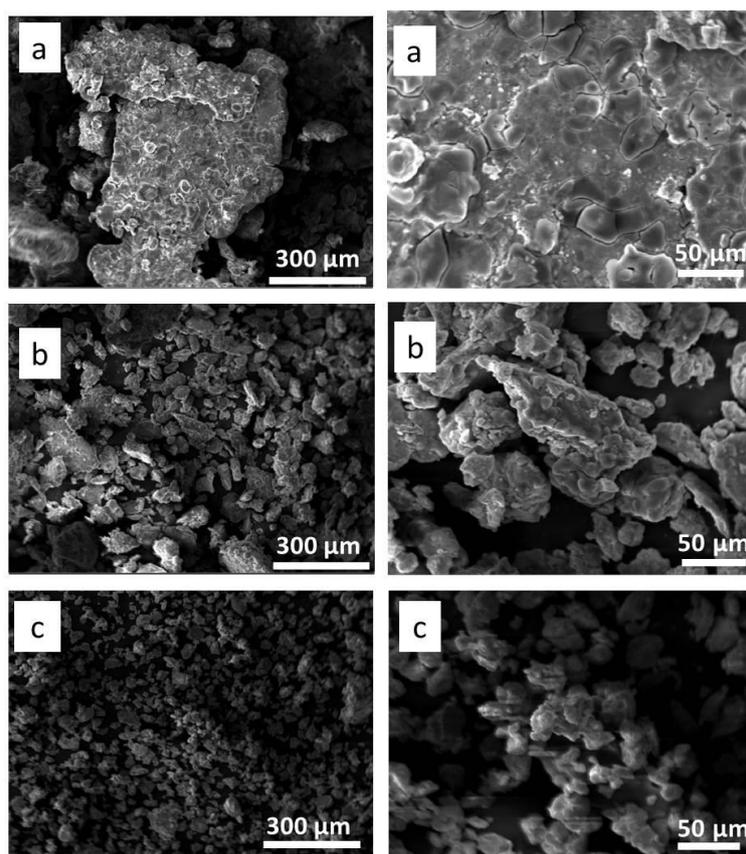


Figure IV.26: Micrographies MEB du mélange NdCl - Ni - Mg broyé 1h (a), 3h (b) et 5h (c).

Après 1h de broyage, des pseudo-plaquettes de Mg de diamètre moyen compris entre 150 et 300 μm (donc inférieure à celle du mélange NdH - Ni - Mg (section VI.1.1)) se forment et montrent clairement des fissures (figure IV.26.a). L'augmentation du temps de broyage jusqu'à 3 et 5h conduit à une diminution considérable de la taille des particules jusqu'à 50 et 20 μm respectivement (figure IV.26.b et c). Des résultats similaires (diminution de la taille des particules) sont observés dans la littérature après l'ajout de différents sels lors du broyage mécanique (CuCl [28], CoCl₂ [29], AlCl₃ [30]). Cette diminution est donc attribuable à l'ajout du sel de Nd (*i.e.* NdCl₃) pendant le broyage mécanique. Ce sel empêche ou limite le processus de soudage lors du traitement mécanique.

D'après ces résultats, les effets préliminaires de l'addition de NdCl₃ sur la poudre de magnésium peuvent être résumés comme suit:

1. La présence de NdCl₃ améliore l'efficacité du processus mécanique (*e.g.* la diminution de la taille des cristallites et des particules, la création des défauts microstructuraux), ce qui conduit à une amélioration de la réaction d'hydrolyse de Mg.

2. D'autre part, NdCl_3 semble protéger le Mg contre l'oxydation lors du broyage en piégeant l'oxygène et en se transformant en NdOCl .

IV.3.2.2. Hydrolyse du mélange $1\text{NdCl}_3 - 1\text{Ni} - 15\text{Mg}$

Les tests d'hydrolyse du mélange broyé 1h, 3h et 5h sont réalisés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés en figure IV.27. Une seule courbe est présentée pour l'hydrolyse dans l'eau pure (quelque soit la poudre utilisée, le rendement d'hydrolyse n'excède pas 30%).

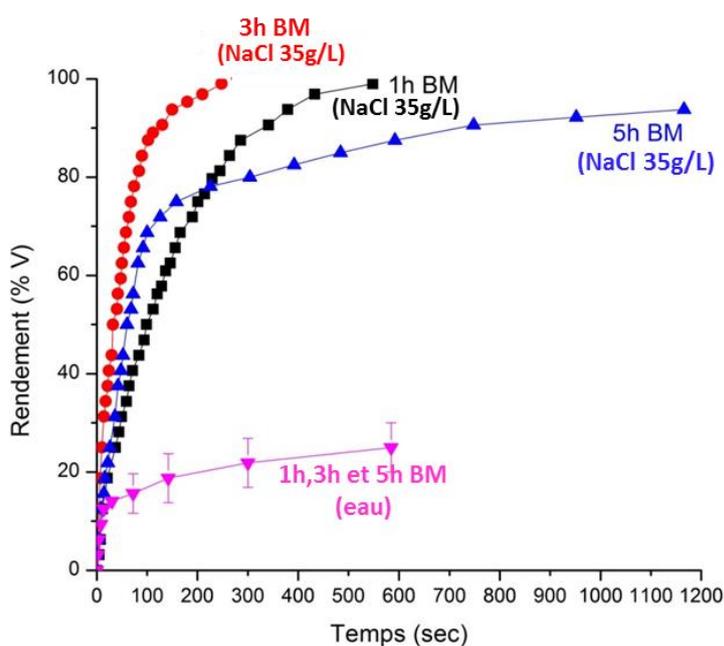


Figure IV.27: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange $\text{NdCl}_3 - \text{Ni} - \text{Mg}$ (broyé 1h, 3h et 5h), dans NaCl (35 g/L) et dans l'eau (même courbe quelque soit la durée du broyage).

Les meilleures cinétiques et rendements sont obtenus avec le mélange broyé 3h avec un rendement total de 100% atteint en 240 sec, en comparaison avec celui broyé 1h qui nécessite 540 sec pour atteindre un rendement de 100%. Pour le mélange broyé 5 h, la cinétique d'hydrolyse diminue après 120 sec, et le rendement maximal de production d'hydrogène est de 95% en 1200 sec.

Les meilleures performances d'hydrolyse obtenues avec le mélange broyé 3h peuvent être attribuées à la petite taille des particules (figure IV.26.b), à une densité de défauts plus élevée, et à une surface spécifique plus importante. La diminution des performances d'hydrolyse après un broyage plus long (e.g. 5h) peut être expliquée par la passivation des

fines particules de Mg par une couche de MgO (durant la manipulation, avant hydrolyse) réduisant le rendement de génération d'hydrogène.

On peut donc conclure qu'il existe une durée de broyage optimale qui permet d'obtenir des performances d'hydrolyse optimales (3h dans le cas du NdCl - Ni - Mg).

Afin de mieux comprendre l'effet des chlorures métalliques, nous avons choisi d'ajouter 15 % massique d'un sel (NaCl et NiCl₂) au mélange 1NdH_{2.6} - 1Ni - 15Mg. Les mélanges 1NdH_{2.6} - 1Ni - 15Mg + 15 %^{mass.} NaCl et 1NdH_{2.6} - 1Ni - 15Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ seront notés NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl et NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ respectivement. Les conditions de broyage et des tests d'hydrolyse sont les mêmes que celles citées précédemment.

IV.3.3. Mélanges NdH_{2.6} - 1Ni - 15Mg + 15 %^{mass.} NaCl

IV.3.3.1. Caractérisations physico-chimiques

Les diffractogrammes de rayons X de ces mélanges après broyage montrent la présence des pics relatifs aux phases: Mg, NdH_{2.6} et Ni. Aucun pic correspondant à un composé ternaire ou binaire du système NdNi-Mg n'a été décelé. L'augmentation des largeurs à mi-hauteur des pics relatifs au Mg traduisent la diminution de la cristallinité résultante de l'accumulation des défauts. L'effet du broyage est également suivi par une analyse MEB réalisée sur le mélange broyé avec du NaCl (figure IV.28).

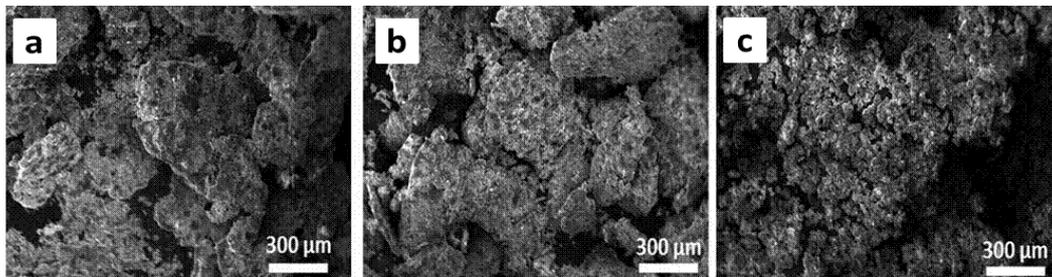


Figure IV. 28: Micrographies MEB du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl broyé 1h (a) 3h (b) et 5h (c).

En effet, les micrographies MEB présentées en figure IV.28 montrent des fissures et des fractures dès la première heure de broyage, qui s'accompagnent d'une diminution de la taille des particules après 5h de broyage. La taille des particules diminue de 400 μm (après 1 et 3h de broyage), jusqu'à 5 à 20 μm (après 5h de broyage). Cette diminution est favorisée par la présence de NaCl lors du broyage mécanique.

IV.3.3.2. Hydrolyse du mélange $1\text{NdH}_{2.6} - 1\text{Ni} - 15\text{Mg} + 15\%^{\text{mass.}} \text{NaCl}$

La figure IV.29 montre la production d'hydrogène par hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg + $15\%^{\text{mass.}}$ NaCl broyé 1, 3 et 5h.

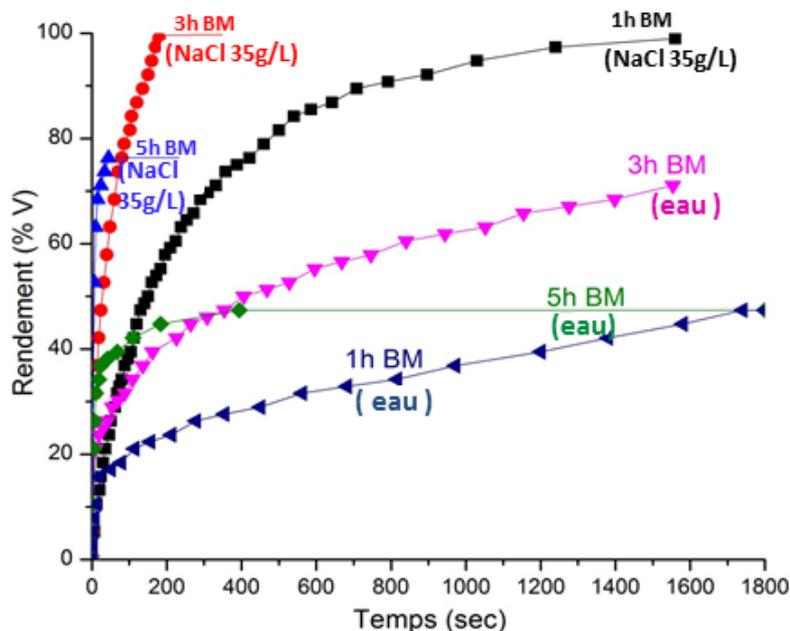


Figure IV.29: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange broyé NdH - Ni - Mg + $15\%^{\text{mass.}}$ NaCl (broyé 1, 3 et 5h), dans l'eau et dans NaCl à 35 g/L

La réaction d'hydrolyse dans l'eau pure pour le mélange broyé 1, et 5h montre un rendement maximal de 50% après 1800 sec et 420 sec respectivement, et de 70% après 1500 sec pour celui broyé 3h (figure IV.29). On observe alors une amélioration significative par rapport aux travaux de Liu Y. *et al* [30] et Grosjean M.H. *et al.* [31] qui ont obtenus des rendements de 60% et 45% après 1h d'hydrolyse dans l'eau pour les mélanges Mg - 7% en masse NaCl broyé 6h [30] et 0,5h [31] respectivement.

Le mélange broyé 5h montre la meilleure vitesse initiale de production d'hydrogène (76% du volume d'hydrogène théorique a été dégagé après 40 secondes seulement, dans NaCl (35 g/L)) comparé aux mélanges broyés 1 et 3h. Cela peut être expliqué par la faible taille des particules de cet échantillon (5 à 20 μm) et donc par la grande surface réactive. Cependant, le blocage de la réaction d'hydrolyse avant d'atteindre le rendement théorique total (rendement expérimental en deçà de 80%) est expliqué par la grande réactivité de la poudre qui s'oxyde rapidement à l'air (*e.g.* avant hydrolyse, l'échantillon s'enflamme s'il est

exposé brusquement à l'air). Cette oxydation conduit à une limitation du rendement en bloquant l'accès au Mg [24, 25].

Les performances optimales (en terme de cinétique et de rendement) sont obtenues pour la poudre broyée 3h avec un rendement de 100% atteint au bout de 180 sec seulement (comparé à 1560 sec pour le mélange broyé 1h).

IV.3.3.3. Energie d'activation

Afin de montrer les effets bénéfiques de la présence d'une terre rare et de l'ajout d'un sel lors du broyage, nous avons calculé l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) des mélanges les plus performants, NdH - Ni - Mg broyé 1h et NdH - Ni - Mg+15 %^{mass.} NaCl broyé 3h (figure IV.30).

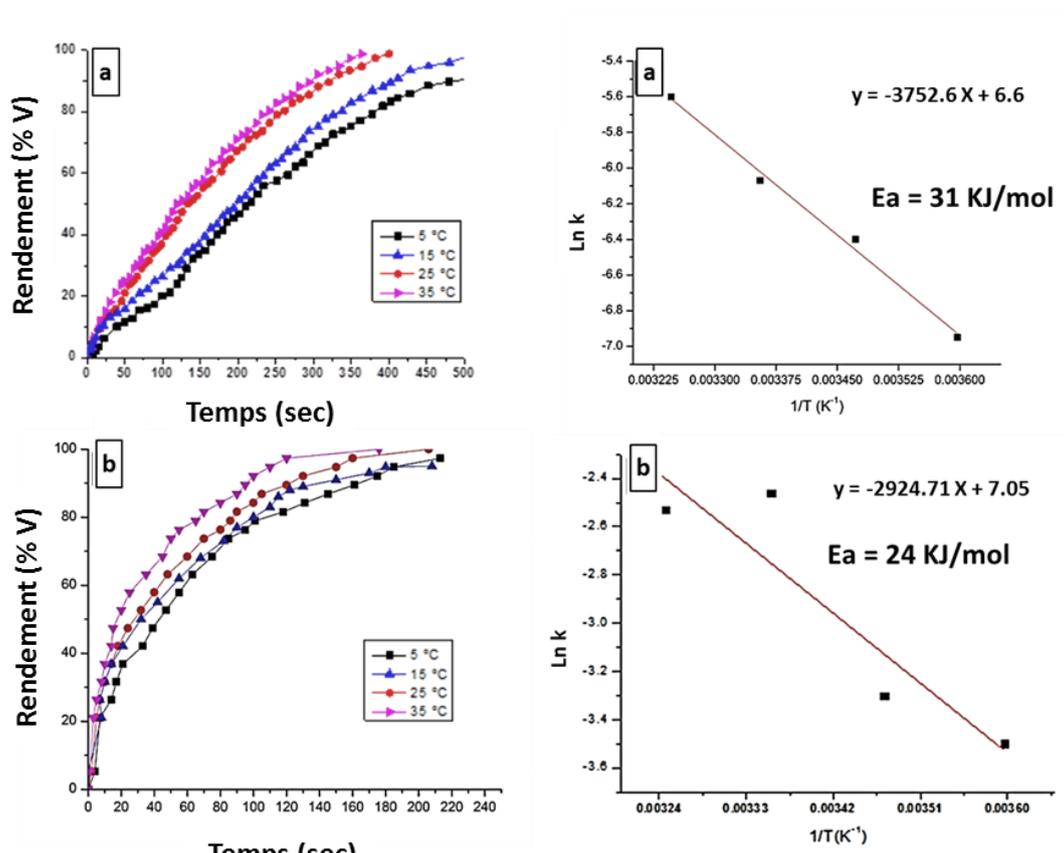


Figure IV.30: Détermination des énergies d'activation correspondantes à l'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) de a) NdH - Ni - Mg broyé 1h et b) NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl broyé 3h.

La cinétique d'hydrolyse des deux échantillons augmente avec l'augmentation de la température de 5°C à 35°C mais plus significativement dans le cas du mélange NdH - Ni - Mg. L'énergie d'activation calculée pour ce dernier est identique à celle obtenue pour le mélange Mg - 10 %^{mass.} Ni (*i.e.* 31 kJ/mol) [12]. En effet, l'amélioration de la cinétique n'est observée que pendant les dernières minutes de la réaction.

En revanche l'énergie d'activation du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl est plus faible (24 KJ/mol) ce qui traduit l'effet bénéfique de la réalisation du broyage en présence d'un sel (*i.e.* NaCl).

IV.3.4. Mélange 1NdH_{2,6} - 1Ni - 15Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂

Les résultats des caractérisations DRX (*c.f.* annexe figure A.IV.1) et MEB (figure IV.31) du mélange 1NdH_{2,6} - 1Ni - 15Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ (Noté NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂) broyé 1, 3 et 5h sont similaires à ceux du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl. On observe: aucune réaction entre les différents éléments, une diminution de la cristallinité et de la taille des particules et une augmentation de la densité des défauts.

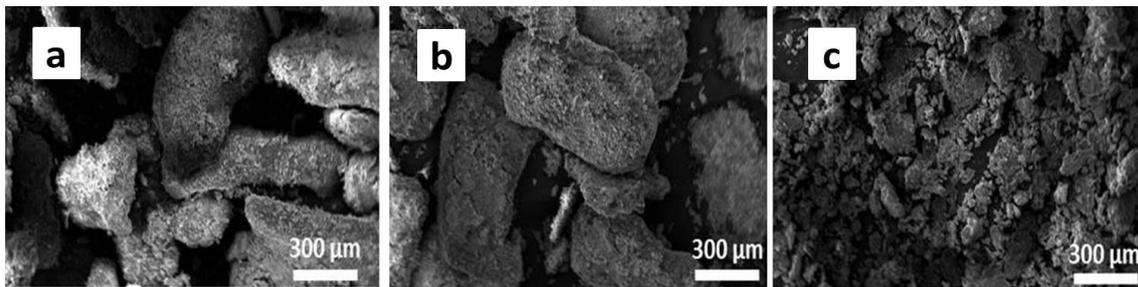


Figure IV.31: Micrographies MEB du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ broyé 1h (a) 3h (b) et 5h (c).

Les micrographies MEB (figure IV.31) montrent une diminution de la taille des particules de 400 μm après 1h de broyage à environ 100 μm (de 50 à 150) après 5h. Dans les échantillons broyés en présence de NaCl, les particules après 5h de broyage ont une taille beaucoup plus petite (5 à 20μm).

Les résultats des réactions d'hydrolyse des mélanges broyés en présence de 15 %^{mass.} NiCl₂ sont présentés dans la figure IV.32.

