



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et thermodynamique de systèmes métal-hydrogène

Maxime Dottor

► **To cite this version:**

Maxime Dottor. Étude expérimentale et thermodynamique de systèmes métal-hydrogène. Matériaux. Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Paris 12, 2021. Français. NNT : 2021PA120027 . tel-03765522v2

**HAL Id: tel-03765522**

**<https://theses.hal.science/tel-03765522v2>**

Submitted on 17 Apr 2023

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

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



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'Université Paris-Est Créteil Val de Marne**

Spécialité : **Sciences des matériaux**

Ecole doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

Présentée par

**Maxime DOTTOR**

soutenue publiquement le

16 décembre 2021

## **Étude expérimentale et thermodynamique de systèmes métal-hydrogène**

Co-dirigée par

Dr. Jean-Marc Joubert et Dr. Jean-Claude Crivello

### Devant le Jury :

Dr. Pierre BENIGNI

IM2NP, Marseille (Rapporteur)

Pr. Jean-Louis BOBET

ICMCB, Pessac (Examinateur)

Dr. Jean-Claude CRIVELLO

ICMPE, Thiais (Co-Directeur de thèse)

Dr. Patricia DE RANGO

Institut Néel, Grenoble (Rapporteuse & Présidente du jury)

Dr. Christine GUÉNEAU

CEA Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette (Examinatrice)

Dr. Jean-Marc JOUBERT

ICMPE, Thiais (Directeur de thèse)



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est à Thiais sous la direction de Jean-Marc Joubert en tant que directeur de thèse et Jean-Claude Crivello en tant que co-directeur de thèse. Je remercie l'université Paris-Est Créteil Val de Marne pour le financement de la présente thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Pierre Benigni, ingénieur de recherche à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, et Madame Patricia De Rango, directrice de recherche à l'Institut Néel de Grenoble, d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. De plus, lors de la soutenance, Patricia De Rango a eu la double casquette Rapporteur-Présidente du jury, je la remercie pour cela. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Louis Bobet, Professeur à l'université de Bordeaux, et Madame Christine Guéneau, ingénieure de recherche au CEA Paris-Saclay, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Jean-Marc, chef de l'équipe l'ancienne équipe CMTR, de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer un stage de Master 2 sous sa direction puis d'avoir continué ce travail en acceptant d'être mon directeur de thèse. Malgré ses nombreuses charges, il a toujours été disponible pour m'expliquer et me réexpliquer de nombreuses problématiques scientifiques. Sa rigueur scientifique et ses critiques ont permis et m'ont permis de faire avancer mon sujet de thèse jusqu'à son terme et la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également Jean-Claude pour m'avoir appris 99 % de mes connaissances de calculs théoriques me permettant de comprendre son cœur de métier et d'avoir un recul nécessaire lors de la lecture de publications théoriques. Je le remercie également pour les nombreux calculs effectués dans le cadre de cette thèse. De plus, sa vision et sa volonté de clarifier mon propos lors de divers exposés oraux m'ont été très utiles.

Je remercie également, Nathalie Bultinck, pour m'avoir permis d'encadrer des TPs et des TDs à l'IUT Créteil-Vitry me permettant d'adapter mon vocabulaire à ce public. Cette expérience fut très utile lors de mes différents oraux par la suite.

Merci à Michel Latroche, ancien directeur de l'ICMPE, et à Daniel Grande, directeur de l'institut, pour m'avoir accueilli dans cet institut. Je remercie également, les chercheurs, post-docs, doctorants et stagiaires du bâtiment F pour la bonne ambiance et les moments collectifs partagés.

Le personnel ITs et BIATSS est vivement remercié et tout particulièrement à Valérie Lalanne, Fabrice Couturas, Éric Leroy, Rémy Pires-Brazuna, Benjamin Villeroy et Olivier Rouleau. En effet, le travail expérimental entrepris et la formation sur les divers équipements utilisés du laboratoire lors de cette thèse n'aurait pu être réalisé.

Je remercie tout le personnel non-permanents, pour m'avoir fait confiance en les représentant au sein du Conseil De Laboratoire, et particulièrement avec lesquels j'ai pu travailler et échanger dans la bonne humeur : Pavel, Wassim, Nicolas, Malek, Alexander, Jorge, Aymerick, Thomas, Bérengère, Anna, Abou et Wang.



Je remercie les sportifs de l'ICMPE (Volley-ball, Course à pied et Escalade) pour les moments partagés lors de la pause déjeuner ou après le travail.

Je remercie également le GDR TherMatHT d'avoir financé un projet me permettant d'aller à Annecy et d'acquérir la majorité de mes connaissances en analyse calorimétrique grâce à Marc Lomello-Tafin. Des analyses calorimétriques ont aussi pu être effectuées grâce aux creusets d'yttrine sous-stœchiométriques gentiment donnés par Sylvie Chatain. au CEA Saclay grâce à l'aide de Caroline Toffolon-Masclat . Je remercie Laetitia Laversenne et tout le personnel de la ligne D1B à l'ILL pour leur accueil et la mise en place facilité pour notre expérience.

De façon générale, un grand merci à tout le personnel que j'ai croisé lors de ces trois années pour nos discussions professionnelles ou non rendant ces trois années un plaisir dont ma co-bureau Valérie pour les échanges instructifs.

Nos proches sont souvent impliqués dans nos travaux de thèse, je souhaiterais remercier ici mes amis pour leurs soutiens et en permettant de déconnecter de ce travail de thèse : Aglaé, Alex, Alexis, Audrey, Cécile, Claudio, Davy, Flo, Guiz, Jeremy, Jordy, Housseem, Michou, Rémi, Toinou, Xavi et les autres aussi, pas de jaloux 😊.

Je souhaiterais enfin exprimer toute ma gratitude à ma famille sans qui je ne serais pas là aujourd'hui et pour leur soutien inconditionnel.

# Table des matières

REMERCIEMENTS	I
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>III</b>
<b>RESUMES</b>	<b>VI</b>
RESUME DE LA THESE	VI
ABSTRACT OF THE THESIS	VII
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE GENERAL</b>	<b>1</b>
1.1. LA FILIERE HYDROGENE	2
1.1.1. <i>L'hydrogène comme vecteur d'énergie</i>	2
1.1.2. <i>Fragilisation par l'hydrogène</i>	5
1.1.3. <i>Conclusion</i>	7
1.2. LES SYSTEMES METAL-HYDROGENE	7
1.2.1. <i>L'absorption dans les métaux</i>	7
1.2.2. <i>Propriétés thermodynamiques</i>	8
1.2.3. <i>Propriétés structurales</i>	10
1.3. L'ENERGIE NUCLEAIRE	12
1.3.1. <i>Généralités</i>	12
1.3.2. <i>Réacteurs à eau pressurisée</i>	12
1.3.3. <i>Assemblages combustibles</i>	14
1.3.4. <i>Gaines combustibles</i>	15
1.4. L'APPORT DE LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE – CALPHAD	16
1.5. OBJECTIFS DE LA THESE	18
REFERENCES	20
<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>25</b>
2.1. SYNTHESE DES MATERIAUX	25
2.1.1. <i>Liste des matériaux utilisés</i>	25
2.1.2. <i>Synthèse par four à induction</i>	26
2.1.3. <i>Traitements thermiques</i>	27
2.1.4. <i>Réduction</i>	27
2.1.5. <i>Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène</i>	28
2.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	31
2.2.1. <i>Analyse structurale</i>	31
2.2.2. <i>Analyse microstructurale</i>	36
2.2.3. <i>Mesures d'analyses thermiques</i>	38
2.3. BILAN DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
RÉFÉRENCES	43
<b>CHAPITRE 3 : METHODE CALPHAD</b>	<b>45</b>
3.1. INTRODUCTION	45
3.2. L'OPTIMISATION DU DIAGRAMME DE PHASES	45
3.3. LES MODELES THERMODYNAMIQUES	47
3.3.1. <i>Description des éléments purs</i>	47
3.3.2. <i>Phase gaz</i>	48
3.3.3. <i>Description des composés stœchiométriques (hydrures stœchiométriques)</i>	49
3.3.4. <i>Description des solutions de substitution</i>	49

3.3.5.	<i>Description des composés non-stœchiométriques, modèle en sous-réseaux (hydrures interstitiels)</i>	51
3.3.6.	<i>Conversion du modèle en sous-réseaux</i>	53
3.3.7.	<i>Description des modèles utilisés</i>	54
3.4.	LE MODELE HAUTE PRESSION	56
3.5.	CONCLUSION	58
	REFERENCES	59
<b>CHAPITRE 4 : SYSTEMES A BASE DE ZIRCONIUM</b>		<b>61</b>
4.1.	INTRODUCTION	61
4.2.	LE SYSTEME H–ZR	61
4.2.1.	<i>Phase <math>\gamma</math>-ZrH</i>	62
4.2.2.	<i>Quantification d'incertitudes</i>	64
4.3.	LE SYSTEME O–ZR	64
4.4.	TENTATIVES DE CARACTERISATION DU TAUX D'OXYGENE PAR DIFFERENTES METHODES	65
4.4.1.	<i>Analyse chimique</i>	65
4.4.2.	<i>Analyse par la DRX sur poudre couplée à une analyse Rietveld</i>	65
4.4.3.	<i>Conclusion des analyses chimiques et de l'évolution des paramètres de maille</i>	66
4.4.4.	<i>Analyses calorimétriques</i>	66
4.4.5.	<i>Conclusion des tentatives effectuées pour caractériser les quatre nuances de zirconium</i>	73
4.5.	LE SYSTEME O–Y–ZR	74
4.5.1.	<i>Calculs thermodynamiques</i>	74
4.5.2.	<i>Le sesquioxyde d'yttrium</i>	77
4.6.	CONCLUSION	80
	RÉFÉRENCES	81
<b>CHAPITRE 5 : SYSTEMES A BASE DE NIOBIUM</b>		<b>87</b>
5.1.	INTRODUCTION	87
5.2.	LE SYSTEME H–NB	87
5.2.1.	<i>Etat de l'art</i>	88
5.2.2.	<i>Description des phases du modèle</i>	91
5.2.3.	<i>Modélisation du système</i>	92
5.2.4.	<i>Comparaison des différentes modélisations</i>	98
5.3.	LE SYSTEME H–NB–ZR	100
5.3.1.	<i>Etat de l'art</i>	101
5.3.2.	<i>Etude expérimentale du système</i>	102
5.3.3.	<i>Modélisation du système</i>	113
5.4.	CONCLUSION	120
	REFERENCES	121
<b>CHAPITRE 6 : SYSTEMES A BASE DE CHROME</b>		<b>127</b>
6.1.	INTRODUCTION	127
6.2.	LE SYSTEME UNAIRE CR	128
6.2.1.	<i>Etat de l'art</i>	128
6.2.2.	<i>Modélisation</i>	129
6.3.	LE SYSTEME CR–H	132
6.3.1.	<i>Etat de l'art</i>	132
6.3.2.	<i>Description des phases du modèle</i>	137
6.3.3.	<i>Description de l'énergie de Gibbs des phases</i>	138
6.3.4.	<i>Modélisation du système</i>	139

6.4.	LE SYSTEME CR-H-ZR	150
6.4.1.	<i>Etat de l'art</i>	150
6.4.2.	<i>Prédiction thermodynamique</i>	151
6.4.3.	<i>Etudes expérimentales</i>	153
6.5.	CONCLUSION	157
	REFERENCES	158
<b>CHAPITRE 7 : SYSTEME A BASE D'HAFNIUM</b>		<b>165</b>
7.1.	INTRODUCTION	165
7.2.	ETAT DE L'ART DU SYSTEME D(H)-HF	165
7.2.1.	<i>Données diagrammatiques</i>	166
7.2.2.	<i>Données thermodynamiques et données complémentaires</i>	167
7.3.	ETUDE EXPERIMENTALE SUR LE SYSTEME D(H)-HF	170
7.3.1.	<i>Etudes réalisées à l'ICMPE</i>	170
7.3.2.	<i>Etude in-situ réalisée à l'ILL</i>	171
7.4.	RESULTATS DES ETUDES EXPERIMENTALES	172
7.4.1.	<i>Etude du système au laboratoire</i>	172
7.4.2.	<i>Etude du système à l'ILL par la diffraction neutronique</i>	174
7.5.	DISCUSSION ET BILAN DE TOUTES LES ETUDES EXPERIMENTALES	184
7.5.1.	<i>La phase <math>\gamma</math>-HfD(H)</i>	184
7.5.2.	<i>La phase <math>\delta'</math>-HfD(H)<sub>2-x</sub></i>	185
7.5.3.	<i>Le diagramme de phases D-Hf</i>	187
7.5.4.	<i>Bilan et discussion de toutes les autres données</i>	188
7.6.	CONCLUSION	191
	REFERENCES	193
<b>CHAPITRE 8 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>		<b>197</b>
	REFERENCES	205
<b>ANNEXES</b>		<b>207</b>
	ANNEXE A	207
	ANNEXE B	211
	ANNEXE C	213
	<i>Nb<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub></i>	215
	<i>Nb<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub></i>	216
	<i>Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub></i>	218
	<i>Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub></i>	221
	<i>Nb<sub>0,01</sub>Zr<sub>0,99</sub></i>	222
	ANNEXE D	225
	ANNEXE E	227
	ANNEXE F	229
	ANNEXE G	231
	ANNEXE H	245
	REFERENCES	249
<b>LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES UTILISES</b>		<b>254</b>
	LISTE DES FIGURES	256
	LISTE DES TABLEAUX	262
	RESUME DE LA THESE VULGARISE	264
	ABSTRACT OF THE THESIS IN LAYMAN'S TERMS	264

## Résumé de la thèse

Les systèmes métal-hydrogène offrent un grand nombre d'applications parmi lesquelles le stockage d'hydrogène est la plus importante. En revanche, l'hydrogène peut avoir aussi des effets nuisibles dans certains alliages de structure (fragilisation par l'hydrogène). La plus grande partie des propriétés d'usage comme les propriétés de stockage (capacité, pression et température d'absorption et de désorption) sont liées aux propriétés thermodynamiques des systèmes. Les investigations expérimentales sur ces systèmes ont toujours besoin d'être complétées. D'autre part, les mesures ont besoin d'être rationalisées par un effort de modélisation.

La méthode de modélisation employée dans cette thèse est la méthode Calphad (Calculation of phase diagrams). Calphad est une méthode semi-empirique et phénoménologique, c'est-à-dire l'énergie de Gibbs correspondant à chaque phase est obtenue par une étape d'optimisation des données expérimentales et/ou théoriques. Cette méthode a été développée afin de constituer des bases de données thermodynamiques pour des systèmes multi-constitués. Ces bases de données permettent ensuite de calculer des diagrammes de phases ainsi que d'autres grandeurs thermodynamiques en fonction de la composition, de la pression et de la température.

Ce mémoire de thèse vise à compléter les données disponibles dans la littérature soit par des mesures expérimentales des propriétés d'absorption dans des systèmes binaires ou ternaires, soit par un travail de modélisation. Selon les systèmes, l'une ou l'autre des approches, mais aussi parfois les deux, ont été mises en œuvre. Les systèmes étudiés ont été :

- des systèmes binaires cubiques centrés, Cr-H et H-Nb, qui ont été entièrement modélisés. L'extrapolation en utilisant notre modélisation a permis de prédire des propriétés d'absorption dans le système ternaire Cr-H-Zr qui ont été vérifiées expérimentalement.
- des systèmes modélisés à haute pression (dizaines de GPa) tels que le Cr et le Cr-H.
- des systèmes ternaires à base de zirconium, H-Nb-Zr, dans le cadre de l'application de ces matériaux comme gainage du combustible nucléaire.
- d'autres systèmes relativement méconnus expérimentalement ou thermodynamiquement dans le cadre d'études plus fondamentales, le système H(D)-Hf. Une nouvelle description de ce système est proposée en intégrant la description complète de deux phases nouvelles de ce diagramme de phases dont les structures complètes ont été identifiées pour la première fois.

L'ensemble des systèmes étudiés et modélisés a permis de constituer une amorce de base de données thermodynamique centrée sur les systèmes métal-hydrogène.

**Mots-clés :** Hydrures métalliques, Stockage d'hydrogène, Calphad, Diagrammes de phases, Thermodynamique, Fragilisation par l'hydrogène.

## Abstract of the thesis

Metal-hydrogen systems offer a large number of applications among which hydrogen storage is the most important. On the other hand, hydrogen can also have detrimental effects in some structural alloys (hydrogen embrittlement). Most of the usage properties such as storage properties (capacity, pressure and temperature of absorption and desorption) are related to the thermodynamic properties of the systems. Experimental investigations on these systems still need to be completed. Moreover, the measurements need to be rationalized by a modeling effort.

The modeling method used in this thesis is the Calphad method (Calculation of phase diagrams). Calphad is a semi-empirical and phenomenological method, i.e. the Gibbs energy of each phase is obtained by an optimization step of the experimental and/or theoretical data. This method has been developed to build thermodynamic databases for multi component systems. Then these databases allow the calculation of phase diagrams as well as other thermodynamic properties as a function of composition, pressure, and temperature.

This thesis aims at completing the data available in the literature either by experimental measurements of the absorption properties in binary or ternary systems, or by a modeling work. Depending on the system, one or the other approach, but also sometimes both, have been implemented. The systems studied were:

- body-centered cubic binary systems, Cr–H and H–Nb, which were fully modeled. The extrapolation using our modeling allowed to predict absorption properties in the Cr–H–Zr ternary system which were verified experimentally.
- high pressure (tens of GPa) systems modeled at high pressure such as Cr and Cr–H.
- ternary systems based on zirconium, H–Nb–Zr, in the context of the application of these materials as nuclear fuel cladding.
- other systems relatively unknown experimentally or thermodynamically for more fundamental studies, the H(D)–Hf system. A new description of this system is proposed by integrating the complete description of two new phases of this phase diagram for which the complete structures have been identified for the first time.

The studied and modeled systems allowed to constitute an emerging thermodynamic database centered on the metal-hydrogen systems.

**Keywords:** Hydrides, Hydrogen storage, Calphad, Phase diagrams, Thermodynamic, Hydrogen embrittlement



# Chapitre 1 : Contexte général

Depuis 1988, le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) publie des rapports à l'attention des décideurs et de la société civile fournissant un état des lieux des connaissances sur le changement climatique. Leur dernier rapport d'août 2021, [MASSON-DELMOTTE2021], fait la synthèse de différents scénarios à l'horizon 2100 selon l'action ou l'inaction menée par la société pour inverser la courbe d'augmentation des températures. En effet, de 1850 à 2020, une anomalie des températures par rapport à l'époque préindustrielle (1850) fait déjà état d'une augmentation d'environ 1,1 °C des températures à la surface du globe terrestre, Figure 1-1.

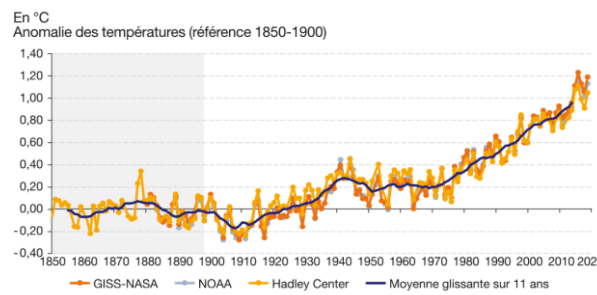


Figure 1-1. Evolution du changement des températures de 1850 à 2020 au niveau mondial [COMMISSARIATGENERALAUDEVELOPPEMENT].

Nous savons que ce dérèglement climatique est dû aux gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.) présent dans l'atmosphère dû à l'activité humaine et en particulier à l'utilisation des énergies fossiles. En 2019, environ 84 % de l'énergie primaire mondiale provenait du charbon, du pétrole et du gaz. Il apparaît comme nécessaire de soutenir et de développer des énergies bas carbone comme l'énergie nucléaire et les énergies renouvelables. Les énergies renouvelables étant par nature intermittentes, il est indispensable de pouvoir les stocker. Ce stockage est réalisé en utilisant un ou des intermédiaires comme les batteries ou la chimie de l'hydrogène. La filière énergétique de l'hydrogène étant en pleine expansion, des solutions techniques sont attendues en utilisant les connaissances acquises lors des dernières décennies. Cependant, ces connaissances ont toujours besoin d'être complétées via de nouvelles données expérimentales ou via l'utilisation d'outils de modélisation.

Dans le cadre de ce chapitre, l'hydrogène et ses propriétés particulières seront abordés dans une première section. Puis, la réaction de l'hydrogène avec les métaux sera exposée, suivie par la présentation de l'intérêt de l'énergie nucléaire en troisième point. L'apport de la modélisation thermodynamique sera présenté dans un quatrième temps. Enfin, la problématique et les objectifs de la thèse seront précisés pour conclure ce premier chapitre.



## 1.1. La filière hydrogène

L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique découvert par Cavendish en 1776 et nommé en 1787 par Lavoisier. L'atome seul est constitué d'un électron et d'un proton et se trouve sous la forme de la molécule dimère  $H_2$  dans les conditions standards de température et pression.

Ce dihydrogène est attrayant dû à sa non-toxicité et son respect de l'environnement.

### 1.1.1. L'hydrogène comme vecteur d'énergie

Un vecteur d'énergie est une matière ou un produit permettant le stockage et le transport d'énergie. Le vecteur d'énergie le plus développé est l'électricité dû à la robustesse et l'étendue du réseau électrique. Le développement de plus en plus massif des énergies renouvelables, dont la production est intermittente, nécessite le stockage de la surproduction. Les piles et les batteries peuvent stocker ce surplus d'électricité mais dans de faibles quantités. La forte densité énergétique massique de l'hydrogène qui est comprise entre 120 et 140  $MJ.kg^{-1}$  (environ 30  $kWh.kg^{-1}$ ), et qui est trois fois supérieure à celle de l'essence, permet à l'hydrogène d'être un candidat sérieux comme vecteur d'énergie malgré sa faible densité énergétique volumique de  $0,08 g_{H_2}.L^{-1}$  [ZÜTTEL2003]. C'est-à-dire qu'à température et pression ambiante, 5 kg de dihydrogène représentent une sphère de 2,25 m de rayon. Trois types de stockage existent permettant d'augmenter sa densité volumique et massique : le stockage gazeux, le stockage liquide et le stockage solide.

### Stockage de l'hydrogène

Trois voies sont envisageables lorsque l'on parle de stockage d'hydrogène, le stockage gazeux, le stockage liquide et le stockage solide. Un détail de leurs propriétés est donné dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1. Comparaison des différentes voies de stockage de l'hydrogène.

Méthode	Gaz			Liquide	Solide
Pression (bar)	1	350	700	1	10
Température (°C)	25	25	25	-253	25
Capacité volumique ( $g_{H_2}.L^{-1}$ )	0,08	23	39	70,8	~ 150
Distance $H_2-H_2$ (Å)	33	5,4	4,5	3,6	-
Distance H-H (Å)	-	-	-	-	2,1

### Stockage gazeux de l'hydrogène

Le stockage gazeux sous pression de l'hydrogène est actuellement le plus répandu. L'hydrogène étant très peu dense,  $0,08 \text{ g}_{\text{H}_2} \cdot \text{L}^{-1}$  à température ambiante et 1 bar, la compression des molécules sous haute pression, 350 bar, ou très haute pression, 700 bar, est nécessaire afin d'augmenter la capacité volumique de ce type de stockage, Tableau 1-1. Une densité ou capacité volumique de  $39 \text{ g}_{\text{H}_2} \cdot \text{L}^{-1}$  est atteinte à température ambiante et sous 700 bar [ZÜTTEL2003]. Il est admis que 12 % et 15 % de l'énergie de l'hydrogène stockée est nécessaire pour réaliser la compression à 350 bar et 700 bar respectivement.

### Stockage liquide de l'hydrogène

Le stockage sous forme liquide, également appelé stockage cryogénique, a lieu à une température de  $-253 \text{ °C}$  et à pression atmosphérique. Ce stockage a une capacité volumique supérieure au stockage par voie gazeuse ; cependant, ce processus de liquéfaction est très énergivore. De plus, même si le stockage est optimisé, une quantité non négligeable de dihydrogène s'évapore, entre 0,1 % et 3 % par jour [ANDERSSON2019] et 30 % de l'énergie stockée est nécessaire pour la liquéfaction. Avec ces contraintes, ce stockage est réservé au domaine aéronautique et au domaine spatial.

### Stockage solide de l'hydrogène

Le dernier type de stockage est le stockage solide qui a une capacité volumique nettement supérieur à celle des stockages gazeux et liquide, Tableau 1-1. Deux types de matériaux permettent de stocker l'hydrogène par voie solide : les matériaux qui adsorbent l'hydrogène et les hydrures qui absorbent l'hydrogène. Concernant la première catégorie de matériaux, c'est la molécule dihydrogène qui va adhérer à la surface du matériau hôte soit, grâce à des liaisons ayant une énergie faible, soit grâce à des liaisons ayant une énergie plus importante. Dans le premier cas, le phénomène est appelé physisorption et il met en jeu des forces électrostatiques dont l'énergie de la liaison va être inférieure à dix kilojoules par mole de dihydrogène. Dans le deuxième cas, le phénomène est appelé chimisorption et ce sont des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques qui vont être en jeu selon le matériau. Ainsi, l'enthalpie de la liaison sera comprise entre 20 et 200 kilojoules par mole de dihydrogène. Concernant les hydrures, l'hydrogène va s'insérer dans le matériau par absorption (phénomène volumique). Ce stockage combine deux avantages importants qui sont la compacité et la sécurité et un inconvénient qui est la masse de l'échantillon dû à la masse molaire élevée des composés. Le détail du mécanisme d'absorption est donné en section 1.2. Une revue des matériaux de stockage par chimisorption est présentée ci-dessous. Ces matériaux sont des composés métalliques de type  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_3$  et des solutions solides. Les propriétés thermodynamiques de ces matériaux seront exposées en section 1.2.

### Matériaux hydrurables de type $AB$

Les matériaux de type  $AB$  sont principalement des composés à base de titane mais peuvent également être à base de zirconium comme  $ZrNi$ . Les composés  $TiNi$  et  $TiFe$  cristallisent dans la structure de type  $CsCl$  (221,  $Pm\bar{3}m$ ). La capacité massique d'hydrogénation de  $ZrNi$  est de 2 %mass. sous 1 bar et 300 °C, température qui est trop élevée pour l'utilisation comme matériau de stockage. Le composé le plus intéressant de cette famille est le composé  $TiFe$  qui a une capacité massique de 1,92 %mass. sous 10 bar et 40 °C.  $TiFe$  réagit avec l'hydrogène pour former deux hydrures orthorhombiques  $FeTiH$  puis  $FeTiH_2$  [REILLY1974]. L'inconvénient de ce composé est la présence d'un double plateau, la difficulté d'activation (une température élevée est nécessaire) et une grande hystérèse entre l'absorption et la désorption. Cependant, ce composé étant constitué d'éléments relativement légers, non stratégiques et doté d'une bonne densité volumétrique de nombreux efforts ont été réalisés pour améliorer ses propriétés. Par exemple pour un alliage  $TiFe$ , la substitution du fer par du titane et/ou du manganèse a permis d'abaisser la pression d'équilibre ainsi que de réduire l'hystérèse [DEMATTEIS2021].

### Matériaux hydrurables de type $AB_2$

Les matériaux de type  $AB_2$  cristallisent dans différentes structures. Les plus répandues pour le stockage sont les phases de Laves :

- La phase hexagonale  $C14$  de type  $MgZn_2$  (194,  $P6_3/mmc$ )
- La phase cubique  $C15$  de type  $MgCu_2$  (70,  $Fd\bar{3}m$ )
- La phase hexagonale  $C36$  de type  $MgNi_2$  (194,  $P6_3/mmc$ )

Les phases  $C14$  et  $C15$  sont celles qui absorbent l'hydrogène jusqu'à 2 %mass. [IVEY1986 ; SHALTIEL1977] et théoriquement jusqu'à 5,5 H/M [SHOEMAKER1979]. Lors de l'hydruration, l'hydrogène peut aller dans trois sites différents qui sont tous tétraédriques, les sites  $A_2B_2$ , les sites  $AB_3$  et les sites  $B_4$ . Les composés les plus prometteurs historiquement et à l'heure actuelle sont les composés où  $A$  est soit du zirconium soit du titane et  $B$  est un élément métallique  $3d$  comme le Co, Cr, Fe, Mn, Ni et V. Par exemple, nous pouvons citer les composés  $ZrV_2$ ,  $ZrMn_2$  et  $TiMn_2$  [SHARMA2017]. Ces matériaux absorbent très facilement l'hydrogène, ont une grande stabilité d'hydrogénation. Cependant, les hydrures formés à partir de phases de Laves binaires sont souvent trop stables à température ambiante. Des phases  $C14$  d'alliages multi-élémentaires  $CoFeMnTi_xV_yZr_z$  ont récemment été étudiés par [KAO2010] pour améliorer les propriétés thermodynamiques. Le lecteur est invité à lire la revue de [STEIN2021] sur les phases de Laves pour d'amples informations.

### Matériaux hydrurables de type $AB_5$

Les matériaux de type  $AB_5$  cristallisent dans la phase hexagonale de type  $CaCu_5$  (191,  $P6/mmm$ ). A ce jour, 117 composés binaires ont été rapportés pour cette famille [PUTZ2019]. Lors de l'hydrogénation, la structure métallique est dans son ensemble conservée et une augmentation de volume entre 9,9 et 22,4 % est observée. Le composé le plus connu de cette famille est le composé  $LaNi_5$  parce qu'il a une capacité d'absorption maximale à 25 °C et

à 10 bar de 6,7 H/M [LUO1998]. Ce composé est facilement activable, mis en forme et la cinétique d'absorption est rapide. La possibilité importante de substitution des éléments *A* et/ou *B* permet de réaliser un nombre important de composés et ainsi d'envisager plusieurs applications. Pour ces différentes applications qui sont le stockage d'hydrogène par voie solide ou les applications électrochimiques, différentes substitutions métalliques ont été étudiées pour jouer et améliorer les propriétés thermodynamiques comme les conditions d'absorption afin de répondre aux différents cahiers des charges établis. Par exemple, le nickel a été substitué par l'aluminium afin d'abaisser la pression d'équilibre en dessous 1 bar tout en améliorant le vieillissement [DIAZ1979]. Le lecteur est invité à lire la revue de [JOUBERT2021b] pour un descriptif complet de ces composés.

### Matériaux hydrurables en solutions solides

Des solutions solides cubiques centrées ont été étudiées dans la littérature du fait de leurs grandes capacités massique d'absorption de l'hydrogène, qui est de l'ordre de deux atomes d'hydrogène par atome métallique [ABE2019 ; AKIBA1998]. Ces solutions solides *cc* sont constituées de métaux de transition légers comme le Ti, Zr, V, Nb et Cr. Le vanadium ayant une capacité gravimétrique supérieure à 4 %mass. [REILLY1970] (2 H/M sous 3 bar et 40 °C), des alliages à base de vanadium ont été largement étudiés. Le niobium et le tantale qui sont dans la même colonne que le vanadium, ont une capacité H/M de 0,9 sous 1 bar à température ambiante et ils ont des propriétés d'hydrogénations comparables à celle du vanadium. Ces éléments de la colonne 5 ont des problèmes d'activation et de réversibilité. De nombreux éléments ont été ajoutés pour surmonter ces problèmes comme le chrome et le zirconium par exemple [KUMAR2017 ; SAKAKI2020]. Les dernières années ont vu l'avènement des alliages à haute entropie ou multi-constitués pour le stockage de l'hydrogène. Par exemple, l'alliage HfNbTiVZr a une capacité de 2,7 %mass. à 10 bar et sous 300 °C, ce qui est plus important que les éléments seuls constitutifs de l'alliage ; l'hydrure formé a une structure *cfc* ou quadratique centré [SAHLBERG2016].

#### **1.1.2. Fragilisation par l'hydrogène**

La fragilisation par l'hydrogène correspond à la diminution de façon significative des propriétés mécaniques des matériaux en présence d'hydrogène. Ce phénomène a été reporté et mis en évidence dès 1875 par [JOHNSON1875]. Dans les matériaux, l'hydrogène peut être piégé dans différents sites puis celui-ci diffusera dans différents défauts du matériau, Figure 1-2.

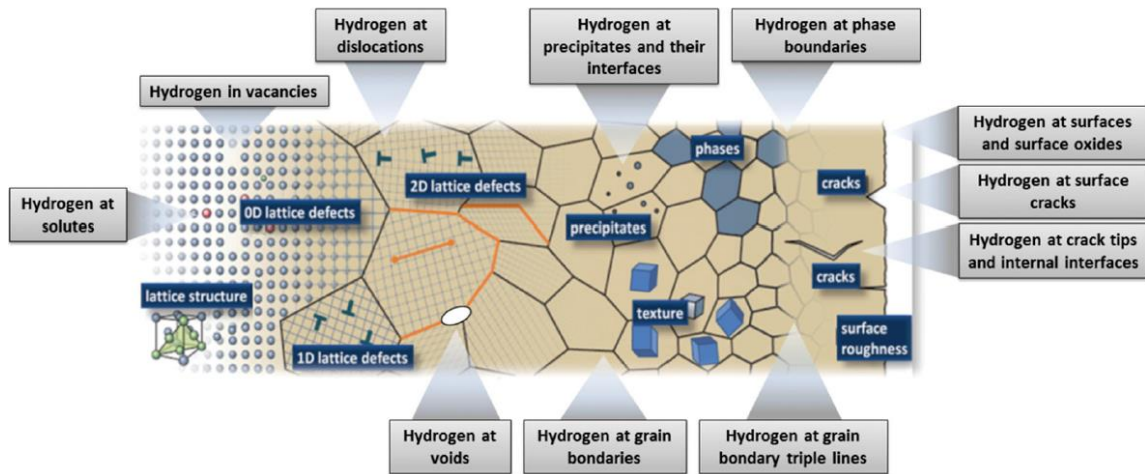


Figure 1-2. Localisation du piégeage de l'hydrogène et du transport de celui-ci à différents types de défauts du réseau [KOYAMA2017].

Deux cas peuvent être distingués selon si la source d'hydrogène est introduite avant ou après la mise en service du matériau. On parle respectivement de fragilisation interne par l'hydrogène et fragilisation externe par l'hydrogène. Ainsi, la fragilisation interne par l'hydrogène vient du processus de fabrication comme le soudage, l'usinage électrochimique, les traitements thermiques, etc. alors que la fragilisation externe par l'hydrogène est essentiellement due à la corrosion générée par l'environnement.

La fragilisation par l'hydrogène est due à l'état du matériau : sa microstructure, son état mécanique (contraintes) et son environnement. Chaque matériau pourra accommoder plus ou moins d'hydrogène. L'hydrogène va s'insérer dans les sites interstitiels du réseau métallique et ainsi diminuer sa résistance en affaiblissant les liaisons entre les atomes. Ensuite, l'hydrogène va pouvoir migrer vers des sites plus énergétiquement favorable, Figure 1-2, entraînant une perte de la ductilité. Enfin, si beaucoup d'hydrogène pénètre dans le matériau, cela peut induire des changements de phases selon la facilité du matériau à former un hydrure, voir section 1.2 et dans la majorité des cas, l'hydrure (fragile) abaisse les propriétés mécaniques.

Cette fragilisation est observée dans l'industrie utilisant des matériaux métalliques en particulier les aciers très résistants, les alliages d'aluminium et de titane ou les gaines de combustibles dans l'industrie nucléaire [SUN2021]. Par exemple, lors d'une sollicitation du matériau et si la concentration en hydrogène atteint le seuil critique admis, une fracture apparaîtra et pourra causer un endommagement irréversible du matériau. Généralement la fissure initiale apparaît à l'intérieur des grains puis se développe au niveau des joints de grains. Pour prévenir ou atténuer cet effet, diverses solutions ont été proposées. Par exemple, en rajoutant une couche de protection sur le matériau, en évitant d'utiliser de l'acide pour nettoyer les pièces ou en réalisant un recuit sur les matériaux. Pour que le recuit soit efficace, celui-ci doit s'appuyer sur la connaissance des diagrammes de phases métal(aux)-hydrogène. De plus, les matériaux utilisés étant multi-constitués par nature, une modélisation de l'effet de l'hydrogène sur ces matériaux est très utile pour connaître les limites maximales d'absorption.

### 1.1.3. Conclusion

Nous avons vu que selon les applications considérées l'hydrogène peut être un atout (stockage de l'hydrogène) ou un inconvénient (fragilisation par l'hydrogène). Ainsi, il s'avère pertinent et important de connaître les propriétés d'hydrogénation des matériaux afin de prévoir le comportement des métaux vis-à-vis de l'hydrogène, détaillé en section 1.2. La connaissance des limites de solubilité en hydrogène des matériaux sont très importantes pour appréhender et comprendre la rupture des propriétés mécaniques des matériaux. De plus, les investigations expérimentales ont besoin d'être complétées pour permettre de décrire au mieux les diagrammes de phases métal-hydrogène. Toutes les informations peuvent se trouver sur les diagrammes de phases comme le domaine de solutions solides, les phases hydrures  $MH_x$  en fonction de la pression et de la température. Or, les matériaux étant par nature multi-constitués, il apparaît judicieux d'utiliser un outil de modélisation thermodynamique, détaillé en section 1.4, afin de prévoir le comportement de l'hydrogène vis-à-vis des métaux.

## 1.2. Les systèmes métal-hydrogène

### 1.2.1. L'absorption dans les métaux

Le mécanisme d'absorption de l'hydrogène par voie solide-gaz se réalise en quatre étapes :

1 – L'adsorption du dihydrogène à la surface du métal :



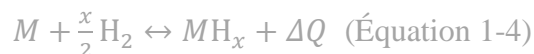
2 – Dissociation de la molécule de dihydrogène à la surface du métal :



3 – Absorption de l'hydrogène par le métal pour former une solution solide ou un hydrure :



La formation de la phase hydrure est un phénomène exothermique alors que la décomposition est un phénomène endothermique :



Avec  $\Delta Q$  la chaleur dégagée lors de la formation de l'hydrure.

4 – Diffusion de l'hydrogène atomique dans le métal





Cette méthode consiste à réaliser des courbes pression-composition-température (PCT) permettant la quantification de l'hydrogène absorbé ou désorbé par le matériau et ainsi d'accéder à sa composition pour une pression et une température donnée. La mise en place expérimentale de ces isothermes sera détaillée au Chapitre 3. Une vision idéale de ces isothermes est montrée en Figure 1-4.

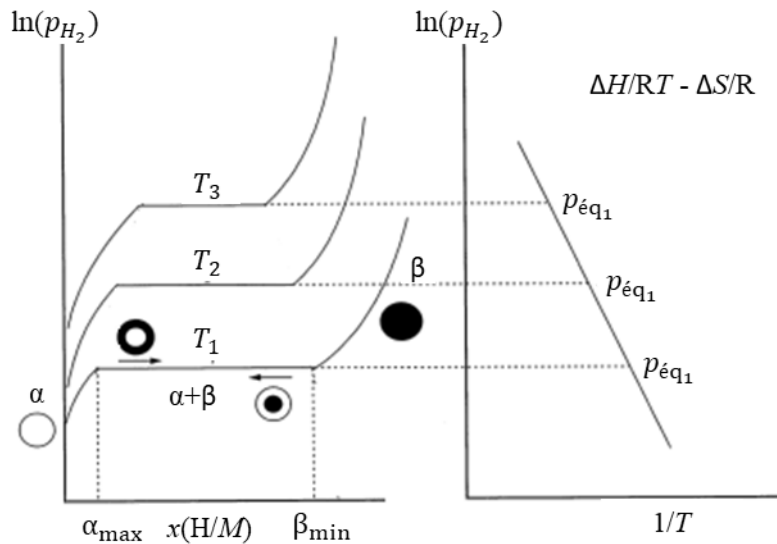


Figure 1-4. A gauche : courbe théorique d'isothermes pression – composition caractérisant le comportement idéal d'un composé selon différentes températures. A droite : la variation du logarithme des pressions d'équilibres en fonction de l'inverse de la température permettant d'accéder à l'enthalpie et à l'entropie de la réaction. Adaptée de [SCHLAPBACH1988].

Au début de la courbe, la pression d'équilibre augmente fortement avec l'ajout d'hydrogène dans le matériau. L'hydrogène va occuper aléatoirement les sites interstitiels de la solution solide notée  $\alpha$  entraînant une petite augmentation de son volume de maille. Deux phases vont donc coexister, la solution solide  $\alpha$  et l'hydrogène gazeux.

Une fois la limite de solubilité de l'hydrogène dans la solution solide  $\alpha$  atteinte, l'ajout d'hydrogène va provoquer la formation de l'hydrure  $\beta$  beaucoup plus riche en hydrogène. Trois phases vont ainsi se retrouver en équilibre, la phase  $\alpha$ , la phase  $\beta$  et la phase gaz. La variance de la réaction est alors de 0 selon la règle de Gibbs, ainsi, la réaction se produit à une température fixe et à une pression fixe invariante sur tout le domaine de composition de la réaction. Cette pression de plateau est connue sous le nom de pression d'équilibre de l'hydrure. L'augmentation de la température va entraîner l'augmentation de la pression d'équilibre. Après la transformation complète de la phase  $\alpha$  en  $\beta$ , une augmentation conséquente de la pression est nécessaire pour saturer la phase  $\beta$ . Enfin, lorsqu'un matériau forme plusieurs hydrures (le niobium et le zirconium par exemple), plusieurs paliers d'équilibre apparaîtront au fur et à mesure que l'hydrogène sera rajouté à l'hydrure.

Jusqu'à ce paragraphe, les courbes exposées correspondent uniquement au comportement idéal d'un alliage hydrogéné. Cependant, le comportement réel diffère en deux points. Tout d'abord,



le plateau n'est pas entièrement horizontal et à tendance à augmenter avec la pression, ce phénomène est attribué à une inhomogénéité de composition de l'échantillon. Deuxièmement, un phénomène d'hystérésis entre l'absorption et la désorption est observé expérimentalement. Ce phénomène explicité par [BALASUBRAMANIAM1997 ; FLANAGAN1982] est dû à la présence de contraintes dans le matériau durant la formation ou la décomposition de l'hydruure nécessitant un excès d'énergie. De plus, l'hydruure formé de volume beaucoup plus grand va provoquer une décrépitation.

### Relation de Van't Hoff

La relation de Van't Hoff s'exprime comme :

$$\frac{\Delta_r \bar{G}^\circ}{RT} = \frac{\Delta_f \bar{H}}{RT} - \frac{\Delta_f \bar{S}}{R} = \ln \frac{p_{H_2}}{p^\circ} \quad (\text{Équation 1-5})$$

Avec  $\Delta_r \bar{G}^\circ$  l'enthalpie libre partielle standard de réaction,  $\Delta_f \bar{H}$  l'enthalpie partielle de formation et  $\Delta_f \bar{S}$  l'entropie partielle de formation. Ainsi, le tracé du logarithme des pressions d'équilibres pour une composition donnée en fonction de l'inverse de la température permet de remonter aux valeurs de  $\Delta_f \bar{H}$  et  $\Delta_f \bar{S}$  ; ce tracé est en général une droite affine négative. Si la composition est prise sur le plateau, cela donne accès à l'enthalpie de formation de l'hydruure.

Il est à noter que pour les systèmes métal-hydrogène, généralement l'entropie de l'hydruure vis-à-vis de l'entropie du gaz  $H_2$  est dérisoire. Ainsi, la valeur absolue de l'entropie standard de réaction du matériau absorbant est de  $-65,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour une mole d'hydrogène à température et pression ambiante. L'entropie de réaction d'absorption sera négative étant donné que l'on passe d'une phase désordonnée à une phase condensée.