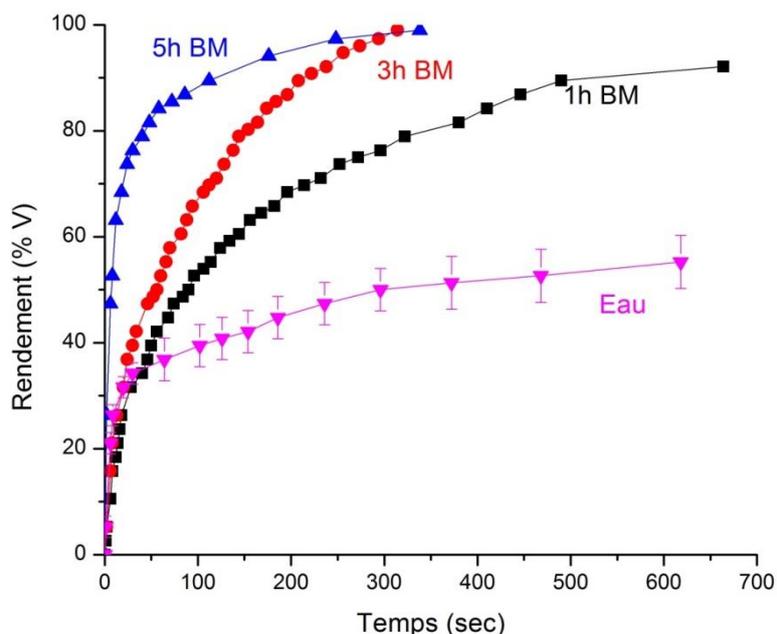


Figure IV.32: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ (broyé 1, 3 et 5h), dans une solution de NaCl (35 g/L) et dans l'eau (même courbe quelque soit la durée du broyage).

Dans l'eau pure, le rendement à la fin de la réaction atteint 50% quelque soit la durée du broyage. Le tableau IV.7 résume les résultats d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) pour les différents échantillons broyés (1,3 et 5h).

Tableau IV.7: Temps nécessaire pour obtenir le rendement maximal de la réaction d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ broyé 1h, 3h et 5h.

Durée de broyage	Rendement maximal	Temps nécessaire
1h	95%	480 sec
3h	100%	240 sec
5h	100%	120 sec

On peut remarquer que les meilleures performances d'hydrolyse sont obtenues pour le mélange broyé 5h, contrairement au mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl broyé 5h (qui s'oxydait facilement et s'enflammait s'il était exposé brusquement à l'air). Cette différence peut être expliquée par la présence des particules moins réactives (*i.e.* moins oxydables) que celles du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl broyé 5h.

On peut donc déduire que la présence d'un sel, soit dans le milieu réactionnel soit lors du broyage mécanique, améliore nettement les performances d'hydrolyse. Son effet se traduit par l'augmentation de la réactivité de la poudre de magnésium et permet d'avoir un milieu conducteur nécessaire pour l'interaction électrochimique.

IV.3.5. Comparaison des réactions d'hydrolyse

Afin de comparer la cinétique de production d'hydrogène des différents mélanges étudiés, nous avons comparé (figure IV.33) les temps nécessaires pour dégager deux tiers de la quantité d'hydrogène théorique (*i.e.* $t_{2/3}$ ne tient pas compte de la fin de la réaction. Ceci nous permet de comparer les réactions ayant une bonne cinétique au début de la réaction, mais n'atteignant pas un rendement de 100% avec ceux ayant des cinétiques comparables, mais atteignant un rendement total).

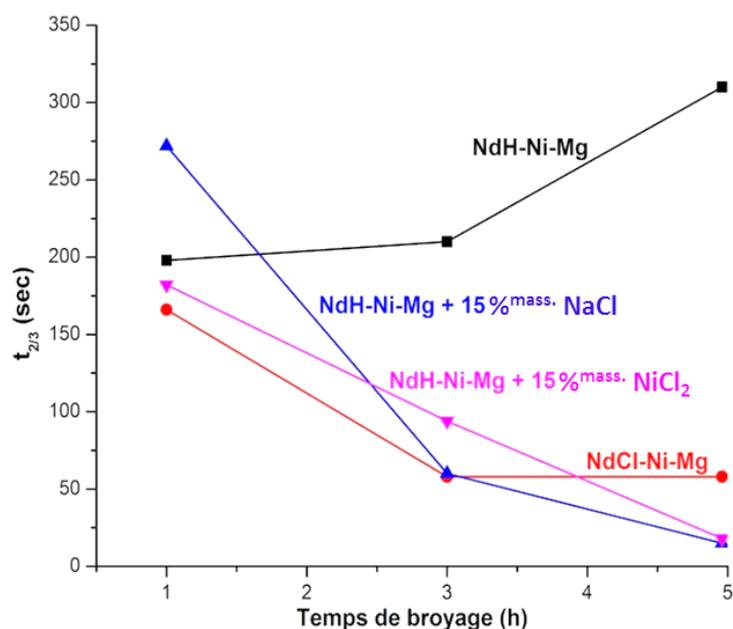


Figure IV.33: Temps nécessaire pour dégager deux tiers ($t_{2/3}$) de la quantité d'hydrogène théorique pour les différents mélanges en fonction du temps de broyage.

La présence d'un sel (NdCl_3 , NiCl_2 ou NaCl) permet la diminution de $t_{2/3}$ (*i.e.* amélioration de la cinétique) après 3h de broyage pour les différents mélanges étudiés. Cette diminution est attribuée à la diminution de la taille des particules et/ou à la formation des défauts morphologiques induits par la présence d'un sel lors du broyage.

Les rendements de production d'hydrogène en fonction du temps, de la réaction d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L), des différents mélanges broyés 3h ont été comparés dans la figure IV.34.

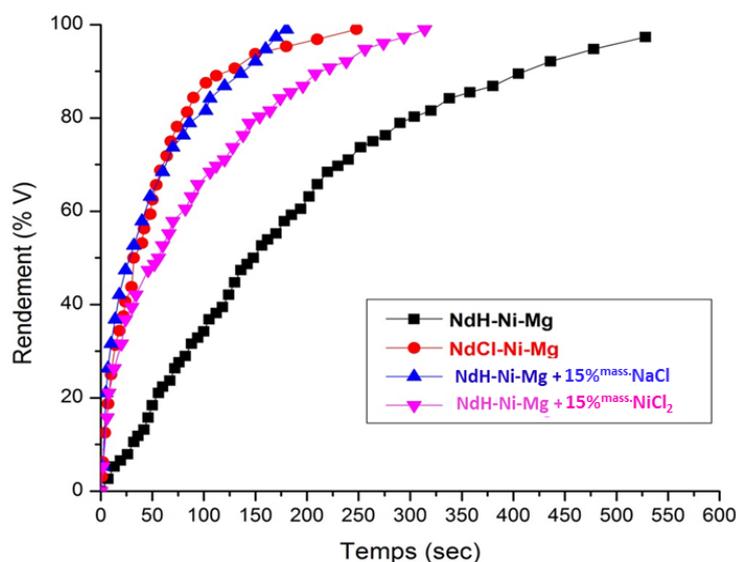


Figure IV.34: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse dans NaCl (35 g/L) des mélanges NdH - Ni - Mg, NdCl - Ni - Mg, NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl et NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ broyés 3h.

La présence de NdCl₃, NaCl ou encore du NiCl₂ lors du broyage a permis d'améliorer les performances (rendement et cinétique) de la réaction d'hydrolyse. En effet, un rendement de 100% a été obtenu après 180, 240 et 360 sec pour les mélanges NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl, NdCl - Ni - Mg et NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NiCl₂ respectivement. Pour rappel pour le mélange NdH - Ni - Mg, 600 sec sont nécessaires pour produire 97% du rendement théorique.

Parmi ces mélanges, le mélange le plus performant est: NdH - Ni - Mg + 15%^{mass.} NaCl broyé 3h.

Afin de mettre en évidence la différence entre l'effet de NaCl, utilisé en tant que (i) additif durant le broyage ou (ii) soluté dans le milieu réactionnel (eau salée), une comparaison entre la réaction d'hydrolyse dans l'eau pure du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl et celle du mélange NdH - Ni - Mg dans une solution de NaCl (de concentration équivalente aux 15 %^{mass.} ajoutés lors du broyage) a été effectuée. Le résultat est présenté en figure IV.35

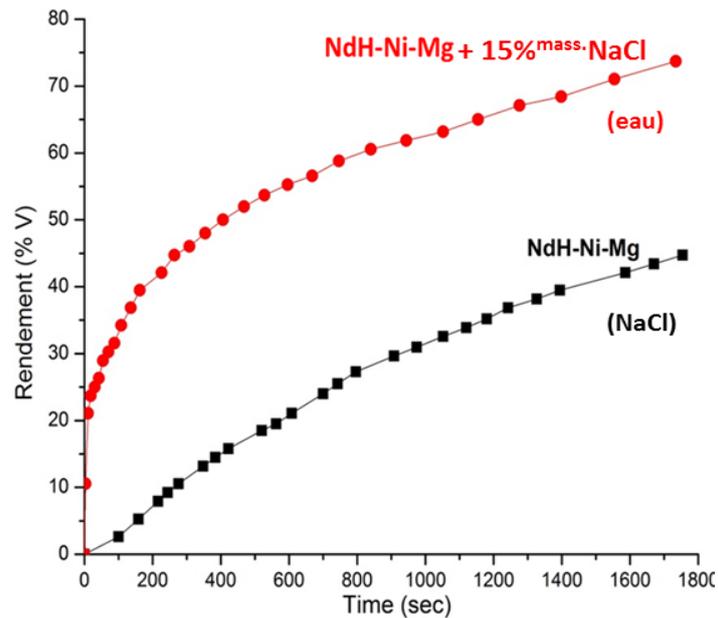


Figure IV.35: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl (broyé 3h) dans l'eau et du mélange NdH - Ni - Mg (broyé 3h) dans une solution de NaCl de concentration équivalente à 15 %^{mass.} ajouté lors du broyage.

La performance d'hydrolyse est nettement améliorée lorsque le sel est introduit lors du broyage. Dans les deux cas, NaCl contribue (i) à la déstabilisation de la couche de passivation de $Mg(OH)_2$ et (ii) à l'assurance du milieu conducteur pour la formation de la microcellule galvanique (entre le Mg et le Ni). Mais sa présence durant le broyage améliore l'efficacité du processus mécanique ce qui conduit à l'obtention de poudre plus fines et donc plus réactives.

Nous pouvons en déduire qu'il est préférable d'ajouter un faible pourcentage de sel lors du broyage mécanique. Le cas idéal étant d'ajouter le sel à la fois lors du broyage et dans le milieu réactionnel.

IV.3.6. Système Gd-Cu-Mg

Les tests d'hydrolyse des mélanges $1GdH_2 - 1Cu - 15Mg$ (Noté GdH - Cu - Mg) et $1GdH_2 - 1Cu - 15Mg + 15 \%^{mass.} NaCl$ (Noté GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl) broyés 1, 3 et 5h ont été réalisés, à température ambiante, dans une solution de NaCl (35 g/L). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux du composé $GdCuMg_{15}$ synthétisé par fusion et broyé à la main.

IV.3.6.1. Caractérisations physico-chimiques des poudres

La figure IV.36 montre les diffractogrammes des rayons X des mélanges GdH - Cu - Mg et GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl après 5h de broyage mécanique.

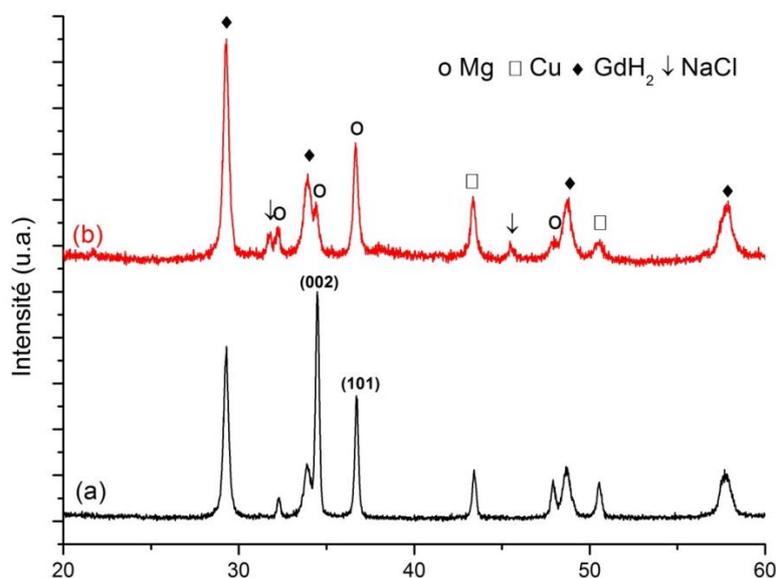


Figure IV.36: Diffractogrammes des rayons X des mélanges (a) GdH - Cu - Mg et (b) GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl, broyés 5h. Les plans réticulaires(002) et (101) relatifs au magnésium sont indiqués sur la figure pour mettre en évidence l'orientation préférentielle.

Les diffractogrammes montrent qu'aucune réaction chimique n'a été induite entre le Mg et les autres éléments présents quelle que soit la durée de broyage (c.f. annexe figure A.IV.2 et 3). Nous remarquons que l'orientation préférentielle selon l'axe c disparaît après 3h de broyage en présence de NaCl (figure IV.36.b).

Ceci montre encore une fois, que la présence d'un sel permet d'augmenter l'énergie transmise à la poudre et de rendre les déformations aléatoires ce qui conduit à la disparition de l'orientation préférentielle selon l'axe c.

L'effet du broyage est également suivi par analyse MEB réalisée sur les mélanges broyés 1, 3 et 5h avec et sans addition de NaCl (figure IV.37).

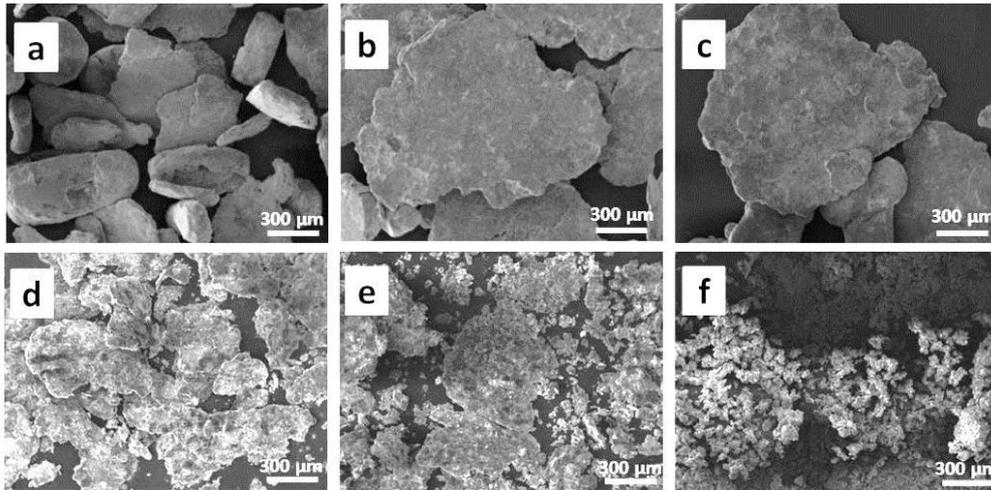


Figure IV.37: Micrographies MEB du mélange GdH - Cu - Mg broyé a) 1h, b) 3h et c) 5h et du mélange GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl broyé d) 1h, e) 3h et f) 5h.

Une heure de broyage du mélange GdH - Cu - Mg, conduit à la formation de pseudo-plaquettes de Mg ayant un diamètre moyen de 500 μm (figure IV.37.a). L'augmentation du temps de broyage jusqu'à 3 et 5h, conduit à la formation de plaquettes significativement plus grandes (figure IV.37.b et c).

Ces résultats sont différents de ceux obtenus après 1h et 3h de broyage du mélange GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl (figure IV.37.d et e respectivement). L'ajout de NaCl durant le broyage permet la formation de plus fines pseudo-plaquettes de Mg avec une surface présentant des fractures et des fissures. L'augmentation du temps de broyage jusqu'à 5h conduit à une diminution considérable de la taille des particules jusqu'à 50 μm . Comme il a été observé précédemment, cette diminution est attribuable à l'ajout du NaCl qui limite le processus de soudage lors du traitement mécanique.

Pour le composé GdCuMg_{15} synthétisé par fusion et broyé à la main, la micrographie MEB montre des particules cristallisées ayant une surface lisse (*c.f.* annexe figure A.IV.4).

IV.3.6.2. Hydrolyse des mélanges GdH - Cu - Mg et GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl

Les tests d'hydrolyse des mélanges GdH - Cu - Mg (figure IV.38.a) et GdH-Cu-Mg + 15 %^{mass.} NaCl (figure IV.38.b) broyés 1h, 3h et 5h sont réalisés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus ont été comparés à celui du composé GdCuMg_{15} (figure IV.38.a).

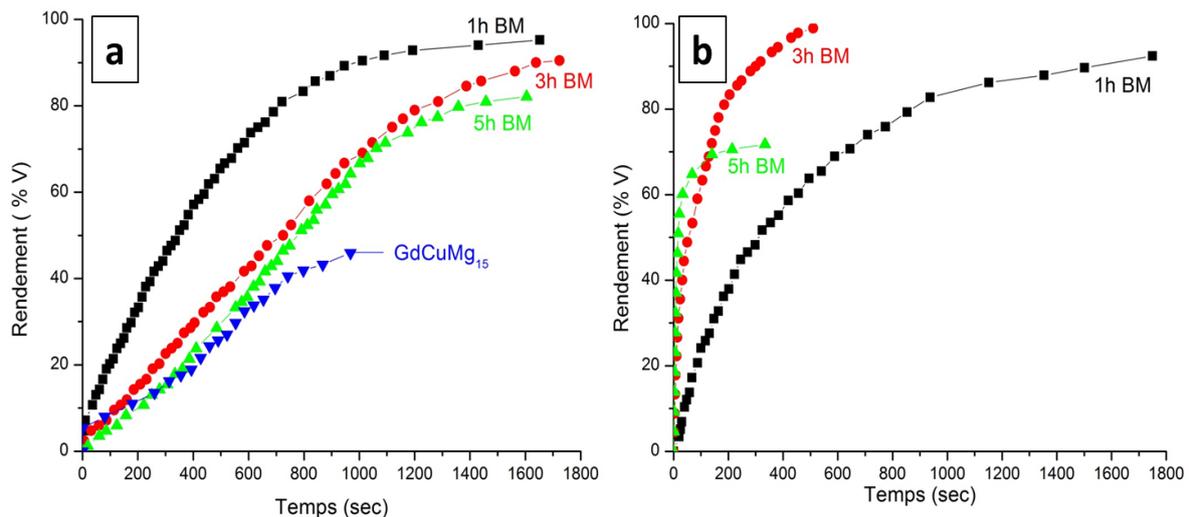


Figure IV. 38: Rendement de production d'hydrogène en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse dans une solution de NaCl (35 g/L) a) du mélange GdH - Cu - Mg broyé (1h, 3h et 5h) comparé à celui du composé GdCuMg₁₅ et b) du mélange GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl.

La figure IV.38.a montre que le mélange broyé 1h a la cinétique d'hydrolyse et le rendement les plus élevés par rapport à ceux broyés 3h et 5h. La diminution des performances d'hydrolyse après 3 et 5h de broyage peut être expliquée par (i) le phénomène de soudure et/ou (ii) la contamination ou l'oxydation de la poudre en surface pour des broyages longs [25].

Les performances d'hydrolyse (*i.e.* cinétique et rendement) de ce système sont moins bonnes que celles observées pour le système Nd-Ni-Mg. En effet, pour atteindre un rendement de 100%, 1500 sec sont nécessaires pour le mélange GdH - Cu - Mg broyé 1h, alors que seulement 550 sec étaient nécessaires dans le cas du mélange NdH - Ni - Mg broyé 1h.

L'ajout de NaCl durant le broyage conduit à une amélioration des performances (rendement et cinétique) de la réaction d'hydrolyse lorsque la durée de broyage augmente de 1h à 3h. Le mélange broyé 5h démontre la meilleure vitesse initiale de production d'hydrogène (70% du volume d'hydrogène théorique a été dégagé après 140 sec). Cela peut être expliqué par la faible taille des particules de cet échantillon (50 μm) et donc par la grande surface réactive qui s'oxyde plus rapidement à l'air lors de la manipulation [24, 25]. Nous pouvons alors conclure que la cinétique et le rendement optimaux sont obtenus dans le cas du mélange GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl broyé 3h.

IV.3.6.3. Energie d'activation

L'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du mélange GdH - Cu - Mg (broyé 1h) dans NaCl (35 g/L) a été calculée (figure IV.39).

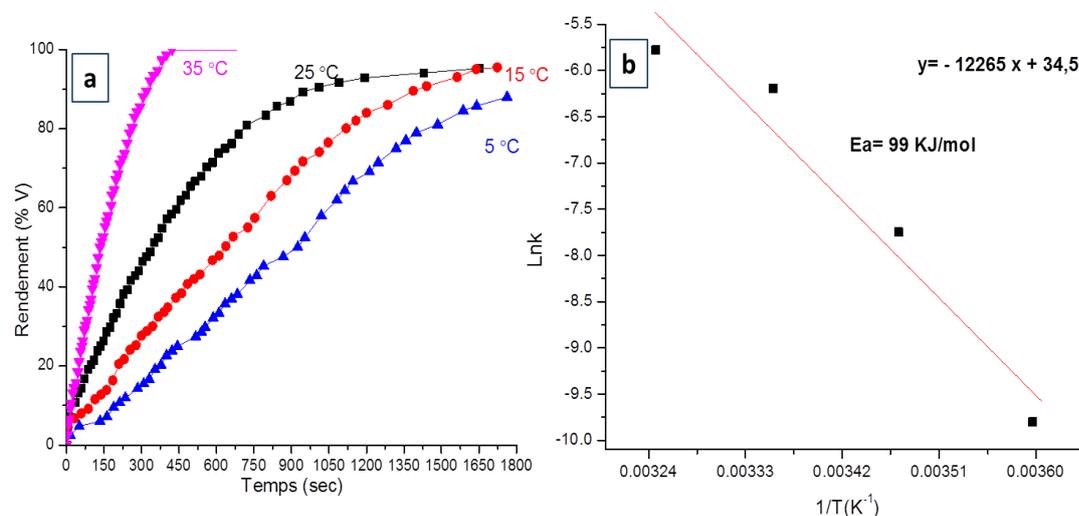


Figure IV.39: a) Effet de la température sur la cinétique de production d'hydrogène par hydrolyse du mélange GdH-Cu-Mg (broyé 1h) dans NaCl (35 g/L) et b) détermination de l'énergie d'activation correspondante.

L'augmentation de la température améliore significativement la cinétique de la réaction d'hydrolyse (figure IV.39.a).

A 5 °C le rendement ne dépasse pas 80%, même après 1800 sec. A 15 °C et 25 °C, 1800 et 1200 sec sont nécessaires respectivement pour atteindre un rendement de 100%. 350 sec sont suffisantes pour atteindre ce même rendement à 35 °C.

L'énergie d'activation calculée à partir du graphe de la figure IV.39.b (*i.e.* 99 kJ/mol) reste trois fois plus élevée que celle obtenue pour l'hydrolyse du mélange NdH - Ni - Mg (*i.e.* 31 KJ/mol). Ce résultat peut être attribué au fait que les microcellules galvaniques formées sont moins favorables dans le cas où le cuivre est utilisé comme métal de transition (différence de potentiel moins importante entre Cu et Mg en comparaison avec celui entre Ni et Mg) et/ou à un effet de la terre rare utilisée (Gd est un élément 4f⁷ alors que le néodyme est un élément 4f⁴).

IV.3.7. Conclusion

Les résultats de la production d'hydrogène par hydrolyse dans une solution de chlorure de sodium (équivalente à l'eau de mer) des mélanges de TR-M-Mg ayant un rapport molaire 1:1:15 peuvent être résumés comme suit:

- Les mélanges de NdH - Ni - Mg et GdH - Cu - Mg broyés présentent des meilleures performances d'hydrolyses par rapport aux composés synthétisés par fusion (*i.e.* NdNiMg₁₅ et GdCuMg₁₅). Le traitement mécanique induit des défauts morphologiques qui ne sont pas présents dans les composés issus de la fusion. De plus, dans les composés NdNiMg₁₅ et GdCuMg₁₅, le métal de transition (*i.e.* Ni et Cu) n'est pas à l'état métallique mais il est combiné au magnésium (liaisons chimiques entre Mg et Ni-TR ou Cu-TR). L'effet électrochimique diminue de par l'absence d'éléments métalliques isolés qui ne permet pas la formation de cellule galvanique: Mg - M - électrolyte.
- L'énergie d'activation obtenue pour l'hydrolyse du mélange GdH - Cu - Mg (*i.e.* 99 kJ/mol) est trois fois plus élevée que celle du mélange NdH - Ni - Mg (*i.e.* 31 kJ/mol). Ce résultat peut être attribué au fait que les microcellules galvaniques formées sont moins favorables dans le cas où le cuivre est utilisé comme métal de transition et/ou à un effet de la terre rare utilisée.
- La présence d'un sel pendant le broyage améliore l'efficacité du processus mécanique et par conséquent les performances d'hydrolyse (en augmentant la surface de réaction).
- Pour tous les mélanges, il existe un temps de broyage optimal. A titre d'exemple, pour les mélanges NdCl - Ni - Mg, les meilleures performances d'hydrolyse sont obtenues pour celui broyé 3h. Ce temps optimal de broyage correspond à la combinaison de: une faible taille des particules, une densité de défauts élevée, de nombreuses fractures et fissures. La diminution du rendement de production d'hydrogène pour des durées de broyage supérieures à cette durée optimale s'explique par l'oxydation des plus petites particules de Mg lors de la préparation de la manipulation (*i.e.* avant hydrolyse).
- Un temps optimal similaire est obtenu lorsque le sel (NaCl) est ajouté lors du broyage (NdH - Ni - Mg + 15 %^{mass.} NaCl et GdH - Cu - Mg + 15 %^{mass.} NaCl).

- Lorsque NiCl_2 est utilisé comme additif, le temps optimal de broyage est alors de 5h. Cette différence a été attribuée à la présence de particules moins réactives (*i.e.* de plus grandes tailles)

Références Bibliographiques du Chapitre IV

- [1] Meskers C.E.M *et al.*, Thermal de-coating of magnesium—a first step towards recycling of coated magnesium, *Magnesium Technology*, 2006, 33-38.
- [2] Antrekowitsch H. *et al.*, Recycling of different types of magnesium scrap. *Magnesium Technology*, **39**, 2002, 321-328.
- [3] Figen A.K. *et al.*, Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, FeCl₃, MnCl₂). *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 2015, 7483-7489.
- [4] Figen A.K. *et al.*, Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 2015, 16169-16177.
- [5] Uan J.Y. *et al.*, Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 2007, 2337-2343.
- [6] Uan J.Y. *et al.*, Producing hydrogen in an aqueous NaCl solution by the hydrolysis of metallic couples of low-grade magnesium scrap and noble metal net. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 2009, 1677-1687.
- [7] Uan J.Y. *et al.*, Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 2009, 6137-6142.
- [8] Yu S.H. *et al.*, Effects of concentrations of NaCl and organic acid on generation of hydrogen from magnesium metal scrap. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 3033-3040.
- [9] Awad A.S. *et al.*, Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb₂O₅ and V₂O₅) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell. *Energy*, **95**, 2016, 175-186.
- [10] Tunold H.H.R. *et al.*, The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. *Corrosion Science*, **17**, 1977, 353-365.
- [11] Makar G.L. *et al.*, Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 1990, 414-421.
- [12] AWAD A.S., Production d'hydrogène à partir des hydrures métalliques: méthodes d'hydrolyse et micro-ondes. Thèse de l'Université Bordeaux 1 et l'Université Libanaise, 2015, 202.
- [13] Curioni M., The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. *Electrochimica Acta*, **120**, 2014, 284-292.
- [14] Cohen M. *et al.*, Hoey G.R. Corrosion of anodically and cathodically in aqueous media. *Journal of The Electrochemical Society*, **105**, 1958, 245-250.
- [15] Creus J. *et al.*, technique de l'ingénieur: Corrosion et protection des métaux en milieu marin, COR 620, <https://books.google.com.lb/books?id=ERWT9I5WODEC>.
- [16] You J. *et al.*, Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotechnology*, **11**(1), 2016, 75.

- [17] Singh I.B. *et al.*, comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*, **3**(2), 2015, 142-148.
- [18] Groysman A. *et al.*, *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products*, Ed Springer, 2014.
- [19] Schneider C.A. *et al.*, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, **9**(7), 2012, 671-675.
- [20] Oh S. *et al.*, Design of Mg–Ni alloys for fast hydrogen generation from seawater and their application in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(10), 2016, 5296-5303.
- [21] Oh S. *et al.*, Fabrication of Mg–Ni–Sn alloys for fast hydrogen generation in seawater. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(12), 2017, 7761-7769.
- [22] Bilen M. *et al.*, Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, **72**, 2013, 134-140.
- [23] Zou M.S. *et al.*, Effect of the storage environment on hydrogen production via hydrolysis reaction from activated Mg-based materials. *Energy*, **76**, 2014, 673 - 678.
- [24] Grosjean M.H. *et al.*, Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media. *Electrochimica Acta*, **49**, 2004, 2461-2470.
- [25] Tayeh T., Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène, Thèse de l'Université Bordeaux 1 et l'Université Libanaise, 2014, 202.
- [26] Huang J.M. *et al.*, Improved hydrolysis properties of Mg₃RE hydrides alloyed with Ni. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 2014, 6813-6818.
- [27] Ouyang L.Z. *et al.*, The high capacity and controllable hydrolysis rate of Mg₃La hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, **580**, 2013, 317-319.
- [28] Wang S. *et al.*, Hydrolysis reaction of ball-milled Mg-metal chlorides composite for hydrogen generation for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 6771-6775.
- [29] Sun Q. *et al.*, A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg-CoCl₂ (magnesium-cobalt chloride) composite with pure water for portable applications. *Energy*, **79**, 2015, 310-314.
- [30] Liu Y. *et al.*, Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl₃. *Energy*, **53**, 2013, 147-152.
- [31] Grosjean M.H. *et al.*, Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*, **416**, 2006, 296-302.

**CHAPITRE V: ETUDE DE LA NOUVELLE PHASE
TERNAIRE RICHE EN Mg: NdNiMg₁₅**

V.1. Introduction

Les composés de certains systèmes ternaires TR-M-Mg ont récemment démontré des propriétés mécaniques améliorées par comparaison avec celles du magnésium pur [1]. Ceci nous permet donc d'envisager leur utilisation comme matériaux d'allégement de structures, notamment dans le secteur automobile.

Ces composés peuvent être aussi de bons candidats pour le stockage solide de l'hydrogène. L'ajout de terres rares dans des alliages de Mg utilisables pour le stockage de l'hydrogène facilite l'absorption de l'hydrogène grâce à la formation d'hydrures de terres rares (REH_x) [2, 3]. Le Nd a démontré un bon effet sur la cinétique d'absorption et de désorption d'hydrogène pour les alliages Mg-Ni [4, 5]. De ce fait, de nombreux travaux ont été menés sur la recherche de nouvelles phases dans le système ternaire Nd-Ni-Mg.

D'un point de vue cristallographique, seules trois phases riches en magnésium (%molaire de magnésium supérieur à 70 %) du système ternaire Nd-Ni-Mg ont été référencées dans la littérature: $NdNiMg_5$ [6], $Nd_4Ni_8Mg_{80}$ [7] et $Nd_{16}Ni_{12}Mg_{96}$ [8].

Le composé $NdNiMg_5$ a été découvert à l'ICMCB dans un travail antérieur [6]. Il présente une structure originale dans laquelle des couches infinies d'atomes de Mg forment des blocs empilés selon l'axe c et connectés entre eux par l'intermédiaire de liaisons Mg-Mg très courtes et d'une couche [NdNi] de type graphitique (figure V.1). Dans ces blocs, les atomes de magnésium forment un empilement de type *cfc*.

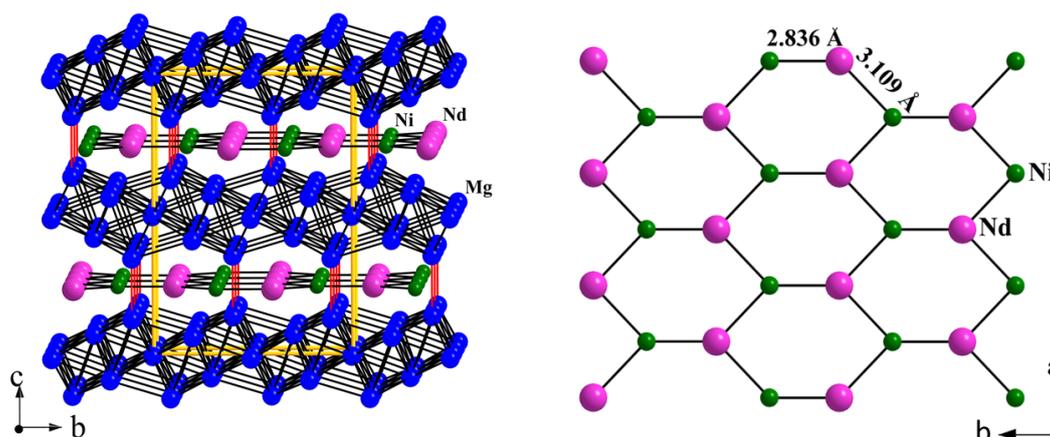


Figure V.1: A gauche: Vue de la structure de $NdNiMg_5$. A droite: vue des couches NiNd selon l'axe c.

Après le démarrage de notre travail, deux nouveaux composés ternaires riches en Mg ont été découverts, $\text{Nd}_4\text{Ni}_8\text{Mg}_{80}$ [7] et $\text{Nd}_{16}\text{Ni}_{12}\text{Mg}_{96}$ [8]. Le premier cristallise dans un système quadratique avec un groupe d'espace $I4_1/amd$. Sa structure montre la présence de complexes $[\text{NiMg}_6]$ et $[\text{NdMg}_{16}]$ formant deux réseaux tridimensionnels indépendants. Le second (*i.e.* $\text{Nd}_{16}\text{Ni}_{12}\text{Mg}_{96}$) cristallise dans un système quadratique avec un groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$. Sa structure est analogue à celle du composé NdNiMg_5 où des couches infinies de Mg sont séparées par des couches Nd-Ni et reliées par de courtes liaisons Mg-Mg.

L'existence d'un nouveau composé NdNiMg_{15} , phase la plus riche découverte à ce jour dans le système Nd-Ni-Mg, a été confirmée au cours de nos travaux. L'étude des propriétés structurales et physiques de ce composé est l'objet de la première partie de ce chapitre. Nous nous sommes notamment intéressés aux propriétés magnétiques de cette phase. En effet, dans ces systèmes, la terre-rare est porteuse d'un moment magnétique (parfois également le métal de transition) et il est donc possible d'observer différents types d'ordres magnétiques.

On peut ainsi évoquer le comportement magnétique de quelques composés TR-M-Mg riches en Mg qui ont été étudiés par notre groupe. Le composé $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_{9,5}\text{Mg}_{77,5}$ [9] présente au-delà de 40 K, un comportement magnétique qui obéit à une loi de Curie-Weiss (*e.g.* la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ est linéaire) avec une température paramagnétique de Curie (θ_p) de -20,8 K et un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 8,06 \mu_B$. Le moment effectif expérimental, proche de la valeur de celui de l'ion libre Gd^{3+} (*i.e.* $7,94 \mu_B$), indique que seul le gadolinium contribue au magnétisme dans ce composé. Pour le composé NdNiMg_5 [6], la valeur du moment magnétique effectif confirme que seuls les atomes de Nd contribuent au magnétisme. Un ordre antiferromagnétique en dessous de $T_N = 12 \text{ K}$ a été mis en évidence.

Les propriétés magnétiques de nombreux autres composés TR-M-Mg moins riches en Mg, ont été étudiés par d'autres auteurs (tableau V. 1).

Tableau V.1: Propriétés magnétiques de différents composés TR-M-Mg [10].

Composé	$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}$	TN, TC/K	Ordre magnétique
CeCu ₂ Mg	2,46	—	—
CePdMg	2,6(1)	2,1(2)	Ferromagnétique
CeAgMg	2,52(2)	—	—
CePtMg	2,5(1)	3,6(2)	Ferromagnétique
CeAuMg	2,6(1)	2,0(2)	Antiferromagnétique
Pr ₂ Cu ₂ Mg	3,47(2)	43,0(5)	Ferromagnétique
PrPtMg	3,59(2)	8,0(5)	Ferromagnétique
Nd ₂ Cu ₂ Mg	3,67(2)	12,0(5)	Ferromagnétique
EuAgMg	7,99(5)	22,0(3)	Ferromagnétique
EuAuMg	7,80(5)	36,5(5)	Ferromagnétique
Gd ₂ Ni ₂ Mg	7,86	49,00(5)	Antiferromagnétique
GdPdMg	7,66	95,7(1)	Ferromagnétique
GdAgMg	8,05	39,3(1)	Ferromagnétique
GdPtMg	8,27	97,6(1)	Ferromagnétique
GdAuMg	8,35	81,1(1);19,0(1)	Antiferromagnétique

Ce nouveau composé NdNiMg₁₅, du fait de sa densité très faible, a également été testé comme matériau de stockage de l'hydrogène et pour ses propriétés mécaniques dans l'éventualité d'une utilisation comme matériau de structure très léger.