L'obtention des grandeurs totales de formation/décomposition pour les trois variables thermodynamiques  $G$ ,  $H$  et  $S$  s'écrit comme :

$$\Delta_{f \text{ ou } d} X = \int_0^x \Delta_{f \text{ ou } d} \bar{X} dx \quad (X = G, H \text{ ou } S) \quad (\text{Équation 1-6})$$

Cette relation sera toujours vraie quelle que soit la valeur de  $x$ . Ainsi, l'enthalpie libre partielle  $\Delta_f \bar{G}$  sera la somme de chaque ajout infinitésimal d'hydrogène  $x$ .

Un cas particulier est lorsque l'hydruure formé  $MH_x$  est considéré comme purement stœchiométrique avec une absence de domaine de solutions solides. Dans ce cas, les grandeurs totales seront égales aux grandeurs partielles moyennant l'ajout d'hydrogène  $x$  réalisé.

### 1.2.3. Propriétés structurales

L'occupation des sites interstitiels par l'hydrogène pour une solution solide ou un hydruure ne se fera que selon les conditions géométriques énoncées ci-après. Empiriquement, deux critères ont été définis puis observés expérimentalement. Tout d'abord, [SHOEMAKER1979 ; SWITENDICK1979] ont déduit empiriquement que la distance séparant deux atomes d'hydrogène doit être d'au minimum de  $2,1 \text{ \AA}$  dû à la répulsion entre les noyaux d'hydrogène. De plus,

[WESTLAKE1983] a mis en évidence qu'un site interstitiel doit avoir un rayon supérieur à 0,4 Å pour être occupé par un atome d'hydrogène.

Les différents sites interstitiels occupés par l'hydrogène dans les structures typiques des métaux sont généralement les sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) pour les structures hexagonales compactes (*hcp*), cubiques centrées (*cc*) et cubiques à faces centrées (*cfc*). Les sites sont détaillés dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2. Nombre de sites interstitiels dans les structures hexagonale compacte (*hcp*), cubique centré (*cc*) et cubique à faces centrées (*cfc*).

Structure	<i>hcp</i>		<i>cc</i>		<i>cfc</i>	
	O	T	O	T	O	T
<b>Site géométrique</b>						
<b>Nombre par atome métallique</b>	1	2	3	6	1	2

Lorsque l'hydrogène pénètre dans le matériau sans modifier la structure métallique hôte, celui-ci va former une solution solide d'hydrogène. Cette solution solide formée peut, lorsque la température décroît dans le système, former soit une surstructure soit une lacune de miscibilité. La première possibilité a lieu lorsque les atomes d'hydrogène et les lacunes vont se partager de façon ordonnée entre les différents sites interstitiels disponible. La lacune de miscibilité est, quant à elle, due à une démixtion entre les atomes d'hydrogène et les lacunes au sein de la structure créant une phase riche en hydrogène et une phase pauvre en hydrogène. Par exemple, le phénomène de lacune de miscibilité est observé dans les systèmes binaires H-Pd et H-Nb. Expérimentalement, cela peut être mis en évidence en regardant l'évolution des paramètres de maille soit en composition soit en température par diffraction des rayons X (DRX), technique qui sera détaillée au chapitre suivant.

Cette absorption d'hydrogène entraîne une augmentation du volume de maille entre 15 et 30 % selon le matériau. Le volume molaire augmente ainsi entre 2 et 3 Å<sup>3</sup> par atome d'hydrogène inséré [PEISL1978]. Ainsi, l'hydrure généré va provoquer une décrépitation du matériau qui va le fragiliser.

A ce jour, la recherche continue afin de trouver de nouveaux hydrures et de confirmer expérimentalement la prédiction par des calculs de premiers principes de nouveaux composés. Lorsqu'un nouvel hydrure est suspecté ou identifié, il est nécessaire de le caractériser et de déterminer précisément les sites du réseau hôte ainsi que la nature et l'occupation des sites interstitiels. Or, l'hydrogène n'est pas directement visible par DRX. Nous pouvons le voir en diffraction neutronique mais dans ce cas, pour des raisons pratiques, il est remplacé par le deutérium. Cette technique permet de localiser les atomes dans la structure cristalline et elle sera détaillée au chapitre suivant.

## 1.3. L'énergie nucléaire

### 1.3.1. Généralités

L'énergie nucléaire utilise la fission pour produire de l'électricité. La réaction de fission consiste à envoyer des neutrons sur des atomes lourds instables dans le but de les désintégrer. En France, l'atome lourd instable utilisé est l'uranium enrichi  $^{235}_{92}\text{U}$ . Une désintégration crée deux atomes plus légers, une grande quantité d'énergie qui sera utilisée sous forme de chaleur et de nouveaux neutrons. Ces nouveaux neutrons sont capables selon une certaine probabilité de provoquer une nouvelle fission entraînant une réaction en chaîne. Ainsi, les réactions de fission vont croître de façon exponentielle avec le temps. Or, ces réactions ont lieu au sein d'une enceinte permettant le contrôle des réactions et plus précisément de limiter et maîtriser le nombre de neutrons. Ce contrôle de réactions va dépendre de la quantité de matière fissile mis en jeu, de la géométrie de l'assemblage, de la quantité de poison neutronique (également appelé absorbeur de neutrons) et des modérateurs.

Plusieurs types de réacteurs ont été conçus au fil du temps.

Tout d'abord, les réacteurs à eau bouillante (REB), dont la majorité sont des réacteurs de première génération, fonctionnent en utilisant la fission nucléaire. Ils représentent 15 % des installations mondiales de production d'énergie nucléaire [PRIS]. Ces réacteurs comportent un seul circuit où l'eau est à faible pression et à une température d'environ 285 °C pour provoquer l'ébullition de celle-ci. De plus, l'eau utilisée est de l'eau « légère » qui sert de liquide de refroidissement et de modérateur neutronique.

Les réacteurs à eau pressurisée, REP en français et PWR en anglais, sont en majorité les réacteurs à fission de deuxième génération et ils seront détaillés en partie 1.3.2.

Les réacteurs à fission de troisième génération désignent les réacteurs intégrant le retour d'expérience des réacteurs de deuxième génération en termes de sûreté et de performance. C'est le cas du réacteur pressurisé européen (EPR) qui utilise les mêmes technologies que les générations précédentes et qui ont été modernisées et adaptées pour améliorer la sécurité et l'efficacité. L'AP 600/1000 de Westinghouse fait également partie de cette catégorie et repose sur le principe du réacteur à eau pressurisée en plus compact.

### 1.3.2. Réacteurs à eau pressurisée

Les réacteurs à eau pressurisée représentent la majorité des réacteurs du parc français (100 %), du parc européen (80 %) et du parc mondial (68 %) [PRIS]. 56 REP sont actuellement en service en France, répartis sur 18 sites. Ces réacteurs ont généré, en 2019, 335,4 TWh d'électricité soit 67,1 % du mix électrique français [RTE2021]. Ils sont constitués de trois circuits indépendants, présenté schématiquement ci-dessous en Figure 1-5, le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit tertiaire.

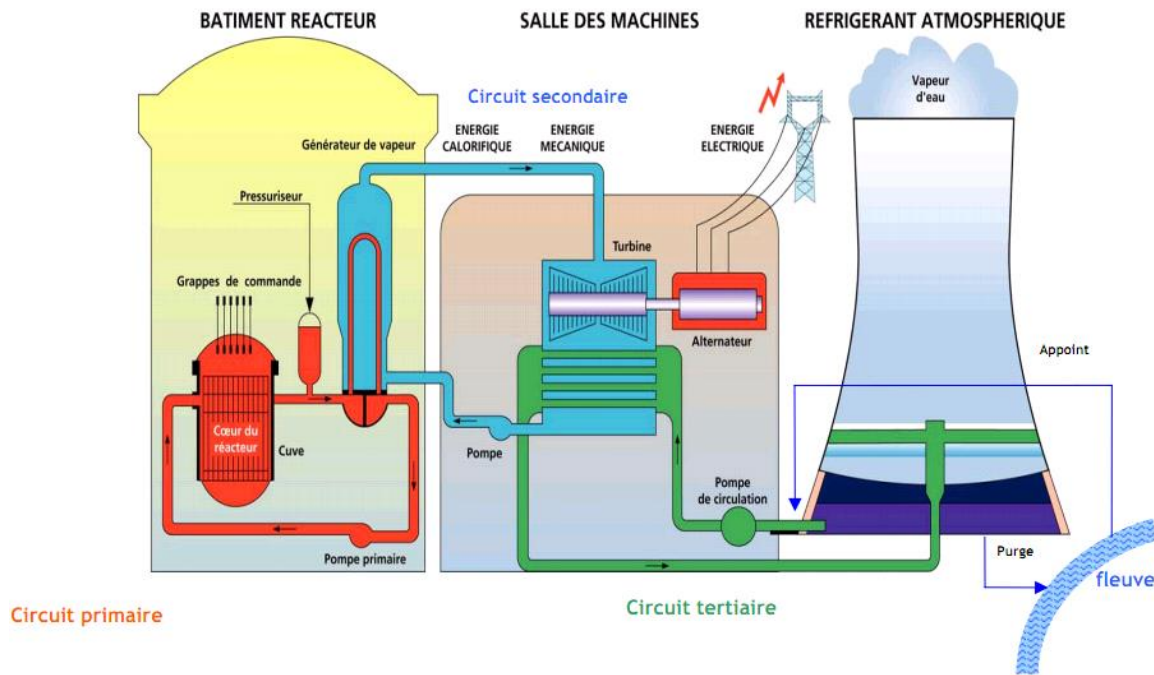


Figure 1-5. Schéma de fonctionnement simplifié d'un réacteur à eau pressurisée [REP2021].

Le circuit primaire, en rouge, est situé dans le bâtiment du réacteur où de l'eau pressurisée circule de bas en haut grâce à la pompe primaire et à une pression de 155 bar obtenue grâce au pressuriseur. C'est dans ce circuit, et plus précisément dans la cuve que sont situés les réactions de fission nucléaire qui sont localisées au niveau des gaines de combustible. Ces réactions vont engendrer une augmentation de l'énergie thermique. La chaleur ainsi créée va chauffer l'eau du circuit primaire jusqu'à une température d'environ 330 °C. Cette eau circule ensuite au niveau du générateur de vapeur afin d'échanger sa chaleur avec l'eau du circuit secondaire. Cet échange thermique permet d'abaisser la température de l'eau de quelques dizaines de degrés Celsius avant d'être réinjectée dans le circuit.

Le circuit secondaire, en bleu, est indépendant du circuit primaire et il véhicule de l'eau vaporisée générée grâce au générateur de vapeur atteignant une pression de 55 bar. Cette vapeur d'eau va alimenter une turbine entraînant un alternateur, transformant ainsi l'énergie thermique en énergie mécanique puis en énergie électrique. En sortie de la turbine, l'eau condense au contact du condenseur du circuit tertiaire puis elle est envoyée à l'aide d'une pompe vers la zone d'échange avec le circuit primaire.

Le circuit tertiaire, en vert, est aussi appelé circuit de refroidissement et il sert à refroidir le circuit secondaire. L'eau de ce circuit est à son tour refroidie, soit par un échange avec de l'eau froide provenant d'un fleuve, d'une rivière ou de la mer, soit à l'aide d'une tour aéroréfrigérante.

Dans les REP, le combustible nucléaire est constitué de pastilles cylindriques d'oxyde d'uranium enrichi en isotope  $^{235}_{92}\text{U}$  ou de MOX (Mixed Oxides en anglais, qui est un mélange d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium). Ces pastilles sont placées dans des crayons

combustibles, eux-mêmes placés dans un assemblage combustible, Figure 1-6, qui est détaillé dans la partie suivante.

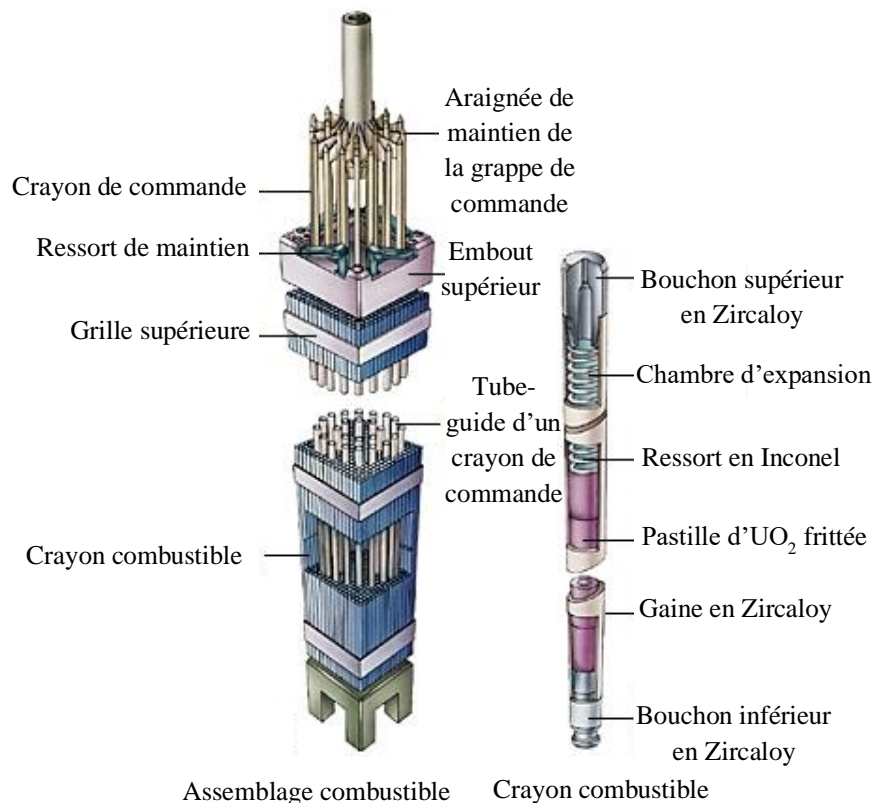


Figure 1-6. Schéma d'assemblage combustible et de crayon combustible d'un REP [LAROUSSE].

### 1.3.3. Assemblages combustibles

Un assemblage combustible est constitué de 264 tubes métalliques soudés aux extrémités et regroupés parallèlement grâce aux différentes grilles. Ces tubes mesurent en général quatre mètres de haut, un centimètre de diamètre et  $570 \mu\text{m}$  d'épaisseur et ils sont appelés crayons combustibles (gaines + combustibles). A l'intérieur de ces crayons seront placés les pastilles. Une pastille de dix grammes va, au cours de son utilisation, générer autant d'énergie qu'une tonne de charbon [SFEN]. Chaque crayon contient plus de 200 pastilles empilées et ils sont scellés aux extrémités à l'aide de bouchons en alliage de zirconium qui est le même matériau utilisé pour la gaine combustible.

Pour surveiller et contrôler les réactions au cœur de l'assemblage, différents types de tubes sont utilisés :

- Les crayons combustibles où une partie des pastilles d' $UO_2$  ou MOX a été remplacée par de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  qui est un poison neutronique.
- Les tubes guides de crayon de commande pour l'instrumentation.
- Les grappes de contrôle suspendus par une araignée contenant des alliages de matériaux absorbants comme le cadmium ou le carbure de bore. Ces grappes permettent de

contrôler le flux de neutrons au sein de la cellule. En cas d'accident, ces grappes vont chuter par gravité entre les gaines de combustibles afin d'absorber les neutrons.

- Les gaines en alliage de zirconium qui sont la première barrière de protection, seront détaillées dans la prochaine partie.

### 1.3.4. Gains combustibles

Les gaines combustibles, qui sont localisées dans le circuit primaire, vont subir d'importantes contraintes qu'elles soient thermiques, mécaniques, d'irradiation ou chimiques. Décrivons en détail cette dernière contrainte. La gaine de combustible est en contact avec l'eau à haute température et à haute pression entraînant des phénomènes d'oxydation. Cette oxydation, en dissociant les molécules d'eau, va ainsi libérer de l'hydrogène dont une partie va pénétrer dans la gaine combustible. La gaine se retrouve ainsi hydrurée et cette hydruration va provoquer la fragilisation du matériau due à la formation d'hydrures. Ainsi, les gaines combustibles doivent répondre à plusieurs critères comme une faible section d'absorption des neutrons thermiques, une bonne stabilité sous irradiation, une bonne tenue mécanique et une bonne résistance à la corrosion.

La faible section efficace de capture des neutrons thermiques du zirconium, 0,185 barn par atome [BARBERIS2016] en fait un élément de base pour les gaines combustibles. A l'état brut, le zirconium résiste peu à la corrosion dans les conditions de fonctionnement des centrales. Ainsi, il est nécessaire de l'allier avec des éléments comme l'étain, le fer, le chrome et l'oxygène. Ces alliages font partie de la série des Zircalloys. Un nouvel élément d'addition qui est le niobium a aussi été ajouté pour former un alliage appelé M5 pour diminuer les cinétiques d'oxydation et d'hydruration [STERN2008]. Le Tableau 1-3 présente les compositions chimiques pour les alliages Zircaloy-4 et M5. De plus, les alliages Nb-Zr sont utilisés par les Canadiens et les Russes et contiennent entre 1 % et 2,5 % en poids de niobium.

Tableau 1-3. Composition chimique en masse des alliages Zircaloy-4 et M5.

Alliage	Cr	Fe	O	Nb	Sn
Zircaloy-4 (% mass.)	0,1	0,2	0,14	< 50 ppm	1,3
M5 (% mass.)	0,005	< 0,05	0,14	1,0	< 50 ppm

Le zirconium existe sous deux formes allotropiques en fonction de la température, la phase  $\alpha$ -Zr et la phase  $\beta$ -Zr. La phase  $\alpha$ -Zr est hexagonale compacte de type Mg (194,  $P6_3/mmc$ ) et celle-ci stable jusqu'à 864 °C. La phase haute température  $\beta$ -Zr est cubique centrée de type W (229,  $Im\bar{3}m$ ) et elle est stable jusqu'à 1855 °C.

Les éléments d'alliages vont avoir un comportement alphagène ou bêtagène au niveau de la transition  $\alpha_{Zr}/\alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$ . L'étain et l'oxygène sont alphagènes et vont avoir tendance à augmenter le domaine de stabilité de la phase  $\alpha_{Zr}$ . Inversement, le niobium et l'hydrogène ont un comportement bêtagène et ils vont avoir tendance à diminuer la stabilité du domaine  $\alpha_{Zr}$ . Le fer et le chrome ont également une tendance légèrement bêtagène. L'ajout d'étain permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage comme le fluage [MAC INTEER1989]. L'ajout



d'une petite quantité d'oxygène augmente la résistance mécanique de l'alliage [TRICOT1990]. L'ajout de fer et de chrome améliore la résistance à la corrosion. Enfin, le niobium améliore les propriétés mécaniques de l'alliage et la résistance à la corrosion. C'est donc une combinaison finement choisie de tous ces éléments qui permet aux alliages de zirconium de satisfaire les critères établis pour qu'ils soient utilisés dans le milieu nucléaire. Pour ce faire, le besoin d'une modélisation prenant en compte tous les éléments semble très utile et pertinent.

#### 1.4. L'apport de la modélisation thermodynamique – Calphad

L'élaboration de matériaux en lien avec leurs propriétés microstructurales et leur stabilité nécessite une compréhension des diagrammes de phases. Ainsi pour le cas des systèmes métal–hydrogène, il serait intéressant de pouvoir décrire les équilibres de phases, l'évolution des phases en fonction de la composition, de la température et de la pression afin de prévoir et comprendre le comportement de matériaux plus ou moins constitués vis-à-vis de l'hydrogène. De plus, les données expérimentales et théoriques disponibles sur ces systèmes donnent uniquement des informations ponctuelles, qu'elles soient de nature de composition, de température et/ou de pression. Également, la description complète de tous les systèmes métal–hydrogène nécessite un nombre conséquent d'expériences. Par conséquent, il serait utile de disposer d'un outil de modélisation pour généraliser et rationaliser les données expérimentales et théoriques disponibles. Parmi les modélisations possibles pour les systèmes métal–hydrogène, il a été choisi de travailler avec la modélisation thermodynamique et en particulier la modélisation Calphad, acronyme anglais pour *calculation of phase diagrams*.

La méthode Calphad est une méthode semi-empirique qui se base sur la description, à l'aide de fonctions, des énergies de Gibbs de chaque phase (stable et métastable) d'un système. Ces fonctions sont affinées en se basant sur toutes les données diagrammatiques et thermodynamiques disponibles qu'elles soient expérimentales et/ou théoriques. Cette méthode permet donc de limiter le nombre d'expériences et ainsi de réduire le coût. Par exemple, une analyse bibliographique peut se confronter à un choix insoluble entre différents jeux de données ; ainsi, cette méthode peut permettre de clarifier certaines données. De plus, cette méthode permet la prédiction de systèmes multi-constitués en réalisant l'extrapolation à partir des sous-systèmes.

Il existe donc deux types d'utilisateurs. D'un côté, des utilisateurs de cette méthode vont s'appuyer sur des bases de données existantes pour calculer des équilibres et des diagrammes de phases ou des grandeurs thermodynamiques. De l'autre côté, des utilisateurs vont quant à eux créer et développer les bases de données en commençant par modéliser les systèmes d'ordre inférieur pour arriver à des systèmes multi-éléments. La création de bases de données permet de calculer des diagrammes de phases stables ou métastables ainsi que des grandeurs thermodynamiques. Ces propriétés thermodynamiques sont, par exemple, l'énergie de Gibbs, l'enthalpie, l'entropie, la capacité calorifique en fonction de la température, de la pression et de la composition. Il est à noter que moins le système contient d'éléments (système binaires et ternaires), plus sa description thermodynamique doit être robuste. Par exemple pour un système

hypothétique  $A-B-C-D$ , la description de tous les systèmes binaires ( $A-B$ ,  $A-C$ , etc.) et des systèmes ternaires ( $A-B-C$ , etc.) doit être solide et compatible pour que la description du système quaternaire soit fiable et robuste.

Pour les gaines de combustibles, une base de données thermodynamiques appelé Zircobase créée par [DUPIN1999] a été spécialement conçue pour décrire les alliages de zirconium. Celle-ci a été développée au CEA de Saclay. Cette base permet de décrire les systèmes à base de zirconium,  $Zr-(Al, Cr, Fe, H, Hf, Mo, Ni, Nb, O, Sn, V)$ . Cependant, depuis les années 2000, de nouvelles données expérimentales sont disponibles et doivent donc être prises en compte, ce qui n'est pas toujours le cas dans cette base de données. De plus, cette base de données a été réalisée avant l'avènement de nouvelles méthodes de calculs (calculs DFTs, etc.) et certains paramètres de cette base ont été fixés arbitrairement, notamment concernant les phases métastables. Cela limite donc son utilisation. Pour cela, une base de données réalisée par [LAFAYE2021] sur le système métallique quinaire  $Cr-Fe-Nb-Sn-Zr$  a été concrétisée très récemment. Nous avons vu ensemble que les gaines de combustibles sont plongées dans un milieu corrosif pouvant amener à la diffusion d'oxygène et de dihydrogène au sein de celles-ci. Or, l'hydrogène en pénétrant les alliages de zirconium peut à un certain moment détériorer le matériau via la création de phases fragiles par exemple. Ainsi, la prédiction des limites maximales d'absorption de l'hydrogène qui permet de décrire finement la solubilité de l'hydrogène, apparaît comme primordiale pour quantifier la durée de vie des matériaux utilisés.

Du côté des systèmes métal-hydrogène, une revue des systèmes étudiés ou modélisés a été effectuée par [JOURBERT2012]. Il a été mis en évidence que de nombreux systèmes binaires et donc de systèmes ternaires ne sont pas, à ce jour, modélisés. L'auteur a également mis en exergue des limites dues à l'utilisation de modèles non standardisés conduisant à une incompatibilité dans l'extrapolation de ces systèmes. Par exemple, les systèmes binaires  $Cr-H$ ,  $H-Hf$  ne sont pas modélisés ; le système  $H-Nb$  a été décrit par [WANG2011] mais des incertitudes sur sa description à haute température sont apparues (Chapitre 5), ce qui posera des problèmes lors de l'extrapolation à des systèmes d'ordres supérieurs comme le système ternaire  $H-Nb-Zr$ . De plus, à notre connaissance, aucune base de données Calphad multi-élémentaire centrée sur l'hydrogène n'a été constituée à ce jour.

Nous avons également vu en partie 1.2.2 que certains hydrures, les éléments en bleu de la Figure 1-3 comme le chrome, se forment à haute pression nécessitant une description adaptée du comportement du dihydrogène en fonction de la pression qui a été traitée par [JOURBERT2010]. De plus, la dépendance en pression des phases à haute pression est souvent non traitée dans la description classique des diagrammes de phases. Le modèle de [LU2005] amélioré par [JOURBERT2021] permet de tenir en compte des remarques effectuées précédemment et sera détaillé au Chapitre 3.

Une précédente thèse réalisée par [BOURGEOIS2017] au laboratoire a porté sur la modélisation de systèmes métal-hydrogène par couplage des méthodes DFT, CVM et Calphad. Elle a ainsi étudié 31 systèmes binaires  $M-H$  en calculant systématiquement les enthalpies de formation



d'hydrures stables ou métastables qui sont des informations essentielles pour la méthode Calphad. De plus, son travail de thèse a permis également de prédire des hydrures qui n'ont, à ce jour, jamais été observés expérimentalement comme TaH<sub>2</sub>, HfH.

## 1.5. Objectifs de la thèse

Comme nous l'avons vu, la compréhension de l'interaction métal-hydrogène est essentielle pour le domaine du stockage de l'hydrogène ainsi que pour la fragilisation par l'hydrogène. En effet, la prédiction des capacités de stockage dans des hydrures multi-éléments nécessite des données expérimentales fiables pour les systèmes binaires et ternaires. De plus, l'exploration des diagrammes de phases par voie expérimentale est couteuse en termes de temps et d'argent. Ainsi, un bon compromis est d'utiliser une approche prédictive de modélisation permettant de rationaliser les expériences nécessaires qui, dans notre cas, est la méthode Calphad.

Afin de constituer une base de données thermodynamiques métal-hydrogène, il est nécessaire d'avoir une description homogène et précise par la méthode Calphad de tous les systèmes unaires, binaires et ternaires. Or, à ce jour, de nombreux systèmes sont manquants dans la littérature. De plus, des investigations expérimentales ont été nécessaires pour compléter et élucider les interrogations soulevées lors de l'étude bibliographique des systèmes choisis.

Nous avons vu que le zirconium est un des éléments majoritairement utilisés dans l'assemblage des gaines de combustibles ainsi que dans des alliages multi-constitués. La description Calphad du zirconium avec l'hydrogène est bien connue mais la description des systèmes ternaires contenant du zirconium et de l'hydrogène est manquante comme le système Cr-H-Zr ou nécessite une ré-optimisation comme le système H-Nb-Zr. Pour ce dernier, nous avons vu que des incertitudes sur la description du système H-Nb pourra poser des problèmes lors d'extrapolation à des systèmes d'ordres supérieurs.

Nous avons remarqué que les systèmes cités ci-dessus pouvaient également servir dans le cadre du stockage de l'hydrogène dans des matériaux cubiques centrés comme le chrome, l'hafnium, le niobium et le zirconium.

Nous proposons ainsi dans ce manuscrit d'explorer expérimentalement, d'extrapoler et de modéliser des diagrammes de phases unaire comme celui du chrome, binaires comme H-Hf, Cr-H, H-Nb et ternaires comme H-Nb-Zr et Cr-H-Zr; ces systèmes pourront ensuite servir de socle pour décrire des systèmes d'ordre plus élevés (ternaire, quaternaire, quinaire). Ce travail de thèse va ainsi combiner la double approche expérimentale et modélisation pour décrire ces diagrammes de phases.

Cette étude sera développée en huit chapitres :

- Ce Chapitre 1 permet de situer le contexte de l'étude scientifique de la présente thèse.
- Le Chapitre 2 et le Chapitre 3 sont dédiés respectivement à la présentation des méthodes expérimentales et de la méthode Calphad.

- Le Chapitre 4 est consacré à l'étude des systèmes à base de zirconium, le système binaire H–Zr, le système binaire O–Zr et le système ternaire O–Y–Zr.
- Le Chapitre 5 est dédié à l'étude des systèmes à base de niobium, le système binaire H–Nb et le système ternaire H–Nb–Zr.
- Le Chapitre 6 est destiné à l'étude des systèmes à base de chrome, le système unaire Cr, le système binaire H–Cr et le système ternaire H–Cr–Zr.
- Le Chapitre 7 est l'étude de l'interaction de l'hydrogène et du deutérium avec l'hafnium, Hf.
- Le Chapitre 8 est dédié à la conclusion générale et les perspectives de ce travail.

## Références

- [ABE2019] J.O. ABE, A.P.I. POPOOLA, E. AJENIFUJA, O.M. POPOOLA - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44, (2019), No.29, 15072-15086
- [AKIBA1998] E. AKIBA, H. IBA - *Intermetallics*, Vol.6, (1998), No.6, 461-470
- [ANDERSSON2019] J. ANDERSSON, S. GRÖNKVIST - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44, (2019), No.23, 11901-11919
- [BALASUBRAMANIAM1997] R. BALASUBRAMANIAM - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.253-254, (1997), 203-206
- [BOURGEOIS2017] N. BOURGEOIS, Modelling of metal-hydrogen systems by DFT, CVM and Calphad method, Université Paris-Est, Thèse, (2017)
- [COMMISSARIATGENERALAUDEVELOPPEMENT] COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT, *Observations du changement climatique*. URL <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat/1-observations-du-changement-climatique.php>. - accédé le 2021-06-10.
- [DEMATTEIS2021] E.M. DEMATTEIS, D.M. DREISTADT, G. CAPURSO, J. JEPSEN, F. CUEVAS, M. LATROCHE - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.874, (2021), 159925
- [DIAZ1979] H. DIAZ, A. PERCHERON-GUÉGAN, J.C. ACHARD, C. CHATILLON, J.C. MATHIEU - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.4, (1979), No.5, 445-454
- [DUPIN1999] N. DUPIN, I. ANSARA, C. SERVANT, C. TOFFOLON, C. LEMAIGNAN, J.C. BRACHET - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.275, (1999), No.3, 287-295
- [FLANAGAN1982] T.B. FLANAGAN, J.D. CLEWLEY - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.83, (1982), No.1, 127-141
- [IVEY1986] D.G. IVEY, D.O. NORTHWOOD *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag Vol.147, (1986), No.1-2, 191-209
- [JOHNSON1875] W.H. JOHNSON, W. THOMSON Royal Society- *Proceedings of the Royal Society of London*, Vol.23, Royal Society (1875), No.156-163, 168-179
- [JOUBERT2010] J.-M. JOUBERT - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, (2010), No.5, 2104-2111
- [JOUBERT2012] J.-M. JOUBERT - *JOM*, Vol.64, (2012), No.12, 1438-1447
- [JOUBERT2021A] J.-M. JOUBERT, J.-C. CRIVELLO, G. DEFFRENNES - *Calphad*, Vol.74, (2021a), 102304
- [JOUBERT2021B] J.-M. JOUBERT, V. PAUL-BONCOUR, F. CUEVAS, J. ZHANG, M. LATROCHE - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.862, (2021b), 158163

- [KAO2010] Y.-F. KAO, S.-K. CHEN, J.-H. SHEU, J.-T. LIN, W.-E. LIN, J.-W. YEH, S.-J. LIN, T.-H. LIOU et coll. - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, (2010), No.17, 9046-9059
- [KOYAMA2017] M. KOYAMA, M. ROHWERDER, C.C. TASAN, A. BASHIR, E. AKIYAMA, K. TAKAI, D. RAABE, K. TSUZAKI - *Materials Science and Technology*, Vol.33, (2017), No.13, 1481-1496
- [KUMAR2017] S. KUMAR, A. JAIN, T. ICHIKAWA, Y. KOJIMA, G.K. DEY - *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.72, (2017), 791-800
- [LAFAYE2021] P. LAFAYE, C. TOFFOLON-MASCLET, J.-C. CRIVELLO, J.-M. JOUBERT - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.544, (2021), 152692
- [LARROUSSE] LAROUSSE (éd.) LAROUSSE, *Combustible nucléaire – Média LAROUSSE*. URL [https://www.larousse.fr/encyclopedie/images/Combustible\\_nucléaire/1001465](https://www.larousse.fr/encyclopedie/images/Combustible_nucléaire/1001465). accédé le 2021-08-12
- [LU2005] X.-G. LU, M. SELLEBY, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.29, (2005), No.1, 49-55
- [LUO1998] S. LUO, J.D. CLEWLEY, T.B. FLANAGAN, R.C. BOWMAN, L.A. WADE - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.267, (1998), No.1, 171-181
- [MAC INTEER1989] W. MAC INTEER, W.A. BATY, K.O. TEIN, *The influence of tin content on the thermal creep of Zircaloy-4*. Dans *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*, (1989), 621-640
- [MASSON-DELMOTTE2021] V. MASSON-DELMOTTE, P. ZHAI, A. PIRANI, S. L. CONNORS, C. PÉAN, S. BERGER, N. CAUD, Y. CHEN, L. GOLDFARB, M. I. GOMIS, B. ZHOU (éd.) ET COLL. *IPCC summary for policymakers. Dans : Climate change 2021: the physical science basis. Contribution of working group I to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. (2021) CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
- [PEISL1978] H. PEISL, Lattice strains due to hydrogen in metals, G. ALEFELD ; J. VÖLKL (éd.) ; S. AMELINCKX ; V.P. CHEBOTAYEV ; R. GOMER ; H. IBACH ; V.S. LETOKHOV ; H.K.V. LOTSCH ; H.J. QUEISSER ; F.P. SCHÄFER ET COLL. (éd.) : *Hydrogen in Metals I*. Berlin, Springer Berlin Heidelberg, (1978) — ISBN 978-3-540-08705-2, 53-74
- [PRIS] PRIS - REACTOR STATUS REPORTS - OPERATIONAL & LONG-TERM SHUTDOWN - BY TYPE URL <https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>. accédé le 2021-06-29
- [PUTZ2019] H. PUTZ, K. BRANDENBURG - *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds®*. ASM International, Materials Park, Ohio, USA and Material Phases Data System, Vitznau, Switzerland, 2019
- [REILLY1970] J.J. REILLY, R.H. WISWALL - *Inorganic Chemistry*, Vol.9, (1970), No.7, 1678-1682
- [REILLY1974] J.J. REILLY, R.H. WISWALL - *Inorganic Chemistry*, Vol.13, (1974), No.1, 218-222

- [REP2021] II/LA SITUATION DE LA FRANCE 2021 URL <http://lndb-tpe-fukushima.e-monsite.com/pages/ii-la-situation-de-la-france.html>. - accédé le 2021-05-20
- [RTE2021] PRODUCTION – NUCLEAIRE : RTE BILAN ELECTRIQUE 2020-2021 URL <https://bilan-electrique-2020.rte-france.com/production-nucleaire/>. - accédé le 2021-05-20
- [SAHLBERG2016] M. SAHLBERG, D. KARLSSON, C. ZLOTEA, U. JANSSON - *Scientific Reports* Vol.6, (2016), No.1, 36770
- [SAKAKI2020] K. SAKAKI, H. KIM, K. ASANO, Y. NAKAMURA - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.820, (2020), 153399
- [SCHLAPBACH1988] *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, L. SCHLAPBACH (éd.), *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 1988 — ISBN 978-3-662-30925-4
- [SFEN] LE COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE | SFEN, SOCIÉTÉ FRANÇAISE D'ÉNERGIE NUCLÉAIRE URL <https://www.sfen.org/energie-nucleaire/ca-marche/combustible-nucleaire>. - accédé le 2021-06-29
- [SHALTIEL1977] D. SHALTIEL, I. JACOB, D. DAVIDOV - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.53, (1977), No.1, 117-131
- [SHARMA2017] V.K. SHARMA, E.A. KUMAR - *International Journal of Energy Research*, Vol.41, (2017), No.7, 901-923
- [SHOEMAKER1979] D.P. SHOEMAKER, C.B. SHOEMAKER - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.68, (1979), No.1, 43-58
- [STEIN2021] F. STEIN, A. LEINWEBER - *Journal of Materials Science*, Vol.56, (2021), No.9, 5321-5427
- [STERN2008] A. STERN, Comportements métallurgique et mécanique des matériaux de gainage du combustible REP oxydés à haute température, Ecole des Mines de Paris, Thèse, 2008
- [SUN2021] B. SUN, D. WANG, X. LU, D. WAN, D. PONGE, X. ZHANG - *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol.34, (2021), No.6, 741-754
- [SWITENDICK1979] A.C. SWITENDICK De Gruyter Oldenbourg- *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol.117, De Gruyter Oldenbourg (1979), No.117, 89-112
- [TRICOT1990] R. TRICOT, *Métallurgie du zirconium, Applications dans l'industrie chimique*. Journées d'études Sur Le Zirconium, SF2M, (1990)
- [WANG2011] J. WANG, X. ZHAO, Q. HUANG, L. WANG, J. SHEN - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.412, (2011), No.2, 268-273
- [WESTLAKE1983] D.G. WESTLAKE - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.90, (1983), No.2, 251-273
- [ZÜTTEL2003] A. ZÜTTEL - *Materials Today*, Vol.6, (2003), No.9, 24-33





## Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Nous allons décrire dans ce chapitre les différentes techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans le cadre de ce manuscrit.

2

### 2.1. Synthèse des matériaux

#### 2.1.1. Liste des matériaux utilisés

Les éléments et les gaz utilisés au cours de cette thèse sont listés dans le Tableau 2-1 avec leur provenance et leur pureté. L'ensemble de ces échantillons sont stockés soit à l'air soit dans un dessiccateur à l'exception de l'hafnium en poudre qui est lui stocké en boîte à gants pour éviter toute oxydation. Le zirconium Van Arkel, également appelé « *crystal bar* » en anglais est le zirconium de plus haute pureté que l'on puisse trouver et il est déhafnié. Le zirconium Grade D est le matériau utilisé dans l'industrie nucléaire et il contient en général 300 ppm d'oxygène et 80 ppm d'hafnium. De plus, les quatre nuances de zirconium ont été réanalysées dans ce travail (Chapitre 4). Pour tous les éléments métalliques, la pureté correspond à la pureté de l'élément vis-à-vis des autres éléments métalliques en excluant les non-métaux (H, C, N, O, etc.). De plus, pour les éléments de la colonne IV B (le zirconium et l'hafnium), la pureté (colonne 3 du Tableau 2-1) indiquée pour chaque élément ne prend pas en compte les éléments isoélectroniques dans le calcul de ce pourcentage.

Tableau 2-1. Provenance et puretés des éléments utilisés.

Élément	Provenance	Pureté	Autres
<b>Chrome en morceau</b>	Alfa Aesar – n°43066 & Lot E16X018 (04/2018)	99,9992 %	-
<b>Deutérium scientifique (gaz)</b>	Air liquide – B1 – 5 L - 100 bar	99,90 %	-
<b>Hydrogène scientifique (gaz)</b>	Linde UN1049	99,9999 %	-
<b>Hafnium massif</b>	Fourni par l'ICMPE	Inconnue	-
<b>Hafnium en poudre</b>	Alfa Aesar – Lot T08F027 (06/2020)	99,6 %	2,49 % Zr, 3300 ppm O
<b>Niobium en barreau</b>	Alfa Aesar – n°42848 Lot T07D038 (05/2020)	99,998 %	96 ppm O 37 ppm C 24 ppm Ta
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> (creuset)</b>	Fourni par le CEA	-	-
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en poudre</b>	Light & Co LTD	> 99,5 %	
<b>Zirconium Van Arkel</b>	Fourni par le CEA	99,999 %	Nb, C, Fe Cr, Sn
<b>Zirconium Grade D</b>	Fourni par le CEA	99,99 %	80 ppm Hf



<b>Zirconium en barreau</b>	GoodFellow Cambridge limited	99,80 %	300 ppm O < 0.5 % Hf
<b>Zirconium en poudre</b>	Strem Chemicals Inc – n° 93-4047 & Lot A1303129	99,50 %	0.224 % Fe 0,064 % Mg 0,051 % Cl 0,023 % Cr 0,021 % C

### 2.1.2. Synthèse par four à induction

Dans le cadre de cette thèse les alliages Cr–Zr et Nb–Zr ont été synthétisés à l’aide du four à induction ou four à haute fréquence, Figure 2-1. Cette technique permet de chauffer les matériaux conducteurs jusqu’à très haute température. Préalablement, les métaux, ici le chrome, le niobium et le zirconium, sont limés pour enlever la couche d’oxyde pouvant être présente en surface et ensuite ces éléments sont placés dans un creuset segmenté (non inductif) en cuivre dans lequel circule de l’eau pour le refroidir entouré par une bobine inductrice et mis dans un tube en verre. A l’intérieur de ce tube en silice, un vide primaire puis un vide secondaire, où la pression minimale atteinte est de  $10^{-5}$  mbar, sont effectués avant la fusion. Cette fusion peut être effectuée soit sous vide soit sous argon.

L’application d’un courant alternatif dans la bobine entraîne la création d’un champ magnétique variable. Ces variations conduisent à la création de courants de Foucault dans le matériau provoquant un effet Joule permettant à l’échantillon de s’échauffer. L’intensité du courant est le paramètre qui est contrôlé dans ces expériences à l’aide d’un potentiomètre. De plus, il est possible de suivre la température en utilisant un pyromètre.

Les métaux sont amenés à l’état liquide, puis le courant est très rapidement coupé à l’aide du potentiomètre pour tremper l’échantillon. Cinq fusions-retournements du bouton formé sont alors effectuées. Un relevé de la masse est effectué avant et après les différentes fusions pour suivre les éventuelles pertes de masse. A la fin, l’alliage obtenu est sous forme sphérique montrant d’un point de vue macroscopique cette homogénéisation. Cette technique permet de synthétiser des alliages non contaminés puisque nous travaillons soit sous vide secondaire soit sous argon.

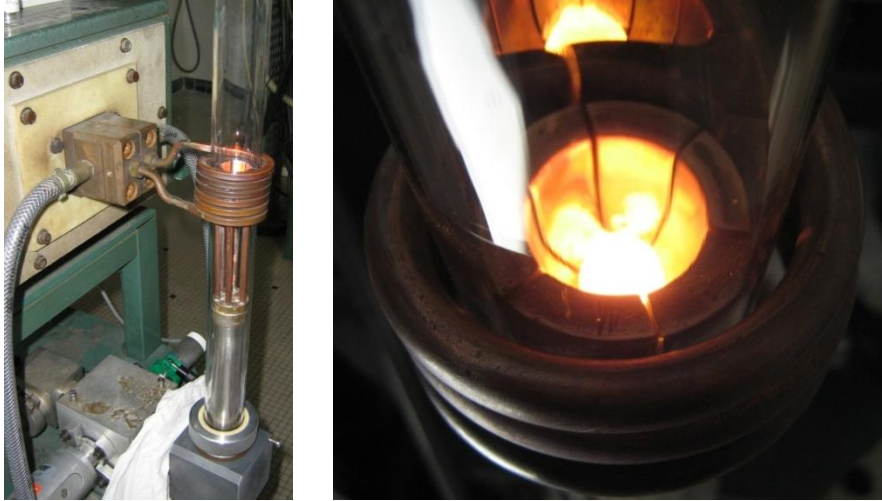


Figure 2-1. Four à induction (à gauche) et métal en fusion à l'intérieur du creuset (à droite).

### 2.1.3. Traitements thermiques

Une fois les alliages synthétisés au four à induction, ceux-ci doivent être recuits. Une mise à l'équilibre des alliages et / ou des hydrures est réalisée lors du traitement thermique. Ce recuit permet de faire disparaître les phases métastables qui peuvent se créer lors de la solidification, de favoriser l'homogénéité grâce au processus de diffusion à l'état solide des atomes dans l'alliage et également la création ou mise en solution de précipités.