V.2. Structure cristallographique du composé NdNiMg₁₅

V.2.1. Partie expérimentale

La structure du composé NdNiMg₁₅ a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre APEX II de la société Bruker (anticathode au molybdène, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les monocristaux ont été trouvés dans les résidus récupérés à l'ouverture du tube de tantale (il n'est pas possible d'en isoler dans la masse des lingots issus de la synthèse). La méthode de synthèse a été décrite en détail dans le chapitre II. Les cristaux sont issus d'une synthèse avec les conditions suivantes: fusion des éléments dans un tube de Ta scellé sous Ar, recuit à 700°C pendant 7 jours puis diminution lente de la température jusqu'à 300°C à 6°C/h. Un premier tri des cristaux a été fait à l'aide d'un microscope optique en se basant sur leur faciès. Ensuite ces cristaux présélectionnés ont été testés sur le diffractomètre en collectant aléatoirement suffisamment de taches de diffraction pour déterminer les paramètres de maille et vérifier la qualité des clichés de diffraction obtenus. Finalement, une collecte de l'ensemble des pics de diffractions a été

menée pour le monocristal considéré comme le meilleur. La maille de ce cristal est quadratique avec les paramètres $a = 10,0602(1)$ et $c = 7,7612(2)$ Å. Avant d'exporter les données vers le logiciel JANA2016 [11], utilisé pour la détermination structurale, une correction d'absorption de type numérique (qui tient compte du faciès du cristal) a été faite avec le logiciel SADABS 2012 [12]. L'ensemble des informations sur le traitement des données est disponible dans le tableau V.2.

Tableau V.2: Détails sur l'enregistrement et le traitement des données de diffraction des rayons X sur monocristal, résultats de l'affinement structural pour NdNiMg₁₅

Données sur le cristal	
Formule chimique / masse molaire M_r	NdNiMg ₁₅ / 567,5 g.mol ⁻¹
Système cristallin / groupe d'espace	Quadratique / P4/nmm (no. 129)
Température (K)	293
a / c	10,0602(1) Å / 7,7612(2) Å
V / Z	785,49(2) Å ³ / 2
dimensions du cristal	0,08 × 0,06 × 0,04 mm ³
Collecte des données	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
anticathode, longueur d'onde, μ	Mo $K\alpha$ / 0,71073 Å / 5,03 mm ⁻¹
Correction d'absorption	numérique, SADABS 2012
T_{\min} / T_{\max}	0,756 / 0,891
Nombre de réflexions mesurées	22820
Nombre de réflexions indépendantes	805
Nombre de réflexions observées ($I > 2\sigma(I)$)	769
$R_{\text{int}} / (\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$	0,048 / 0,747 (Å ⁻¹)
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] / wR(F^2) / S$	0,012 / 0,030 / 1,00
Nombre de réflexions	805
Nombre de paramètres affinés	31
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0,51, -0,33 e Å ⁻³

L'analyse des conditions de réflexion (faite avec le logiciel JANA2006) a permis de trouver le groupe d'espace P4/nmm. Afin de pouvoir comparer plus facilement les positions atomiques déterminées pour ce composé avec celles obtenues pour des phases qui cristallisent avec le même type structural, le choix d'origine 2 a été retenu (centre d'inversion à l'origine). Un

premier jeu de positions atomiques a été déterminé à l'aide du logiciel Superflip [13] qui est une alternative très efficace aux méthodes directes. La structure a été complètement résolue grâce à une analyse itérative des cartes de Fourier-différence. Les paramètres de déplacement anisotropes ont été affinés pour toutes les positions atomiques. Les taux d'occupations ont été libérés à la fin de l'affinement afin de confirmer qu'ils sont égaux à 100 % pour toutes les positions (à 2σ près). L'ensemble des données structurales est présenté dans les tableaux V.2 et V.3 ainsi que les distances interatomiques dans le tableau V.4.

Tableau V.3: Positions atomiques (Wyck: positions de Wyckoff, x, y et z : coordonnées fractionnaires) et paramètres de déplacement atomique équivalents (Ueq) pour NdNiMg₁₅

Position	Wyck.	X	y	z	U _{eq} (Å ²)
Nd1	2c	¼	1/4	0,93340(2)	0,00968(4)
Ni2	2c	¼	1/4	0,43049(5)	0,01473(8)
Mg3	4d	0	0	0	0,01656(2)
Mg4	8i	¾	0,40182(5)	0,15049(7)	0,0155(1)
Mg5	2b	¾	1/4	1/2	0,0317(3)
Mg6	8j	0,91021(4)	0,91021(4)	0,39055(7)	0,0172(1)
Mg7	8i	¾	0,98025(5)	0,73297(7)	0,0162(1)

Tableau V.4: Distances interatomiques (en Å) pour NdNiMg₁₅

Nd1	Mg6 ×4	3,3936(5)	Mg4	Mg3 ×2	2,9437(3)	Mg6	Ni2 ×1	2,6692(5)
	Mg7 ×4	3,4743(5)		Mg4 ×1	3,0547(8)		Mg6 ×1	3,0682(6)
	Mg4 ×4	3,5627(5)		Mg6 ×2	3,1056(6)		Mg4 ×2	3,1056(6)
	Mg3 ×4	3,5942(1)		Mg5 ×1	3,1130(5)		Mg7 ×2	3,1870(7)
	Ni2 ×1	3,8580(4)		Mg4 ×2	3,1816(7)		Mg6 ×2	3,2235(6)
	Ni2 ×1	3,9032(5)		Mg7 ×2	3,2427(5)		Mg3 ×1	3,2893(5)
Ni2				Mg7 ×1	3,4509(7)		Nd1 ×1	3,3936(5)
	Mg7 ×4	2,6410(6)				Mg7	Ni2 ×1	2,6410(6)
	Mg6 ×4	2,6692(5)	Mg5	Mg4 ×4	3,1130(5)		Mg6 ×2	3,1870(7)
	Nd1 ×1	3,8580(4)		Mg7 ×4	3,2610(5)		Mg4 ×2	3,2427(5)
	Nd1 ×1	3,9032(5)					Mg5 ×1	3,2610(5)
							Mg3 ×2	3,2650(3)
Mg3	Mg4 ×4	2,9437(3)					Mg7 ×2	3,2758(5)
	Mg7 ×4	3,2650(3)					Mg4 ×1	3,4509(7)
	Mg6 ×2	3,2893(5)					Nd1 ×1	3,4743(5)

V.2.2. Structure

La structure de NdNiMg_{15} est représentée sur la figure V.2, avec les liaisons Mg-Mg matérialisées par un trait (en considérant une distance Mg-Mg inférieure à $3,3 \text{ \AA}$).

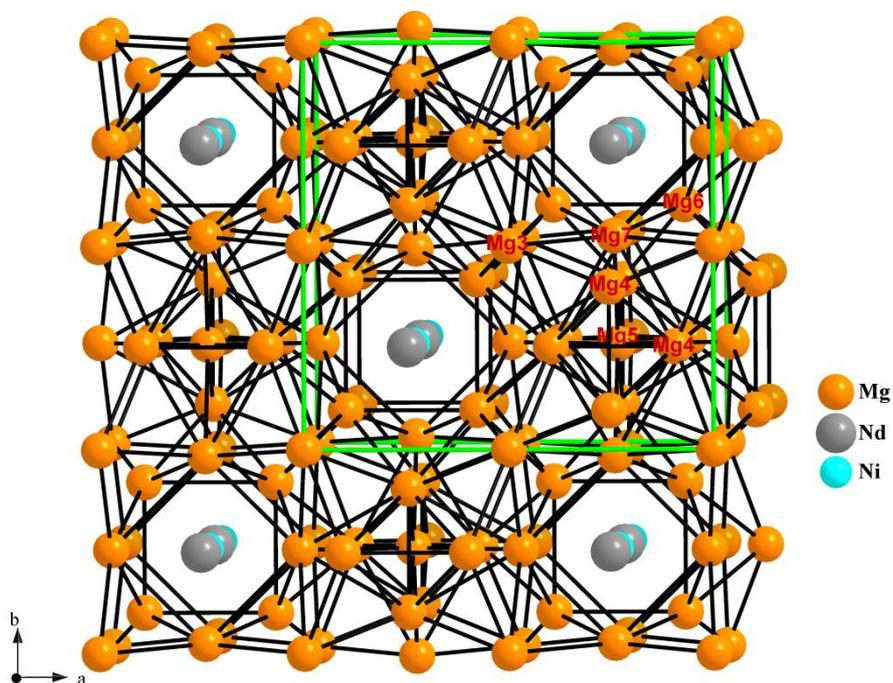


Figure V. 2: Structure de NdNiMg_{15} avec les liaisons Mg-Mg matérialisées par un trait noir ($d < 3.3 \text{ \AA}$).

On observe que le composé est essentiellement formé d'un réseau tridimensionnel d'atomes de magnésium dans lequel sont aménagés des tunnels qui contiennent des chaînes formées alternativement d'atomes de néodyme et de nickel. Les distances Nd-Ni égales à $3,858$ et $3,903 \text{ \AA}$ (tableau V.4) sont trop grandes pour considérer une liaison chimique entre ces deux éléments. En effet cette distance est très supérieure à la somme des rayons métalliques, égale à $3,07 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Nd}} = 1,82$ et $r_{\text{Ni}} = 1,25$, [14]) ou à celles des rayons covalents égale à $2,79 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Nd}} = 1,64$ et $r_{\text{Ni}} = 1,15$ [15]).

On peut observer sur la figure V.3 que les atomes de Ni sont localisés dans des antiprismes à base carrée de magnésium (positions Mg6 et Mg7) avec des distances Ni-Mg égales à $2,641$ et $2,669 \text{ \AA}$, valeurs proches de la somme des rayons ($r_{\text{Ni}} + r_{\text{Mg}} = 1,15 + 1,60 = 2,75 \text{ \AA}$). Pour ce calcul nous avons considéré le rayon covalent de Ni et atomique de Mg. En effet dans le cas du magnésium, le rayon covalent trouvé dans la littérature ($\approx 1,3-1,4 \text{ \AA}$) est trop faible pour ce type de composés (il a été généralement calculé à partir de structures de complexes organo-métalliques). La valeur de $1,60 \text{ \AA}$ correspond au rayon atomique et métallique du

magnésium, c'est ce rayon que l'on considérera pour tous les calculs dans la suite de cette discussion.

On retrouve également Nd dans un antiprisme carré de Mg (positions Mg6 et Mg7) si on considère des distances Nd-Mg inférieures à 3,5 Å (tableau V.3). Ces distances Nd-Mg égales à 3,394 et 3,474 Å sont très proches de la somme des rayons métalliques $r_{Nd} + r_{Mg} = 1,82 + 1,60 = 3,42$ Å. En considérant les 2x4 atomes de Mg à peine plus éloignés (positions Mg3 et Mg4) on observe que le polyèdre de coordination de Nd devient plus complexe et possède 24 faces triangulaires et 2 faces carrées (voir figure V.3 à droite). L'enchaînement des polyèdres de coordination autour de Nd et Ni forme des chaînes qui se développent le long de l'axe c et qui sont reliées entre elles par l'intermédiaire de liaisons Mg6-Mg6 ($d = 3,224$ Å).

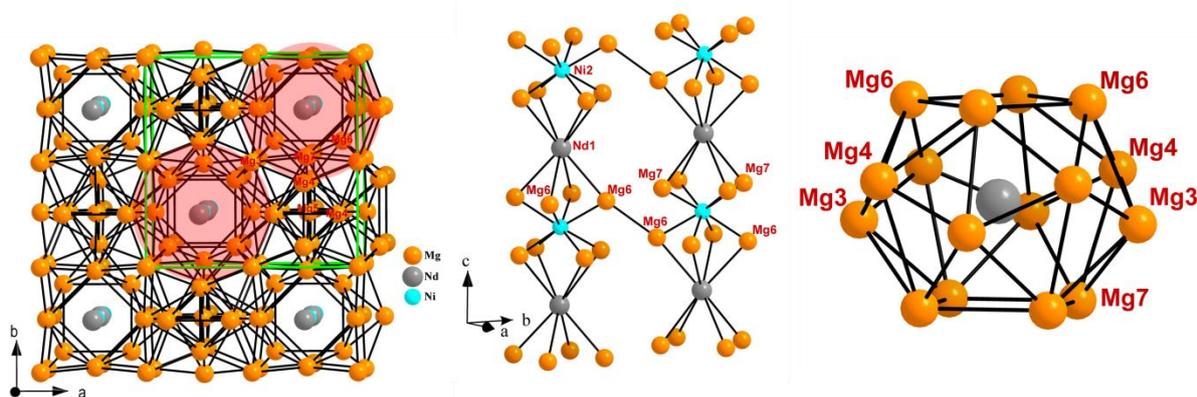


Figure V. 3: A gauche: Vue générale de la structure. Au milieu : chaînes d'atomes de Nd et Ni au centre des disques rouges dessinés à gauche. A droite environnement de l'atome de Nd en considérant une distance Nd-Mg < 3,6 Å.

En ce qui concerne la partie de la structure composée uniquement d'atomes de magnésium (disque en bleu sur la figure V.4). On observe le long de l'axe z ($\frac{3}{4} \frac{1}{2} z$) une alternance de tétraèdres $[Mg4]_4$ et d'atomes Mg5 (figure V.4 à droite).

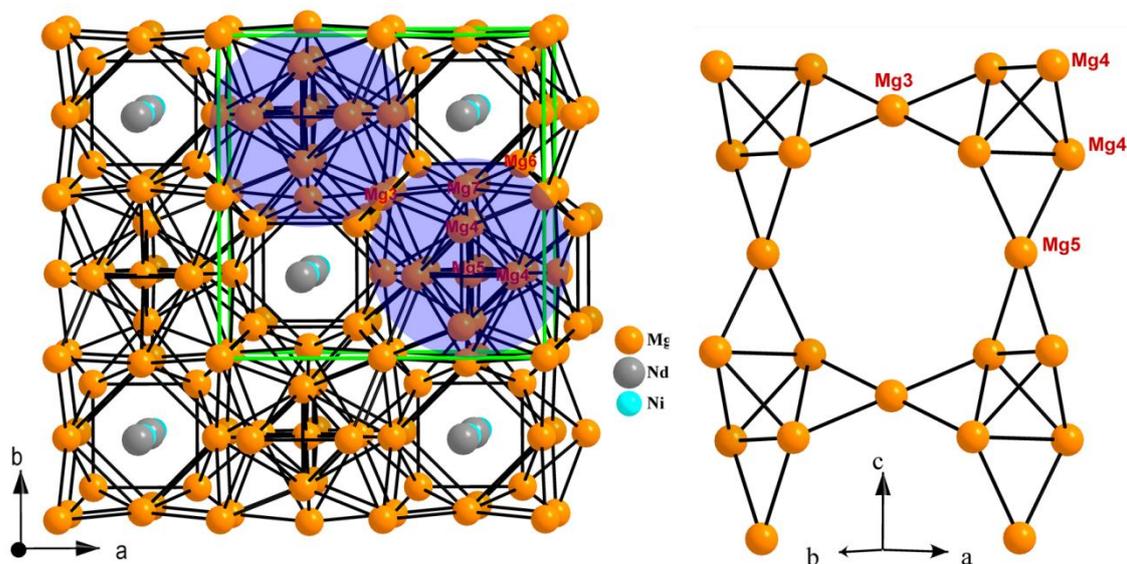


Figure V.4: A gauche: vue générale de la structure. A droite : chaînes d'atomes de Mg au centre des disques bleus dessinés à gauche.

Les distances Mg4-Mg4 (arête du tétraèdre) sont égales à 3,055 et 3,182 Å et les distances Mg4-Mg5 à 3,113 Å. Toutes ces distances sont proches des distances Mg-Mg attendues pour une liaison métallique ($= 2 \times 1,60 = 3,20$ Å). Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'atomes de magnésium Mg3 avec une distance Mg4-Mg3 de 2,944 Å qui est la distance Mg-Mg la plus courte observée dans cette structure. La distance entre le centre du tétraèdre $[Mg4]_4$ et les sommets est égale à 1,92 Å, cette distance est proche de la distance observée pour les tétraèdres vides dans le magnésium métal (égale à 1,95 Å). Autour du tétraèdre $[Mg4]_4$, représenté en vert sur la figure V.4, les atomes de magnésium en position Mg3, Mg5 et Mg7 forment avec Mg4 un réseau de tétraèdres assez peu distordus dont les distances Td-sommet sont en moyenne égales à 1,94 Å, également très proches de celles observées dans le magnésium métal (à gauche dans la figure V.5). On constate donc, comme dans le cas du composé $NdNiMg_{15}$ [6], que le réseau formé par les atomes de Mg dans une grande partie de la structure présente une compacité équivalente à celle du magnésium métal. Sur la figure V.5 à droite on a représenté la structure de $NdNiMg_{15}$ en traçant en vert les tétraèdres évoqués précédemment, ceci permet de voir l'enchaînement des tétraèdres de magnésium dans la structure et les tunnels dans lesquels on retrouve les atomes de Ni et Nd.

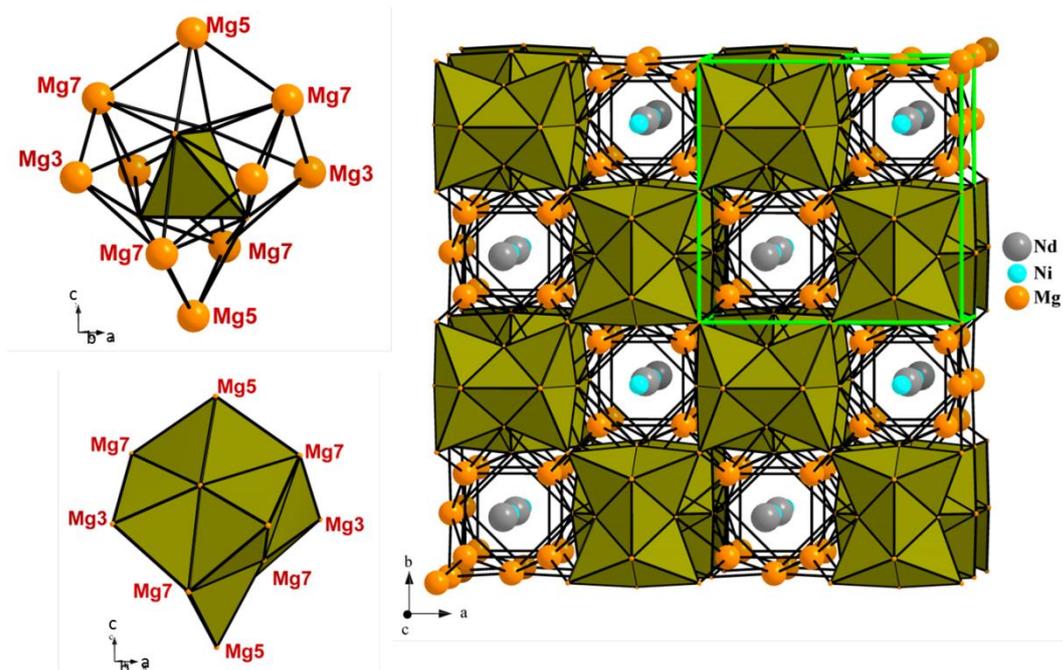


Figure V.5: En haut à gauche: environnement du tétraèdre $[Mg_4]_4$ dessiné en vert. En bas à droite même environnement qu'au-dessus mais avec tous les tétraèdres Mg_4 représentés en vert. A droite: représentation de la structure avec matérialisation de tous les tétraèdres Mg_4 en vert.