Le recuit sur les alliages Nb–Zr a été effectué entre 1300 °C et 1500 °C en utilisant le four à induction lui-même pendant entre deux et trois heures puis une trempe est effectuée pour conserver la phase *cc*. Ce choix a été fait car le niobium et le zirconium sont des éléments qui diffusent rapidement et le fuseau de ce système lors du passage du liquide au solide est étroit.

Concernant les hydrures, certains échantillons ont été recuits dans des ampoules en silice scellées sous 400 mbar d'argon. Ces hydrures ont été enveloppés dans des feuillards en tantale dans des ampoules en silice placées au milieu des fours résistifs tubulaires à différentes températures pendant plusieurs semaines. Le tantale, réfractaire, ne réagit pas avec l'échantillon. De plus, une double encapsulation dans des tubes en silice et sous vide sur l'échantillon Cr–Zr a été effectuée pour permettre d'effectuer un recuit à 1100 °C sans risque d'oxydation. L'ensemble de ces tubes a ensuite été trempé dans l'eau froide.

### 2.1.4. Réduction

Dans le cadre de cette thèse, un système de réduction a été utilisé pour tenter de réduire de l'yttrine et la rendre sous-stœchiométrique, Figure 2-2 (Chapitre 4).

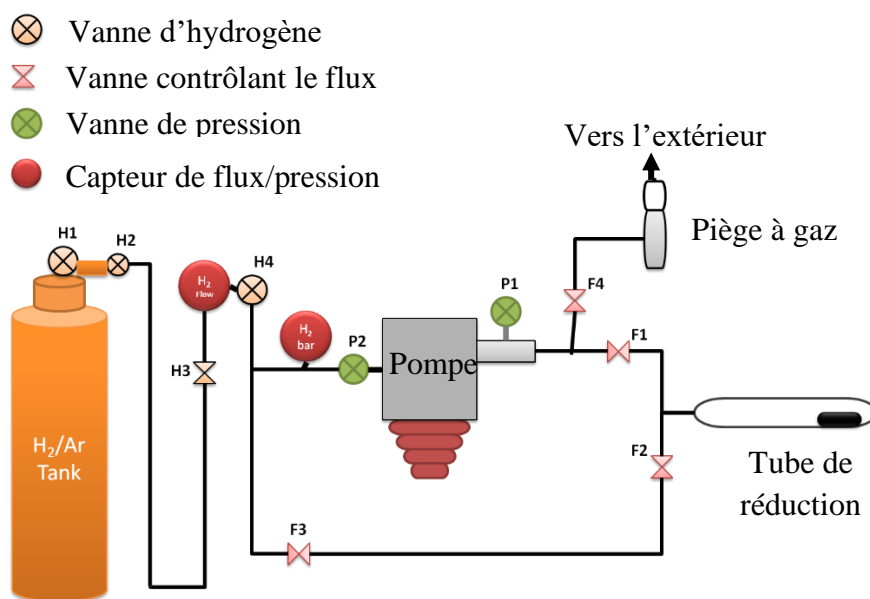


Figure 2-2. Le système de réduction à l'ICMPE.

Notre poudre est mise dans une barquette en tantale qui ne réagit pas avec le sesquioxyde d'yttrium. Avant chaque expérience, il est possible d'effectuer la mise sous vide primaire et secondaire de l'échantillon. Les expériences de réduction s'effectuant à haute température, le tube de réduction est connecté à un four. Une rampe de température  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  est programmée pour arriver à la température d'expérience, puis une fois la réduction effectuée, le tube est sorti du four pour être refroidi sous air et à l'aide d'un ventilateur. Par exemple, à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , il faut compter 1h30 pour redescendre à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Un flux d'argon hydrogéné (Varigon 5, Linde gaz) avec un débit possible entre 0 et  $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  est utilisé.

Des tentatives de réduction sur ce même composé  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été effectuées sur deux fours à induction, l'une sous vide dynamique entre 2 et  $5\cdot 10^{-3}\text{ Pa}$  et l'autre sous hélium. Tout d'abord, des pastilles ont été réalisées à l'aide de la pastilleuse d'un diamètre de 10 mm en appliquant une pression de 6 kN pendant 3 minutes. Une fois la pastille obtenue, celle-ci est mise dans un creuset en carbone vitreux car  $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'est pas conducteur, puis placé dans le four à haute fréquence.

### 2.1.5. Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène

Tous les éléments et les alliages utilisés lors de cette étude absorbent puis désorbent l'hydrogène selon les conditions de synthèse. Le chargement des échantillons a été effectué par voie gazeuse sur un banc d'hydrogénation. Le détail expérimental de ce procédé et de sa mise en place sont détaillés dans la partie suivante.

## Mise en place expérimentale

Les mesures des propriétés d'hydrogénation des matériaux ont été effectuées dans un banc d'hydrogénation, Figure 2-3, selon la méthode développée par [SIEVERTS1907] au siècle dernier. Chacun des éléments de la Figure de gauche sont placés dans un bain thermostaté à 25 °C à l'exception des capteurs et du porte-échantillon et chacun des volumes a été étalonné.

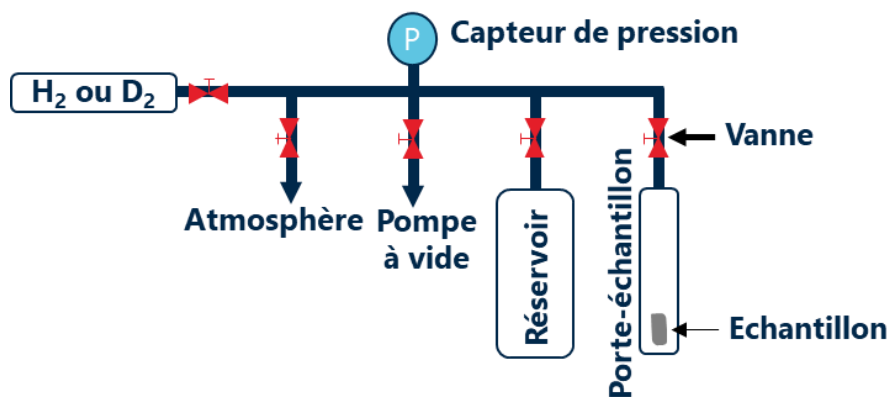
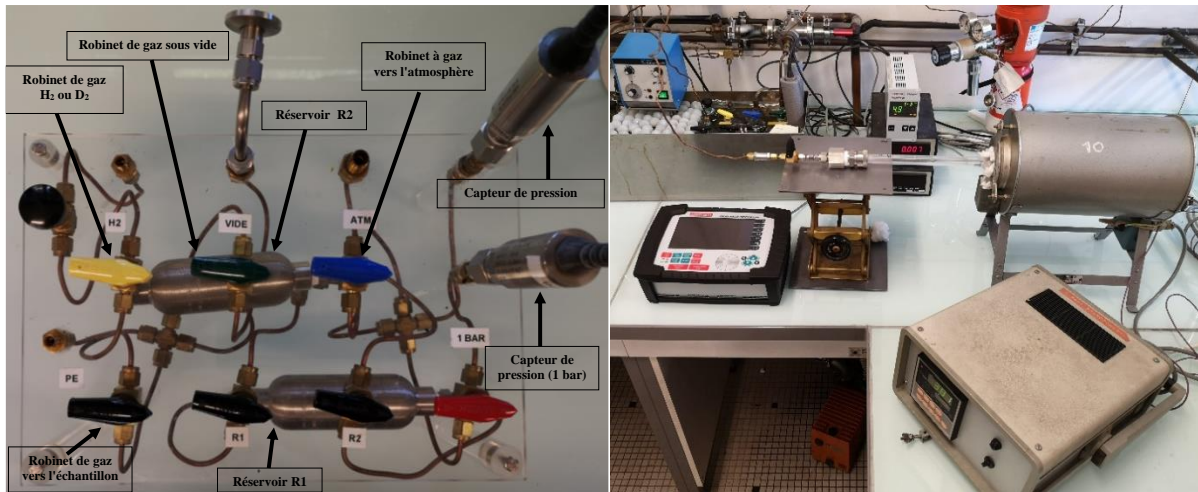


Figure 2-3. Banc d'hydrogénation à l'ICMPE.

Nos matériaux ont été hydrogénés à des températures comprises entre 200 °C et 950 °C, un four a donc été utilisé.

Deux types de porte-échantillon ont été utilisés : le premier est un porte échantillon en acier qui a été utilisé jusqu'à 430 °C et 10 bars. Au-delà de cette température, l'hydrogène diffuse de façon importante dans le porte échantillon. Entre 500 et 950 °C, un porte-échantillon en silice a été utilisé en limitant la pression à 1 bar, en effet au-delà de cette limite, l'hydrogène diffuse dans la silice. Ce dernier système, qui n'est pas commun, a été développé et perfectionné dans ce travail de thèse. Un effort sur le type, la longueur et le diamètre des porte-échantillons a été effectué pour trouver le meilleur compromis. De plus, le gradient de température entre la vanne reliant le porte-échantillon (qui est à l'air) et l'échantillon (qui est dans le four) a été mesuré systématiquement.

Le tube en silice a un diamètre extérieur de 16 mm et intérieur de 14 mm et il est assez long entre 400 et 500 mm, pour éviter que les joints à l'extrémité du banc ne chauffent trop. De plus, le volume du tube en silice étant important, un autre tube en silice de diamètre plus petit est mis à l'intérieur afin de diminuer le volume mort de celui-ci. Une barquette est positionnée à l'extrémité du tube et l'échantillon à hydrogéner est placé dans celle-ci. La plupart de nos échantillons étant massifs, une faible masse ( $< 1$  g) a été prise pour favoriser l'absorption.

Le choix de la barquette pour les expériences à haute température a été étudié minutieusement. Dans la littérature, les barquettes en silice, alumine, nitrure de bore, porcelaine, carbone vitreux, tantale, tungstène ou molybdène sont utilisées selon les systèmes étudiés. Dans ce travail, il ne faut pas que celle-ci réagisse avec l'hydrogène jusqu'à 1 bar et à 1000 °C ni avec nos matériaux (Cr-Zr, Hf, Nb-Zr et Zr).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  peuvent réagir avec le zirconium et former son oxyde à ces températures. Le carbone vitreux et le nitrure de bore peuvent respectivement former le carbure  $\text{ZrC}_{0,95}$  et de nombreux composés. La porcelaine absorbe l'hydrogène tout comme le tantale. Le molybdène est réfractaire et absorbe très peu l'hydrogène aux températures et aux pressions considérées. De plus, il est disponible en feuillet au laboratoire facilitant sa mise en forme et par conséquent, des barquettes en molybdène ont été fabriquées dans cette thèse. Au préalable, ces feuillets sont nettoyés avec de l'acétone avant les hydrogénations.

Différents tests préalables ont été effectués pour vérifier le système. Tout d'abord, le système avec les deux tubes en silice a été testé en l'absence d'échantillon à 500 °C sous une pression de 0,7 bar et après 18 heures, la pression d'hydrogène a diminué de seulement 3 mbar. Ensuite, ce même système avec la barquette de support de l'échantillon a été testé dans les mêmes conditions et la pression a diminué de seulement 10 mbar dans le même temps. Ces résultats sont donc satisfaisants. De plus, le système sans échantillon est testé régulièrement ; en effet, après quelques hydrogénations, la qualité du tube en silice se dégrade nécessitant son changement. Dans ce travail, le tube est nettoyé avec de l'acide fluorhydrique par un personnel ITA du laboratoire lorsqu'une contamination a lieu. Concernant les porte-échantillons en acier, ceux-ci sont nettoyés à l'aide d'un bain à ultra son.

En ce qui concerne la température à l'intérieur du four, un gradient plus ou moins élevé a été constaté. Ainsi, le porte-échantillon doit bien être positionné au milieu de celui-ci. Par conséquent, dans ce travail, nous avons choisi d'attribuer une incertitude de 2 °C à chacune de nos mesures.

L'échantillon, préalablement limé pour enlever l'oxyde en surface, a été placé dans le porte-échantillon qui a été fermé soit en boîte à gants soit sur la paillasse, puis il a été connecté au banc. Un vide primaire a été effectué dans l'ensemble du système jusqu'à la vanne du porte-échantillon puis le porte-échantillon a été vidé soit de son argon soit de son air avant d'être placé dans le four à la température d'expérience. L'échantillon a été alors laissé environ une heure sous vide dynamique à cette température avant la mesure de l'absorption du dihydrogène à une température avec un volume constant. Ainsi, dans ce dispositif, la variation de la pression en dihydrogène est connue ainsi que la masse de l'échantillon, permettant de calculer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée. C'est la méthode volumétrique ou de Sieverts. La détermination de la quantité d'hydrogène absorbée est détaillée en partie suivante.

## La quantité d'hydrogène absorbée

L'avancement de la réaction d'absorption du dihydrogène par le matériau est contrôlé en suivant l'évolution de la pression sur le capteur. En effet, cette pression va diminuer lorsque le matériau absorbe ce dihydrogène. Lorsque la pression se stabilise pendant une dizaine de minutes ou plus, l'équilibre est atteint. Ainsi, le nombre de mole de gaz absorbé est connu permettant de remonter à la composition de l'hydrure. Au-delà de 10 bars, la non-idéalité de l'hydrogène est considérée. Le comportement réel du dihydrogène s'écarte du comportement d'un gaz parfait. L'équation d'état de [HEMMES1986] qui est basée sur l'équation de Van der Waals permet de décrire le bon comportement du dihydrogène dans le domaine de pressions et températures considérés :

$$n = \frac{(p+a(p))^{\frac{n\alpha(T)}{V\alpha(T)}}(V-nb(p))}{RT} \quad (\text{Équation 2-1})$$

Les termes  $a(p)$  et  $b(p)$  dépendent de la pression et le terme  $\alpha(T)$  dépend de la température. Les termes  $p$ ,  $a(p)$ ,  $V$ ,  $n$ ,  $b(p)$ ,  $R$  et  $T$  représentent respectivement la pression en Pa, le terme d'interaction moléculaire dépendante de la pression en Pa.  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , le volume en  $\text{m}^3$ , le nombre de moles, le covolume dépendant de la pression en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , la constante des gaz parfaits en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la température en K.

Dans ce travail, c'est cette équation d'état qui a été utilisée. Or, la détermination du nombre de moles  $n$  ne dépend pas seulement de  $p$ ,  $V$  et  $T$ . Ainsi, la méthode de Newton a été utilisée [DEUFLHARD2004].

## 2.2. Caractérisations physico-chimiques

Une fois l'élaboration des matériaux effectuée, les différents échantillons ont été caractérisés par diverses techniques : la diffraction des rayons X, la diffraction neutronique, la microsonde de Castaing, la microscopie électronique à balayage (MEB) ou par analyse thermique de type analyse thermique différentielle (ATD) et analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

### 2.2.1. Analyse structurale

#### Diffraction des rayons X

##### Fonctionnement

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive permettant de mettre en évidence la nature des phases, la structure cristallographique, leurs paramètres cristallins, l'occupation des sites (atomes et lacunes) ainsi que les quantités de chaque phase présente dans le matériau.

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

Ce faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peut interagir avec les matériaux cristallins qui sont constitués d'empilements d'atomes formant des plans réticulaires. Ces rayons X incidents vont subir une diffusion de Thomson, c'est-à-dire que ce rayonnement provoque une oscillation du nuage électronique des atomes qui va alors réémettre un nouveau rayonnement ayant la même longueur d'onde. Dans ce cas, les noyaux atomiques, étant beaucoup plus lourds que les électrons, ne sont pas perturbés par ce rayonnement et ne vont donc pas diffuser. Ces rayons émis peuvent interférer entre eux et lorsque ceux-ci sont constructifs, c'est-à-dire que les ondes s'additionnent, les plans du matériau cristallin peuvent diffracter et le faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera diffracté que s'il rencontre ces plans ( $hkl$ ) sous un angle  $\theta$ , la loi de Bragg peut ainsi être exprimée :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Équation 2-2})$$

où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans parallèles du cristal et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

Expérimentalement, il est important d'avoir un nombre de grains de poudre conséquent et une taille de grains le plus petit possible. En effet, de gros grains nuiraient à la statistique globale de l'échantillon, pouvant empêcher l'identification des phases. Dans le but de préparer nos échantillons, un mortier d'Abich et un mortier d'agate ont été utilisés pour réduire l'échantillon en poudre. Puis cette poudre est placée sur un porte-échantillon en PVC. Cependant, dans ce travail de thèse, certains matériaux étaient trop ductiles (les alliages à base de zirconium) et par conséquent, l'analyse a été faite sur un morceau massif où la surface de l'échantillon est mise au même niveau que le support du porte-échantillon. L'acquisition des données se fait dans un domaine angulaire allant de  $10^\circ$  à  $100-120^\circ$  et un pas compris entre  $0,02^\circ$  et  $0,05^\circ$  sur un porte-échantillon rotatif. Toutes les mesures ont été faites avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ). Les diffractomètres utilisés sont des Brüker D8, l'un avec monochromateur graphite arrière et un scintillateur et l'autre Da Vinci avec détecteur rapide *lynxeye* et passeur d'échantillons. Ces deux diffractomètres ont une géométrie dite de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ). L'avantage du monochromateur graphite arrière est l'absence de fluorescence lors de l'acquisition des diffractogrammes.

### Analyse des diffractogrammes

Les données sont d'abord dépouillées à l'aide du logiciel EVA et les phases sont identifiées grâce à la base de données PDF4 éditée par l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Cette recherche permet d'obtenir grossièrement les paramètres structuraux tels que les groupes d'espaces et des paramètres de maille approchés.

La deuxième étape consiste à conduire un affinement de type [RIETVELD1969] avec le logiciel Fullprof développé par [RODRIGUEZ-CARVAJAL]. Cette méthode consiste à calculer un diffractogramme théorique à partir du (des) groupe(s) d'espace des phases identifiées



précédemment et des positions atomiques. Ce diffractogramme calculé est ensuite comparé au diffractogramme expérimental et ensuite, cette différence est minimisée en utilisant la technique des moindres carrés :

$$M_p = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (\text{Équation 2-3})$$

Où  $\omega_i$ ,  $y_i^{obs}$  et  $y_i^{calc}$  sont respectivement la pondération donnée par l'inverse de l'intensité, l'intensité observé au point  $i$  et l'intensité calculée au point  $i$ .

Cette intensité calculée au point  $i$  s'exprime comme :

$$y_i^{calc} = y_{b_i} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{\varphi k} Lp_{\varphi k} O_{\varphi k} |F_{\varphi k}|^2 \Omega_{i\varphi k} \quad (\text{Équation 2-4})$$

Où :

$y_{b_i}$  est l'intensité du bruit de fond au point  $i$ ,

$S_{\varphi}$  est le facteur d'échelle de la phase  $\varphi$  permet notamment d'obtenir les proportions massiques des différentes phases,

$J_{\varphi k}$  est la multiplicité de la réflexion  $k$ ,

$Lp_{\varphi k}$  est le facteur de Lorentz incluant la polarisation,

$O_{\varphi k}$  est le facteur de texture prenant en compte l'orientation préférentielle,

$F_{\varphi k}$  est le facteur de structure correspondant à la réflexion  $k$  de la phase  $\varphi$ ,

$\Omega_{i\varphi k}$  est la fonction de profil qui décrit la forme du pic  $k$  en fonction de  $2\theta$ .

Cette intensité peut être réécrite :

$$y_i^{calc} = y_{b_i} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k I_{\varphi k} \Omega_{i\varphi k} \quad (\text{Équation 2-5})$$

Où

$I_{\varphi k}$  est le facteur regroupant tous les facteurs jouant sur l'intensité :  $J_{\varphi k}$ ,  $Lp_{\varphi k}$ ,  $O_{\varphi k}$  et  $|F_{\varphi k}|^2$ . Ce facteur joue sur l'intensité et il dépend directement des paramètres inhérents à la phase, c'est-à-dire des éléments, leurs positions et des paramètres de la maille de la phase  $\varphi$  ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Dans le but d'obtenir un diffractogramme théorique correspondant au diffractogramme observé expérimentalement, différents paramètres peuvent être affinés.

Tout d'abord, le bruit de fond a été choisi manuellement en sélectionnant des points du diffractogramme. La justesse de ce bruit de fond continu a été vérifié lors de la conduite de l'affinement et il a été réajusté si nécessaire.

Ensuite, la position des raies est ajustée en fonction de la longueur d'onde de l'appareillage et des paramètres de chacune des phases ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). De plus, un décalage peut être affiné, zéro, ce qui joue sur la position des raies. L'intensité des raies appelé également



facteur d'échelle est propre à chacune des phases. Pour des composés multi phases, celui-ci permet de calculer la fraction massique de chacune des phases.

Le dernier paramètre qui est ajusté est la forme des raies. Dans ce travail, la fonction de profil pseudo-Voigt a été utilisée, celle-ci est la combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et lorentzienne. La prépondérance de l'une ou de l'autre fonction a été affinée à l'aide d'un paramètre (*shape*). De plus, la dépendance angulaire de la largeur des raies a été étudiée en affinant les paramètres U, V et W de la fonction de Cagliotti :

$$H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{0,5} \text{ (Équation 2-6)}$$

Enfin, le dernier point correspond à la qualité de l'affinement qui correspond à la différence entre le diffractogramme calculé et celui observé. Plusieurs facteurs de confiance permettent de juger la qualité d'un affinement comme le  $R_{Bragg}$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi^2$ .

Le facteur  $R_{Bragg}$  rend compte de la qualité de l'affinement pour chaque phase indépendamment du profil des raies et où  $I_k^{obs}$  et  $I_k^{calc}$  représentent l'intensité intégrale observée et l'intensité intégrale calculée de la réflexion  $k$  respectivement :

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_k |I_k^{obs}|} \text{ (Équation 2-7)}$$

Le facteur de profil  $R_{wp}$  représente la qualité de l'affinement dans sa globalité :

$$R_{wp} = 100 \left( \frac{\sum_i \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i \omega_i (y_i^{obs})^2} \right)^{0,5} \text{ (Équation 2-8)}$$

Le facteur  $\chi^2$  est un paramètre statistique permettant d'évaluer la qualité de l'affinement et celui-ci doit tendre vers l'unité. Il est défini à partir de  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$  :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \text{ (Équation 2-9)}$$

$$\text{avec } R_{exp} = 100 \left( \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i (y_i^{obs})^2} \right) \text{ (Équation 2-10)}$$

Où  $N$  est le nombre d'observations indépendantes,  $P$  est le nombre de paramètres ajustés et  $C$  est le nombre de contraintes entre ces paramètres. Dans notre cas, le nombre  $N$  est très supérieur aux deux autres nombres.

Dans les Chapitre 4 et Chapitre 5, le facteur  $\chi^2$  a été regardé systématiquement, des valeurs ont été jugées satisfaisantes. En effet dans ces chapitres, nous cherchons à déterminer les phases qui sont en équilibre. Dans le Chapitre 7, le facteur  $R_{Bragg}$  a été particulièrement étudié pour mettre en évidence la bonne caractérisation de nouvelles phases, et les positions atomiques des atomes.

## Diffraction neutronique

Nous avons vu que la DRX correspond à l'interaction entre une onde électromagnétique et le cortège électronique des atomes. Or, cette caractéristique des rayons X, liée au facteur de diffusion atomique, provoque l'impossibilité de différencier des atomes dont les numéros atomiques sont proches et l'impossibilité également de détecter la contribution d'un atome léger vis-à-vis des atomes de Z plus grand à cause de l'intensité diffractée très faible. Dans ce travail, nous cherchons à caractériser des hydrures avec un élément ou des éléments de transition contenant beaucoup d'électrons avec l'hydrogène ayant un seul électron. Ainsi, la contribution de l'hydrogène sur le diffractogramme observé sera négligeable et ils seront invisibles avec cette technique. Il a donc été nécessaire d'utiliser une autre technique comme la diffraction neutronique.

Dans cette thèse, la diffraction neutronique a été utilisée lors de l'étude du diagramme de phases D–Hf (Chapitre 7). L'hydrogène ne peut pas être utilisé à cause du bruit de fond provoqué par la diffusion incohérente de cet isotope et il est remplacé avantageusement par le deutérium. La longueur de diffusion cohérente est de 7,7 fm pour l'hafnium et de 6,67 fm pour le deutérium permettant de bien voir ces deux atomes à la diffraction neutronique.

Cette technique permet de déterminer la position des atomes de deutérium dans la maille cristalline et ainsi de remonter à la structure des phases. En outre, le faisceau de rayons X ne pénètre qu'à la surface du matériau, contrairement au faisceau des neutrons. De plus, la diffraction des neutrons est très utile pour distinguer les phénomènes de surface des phénomènes de bulk. Ces phénomènes de surface sont très fréquents dans les hydrures. Enfin, l'étude *in-situ* permet de suivre l'évolution de la composition des phases du matériau sans ambiguïté.

Ce travail a été réalisé à Institut Laue-Langevin de Grenoble sur la ligne D1B en 2021 [DOTTOR2021], Figure 2-4. La longueur d'onde utilisée était de 1,278437 Å qui a été affinée au préalable sur un standard de  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ . De plus, nous avons utilisé deux porte-échantillons, un en silice permettant de mesurer les propriétés d'hydrogénations jusqu'à 1000 °C sous une pression maximale de 1 bar. L'autre porte-échantillon en acier permettant de mesurer les propriétés d'hydrogénations jusqu'à 500 °C sous une pression élevée. Le coefficient d'absorption linéaire dépendant de la nature des éléments ainsi que du volume analysé a été pris en compte lors de la conduite de l'analyse Rietveld. Le volume des deux porte-échantillons étant différents, ce coefficient valait 0,4520 et 0,5215 pour les porte-échantillons en silice et en acier respectivement. Le système D–Hf a été analysé à l'aide d'un banc d'hydrogénation portable, Figure 2-4. (a), connecté à l'aide d'un long capillaire au porte-échantillon qui est situé dans un four qui est mis sous vide. Dans ce système, la température et la composition sont étudiées *in-situ*.

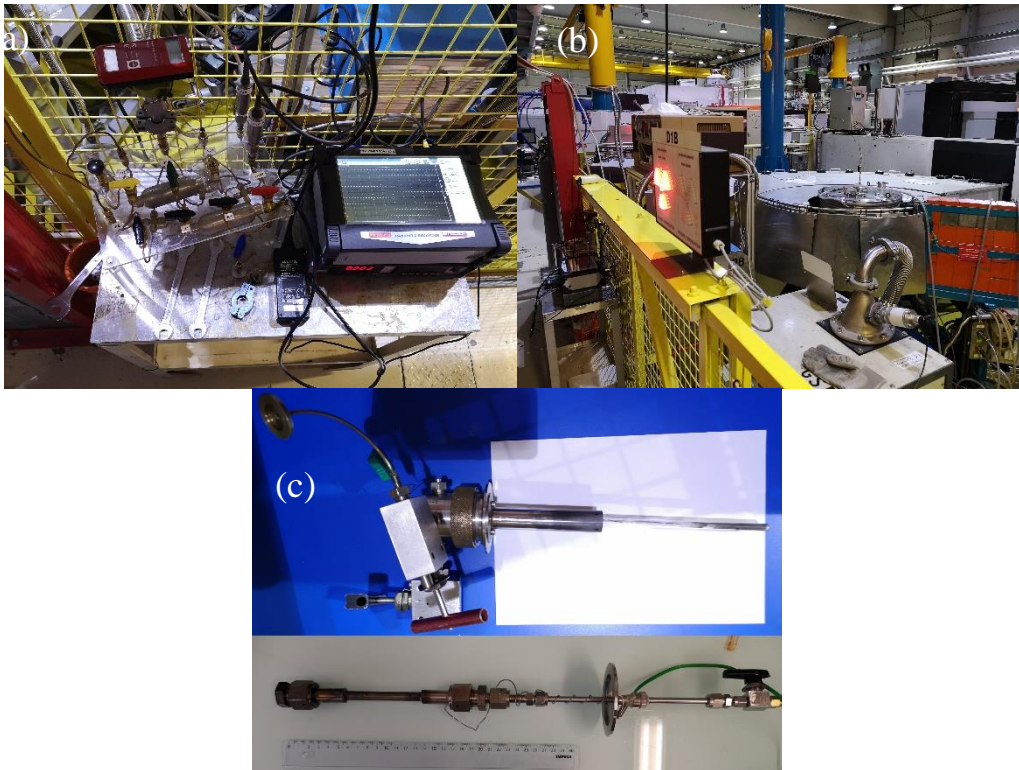


Figure 2-4. Banc d'hydrogénation (a), système et four sous vide de la ligne D1B (b) et les deux porte-échantillons en silice et en acier (c).

### 2.2.2. Analyse microstructurale

Les alliages et hydrures réalisés au cours de cette thèse ont été analysés par la microsonde de Castaing et par la microscopie électronique à balayage (MEB). En amont de ces analyses, les échantillons sous forme massif ou de poudre ont été enrobés soit dans un alliage de Wood dans une bague en Dural soit dans de la résine pour la microsonde de Castaing ou le MEB respectivement. Une fois l'enrobage réalisé, des cycles de polissage sous éthanol ont été effectués pour éviter l'oxydation de la surface. Ce polissage a été réalisé à l'aide de draps chargés en particules de carbure de silicium en réduisant la granulométrie au fur et à mesure (400/1200/4000) et un dernier polissage à l'aide d'un disque de 3  $\mu\text{m}$  contenant des grains de diamant est effectué.

#### Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est une technique non destructive permettant de déterminer la composition chimique d'un matériau. Cette analyse quantitative permet de déterminer la composition des phases avec une meilleure résolution en énergie que le MEB.

Des électrons bombardent la surface de l'échantillon préalablement préparé et l'émission par la matière des rayons X est analysée. Grâce à l'utilisation de spectromètres à dispersion de longueur d'onde, WDS (*Wavelength Dispersion Spectrometer*), les longueurs d'ondes reçues sont discriminées et la composition chimique est déterminée. Chaque spectromètre WDS est

préalablement choisi en fonction de l'élément à analyser. Dans notre cas, la raie  $L\alpha_1$  pour le zirconium et le niobium est choisie. Pour vérifier la crédibilité des mesures obtenues, le bouclage des résultats est étudié. Le bouclage est la somme des pourcentages massiques des éléments (mesure brute) et elle doit valoir  $100 \pm 2 \%$ . Si un écart est constaté, la présence d'impuretés dans le matériau ou la présence de porosité peut être suspectée. De plus, sur la zone qui est analysée, une centaine de pointés sont effectuées pour améliorer la statistique et évaluer l'homogénéité de l'échantillon.

En outre, la microsonde permet de réaliser des cartographies en utilisant les électrons rétrodiffusés par l'échantillon, BSE (*Back-Scattered Electrons*). Les électrons rétrodiffusés génèrent une image de contraste chimique en fonction de la masse atomique des phases présentes dans l'échantillon. Dans notre cas, une phase brillante, claire mettra en évidence un composé contenant des éléments chimiques lourds et inversement pour une image sombre, noire.

Dans ce travail de thèse, l'instrument utilisé est la microsonde CAMECA SX-100.

### Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage permet d'observer la surface des échantillons et dans notre cas de déterminer sa composition chimique grâce à l'analyse dispersive en énergie, EDS (*Energy Dispersion Spectrometer*).

Comme la microsonde de Castaing, la surface de l'échantillon est exposée à un faisceau d'électrons. Ceux-ci pénètrent en profondeur dans le volume du matériau, on parle de poire d'interaction. Le rayonnement issu des interactions électron-matière est collecté à l'aide d'un détecteur. Ces interactions vont créer des électrons Auger, des photons X, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X permettant d'obtenir diverses informations. Les différents électrons créés vont permettre dans le cas des électrons secondaires d'obtenir la topographie de l'échantillon en utilisant des détecteurs de type SE2 ou *InLens* ou dans le cas des électrons rétrodiffusés d'obtenir des informations concernant le numéro atomique des éléments à l'aide du détecteur BSD (*Back-Scattered Detector*). Dans ce dernier cas, l'évolution du contraste, foncé à clair, suit le même principe qu'avec le détecteur BSE de la microsonde de Castaing. De plus, les rayons X émis permettent de réaliser des analyses chimiques de l'échantillon, c'est-à-dire à déterminer la nature et la quantité des éléments, à l'aide d'un détecteur EDS en triant les photons reçus tout en déterminant leur énergie.

Dans ce travail de thèse, l'instrument qui a été utilisé est un MEB MERLIN de la société Carl Zeiss. Les analyses chimiques ont été réalisées à une tension de 10 ou 15 KeV selon les échantillons. Au préalable, un dépôt de palladium de 1,3 nm a été réalisé pour assurer la conductivité du matériau.

### 2.2.3. Mesures d'analyses thermiques

Dans cette thèse, l'analyse thermique a été utilisée pour caractériser différentes nuances de zirconium (Chapitre 4). Des calculs de la pression de vapeur saturante sur le système O-Zr en utilisant la base de données de [MA2008] ont été effectués. Cette  $P^{\text{vap, sat}}$  vaut entre  $10^{-10}$  et  $10^{-12}$  atm pour les deux transus que l'on veut caractériser selon la gamme de température considérée. Cette  $P^{\text{vap, sat}}$  qui est très faible permettra de réaliser nos expériences de calorimétries.

Ces analyseurs se composent de quatre parties qui sont le porte-échantillon contenant l'échantillon, des capteurs (thermocouples) pour mesurer la différence de température ou de flux de chaleur, une enceinte contenant un four à l'intérieur de laquelle les paramètres instrumentaux tels que le flux de gaz sont contrôlés et enfin un ordinateur pour collecter et traiter les données.

#### Principe et dispositif expérimental

Deux types d'appareillages peuvent être utilisés, soit l'analyse thermique différentielle (ATD) ou soit la calorimétrie différentielle à balayage à flux de chaleur (HF-DSC). L'ATD repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence, où ces deux derniers sont mis dans des creusets. La calorimétrie HF-DSC repose sur le même principe que l'ATD mais avec un appareillage différent. Dans ce cas, le flux de chaleur est proportionnel à la différence de chaleur entre le dissipateur thermique et les creusets. Dans ces deux techniques, le creuset de référence est en général vide ou contient un matériau inerte dans la gamme de température étudiée.

L'enceinte des appareils ATD et DSC est identique et à l'intérieur de celle-ci et sur une canne deux creusets de même nature chimique sont positionnés. Le premier est le creuset échantillon qui contient l'échantillon à analyser. Le deuxième creuset contient une référence. Un ensemble de thermocouples est placé sur chaque zone de détection de façon symétrique pour que la quantité de chaleur reçue soit équivalente sous les deux creusets ; ces thermocouples permettent d'enregistrer les températures échantillon et de référence ou selon certains cas leur différence en fonction du temps et de la température.

Au CEA Saclay, l'instrument utilisé est un calorimètre haute température Multi HTC96 de Setaram permettant de mesurer des échantillons de 20 à 1400 °C avec des rampes allant jusqu'à 20 °C. min<sup>-1</sup>. Ici, l'appareil a été étalonné pour effectuer des rampes comprises entre 1 et 10 °C. min<sup>-1</sup>. Le creuset est en alumine de diamètre 6 mm et peut accueillir jusqu'à deux grammes de poudre pour le zirconium, Figure 2-5.

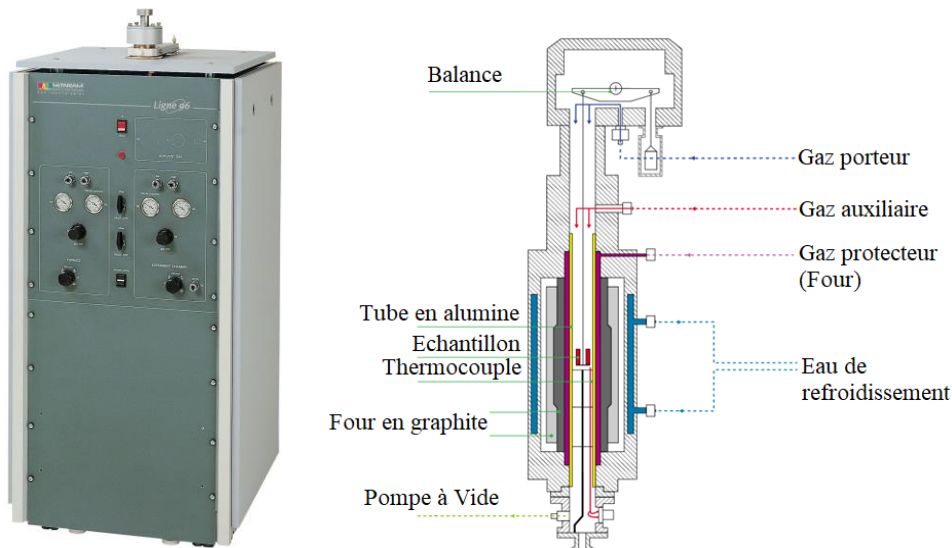


Figure 2-5. Analyse thermique Multi HTC96 haute température & sensibilité élevée du CEA Saclay.

A l'ICMPE et au SYMME, une canne ATD/TG simple et tri couple ont été utilisées respectivement, Figure 2-6. A l'ICMPE, nous disposons d'un calorimètre Setaram Setsys Evolution 16 et au SYMME, d'un calorimètre Setaram Setsys Evolution 24. La canne tri couple a été choisie car c'est sur cette configuration que les thermocouples sont au plus proche de l'échantillon.

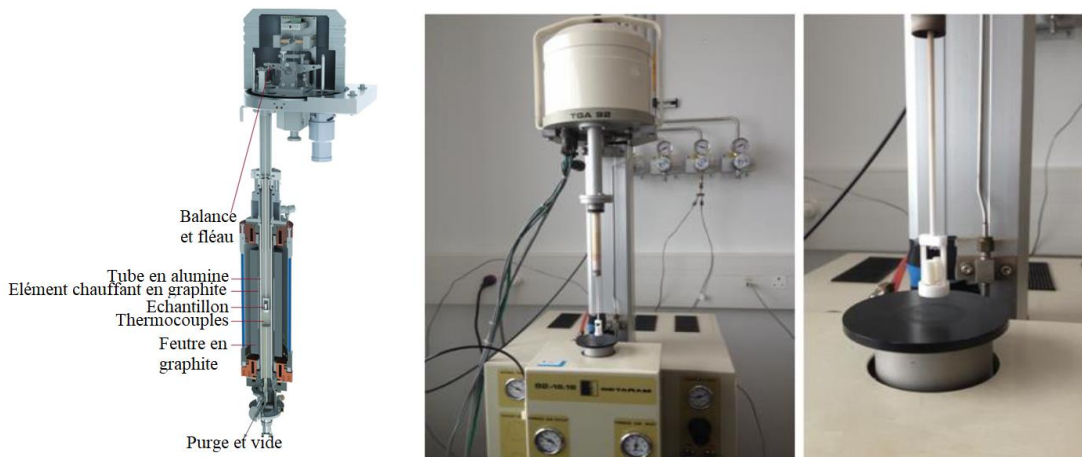


Figure 2-6. Analyse thermique Setaram Setsys Evolution 16 à l'ICMPE (à gauche) et Analyse thermique Setaram ATD/TG92 au SYMME (à droite).

Ces deux appareils permettent d'atteindre des températures de 1600 °C sous un balayage de gaz de type argon scientifique 6N avec une grande gamme de vitesses de chauffe. Dans ce travail, des thermocouples de type B (platine-rhodié 6 % / platine rhodié 30 %) et de type S (platine / platine rhodié 10 %) ont été utilisés. Ces deux types de cannes s'utilisent de la température ambiante jusqu'à 1600 et 1750 °C respectivement. Cependant, à des températures inférieures à 500 °C, ce



type de thermocouple ne régule pas bien la température. Dans notre étude où le phénomène à identifier est au-dessus de 850 °C, ces cannes seront opérationnelles.

Les expériences en calorimétries ATD et DSC ont été réalisées avec des vitesses de chauffe de 5, 10 et 20 °C. min<sup>-1</sup> et les masses des échantillons sélectionnées s'évaluaient de 10 à 60 mg pour l'ATD et de 1500 à 2000 mg pour la DSC.

L'objectif de ce travail était de mesurer des températures de transus, solvus sur différentes nuances de zirconium. Ainsi, un vide primaire et un vide secondaire ont été effectués puis un balayage avec de l'argon a été effectué. De plus, au SYMME, un dispositif supplémentaire de piégeage de l'oxygène a été rajouté en amont.

Un étalonnage doit être effectué et celui-ci doit idéalement encadrer la gamme de température étudiée. Par conséquent, dans ce travail, il a été effectué avec des billes d'or (température de fusion de 1064 °C) et de l'aluminium (température de fusion de 660 °C) dans les mêmes conditions opératoires que nos futures mesures. Au SYMME, une calibration à l'aide du cérium (température de fusion de 799 °C) a également été effectuée. Pour cela, nous avons gardé, pour chaque appareillage, le même type de creuset, le même gaz porteur et de débit, la même vitesse d'échauffement et une masse comparable. Expérimentalement, les matériaux ont été placés au plus proche de la paroi du four pour améliorer la sensibilité [BOETTINGER2006]. De plus, lors de chaque mesure, la différence de poids entre les creusets a été ajustée en utilisant des contrepoids, pour avoir une différence entre chaque partie de la canne de ± 5 mg.

### Interprétation des résultats

Le signal obtenu sur le thermogramme peut être représenté soit en fonction de la température soit en fonction du temps. Si aucun phénomène thermique ne se déroule, la ligne de base sera horizontale (le signal différentiel). Dès qu'un phénomène thermique comme une transformation de phase se produit au sein de l'échantillon, un accident thermique apparaît et le signal va s'écarter de cette ligne de base. Selon la nature des transformations mises en jeu et si le phénomène se déroule lors de la montée ou lors de la descente en température, un phénomène ou des phénomènes endothermique(s) ou exothermique(s) pourront être observés.

Dans ce travail, nous cherchons à déterminer des températures de passage entre deux transus proches. Pour illustrer l'allure des signaux que l'on va obtenir et l'identification qui va être effectuée, nous allons nous intéresser à un exemple, Figure 2-7.

Nous allons maintenant étudier le cas d'un franchissement de deux transus par exemple dans le cas du diagramme de phases O-Zr ( $\alpha$ -Zr/ $\alpha$ -Zr+ $\beta$ -Zr et  $\alpha$ -Zr+ $\beta$ -Zr/ $\beta$ -Zr), Figure 2-7. Dans cet exemple, les énergies mises en jeu sont très faibles et ainsi, le signal à détecter ne sera pas facile à obtenir. Dans cette Figure, les points « température *onset* » et « température *endset* » correspondent au franchissement du premier et du second transus. Sur cette Figure, ils sont uniquement identifiés lors du cycle de chauffage. Ce cas étudié est un cas non idéal, ainsi entre le chauffage et le refroidissement, les phénomènes ont quelques degrés Celsius d'écart dû à divers facteurs (fraction de masse transformée par degrés Celsius, vitesse de refroidissement, etc.). De plus, la tangente en noire, T<sup>extrap</sup>, correspond à la mauvaise identification de la

température par la méthode classique des tangentes. En effet celle-ci n'est pas adaptée à notre étude.

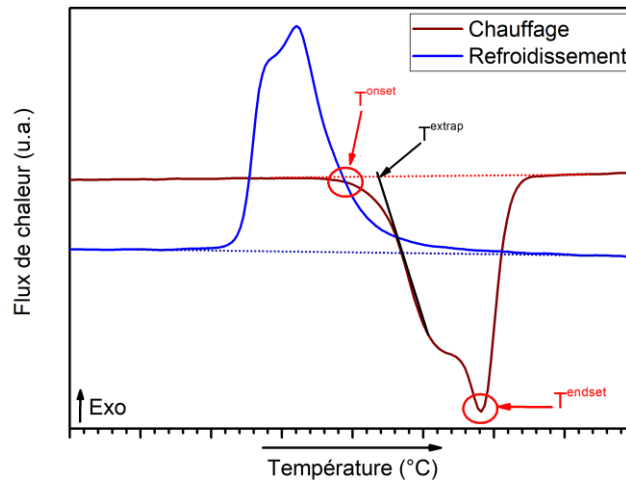


Figure 2-7. Signal différentiel obtenu lors du passage par un fuseau entre deux espèces solides à travers un domaine biphasé.

En conclusion, les expériences d'analyses thermiques vont dépendre de la qualité de la ligne de base, de la quantité de matière mise en jeu, de la vitesse d'analyse par rapport à la fraction de masse de l'échantillon qui va être transformée ainsi que de la géométrie de l'échantillon. Ainsi, la combinaison des facteurs instrumentaux, des facteurs liés à l'environnement, aux échantillons et à l'opérateur est à considérer lors de l'étude de tels signaux.

### 2.3. Bilan des techniques expérimentales

Les matériaux sélectionnés dans le cadre de cette étude ont été choisis comme ayant une grande pureté. Dans le but d'étudier des diagrammes de phases ternaires, des fusions à l'aide du four à induction ont été entreprises avant que ces alliages suivent un traitement thermique.

Une fois ces matériaux synthétisés, la réaction par voie solide-gaz, ici le dihydrogène, a été réalisée sur des bancs d'hydrogénations pour obtenir des informations précieuses pour comprendre les diagrammes de phases et les propriétés thermodynamiques. Ces réactions ont été faites dans les Chapitre 4, Chapitre 5 et Chapitre 7. De plus, la méthode de réduction qui a été utilisée dans le Chapitre 4 a été présentée.

Une fois les différents alliages, hydrures et les oxydes réduits, ceux-ci ont été caractérisés par diverses techniques : la diffraction des rayons X, la diffraction neutronique, la microsonde de Castaing, la microscopie électronique à balayage (MEB) ou par analyse thermique de type analyse thermique différentielle (ATD) et analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). La complémentarité de ces techniques a permis d'obtenir des informations à la fois structurales, de compositions mais aussi d'équilibre de phases. Ces équilibres de phases peuvent



être obtenus en effectuant des calculs par la méthode Calphad qui est détaillée au chapitre suivant.

## Références

- [BOETTINGER2006] W.J. BOETTINGER, U.R. KATTNER, K.-W. MOON, J. PEREPEZKO - *NIST Recommended Practice Guide: DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, (2006)
- [DEUFLHARD2004] P. DEUFLHARD - *Newton Methods for Nonlinear Problems: Affine Invariance and Adaptive Algorithms*, Springer Series in Computational Mathematics. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, (2004)
- [DOTTOR2021] M. DOTTOR, F. COUTURAS, J.-C. CRIVELLO, J.-M. JOUBERT, L. LAVERSENNE, V. NASSIF, I. PUENTE ORENCH, *Study of the D-Hf phase diagram using in-situ neutron diffraction*, Institut Laue-Langevin (ILL), (2021)
- [HEMMES1986] H. HEMMES, A. DRIESSEN, R. GRIESSEN - *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol.19, (1986), No.19, p. 3571-3585
- [MA2008] X. MA, C. TOFFOLON-MASCLET, T. GUILBERT, D. HAMON, J.C. BRACHET - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.377, (2008), No.2, p. 359-369
- [RIETVELD1969] H.M.J. RIETVELD - *Journal of Applied Crystallography*, Vol.2, (1969), No.2, p. 65-71
- [RODRIGUEZ-CARVAJAL] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL - *Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data*, p. 1-14
- [SIEVERTS1907] A. SIEVERTS, P. BECKMANN - *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol.60, (1907), p. 129-201



## Chapitre 3 : Méthode Calphad

### 3.1. Introduction

Une fois les données acquises expérimentalement à l'aide des différentes techniques exposées au chapitre précédent, nous avons choisi de modéliser certains diagrammes de phases métal–hydrogène et d'utiliser des modélisations existantes afin de faire des calculs de propriétés thermodynamiques.

La méthode Calphad date du début des années 1970 et elle a été explicitée par [KAUFMAN1970]. Cette méthode est semi-empirique et elle permet de décrire les phases stables et métastables d'un système à partir des énergies de Gibbs en ajustant quelques paramètres. Deux types d'utilisateurs existent. D'un côté, des personnes utilisent les bases de données existantes pour effectuer des calculs thermodynamiques comme le calcul d'un diagramme de phases. De l'autre côté, des personnes créent ces bases de données en optimisant des systèmes. Dans ce travail de thèse, nous nous situons à la fois comme utilisateur et comme créateur de bases de données thermodynamiques.

L'optimisation du diagramme de phases sera introduite en section 3.2 puis les modèles thermodynamiques utilisés seront discutés en section 3.3 puis le modèle haute pression sera examiné en section 3.4.

### 3.2. L'optimisation du diagramme de phases

L'optimisation du diagramme de phases s'effectue en plusieurs étapes, Figure 3-1.

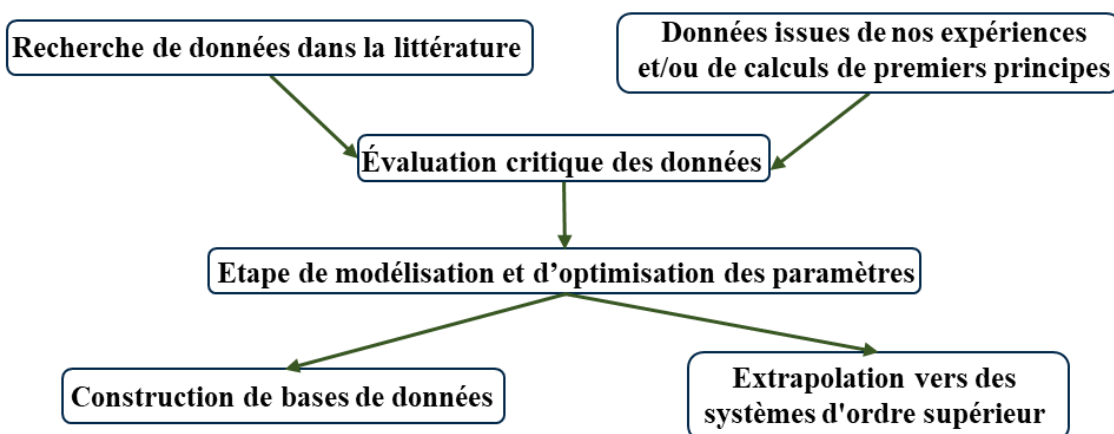


Figure 3-1. Schéma simplifié de la création d'une base de données ou d'une extrapolation.

La première chose à réaliser est une recherche bibliographique des données disponibles sur le ou les systèmes étudiés. Ces données sont divisées en deux catégories : les données

diagrammatiques et les données thermodynamiques. Pour les systèmes métal–hydrogène, la première catégorie correspond aux données de solubilité, aux points caractéristiques des transformations invariantes, etc. et la deuxième catégorie correspond à l’enthalpie de formation des hydrures, l’enthalpie de mélange, les grandeurs partielles, etc. Les données d’isothermes pression-composition sont très utiles car elles correspondent à la fois à la première et à la deuxième catégorie.

Une fois la recherche bibliographique effectuée, l’évaluation critique des données collectées est entreprise afin de choisir les données qui seront utilisées (pureté des matériaux, incohérence entre plusieurs jeux de données, etc.). Ces données peuvent également être complétées par nos données expérimentales acquises et des données obtenues *via* des calculs de premiers principes.

La deuxième étape consiste à choisir des modèles thermodynamiques permettant de décrire les énergies de Gibbs,  $G$ , sur l’ensemble du diagramme de phases selon la composition, la pression et la température. Dans un système binaire, la connaissance des enthalpies libre de chacune des phases permet de reproduire le diagramme de phases en minimisant l’énergie du système. Cette minimisation se réalise en faisant intervenir la tangente commune comme montré dans la Figure 3-2 à 360 K (87 °C).

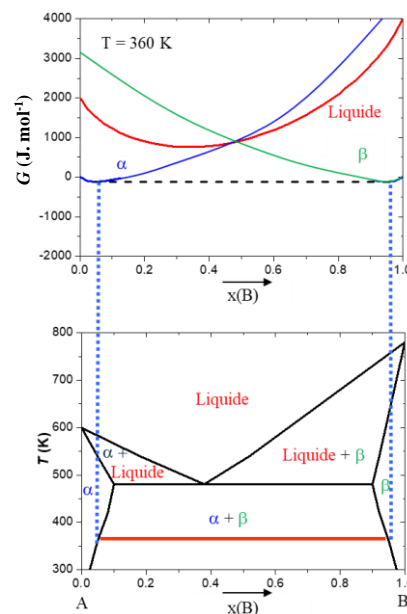


Figure 3-2. Système binaire A–B. Enthalpies libres des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et liquide à 360 K (87 °C) et mise en évidence de la tangente commune entre les courbes correspondant aux deux solides.

Dans la méthode Calphad, l’utilisation d’équations mathématiques avec des variables ajustables permet de décrire toutes ces énergies de Gibbs (section 3.3) et ainsi de décrire le diagramme de phases. Ces modèles possédant de nombreuses variables sont ajustés à l’aide des données expérimentales et calculées comme explicité en début de partie. L’étape de l’évaluation critique de ces données permet de définir un poids pour chacune d’entre elles qui est associé à la confiance et la justesse de certaines données vis-à-vis d’autres données. Ainsi, selon les données

sélectionnées et les poids associées à celles-ci, plusieurs optimisations différentes peuvent être obtenues. Ces optimisations dépendent également du modèle thermodynamique sélectionné (section 3.3). De plus, l'optimisation consiste à affiner les variables de nos modèles par la méthode des moindres carrés pour minimiser les écarts entre les données calculées et obtenues dans la littérature. Dans le cadre de cette thèse, ces optimisations ont été effectuées à l'aide du module Parrot du logiciel Thermo-Calc [SUNDMAN1985]. L'objectif du modélisateur est de reproduire au mieux les données récoltées en utilisant le minimum de paramètres.

Une fois l'optimisation finie, une extrapolation en combinant plusieurs systèmes entre eux permet d'obtenir des systèmes d'ordre supérieur ou multi-constitués. Ces extrapolations permettent de réaliser de nombreux calculs et ainsi diminuer le nombre d'expériences nécessaires à la compréhension d'un système. Cet assemblage est possible uniquement si les descriptions des modèles sont compatibles entre elles. *In fine*, la constitution de bases de données peut être réalisée et, par exemple, celle-ci peut être centrée sur un ou des éléments. Dans le cadre de cette thèse, l'élément central est l'hydrogène.

### 3.3. Les modèles thermodynamiques

Dans cette section, la description des modèles mathématiques sera présentée. En effet, différents modèles sont disponibles pour décrire les énergies de Gibbs des éléments ou des composés mis en jeu. Ces modèles sont ceux des éléments purs, des composés stœchiométriques, des solutions solides de substitution et des composés non-stœchiométriques aussi appelé modèle en sous-réseaux. Ce dernier modèle servira pour la description des hydrures interstitiels et, dans certains cas, il devra être converti pour assurer une description cohérente d'une phase.

#### 3.3.1. Description des éléments purs

La description des enthalpies libres des éléments purs dans leur état stable a été définie par le groupe SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) [DINSDALE1991]. Dans cette description, la dépendance en pression n'est pas prise en compte en général. L'enthalpie libre molaire d'un élément  $i$  dans une structure  $\varphi$  à la température  $T$ ,  $G_i^\varphi(T)$ , est prise selon l'enthalpie molaire de cet élément dans son état dit *SER* (*Standard Element Reference*),  $H_i^{SER}$ , qui est l'état stable à 25 °C et sous à 1 bar :

$$G_i^\varphi(T) - H_i^{SER} = a + bT + cT \ln T + \sum_i d_i T^i \quad (\text{Équation 3-1})$$

A l'aide de l'Équation 3-1, il est donc possible de définir un élément pur dans une phase métastable  $\varphi$ , ce qui permet donc de décrire une transformation allotropique et cela correspond à la stabilité de réseau (*lattice stability* en anglais).

Nous pouvons remarquer que les contributions magnétiques ne sont pas prises en compte dans cette équation et dans l'état *SER*. De plus, cet état prend en compte uniquement l'état

paramagnétique pour des éléments ferromagnétiques. Cette contribution doit donc être ajoutée à l'enthalpie libre molaire si l'élément est magnétique. Celle-ci a été définie par le modèle de [HILLERT1978 ; INDEN1981] :

$$G_{magn}^{\varphi}(T) = nRT \ln(\beta + 1) g(\tau) \quad (\text{Équation 3-2})$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par unité formulaire ayant un moment magnétique,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\beta$  est le magnéton de Bohr (par mole d'atomes) et  $\tau$  représente  $T/T_C$ .  $T_C$  est la température de Curie et  $g(\tau)$  est une fonction polynomiale. Si le matériau est antiferromagnétique, il suffit de remplacer  $T_C$  par  $T_N$ , la température de Néel.

### 3.3.2. Phase gaz

Dans ce travail, nous avons considéré la phase gazeuse. Il est donc nécessaire de bien décrire celle-ci. Celle-ci est définie comme un mélange idéal des espèces. L'énergie de Gibbs de cette phase est donc la somme des énergies de Gibbs de chacune des espèces gazeuses et de la contribution apportée par l'entropie de configuration. Dans ce manuscrit, l'énergie de Gibbs du chrome, du niobium, de l'hydrogène et du dihydrogène à  $p = 10^5$  Pa a été extraite des bases de données SSUB [SGTEV3], PURE [DINSDALE1991] et JANAF [CHASE1982].

La modélisation réalisée au Chapitre 5 sur le chrome implique des données à haute pression, nécessitant une description adaptée de la phase gaz. Le dihydrogène à haute pression, au-dessus de la centaine de bars, dévie du comportement d'un gaz parfait. Ainsi, la non-idéalité du dihydrogène doit être prise en compte à l'aide de l'équation d'état développée par [JOUBERT2010]. Cette équation d'état fait intervenir deux contributions. La première où le volume suit la loi des gaz parfaits. La deuxième où la contribution non-idéale est ajoutée à la contribution du volume idéal pour décrire le volume molaire réel. Ce dernier a été optimisé sur des données expérimentales. Ce résultat est présenté en Figure 3-3. Gauche où les données expérimentales sont bien affinées par le présent modèle. Dans le but d'intégrer cette contribution directement dans un modèle Calphad, une équation de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression a été développée.

Pour montrer que cette équation développée est utilisable à l'étude des hydrures à haute pression, nous pouvons nous intéresser à la Figure 3-3. Droite. Tout d'abord, l'entropie de formation a été considérée comme correspondant à l'entropie standard de l'hydrogène,  $-65,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}$ . Pour les systèmes métal–hydrogène, cette équation peut être utilisée pour calculer la dépendance en température de la pression de formation en fonction de son enthalpie de formation. Pour les hydrures stables à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , cette pression de formation suit la loi de Van't Hoff, identifié en pointillé sur la Figure. Ce comportement est bien pris en compte par ce modèle. L'enthalpie de formation devient de plus en plus positive pour former des hydrures stables à haute pression où la loi de Van' Hoff n'est plus applicable. Ici, ce modèle permet également de bien retranscrire ce phénomène.

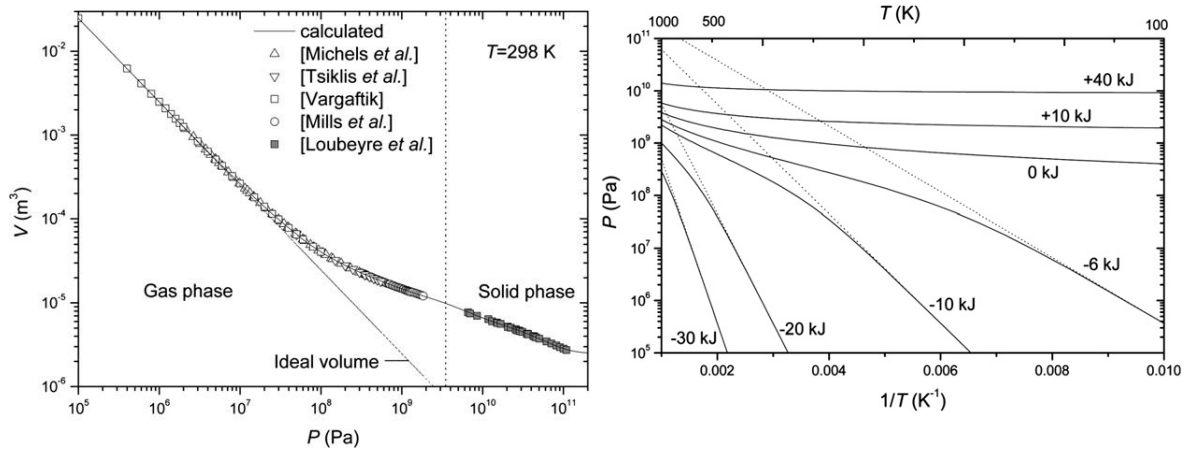


Figure 3-3. A gauche : Volume molaire du dihydrogène en fonction de la pression à 25 °C. A droite : Pression de formation en fonction de l'inverse de la température calculée pour différentes enthalpies de formation d'un hydrure. Les lignes pointillées correspondent aux pressions de formation obtenues par la loi de Van't Hoff [Joubert2010].

### 3.3.3. Description des composés stœchiométriques (hydrures stœchiométriques)

Un composé stœchiométrique est une phase qui n'existe qu'à une composition unique. L'enthalpie libre de ces phases ne dépend donc que de la température. Généralement, dans cette description, l'hypothèse que la capacité calorifique d'un composé est la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs est faite. Cette approximation est connue sous le nom de Kopp-Neumann. Ainsi, l'enthalpie libre molaire d'un composé stœchiométrique  $\varphi$ ,  $G_{comp}^\varphi(T)$ , est décrit par :

$$G_{comp}^\varphi(T) = a - bT + \sum_i x_i G_i^{SER} \quad (\text{Équation 3-3})$$

Où  $x_i$  est la fraction molaire de l'élément  $i$  dans une mole de composé ( $comp$ ).

Dans cette équation l'expression  $a - bT$  représente l'enthalpie libre de formation du composé  $\varphi$  obtenu à partir des éléments purs dans leurs états  $SER$  avec  $a$  l'enthalpie et  $b$  l'entropie. Les deux termes peuvent être obtenus par calculs de premiers principes dans le cas de phases métastables ou aucune donnée expérimentale n'est disponible.

### 3.3.4. Description des solutions de substitution

La description d'une solution de substitution liquide ou solide  $A-B$  de structure  $\alpha$  fait intervenir quatre termes pour son décrire l'enthalpie libre molaire :

$$G_m^\alpha = {}^{ref}G_m^\alpha + {}^{id}G_m^\alpha + {}^{ex}G_m^\alpha + {}^{phys}G_m^\alpha \quad (\text{Équation 3-4})$$

Où



$${}^{\text{ref}}G_m^\alpha = \sum_{i=A,B} x_i^\alpha G_i^\alpha \quad (\text{Équation 3-5})$$

$${}^{\text{id}}G_m^\alpha = \sum_{i=A,B} x_i^\alpha \ln(x_i^\alpha) \quad (\text{Équation 3-6})$$

$${}^{\text{ex}}G_m^\alpha = x_A x_B L_{A,B}^\alpha \quad (\text{Équation 3-7})$$

$$\text{Avec } L_{A,B}^\alpha = \sum_{i=0}^n {}^i L_{A,B}^\alpha (x_A^\alpha - x_B^\alpha)^i \quad (\text{Équation 3-8})$$

$${}^{\text{phys}}G_m^\alpha = {}^{\text{magn}}G^\alpha + \Delta G_m^\alpha(T, p) \quad (\text{Équation 3-9})$$

${}^{\text{ref}}G_m^\alpha$  est l'enthalpie libre référence. Ce terme représente la somme pondérée des enthalpies libres molaires des éléments purs dans la structure  $\alpha$  par leurs fractions molaires  $x_i^\alpha$ .

${}^{\text{id}}G_m^\alpha$  est l'enthalpie libre d'un mélange idéal. Ce terme représente la contribution de l'entropie de configuration de la distribution de Boltzmann en considérant un mélange aléatoire des éléments  $A$  et  $B$ .

${}^{\text{ex}}G_m^\alpha$  est l'enthalpie libre d'excès de la solution dépendant du terme d'interaction  $L_{AB}^\alpha$ . Ce terme est très souvent décrit par un polynôme de Redlich-Kister [REDLICH1948] (Équation 3-8) dont les termes  $L_{AB}^\alpha$  sont décrits par des fonctions affines selon la température.

${}^{\text{phys}}G_m^\alpha$  est la contribution de l'enthalpie libre physique. Cette contribution prend en compte diverses contributions physiques comme les contributions magnétiques (Équation 3-2) ou la prise en compte de la dépendance en température et en pression des données de volume pour l'énergie de Gibbs molaire  $\Delta G_m^\alpha(T, p)$ . Cette dernière contribution sera détaillée en section 3.4.

L'illustration de ces différentes contributions est visible en Figure 3-4.

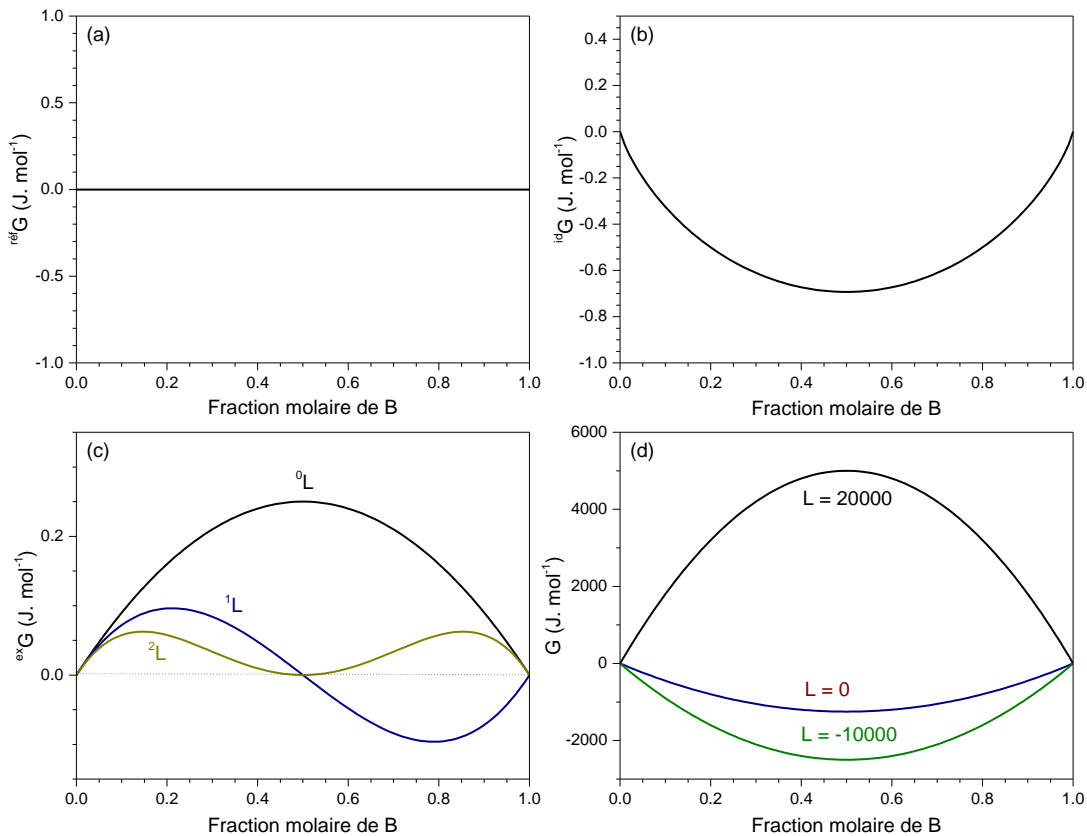


Figure 3-4. Energie de Gibbs de références (a), idéal (b), d’excès pour un paramètre d’interaction d’ordre 0 à 2 (c) et d’excès pour plusieurs valeurs de  $L_{A,B}^\alpha$  d’ordre 0 (d).

### 3.3.5. Description des composés non-stœchiométriques, modèle en sous-réseaux (hydrures interstitiels)

La description des composés non-stœchiométriques, c’est-à-dire des solutions solides interstitielles ou des composés présentant un domaine d’homogénéité, nécessite une extension et une généralisation du modèle de solutions de substitutions. Ce modèle est le modèle en sous-réseau développé par [SUNDMAN1981]. Ce modèle permet de rendre compte de la cristallographie du composé. En effet, chaque site cristallographique est représenté par un sous-réseau noté entre parenthèses dont les éléments qui l’occupent sont séparés par une virgule et dont la multiplicité est notée en indice après les parenthèses :  $(A,B)_m(C,D)_n$ . Le premier sous-réseau contient les atomes  $A$  et  $B$  dont la multiplicité est  $m$  et le deuxième sous-réseau contient les atomes  $C$  et  $D$  dont la multiplicité est  $n$ . Par exemple, l’enthalpie libre du composé  $A_mC_n$  s’écrira  $G_{A:C}$ . Dans ce manuscrit, chaque sous-réseau sera séparé par la ponctuation « : ». La définition de ce type de modèle va donner naissance à des solutions solides et des composés stables ou métastables. Ces derniers sont appelés « end-members » et ils sont les composés chimiques terminaux du modèle qui peuvent être réels ou hypothétiques. Par exemple, les end-members seront  $A_mC_n$ ,  $A_mD_n$ ,  $B_mC_n$  et  $B_mD_n$  dans notre exemple. Ainsi, lors de la modélisation de chaque end-member, il faudra lui associer une enthalpie et une entropie de formation correspondant au mélange sur ce sous-réseau puis optimiser le terme d’excès.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux systèmes métal-hydrogène. L'hydrogène s'insère dans les sites interstitiels du métal. Par conséquence, deux sous-réseaux seront définis. Le premier sous-réseau correspondra au réseau des atomes métalliques. Le deuxième sous-réseau correspondra aux sites interstitiels. Ces sites sont occupés soit par des atomes d'hydrogène soit par des lacunes notées Va dans ce travail. La notation pour un système à trois éléments est donc  $(A,B)_1(H,Va)_n$  où  $A$  et  $B$  désignent des atomes métalliques et  $n$  est la multiplicité du second sous-réseau. La valeur que prend  $n$  est directement liée aux sites d'insertion, dans la majorité des cas, octaédrique ou tétraédrique, de l'hydrogène dans la structure du composé qui est *hcp*, *cc* ou *cfv*. Le nombre de sites interstitiels dans ces structures a été montré dans le Tableau 1-2 (Chapitre 1).

En général, la multiplicité  $n$  est directement liée au type (octaédrique ou tétraédrique pour les systèmes de cette thèse) et au nombre de sites interstitiels disponibles dans ces trois structures. Pour les phases *cfv*, la multiplicité  $n$  pour le modèle en sous-réseaux dépend directement du type de sites interstitiels de la structure. Pour les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, la multiplicité  $n$  est égale à 1 et 2 respectivement. Concernant la structure *hcp*, la multiplicité  $n$  a été prise égale, soit à une occupation totale, soit à une occupation à 50 %, des sites octaédriques ou des sites tétraédriques. Dans ce travail, nous avons choisi la multiplicité  $n$  correspondant à l'occupation totale de ces sites interstitiels. En principe, le nombre de sites tétraédriques interstitiels disponibles dans la phase *cc* est de 6 par atome de métal. Cependant, les répulsions entre les atomes d'hydrogène provoquent l'impossibilité pour les atomes d'hydrogène d'être premiers voisins entre eux. Ainsi, la multiplicité  $n$  a donc été fixée à 3 pour tous les systèmes de cette thèse (Cr-H, Cr-H-Zr, H-Nb, H-Zr et H-Nb-Zr). Cette multiplicité, pour les différentes structures, est listée dans la dernière colonne du Tableau 3-1. Dans cette thèse, nous avons donc choisi  $n = 2, 3$  et  $2$  pour les sites tétraédriques pour les structures *hcp*, *cc* et *cfv* respectivement. Cette multiplicité dépend le plus souvent des informations disponibles dans la littérature sur le composé, le lecteur est invité à lire la revue de [Joubert2012] pour plus de détails.

Nous pouvons ainsi redéfinir l'enthalpie libre qui est, pour rappel, la somme des termes de référence, idéal, excès et physique ; uniquement les trois premiers termes sont modifiés ici :

$${}^{\text{ref}}G^\Phi = y_A^{(1)} y_H^{(2)} G_{A:H}^\Phi + y_A^{(1)} y_{Va}^{(2)} G_{A:Va}^\Phi + y_B^{(1)} y_H^{(2)} G_{B:H}^\Phi + y_B^{(1)} y_{Va}^{(2)} G_{B:Va}^\Phi \quad (\text{Équation 3-10})$$

$${}^{\text{id}}G^\Phi = RT \left[ 1 \left( y_A^{(1)} \ln(y_A^{(1)}) + y_B^{(1)} \ln(y_B^{(1)}) \right) + n \left( y_H^{(2)} \ln(y_H^{(2)}) + y_{Va}^{(2)} \ln(y_{Va}^{(2)}) \right) \right] \quad (\text{Équation 3-11})$$

$${}^{\text{ex}}G^\Phi = y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_H^{(2)} L_{A,B:H}^\Phi + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_{Va}^{(2)} L_{A,B:Va}^\Phi + y_A^{(1)} y_H^{(2)} y_{Va}^{(2)} L_{A:H, Va}^\Phi + y_B^{(1)} y_H^{(2)} y_{Va}^{(2)} L_{B:H, Va}^\Phi \quad (\text{Équation 3-12})$$

Où

$y_A^{(1)}$  et  $y_H^{(2)}$  correspondent respectivement aux fractions de sites occupés par l'élément  $A$  dans le premier sous-réseau (1) et par l'élément  $H$  dans le deuxième sous-réseau (2).

$G_{A:H}^\Phi$  et  $G_{A:Va}^\Phi$  sont respectivement les énergies de Gibbs de la phase  $\Phi$  du composé  $A_1H_n$  soit  $AH_n$  et du composé  $AVa_n$  soit de l'élément  $A$  dans ce cas.

$L_{A:B:H}^\Phi$  est le paramètre d'interaction de la phase  $\Phi$  relatif au mélange de  $A$  et  $B$  sur le premier sous-réseau (1).

### 3.3.6. Conversion du modèle en sous-réseaux

Lors de l'extrapolation du système H–Nb–Zr, il a été nécessaire de convertir le modèle de la phase *hcp*, c'est-à-dire de changer la multiplicité  $n$  du deuxième sous-réseau. En effet, lors de la construction d'une base de données, il est nécessaire que chaque phase soit décrite par le même modèle. Or, le changement de modèle implique généralement de réoptimiser le système en entier. Cependant, un théorème permettant uniquement la conversion des modèles sous-réseaux interstitiels a été développée par [TAI2016] qui est basé sur le travail de [ABE2014]. L'exemple de la justesse du modèle de [TAI2016] vis-à-vis de celui de [ABE2014] est montré en Figure 3-5 ci-après. Nous remarquons que le théorème d'Abe et coll. retranscrit très mal les fortes solubilités de l'hydrogène dans la phase *cc*, notée BCC sur la Figure 3-5, particulièrement.

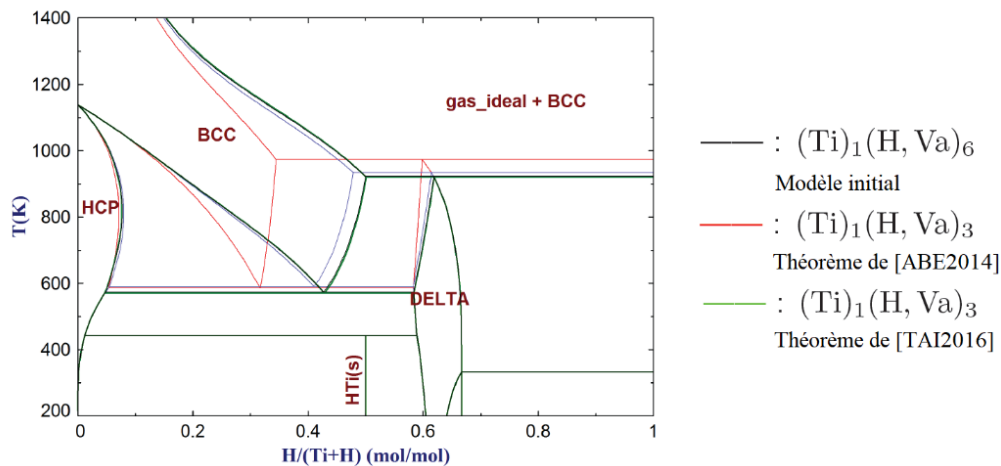


Figure 3-5. Comparaison de la conversion par les théorèmes de [TAI2016] et [ABE2014] sur le système H–Ti.

Pour ce travail de thèse, le théorème n°2 de Tai a donc été utilisé :



Où  $A$  correspond aux atomes métalliques et  $B$  correspond aux atomes d'hydrogène.

Les énergies de Gibbs des end-membres, ici  $G_{A:B}^{1:r}$  et  $G_{A:Va}^{1:r}$ , vont être modifiées lors de la conversion de la multiplicité  $q$  par  $r$  :

$$G_{A:B}^{1:r} = \frac{r}{q} G_{A:B}^{1:q} + \left(1 - \frac{r}{q}\right) G_{A:Va}^{1:q} + rRT \ln\left(\frac{r}{q}\right) + \Delta + \left(\frac{r}{q} - \left(\frac{r}{q}\right)^2\right) {}^0L_{A:B, Va}^{1:q} + \left(-\frac{r}{q} + 3\left(\frac{r}{q}\right)^2 - 2\left(\frac{r}{q}\right)^3\right) {}^1L_{A:B, Va}^{1:q} + \left(\frac{r}{q} - 5\left(\frac{r}{q}\right)^2 + 8\left(\frac{r}{q}\right)^3 - 4\left(\frac{r}{q}\right)^4\right) {}^2L_{A:B, Va}^{1:q} \quad (\text{Équation 3-14})$$

$$G_{A:Va}^{1:r} = G_{A:Va}^{1:q} \quad (\text{Équation 3-15})$$

Où  $\Delta = rRT * c$  est un terme correctif permettant de corriger l'erreur induite par le terme logarithmique de  $G_{A:B}^{1:r}$ .

Et

$$c = \frac{1}{M^2} \left( \frac{1}{\left(\frac{r}{q}\right)} \left(1 - \left(\frac{r}{q}\right) M\right) \ln\left(1 - \left(\frac{r}{q}\right) M\right) - (1 - M) \ln(1 - M) \right) \quad (\text{Équation 3-16})$$

Où  $M$  est la limite de solubilité de l'élément  $B$ , ici l'hydrogène, dans la phase considérée.

Le terme interaction,  ${}^nL_{A:B, Va}^{1:q}$  avec ( $n = 0, 1, 2$ , etc.), doit également être corrigé si celui-ci est utilisé dans le modèle par :

$${}^0L_{A:B, Va}^{1:r} = \left(\frac{r}{q}\right)^2 {}^0L_{A:B, Va}^{1:q} + \left(-3\left(\frac{r}{q}\right)^2 + 3\left(\frac{r}{q}\right)^3\right) {}^1L_{A:B, Va}^{1:q} + \left(-5\left(\frac{r}{q}\right)^2 - 12\left(\frac{r}{q}\right)^3 + 7\left(\frac{r}{q}\right)^4\right) {}^2L_{A:B, Va}^{1:q} - \Delta \quad (\text{Équation 3-17})$$

$${}^1L_{A:B, Va}^{1:r} = \left(\frac{r}{q}\right)^3 {}^1L_{A:B, Va}^{1:q} + \left(-4\left(\frac{r}{q}\right)^3 + 4\left(\frac{r}{q}\right)^4\right) {}^2L_{A:B, Va}^{1:q} \quad (\text{Équation 3-18})$$

$${}^2L_{A:B, Va}^{1:r} = \left(\frac{r}{q}\right)^4 {}^2L_{A:B, Va}^{1:q} \quad (\text{Équation 3-19})$$

Ainsi, la phase *hcp* décrite par [ZHONG2012] par le modèle  $(Zr)_1(H, Va)_1$  a été convertie par le théorème n°2 de Tai en  $(Zr)_1(H, Va)_2$ . Ce choix a été réalisé pour plusieurs raisons ; tout d'abord, pour correspondre à la multiplicité réelle des sites tétraédriques (occupation à 100 % des sites interstitiels), puis pour que notre modélisation soit compatible avec d'autres systèmes et enfin, pour pouvoir rajouter un autre élément interstitiel dans la description sans avoir besoin de remodeliser l'ensemble des sous-systèmes. Lors de cette optimisation, il a été nécessaire d'ajuster la valeur de  $M$  pour reproduire au mieux le diagramme de phases H-Zr, dans notre cas nous avons pris  $M = 0,10$ .

### 3.3.7. Description des modèles utilisés

La description des différents modèles utilisés lors des optimisations réalisées dans le Chapitre 5 et le Chapitre 6 de cette thèse est synthétisée dans le Tableau 3-1 à l'exception des éléments purs et la phase gaz qui ont été décrits en partie 3.3.1 et 3.3.2. Lorsqu'il y a marqué « métastable », c'est que cette phase n'existe pas dans le système mais elle doit être considérée pour les systèmes d'ordre supérieur.

Tableau 3-1. Description des modèles utilisés lors des optimisations réalisées dans cette thèse.

Phase	Groupe d'espace et prototype	Systèmes	Commentaire	Nature des sites interstitiels	Modèle thermodynamique utilisé		
					Stoechiométrique	Substitutionnel	Sous-réseaux
<i>hcp</i>	$P6_3/mmc$ (194) & NiAs	Cr-H	-	Octaédriques	(Cr) <sub>i</sub> :(H) <sub>1</sub>	-	-
		H-Zr H-Nb H-Nb-Zr	Converti (modèle de Tai) Métabstable -	Tétraédriques	-	-	(Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub> (Nb, Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub>
<i>cc</i>	$Im\bar{3}m$ (229) & W	Cr-H	-	Tétraédriques	-	-	(Cr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>3</sub>
		Cr-H-Zr	-				(Cr,Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>3</sub>
		H-Nb	-				(Nb) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>3</sub>
		H-Zr	-				(Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>3</sub>
<i>cfc</i>	$Fm\bar{3}m$ (225) & NaCl	H-Nb-Zr	-	Octaédriques	(Cr) <sub>i</sub> :(H) <sub>1</sub>	-	(Nb,Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>3</sub>
		Cr-H	-				
<i>cfc</i>	$Fm\bar{3}m$ (225) & CaF <sub>2</sub>	H-Nb	-	Tétraédriques	-	-	(Nb) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub>
		H-Zr	-				(Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub>
		H-Nb-Zr	-				(Nb,Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub>
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> ( <i>fcc</i> )	$I4/mmm$ (139) & ThH <sub>2</sub>	H-Nb	Métabstable	Tétraédriques	-	-	-
		H-Zr	-				(Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub>
		H-Nb-Zr	-				(Nb,Zr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>2</sub>
$\beta$ -NbH	$Pnmm$ (48) & NbH <sub>0.95</sub>	H-Nb	-	Tétraédriques	-	-	(Nb) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>1</sub>
$\gamma$ -ZrH	$P4_2/mmc$ (131) & PtS	H-Zr	-	Tétraédriques	(Zr) <sub>i</sub> :(H) <sub>1</sub>	-	-
Liquide	-	Cr-H	-	-	-	-	(Cr) <sub>i</sub> :(H, Va) <sub>1</sub>
Liquide	-	H-Zr	-	-	-	(H, Zr)	-
Liquide	-	H-Nb-Zr	-	-	-	(H, Nb, Zr)	-

### 3.4. Le modèle haute pression

Certains hydrures se forment à haute pression comme expliqué au Chapitre 1. Ainsi, un modèle haute pression prenant en compte la compressibilité des phases solides doit être utilisé pour décrire au mieux les diagrammes de phases et les fonctions thermodynamiques de tels systèmes.

Dans la présente thèse, le modèle à haute pression de [LU2005] modifié par [JOURBERT2021] a été utilisé pour tenir compte de la variation des propriétés thermodynamiques à des pressions supérieures à 100 bars. Ce modèle permet de décrire le comportement des phases condensées, leur volume, en fonction de la pression et de la température. Comme montré en partie 3.3.4, l'énergie de Gibbs d'une phase peut se décomposer en plusieurs contributions. L'une d'elle, la contribution physique, tient compte du magnétisme de la phase mais peut également tenir compte de la dépendance en température et en pression des données de volume pour l'énergie de Gibbs molaire  $\Delta G_m^\Phi(T, p)$ . C'est cette dernière qui nous intéresse.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire ces variations et le modèle utilisé ici est celui de [LU2005] qui a été défini à partir de l'équation d'état de [GROVER1973]. L'énergie de Gibbs d'une phase  $\Phi$  définie comme :

$$\Delta G_m^\Phi(T, p) = \int_{p_0}^p V_m(T, p) dp \quad (\text{Équation 3-20})$$

Avec  $V_m(T, p)$  le volume molaire à la température  $T$  et à la pression  $p$  qui est défini comme :

$$V_m(T, p) = c(T) E_i^{-1} \left[ E_i \left( \frac{V_m(T, p_0)}{c(T)} \right) + (p - p_0) \kappa(T, p_0) \exp \left( -\frac{V_m(T, p_0)}{c(T)} \right) \right] \quad (\text{Équation 3-21})$$

Où

le symbole 0 en indice représente l'état de référence à 1 bar.

$c(T)$  est une variable permettant d'ajuster la pression.

$E_i = \int_z^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$  est une fonction intégrale exponentielle et  $E_i^{-1}$  la fonction inverse.

$\kappa(T, p_0)$  est la variable définissant la compressibilité isotherme à 1 bar.

$V_m(T, p_0)$  est la variable définissant le volume molaire à 1 bar et à la température  $T$  défini par :

$$V_m(T, p_0) = V_0 \exp \left( \int_{T_0}^T 3\alpha dT \right) \quad (\text{Équation 3-22})$$

Où

$V_0$  est le volume molaire à 1 bar et à 0 K.

$3\alpha$  représente l'expansion thermique volumétrique.

Puis par intégration :

$$V_m(T, p_0) = V_0 (\exp V_A) \quad (\text{Équation 3-23})$$

Les paramètres de l'Équation 3-21 sont implémentés dans le logiciel Thermo-Calc, et sont liés à des grandeurs physiques, donc leurs paramètres sont ajustables. Cette expression peut ainsi être réécrite :

$$V_m(T, p) = V_C E_i^{-1} \left[ E_i \left( \frac{V_0 \exp(V_A)}{V_C} \right) + (p - p_0) V_K \exp \left( -\frac{V_0 \exp(V_A)}{V_C} \right) \right] \quad (\text{Équation 3-24})$$

Où

$V_A(T)$  représente la variation à la température  $T$  de  $V_0$ .

$V_C(T)$  représente la dépendance en pression du module de compressibilité.

$V_K(T)$  représente la compressibilité isotherme à 1 bar.

Ces quatre paramètres,  $V_0$ ,  $V_A(T)$ ,  $V_C(T)$  et  $V_K(T)$ , sont fonction de la composition et les trois derniers sont également dépendant de la température. Ces paramètres doivent être optimisés pour chaque end-membre. Pour cela, des données issues de la littérature et/ou de calculs (calcul DFT et de phonons) sont utilisés.