Une recherche de structures isotypes dans la littérature montre que la structure cristalline du composé $NdNiMg_{15}$ est isotype à celle des composés $V_{15}Sb_{18}$ [16] ou $Zr_2V_6Sb_9$ [17]. Dans la base de données ICSD, c'est la structure $Zr_2V_6Sb_9$ qui a été choisie pour définir ce type structural bien que la phase $V_{15}Sb_{18}$ ait été découverte en premier. On ne retrouve que quelques composés dans la littérature qui cristallisent dans ce type structural. On citera en plus des deux composés précédemment évoqués, Ti_8Bi_9 [18], $Ti_{5.42}Mo_{2.58}Sb_9$ [19] et $Ce_2Pd_{14}Si$ [20]. A notre connaissance c'est la première fois que ce type structural est observé pour une phase à base de magnésium.

V.3. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du composé $NdNiMg_{15}$ (as-cast) a été étudié. Le graphique de la figure V.6.a. montre l'évolution de l'aimantation M en fonction de la température, mesurée sous un champ magnétique appliqué μ_0H de 0,05 T. Dans la figure V.6.b, la susceptibilité magnétique réciproque mesurée sous un champ magnétique appliqué μ_0H de 3 T est représentée.

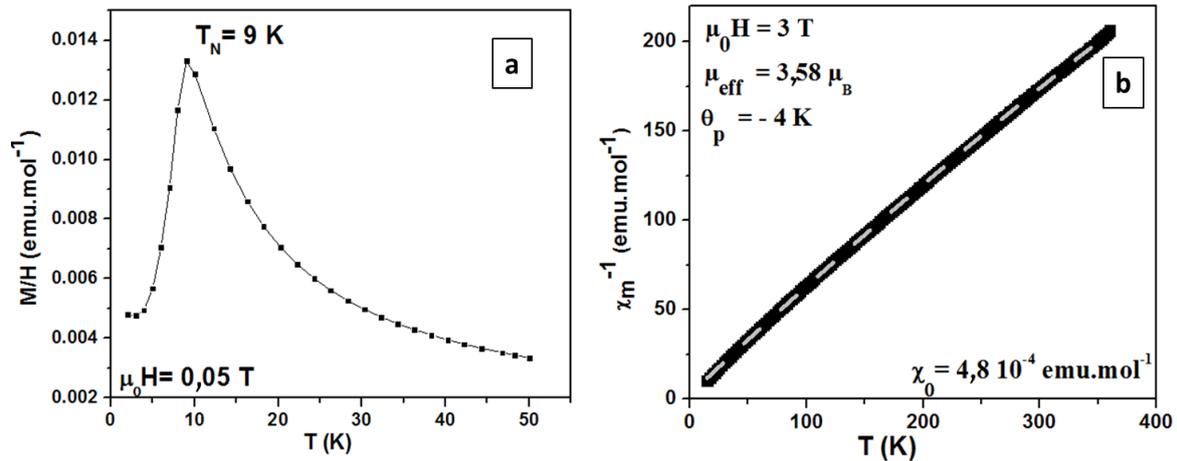


Figure V. 6: a) Evolution de l'aimantation M en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ de 0,05 T et b) la susceptibilité magnétique réciproque mesurée sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ de 3 T ainsi que la droite issue de la modélisation faite à partir de la loi de Curie-Weiss modifiée (ligne rouge).

La courbe $M=f(T)$ nous renseigne sur le comportement magnétique de l'échantillon et sur la température critique jusqu'à laquelle l'ordre magnétique est maintenu. Sur la courbe de la figure V.6.a., nous remarquons que l'aimantation présente un pic à 9K, ce qui confirme l'existence d'un ordre antiferromagnétique. La température à laquelle l'aimantation est maximale correspond à la température de Néel ($T_N = 9$ K).

Comme montré sur la figure V.6.b., l'inverse de la susceptibilité magnétique (χ_m^{-1}) mesurée à 3 T présente une petite courbure dans le domaine paramagnétique. Ainsi, les données au-dessus de T_N ont été ajustées avec une loi de Curie-Weiss modifiée (Eq. V.1):

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{(Eq. V.1)}$$

où χ_0 est un terme indépendant de la température, C la constante de Curie et θ_p la température de Curie paramagnétique.

Avec cet ajustement, on obtient les valeurs suivantes: $\chi_0 = 4,8 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, $C = 1,6$ emu.K/mol et $\theta_p = -4$ K.

La constante de Curie par mole d'élément magnétique (C_m) permet de déterminer le moment effectif (μ_{eff}) de l'échantillon (Eq. V.2) :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C_m} \quad \text{(Eq. V.2)}$$

La valeur expérimentale du moment magnétique effectif (déterminée à l'aide des équations V.1 et V.2) est égale à $3,58 \mu_B$. La valeur expérimentale est très proche de la valeur attendue pour l'état trivalent de l'ion Nd^{3+} ($\mu_{théo}(Nd^{3+}) = 3,62 \mu_B$). Ceci montre que (i) la principale contribution au magnétisme provient de la terre-rare (Nd) et (ii) aucune contribution magnétique n'est apportée par les atomes de nickel dans ce composé. Pour le néodyme, les électrons 5d et 6s sont délocalisés et donc le magnétisme provient des électrons 4f localisés. La température de Curie paramagnétique négative ($\theta_p = -4$ K), proche de la température de Néel, est en accord avec l'existence d'interactions antiferromagnétiques locales entre les atomes de Nd. Ces résultats sont proches de ceux observés pour le composé $NdNiMg_5$ [6] car ce dernier présente également un ordre antiferromagnétique à basse température ($T_N = 12$ K) et une valeur de μ_{eff} expérimental ($3,78 \mu_B$) en accord avec une contribution très majoritaire des atomes de Nd au magnétisme.

Les courbes d'aimantation isotherme à 1,8 K, 3 K, 5 K, 7 K, 9 K et 15 K ont été réalisées (figure V.7).

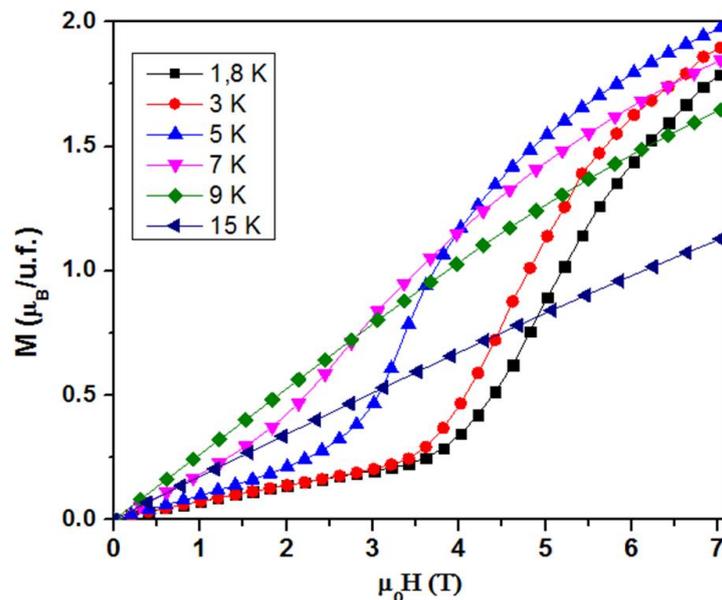


Figure V.7: Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures (entre 1,8 et 15 K).

En-dessus de T_N (15K), la courbe $M(H)$ est linéaire comme prévu pour un état paramagnétique. En-dessous de cette température (9 K et en deçà), les courbes montrent un comportement métamagnétique où l'aimantation varie considérablement à partir d'un champ de valeur critique qui augmente avec la diminution de la température (e.g. les

champs critiques à 7, 5, 3 et 1,8 K sont 2,75, 3,4, 4,4 et 4,8 T respectivement (un exemple de la détermination du point d'inflexion à partir de la courbe dérivée $dM(H)/dT$ est présenté sur la figure V.8 pour la courbe $M(H)$ à 7 K). Cette transition métamagnétique entraîne très probablement une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique. La valeur maximale de l'aimantation atteint environ $2 \mu_B/u.f.$ à 7K, mais il est clairement non saturé, on peut s'attendre à un moment à saturation plus élevé pour les atomes de Nd sans toutefois atteindre la valeur théorique $g_J = 3,27 \mu_B$.

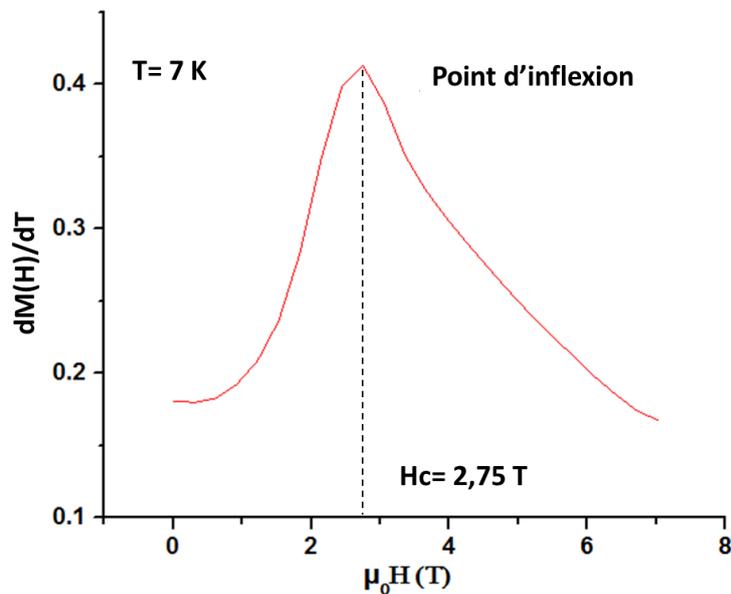


Figure V.8: Détermination du point d'inflexion à partir de la courbe dérivée $dM(H)/dT$ pour la courbe $M(H)$ à 7 K.

V.4. Propriétés de sorption d'hydrogène

V.4.1. Mécanisme d'hydruration du composé $NdNiMg_{15}$

L'affinement de type Rietveld du diffractogramme des rayons X de l'échantillon utilisé pour étudier les propriétés de sorption d'hydrogène du composé ternaire $NdNiMg_{15}$ (As-cast) montre que la quantité de phases secondaires (*i.e.* Mg, $Mg_{12}Nd$ et Mg_2Ni) est d'environ 10 %^{mass.} au total.

Avant la première absorption, l'échantillon (environ 50 mg) a été chauffé à 200°C sous vide dynamique pendant 2 heures. L'échantillon a ensuite été mis sous une pression de 10 bars d'hydrogène à 330°C. La figure V.9 montre la cinétique de première absorption.

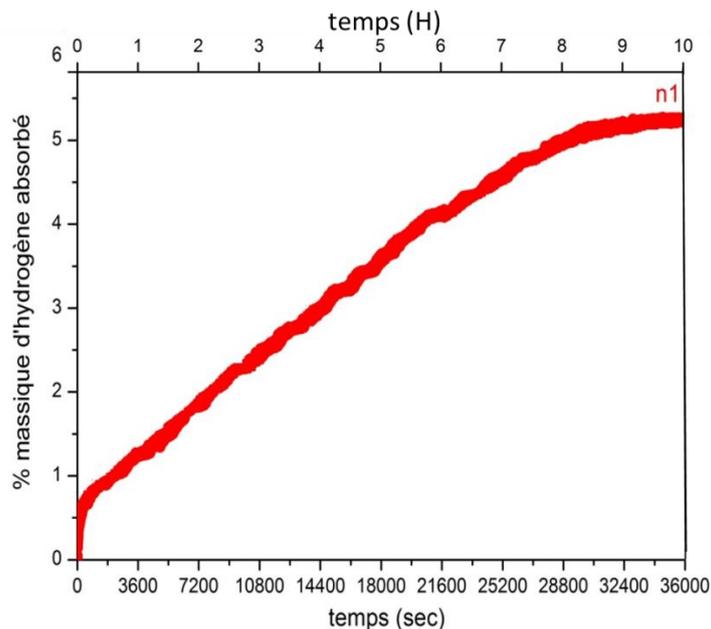


Figure V.9: Cinétique de première absorption du composé $NdNiMg_{15}$ sous une pression de 10 bars de H_2 à $330^\circ C$.

Une capacité massique d'absorption de $5,3\%^{mass.}$ environ est atteinte. Cette valeur est la plus importante parmi celles rapportées pour les alliages Nd-Ni-Mg [7, 8, 21]. Toutefois, le magnésium n'étant pas encore activé, les cinétiques d'absorption sont encore très lentes. (*i.e.* 36000 sec sont nécessaires pour atteindre cette capacité de $5,3\%^{mass.}$).

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon après la première hydruration est donné en figure V.10.

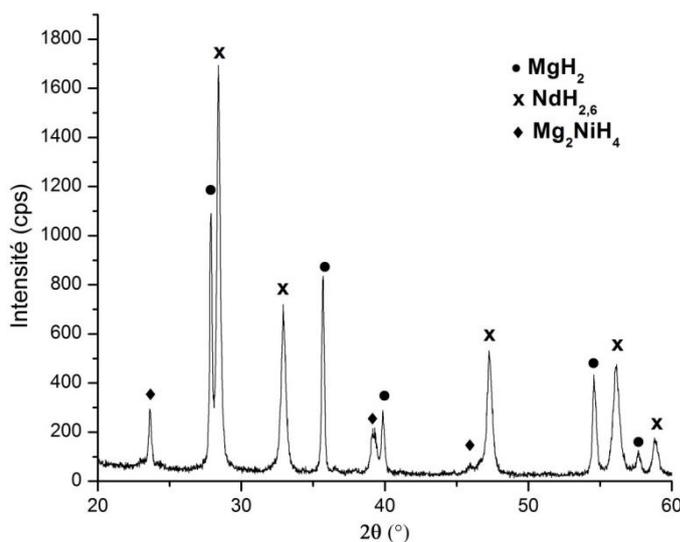
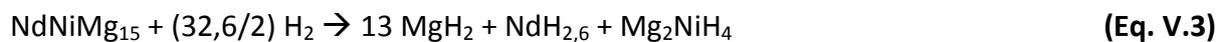


Figure V. 10: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon $NdNiMg_{15}$ après la première absorption d'hydrogène sous 10 bars de H_2 à $330^\circ C$.

Comme de nombreux auteurs l'ont démontré (*e.g.* pour les composés NdNiMg₅ [21] Nd₁₆Ni₁₂Mg₉₆ [8] et Nd₄Ni₈Mg₈₀ [7]), le composé NdNiMg₁₅ se décompose lors de la première hydruration. On remarque la disparition des pics relatifs à NdNiMg₁₅ concomitante à l'apparition des pics relatifs aux phases NdH_{2,6}, MgH₂ et Mg₂NiH₄. Au contact de l'hydrogène, il y a formation de NdH_{2,6} qui est l'hydrure le plus stable. Ceci entraîne la décomposition de la phase cristallisée, ce qui induit une diffusion rapide des atomes de Mg et de Ni pour former Mg + Mg₂Ni. Le composite Mg+Mg₂Ni+NdH_{2,6} formé va réagir avec l'hydrogène pour former MgH₂ + Mg₂NiH₄ + NdH_{2,6}.

La réaction d'hydruration est donc la suivante (Eq. V.3):



Selon l'équation décrite ci-dessus, la capacité massique théorique est de 5,7 %^{mass.}. La différence entre la capacité massique expérimentale (*i.e.* 5,3 %) et la capacité théorique (*i.e.* 5,7 %) peut être due à la formation de NdH_{2,6} qui intervient immédiatement lors du remplissage du réacteur (enthalpie de formation de NdH_{2,6} = -187,6 kJ / mol [22]) ce qui est très inférieur à celle de MgH₂ et Mg₂NiH₄). Par conséquent, elle n'est pas facilement détectable expérimentalement.

Ainsi, en ne considérant pas la capacité massique provenant de la formation de cet hydrure, la capacité théorique passerait de 5,7 à 5,3 %^{mass.}. Cette dernière valeur est en parfait accord avec celle observée expérimentalement (*i.e.* première hydruration).

Afin d'étudier la réaction de désorption de l'hydrogène (figure V.11), le mélange de phases ainsi obtenu a été placé sous une pression de 0,2 bar d'hydrogène à 330°C.

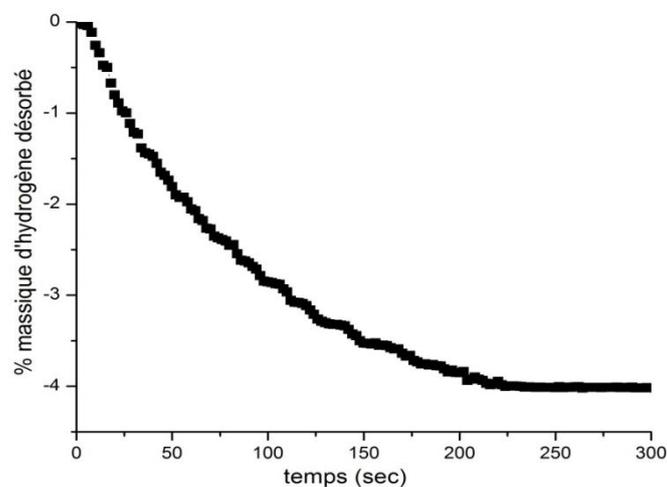


Figure V.11: Cinétique de première désorption d'hydrogène du mélange de phases (obtenu après la première absorption) placé sous une pression de 0,2 bar d'hydrogène à 330°C.

L'échantillon ne désorbe pas plus que 4 %^{mass.} mais avec une bonne cinétique (*i.e.* moins de 300 sec) par rapport à celle rapporté pour le magnésium pur broyé pendant 10h (*i.e.* 3000 sec). Pourtant cette cinétique est moins rapide que celles observées pour les composés NdNiMg₅ [21] Nd₁₆Ni₁₂Mg₉₆ [8] Nd₄Ni₈Mg₈₀ [7] qui ne nécessitent qu'environ 60 sec pour une désorption complète.

De plus, afin de comprendre la plus faible capacité de désorption par rapport à celle de l'absorption, une analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon après désorption a été réalisée et est présentée en figure V.12.

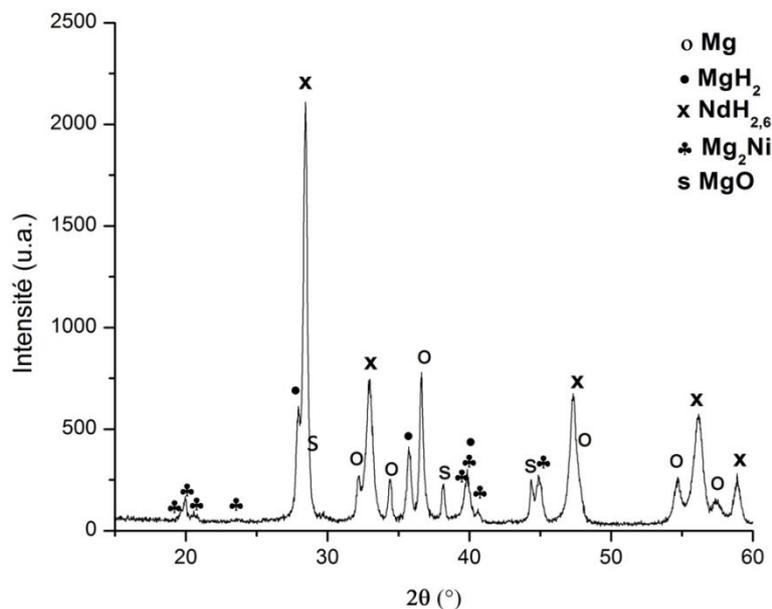


Figure V.12: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon NdNiMg₁₅ après la première désorption d'hydrogène sous 0,2 bar de H₂ à 330°C.