Malgré la facilité de la mise en œuvre du modèle de Lu et coll., celui-ci a été critiqué pour des incohérences trouvées sur les valeurs des entropies et des chaleurs spécifiques à haute température et haute pression. C'est-à-dire que plus la pression augmente, plus la valeur de la chaleur spécifique,  $C_p$ , diminue jusqu'à devenir négative, ce qui n'a pas de sens physique. Ce problème est causé, dans ce modèle, par le poids de plus en plus important de la contribution de l'augmentation de l'expansion thermique en fonction de la température sur le terme  $V_m(T, p)$ . Ce problème a été corrigé par Joubert et coll. en ajoutant un terme exponentiel comprenant une pression de coupure,  $\exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ , sur les trois paramètres dépendant de la température,  $V_A(T)$ ,  $V_C(T)$  et  $V_K(T)$ , pour modérer l'effet des termes en  $T^n$  aux hautes pressions et températures. Cette pression de coupure permet d'ajuster au mieux les données à basses pressions et de rendre l'expansion thermique constante au-delà de cette pression de coupure. Celle-ci est fixée à  $10^9$  Pa. De plus, un terme exponentiel,  $\exp\left(-\frac{p}{p_{cut}'}\right)$ , peut être ajouté à la variable  $T$  du paramètre  $V_A$  afin de mieux ajuster l'expansion thermique à des très hautes pressions. Celui-ci est typiquement de l'ordre de  $10^{11}$  Pa.

Tous les paramètres de ce modèle, listés dans le Tableau 3-2, sont affinés en utilisant des données expérimentales :

- Volume molaire en fonction de la température à  $p = 10^5$  Pa permet d'ajuster  $V_0$  et  $V_A$ .
- Expansion thermique en fonction de la température permet d'ajuster  $V_A$ .
- Module de compressibilité en fonction de la température permet d'ajuster  $V_K$ .
- Volume molaire en fonction de la pression à la température ambiante permet d'affiner  $V_0$ ,  $V_K$  et  $V_C$ .
- Données de volumes molaires et/ou d'expansion thermique à haute température et haute pression permettent d'affiner  $p_{cut}$ .



De plus, si peu de données sont trouvées sur un système, toutes ces grandeurs physiques peuvent être obtenues par calculs de premiers principes et par calculs des phonons.

Tableau 3-2. Paramètres utilisés pour la compressibilité.

	Unité	Paramètres associés
$V_0$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{10}$
$V_A$	-	$V_{11} T \exp(-\frac{p}{p_{cut}}) + V_{12} T^2 \exp(-\frac{p}{p_{cut}}) + V_{13} \ln(T) + V_{14} T^3 \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$
$V_C$	$\text{Pa}^{-1}$	$V_{15} + V_{16} T \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$
$V_K$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{17} + V_{18} T \exp(-\frac{p}{p_{cut}}) + V_{19} T^2 \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$

L'avantage du modèle de Lu et coll. modifié par Joubert et coll. est que ce modèle est compatible avec toutes les modélisations déjà effectuées sur des systèmes dû à l'utilisation de la même description SGTE des éléments purs. De plus, ce modèle contient peu de paramètres à affiner contrairement à celui de [BROSH2007]. Lors de l'étude de système contenant peu de données voire aucune, comme c'est le cas pour le chrome (Chapitre 6), ce dernier modèle n'est pas adapté comme montré par [KARBASI2011]. Ce modèle présente quelques limites dont la non-convergence à des très hautes pressions de  $C_p$  vers  $C_v$ . Le lecteur est invité à lire la publication de [JOUBERT2021] pour plus de détail.

### 3.5. Conclusion

Ce chapitre a montré l'importance et la force de la méthodologie Calphad pour la modélisation et l'extrapolation de divers systèmes.

Tout d'abord, le bien-fondé de l'utilisation de cette méthode pour calculer des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases a permis de prévoir des expériences pertinentes pour le systèmes ternaire H–Nb–Zr, Chapitre 5. De plus, une telle utilisation a également permis de comprendre et d'expliquer des phénomènes physiques (Chapitre 4).

La modélisation de systèmes en utilisant la méthode Calphad a été réalisée dans le Chapitre 5 et le Chapitre 6. De plus, le modèle à haute pression développé par [JOUBERT2021] basé sur le modèle de [LU2005] a été utilisé au Chapitre 5.

## Références

- [ABE2014] T. ABE, K. HASHIMOTO, R. SAHARA, C. KOCER - *Materials Transactions*, Vol.55, (2014), No.11, p. 1683-1688
- [BROSH2007] E. BROSH, G. MAKOV, R.Z. SHNECK - *Calphad*, Vol.31, (2007), No.2, p. 173-185
- [CHASE1982] M.W. CHASE, J.L. CURNUTT, J.R. DOWNEY, R.A. McDONALD, A.N. SYVERUD, E.A. VALENZUELA - *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.11, (1982), No.3, p. 695-940
- [DINSDALE1991] A.T. DINSDALE - *Calphad*, Vol.15, (1991), No.4, p. 317-425
- [GROVER1973] R. GROVER, I.C. GETTING, G.C. KENNEDY - *Physical Review B*, Vol.7, (1973), No.2, p. 567-571
- [HILLERT1978] M. HILLERT, M. JARL - *Calphad*, Vol.2, (1978), No.3, p. 227-238
- [INDEN1981] G. INDEN - *Physica B+C*, Vol.103, (1981), No.1, p. 82-100
- [JOUBERT2010] J.-M. JOUBERT - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, (2010), No.5, p. 2104-2111
- [JOUBERT2012] J.-M. JOUBERT - *JOM*, Vol.64, (2012), No.12, p. 1438-1447
- [JOUBERT2021] J.-M. JOUBERT, J.-C. CRIVELLO, G. DEFFRENNES - *Calphad*, Vol.74, (2021), p. 102304
- [KARBASI2011] A. KARBASI, S.K. SAXENA, R. HRUBIAK - *Calphad*, Vol.35, (2011), No.1, p. 72-81
- [KAUFMAN1970] L. KAUFMAN, H. BERNSTEIN - *Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals*, Etats-Unis, Academic Press Inc. (1970)
- [LU2005] X.-G. LU, M. SELLEBY, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.29, (2005), No.1, p. 49-55
- [REDLICH1948] O. REDLICH, A.T. KISTER - *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol.40, (1948), No.2, p. 345-348
- [SUNDMAN1981] B. SUNDMAN, J. ÅGREN - *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.42, (1981), No.4, p. 297-301
- [SUNDMAN1985] B. SUNDMAN, B. JANSSON, J.-O. ANDERSSON - *Calphad*, Vol.9, (1985), No.2, p. 153-190
- [TAI2016] M. TAI, *Parameter conversion of Gibbs energy function between different sublattice models for interstitial solutions*, Calphad conference, Japon, (2016)
- [ZHONG2012] Y. ZHONG, D.D. MACDONALD - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.423, (2012), No.1, p. 87-92
- [SGTEV3] SGTE Substance database, version 3.  
<http://www.crct.polymtl.ca/sgte/index.php?what=1&databases=1&ssub=1>



## Chapitre 4 : Systèmes à base de zirconium

### 4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de différents diagrammes de phases dont le zirconium est un des éléments principaux.

Ce chapitre trouve son origine dans l'étude du système H–Zr et, en particulier, de la stabilité de la phase monohydrure dans ce système. Ces résultats, qui seront exposés en section 4.2, nous ont conduit à considérer l'influence de la pureté des différentes nuances de zirconium. En effet, il a été montré que la pureté exerçait une influence sur la formation de cette phase. Cela nous a conduit à caractériser différentes nuances de zirconium. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'analyse calorimétrique (section 4.4) de façon à caractériser le taux d'oxygène contenu dans nos matériaux. Au cours de cette étude, une oxydation d'un creuset d'yttrine sous-stœchiométrique a été mise en évidence et nous avons cherché à caractériser ce phénomène (section 4.5).

### 4.2. Le système H–Zr

L'importance technologique du diagramme de phases H–Zr, notamment dans le domaine nucléaire, a permis à ce système d'être largement étudié. Une représentation de ce système est montrée en Figure 4-1.

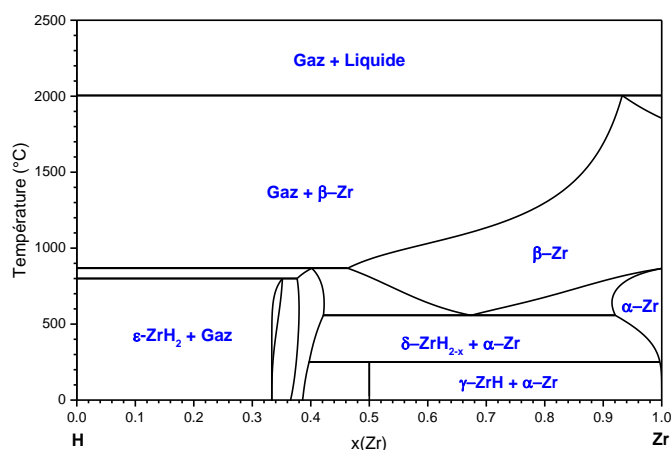


Figure 4-1. Diagramme de phases H–Zr modélisé par [ZHONG2012] à pression ambiante.

Ce système se compose de sept phases en fonction de la température et de la composition :

- La phase  $\alpha$ -Zr qui est hexagonale compacte ( $hP2$ , Mg,  $P6_3/mmc$ ) qui est stable jusqu'à 863 °C pour le Zr pur et qui admet un maximum de solubilité de 5,9 % at. H à 550 °C.

- La phase  $\beta$ -Zr qui est cubique centrée ( $cI2$ , W,  $Im\bar{3}m$ ) qui est stable entre 863 °C et 1855 °C pour le Zr pur. Cette phase peut être stable jusqu'à 55 %at. H.
- La phase liquide qui apparaît à 1855 °C pour le zirconium.
- La phase gaz H<sub>2</sub> qui est la phase stable du côté riche en hydrogène.
- La phase quadratique  $\varepsilon$ -ZrH<sub>2</sub> ( $tI6$ , ThH<sub>2</sub>,  $I4/mmm$ ).
- La phase *cfc*  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> ( $cF12$ , CaF<sub>2</sub>,  $Fm\bar{3}m$ ) qui est stabilisée par une sous-stœchiométrie en hydrogène et qui existe entre 56,7 et 66 %at. H en fonction de la température.
- La phase quadratique  $\gamma$ -ZrH ( $tP4$ , PtS,  $P4_2/mmc$ ) qui est un composé stœchiométrique et qui est stable jusqu'à -250 °C selon [BASHKIN1993 ; MAIMAITIYILI2017A, 2017B ; MISHRA1972 ; WANG2016], celle-ci sera discutée plus en détail en partie 4.2.1.

Une autre phase  $\zeta$ -Zr<sub>2</sub>H ( $P3m1$ ) qui est une structure trigonale et qui est dérivée de la phase  $\alpha$ -Zr a été mise en évidence par [BAILEY1963 ; CARPENTER1978 ; ZHAO2008] mais celle-ci est considérée comme métastable car étant dépendante des conditions de synthèse.

Il existe deux points invariants n'impliquant pas la phase gaz. Le premier point est la réaction eutectoïde  $\beta$ -Zr  $\rightarrow$   $\alpha$ -Zr +  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> à 37,5 ± 1 %at. H et 550 °C. La deuxième réaction est la réaction péritectoïde  $\alpha$ -Zr +  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -ZrH à 50%at. H. [LANZANI2004].

#### 4.2.1. Phase $\gamma$ -ZrH

La stabilité de la phase  $\gamma$ -ZrH a fait l'objet de nombreuses études et de débats depuis les soixante dernières années. Plusieurs revues de ce système et de cette phase ont été réalisées par [BAIR2015 ; LANZANI2004 ; LONG2019, 2021 ; ZUZEK1990].

Tout d'abord, la structure de cet hydrure est discutée. Plusieurs groupes d'espaces ont été proposés, deux quadratiques,  $P4_2/n$  (86) et  $P4_2/mmc$  (131) [SIDHU1963] et un orthorhombique  $Cccm$  (66) [KOLESNIKOV1994 ; NUMAKURA1988], voir Tableau 4-1. Les deux groupes quadratiques sont équivalents en fonction de l'origine sélectionnée, le groupe 131 est trouvé en transformant les axes  $abc$  par  $\frac{a+b}{2} \frac{-a+b}{2} c$  et en décalant l'origine de  $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$ . Concernant le groupe orthorhombique, une distorsion supplémentaire a été ajoutée par [KOLESNIKOV1994] pour mieux décrire leur diffractogramme. Cependant, une étude réalisée de [WANG2016] par diffraction neutronique sur poudre de haute résolution montre que le groupe d'espace quadratique affine mieux leurs diffractogrammes que le groupe orthorhombique dû à des réflexions supplémentaires inadaptées. Or, trois années plus tard, l'utilisation de la diffraction électronique sur cette phase le long de deux plans orthogonaux montre une légère différence entre les paramètres de maille  $a$  et  $b$  [LONG2019], impliquant que cette phase doit être orthorhombique.

Tableau 4-1. Phase  $\gamma$ -ZrH [KOLESNIKOV1994 ; SIDHU1963].

Groupe d'espace	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Position Zr	Position H
$P4_2/mmc$	3,243	3,243	4,948	$0\frac{1}{2}0$	$00\frac{1}{4}$
$P4_2/n$	4,586	4,586	4,948	000	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$
$Cccm$	4,549	4,618	4,965	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$	$00\frac{1}{4}$

Intéressons-nous à la stabilité de cette phase. L'importance de la vitesse de refroidissement a été étudiée dans la littérature. Une vitesse de refroidissement lente favoriserait la quantité de la phase monohydrure [BRADBROOK1972 ; NATH1974 ; WEATHERLY1981], pour certains auteurs une vitesse de refroidissement rapide est nécessaire [HANLON2019 ; NORTHWOOD1983 ; ROOT2003]. Enfin, d'autres auteurs affirment que la vitesse de refroidissement n'a pas une si grande importance dans la stabilisation de cette phase [BAILEY1963 ; LONG2021 ; MAIMAITIYILI2017A]. L'étude de Long et coll. met en évidence que, quelle que soit la vitesse de refroidissement, la phase  $\gamma$ -ZrH est la phase majoritaire et qu'elle reste stable pendant au moins trois semaines. De plus, l'étude *in-situ* de [MAIMAITIYILI2017A] a permis d'observer la formation de cette phase à partir des phases  $\alpha$ -Zr et  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> et ils n'ont pas vu l'importance de la vitesse du refroidissement. Ainsi, les différentes publications permettent de suggérer que la vitesse de refroidissement n'est pas le critère principal pour stabiliser cette phase et que cette phase est définitivement stable à température ambiante.

Un dernier critère qui a été étudié est la pureté des matériaux. Le taux d'oxygène promeut la stabilisation de la phase *cfv* vis-à-vis de la phase quadratique d'après [CANN1984]. De plus, les deux revues écrites par [LANZANI2004 ; LONG2021] montrent que les échantillons où la phase  $\gamma$  est peu ou pas obtenue sont des échantillons qui sont, soit des matériaux contenant des impuretés métalliques en quantité non négligeable, soit des éléments contenant beaucoup d'oxygène, le zirconium commercial étant classé dans cette dernière catégorie. De plus, l'oxygène inséré dans le zirconium a pour conséquence de ralentir la diffusion de l'hydrogène dans celui-ci provoquant le ralentissement de la réaction péritectoïde vis-à-vis de l'apparition de la phase  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> [LIYANAGE2020]. De plus, les nombreux calculs de premiers principes effectués par [BOURGEOIS2017 ; LIYANAGE2018 ; ZHU2018] sur le système H-Zr, par conséquent en l'absence d'impuretés, montrent que cette phase se situe sur l'enveloppe convexe et donc qu'elle doit être stable à 0 K au minimum.

Par conséquent, cette phase est et sera considérée comme stable dans l'ensemble de ce manuscrit pour ce système.

### 4.2.2. Quantification d'incertitudes

Dans le cadre d'un projet ANCRE, le but était de développer une méthodologie de quantification des incertitudes induites par l'utilisation de potentiels interatomiques en étudiant les différentes phases du système H–Zr. L'utilisation de potentiels semi-empiriques permet d'avoir des modèles simplifiés avec peu de paramètres à ajuster, peu coûteux en temps de calculs par rapport à des calculs types DFTs, en revanche, des approximations sont nécessaires et vont donner lieu à des incertitudes. Ce sont celles-ci qu'Alessandra DEL MASTO a cherché à quantifier dans son travail. Dans ce but, elle a étudié différentes approches méthodologiques afin de quantifier l'incertitude induite par l'utilisation des potentiels semi-empiriques vis-à-vis des données calculées et expérimentales. Les grandeurs physiques d'intérêt pour lesquelles la quantification des incertitudes a été étudiée ont été les paramètres de maille, les constantes élastiques  $C_{ij}$  et les énergies de formation  $E_f$ . Dans ce cadre-là, j'ai effectué une compilation de ces données issues de la littérature qui ont été mises en Annexe A. La revue de ces propriétés et, en particulier, des énergies de formations a également permis de comparer ces enthalpies de formation entre elles. Malgré la diversité des techniques expérimentales et des calculs de premiers principes, ces enthalpies sont du même ordre de grandeur pour chaque phase hydrure. Cette compilation a également permis de valider notre choix du diagramme de phases H–Zr modélisé par [ZHONG2012] pour lequel les enthalpies affinées sont similaires aux données compilées, Tableau AA.1. De plus, les paramètres de maille compilés ont servi lors des études des diagrammes de phases D(H)–Hf (Chapitre 7) et H–Nb–Zr (Chapitre 5). En effet, dans le système D(H)–Hf, les mêmes phases sont attendues et ainsi l'évolution de paramètre de maille devrait être comparable entre ces deux systèmes, le rayon atomique du zirconium étant comparable à celui de l'hafnium.

### 4.3. Le système O–Zr

Comme nous l'avons vu dans la partie 4.2.1, la contamination induite par l'oxygène peut changer la stabilité de la phase monohydrure par exemple. Ainsi, il serait intéressant d'avoir un ou des outils afin de pouvoir caractériser finement le zirconium selon sa provenance. De plus, le taux d'oxygène dans le zirconium commercial n'est jamais connu exactement et celui-ci peut se polluer facilement au cours du temps et une analyse chimique complète est chère et lourde à mettre en place. En étudiant le diagramme de phases O–Zr, Figure 4-2, et en particulier la partie pauvre en oxygène, nous remarquons que les températures des transus entre  $\alpha\text{-Zr}/\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}$  et  $\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}/\beta\text{-Zr}$  sont très dépendantes du taux d'oxygène. Par conséquent, l'utilisation et la combinaison de différentes techniques expérimentales pour déterminer ce taux d'oxygène seraient possibles et intéressantes.

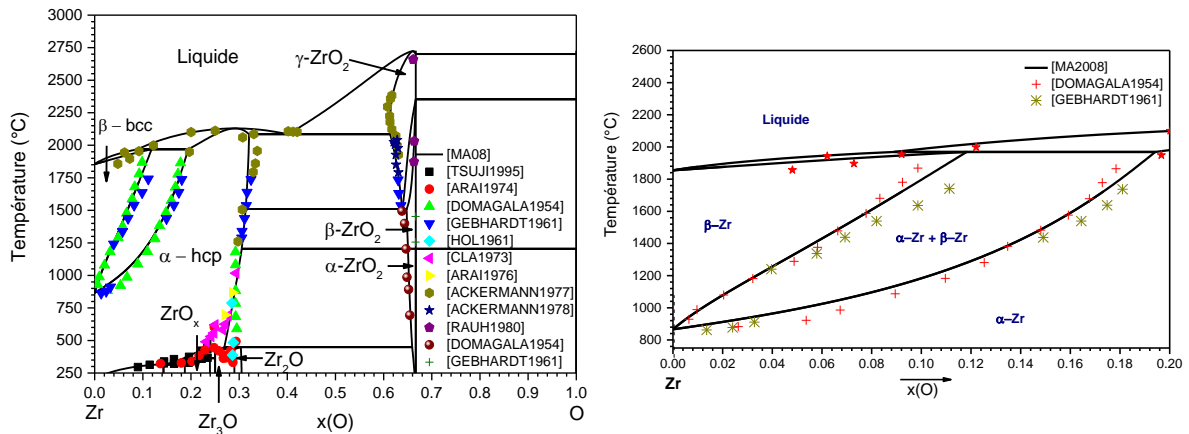


Figure 4-2. Diagramme de phases O–Zr modélisé par [MA2008] à pression ambiante.

#### 4.4. Tentatives de caractérisation du taux d’oxygène par différentes méthodes

Dans ce travail, nous avons utilisé la DRX sur poudre avec une analyse Rietveld, l’ATD et la DSC sur quatre nuances de zirconium, qui ont été présentées au Chapitre 2, Tableau 2-1 ainsi qu’une analyse chimique réalisée par la société Bureau Veritas.

##### 4.4.1. Analyse chimique

Une analyse extérieure réalisée à l’aide de la spectrométrie à plasma à couplage inductif et de la fusion réductrice absorption infrarouge a permis de caractériser le taux d’oxygène dans nos matériaux, Tableau 4-2.

Tableau 4-2. Analyse du taux d’oxygène dans le zirconium.

Nuances	Van Arkel	Grade D	Barreau	Poudre
Taux d’oxygène (ppm)	80 ± 10	370 ± 30	1450 ± 140	3400 ± 300

##### 4.4.2. Analyse par la DRX sur poudre couplée à une analyse Rietveld

Une fois le taux d’oxygène caractérisé, nous avons voulu savoir s’il était possible, uniquement en utilisant la DRX puis un affinement Rietveld, de différencier ces quatre nuances de zirconium. En effet, les impuretés dissoutes dans le matériau doivent faire augmenter son volume. Ainsi, d’après les résultats de l’analyse chimique, nous devons avoir le  $V_{\text{Van Arkel}} < V_{\text{Grade D}} < V_{\text{Barreau}} < V_{\text{Poudre}}$ .



### 4.4.3. Conclusion des analyses chimiques et de l'évolution des paramètres de maille

La Figure 4-3 représente l'évolution du volume de la maille pour les quatre nuances de zirconium et l'abscisse correspond au taux d'oxygène obtenu par l'étude extérieure.

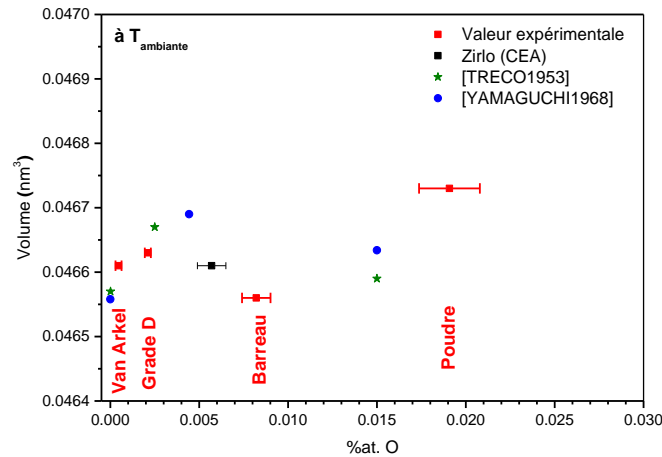


Figure 4-3. Evolution du volume de la phase  $\alpha$ -Zr en fonction du taux d'oxygène obtenu par analyse Rietveld comparé à certaines données expérimentales.

L'analyse des résultats obtenus de Bureau Veritas montre que le zirconium Van Arkel contient moins d'oxygène que le zirconium Grade D, que le barreau et que la poudre commerciale. Ces résultats sont conformes à ce qui était attendu. L'analyse de ces échantillons à la DRX montrent que le volume de la phase  $\alpha$ -Zr n'évolue pas parfaitement linéairement avec le taux d'oxygène. Ce résultat est comparable vis-à-vis des données de la littérature. Le volume de maille plus petit trouvé pour le barreau est sûrement dû à une impureté dans le matériau ayant un Z plus petit que le zirconium.

L'analyse réalisée par Bureau Veritas est une analyse destructive et coûteuse. L'utilisation d'un ou d'autres techniques de caractérisations pourraient être intéressantes. Ainsi, nous avons utilisé des techniques calorimétriques de type ATD et DSC afin de caractériser finement les transus  $\alpha$ -Zr/ $\alpha$ -Zr+ $\beta$ -Zr et  $\alpha$ -Zr+ $\beta$ -Zr/ $\beta$ -Zr qui seront détaillées en partie 4.4.4.

### 4.4.4. Analyses calorimétriques

Comme évoqué en introduction de cette section, les températures des différents transus sont dépendants du taux d'oxygène. Ce phénomène est illustré en Figure 4-4. Nous pouvons constater que des températures différentes sont attendues pour les quatre échantillons. Par conséquent, l'ATD et/ou la DSC devraient permettre de discriminer chaque échantillon. En effet, le signal doit s'écarter de la ligne de base lorsque celui-ci franchit le premier transus. Ensuite, un autre accident aura lieu au franchissement du second transus et le signal reviendra à la ligne de base.

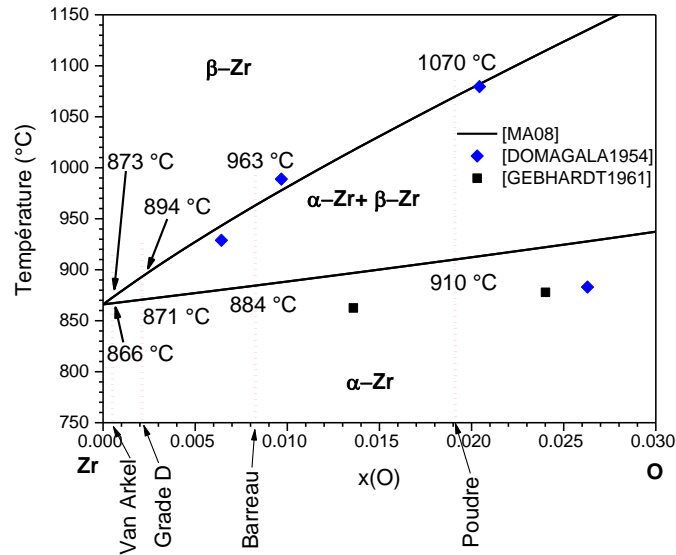


Figure 4-4. Diagramme de phases partiel Zr–O dans la zone pauvre en oxygène où nos quatre nuances de zirconium sont placées.

### Revue de la littérature

Dans la littérature, trois publications portent sur l'analyse de ces transus, une à l'aide d'une ATD Du Pont 9900 [ZHU1991] et deux à l'aide d'une multi HTC-DSC de Setaram [FORGERON2000 ; TOFFOLON-MASCLET2008] ont été effectuées.

Zhu et coll. ont étudié un barreau « *crystal* » de zirconium contenant 70 ppm ( $x(O) = 0,00040$ ) selon différentes vitesses de chauffage, entre 4 et 14 °C. min<sup>-1</sup>, pour évaluer l'influence de celles-ci sur leurs résultats. Ils ont trouvé une température de transus  $\alpha\text{-Zr}/\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}$  égale à 868 °C avec une vitesse de 4 °C. min<sup>-1</sup> et 873 °C avec une vitesse de 10 °C. min<sup>-1</sup>. La petite différence de température est due à l'augmentation de la vitesse de chauffage. En revanche, le type et la nature du creuset qui a été utilisé n'est pas précisé. En outre, avant la mesure, ils ont réalisé des tests de contamination sur ce même zirconium et ils n'ont pas noté de contamination induite par l'oxygène. Leur procédure expérimentale consistait à utiliser un flux d'argon très pur et à effectuer une purge de deux heures avant l'expérience.

L'étude de [TOFFOLON-MASCLET2008] porte sur l'analyse calorimétrie différentielle à balayage haute température et haute sensibilité avec des creusets en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'alliages de zirconium et également de deux échantillons de zirconium, un Van Arkel ( $\approx 50$  ppm d'oxygène) et l'autre contenant 300 ppm d'oxygène. L'autre étude de [FORGERON2000] a porté sur des alliages de zircaloy pour le milieu nucléaire en utilisant le même appareillage. La première étude a été conduite sous un gaz inerte (argon ou hélium) pour des vitesses comprises entre 1 et 10 °C. min<sup>-1</sup>. Sur l'échantillon le plus pauvre en oxygène et à une vitesse de 5 °C. min<sup>-1</sup>, une hystérèse de 20 °C est trouvée entre le chauffage et le refroidissement. Le transus  $\alpha\text{-Zr}/\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}$  est de 870 °C et 884 °C pour le zirconium Van Arkel et celui moins pur respectivement. Cela met en évidence qu'une légère contamination par l'oxygène peut induire

une température de transus très différente et ainsi, celle-ci sera mesurable par analyse thermique.

Ainsi, la faisabilité d'expériences ATD/DSC pour déterminer les deux transus apparaît comme possible. Dans le but de compléter les données de la littérature, nous avons conduit plusieurs analyses calorimétriques à l'ICMPE (partie suivante), au CEA Saclay et au SYMME à Annecy dans le cadre d'un mini-projet du GDR TherMatHT.

### ATD à l'ICMPE

Dans notre laboratoire, nous disposons d'une analyse thermique différentielle Setsys évolution 1750, décrite au Chapitre 2. Une dizaine d'analyses ont été conduites sur les différentes nuances de zirconium, montrées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3. Liste des expériences réalisées avec l'ATD à l'ICMPE.

Essai n°	Nuance	Masse (mg)	Programme	Commentaires
1	Poudre	35,03(1)	1 cycle - 10 °C. min <sup>-1</sup>	Pics détectés
2	Poudre	30,25(2)	1 cycle - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Absence de pics
3	Van Arkel	33,85(2)	2 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics détectés
4	Van Arkel	27,99(3)	2 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics détectés
5	Grade D	27,85(2)	2 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics très peu intense
6	Grade D	10,74(2)	4 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Absence de pics (oxydation ?)
7	Grade D	10,83(1)	4 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Absence de pics
8	Van Arkel	9,34(2)	4 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics très peu intense
9	Barreau	26,99(3)	4 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics très peu intense
10	Poudre	27,54(2)	4 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics très peu intense
11	Barreau	27,48(3)	4 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Pics visibles uniquement lors de la montée en température mais très peu intense
12	Barreau	60,04(2)	3 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Absence de pics
13	Barreau	43,81(1)	3 cycles - 5 °C. min <sup>-1</sup>	Absence de pics

Les 4 premières expériences ont été effectuées dans la même campagne d'expérimentation. Puis les 9 autres expériences ont été faites dans une autre campagne. Pour des raisons inconnues (vieillesse de la canne, pollution de celle-ci lors d'une précédente manipulation, etc.), la dernière campagne de résultats n'a donné aucun résultat satisfaisant. Nous avons essayé de changer la masse de l'échantillon afin de pouvoir mieux détecter les accidents thermiques et ainsi de mieux situer les éventuels décrochages du signal par rapport à la ligne de base ; de plus, le type de nuances analysées a été changé sans succès.

Sur l'ensemble de ces expériences les lignes de bases obtenues ne sont pas parfaitement horizontales, ce problème n'a pas pu être résolu, le blanc a été soustrait sur chacune des expériences. Le blanc consistait à faire l'expérience dans les mêmes conditions (vitesse de chauffage et refroidissement, flux de gaz, etc.) sans l'échantillon. Ainsi, une incertitude de quelques degrés Celsius doit être associée et prise dans le choix de la température *onset* sélectionnée. Les résultats sont montrés en Figure 4-5. Tout d'abord, les températures du premier transus, premier accident thermique ayant lieu lors du chauffage, varient selon la nuance considérée ; cette température est plus élevée lorsque le matériau contient de l'oxygène. Ce même comportement est observé lors du refroidissement de l'échantillon. Etant donné la faible intensité des accidents thermiques, l'ensemble de ces résultats sont plus qualitatifs que quantitatifs car une incertitude non négligeable a été associée au relevé de la température par l'expérimentateur.

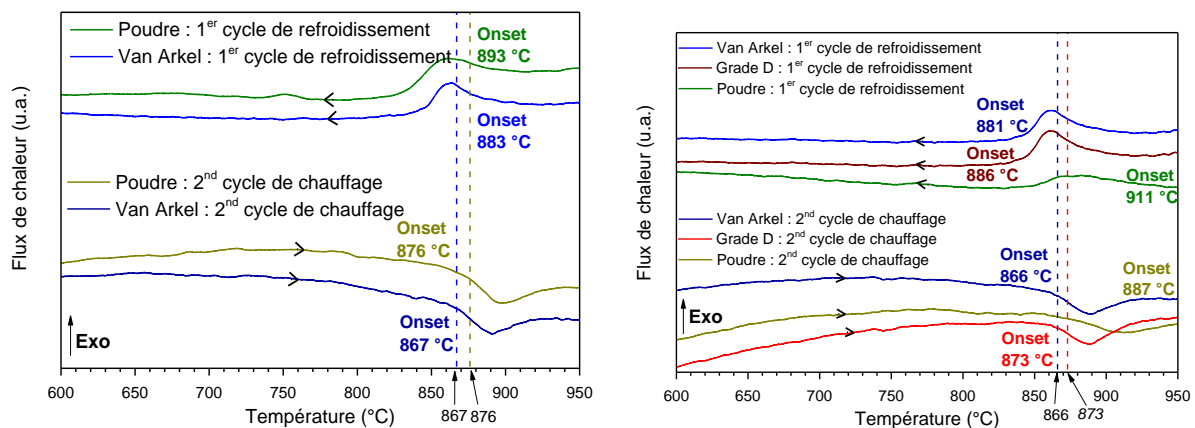


Figure 4-5. Courbes d'ATD sur différentes nuances de zirconium à 5 °C. min<sup>-1</sup> réalisées sur l'ATD Setsys Evolution 1750 à l'ICMPE.

Afin d'obtenir des résultats plus quantitatifs, des études au SYMME à Annecy et au CEA Saclay ont été réalisées.

### Analyses calorimétriques SYMME et CEA Saclay

Au SYMME, une canne DSC plateau de type B a été utilisée au début. Cependant, à la suite d'une impossibilité à obtenir un signal plat ainsi qu'une bonne calibration avec de l'aluminium et de l'or, il a été choisi de changer de canne en passant à une canne ATD/TG tri couple de type S. De plus, différents creusets ont été étudiés avant de choisir des creusets en yttrine sous-stœchiométrique (Y<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>) en premier lieu, puis en W, Chapitre 2 pour plus de détail. Le changement de creuset Y<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> en W a été effectué car les creusets d'Y<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> ont réagi avec la poudre de zirconium, Figure 4-6 ; les creusets noirs ont blanchi, ce qui est le signe d'une oxydation. En effet, la poudre d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est blanche et celle d'Y<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> est noire. Une étude du phénomène sera réalisée en section 4.5.



Figure 4-6. Creusets  $Y_2O_{3-x}$  avant (à gauche) et après (à droite) l'analyse calorimétrique.

L'ensemble de ces expériences n'a pas donné le résultat escompté, le changement de canne n'a pas permis d'obtenir des meilleurs signaux comme montré en Figure 4-7 sur une analyse thermique sur du zirconium Van Arkel réalisée avec des creusets en W avec la canne tri couple de type S et une vitesse de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La compréhension des nombreux accidents irréversibles entre le chauffage et le refroidissement n'a pas été élucidée.

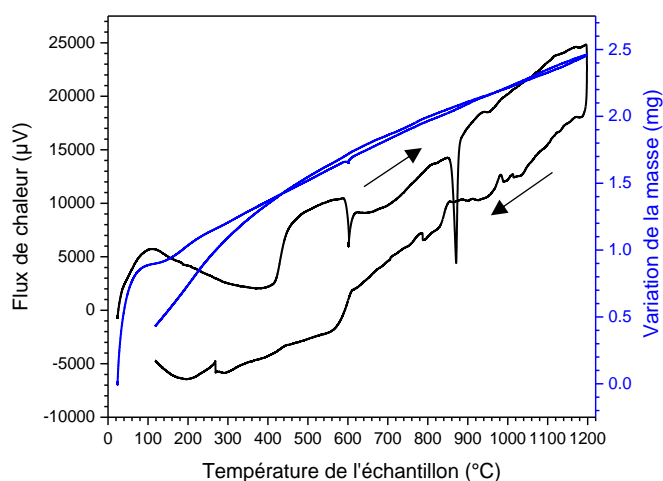


Figure 4-7. Courbe d'analyse thermique sur du zirconium Van Arkel réalisée avec des creusets en W avec la canne tri couple de type S.

Nous avons choisi dans un second temps de travailler avec un calorimètre haute température-haute sensibilité Multi HTC de Setaram du CEA Saclay. L'ensemble des quatre nuances a été caractérisé avec ce calorimètre en effectuant une seule montée et descente en température, Figure 4-8. Dans ces expériences les masses des échantillons étaient comprises entre 1500 et 2000 mg.

Le cycle de chauffage et de refroidissement sur le zirconium Van Arkel met en évidence uniquement un seul pic endothermique au chauffage et un seul pic exothermique au refroidissement. Au chauffage, la température *onset* relevée est de  $869 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  et  $868 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  au chauffage et au refroidissement respectivement, correspondant à la transition  $\alpha\text{-Zr}/\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}$ , ce résultat est cohérent avec la température extraite du diagramme de phases O-Zr modélisé, Figure 4-4. Le fuseau étant très étroit, un seul phénomène a été observé.

Le cycle de chauffage et de refroidissement sur le zirconium Grade D met en évidence deux accidents thermiques. Ces deux accidents correspondent respectivement aux transitions  $\alpha\text{-Zr}/\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}$  et  $\alpha\text{-Zr}+\beta\text{-Zr}/\beta\text{-Zr}$ . Au chauffage, le premier accident a lieu à  $884 \pm 2$  °C et le deuxième à  $898 \pm 3$  °C. Au refroidissement, le premier accident a lieu à  $882 \pm 2$  °C et le second à  $868 \pm 3$  °C. L'allure du signal obtenu est caractéristique du phénomène que l'on veut mettre en évidence.

Le cycle de chauffage et de refroidissement sur le barreau de zirconium met en évidence au moins trois accidents thermiques. Au chauffage, le premier accident a lieu à  $807 \pm 3$  °C, le second à  $855 \pm 4$  °C et le troisième à  $969 \pm 5$  °C. Au refroidissement, le premier accident a lieu à  $964 \pm 3$  °C, le second à  $841 \pm 3$  °C et le troisième à  $801 \pm 5$  °C. Ces accidents sont aussi présents lors du deuxième cycle de chauffage et refroidissement, Figure 4-9. Ce phénomène est donc réversible et il a été attribué à une impureté présente dans le matériau. Pour comprendre ce signal, une analyse MEB a été réalisée à 15 keV sur le barreau dont la limite de détection est de 2000 ppm. Différents spectres ont été acquis et les impuretés trouvées sont l'hafnium, l'oxygène, le fer et le nickel. Cette transformation n'est pas due à l'hafnium, qui est la plus grande impureté dans la poudre, la température de transition allotropique de l'hafnium est à plus de 1300 °C. De même, les températures de transition allotropique pour le fer et de liquidus pour le nickel sont trop élevées. Cependant, nous pensons que l'impureté est un élément ou des éléments de transition comme le fer et/ou l'étain ; en effet, les zircalloys Zr-Sn(Fe, Cr, V) modifient les températures *onsets* d'une cinquantaine de degrés Celsius [TOFFOLON-MASCLET2008].

Le cycle de chauffage et de refroidissement sur la poudre de zirconium met en évidence plusieurs accidents thermiques qui sont très étendus en température. Au chauffage, le premier accident détectable a lieu à  $849 \pm 5$  °C. Au refroidissement, le premier accident a lieu à  $1024 \pm 10$  °C et le dernier à  $785 \pm 5$  °C. Sur cet échantillon, les impuretés ne permettent pas de caractériser finement les différents transus. De plus, le retour à la ligne de base du signal a lieu sur un large domaine de température, ce qui provoque une impossibilité à caractériser finement les phénomènes se déroulant sur cet échantillon.

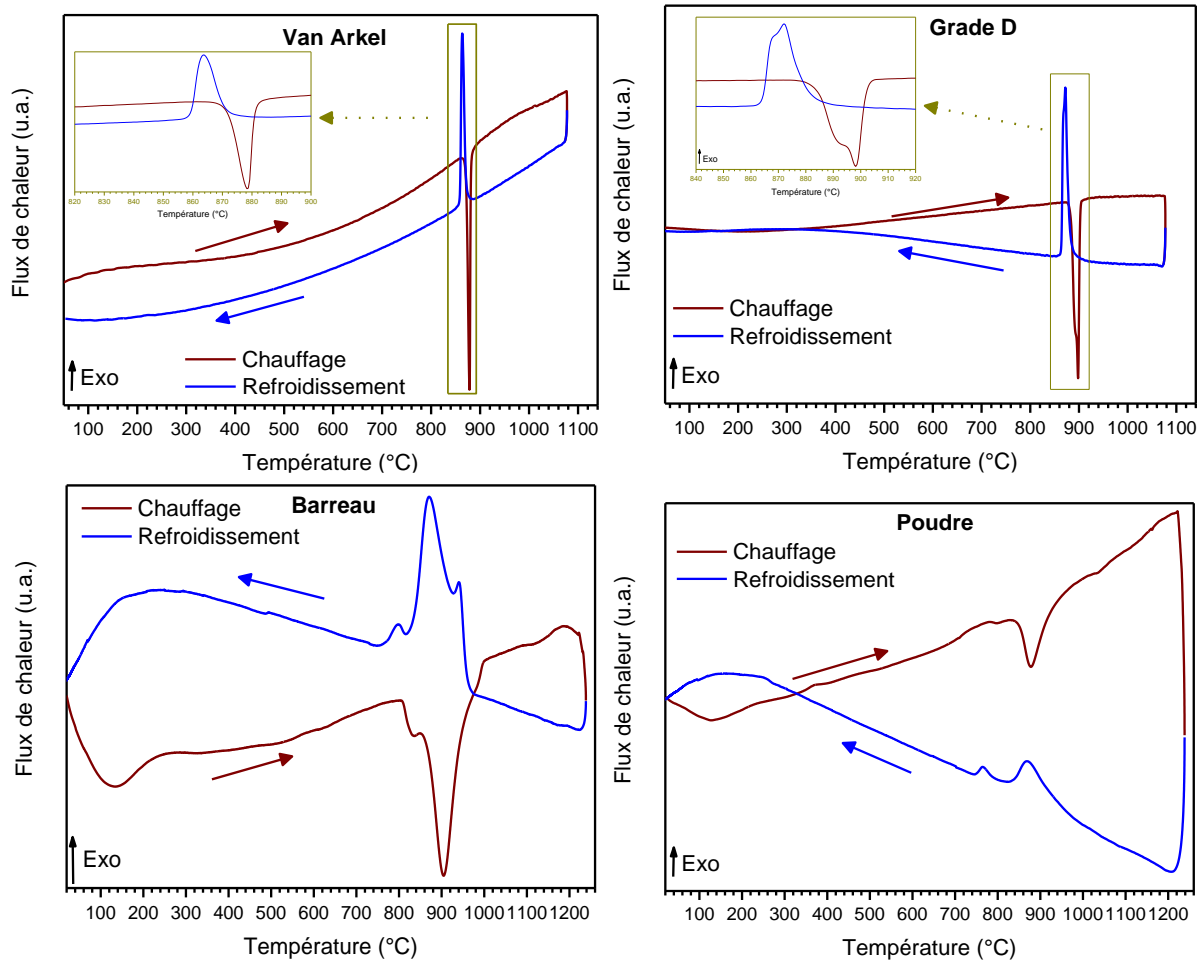


Figure 4-8. Courbes d'analyses thermiques des quatre nuances de zirconium.

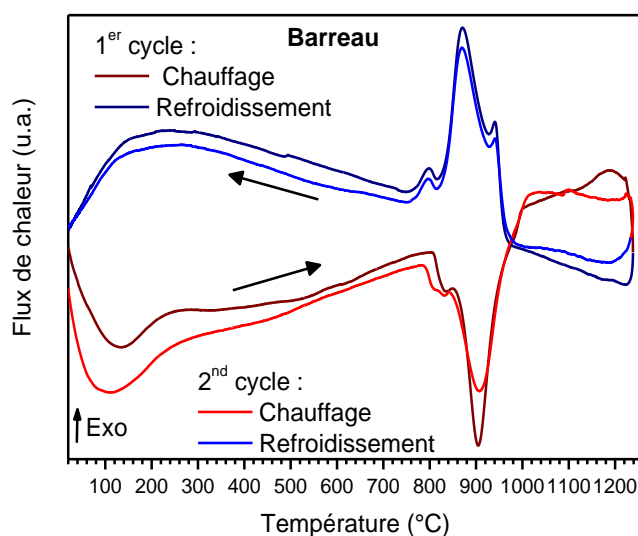


Figure 4-9. Courbes d'analyses thermiques du premier et du second cycle pour le barreau de zirconium.

#### 4.4.5. Conclusion des tentatives effectuées pour caractériser les quatre nuances de zirconium

La Figure 4-10 met en perspective les différents résultats obtenus sur les quatre nuances de zirconium lors du cycle de chauffage où l'abscisse correspond au taux d'oxygène obtenu par l'analyse chimique.

Tout d'abord, ces résultats doivent être extrapolés à l'équilibre thermodynamique pour pouvoir les comparer de manière exacte au diagramme de phases. Sur ces échantillons, et notamment le barreau et la poudre, les différents accidents thermiques n'étant pas très marqués, un écart est observé lors du relevé des températures de ces accidents. Malgré les écarts de température entre les valeurs modélisées et trouvées expérimentalement à l'aide des thermogrammes, l'apparition des accidents thermiques sur les deux nuances les plus pauvres en oxygène, sont en accord avec l'allure des transus de ce diagramme de phases. Un écart entre nos résultats, les températures de début et fin des transus, et le diagramme de phases est détecté. La DSC est une très bonne technique pour détecter les impuretés qui n'ont pas pu être identifiées dans notre cas.

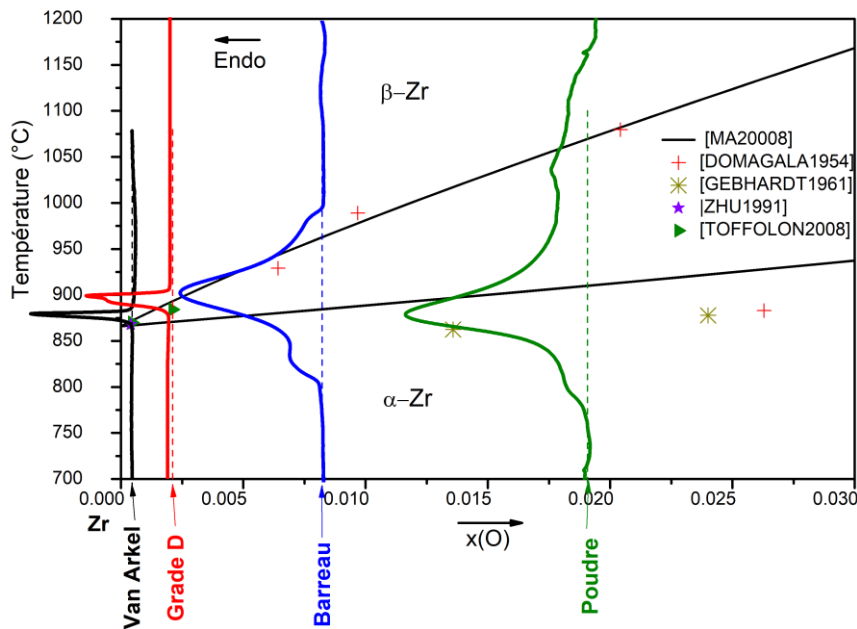


Figure 4-10. Courbes d'analyses thermiques au chauffage reportées sur le diagramme de phases O-Zr de [MA2008].

L'utilisation des différentes techniques a donné un résultat acceptable pour caractériser le taux d'oxygène dans les quatre nuances de zirconium. Les nuances le plus pauvres en oxygène, c'est-à-dire le zirconium Van Arkel et Grade D peuvent être classées par n'importe quelles techniques de caractérisation. Les deux nuances contenant le plus d'impuretés, c'est-à-dire le barreau et la poudre de zirconium, ne peuvent être classées que par les analyses chimiques. En effet, les autres techniques utilisées dans ce travail sont trop sensibles aux impuretés et ainsi, il n'est pas possible de caractériser uniquement les impuretés dues à l'oxygène dans ce matériau.



## 4.5. Le système O–Y–Zr

Nous nous sommes intéressés au phénomène que nous avons observé expérimentalement au SYMME, l'oxydation des creusets en yttrine sous-stœchiométrique par le zirconium en poudre, section 4.4. Pour rappel, lorsque l'yttrine devient stœchiométrique, le creuset devient blanchâtre alors qu'elle est noire quand elle est sous-stœchiométrique en oxygène.

Dans un premier temps, le montage du système d'analyse thermique a été pointé du doigt. Or, un cyclage a été effectué dans les mêmes conditions, avec les creusets  $Y_2O_{3-x}$  seuls entre 25 °C et 1200 °C et ces creusets sont restés noirs. De plus, la confiance en ce résultat est renforcée par la couleur plus claire du creuset où il y avait le zirconium en poudre comparé à celle du creuset de référence vide, Figure 4-6. Des calculs de type Calphad entre l'yttrine utilisée et le zirconium ont été réalisés dans le but de comprendre et d'expliquer ces résultats.

### 4.5.1. Calculs thermodynamiques

Ces calculs ont été réalisés en utilisant la base de données La–Mn–Y–Zr–O retranscrite de [CHEN2005]. Dans le but de comprendre le résultat de l'oxydation de l'yttrine, plusieurs types de calculs peuvent être mis en œuvre.

On peut tracer l'évolution des pressions partielles selon la composition en oxygène pour les systèmes O–Y et O–Zr à différentes températures. Puis, nous devons comparer ces pressions obtenues vis-à-vis de la stabilité relative des deux oxydes. Pour ce faire, nous avons suspendu l'yttrium et le zirconium de la phase gaz pour forcer ces éléments à être soit solide soit liquide en fonction de la pression et de la température. La gamme de température testée a été jusqu'à 1200 °C, qui est la température maximum atteinte lors de l'analyse thermique. Un exemple d'isotherme pression-composition est tracé en Figure 4-11 à 800 °C pour les deux systèmes. Quelle que soit la température et jusqu'à  $x(O) = 0,59$ , la pression d'oxygène en équilibre avec le solide est plus grande dans le système O–Zr que dans le système O–Y. En particulier, la pression de formation de l'oxyde d'yttrium est plus basse que celle de l'oxyde de zirconium. C'est la raison pour laquelle nous utilisons des creusets en yttrine pour des matériaux sensibles à l'oxygène. Cependant, nous remarquons que les pressions mises en jeu sont inférieures à  $10^{-25}$  Pa. Or, nous ne connaissons pas la limite de la pression (minimale et maximale) de la base de données utilisées. Pour confirmer ce résultat, nous devons nous intéresser au diagramme de phases et regarder les équilibres entre les différentes phases.

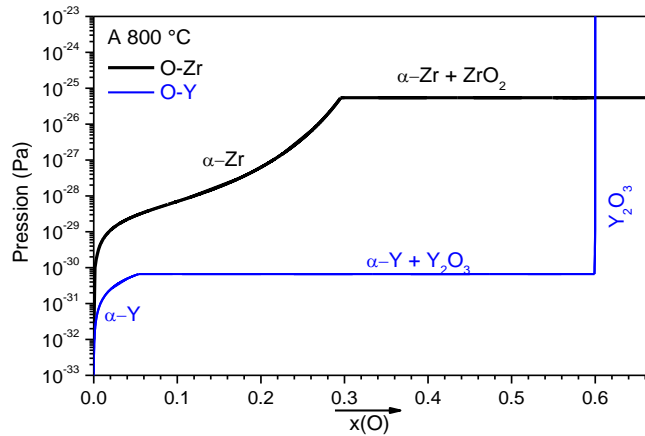


Figure 4-11. Isotherme pression-composition à 800 °C sur les systèmes O–Y et O–Zr.

Nous avons donc tracé le diagramme de phases ternaire O-Y-Zr à différentes températures et pressions, puis nous avons étudié quelles phases sont en équilibre avec  $Y_2O_3/Y_2O_{3-x}$ . Ces diagrammes ont été tracés et deux de ces diagrammes de phases sont présentés à 800 °C et 1000 °C, Figure 4-12. Ces diagrammes de phases mettent en évidence que  $Y_2O_3/Y_2O_{3-x}$  est en équilibre avec les phases  $\alpha$ -Zr et  $\beta$ -Zr en accord avec la plus grande stabilité de l'oxyde d'yttrium vis-à-vis de l'oxyde de zirconium. En principe l'yttrium peut réduire l'oxyde de zirconium.

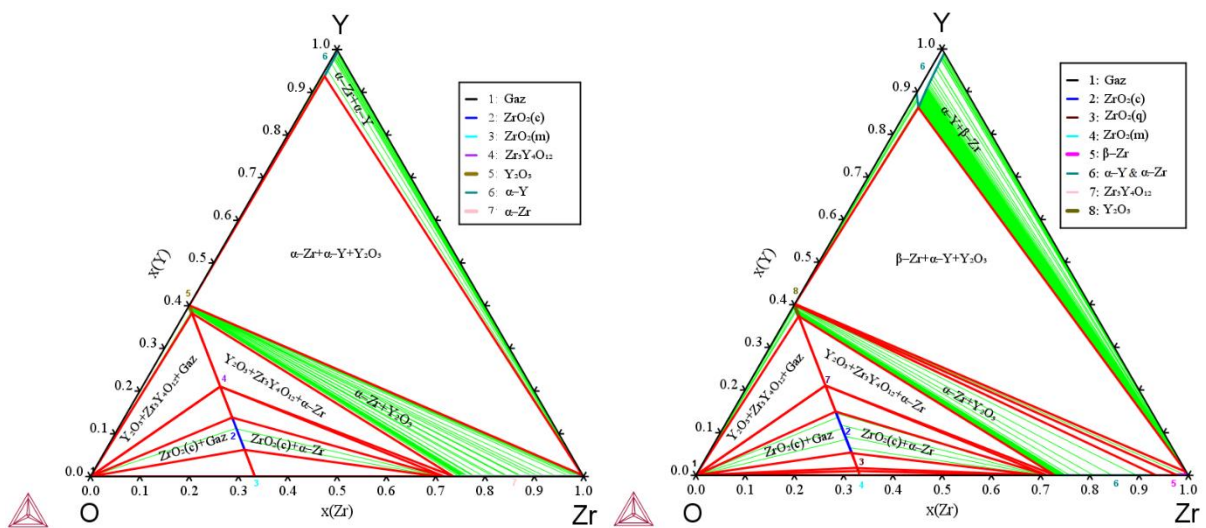


Figure 4-12. Diagramme de phase O-Y-Zr à 800 °C et 1 bar (à gauche) et à 1000 °C et 1 bar (à droite).

Afin de mieux visualiser ces équilibres, le diagramme de phases ternaire O–Y–Zr à 800 °C est représenté en projection orthogonale, Figure 4-13.

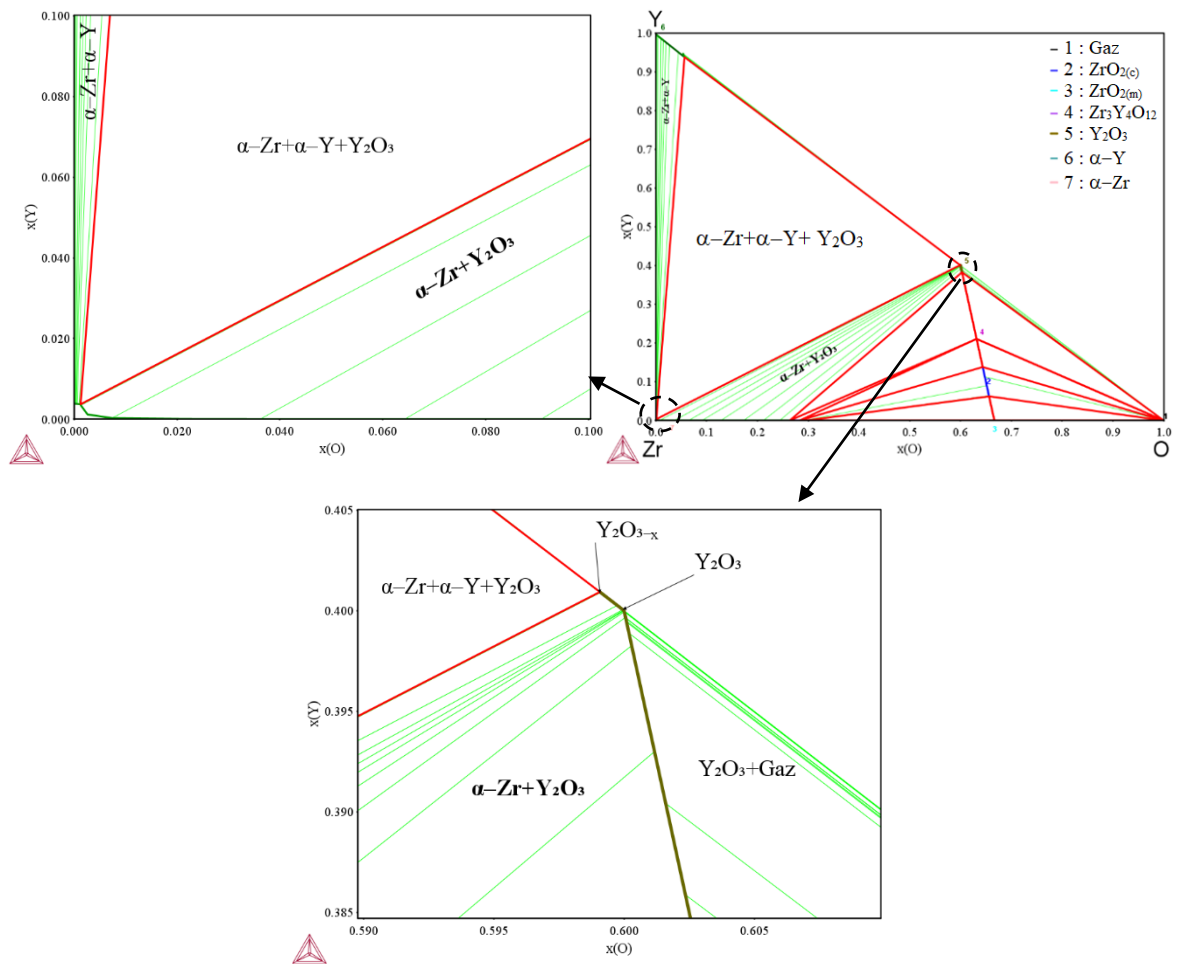


Figure 4-13. Diagramme de phase O-Y-Zr à 800 °C (à droite), zoomé sur la partie riche en zirconium à 800 °C (à gauche) et zoomé sur la partie de l'yttrine à 800 °C (en bas).

Pour aller plus loin, la position relative des conodes entre  $Y_2O_{3-x}$  et  $\alpha$ -Zr ou  $\beta$ -Zr a été étudiée, c'est-à-dire que nous avons cherché à comprendre l'équilibre qu'il va y avoir entre les nuances de zirconium utilisées et l'yttrine sous-stœchiométrique. Dans la gamme de température jusqu'à 850 °C, un équilibre entre les phases  $\alpha$ -Zr et  $Y_2O_3$  est mis en évidence. Les valeurs des compositions en équilibre entre  $Y_2O_{3-x}$  et  $\alpha$ -Zr en fonction du taux d'oxygène dans la phase  $\alpha$ -Zr sont étudiées, Figure 4-13.

Le phénomène de blanchissement de l'yttrine, c'est-à-dire de l'enrichissement en oxygène d' $Y_2O_{3-x}$ , est dû aux équilibres qui se produisent lors de l'expérience entre  $Y_2O_{3-x}$  et  $\alpha$ -Zr. Par conséquent, l'évolution de ces conodes a été étudiée. Prenons l'exemple de la conode notée Barreau -  $Y_2O_{3-x}$  sur la Figure 4-14. Gauche. Une mise en équilibre entre le zirconium et l'yttrine va avoir lieu, la flèche jaune foncé sur la Figure 4-14. Gauche; une diffusion de l'oxygène du zirconium dans  $Y_2O_{3-x}$  va se produire. La Figure 4-14. Droite représente l'évolution de la fraction molaire d'oxygène dans la phase  $Y_2O_{3-x}$  en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans la phase  $\alpha$ -Zr à 800 °C.

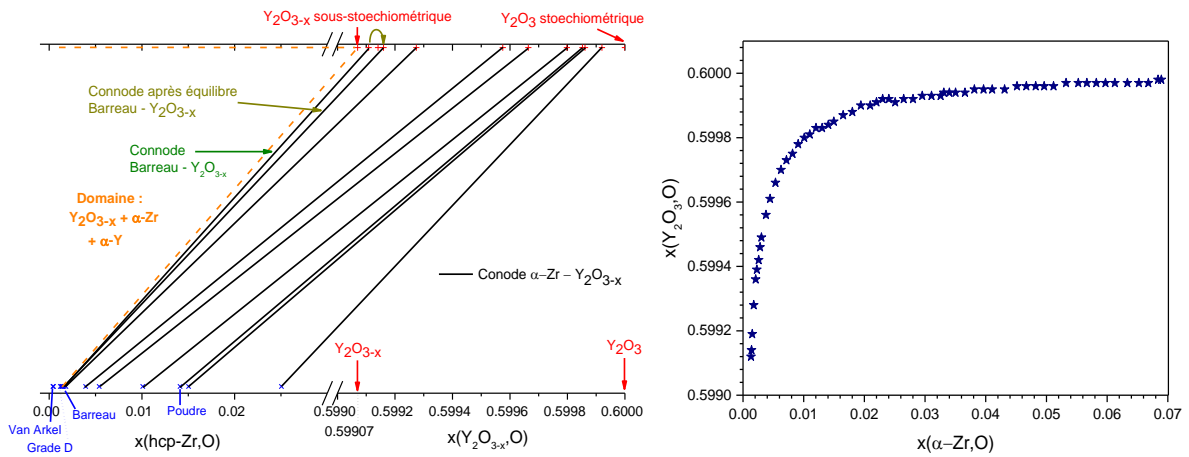


Figure 4-14. A Gauche. Représentation schématique des conodes dans notre cas à 800 °C. A Droite. Fraction molaire d'oxygène dans la phase  $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}$  en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans la phase  $\alpha\text{-Zr}$  à 800 °C.

Nous avons sélectionné des creusets en  $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}$  car ceux-ci sont utilisés pour empêcher tout phénomène d'oxydation de l'échantillon. Or, nous avons observé au SYMME une oxydation des creusets d'yttrine sous-stœchiométrique par le zirconium, ce qui était donc inattendu. Cependant, les différentes considérations thermodynamiques effectuées ont permis d'expliquer ce phénomène d'oxydation. L'utilisation de tel creuset n'est pas forcément une bonne idée dans notre cas. Afin de confirmer ce résultat, nous avons souhaité reproduire ce résultat. Cependant, la poudre d' $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}$  n'était pas disponible, celle-ci doit être synthétisée, partie 4.5.2.

### 4.5.2. Le sesquioxyde d'yttrium

Les creusets d' $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}$  ont été fournis par Sylvie Chatain du CEA Saclay à Marc Lomello-Tafin. L'yttrine sous-stœchiométrique n'étant pas disponible commercialement, nous avons voulu synthétiser cette yttrine sous-stœchiométrique pour appuyer le résultat mis en évidence dans la précédente partie.

Une recherche bibliographique sur ce composé sous-stœchiométrique a permis d'identifier deux publications de [TSUKUDA1977, 1981] et deux brevets sur ce matériau [HARADA2009 ; 邵花2015]. Tout d'abord, le changement de la couleur du matériau est dû dans notre cas, au changement de stœchiométrie ; la poudre d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  est blanche et celle d' $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}$  est noire. Dans ces deux publications, la pastille  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a été chauffée à plus de 1800 °C et ainsi frittée dans une atmosphère de dihydrogène provoquant le noircissement de l'échantillon. Tsukuda a également synthétisé ce composé à 2000 °C entre 5 et 25 minutes sous une atmosphère réductrice de  $\text{H}_2$ . De leurs côtés les chercheurs des deux brevets ont mis au point cette poudre par pulvérisation plasma à l'aide d'un gaz mixte à base de dihydrogène et d'un gaz neutre (argon ou hélium). C'est l'action réductrice de l'hydrogène atomique sur le matériau. De plus, la poudre doit avoir une pureté d'au moins 99,95 % pour que l'expérience fonctionne.

En outre, en étudiant le diagramme de phases O–Y modélisé par [DJUROVIC2007], nous avons constaté que ce sesquioxyde d'yttrium s'écarte de sa stœchiométrie, Figure 4-15. Cet écart est basé sur les mesures expérimentales sur la phase  $\alpha$ - $Y_2O_{3-x}$  (*cI80*,  $(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_2O_3$ , *Ia3̄*) qui ont été effectuées par [ACKERMANN1970] entre 1558 °C et 1803 °C.

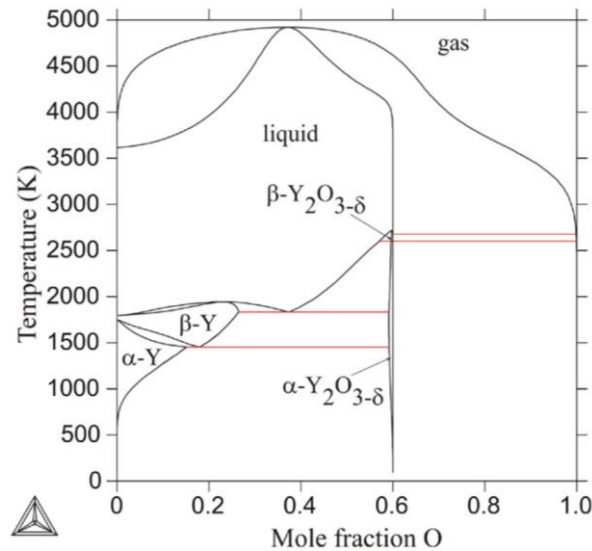


Figure 4-15. Diagramme de phase Y–O [DJUROVIC2007].

Par conséquent, l'étude combinée du diagramme de phases et de la bibliographie a permis de dégager un protocole expérimental pour fabriquer  $Y_2O_{3-x}$ . A l'institut, nous disposons d'un équipement de réduction (Chapitre 2). Notre poudre d' $Y_2O_3$  sera mise dans un creuset en molybdène à l'intérieur du tube de réduction soit sous vide primaire et secondaire soit sous argon hydrogéné. Le résultat de ces réductions sous un débit d'argon hydrogéné de  $0,5 \text{ L. min}^{-1}$ , entre 600 et 1100 °C pendant 4h00 a été évalué en regardant la couleur après expérience et en étudiant la variation des paramètres de maille après la conduite de l'analyse Rietveld. La poudre obtenue d'un creuset  $Y_2O_{3-x}$  du CEA a également été caractérisée aux rayons X. De plus, deux tests au four à induction, un sous vide à 1300 °C et l'autre sous hélium à 1800 °C, ont été entrepris afin de pouvoir atteindre des températures plus élevées que sur le banc de réduction.

A une température supérieure à 800 °C, la poudre blanche est devenue grisâtre systématiquement. L'ensemble des paramètres de maille sont reportés en Figure 4-16. Les différentes réductions ont permis de diminuer le paramètre de maille. Les synthèses effectuées sans atmosphère réductrice ont permis de diminuer le paramètre de maille mais l'yttrine est restée blanche. Les expériences sous une atmosphère réductrice ont eu pour effet de rendre la poudre grisâtre et une perte de masse a été constatée ; ainsi, la réduction partielle de ce matériau peut être supposée. L'effet du vide primaire et secondaire avant la réduction n'a pas eu d'incidence sur la couleur finale du matériau mais celui-ci a permis de diminuer le paramètre de maille. En comparant les paramètres de maille obtenus avec celui de l'yttrine sous-stœchiométrique, nous pouvons conclure que son rôle sur la sous-stœchiométrie est minime. Une autre technique de dosage de l'oxygène serait utile comme l'extraction à chaud.

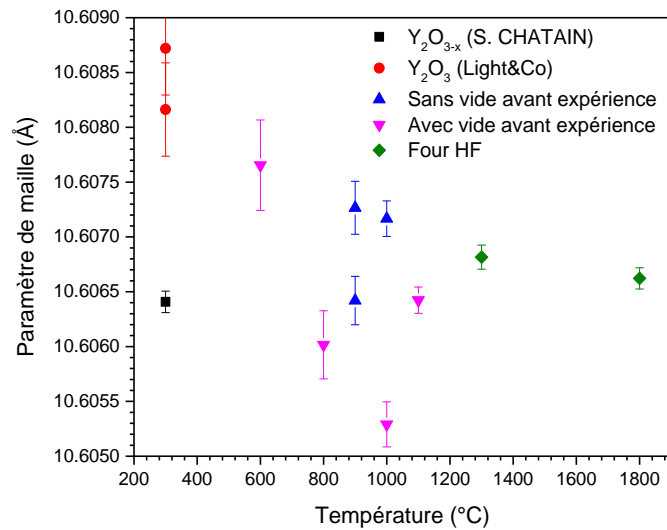


Figure 4-16. Evolution du paramètre de maille en fonction de la température.

Avec l'équipement disponible au laboratoire, nous n'avons pas pu atteindre une température assez élevée sous une atmosphère réductrice de type H<sub>2</sub>. Malgré les diverses tentatives, il a été impossible de synthétiser l'yttrine sous-stœchiométrique et ainsi d'appuyer le résultat de l'oxydation de l'yttrine sous-stœchiométrique par l'oxygène dissout dans le zirconium.

## 4.6. Conclusion

L'étude bibliographique du diagramme de phases H–Zr a montré que la stabilité de la phase monohydrure,  $\gamma$ -ZrH, dépendait en grande partie de la pureté du zirconium et particulièrement du taux d'oxygène. Afin de caractériser les quatre nuances de zirconium disponibles et notamment leur teneur en oxygène, nous avons utilisé diverses techniques expérimentales. Tout d'abord, une analyse extérieure nous a permis de déterminer le taux d'oxygène dans ces matériaux. Nous avons effectué une analyse DRX puis Rietveld afin de déterminer l'évolution du paramètre de maille en fonction de l'oxygène dissout dans le zirconium. L'allure des transus dans la partie riche du diagramme de phases O–Zr, nous a amené à considérer l'analyse thermique, l'ATD et la DSC, pour discriminer les nuances entre elles. Pour cela, une collaboration avec le SYMME à Annecy et le CEA à Saclay a été établie. Les résultats nous ont permis de montrer que, sur les deux échantillons les plus pauvres en oxygène, les analyses thermiques sont efficaces. En revanche, les impuretés sur les deux échantillons de zirconium les plus riches en oxygène n'ont pas permis de caractériser finement le début et la fin des transus. Lors des expériences à Annecy, une oxydation des creusets d'yttrine sous-stœchiométrique par le zirconium en poudre a eu lieu. Afin de comprendre ce résultat, le diagramme de phases O–Y–Zr a été étudié. Nous avons pu mettre en évidence le transfert de l'oxygène dissout vers  $Y_2O_{3-x}$ , et montrer à l'aide des différents calculs thermodynamiques, que ce résultat est cohérent avec notre observation expérimentale. Plusieurs tentatives de synthèse d' $Y_2O_{3-x}$  ont été effectuées sans succès.

Une collaboration dans le cadre d'un projet ANCRE, nous a permis de collecter les données d'enthalpie de formation et de paramètres de maille du système H–Zr ; celles-ci serviront dans le Chapitre 7 comme données de comparaison et dans le Chapitre 5 comme données d'entrées pour la modélisation du système ternaire H–Nb–Zr qui sera étudié dans le chapitre suivant.



## Références

- [ACKERMANN1970] R.J. ACKERMANN, E.G. RAUH, R.R. WALTERS - *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol.2, (1970), No.1, p. 139-149
- [BAILEY1963] J.E. BAILEY - *Acta Metallurgica*, Vol.11, (1963), No.4, p. 267-280
- [BAIR2015] J. BAIR, M. ASLE ZAEEM, M. TONKS - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.466, (2015), p. 12-20
- [BASHKIN1993] I.O. BASHKIN, V.YU. MALYSHEV, E.G. PONYATOVSKY - *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol.179, (1993), No.1-2, p. 289-299
- [BOURGEOIS2017] N. BOURGEOIS, J.-C. CRIVELLO, P. CENEDESE, J.-M. JOUBERT - *ACS Combinatorial Science*, Vol.19, (2017), No.8, p. 513-523
- [BRADBROOK1972] J.S. BRADBROOK, G.W. LORIMER, N. RIDLEY - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.42, (1972), No.2, p. 142-160
- [BROWN2005] P.L. BROWN, B. GRAMBOW, E. CURTI - *The OECD/NEA TDB review of zirconium, Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Elsevier, Amsterdam, (2005), Référence INIS : 38099849
- [CANN1984] C.D. CANN, M.P. PULS, E.E. SEXTON, W.G. HUTCHINGS - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.126, (1984), No.3, p. 197-205
- [CARPENTER1978] G.J.C. CARPENTER - *Acta Metallurgica*, Vol.26, (1978), No.8, p. 1225-1235
- [CHEN2005] M. CHEN, *Understanding the thermodynamics at the LaMnO<sub>3</sub>-YSZ interface in SOFC*, ETH Zurich, Thèse, 2005
- [CHRISTENSEN2014] M. CHRISTENSEN, W. WOLF, C. FREEMAN, E. WIMMER, R.B. ADAMSON, L. HALLSTADIUS, P.E. CANTONWINE, E.V. MADER - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.27, (2014), No.2, p. 025402
- [DANTZER1993] P. DANTZER, W. LUO, T.B. FLANAGAN, J.D. CLEWLEY - *Metallurgical Transactions A*, Vol.24, (1993), No.7, p. 1471-1479
- [DJUROVIC2007] D. DJUROVIC, M. ZINKEVICH, F. ALDINGER - *Calphad*, Vol.31, (2007), No.4, p. 560-566
- [FLOTOW1961] H.E. FLOTOW, D.W. OSBORNE - *The Journal of Chemical Physics*, Vol.34, (1961), No.4, p. 1418-1425
- [FORGERON2000] T. FORGERON, J.C. BRACHET, F. BARCELO, A. CASTAING, J. HIVROZ, J.P. MARDON, C. BERNAUDAT, *Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions: Alpha-Beta phase transformation kinetics and EDGAR Methodology*, Dans : *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. éd. Sabol G.P. and Moan G.D. West Conshohocken, PA : ASTM STP 1234, (2000), p. 256-278



- [FREDRICKSON1963] D.R. FREDRICKSON, R.L. NUTTALL, H.E. FLOTOW, W.N. HUBBARD - *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.67, (1963), No.7, p. 1506-1509
- [HAGEN1930] H. HAGEN, A. SIEVERTS - *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol.185, (1930), No.3-4, p. 225-238
- [HANLON2019] S.M. HANLON, S.Y. PERSAUD, F. LONG, A. KORINEK, M.R. DAYMOND - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.515, (2019), p. 122-134
- [HARADA2009] Y. HARADA, J. TAKEUCHI, R. YAMASAKI, *Method of forming black yttrium oxide sprayed coating and member provided with black yttrium oxide sprayed coating*, brevet : WO2009072318A1, World Intellectual Property Organization, (2008).
- [KOLESNIKOV1994] A.I. KOLESNIKOV, A.M. BALAGUROV, I.O. BASHKIN, A.V. BELUSHKIN, E.G. PONYATOVSKY, M. PRAGER - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.6, (1994), No.43, p. 8977-8988
- [LANZANI2004] L. LANZANI, M. RUCH - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.324, (2004), No.2, p. 165-176
- [LIYANAGE2018] M. LIYANAGE, R. MILLER, R. RAJAPAKSE - *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.26, (2018), No.8, p. 085002
- [LIYANAGE2020] P.M. LIYANAGE P.M. LIYANAGE, *Multi-scale Modelling of Hydrogen Diffusion in Solids: Impact of Diffusion on Denuded Zones in Zr Alloy Pressure Vessels and Hydrogen Diffusion in Lead Zirconate Titanate*, Ottawa, Ontario, Carleton University Research Virtual Environment, Thèse, 2020
- [LONG2019] F. LONG, N.N. BADR, Z. YAO, M.R. DAYMOND - *Materialia*, Vol.8, (2019), p. 100454
- [LONG2021] F. LONG, N.N. BADR, Z. YAO, M.R. DAYMOND - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.543, (2021), p. 152540
- [MA2008] X. MA, C. TOFFOLON-MASCLET, T. GUILBERT, D. HAMON, J.C. BRACHET - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.377, (2008), No.2, p. 359-369
- [MAIMAITIYILI2017A] T. MAIMAITIYILI, C. BJERKEN, A. STEUWER, Z. WANG, J. DANIELS, J. ANDRIEUX, J. BLOMQUIST, O. ZANELATO - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.695, (2017a), p. 3124-3130
- [MAIMAITIYILI2017B] T. MAIMAITIYILI, A. STEUWER, C. BJERKEN, J. BLOMQUIST, M. HOELZEL, J.C. ION, O. ZANELATO - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.485, (2017B), p. 243-252
- [MISHRA1972] S. MISHRA, K.S. SIVARAMAKRIHNNAN, M.K. ASUNDI - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.45, (1972), No.3, p. 235-244
- [NATH1974] B. NATH, G.W. LORIMER, N. RIDLEY - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.49, (1974), No.3, p. 262-280

- [NORTHWOOD1983] D.O. NORTHWOOD, U. KOSASIH - *International Metals Reviews*, Vol.28, (1983), No.1, p. 92-121
- [NUMAKURA1988] H. NUMAKURA, M. KOIWA, H. ASANO, F. IZUMI - *Acta Metallurgica*, Vol.36, (1988), No.8, p. 2267-2273
- [OLSSON2014] P.A.T. OLSSON, A.R. MASSIH, J. BLOMQUIST, A.-M. ALVAREZ HOLSTON, C. BJERKÉN - *Computational Materials Science*, Vol.86, (2014), p. 211-222
- [QUIJANO2009] R. QUIJANO, R. DE COSS, D.J. SINGH - *Physical Review B*, Vol.80, (2009), No.18, p. 184103
- [ROOT2003] J.H. ROOT, W.M. SMALL, D. KHATAMIAN, O.T. WOO - *Acta Materialia*, Vol.51, (2003), No.7, p. 2041-2053
- [SIDHU1963] S.S. SIDHU, N.S. SATYA MURTHY, F.P. CAMPOS, D.D. ZAUBERIS, *Neutron and X-Ray Diffraction Studies of Nonstoichiometric Metal Hydrides, Dans Nonstoichiometric Compounds, Advances in Chemistry*, American Chemical Society, 1963 — ISBN 978-0-8412-0040-1, p. 87-98
- [TOFFOLON-MASCLET2008] C. TOFFOLON-MASCLET, T. GUILBERT, J.C. BRACHET - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.372, (2008), No.2-3, p. 367-378
- [TSUKUDA1977] Y. TSUKUDA - *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.85, (1977), No.9, p. 469-471
- [TSUKUDA1981] Y. TSUKUDA - *Materials Research Bulletin*, Vol.16, (1981), No.4, p. 453-459
- [TURNBULL1964] A.G. TURNBULL - *Australian Journal of Chemistry*, Vol.17, (1964), No.10, p. 1063-1071
- [WANG2013] H. WANG, A. CHRONEOS, C. JIANG, U. SCHWINGENSCHLÖGL - *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.15, (2013), No.20, p. 7599-7603
- [WANG2016] Z. WANG, A. STEUWER, N. LIU, T. MAIMAITIYILI, M. AVDEEV, J. BLOMQUIST, C. BJERKEN, C. CURFS - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.661, (2016), p. 55-61
- [WEATHERLY1981] G.C. WEATHERLY - *Acta Metallurgica*, Vol.29, (1981), No.3, p. 501-512
- [WECK2015] P.F. WECK, E. KIM, V. TIKARE, J.A. MITCHELL - *Dalton Transactions*, Vol.44, (2015), No.43, p. 18769-18779
- [WOLF2000] W. WOLF, P. HERZIG - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.12, (2000), No.21, p. 4535-4551
- [YAMANAKA1999] S. YAMANAKA, K. YOSHIOKA, M. UNO, M. KATSURA, H. ANADA, T. MATSUDA, S. KOBAYASHI - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.293-295, (1999), p. 23-29
- [ZHANG2011] P. ZHANG, B.-T. WANG, C.-H. HE, P. ZHANG - *Computational Materials Science*, Vol.50, (2011), No.12, p. 3297-3302

- [ZHAO2008] Z. ZHAO, J.-P. MORNIROLI, A. LEGRIS, A. AMBARD, Y. KHIN, L. LEGRAS, M. BLAT-YRIEIX - *Journal of Microscopy*, Vol.232, (2008), No.3, p. 410-421
- [ZHENG2015] J. ZHENG, X. ZHOU, L. MAO, H. ZHANG, J. LIANG, L. SHENG, S. PENG - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.40, (2015), No.13, p. 4597-4604
- [ZHONG2012] Y. ZHONG, D.D. MACDONALD - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.423, (2012), No.1, p. 87-92
- [ZHU2010] W. ZHU, R. WANG, G. SHU, P. WU, H. XIAO - *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.114, (2010), No.50, p. 22361-22368
- [ZHU2018] X. ZHU, D.-Y. LIN, J. FANG, X.-Y. GAO, Y.-F. ZHAO, H.-F. SONG - *Computational Materials Science*, Vol.150, (2018), p. 77-85
- [ZHU1991] Y.T. ZHU, J.H. DEVLETIAN - *Metallurgical Transactions A*, Vol.22, (1991), No.9, p. 1993-1998
- [ZUZEK1990] E. ZUZEK, J.P. ABRIATA, A. SAN-MARTIN, F.D. MANCHESTER - *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol.11, (1990), No.4, p. 385-395
- [邵花2015] 邵花, 王文东, 刘邦武, 夏洋, 李勇滔 - *Preparation method of black yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ceramic coating*, Brevet : CN201110396423.6A, Institute of Microelectronics of CAS, Chine, (2015).





## Chapitre 5 : Systèmes à base de niobium

### 5.1. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude et l'optimisation du diagramme de phases H–Nb et du système H–Nb–Zr rendu possible par la compatibilité des systèmes binaires Nb–Zr et H–Zr (Chapitre 4). Le système H–Nb a été modélisé par [WANG2011B] et [DUPIN]. Néanmoins le calcul des propriétés thermodynamiques en utilisant ces deux descriptions montre des incohérences entre les données de la littérature et leurs descriptions, comme nous le verrons en partie 5.2.4, ce qui justifie le besoin d'une nouvelle modélisation. Après un état de l'art sur ce système, notre modélisation sera présentée et discutée vis-à-vis des deux modélisations existantes, section 5.2.

De son côté, le système H–Nb–Zr a principalement été étudié du côté riche en zirconium dû aux applications. En effet, le niobium est utilisé comme un des éléments d'alliages pour les matériaux fonctionnels à base de zirconium comme pour les gaines de combustibles ou plus récemment pour le stockage d'hydrogène dans des alliages multi-constitués à base de niobium et zirconium (Chapitre 1). De ce fait, les données expérimentales disponibles pour ce système sont peu nombreuses et concentrées sur la partie pauvre en niobium. C'est pourquoi, des mesures d'absorption de l'hydrogène sur des alliages de différents teneurs en niobium ont été réalisées, partie 5.3.2. Dans un second temps, ce système ternaire a été modélisé en entier, partie 5.3.3, contrairement à [WANG2011B] qui, lui, l'a fait dans la zone très riche en zirconium.

### 5.2. Le système H–Nb

Ce système se distingue par la présence d'une phase *cc*,  $\alpha$ -Nb (W, 229,  $Im\bar{3}m$ ), ayant une grande solubilité en hydrogène à haute température, jusqu'à 47 %at. d'hydrogène, d'une lacune de miscibilité de cette phase *cc* ainsi que de nombreux hydrures notamment à basse température. Les réactions et les équilibres entre tous les différents hydrures ne sont pas ou sont mal connus, surtout aux températures inférieures à la température ambiante, il a donc été choisi de décrire ce système de 0 °C jusqu'à haute température. Le diagramme de phases de ce système est montré en Figure 5-1.

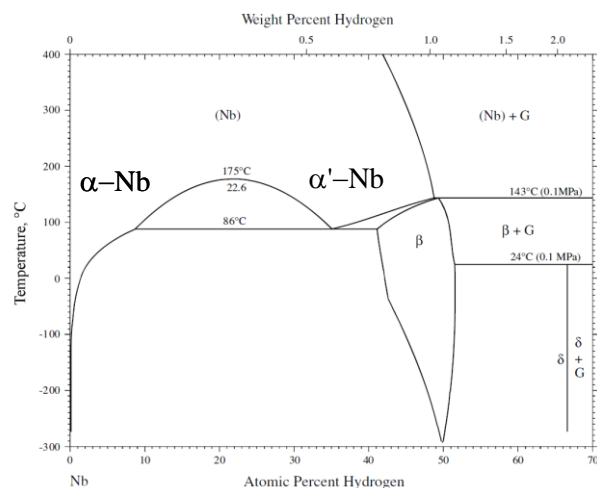


Figure 5-1. Diagramme de phases H–Nb simplifié et adapté de [OKAMOTO2013].

### 5.2.1. Etat de l'art

Pour ce système, uniquement quatre phases seront prises en compte ; la phase *cc*  $\alpha$ -Nb, la phase gaz et deux hydrures, l'un orthorhombique  $\beta$ -NbH ( $\text{NbH}_{0,95}$ , 48,  $Pnmm$ ) déterminé par diffraction neutronique par [SOMENKOV1968] et l'autre *cfc*  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> ( $\text{CaF}_2$ , 225,  $Fm\bar{3}m$ ) vu la première fois par [BRAUER1958]. Ce système présente une lacune de miscibilité de la phase *cc*, une réaction monotectoïde  $\alpha'$ -Nb  $\rightarrow$   $\alpha$ -Nb +  $\beta$ -NbH, deux réactions invariantes  $\alpha'$ -Nb + H<sub>2(gaz)}  $\rightarrow$   $\beta$ -NbH et  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> + H<sub>2(gaz)}  $\rightarrow$   $\delta$ -NbH<sub>2</sub>.</sub></sub>

### Données diagrammatiques

La solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$ -Nb a été étudiée par de nombreux auteurs [ARONSON1970 ; BUCK1971 ; CRAFT1988 ; FUJITA1979 ; LÄSSER1985 ; PRYDE1969 ; WALTER1965 ; WESTLAKE1975 ; WHITTON1976 ; YOSHINARI1982 ; ZABEL1976, 1979] en utilisant diverses techniques expérimentales comme la DRX, la résistivité ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Uniquement les données cohérentes avec celles trouvées par Zabel et coll. ont été sélectionnées.

La lacune de miscibilité a été mesurée en partie ou totalement par [FUJITA1979 ; LÄSSER1985 ; PRYDE1969 ; WALTER1965 ; ZABEL1976, 1979]. Le point critique de cette lacune a été évalué par [ALBRECHT1959 ; FUJITA1979 ; LÄSSER1985 ; PRYDE1969 ; SCHNAHEL1972 ; TRETKOWSKI1971 ; VELECKIS1969 ; WALTER1965 ; ZABEL1976, 1979], voir Tableau 5-1. Les valeurs trouvées par les travaux de [ZABEL1976, 1979] ont été retenues car la pureté du matériau initial était de 99,98 %, valeur qui est la plus élevée parmi les données disponibles.