Le diffractogramme de rayons X après désorption, fait apparaître les phases: Mg, NdH_{2,6} et Mg₂Ni ainsi que des pics relatifs à MgH₂ qui montrent que la désorption n'est pas complète. En outre, des pics relatifs à MgO ont été observés. L'évaluation des quantités des phases Mg, MgH₂, Mg₂Ni et MgO à l'aide du logiciel EVA® montre des pourcentages de 71,6 %; 21,7 %; 3,6 %; et 3,1 % respectivement. Ainsi, environ 25 % (*i.e.* somme des quantités relatives de MgH₂ et MgO) du mélange obtenu n'a pas participé à la désorption [23]. ce qui explique la capacité massique expérimentale réduite (*i.e.* environ de 1,2 %^{mass.}) par rapport à celle calculée et absorbée lors de la première absorption (*i.e.* 5,3 %^{mass.})

En effet, la poudre produite après le premier cycle d'absorption/désorption devient plus sensible à l'oxydation. L'oxyde de magnésium MgO se forme probablement lors de la désorption et comme il est en surface, il inhibe partiellement la déshydruration. Cet effet a

été observé par Kato *et al.* [24] lors de la déshydruration de AlH_3 présentant une surface oxydée et par Matsumo *et al.* [25] qui, en supposant que la décomposition se fait par des mécanismes de germination et de croissance, ont montré que la germination de Mg dans une fibre MgH_2 ayant une couche d'oxyde de surface se produit moins fréquemment que dans la fibre non oxydée. L'étude morphologique de la poudre après le premier cycle est présentée plus tard dans ce chapitre en figure V.15.b.

En appliquant les mêmes conditions de T et de P, des cycles ultérieurs d'absorption/désorption (noté n1-n5; figure V.13) ont confirmé une capacité réversible de 4 %^{mass.}. En comparant la cinétique de la première absorption à celle des cycles ultérieurs (entre 0 et 500 sec), on peut constater une nette amélioration.

En effet, à partir de 5 cycles, l'échantillon peut absorber l'hydrogène en moins de 120 sec alors que dans le même temps, seulement 0,4 %^{mass.} était absorbé lors de la première absorption. Pour la désorption, une légère amélioration de la cinétique est observée après cinq cycles d'absorption et désorption (*i.e.* 2,5 %^{mass.} sont désorbée en moins de 50 sec alors que 1,5 %^{mass.} était désorbée lors de la première désorption dans le même temps). Notons que des cycles supplémentaires (*i.e.* au-delà de 5 cycles) d'absorption et de désorption présentent un comportement similaire (*i.e.* cinétiques et capacité quasiment identiques). Ainsi, la poudre issue de ces cycles est appelée "poudre activée".

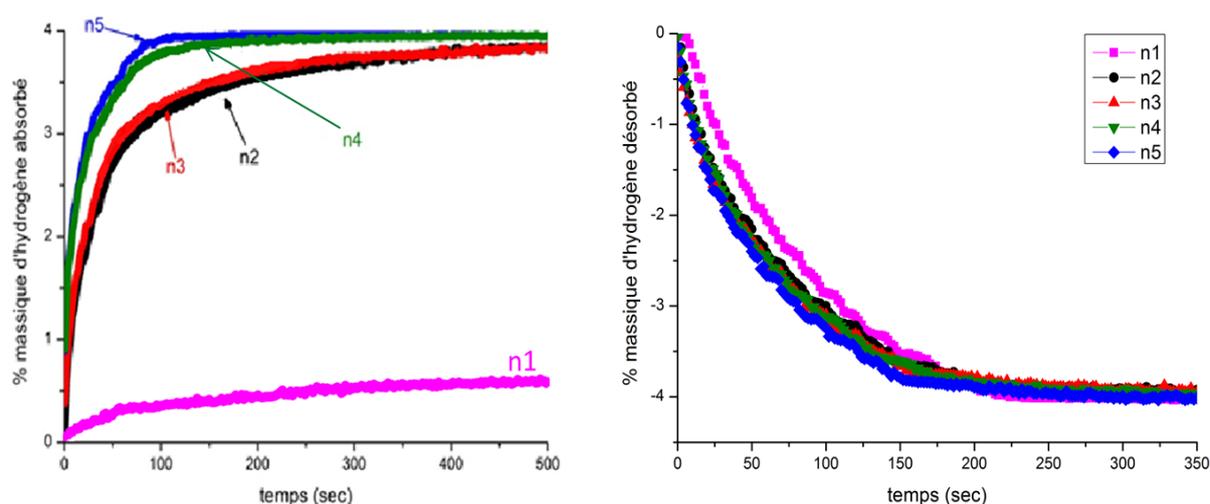


Figure V.13: Cinétiques d'absorption (à gauche) et de désorption (à droite) d'hydrogène par le composé NdNiMg_{15} durant les premiers cinq cycles de sorption d'hydrogène (n1-n5) à 330°C.

La comparaison du résultat obtenu pour le composé NdNiMg_{15} avec ceux obtenus pour des composés Nd-Ni-Mg (figure V.14) montre qu'il présente à 300°C une capacité massique de

stockage réversible (*i.e.* 4 %^{mass.}) et une cinétique d'hydruration améliorées par rapport à celles rapportés pour les composés NdNiMg₅ [21] et Nd₁₆Ni₁₂Mg₉₆ [8]. Par contre, le composé Nd₄Ni₈Mg₈₀ [7] présente une capacité réversible plus importante (*i.e.* 4,8 %^{mass.}) avec une cinétique d'hydruration proche de celle observée pour notre composé NdNiMg₁₅. Il est important de souligner que nos tests d'hydruration sont réalisés sous 10 bars d'hydrogène, alors que ceux rapportés par Qun luo *et al.* (pour le composé Nd₄Ni₈Mg₈₀ [7]) sont réalisés sous 35 bars.

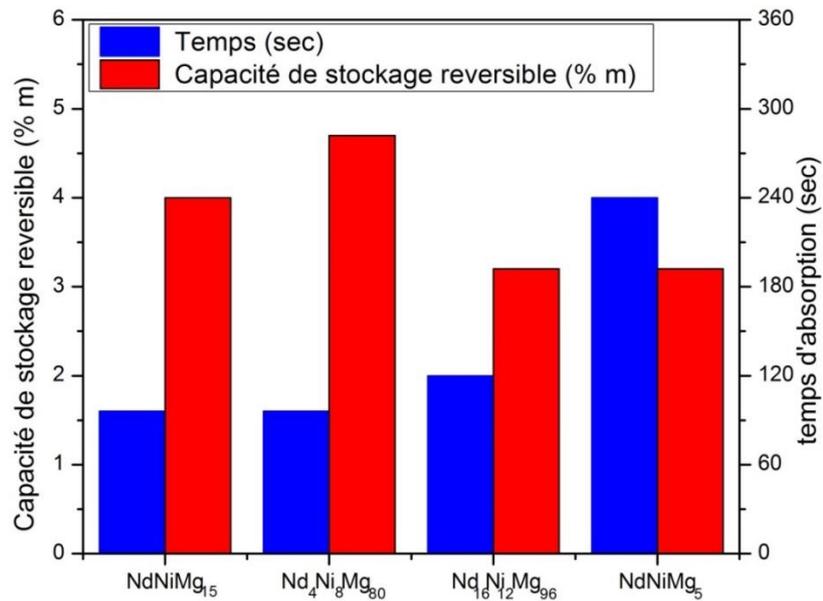


Figure V.14: Comparaison de la capacité de stockage de l'hydrogène et de la cinétique d'hydruration du composé NdNiMg₁₅ avec celles obtenues à 300°C pour des composés Nd-Ni-Mg riches en magnésium.

V.4.2. Effet de la morphologie

Les micrographies MEB de la poudre du composé NdNiMg₁₅ avant et après le premier et le cinquième cycle d'absorption/désorption sont présentées en figure V.15.

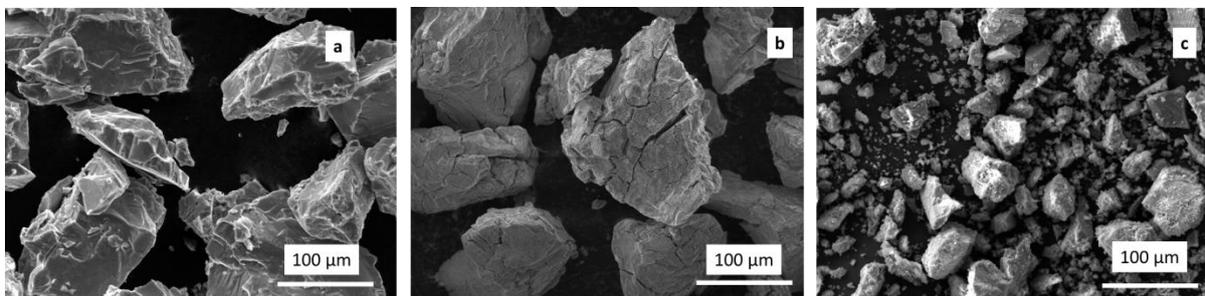


Figure V.15: Micrographies MEB de la poudre du composé NdNiMg₁₅ a) avant hydruration b) après le premier cycle de décomposition et (c) après 5 cycles (poudre activée) d'absorption/désorption d'hydrogène sous 10 bar à 330°C.

Ces images MEB montrent qu'avant la première absorption les particules sont de tailles comprises entre 100 et 200 μm et de formes inhomogènes (image V.15.a).

Après le premier cycle d'absorption/désorption, de nombreuses fissures apparaissent en surface (image V.7.b) sans qu'une diminution de la taille soit observable. La diminution de la taille des particules est observée après 5 cycles, ce qui permet d'expliquer l'importante amélioration des cinétiques d'hydruration entre le premier cycle d'absorption/désorption et le cinquième. De même, cette diminution de taille est concomitante avec la diminution de la capacité par rapport au premier cycle (e.g. 5,3 %^{mass.} < 4%^{mass.}), en raison de la réactivité vis-à-vis de l'oxydation qui augmente.

Les cartographies des éléments Nd, Ni et Mg ont été faites sur une pastille préparée en boîte à gant (sous atmosphère inerte d'Argon) à partir de la poudre activée (*i.e.* après cinq cycles d'absorption/désorption) et sont présentées en figure V.16.

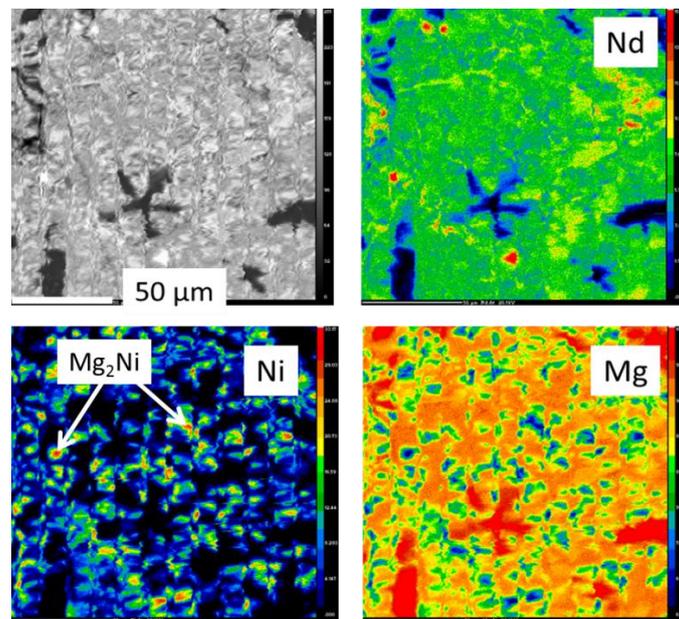


Figure V.16: Micrographie MEB et cartographie des éléments de la poudre du composé NdNiMg_{15} activée après 5 cycles d'absorption/désorption d'hydrogène sous 10 bar à 330°C.

Les cartographies montrent que les trois phases (*i.e.* $\text{NdH}_{2,6}$, Mg et Mg_2Ni) sont intimement mélangées. On remarque que le Nd est présent sur toute la surface analysée, sauf dans les zones où on trouve du Magnésium pur ou le composé binaire Mg_2Ni . Ainsi, la taille submicronique des trois phases, induite par la décomposition du composé NdNiMg_{15} , joue un rôle primordial dans l'amélioration des cinétiques d'absorption [26].

V.4.3. Calcul de l'énergie d'activation

Afin de calculer l'énergie d'activation de l'absorption et de la désorption, des absorptions et des désorptions de la poudre activée ont été conduites à différentes températures. Ces courbes sont présentées en figure V.17 pour les absorptions et V.20 pour les désorptions.

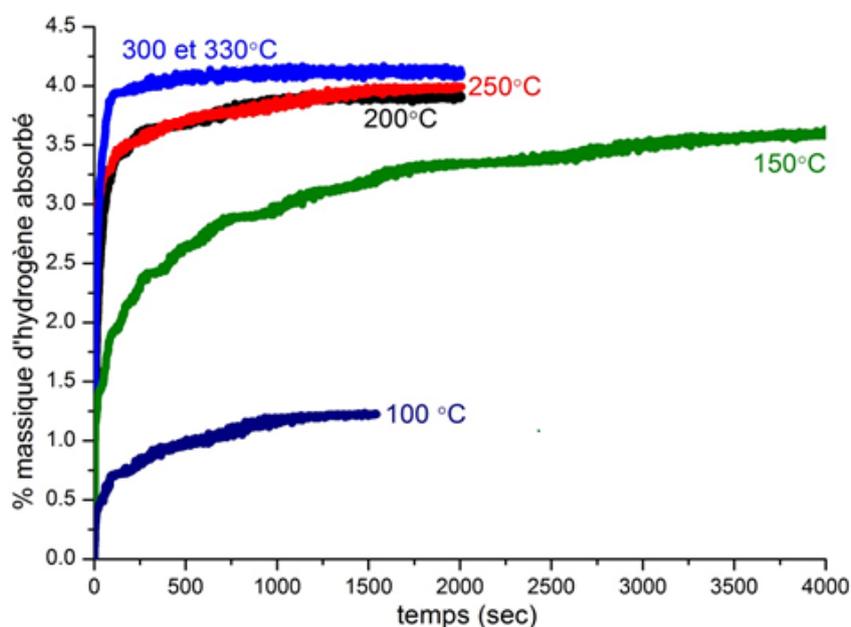


Figure V.17: Cinétiques d'absorption d'hydrogène à des températures allant de 330°C à 100°C sous 10 bars d'hydrogène, du composé NdNiMg₁₅ activé.

Il est intéressant de remarquer que le mélange issu de la décomposition du composé NdNiMg₁₅ permet au magnésium d'absorber l'hydrogène à plus basses températures et avec des cinétiques nettement plus rapides que le magnésium pur. Cela démontre à la fois l'effet catalytique des autres espèces (NdH_{2,6}, Mg₂Ni,...) ainsi que l'effet morphologique (mélange intime des différentes espèces).

Une capacité d'absorption d'hydrogène de 4 %^{mass.} a été observée à 300, 250°C et 200°C avec une cinétique légèrement inférieure pour les deux dernières températures. L'absorption à 150°C est relativement rapide par rapport à celle à 100°C. A 150°C, environ 90 % (3,6 %^{mass.}) de la capacité de stockage maximale (4 %^{mass.}) est atteinte en 1h, alors qu'à 100°C seulement 30 % du rendement maximal est atteint en 25 minutes.

Le modèle d'Avrami – Erofeev, a été utilisé par de nombreux auteurs pour étudier les cinétiques d'hydruration et de déshydruration du magnésium (c.f. I.2.2.2 du chapitre I). Pour chaque température d'absorption, la droite $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ a été tracée pour une fraction d'hydrogène absorbée comprise entre 20 et 80 % ($0,2 < F < 0,8$). A titre

d'exemple, les droites à 300 et 200°C tracées à partir des données expérimentales sont présentées en figure V.18. Notons que la même méthodologie sera appliquée par la suite à la désorption.

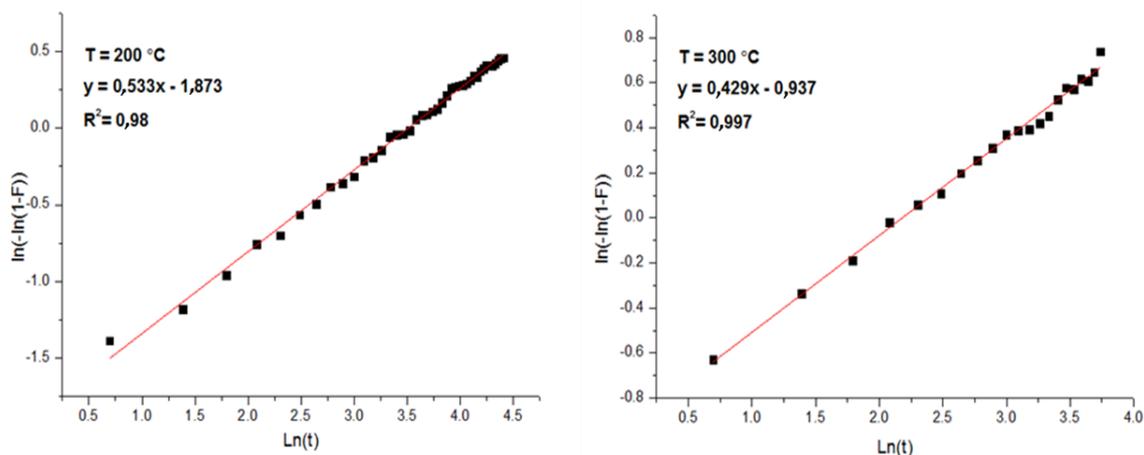


Figure V.18: Evolution des valeurs $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ pour les cinétiques d'absorption de la poudre du composé NdNiMg_{15} activée à 200°C (à gauche) et 300°C (à droite).

A partir des valeurs de k obtenues, l'énergie d'activation de l'hydruration a pu être déterminée à l'aide d'une loi de type Arrhenius (c.f. I.2.2.2). en traçant la droite $\ln k = f(1/T)$, présentée en figure V.19.

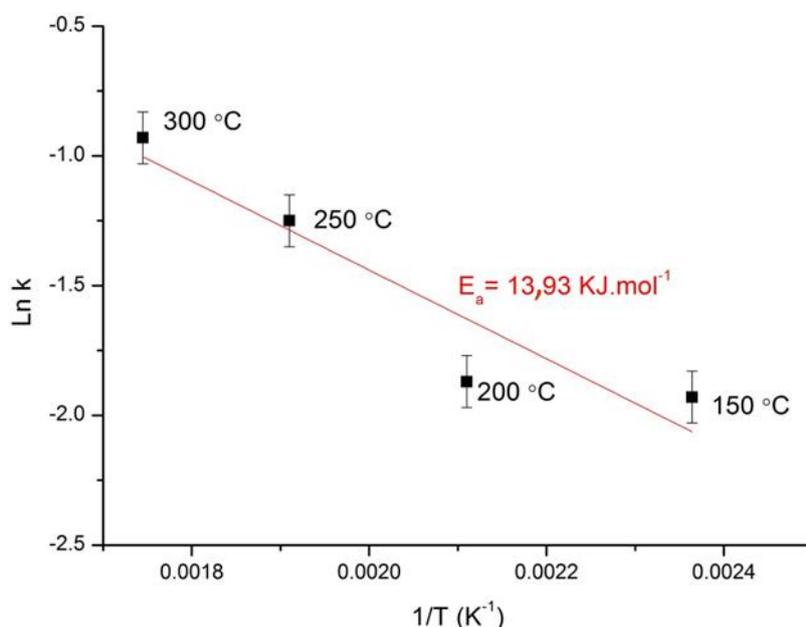


Figure V.19: Détermination de l'énergie d'activation de l'hydruration de la poudre du composé NdNiMg_{15} activée.