Tableau 5-1. Valeurs du point critique de la lacune de miscibilité selon différents auteurs.

x (H)	T (°C)	Techniques utilisées	Références
0.231	171	Solubilité	[ALBRECHT1959]
0.231	211	DRX	[WALTER1965]
0.204	183	Solubilité	[PRYDE1969]
0.270	177	Solubilité	[VELECKIS1969]
0.254	157	Relaxation de Gorsky	[TRETROWSKI1971]
0.242	171	Résistivité	[SCHNAHEL1972]
0.237	171	DRX	[ZABEL1976]
0.237	171	DRX	[ZABEL1979]

Le plateau invariant créé par la réaction monotectoïde a été déterminé par analyse thermogravimétrique, susceptibilité magnétique, DRX et DSC par [CRAFT1988 ; FUJITA1979 ; LÄSSER1985 ; PLACKOWSKI1995 ; PRYDE1969 ; SCHNAHEL1972 ; SCHOBER1978 ; WALTER1965 ; WELTER1983A, 1983B]. Pour ces données, les publications de [FUJITA1979 ; WALTER1965] ont été écartées car leurs mesures ne sont pas en accord avec les autres auteurs et également en désaccord avec la température admise de la réaction monotectoïde, qui est de  $85 \pm 2$  °C.

La dépendance en température et en composition de la phase  $\beta$ -NbH a été étudiée par [ABLEITER1975 ; ARONSON1970 ; LUO1991 ; PRYDE1969 ; REILLY1970 ; WALTER1965 ; ZABEL1976]. Le domaine de stabilité de cette phase est important, un écart à la stœchiométrie est observé entre 0,41 %at. H et 0,51%at. H selon la température. Toutes les données exceptées celles de [PRYDE1969] ont été acceptées.

Le forme particulière du domaine biphasé  $\alpha'$ -Nb et  $\beta$ -NbH a été évaluée en partie ou totalement par [CRAFT1988 ; FUJITA1979 ; PADURETS1987 ; PLACKOWSKI1995 ; SCHOBER1978 ; SOROKINA1993 ; WALTER1965 ; WELTER1983A, 1983B]. La concordance en prenant en compte les incertitudes sur les différentes mesures, nous a conduit à accepter toutes les données.

Le dernier hydrure  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> a été moins étudié car la pression nécessaire pour synthétiser cet hydrure, au-dessus de la température ambiante, est strictement supérieure à  $10^5$  Pa [BRAUER1958, 1961 ; REILLY1970 ; WEYMANN1986].

### Données isobares et iso-compositions

Deux jeux de données sont disponibles pour les données isobares concernant l'évolution de la solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$ -Nb en fonction de la température. Premièrement, Sieverts et coll. ont mesuré l'isobare à 1 bar de 200 à 900 °C [SIEVERTS1941] sur un matériau d'une pureté de 98,5 %. Des mesures d'isobares à 1, 5 et 10 bar ont été effectuées par [AGABABYAN1982], la pureté en niobium de leurs échantillons étaient de 99,78 %. Plusieurs échantillons de composition H/Nb comprises entre 0,017 et 0,502 ont été examinés par [PRYDE1972A ; 1972B] en fonction de la température et de la pression. Toutes ces données ont servi de comparaison pour notre modèle.



### Isothermes pression-composition

Sur ce système, de nombreuses mesures d'isothermes pression-composition ont été effectuées en mettant en jeu les équilibres entre la solution solide  $\alpha$ -Nb et la phase gaz  $H_2$ , c'est-à-dire entre  $0 < x(H) < 0,5$ , comme montré dans le Tableau 5-2. Toutes ces données ont été mesurées à l'aide de la méthode de Sieverts. A partir des différentes isothermes et en utilisant la loi de Van't Hoff, les données d'enthalpies et d'entropies ont été calculées.

Pour les isothermes correspondant à la phase  $cc$ , uniquement les données à haute pureté ont été retenues à l'exception des données de [FUJITA1979] qui sont curieusement incohérentes avec les autres jeux de données.

Concernant les isothermes des phases hydrures, la pression d'équilibre à 25 °C mesurée par [NAMBU2005] est inférieure à celle des autres publications. Les pressions d'équilibres trouvées par [KUJI1984B ; REILLY1970] sont du même ordre de grandeur. Cependant, la largeur du plateau  $\beta$ -NbH –  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> est différente entre ces deux auteurs. D'un côté, la solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\beta$ -NbH est trop importante aux températures faibles pour les données de [REILLY1970]. D'un autre côté, la limite du plateau  $\beta$ -NbH,  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> lorsque la composition de la phase  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> est anormalement faible pour les données de [KUJI1984B]. Toutes ces indications seront prises en compte lors de la modélisation du système et la détermination des jeux de données choisis interviendra à ce moment-là, partie 5.2.3.

Tableau 5-2. Données d'isothermes pression-composition disponibles dans la littérature.

Phases mises en jeu	T (°C)	Pureté initiale (%)	Références
$\alpha$ -Nb, $\alpha'$ -Nb et $H_{2(gaz)}$	300, 400 et 500	94,80	[HAGEN1930]
	300, 450 et 600	98,50	[SIEVERTS1941]
	300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700 et 800	> 98,50	[ALBRECHT1958]
	405 et 512	> 98,50	[KATZ1958]
	250, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800 et 900	> 98,50	[ALBRECHT1959]
	59, 79, 89, 133, 157, 170, 186, 200, 216, 230 et 274	99,80	[PRYDE1969]
	353, 376, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520, 545, 586 et 671	99,80	[VELECKIS1969]
	78, 99, 124, 153, 183 et 214	> 99,8	[PRYDE1972A]
	356 et 440	> 99,90	[KLEPPA1974]
	320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480 et 500	99,98	[STEWART1975]
	350, 450, 550, 650, 750 et 850	Inconnue	[BURCH1976]
	150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 et 500	99,98	[FUJITA1979]

	200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 et 550	99,99	[KUJI1984A]
	137, 150, 167 et 190	99,90	[LUO1991]
	200, 300 et 400	99,90	[NAMBU2005]
<b><math>\beta</math>-NbH, <math>\delta</math>-NbH<sub>2</sub> et H<sub>2(gaz)</sub></b>	40, 45, 56, 70, 75, 100 et 131	99,50	[REILLY1970]
	25, 50, 75, 100, 130 et 145	99,99	[KUJI1984B]
	25	99,90	[LUO1991]
	25	99,90	[NAMBU2005]

### Données thermodynamiques

Les mesures expérimentales directes des enthalpies ont été effectuées par [KLEPPA1974 ; LUO1991 ; WLOSEWICZ1995] par calorimétrie. Kleppa et coll. ont déterminé l'enthalpie de la phase  $\alpha$ -Nb à 440 °C, entre 0 et  $5 \times 10^4$  Pa et  $0 < \frac{H}{Nb} < 0,36$ . Luo et coll. ont mesuré les enthalpies, à différentes températures (25, 50 et 130 °C), des phases  $\alpha$ -Nb,  $\alpha'$ -Nb et des biphasés  $\alpha$ -Nb +  $\alpha'$ -Nb et  $\alpha'$ -Nb et  $\beta$ -NbH [LUO1991]. Wlosewicz et coll., ont quant à eux, travaillé sur le composé NbH<sub>0,84</sub> entre - 208 et 147 °C. Les autres données disponibles concernant les enthalpies et les entropies ont été dérivées des données isothermes.

Ainsi, l'enthalpie à dilution infinie pour la phase  $\alpha$ -Nb a été évaluée à -33 kJ. mol<sup>-1</sup> H. [KUJI1984A] et l'enthalpie partielle de cette phase a été déterminée par [LUO1991] entre  $0,0079 < x(H) < 0,1103$ .

L'enthalpie de formation de la phase  $\beta$ -NbH a été évaluée entre -47,7 et -25,5 kJ. mol<sup>-1</sup> H. entre  $0,42 < x(H) < 0,49$  par calorimétrie par [LUO1991] à partir de l'enthalpie de la phase  $\alpha$ -Nb.

L'enthalpie et l'entropie de formation du plateau  $\beta$ -NbH –  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> à partir de l'enthalpie de la phase  $\beta$ -NbH ont été quantifiées à -17,3 kJ. mol<sup>-1</sup> H. et -63,4 J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>. H respectivement par [LUO1991]. En utilisant la loi de Van't Hoff, cette même enthalpie et même entropie a été déterminée par [KUJI1984B ; REILLY1970] comme égale à -20,5 kJ. mol<sup>-1</sup> H. et -66,7 J. K<sup>-1</sup>. Mol<sup>-1</sup>. H respectivement.

### 5.2.2. Description des phases du modèle

Aucune donnée n'est disponible sur ce système concernant la phase liquide. Ainsi, cette phase n'a pas été considérée.

#### Phase gaz

Le gaz est composé d'un mélange idéal des espèces Nb, H et H<sub>2</sub>. Ces trois espèces suivent la loi des gaz parfaits. L'énergie de Gibbs du niobium, de l'hydrogène et du dihydrogène à  $p = 10^5$  Pa a été extraite des bases de données PURE [DINSDALE1991] et JANAF [CHASE1982].

## Phases solides

La phase *cc* a été décrite par un modèle à deux sous-réseaux  $(\text{Nb})_1:(\text{H}, \text{Va})_3$  (partie 3.3.4). Ce même modèle a également été adopté par les deux précédentes descriptions [DUPIN; WANG2011B].

Les phases hydrures  $\beta\text{-NbH}$  et  $\delta\text{-NbH}_2$  sont aussi décrites par un modèle à deux sous-réseaux avec  $(\text{Nb})_1:(\text{H}, \text{Va})_1$  et  $(\text{Nb})_1:(\text{H}, \text{Va})_2$  respectivement. Ce modèle est choisi pour la phase monohydrure car cette phase existe sur une gamme de concentration allant de  $\text{NbH}_{0,41}$  à sa composition stœchiométrique selon la température. Les données expérimentales sont suffisantes pour décrire le dihydrure avec le modèle en sous-réseaux. De plus, ce modèle a été choisi pour faciliter l'extrapolation aux systèmes d'ordres supérieurs comme pour le système H-Nb-Zr, détaillé en section 5.3.

### 5.2.3. Modélisation du système

L'optimisation globale du système est présentée dans la partie suivante. Celle-ci a été effectuée en utilisant le module Parrot [ANDERSSON2002] du logiciel Thermo-Calc [SUNDMAN1985].

## Résultats

### Choix des paramètres pour l'affinement

Le point de départ de l'optimisation a été de choisir l'enthalpie de formation des *end-members* des trois phases solides comme égale aux données de la littérature. L'entropie de formation de ces *end-members* a été considérée tout d'abord comme ayant un comportement idéal, ainsi chaque atome d'hydrogène contribue pour  $-65,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ H}$ . [JOUBERT2012] (Chapitre 3).

Six paramètres ont été nécessaires pour décrire la phase *cc*, deux pour  $G_{\text{Nb:H}}^{cc}$  permettant de décrire les enthalpies et les entropies et quatre pour  $L_{\text{Nb:H,VA}}^{y,cc}$  (avec  $y = 0, 1, 2, 3$ ). Quatre paramètres d'interaction sans dépendance en température ont été nécessaires afin de décrire au mieux la lacune de miscibilité ainsi que la grande solubilité de l'hydrogène dans cette phase. En outre, il a été choisi de contraindre le terme enthalpique de  $G_{\text{Nb:H}}^{cc}$  à une valeur maximum de  $2 \times 10^6$  afin d'éviter un terme enthalpique aberrant pour cet *end-member* ainsi que pour faciliter une future extrapolation.

La composition du monohydrure  $\beta\text{-NbH}$  variant selon la composition et la température, cinq paramètres ont été nécessaires, deux pour  $G_{\text{Nb:H}}^{\beta\text{-NbH}}$  et trois pour  $L_{\text{Nb:H,VA}}^{y',\beta\text{-NbH}}$  (avec  $y' = 0, 1$ ) avec une dépendance en température pour le terme  $L_0$  pour prendre en compte la variation de la non-stœchiométrie en fonction de la température. De plus, l'enthalpie de référence de  $G_{\text{Nb:Va}}^{\beta\text{-NbH}}$  a été prise égale à  $G_{\text{Nb:Va}}^{cfc} + 5000$  car ce composé n'est pas décrit dans les bases de données et les phases  $\beta\text{-NbH}$  et *cfc* sont proches cristallographiquement.

Pour le dernier dihydrure *cf*c, l'enthalpie de référence  $G_{Nb:V\alpha}^{cfc}$  a été prise égale à la valeur mise dans la base de données PURE [DINSDALE1991]. De plus, les termes d'enthalpie et d'entropie de  $G_{Nb:H}^{cfc}$  ont été optimisés en se basant exclusivement sur les données d'isothermes sans optimiser les termes d'interactions.

### Diagrammes de phases

Le diagramme de phases température-composition calculé par notre modèle est présenté en Figure 5-2, Figure 5-3 et Figure 5-4 sans les données expérimentales, avec toutes les données expérimentales disponibles dans la littérature et avec les données expérimentales retenues respectivement. Le modèle reproduit bien les données expérimentales sélectionnées. Cependant, la température critique de la lacune de miscibilité modélisée est 20 °C au-dessus de la valeur expérimentale. L'écart par rapport à la stœchiométrie idéale de la phase monohydrure  $\beta$ -NbH est bien pris en compte. La phase  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> est stable jusqu'à la température ambiante sous 1 bar comme attendu. Les limites du domaine biphasé  $\alpha$ '-Nb +  $\beta$ -NbH, qui expérimentalement sont sujettes à discussion, ont été modélisées en prenant en compte la majorité des données expérimentales disponibles.

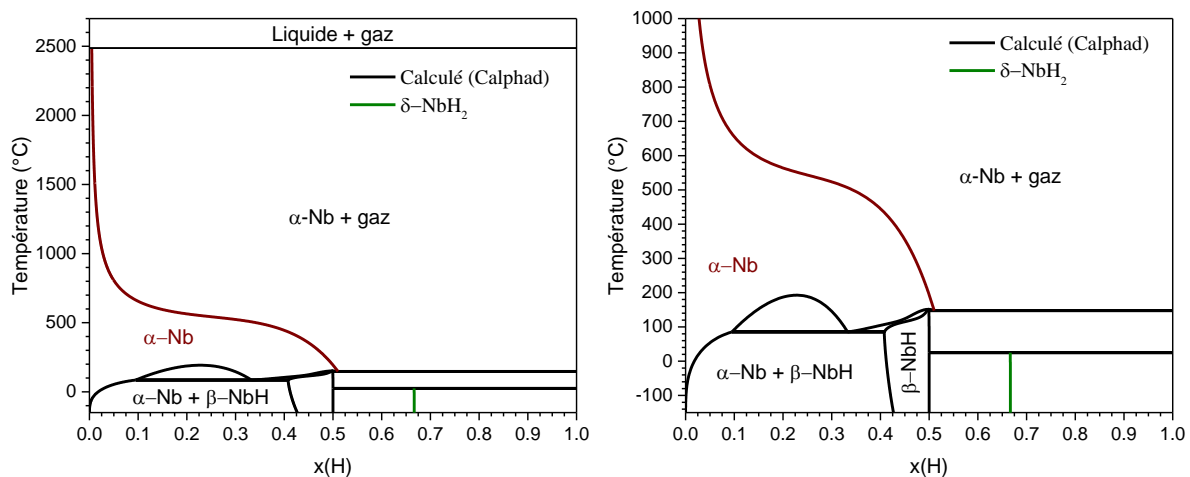


Figure 5-2. Diagramme de phases H–Nb modélisé à pression ambiante (à gauche) et en dessous de 1000 °C (à droite).

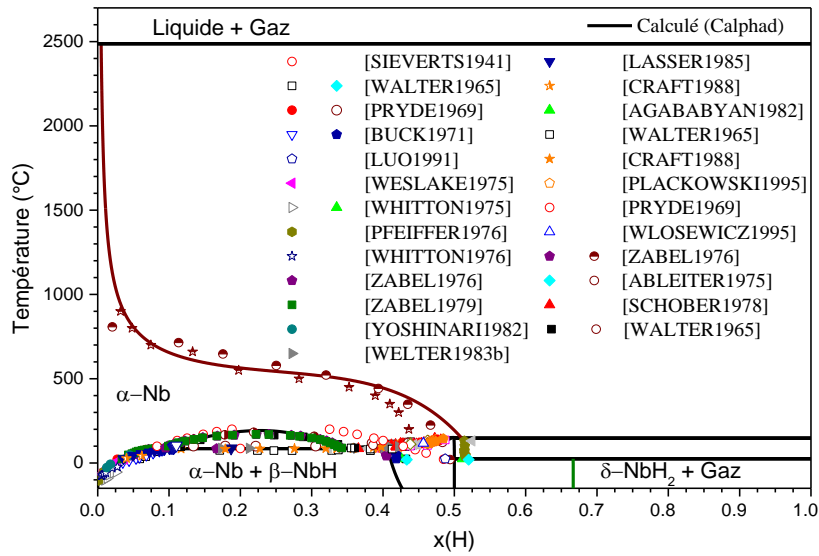


Figure 5-3. Diagramme de phases H–Nb modélisé à pression ambiante avec les données de la littérature où les symboles pleins, à moitié pleins et vides correspondent respectivement aux données utilisées, partiellement utilisées et aux données rejetées.

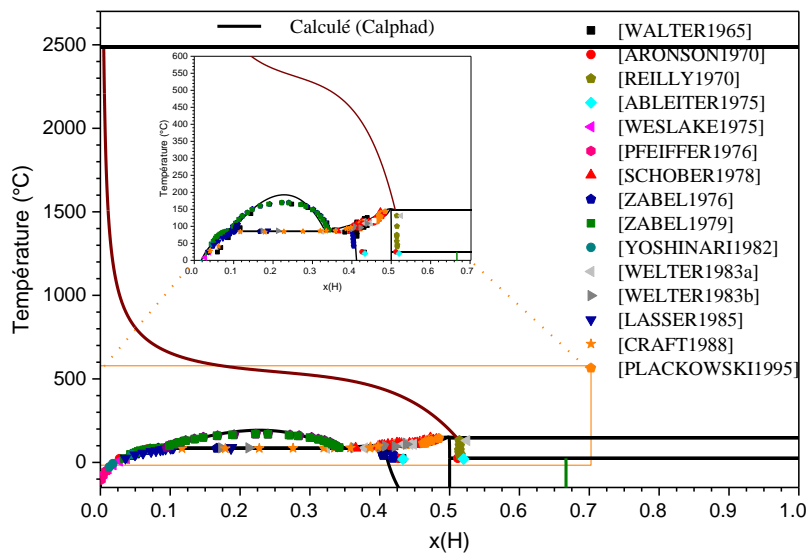


Figure 5-4. Diagramme de phases H–Nb modélisé à pression ambiante avec les données prises en compte lors de l’optimisation.

L’évolution de la stabilité de la phase  $cc$  pour trois pressions différentes est montrée en Figure 5-5 avec les données expérimentales. Plus la pression est élevée, plus la limite de solubilité de l’hydrogène dans cette phase est élevée.

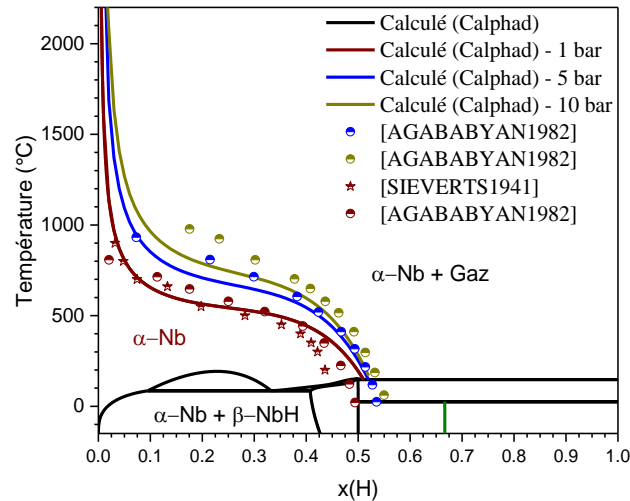


Figure 5-5. Evolution de la stabilité de la phase  $cc$  à pression de 1, 5 et 10 bars du diagramme de phases H–Nb.

Quatre diagrammes de phases à quatre pressions, 3, 18, 46 et 100 bars, sont représentés en Figure 5-6. Les deux variations majeures concernent la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $cc$  comme expliquée juste au-dessus et la stabilité de la phase  $cfc$  avec la température. La température de décomposition de cette phase devient de plus en plus élevée lorsque la température augmente jusqu'à changer la nature de la réaction.

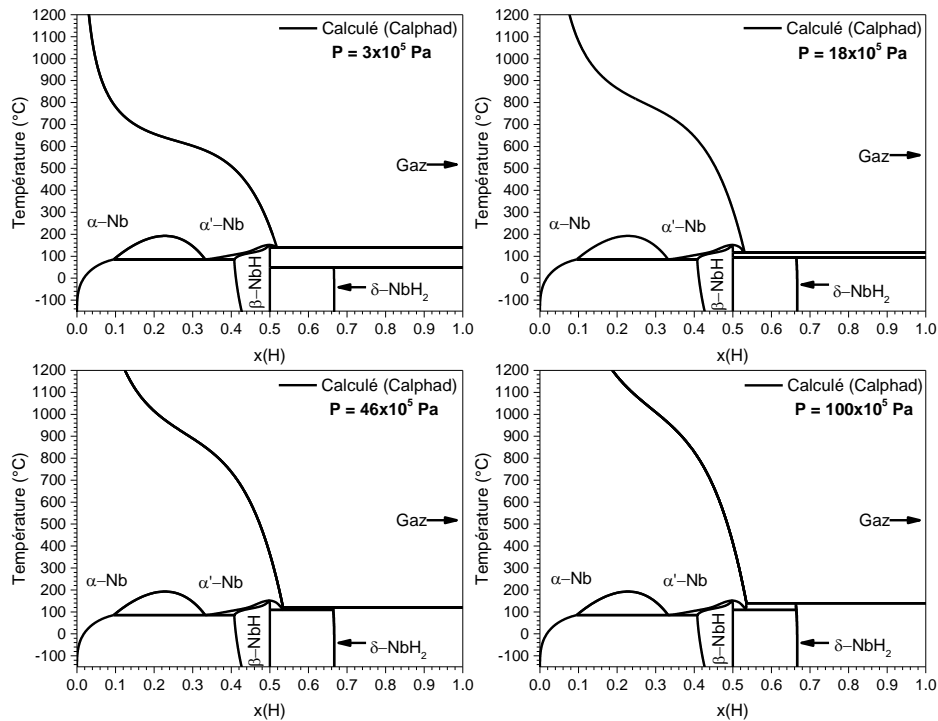


Figure 5-6. Diagramme de phases H–Nb modélisé à différentes pressions (3, 18, 46 et 100 bars).

## Isothermes pression-composition

Plusieurs isothermes pression-composition à différentes températures calculées par notre modèle sont montrées en Figure 5-7 et Figure 5-8. La première Figure correspond au domaine de la solution solide  $cc$  en fonction de la température. La Figure 5-8. Gauche correspond au calcul de trois PCTs sur l'ensemble du domaine de composition entre  $-73$  et  $27$  °C. La Figure 5-8. Droite correspond aux isothermes dans le domaine de stabilité des deux hydrures,  $\beta$ -NbH et  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> ; un plateau apparaît lorsque les phases  $\beta$ -NbH +  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> sont en équilibre, ici entre  $0,50 < x(H) < 0,66$ . Sur cette dernière isotherme, les données de [KUJI1984B] ont été utilisées jusqu'à une composition  $x(H) = 0,62$  et celles de [REILLY1970] et [LUO1991] ont été utilisées à une composition  $x(H) > 0,55$ . Les différentes pressions d'équilibre sont bien décrites par notre modèle. De plus, une incompatibilité est survenue lors de la modélisation entre les données d'isothermes à  $x(H) > 0,40$  pour la solution solide  $cc$  et les données isobares de [AGABABYAN1982]. Notre modèle décrit mieux la solubilité importante de l'hydrogène dans cette phase, environ 50 %at. H d'après les auteurs, alors que les données issues des PCTs admettent au maximum  $x(H) > 0,45$  à forte pression.

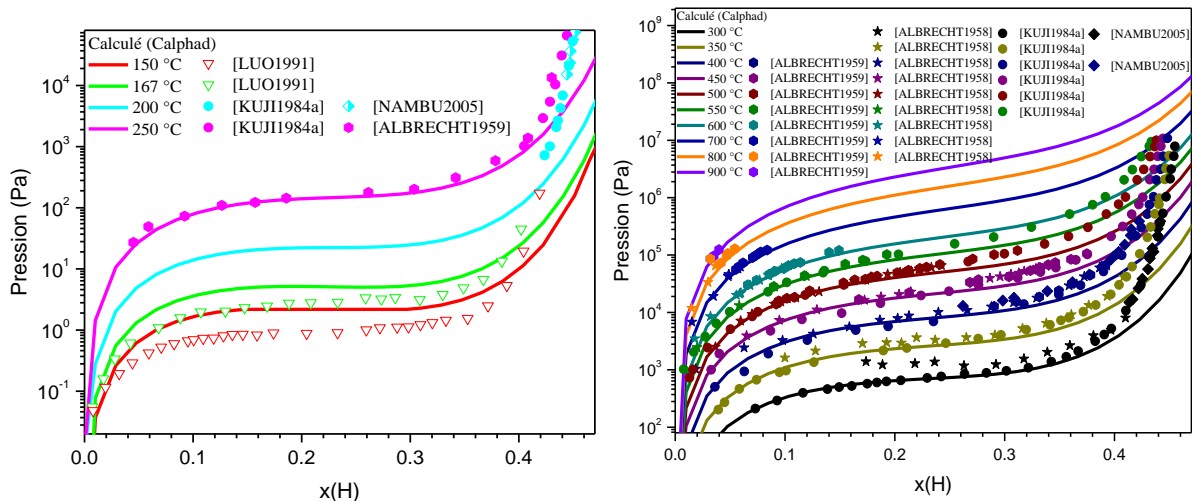


Figure 5-7. Isothermes pression-composition calculées entre  $0 < x(H) < 0,47$  entre 150 et 250 °C (à gauche) et entre 300 et 900 °C (à droite).

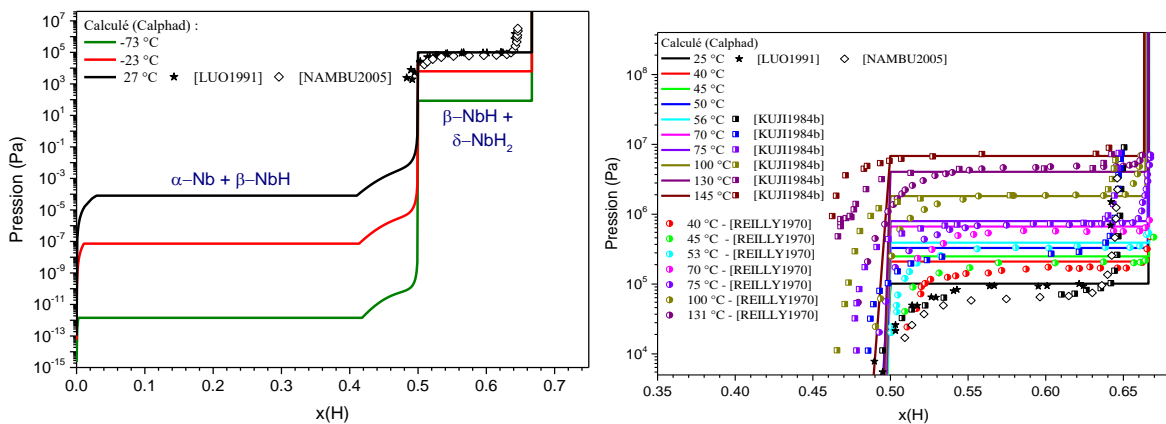


Figure 5-8. Isothermes pression-composition calculées à  $-73$ ,  $-23$  et  $27$  °C dans la zone  $\alpha$ -Nb -  $\beta$ -NbH (à gauche) et dans la zone  $\beta$ -NbH -  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> entre 25 et 145 °C (à droite).

### Données complémentaires

Le tracé de l'enthalpie partielle en fonction de la composition pour les phases  $\alpha$ -Nb et  $\beta$ -NbH de notre modèle est présenté en Figure 5-9. Notre modèle décrit bien les enthalpies de ces phases aux incertitudes près.

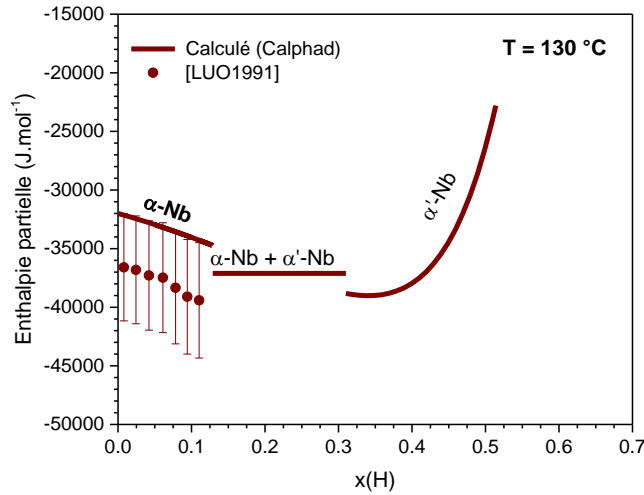


Figure 5-9. Enthalpie partielle de la phase  $\alpha$  en rouge à 130 °C calculée en fonction de la composition.

Les paramètres utilisés pour notre modèle sont listés dans le Tableau 5-3.

Tableau 5-3. Paramètres optimisés du système Nb-H.

Phase	Paramètre (J. mol <sup>-1</sup> )
Gaz	$G_{Nb}^{Gaz} = G_{Nb}^{Gaz,SER} + RT \ln P$
	$G_H^{Gaz} = G_H^{Gaz,SER} + RT \ln P$
	$G_{H_2}^{Gaz} = G_{H_2}^{Gaz,SER} + RT \ln P$
$\alpha$ -Nb	$G_{Nb:VA}^{\alpha} = G_{Nb}^{SER}$
	$G_{Nb:H}^{\alpha} = G_{Nb}^{SER} + \frac{3}{2} G_{H_2}^{SER} + 199994 + 196,20 T$
	$L_{Nb:H,VA}^{0,\alpha} = -563483$
	$L_{Nb:H,VA}^{1,\alpha} = -284063$
	$L_{Nb:H,VA}^{2,\alpha} = 31269$
	$L_{Nb:H,VA}^{3,\alpha} = 52413$
$\beta$ -NbH	$G_{Nb:VA}^{\beta} = G_{Nb}^{cfc} + 5000$
	$G_{Nb:H}^{\beta} = G_{Nb}^{SER} + \frac{1}{2} G_{H_2}^{SER} - 45226 + 68,55 T$
	$L_{Nb:H,VA}^{0,\beta} = -31513 + 4,92 T$
	$L_{Nb:H,VA}^{1,\beta} = 14993$



$$\delta\text{-NbH}_2 \quad \begin{aligned} G_{\text{Nb:VA}}^\delta &= G_{\text{Nb}}^{\text{cfc}} \\ G_{\text{Nb:H}}^\delta &= G_{\text{Nb}}^{\text{SER}} + G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 63103 + 128,56 T \end{aligned}$$

## Discussion

L'ensemble des données expérimentales pour le système binaire H–Nb est bien décrit par notre modèle.

La forme de la lacune de miscibilité est bien décrite à l'exception de la température critique qui est 20 °C supérieure par rapport aux données expérimentales de [ZABEL1976, 1979]. De plus, la phase *cc* dans la zone riche en hydrogène est stable à  $x(\text{H}) > 0,50$  autour de 127 °C. Ces deux difficultés n'ont pas pu être surmontées. En effet, il a été choisi de contraindre le terme enthalpique de  $G_{\text{Nb:H}}^{\text{cc}}$  à un maximum de  $2 \times 10^6$ , et les termes d'interactions  $L_{\text{Nb:H,VA}}^{y,\alpha}$  (avec  $y = 0, 1, 2, 3$ ) à la centaine de  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces problèmes sont également dus au choix du modèle  $\text{NbH}_3$ , une meilleure description aurait été obtenu avec un *end-member* de composition plus faible mais cela aurait posé des problèmes de compatibilité pour de futures extrapolations. De plus, cela s'explique par la méthode utilisée pour décrire les diagrammes de phases dans la description Calphad. En effet, le polynôme de Redlich-Kister nous impose une courbure dans la description des énergies de Gibbs. En outre, ce résultat est également un compromis entre les pressions d'équilibres de la phase *cc* avec les données de la lacune de miscibilité. La conduite de l'optimisation a mis en évidence une impossibilité d'ajuster en même temps les deux jeux de données. En effet, si la température critique de la lacune est bien ajustée, alors les pressions d'équilibres concernant la phase *cc* à haute température sont très mal décrites et vice versa.

Malgré des incertitudes sur le domaine de stabilité en composition et en température de  $\alpha\text{'-Nb} + \beta\text{-NbH}$ , celui-ci a pu être ajusté sur l'ensemble des données disponibles pour trouver un accord satisfaisant. La stabilité de la phase  $\delta\text{-NbH}_2$  en fonction de la température est très bien décrite en utilisant les données d'isothermes disponibles. Les pressions d'équilibres des différentes isothermes trouvées par notre modèle correspondent bien aux données de la littérature.

### 5.2.4. Comparaison des différentes modélisations

Les isothermes obtenues par les modèles de [DUPIN] et [WANG2011B] sont exposées en Figure 5-10 et Figure 5-11. Les pressions d'équilibre des isothermes pression-composition de [DUPIN] pour la phase *cc* sont parfaitement modélisées contrairement à la description de [WANG2011B], Figure 5-10. Par contre, le modèle de [DUPIN] décrivant les isothermes des phases hydrures est approximatif contrairement au modèle de [WANG2011B], Figure 5-11, qui, lui, décrit bien ces isothermes. Ces deux descriptions n'ont pas tenu compte des données d'isobares de [AGABABYAN1982] qui a montré une forte solubilité de l'hydrogène dans la phase *cc*. De notre côté, les isothermes, dans les deux cas, sont bien décrites par notre modèle.

Le diagramme de phases de notre description thermodynamique ainsi que les deux descriptions de [DUPIN] et [WANG2011B] est tracé en Figure 5-12.

Tout d'abord, la description de Wang et coll. fait apparaître une re-stabilisation de la phase  $cc$  à plus de 1230 °C à  $x(H) = 0,67$ , ce qui est aberrant mais s'explique par la re-stabilisation de la phase  $cc$  au niveau de l'*end-member*  $NbH_3$ . De même, la solubilité de l'hydrogène admise dans la phase  $cc$  au-dessus de 430 °C est beaucoup trop importante. La phase  $\delta-NbH_2$  est, quant à elle, bien décrite tout comme la phase monohydrure. Cependant, le choix de la description thermodynamique de  $\beta-NbH$ ,  $(Nb, Va)_1(H, Va)_1$  pourra poser des problèmes de compatibilité lors d'extrapolation à des systèmes d'ordre supérieur à cause de la présence de lacunes sur le premier sous-réseau.

La description de Dupin et coll. fait apparaître une trop grande stabilité de la phase dihydrure en fonction de la température. La température critique de la lacune de miscibilité est également plus élevée que notre description. Les autres équilibres du diagramme de phases sont bien décrits.

Les paramètres des modèles de [DUPIN] et [WANG2011B] sont mis en Annexe B. Pour la phase  $cc$ , le terme enthalpique de  $G_{Nb:H}^{cc}$  et les termes d'interactions  $L_{Nb:H,VA}^{y,\alpha}$  ( $y = 0, 1, 2$ ) optimisés sont extrêmement grands, supérieurs au million de  $J. mol^{-1}$  par rapport à l'état de référence. Ces valeurs si importantes pourront poser des problèmes d'extrapolation pour des systèmes d'ordre supérieur. De plus dans notre description, nous n'avons pas ajouté de dépendance en température pour les termes d'interactions de la phase  $cc$  contrairement aux deux autres descriptions. Notre choix des paramètres pour  $G_{Nb:Va}^{\beta-NbH}$  à partir de  $G_{Nb:Va}^{cf c} + 5000$  semble plus cohérent car le monohydrure est plus proche cristallographiquement du dihydrure que de  $\alpha-Nb$ . Pour finir, notre description comporte 13 termes alors que Dupin et coll. ont 12 termes et Wang et coll. ont 17 termes, ce qui est relativement important pour un système binaire. Il est important de trouver un compromis entre le nombre de termes utilisés et l'impact sur la description thermodynamique du système.

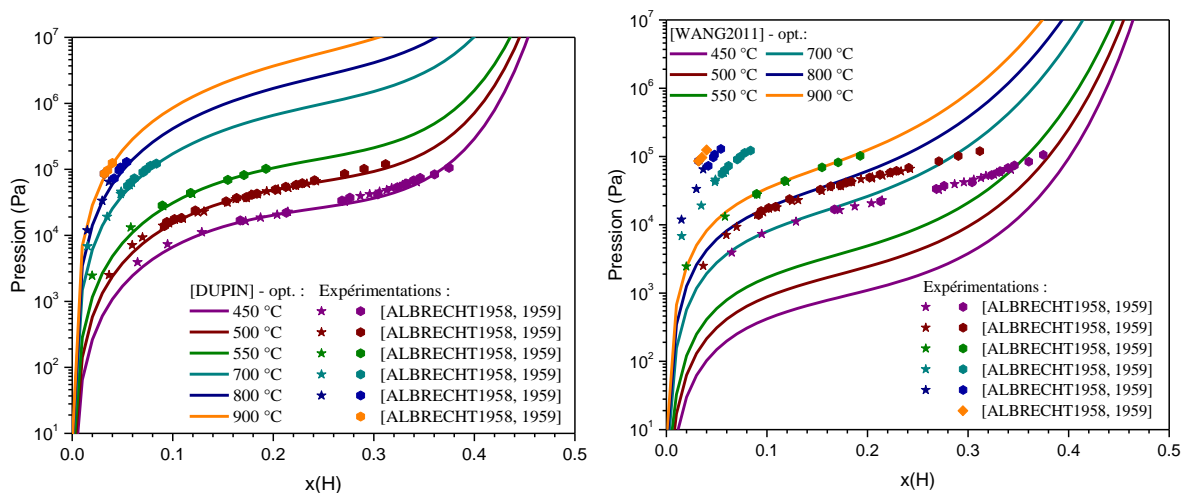


Figure 5-10. Isothermes pression-composition calculées dans la zone  $cc$  comparées avec certaines données sélectionnées de la littérature avec le modèle de [DUPIN] (à gauche) et le modèle de [WANG2011B] (à droite).

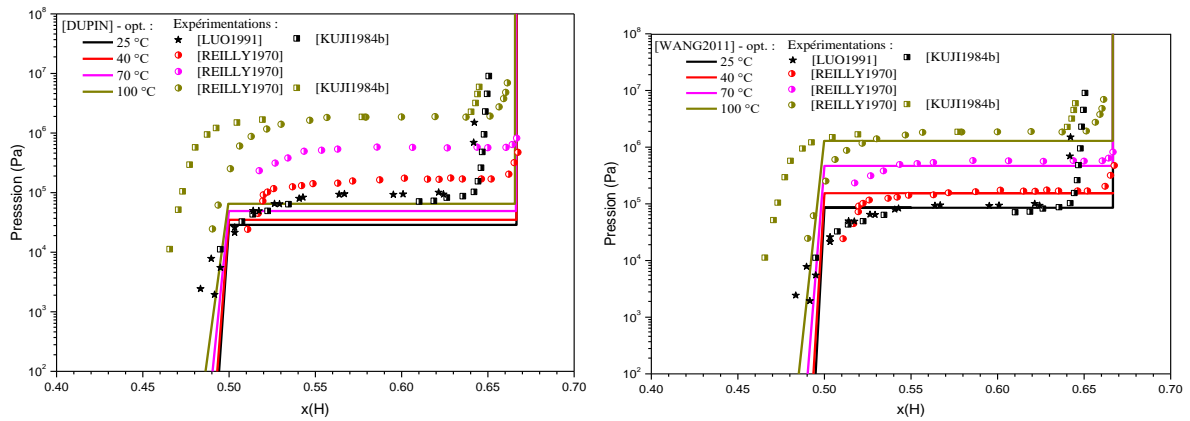


Figure 5-11. Isothermes pression-composition calculées dans la partie riche en hydrogène comparées avec certaines données sélectionnées de la littérature avec le modèle de [DUPIN] (à gauche) et le modèle de [WANG2011B] (à droite).

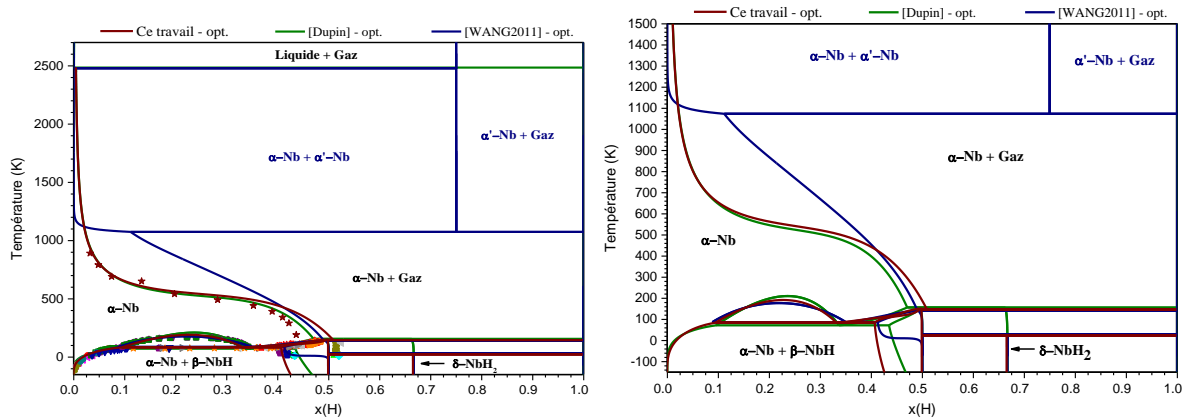


Figure 5-12. Diagramme de phases H–Nb modélisé respectivement par [DUPIN], [WANG2011B] et nous en vert olive, en bleu royal et en rouge foncé comparé aux données de la littérature entre -150 et 2700 °C (à gauche) et entre -150 et 1500 °C (à droite).

### 5.3. Le système H–Nb–Zr

Le système ternaire H–Nb–Zr a été étudié expérimentalement puis modélisé à partir des systèmes binaires H–Nb (ce travail), Nb–Zr [LAFAYE2019] et H–Zr [ZHONG2012] qui sont illustrés en Figure 5-13. Ce diagramme de phases a beaucoup été étudié dans la zone riche en zirconium. Afin de vérifier et compléter les données sur ce système, de nouvelles mesures expérimentales ont été réalisées.

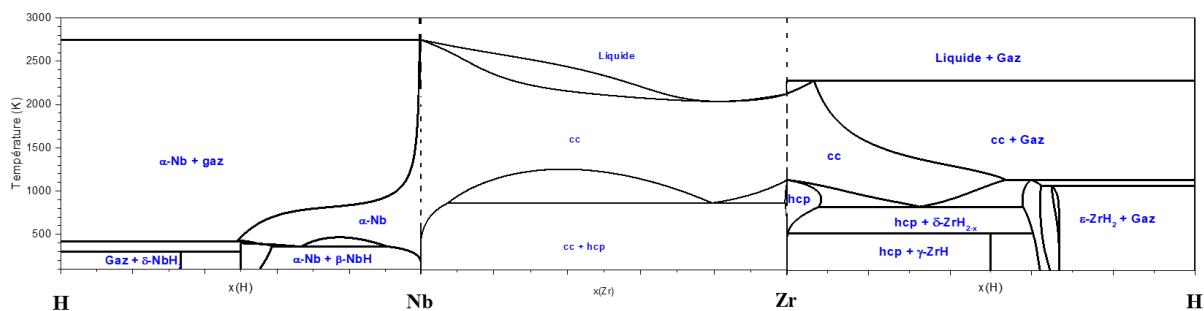


Figure 5-13. Systèmes binaires H–Nb, Nb–Zr et Zr–H.