L'énergie d'activation calculée en appliquant la loi d'Arrhenius est d'environ 13,9 kJ/molH₂. C'est une valeur relativement basse par rapport à celle rapportée pour le magnésium pur

(i.e. 110-120 kJ/mol [27]) et pour des alliages riches en Mg comme LaCuMg₈ (i.e. 65 kJ / mol [7]) et Nd₄Ni₈Mg₈₀ (i.e. 82,3 kJ/mol [8]) mais très proche de celle rapportée pour le composé NdNiMg₅ (i.e. 14 kJ/mol[21]).

La figure V.20.a présente les courbes de désorption de l'hydrogène à des températures allant de 330 à 270°C. On remarque que le taux maximal de déshydruration (i.e. 4 %^{mass.}) de la poudre n'est atteint que pour des températures comprises entre 300 et 330°C. La désorption à 300 et 315°C se distingue nettement de celle à 330°C par son temps de réaction plus long. La droite $\ln k = f(1/T)$ est présentée en figure V.20.b.

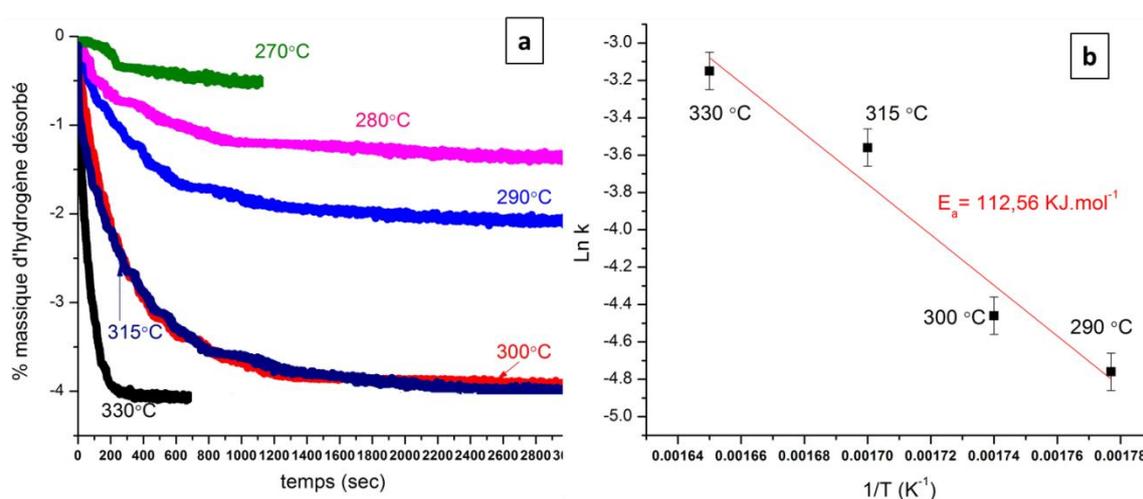


Figure V.20: a) Cinétiques de désorption d'hydrogène à des températures allant de 330°C à 270°C sous 0,2 bars d'hydrogène et b) détermination de l'énergie d'activation de la déshydruration du composé NdNiMg₁₅ activé.

L'énergie d'activation de déshydruration calculée est de 112,56 kJ/mol. Cette valeur est deux fois plus grande que celle calculée pour MgH₂ broyé mécaniquement [28-30]. Elle est proche de la valeur obtenue pour le composé NdNiMg₅ (i.e. 110 kJ/mol) et légèrement supérieure à celle obtenue pour le composé Nd₄Ni₈Mg₈₀ (i.e. 97,5 kJ/mol). De nombreux auteurs ont montré que l'utilisation de divers additifs, en particulier un métal de transition, permet de réduire l'énergie d'activation en fournissant un site de dissociation et de recombinaison de l'hydrogène pour l'absorption et la désorption respectivement. De même, le broyage mécanique est également efficace pour réduire l'énergie d'activation car la fracture des particules de poudre Mg ou MgH₂ fournit des surfaces fraîches non oxydées [31]. Ainsi l'énergie d'activation élevée observée pour la déshydruration de ces composés ternaires (i.e. NdNiMg₁₅, NdNiMg₅ et Nd₄Ni₈Mg₈₀ obtenus par fusion des éléments), peut être due au fait que le mélange MgH₂ + Mg₂NiH₄ + NdH_{2,6} ne joue pas un rôle catalytique pour la

désorption mais seulement pour l'absorption d'hydrogène. De plus dans notre cas, il n'y a pas de broyage mécanique appliqué mais simplement un "broyage chimique" lié à la première hydratation [32].

V.5. Caractérisation des propriétés mécaniques du composé NdNiMg₁₅ et des composites Mg-NdNiMg₁₅

Afin d'avoir une première idée des propriétés mécaniques du composé NdNiMg₁₅ et des composites Mg-NdNiMg₁₅ élaborés par fusion, nous avons entrepris des caractérisations de propriétés courantes comme la dureté et le module élastique. Ces propriétés ont été étudiées en fonction de la fraction volumique de la phase NdNiMg₁₅.

V.5.1. Dureté

La dureté correspond à la résistance à la pénétration d'un autre corps plus dure que lui sous l'action d'une charge constante. Pour la méthode dite de Vickers, on utilise une pyramide de diamant à base carrée sur laquelle on applique une force déterminée. La diagonale de l'empreinte ainsi réalisée est directement liée à la dureté. Les tests de dureté ont été effectués pour le composé NdNiMg₁₅ (*i.e.* 64 %^{mass.} en Mg) et pour les composites à 80 %^{mass.} et 90 %^{mass.} en Mg en utilisant un microduromètre de type Leica VMHT AUTO avec une charge de 1 N. La dureté Vickers en fonction de la fraction volumique en NdNiMg₁₅ est présentée en figure V.21.

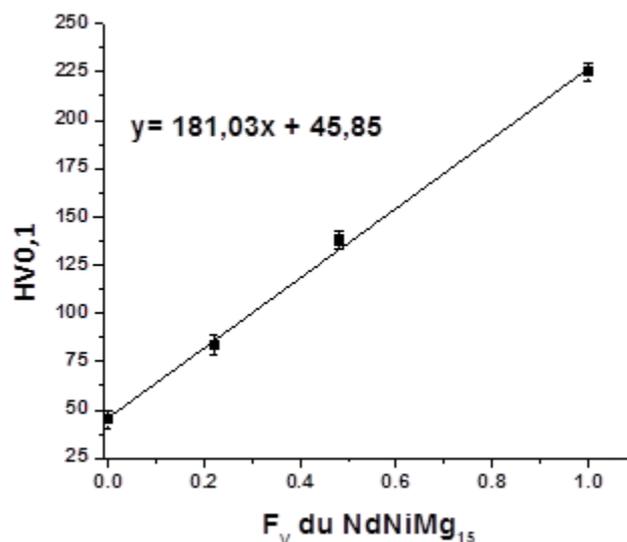


Figure V. 21: Evolution de la microdureté Vickers (HV_{0,1}) en fonction de la fraction volumique en NdNiMg₁₅.

On remarque que la dureté augmente de manière monotone (quasi linéaire) avec l'augmentation de la fraction volumique en NdNiMg₁₅. En effet, la dureté est de 225 HV pour le composé NdNiMg₁₅, de 138 HV_{0,1} pour le composite à 80 %^{mass.} en Mg (*i.e.* F_v= 0,48) et de 84 HV pour son composite à 90 %^{mass.} (*i.e.* F_v= 0,22). L'ordonnée à l'origine obtenue par régression linéaire (figure V.21) des points expérimentaux, montre une microdureté de 45,85 HV_{0,1} pour le Mg pur (*i.e.* F_v=0) ce qui est en accord avec la dureté du Mg rapporté dans la littérature [33] et avec celle mesurée au laboratoire pour un échantillon de Mg pur (*e.g.* ~45 HV_{0,1}). L'évolution de la dureté en fonction de la fraction volumique en NdNiMg₁₅, montre que cette phase a un effet durcissant sur le magnésium. La relation entre dureté des composites et fraction volumique de phase NdNiMg₁₅ est cohérente avec une loi de mélange (Eq.V.4).

$$Hv \text{ composite} = F_v(\text{NdNiMg}_{15}) * Hv(\text{NdNiMg}_{15}) + (1-F_v(\text{NdNiMg}_{15})) * Hv(\text{Mg}) \quad \text{(Eq.V.4)}$$

En comparant par rapport aux alliages Mg-Zn, Mg-Zn-TR [34] et Mg-TR (série WE) dans lesquels il est possible d'obtenir une précipitation durcissante, ce qui permet d'augmenter la dureté jusqu'à des valeurs de l'ordre de 90 Hv (pour WE54) [35]. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le composite à 90 %^{mass.} en Mg.

De façon générale, les phases complexes (les composés ternaires par exemple) sont dures et très fragiles, à température ambiante. Cette grande fragilité empêche d'envisager des applications. Toutefois, leur présence en faible proportion en tant que renforts d'une matrice ductile peut être une solution pour minimiser leur fragilité et introduire une certaine ductilité.

V.5.2. Le module d'élasticité

V.5.2.1. Ultrasons

Le module d'élasticité E, décrit l'élasticité d'un matériau, c'est une des propriétés qui contrôle les performances d'un matériau au cours de sa déformation. Des tests ultrasons ont été réalisés afin de déterminer le module d'élasticité du composé NdNiMg₁₅ et de ses composites. Le module d'élasticité en fonction de la fraction volumique en NdNiMg₁₅ est présenté en figure V.22.

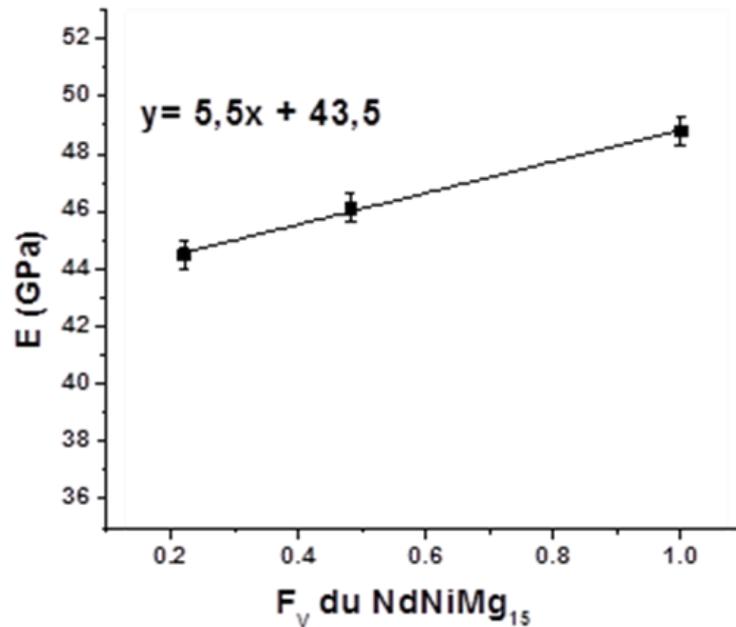


Figure V. 22: Variation du module d'élasticité en fonction de la fraction volumique en NdNiMg₁₅.

Tout d'abord, on peut noter que la composition a peu d'effet sur le module d'élasticité. En effet, il varie de 48,8 GPa pour le composé NdNiMg₁₅ à 46,1 GPa et 44,5 GPa pour les composites à 80 et 90 %^{mass.} en Mg. Le module d'Young du composé NdNiMg₁₅ obtenu est proche de celui du magnésium pur ce qui, du fait que le module de Young dépend essentiellement de la liaison chimique, pouvait être attendu (les liaisons chimiques dans le composé NdNiMg₁₅ sont essentiellement des liaisons Mg-Mg dans la mesure où ce composé ne contient que peu de Ni et de TR). Ainsi l'application de la loi des mélanges au module d'Young n'entraîne que peu de variation.

Par comparaison, Luo [36] a rapporté, pour ses composites à base de magnésium une augmentation de 5 % du module d'Young avec pourtant l'incorporation de 10 % de renforts SiC.

V.5.2.2. Nanoindentation

Afin de connaître le module d'élasticité dans des régions locales de chaque échantillon, des tests de nanoindentation ont été effectués à différents emplacements (Mg et/ou NdNiMg₁₅). Le module de Young de chaque phase du composite a été déterminé en appliquant une faible charge de 30 mN. La figure V.23. montre les empreintes résiduelles laissées au niveau de la surface des différents échantillons après élimination de la charge

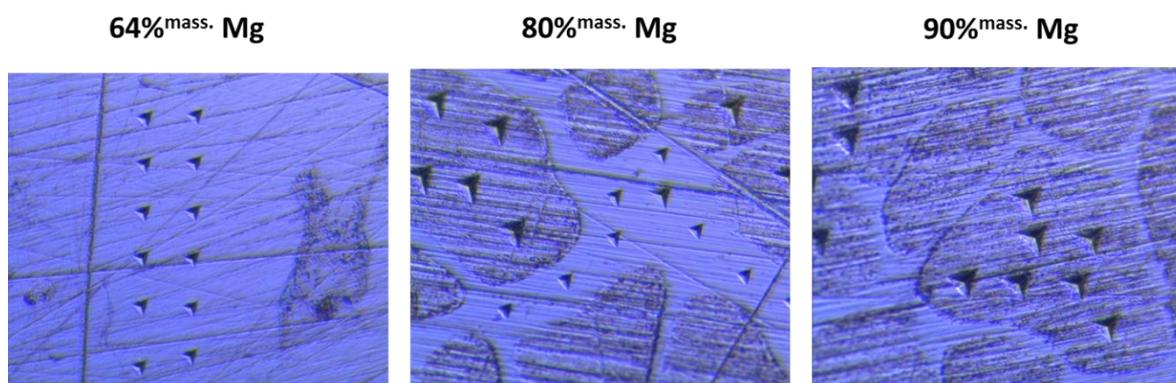


Figure V.23: Empreinte résiduelle après plusieurs essais d'indentation à une charge de 30 mN.

La figure V.24. est un exemple de courbes de charge-déplacement du composite à 80 %^{mass.} en Mg pour les phases (a) Mg et (b) NdNiMg₁₅.

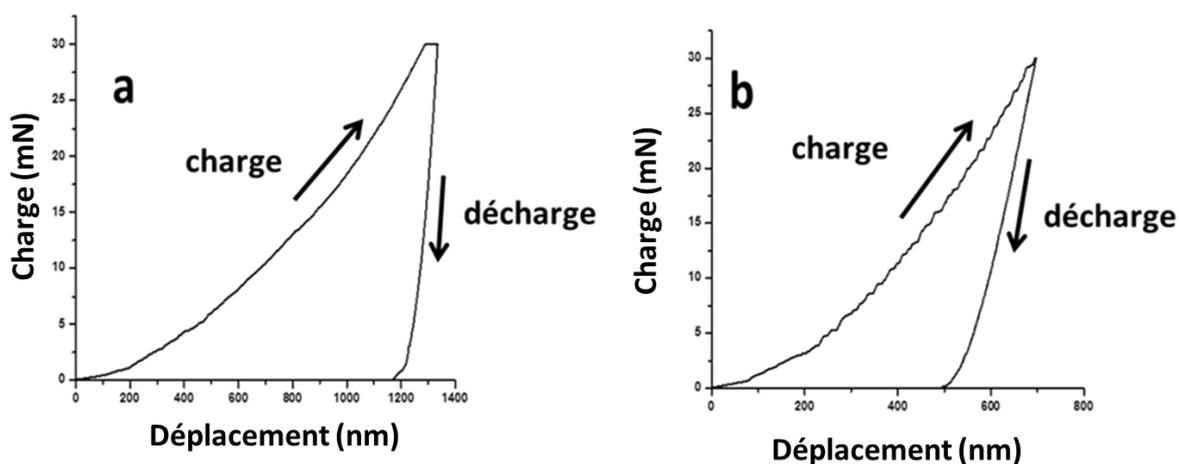


Figure V.24: Courbes de charge-déplacement du composite à 80 %^{mass.} en Mg pour les phases (a) Mg et (b) NdNiMg₁₅.

Lorsque l'indentation est effectuée sur la matrice Mg, le déplacement de l'indenteur est supérieur, par rapport à l'indentation sur la région de la phase NdNiMg₁₅. En utilisant les analyses Oliver et Pharr, le module de Young est déduit.

Par contre pour déterminer le comportement mécanique global du matériau, il est nécessaire d'appliquer de plus fortes charges (1N). Dans ce cas, l'empreinte résiduelle après indentation englobe les deux phases du composite. Les résultats obtenus pour tous les échantillons sont résumés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Résultats des tests de nanoindentation pour le composé NdNiMg₁₅ et ses composites Mg-NdNiMg₁₅.

Matériau	constituants	Nombre d'essais	Charge (mN)	E (GPa)
NdNiMg₁₅ (64 %^{mass.} Mg)	Ensemble du Matériau	9	1000	60
	NdNiMg ₁₅	15	30	64
80 %^{mass.} Mg	Ensemble du Matériau	9	1000	55
	NdNiMg ₁₅	13	30	61
	Mg	12	30	54
90 %^{mass.} Mg	Ensemble du Matériau	9	1000	48
	Mg	15	30	49

On remarque que lorsque l'indentation est réalisée à forte charge (1N), c'est à dire lorsque l'ensemble du matériau est sollicité, les modules sont sensiblement plus faibles en raison de l'augmentation de la profondeur de l'indentation. En outre, les modules d'Young obtenus sont supérieurs à celui du Mg pur (*i.e.* 55 et 48 GPa pour l'échantillon à 80 et 90 %^{mass.} en Mg contre une valeur de l'ordre de 45 GPa pour le Mg pur et ses alliages [33-38]). Ceci démontre l'effet bénéfique de la phase NdNiMg₁₅ surtout pour l'échantillon à 64 %^{mass.} en Mg où le matériau est constitué très majoritairement de cette phase.

Ces valeurs de module d'élasticité sont supérieures à celles obtenues par la méthode ultrasonore. Cela peut être due au fait que la nanoindentation est une méthode de mesure locale, alors que les ultrasons prennent en compte la totalité de l'échantillon. Les ultrasons peuvent ainsi être influencés par la présence d'une certaine porosité.

Les modules d'Young obtenus sont toutefois assez proches en utilisant les 2 méthodes. Il semblerait intéressant de réaliser des tests de traction afin d'avoir une connaissance plus complète du comportement mécanique de nos matériaux.

La faible disponibilité de nos matériaux (une élaboration représente 1 à 2 g d'échantillon seulement) ainsi que leur fragilité rendaient complexe voire même impossible la mise en forme d'éprouvette de traction. Cependant une solution semble avoir été trouvée afin de découper (électroérosion, laser, ...) une éprouvette dans nos matériaux. Cela fera l'objet de prochains travaux.

V.6. Conclusion

La structure du composé NdNiMg₁₅ a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette phase cristallise selon une symétrie quadratique avec $a = 10,0602(1)$ et $c = 7,7612(2)$ Å et un groupe d'espace P4/nmm. L'ensemble des informations sur le traitement des données structurales ainsi que les distances interatomiques ont été présentés.

La structure a montré que le composé est essentiellement formé d'un réseau tridimensionnel d'atomes de magnésium dans lequel sont aménagés des tunnels qui contiennent des chaînes formées alternativement d'atomes de néodyme et de nickel. Les atomes de Ni sont localisés dans des antiprismes à base carrée de magnésium (positions Mg6 et Mg7). Alors que le polyèdre de coordination de Nd est plus complexe et possède 24 faces triangulaires et 2 faces carrées. L'enchaînement des polyèdres de coordination autour de Nd et Ni forme des chaînes qui se développent le long de l'axe c et qui sont reliées entre elles par l'intermédiaire de liaisons Mg6-Mg6. La partie de la structure composée uniquement d'atomes de magnésium, une alternance de tétraèdres [Mg4]₄ et d'atomes Mg5 a été observé le long de l'axe z ($\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ z). Autour du tétraèdre [Mg4]₄, les atomes de magnésium en position Mg3, Mg5 et Mg7 forment avec Mg4 un réseau de tétraèdres assez peu distordus.

Le comportement magnétique du composé NdNiMg₁₅ (as-cast) a été étudié. Un ordre antiferromagnétique à 9 K a été observé. La valeur expérimentale du moment magnétique effectif (*i.e.* 3,58 μ_B) est très proche de la valeur attendue pour l'état trivalent de l'ion Nd³⁺ ($\mu_{\text{théo}}(\text{Nd}^{3+}) = 3,62 \mu_B$). Ceci a été expliqué par le fait que la principale contribution au magnétisme provient du néodyme. A $T < T_N$ (9 K), les courbes de M(H) ont montré un comportement métamagnétique où l'aimantation varie considérablement à partir d'un champ de valeur critique (*e.g.* 4,8 T à 7K).

Sous hydrogène, le composé NdNiMg_{15} se décompose et forme un mélange de 3 hydrures: MgH_2 , $\text{NdH}_{2,6}$ et Mg_2NiH_4 . La capacité massique de stockage réversible est de 4 %^{mass.} et les cinétiques d'hydruration sont considérablement améliorées par rapport à celles rapportées pour le magnésium pur ou pour d'autres composés du système Nd-Ni-Mg. On observe également une nette amélioration de la cinétique d'hydruration entre le premier et le cinquième cycle d'absorption/désorption à 300°C. De plus, le mélange issu de la décomposition de NdNiMg_{15} permet au magnésium d'absorber l'hydrogène à plus basses températures (*i.e.* 250 et 200°C).

Les propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité) du composé NdNiMg_{15} et des composites Mg- NdNiMg_{15} ont été étudiés. Les résultats ont montré que la phase NdNiMg_{15} présente un effet durcissant sur le magnésium. Alors que l'augmentation de la fraction volumique en NdNiMg_{15} présente peu d'effet sur le module d'élasticité. Le module d'Young du composé NdNiMg_{15} obtenu est proche de celui du magnésium pur ce qui est dû au fait que les liaisons chimiques dans le composé NdNiMg_{15} sont essentiellement des liaisons Mg-Mg dans la mesure où ce composé ne contient que peu de Ni et de TR.

Références Bibliographiques du chapitre V

- [1] Xu D. *et al.*, Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, **26**(2), 2016, 117-128.
- [2] Denys R.V. *et al.*, LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior. *Acta Materialia*, **58**(7), 2010, 2510-2519.
- [3] Couillaud S. *et al.*, Rich magnesium ternary compound so-called LaCuMg₈ derived from La₂Mg₁₇. Structure and hydrogenation behavior. *Intermetallics*, **19**(3), 2011, 336-341.
- [4] Huang L.J. *et al.*, Hydrogen-storage properties of amorphous Mg–Ni–Nd alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **421**(1), 2006, 279-282.
- [5] Tanaka K. *et al.*, Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–RE alloys by nanocrystallization. *Journal of Alloys and Compounds*, **293-295**(Supplement C), 1999, 521-525.
- [6] Ourane B. *et al.*, NdNiMg₅, a new magnesium-rich phase with an unusual structural type. *Inorganic Chemistry*, **52**(23), 2013, 13289-13291.
- [7] Luo Q. *et al.*, Phase equilibria, crystal structure and hydriding/dehydriding mechanism of Nd₄Mg₈₀Ni₈ compound. *Scientific reports*, **5**, 2015, 15385.
- [8] Li Q. *et al.*, Insights into the composition exploration of novel hydrogen storage alloys: evaluation of the Mg–Ni–Nd–H phase diagram. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(8), 2017, 3848-3864.
- [9] Couillaud S. *et al.*, Structure of a new ternary compound with high magnesium content, so-called Gd₁₃Ni₉Mg₇₈. *Acta Materialia*, **60**(10), 2012, 4144-4151.
- [10] Rodewald U.C. *et al.*, Rare earth–transition metal–magnesium compounds—An overview. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(5), 2007, 1720-1736.
- [11] Petříček V. *et al.*, Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 2014, 345-352.
- [12] Sheldrick G.M., SADABS Siemens area detector absorption correction program. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1994.
- [13] Palatinus L. *et al.*, Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*, **40**, 2007, 786-790.
- [14] Pearson W.B., *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley Series on the Science and Technology of Materials, **179r**, 1972, New York, 806.
- [15] Emsley J., *The Elements*, ed. 3, 1998, Oxford, UK, Clarendon Press.
- [16] Furuseth S. *et al.*, synthesis and crystal structure of V₁₅Sb₁₈ *Acta Chemica Scandinavica*, **49**, 1995, 417-422.
- [17] Kleinke H., Stabilization of the New Antimonide Zr₂V₆Sb₉ by V–V and Sb–Sb Bonding. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **1998**(9), 1998, 1369-1375.
- [18] Richter C.G. *et al.*, Preparation and Crystal Structure of the Titanium and Hafnium Bismuthides Ti₈Bi₉ and Hf₈Bi₉. *Journal of Solid State Chemistry*, **134**, 1997, 26-30.
- [19] Assoud A. *et al.*, The First Titanium Molybdenum Antimonide: Ti_{5.42}Mo_{2.58}Sb₉, a Substitution variant of Zr₂V₆Sb₉. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **631**(10), 2005, 1924-1928.

- [20] Lipatov A. *et al.*, The ternary system cerium–palladium–silicon. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**(9), 2009, 2497-2509.
- [21] Ourane B. *et al.*, The new ternary intermetallic NdNiMg₅: Hydrogen sorption properties and more. *Materials Research Bulletin*, **61**, 2015, 275-279.
- [22] Toguchi K. *et al.*, The effect of the absorption of hydrogen on allotropic transformations in the rare earth metals. *Journal of the Less Common Metals*, **88**(2), 1982, 469-478.
- [23] Denis A. *et al.*, Hydrogen sorption properties of magnesium particles decorated with metallic nanoparticles as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, **476**(1), 2009, 152-159.
- [24] Shunsuke K. *et al.*, Surface changes on AlH₃ during the hydrogen desorption. *Applied Physics Letters*, **96**(5), 2010, 51912.
- [25] Matsumoto I. *et al.*, Decomposition of magnesium hydride fiber observed using TEM and in-situ AFM. *Materials Transactions*, **52**(3), 2011, 481-485.
- [26] Couillaud S. *et al.*, Study of the hydrogenation mechanism of LaCuMg₈ ternary phase: The decomposition induces kinetics improvement. *international journal of hydrogen energy*, **37**(16), 2012, 11824-11834.
- [27] Wu C.Z. *et al.*, Hydrogen storage properties of MgH₂/SWNT composite prepared by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, **420**(1), 2006, 278-282.
- [28] Bobet J.L. *et al.*, Effects of ball-milling conditions and additives on the hydrogen sorption properties of Mg+ 5 wt% Cr₂O₃ mixtures. *Journal of Materials Research*, **21**(7), 2006, 1747-1752.
- [29] Barkhordarian G. *et al.*, Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst. *Scripta Materialia*, **49**(3), 2003, 213-217.
- [30] Oelerich W. *et al.*, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **315**(1), 2001, 237-242.
- [31] Webb C.J., A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **84**(Supplement C), 2015, 96-106.
- [32] Ourane B., Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium: application au stockage d'hydrogène. 2014.
- [33] Revie W., *Uhlig's Corrosion Handbook*, ed. 2, 2000, John Wiley & Sons.
- [34] Wei L.Y. *et al.*, Precipitation Hardening of Mg-Zn and Mg-Zn-RE Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **26**, 1995, 1705.
- [35] «Elektron WE 54 data sheet 466 Magnesium electron UK». <http://www.magnesiumelektron.com/data/downloads/DS466WE541.pdf>.
- [36] Luo A., processing, microstructure, and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **26**, 1995, 2445.
- [37] Haghshenas M., Mechanical characteristics of biodegradable magnesium matrix composites: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, **5**, 2017, 189-201.
- [38] Kumar K.S. *et al.*, Polytypic transformations in Laves phases. *Intermetallics*, **12**, 2004, 763-770.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux de cette thèse portent principalement sur la synthèse et la caractérisation de composés ternaires à base de magnésium dans le système TR-M-Mg (avec TR = Terres Rares et M = métaux de transition). En se focalisant sur la partie riche en magnésium des systèmes ternaires Nd-Ni-Mg, Gd-Cu-Mg et Y-Cu-Mg, de nouvelles phases ont été découvertes.

Dans le système Nd-Ni-Mg, nous avons identifié la phase la plus riche en Mg de ce système: NdNiMg_{15} (*i.e.* $\text{Nd}_{5,9}\text{Ni}_{5,9}\text{Mg}_{88,2}$). Sa structure, ses propriétés physiques et ses propriétés de sorption d'hydrogène ont été étudiées. Cette phase cristallise selon une symétrie quadratique (groupe d'espace $P4/nmm$) avec $a = 10,063(2) \text{ \AA}$ et $c = 7.754(3) \text{ \AA}$. Elle présente un ordre antiferromagnétique à 9 K. Sous hydrogène, le composé NdNiMg_{15} se décompose et forme un mélange de 3 hydrures: MgH_2 , $\text{NdH}_{2,6}$ et Mg_2NiH_4 . La capacité massique de stockage réversible est de $4 \text{ \%}^{\text{mass.}}$ et les cinétiques d'hydruration sont considérablement améliorées par rapport à celles rapportées pour le magnésium pur ou pour d'autres composés du système Nd-Ni-Mg. On observe également une nette amélioration de la cinétique d'hydruration entre le premier et le cinquième cycle d'absorption/désorption à 300°C . De plus, le mélange issu de la décomposition de NdNiMg_{15} permet au magnésium d'absorber l'hydrogène à plus basses températures (*i.e.* jusqu'à 200°C). Enfin, nous avons montré que la réaction d'hydrolyse de ce composé (dans une solution salée) peut être considérée comme une méthode efficace pour la réutilisation et/ou la revalorisation de ce composé.

Afin d'enrichir encore le matériau en magnésium (et donc l'alléger), des matériaux composites Mg-NdNiMg_{15} ont été étudiés. L'étude des propriétés mécaniques de ces composites montre que: (i) la phase NdNiMg_{15} a un effet durcissant sur le magnésium et (ii) la composition (*i.e.* variation du pourcentage massique en Mg) n'a que peu d'effet sur le module d'élasticité. De plus, la production d'hydrogène par hydrolyse des composites à 70, 80 et $90 \text{ \%}^{\text{mass.}}$ Mg a été réalisée et comparée à celle du composé NdNiMg_{15} ($64 \text{ \%}^{\text{mass.}}$ en Mg). Le mécanisme de corrosion principal des composites est la corrosion galvanique. Les meilleures performances d'hydrolyse sont observées pour le composite à $90 \text{ \%}^{\text{mass.}}$ Mg en raison de l'action combinée de trois phénomènes de corrosion: (i) intergranulaire, (ii) galvanique et (iii) par piqûre. Afin d'avoir un éventail de propriétés mécaniques plus important, il sera intéressant de réaliser des tests de traction après découpage d'une

éprouvette dans le matériau. Pour les composites Mg-NdNiMg₁₅, il sera aussi intéressant d'étudier les propriétés de sorptions d'hydrogène et l'effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques.

Dans le système Gd-Cu-Mg, une nouvelle phase très riche en magnésium a été découverte: GdCuMg₁₅. Cette phase est isotype à la phase NdNiMg₁₅ avec les paramètres de maille $a= 9,9804(1) \text{ \AA}$ et $c= 7,7883(1) \text{ \AA}$. Une étude complète du composé GdCuMg₁₅ devrait être menée surtout en ce qui concerne les propriétés de sorptions d'hydrogène et les propriétés mécaniques. Une autre phase moins riche en Mg, GdCuMg₄, a été aussi observée. La présence de cette phase doit être confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Concernant le troisième système étudié (*i.e.* Y-Cu-Mg), les phases observées (YCuMg₁₂, Mg₉₁Cu₄Y₅ et Y₉Cu₇Mg₈₄) dans les différents échantillons synthétisés sembleraient être des phases de type LPSO (Long-Period Stacking Order) avec des empilements 18R ou 14H. Ce résultat reste à être confirmé par diffraction électronique (MET).

Annexe du chapitre IV

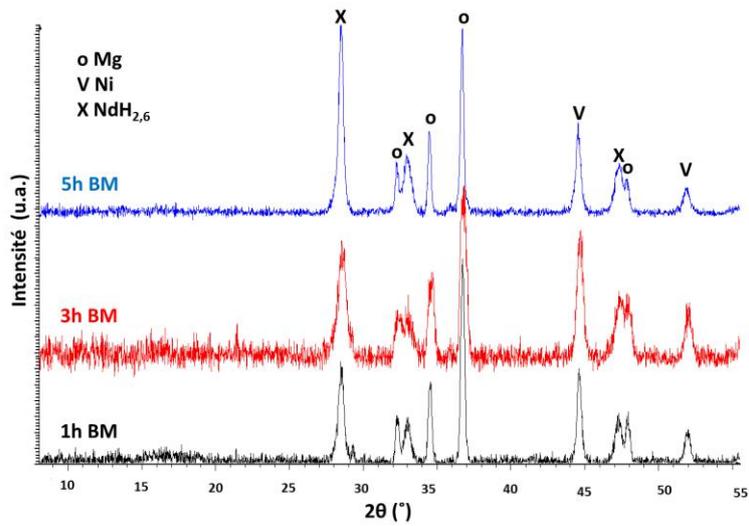


Figure A.IV.1: Diffractogrammes des rayons X du mélange NdH - Ni - Mg + 15%^{mass} NiCl₂ broyé 1, 3 et 5h.

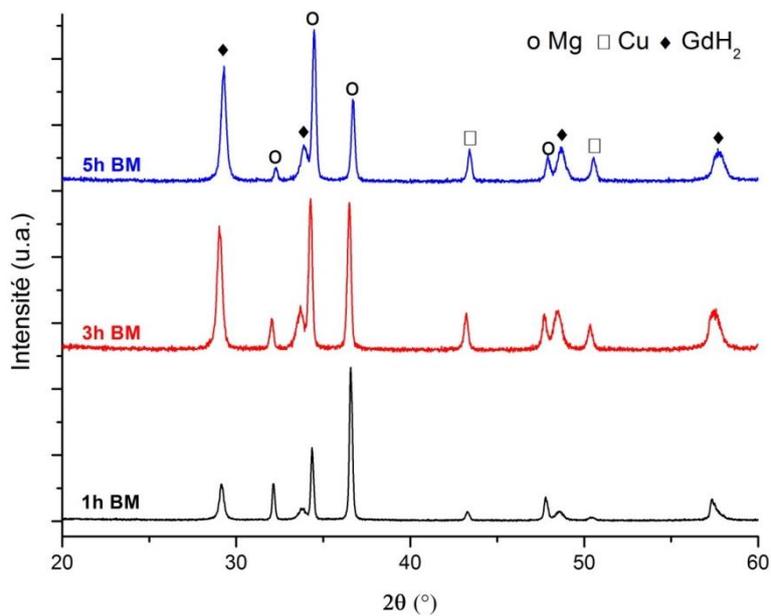


Figure A.IV.2: Diffractogrammes des rayons X du mélange GdH - Cu - Mg broyé 1, 3 et 5h.

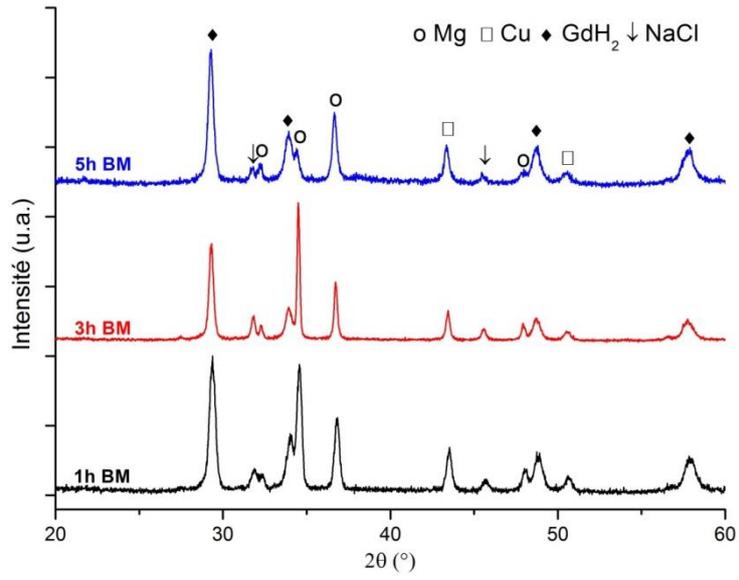


Figure A.IV.3: Diffractogrammes des rayons X du mélange GdH - Cu- Mg +15%^{mass} NaCl broyé 1, 3 et 5h.

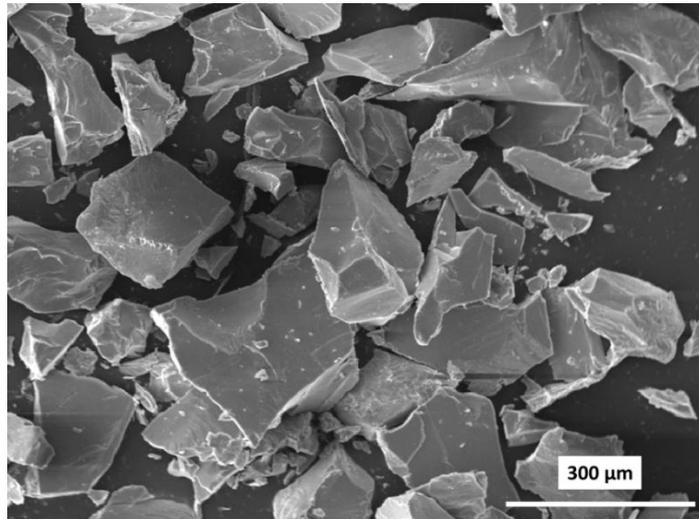


Figure A.IV.4: Micrographies MEB des particules du composé GdCuMg₁₅ broyé à la main.