Cette représentation met en évidence un domaine de solution solide *cc* étendu dans les trois diagrammes de phases.

### 5.3.1. Etat de l'art

Sur ce système, aucun composé ternaire n'a été mis en évidence et aucune section isotherme complète n'a été montrée dans la littérature. La majorité des expériences disponibles sur ce système ont été réalisées à l'aide de matériau  $\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}$  de grande pureté, le zirconium utilisé était de qualité réacteur et le niobium de pureté supérieure à 99,9 % [BARROW2013 ; DANTZER1993 ; KHATAMIAN1997 ; SAWATZKY1967 ; SINHA1976a, 1976b ; SINHA1970, 1972 ; STEPANOVA2015 ; WANG2011a, 2014 ; WOO1992 ; YAMANAKA1997].

La solubilité terminale en hydrogène a été mesurée par [SAWATZKY1967] sur des alliages Zr–2,5%mass. Nb dans les phases  $\alpha\text{-Zr}$  ou  $\alpha\text{-Zr} + \beta\text{-Zr}$  entre 300 et 515 °C. Cette limite de solubilité solide terminale a également été déterminée par [SINHA1976a] sur des échantillons de même composition que Sawatzky et coll. entre 425 et 900 °C. Ces auteurs ont mis en évidence que la solubilité maximale de l'hydrogène dans l'alliage est plus importante que dans du zirconium pur.

Deux études de [BARROW2013 ; KHATAMIAN1997] ont mis en évidence, à température ambiante, un hydrure orthorhombique appelé phase  $\gamma'$  de composition  $\text{ZrH}_{0,4\pm 0,2}$  sur des alliages Zr–20%mass. Nb qui d'après Barrow et coll. serait analogue à l'hydrure  $\beta\text{-NbH}$ . Cependant, le groupe d'espace et la structure de cet hydrure ne sont pas explicités.

Plusieurs isothermes ont été réalisées sur des alliages Nb–Zr contenant de 1 à 20 %mass. Nb à des températures comprises entre 300 et 1050 °C [SINHA1970, 1972 ; YAMANAKA1997]. Ces auteurs mettent en évidence que plus l'alliage est riche en niobium, plus la pression d'équilibre est élevée et plus cette pression d'équilibre est longue à être atteinte. Sinha et coll. ont tracé des sections isothermes partielles du côté riche en zirconium basées sur leurs résultats expérimentaux. Un travail récent de [WANG2014] sur des mesures d'isothermes d'alliages contenant 1, 10, 20 et 30 %mass. Nb a été fait. Il est à souligner que sur toutes les isothermes publiées, aucune caractérisation cristallographique n'a été réalisée. Ainsi, les phases qui ont été déduites de leurs PCTs sont basées sur une identification à partir des systèmes binaires H–Zr et H–Nb. La solubilité du niobium dans les phases  $\beta\text{-Zr}$  et  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$  d'alliages Zr–2,5%mass. Nb

par [WOO1992] a été montrée sur des clichés effectués par microscopie électronique à balayage mais non explicité dans la publication.

La modèle proposé par [WANG2011A] sur ce système n'est valable selon les auteurs que sur la partie riche en zirconium (%mass. Nb < 2,5) et aucune solubilité du niobium dans la phase  $\delta$ -NbH<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> n'a été prise en compte.

### 5.3.2. Etude expérimentale du système

Dans la section précédente, nous avons montré que le système H-Nb-Zr a été étudié pour des alliages contenant au maximum 30% mass. Nb. L'étude bibliographique a montré que peu de données expérimentales sont disponibles sur les hydrures hydrogénés à partir d'alliages Nb-Zr riches en niobium. Sur les différentes isothermes faites, il n'y a pas eu de caractérisation cristallographique effectuée pendant ou après les enregistrements des PCTs. Enfin, la solubilité du niobium dans les phases hydrures du zirconium n'a quasiment pas été étudiée. Par conséquent, il a été choisi de compléter les données de la littérature sur ces différents points.

### Résultats expérimentaux

La première étape a été de synthétiser au four à induction des alliages Nb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> avec  $x = 0.01, 0.05, 0.50, 0.75$  à partir de zirconium Van Arkel et de niobium de pureté 99,95 % (hors Ta) d'Alfa Aesar. La méthode de synthèse, le traitement thermique et les caractérisations aux rayons X ainsi qu'à la microsonde sont visibles dans le Tableau 5-4 et en Annexe C. Dans ce travail, un alliage Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub> ( $a = 3,5540(7)$  Å) a également été utilisé, celui-ci a été synthétisé dans le cadre de la thèse de [LAFAYE2017].

Tableau 5-4. Caractérisation des alliages Nb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>.

Composition	Traitement thermique	Phase (DRX)	Paramètre de maille $a$ (Å)	Composition (microsonde)
Nb <sub>0,01</sub> Zr <sub>0,99</sub>	2h00 à 1300 °C	$\beta$ -Zr <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub>	3,5981(5)	Zr <sub>0,9882</sub> Nb <sub>0,0118</sub>
Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub>	2h00 à 1300 °C	$\beta$ -Zr <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub>	3,5892(6)	Zr <sub>0,9484</sub> Nb <sub>0,0516</sub>
Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub>	-	$\beta$ -Zr <sub>0,18</sub> Nb <sub>0,82</sub>	3,5540(7)	-
Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub>	2h25 à 1500 °C	$\beta$ -Zr <sub>0,50</sub> Nb <sub>0,50</sub>	3,4723(4)	Zr <sub>0,5423</sub> Nb <sub>0,4577</sub>
Nb <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub>	2h25 à 1500 °C	$\beta$ -Zr <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,75</sub>	3,3653(4)	Zr <sub>0,2892</sub> Nb <sub>0,7108</sub>

La liste de toutes les hydrogénations effectuées sur ces alliages, les éventuels traitements thermiques ainsi que les caractérisations (réalisées à température ambiante) sont listés dans le Tableau 5-5. Dans ce Tableau, lorsque l'hydrogénation a été effectuée à 430 °C, l'alliage a été placé dans un porte-échantillon en inox et lorsque la température était supérieure à 430 °C, un porte-échantillon en silice a été utilisé. Les diffractogrammes ainsi que les caractérisations au MEB de ces hydrures ont été mises en Annexe C. Dans le but d'atteindre l'équilibre thermodynamique, des recuits entre 56 et 79 jours ont été effectués sur certains hydrures, ceux-ci sont indiqués dans le Tableau 5-5. Pour les caractérisations effectuées au MEB, entre 3

et 4 sites ont été choisis par échantillon et sur ces sites de nombreux pointés ont été faits pour obtenir une bonne statistique. Peu d'hydrogénation sur des échantillons à forte teneur de niobium ont été effectuées du fait de la difficulté d'absorption du matériau ainsi que du temps considérable nécessaire pour atteindre la pression d'équilibre.

Tableau 5-5. Caractérisation des hydrures formés à partir des alliages Nb–Zr.

Alliage	H/M	Méthode d'hydro-génération	Phases présentes, pourcentage et paramètres de maille (Å)	Analyse MEB (avant recuit)	Si recuit, condition (temps, température)	Phases présentes, pourcentage et paramètres de maille (Å)	Analyse MEB (après recuit)
$Nb_{0,75}Zr_{0,25}$	0,09	Directe - 430 °C	$\alpha$ -Nb (100 %), $a = 3,3855(4)$	-	60 jours à 430 °C	$\alpha$ -Nb (100 %), $a = 3,3691(7)$	1 phase visible très hétérogène ( $22,18 \pm 3,78$ %at. Zr)
			$\alpha$ -Nb (77 %), $a = 3,5085(7)$ $\beta$ -Zr (23 %), $a = 3,4669(13)$	1 phase visible très hétérogène ( $24,9 \pm 3,5$ %at. Zr)		$\beta$ -Zr (50 %), $a = 3,5002(6)$ $\alpha$ -Nb (27 %), $a = 3,4563(8)$ $\alpha$ -Nb (23 %), $a = 3,4108(6)$	
	0,96	Directe - 430 °C	$\beta$ -Zr (100 %), $a = 3,4741(20)$	-	60 jours à 430 °C	$\beta$ -Zr (74 %), $a = 3,4738(11)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (26 %), $a = 4,7600(10)$	1 phase visible très hétérogène ( $55,86 \pm 2,39$ %at. Zr)
			$\alpha$ -Nb (78 %), $a = 3,4376(4)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (22 %), $a = 4,7584(23)$	1 phase visible hétérogène ( $56,18 \pm 1,13$ %at. Zr)		$\alpha$ -Nb (78 %), $a = 3,4019(16)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (22 %), $a = 4,6580(39)$	
$Nb_{0,50}Zr_{0,50}$	0,68	Directe - 430 °C	$\alpha$ -Nb (50 %), $a = 3,30713(1)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (37 %) $a = 3,4881(6)$ ; $c = 4,5115(3)$	-	71 jours à 430 °C	$\alpha$ -Nb (41 %), $a = 3,3087(2)$ $\alpha$ -Zr (38 %) $a = 3,2410(8)$ ; $c = 5,1376(26)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (19 %), $a = 4,7403(11)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (2 %) $a = 3,5043(6)$ ; $c = 4,4177(13)$	-
			$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (13 %), $a = 4,7887(11)$	-		56 jours à 750 °C	

1,42	Directe - 430 °C	$\beta$ -Zr (89 %), $a = 3,5762(9)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (11 %) $a = 3,5249(20)$ ; $c = 4,4492(9)$	-	60 jours à 430 °C	$\beta$ -Zr (85 %), $a = 3,5126(16)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (15 %) $a = 3,4760(24)$ ; $c = 4,3502(21)$	-
0,09	Directe - 650 °C	Oxydation	-	-	-	-
0,41	Directe - 430 °C	$\alpha$ -Zr (52 %) $a = 3,2419(20)$ ; $c = 5,1480(15)$ $\beta$ -Zr (48 %), $a = 3,5076(13)$	-	60 jours à 430 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (68 %) $a = 3,5007(9)$ ; $c = 4,4857(14)$ $\beta$ -Zr (32 %), $a = 3,4713(15)$	-
0,66	PCT - 800 °C	$\alpha$ -Zr (53 %) $a = 3,2534(14)$ ; $c = 5,1122(24)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (34 %), $a = 4,7839(18)$ $\alpha$ -Nb (13 %), $a = 3,3312(9)$	-	-	-	-
1,21	PCT - 700 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (97 %) $a = 3,4889(7)$ ; $c = 4,3490(12)$ $\alpha$ -Nb (3 %), $a = 3,323(26)$	2 phases : Zr <sub>0,813</sub> Nb <sub>0,187</sub> & Zr <sub>0,577</sub> Nb <sub>0,423</sub>	-	-	-
1,25	Directe - 430 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (90 %) $a = 3,5155(11)$ ; $c = 4,1118(25)$ $\beta$ -Zr (10 %), $a = 3,5451(20)$	-	71 jours à 430 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (98 %) $a = 3,5020(9)$ ; $c = 4,1890(16)$ $\beta$ -Zr (2 %), $a = 3,5909(28)$	-
1,29	PCT - 750 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (43 %), $a = 4,7849(18)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (38 %) $a = 3,4795(14)$ ; $c = 4,5280(26)$ $\alpha$ -Nb (19 %), $a = 3,3130(11)$	-	59 jours à 750 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (58 %), $a = 4,7788(2)$ $\alpha$ -Nb (20 %), $a = 3,3076(2)$ $\alpha$ -Zr (13 %) $a = 3,2549(3)$ ; $c = 5,1893(9)$ $\gamma$ -ZrH (9 %) $a = 3,2542(5)$ ; $c = 4,9642(16)$	-

Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>



1,40	PCT - 700 °C	Oxydation $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (58 %) $a = 3,4900(13)$ ; $c = 4,3034(27)$ $\gamma$ -ZrH (24 %) $a = 3,3187(19)$ ; $c = 4,8951(30)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (18 %), $a = 4,7880(24)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (86 %) $a = 3,4954(8)$ ; $c = 4,5088(13)$ $\alpha$ -Nb (14 %), $a = 3,3140(9)$	-	-	-	-
1,67	PCT - 600 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (100 %) $a = 3,4923(2)$ ; $c = 4,3420(4)$	-	-	-	-
1,85	PCT - 700 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (100 %) $a = 3,4923(2)$ ; $c = 4,3420(4)$	-	-	-	-
1,88	Directe - 430 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (100 %) $a = 3,4923(2)$ ; $c = 4,3420(4)$	1 seule phase homogène : Zr <sub>0,814</sub> Nb <sub>0,186</sub> ( $\pm 0,28$ %at. Zr)	60 jours à 430 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (100 %) $a = 3,4944(2)$ ; $c = 4,2823(4)$	-
1,99	Directe - 430 °C	$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (100 %) $a = 3,4906(3)$ ; $c = 4,3471(4)$	-	-	-	-
1,20	PCT - 750 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (75 %), $a = 4,7808(4)$ $\gamma$ -ZrH (14 %) $a = 3,2547(6)$ ; $c = 4,9649(18)$ $\alpha$ -Zr (8 %) $a = 3,2248(8)$ ; $c = 5,1375(25)$ $\alpha$ -Nb (3 %), $a = 3,3150(9)$	-	59 jours à 750 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (57 %), $a = 4,7772(6)$ $\alpha$ -Zr (32 %) $a = 3,2335(5)$ ; $c = 5,1544(11)$ $\gamma$ -ZrH (8 %) $a = 3,2436(13)$ ; $c = 4,9742(41)$ $\alpha$ -Nb (3 %), $a = 3,3130(12)$ $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (72 %), $a = 4,7785(23)$	-
1,45	PCT - 750 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (100 %), $a = 4,7804(7)$	-	59 jours à 750 °C	$\gamma$ -ZrH (13 %) $a = 3,2532(4)$ ; $c = 4,9644(13)$ $\alpha$ -Zr (12 %) $a = 3,2543(4)$ ; $c = 5,1870(9)$	-

Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub>

1,50	Directe - 430 °C	e-ZrH <sub>2</sub> (74 %) <i>a</i> = 3,4976(12) ; <i>c</i> = 4,5008(19) δ-ZrH <sub>2-x</sub> (26 %), <i>a</i> = 4,7872(20)	-	77 jours à 430 °C	α-Nb (3 %), <i>a</i> = 3,3083(5) δ-ZrH <sub>2-x</sub> (82 %), <i>a</i> = 4,7792(11) ε-ZrH <sub>2</sub> (11 %) <i>a</i> = 3,4965(23) ; <i>c</i> = 4,5010(40) α-Nb (7 %), <i>a</i> = 3,4272(15) ε-ZrH <sub>2</sub> (89 %) <i>a</i> = 3,4831(9) ; <i>c</i> = 4,5211(13) δ-ZrH <sub>2-x</sub> (9 %), <i>a</i> = 4,7889(30) α-Nb (2 %), <i>a</i> = 3,3049(30)	-
1,70	Directe - 430 °C	e-ZrH <sub>2</sub> (76 %) <i>a</i> = 3,4922(13) ; <i>c</i> = 4,5171(19) δ-ZrH <sub>2-x</sub> (21 %), <i>a</i> = 4,7976(24) α-Nb (3 %), <i>a</i> = 3,5155(35)	-	77 jours à 430 °C	-	-
1,20	PCT - 750 °C	δ-ZrH <sub>2-x</sub> (68 %), <i>a</i> = 4,7805(5) γ-ZrH (22 %) <i>a</i> = 3,2498(5) ; <i>c</i> = 4,9711(12) α-Zr (10 %) <i>a</i> = 3,2334(6) ; <i>c</i> = 5,1500(17)	-	77 jours à 750 °C	α-Zr (55 %) <i>a</i> = 3,2351(4) ; <i>c</i> = 5,1682(7) δ-ZrH <sub>2-x</sub> (32 %), <i>a</i> = 4,7724(5) γ-ZrH (13 %) <i>a</i> = 3,2511(18) ; <i>c</i> = 4,9705(40)	-
1,27	PCT - 850 °C	e-ZrH <sub>2</sub> (56 %) <i>a</i> = 3,5156(5) ; <i>c</i> = 4,4674(8) δ-ZrH <sub>2-x</sub> (32 %), <i>a</i> = 4,7815(7) α-Zr (6 %) <i>a</i> = 3,2294(10) ; <i>c</i> = 5,1549(27) γ-ZrH (6 %) <i>a</i> = 3,2585(14) ; <i>c</i> = 4,9365(50)	-	-	-	-

**Nb<sub>0,01</sub>Zr<sub>0,99</sub>**

1,31	PCT - 800 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (67 %), $a = 4,7803(3)$ $\gamma$ -ZrH (15 %) $a = 3,2469(5)$ ; $c = 4,9766(13)$ $\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub> (13 %) $a = 3,4989(7)$ ; $c = 4,4937(16)$ $\alpha$ -Zr (5 %) $a = 3,2307(11)$ ; $c = 5,1461(32)$	-	-	-
1,47	PCT - 700 °C	$\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> (85 %), $a = 4,7782(3)$ $\gamma$ -ZrH (15 %) $a = 3,2505(4)$ ; $c = 4,9621(11)$	-	77 jours à 700 °C	Oxydation

N.B. : Une phase est considérée comme homogène lorsque l'écart type inter- et intra-granulaire est faible contrairement à la phase hétérogène.

Deux compositions ternaires  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,88}$  et  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,99}$  ont été synthétisés à 430 °C par voie directe dans le but d'obtenir la limite maximale d'absorption d'hydrogène ainsi que pour déterminer les phases mises en jeu. Un équilibre entre les phases  $\alpha\text{-Nb}$  et  $\epsilon\text{-ZrH}_2$  est attendu selon l'extrapolation des systèmes binaires constitutifs de  $\text{H-Nb-Zr}$  sans ajustement des termes ternaires. Les caractérisations par rayons X et par MEB mettent en évidence une seule phase qui est  $\epsilon\text{-ZrH}_2$ , Figure 5-14.

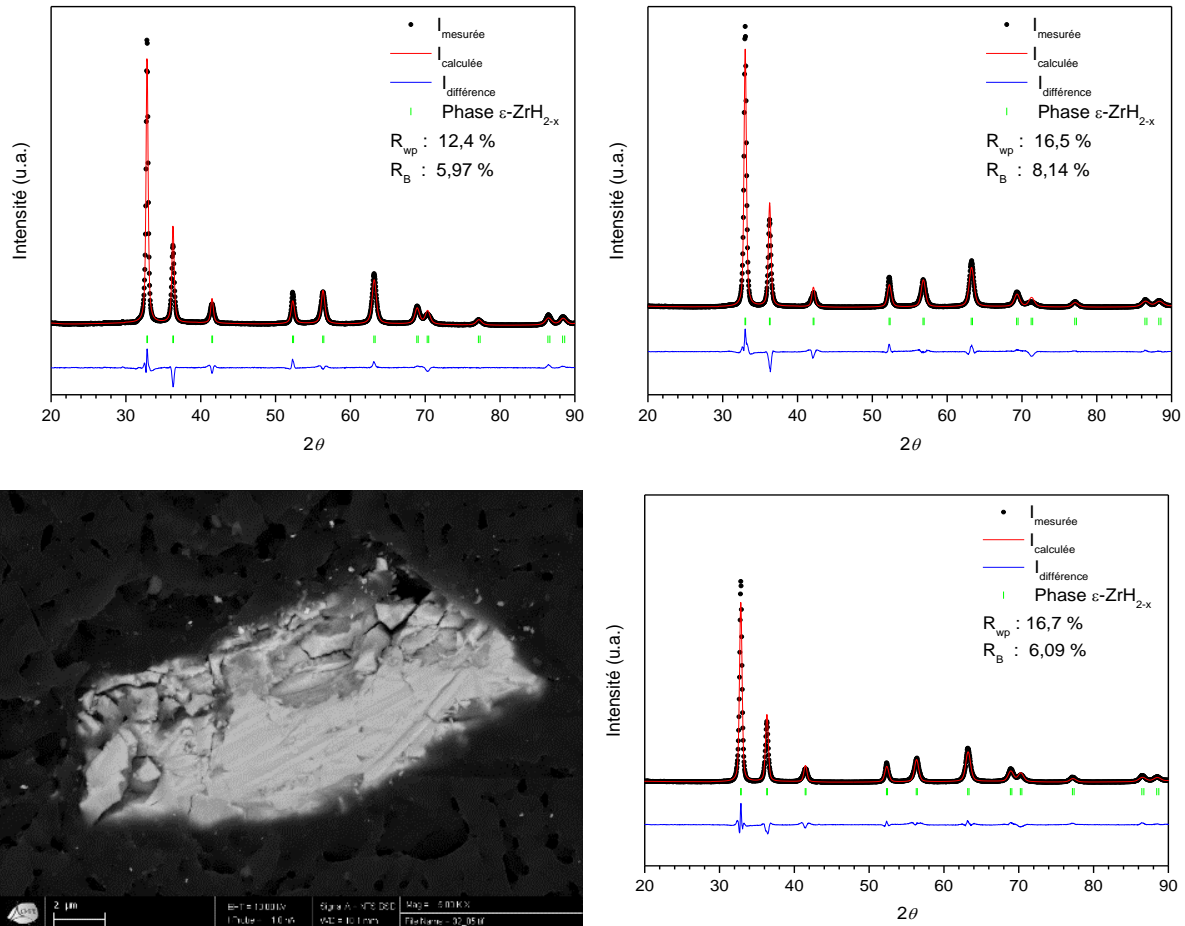


Figure 5-14. Diffractogrammes réalisés à température ambiante :  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,88}$  avant recuit (en haut à gauche), après recuit (en haut à droite) et  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,88}$  étudié au MEB, image électronique (en bas à gauche). Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,99}$  réalisé à température ambiante (en bas à droite).

Nos points isothermes mesurés sur les alliages  $\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}$  sont montrés et comparés aux données de la littérature en Figure 5-15.

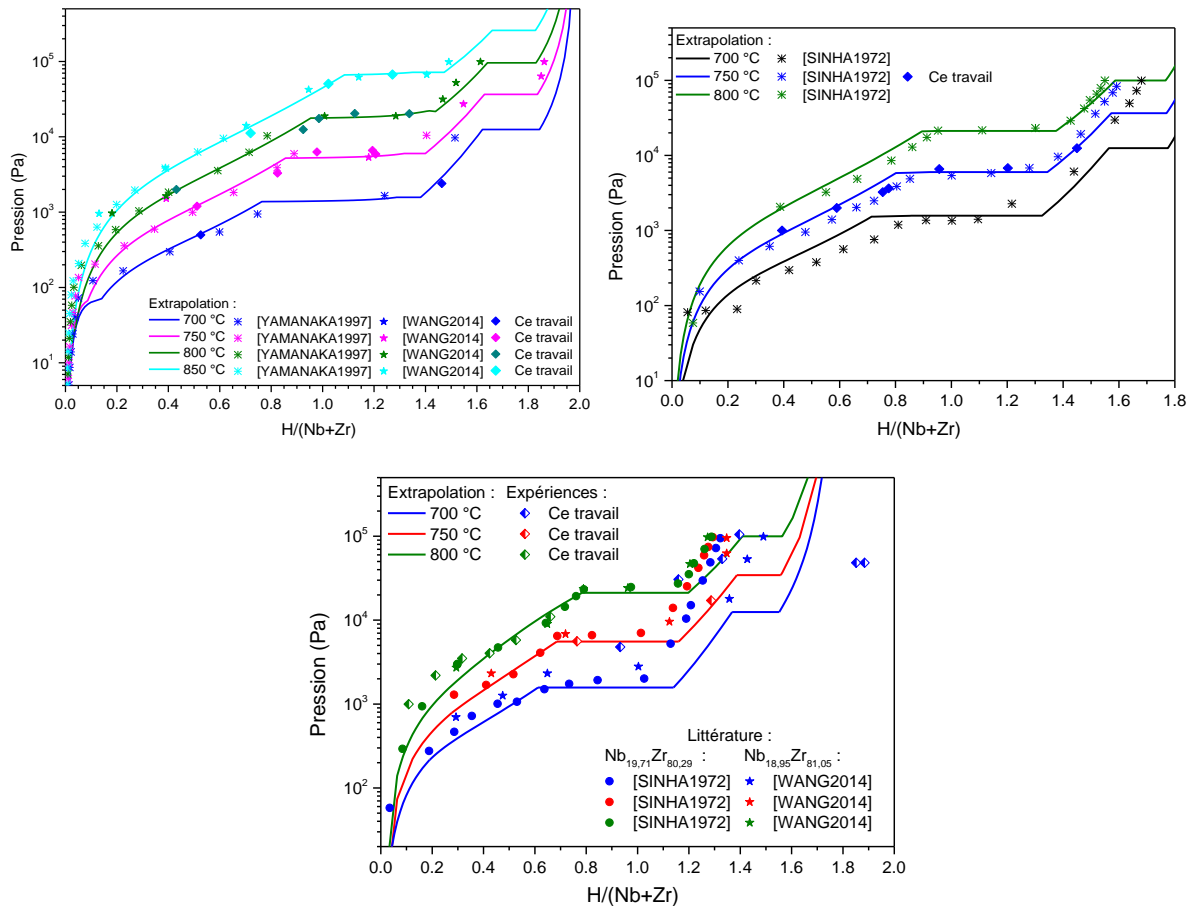


Figure 5-15. Mesures d'isothermes pression–composition des alliages  $Nb_{0,01}Zr_{0,99}$  (à gauche),  $Nb_{0,05}Zr_{0,95}$  (à droite) et  $Nb_{0,18}Zr_{0,82}$  (en bas) comparées avec les données de la littérature.

### Discussion

Un traitement thermique d'environ deux heures sur les alliages  $Nb_xZr_{1-x}$  a été réalisé au four à induction *dans* le domaine *cc* afin d'homogénéiser l'alliage. Ce traitement a été choisi pour atteindre une température au sein de l'alliage élevée qui ne pouvait être obtenue *via* un recuit classique en tube en silice. Les caractérisations de ces alliages permettent de confirmer que les alliages ont bien été synthétisés. Ces alliages sont aussi homogènes en composition. De plus, cela est aussi confirmé par le tracé de la loi de Vegard, Figure 5-16.

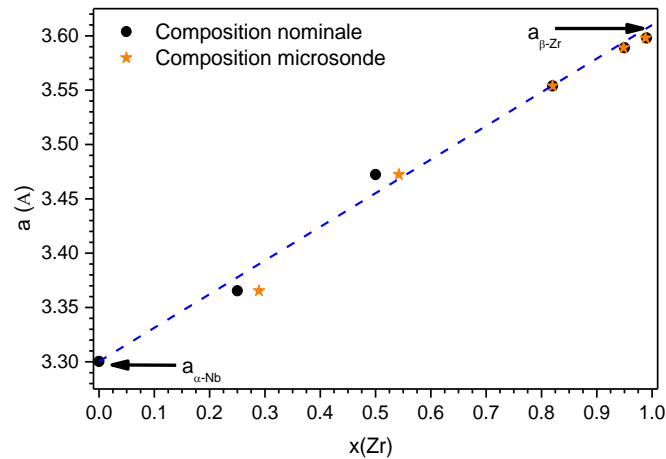


Figure 5-16. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de zirconium et comparaison avec la loi de Végard.

Les recuits sur les différents hydrures ont eu pour effet de réduire les paramètres de maille des phases. Lorsque le matériau est chargé en hydrogène et si après analyse cristallographique celui-ci est constitué de deux ou plusieurs phases *cc*, il sera difficile d'obtenir *via* la DRX la teneur en élément métallique/hydrogène de chacune des phases. En effet, le paramètre de maille évolue en fonction de la composition en hydrogène ainsi que de la teneur en niobium/zirconium. Dans ce cas, l'utilisation du MEB peut être une solution pour avoir accès à la composition des phases mais dans ce travail de thèse, le couplage DRX/MEB n'a pas permis de déterminer de façon exacte les compositions des phases *cc*. Par exemple, les analyses réalisées en DRX et au MEB de l'échantillon  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{0,311}$  après recuit donnent un résultat différent. En microscopie, uniquement une phase est visible mais très hétérogène alors qu'aux rayons X, deux phases sont identifiées. En réalité ces deux résultats ne sont pas contradictoires. A la microsonde, la zone sondée est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Or si les deux phases ont une taille de l'ordre de la centaine de nm ou inférieure, il ne sera pas possible de les différencier au MEB contrairement aux rayons X.

#### Hydrures synthétisés à partir de l'alliage $\text{Nb}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$

Outre la difficulté à hydrogéner  $\text{Nb}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$ , l'équilibre thermodynamique des hydrures formés n'a jamais été atteint lors de l'hydrogénation ou après le recuit, Figure AC.5 à Figure AC.8. L'échantillon  $\text{Nb}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{H}_{0,092}$  avant et après recuit a gardé la même structure. La phase de cet alliage est restée *cc*, après le chargement et recuit, avec une augmentation du paramètre de maille due à l'insertion de l'hydrogène. Celui-ci ne s'est pas décomposé et il est entre une situation d'équilibre et de para-équilibre. Le terme para-équilibre signifie que l'alliage dans son ensemble est en équilibre avec l'hydrogène. De son côté, l'échantillon plus chargé en hydrogène,  $\text{Nb}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{H}_{0,96}$ , après le recuit de 71 jours a commencé à se décomposer en plusieurs phases. Ceci est notamment visible aux angles  $2\theta$  élevées et ainsi, le temps du recuit n'était pas assez long pour atteindre l'équilibre thermodynamique. L'analyse MEB, sur ces deux échantillons, montrent une seule phase très hétérogène de composition proche de l'alliage.

### Hydrures synthétisés à partir de l'alliage Nb<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>

Pour les hydrures réalisés à partir de Nb<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>, les phases présentes et leurs quantités relatives avant et après recuit montrent que celui-ci a permis de commencer la décomposition de ou des phases mais comme dit précédemment, l'équilibre thermodynamique sur ces alliages n'a pas été atteint à l'exception peut-être de Nb<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>H<sub>0,676</sub>. Par exemple, avant recuit, l'hydruvre Nb<sub>0,50</sub>Zr<sub>0,50</sub>H<sub>0,311</sub> a commencé à se décomposer juste comme montré dans la Figure AC.9. Gauche après chargement et après recuit, Figure AC.9. Droite. En effet, nous pouvons remarquer une asymétrie des pics de plus en plus importante lorsque l'angle est important avant le recuit. Puis une fois le recuit effectué, une nouvelle phase,  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> est apparue aux rayons X. Cependant, l'analyse MEB sur cet alliage, n'a pas permis de distinguer les deux phases dû aux tailles nanométriques d'une ou des deux phases.

### Hydrures synthétisés à partir de l'alliage Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>

Les échantillons dont la teneur en niobium était de 18 % atomique ont, quant à eux, été plus facile à hydrogéner à l'exception des échantillons oxydés qui sont mis en évidence par une non-absorption de l'hydrogène au cours du temps. De plus, cette oxydation est visible par la couleur bleutée une fois ces échantillons sortis du porte-échantillon.

L'analyse microscopique de Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>1,208</sub> met en évidence deux phases, une de composition proche de l'alliage initial et une autre phase qui contient 57,7 %at. de zirconium, ce résultat est différent des rayons X.

Les échantillons Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>0,411</sub> et Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>1,88</sub> ont été recuits dans le même tube de silice. Après recuit, le paramètre de maille de  $\epsilon$ -ZrH<sub>2-x</sub> (Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>1,88</sub>) a diminué, ce qui est associé à une perte d'hydrogène dans le matériau. Cet hydrogène s'est inséré dans l'échantillon Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>0,411</sub> en provoquant la transformation de la phase  $\alpha$ -Zr en  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub>. Ainsi, ce recuit a engendré un transfert de l'hydrogène entre ces deux échantillons.

Les hydrogénations réalisées à 430 °C et jusqu'à un rapport H/M égal à 1,3 n'ont pas permis d'atteindre l'équilibre. Après la trempe réalisée sur l'hydruvre Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>1,286</sub> recuit, la phase  $\gamma$ -ZrH est stabilisée alors que celle-ci ne doit pas être stable que jusqu'à 250 °C maximum. Ainsi, ce recuit n'a pas permis de figer l'échantillon à la température du recuit.

Les mesures des isothermes pression-composition (PCTs) à 750 °C et 800 °C sur ces alliages sont en très bon accord avec celles réalisées par [SINHA1972 ; WANG2014].

### Hydrures synthétisés à partir de l'alliage Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub> et Nb<sub>0,01</sub>Zr<sub>0,99</sub>

Les résultats sur les teneurs en niobium inférieures à 5 et 1 %at. sont à prendre avec du recul. Tout d'abord, à ces températures, la phase  $\gamma$ -ZrH avant et après recuit n'est pas stable mais nous remarquons qu'après la trempe, celle-ci se stabilise. Ainsi, la trempe n'a pas été assez rapide pour figer le matériau aux températures des expériences.

Si nous négligeons cette phase, les autres résultats sont en très bons accords avec l'extrapolation et la modélisation de ce système. De plus, nos mesures de PCTs sont comparables aux mesures effectuées par [SINHA1972 ; WANG2014 ; YAMANAKA1997].

### Bilan sur les hydrures synthétisés

Le travail sur ce système a représenté un défi. En effet, nous avons fait face à de nombreuses difficultés expérimentales. Nous avons eu des problèmes de trempe des échantillons à la suite du chargement et au recuit. Tout d'abord, avec notre système, une fois l'hydrogénation finie, nous avons sorti le porte-échantillon du four pour abaisser la température de l'échantillon ; or, cette descente en température n'est pas rapide provoquant la stabilisation de phase basse température comme la phase  $\gamma$ -ZrH. L'idée du couplage DRX/MEB pour, une fois les phases identifiées, remonter à leur composition chimique était prometteuse. En effet, nous ne pouvons distinguer, le niobium du zirconium aux rayons X. Ces hydrogénations ont permis de synthétiser des matériaux dont les tailles étaient inférieures au micromètre qui est la taille minimale de la résolution du MEB.

L'hydrogénation à haute température est peu commune, ainsi, cette manipulation a dû être conçue au laboratoire à l'aide d'un personnel ITA. Ce développement a été effectué tout au long de la thèse et le perfectionnement de ces mesures a eu lieu au milieu/fin de la deuxième année de thèse. Les échantillons contenant 1 et 5%at. Nb ont été réalisés lorsque le système a été amélioré et les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

Pour la première fois sur ce système, tous les matériaux obtenus après hydrogénations ont été caractérisés, ce qui n'était pas le cas dans la littérature. Nous avons ainsi pu avoir une vision globale des phases présentes dans ce système ternaire selon les compositions des alliages.

Nous avons mis en évidence pour la première fois, la grande solubilité du niobium dans la phase  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> sur les échantillons Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>1,88</sub> et Nb<sub>0,18</sub>Zr<sub>0,82</sub>H<sub>1,99</sub>. Le paramètre de maille selon l'axe *c* a diminué de 4,50 à 4,34 Å en accord avec le rayon atomique du niobium qui est inférieur à celui du zirconium. Pour information, ces deux échantillons ont été préparés avec deux ans d'écart avec un protocole expérimental légèrement différent. Cette solubilité a également été mise en évidence lors de l'analyse MEB.

Nous avons confirmé les mesures d'isothermes effectuées à différentes compositions par [SINHA1970, 1972 ; WANG2014 ; YAMANAKA1997] avec nos propres mesures de PCTs.

### 5.3.3. Modélisation du système

Dans le but d'avoir une description uniforme, il a été nécessaire d'adapter les modèles en sous-réseaux interstitiels et pour ce système, l'*end-member* de la phase *hcp* du zirconium a dû être converti par le modèle de [TAI2016] (partie 3.3.6). Les paramètres du modèle H-Nb-Zr ont été repris des trois binaires H-Nb (ce travail), H-Zr [ZHONG2012] et Nb-Zr [LAFAYE2019]. Or, deux *end-members* ne sont pas décrits dans les trois systèmes binaires. Il s'agit de NbH<sub>2</sub> dans la phase hexagonale ( $\alpha$ -Zr) et dans la phase quadratique ( $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub>). Ces deux composés



sont métastables et des calculs de premiers principes avec la correction ZPE ont été effectués au laboratoire concernant les enthalpies de formation. De son côté, l'entropie de formation de ces deux *end-members* a été considérée comme ayant un comportement idéal, ainsi une contribution de  $65,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  par atome d'hydrogène a été ajoutée (Chapitre 3).

Afin de réaliser la modélisation de ce système ternaire, des paramètres d'interaction  $L_{Nb,Zr:H}^{n,\varphi}$  (avec  $n = 0$  et  $1$  ;  $\varphi$  est la phase considérée) ont été ajoutés au modèle pour les phases *cc*, *hcp*, *cfc* et *epsilon* afin de mieux décrire les données expérimentales de ce système. L'optimisation globale du système a été effectuée en utilisant le module Parrot [ANDERSSON2002] du logiciel Thermo-Calc [SUNDMAN1985] et est présentée dans la partie suivante.

## Résultats

### Choix des paramètres pour l'optimisation

Le point de départ de l'optimisation a été de comparer l'extrapolation obtenue à partir des trois binaires avec les données disponibles sur ce système. Tout d'abord, la solubilité du niobium dans la phase  $\delta\text{-ZrH}_{2-x}$  et  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$  n'est pas prise en compte. Ensuite, le calcul des isothermes pression-composition a montré un écart entre les courbes calculées et les points expérimentaux.

Dans un deuxième temps, l'optimisation a été commencée en ajustant les termes d'interactions en utilisant uniquement des données les enthalpies de mélanges entre le zirconium et le niobium avec l'hydrogène pour les quatre phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$ . Ces enthalpies de mélange ont été calculées par un ancien doctorant du laboratoire par calculs de premiers principes. Ce résultat est montré en Figure AC.31. Ensuite, nous avons réajusté ces termes d'interactions avec les données d'isothermes à différentes compositions et températures. Le dernier point qui a été ajusté a été la solubilité du niobium dans la phase  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$ . De plus, aucune dépendance en température des termes d'interaction n'a été ajoutée. Par conséquent, deux termes d'interactions enthalpiques ont été ajustés pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$   $L_{Nb,Zr:H}^{n,\varphi}$  et seulement un pour la phase  $\varepsilon$ . Un désaccord est constaté entre l'optimisation de l'enthalpie de mélange de la phase  $\varepsilon$  et les calculs SQS et cela est dû à la non-prédiction de la solubilité du niobium dans la phase  $\varepsilon$ .

### Coupes isothermes

Pour rappel, aucune coupe isotherme complète n'est disponible dans la littérature. Plusieurs coupes isothermes à 1 bar sont présentées en Figure 5-17 et Figure 5-18 à  $430 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $788 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  avec nos données expérimentales obtenues dans ce travail et les données de [STEPANOVA2015] et [WANG2011A]. Sur l'ensemble de ces coupes isothermes, les différents points expérimentaux sont bien décrits par notre modélisation à l'exception du point d'équilibre triphasé sur la coupe isotherme à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

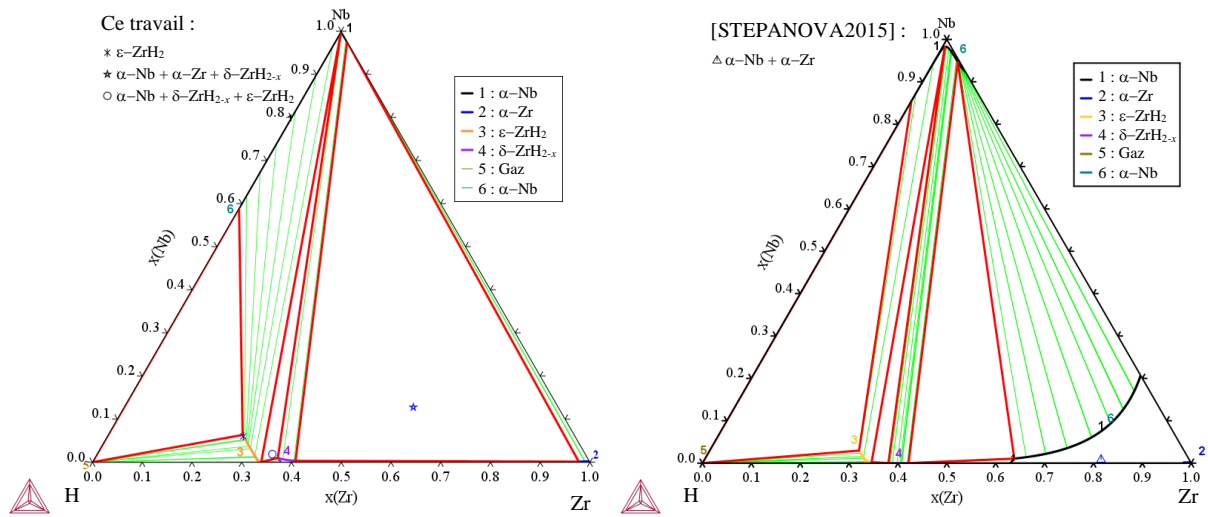


Figure 5-17. Diagramme de phases H–Nb–Zr sous 1 bar à 430 °C (à gauche) et à 600 °C (à droite).

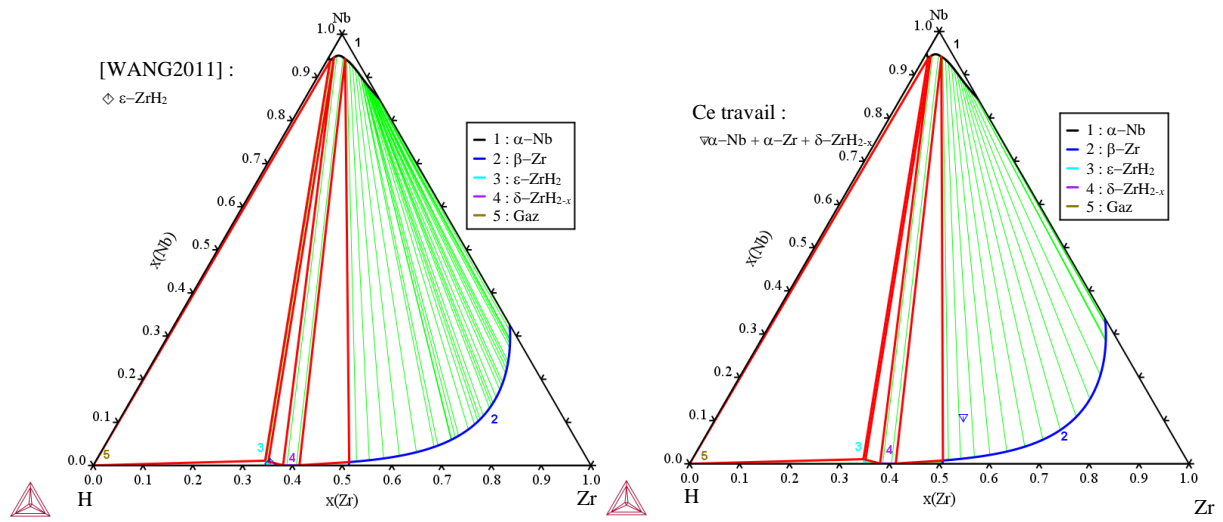


Figure 5-18. Diagramme de phases H–Nb–Zr sous 1 bar à 788 °C (à gauche) et à 800 °C (à droite).

Isothermes pression–composition

Les isothermes pression-composition entre  $\text{Nb}_{0,01}\text{Zr}_{0,99}$  et  $\text{Nb}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}$  sont présentées en Figure 5-19 à Figure 5-23. Pour cette optimisation, nous avons utilisé toutes les données disponibles dans la littérature [SINHA1970, 1972 ; WANG2014] et de ce travail pour affiner notre modèle. La majorité des données sont bien décrites et l'accord entre les données calculées et expérimentales est satisfaisant. Par exemple, quelle que soit la composition et la température, la pression des différents plateaux est cohérente avec les pressions trouvées expérimentalement.

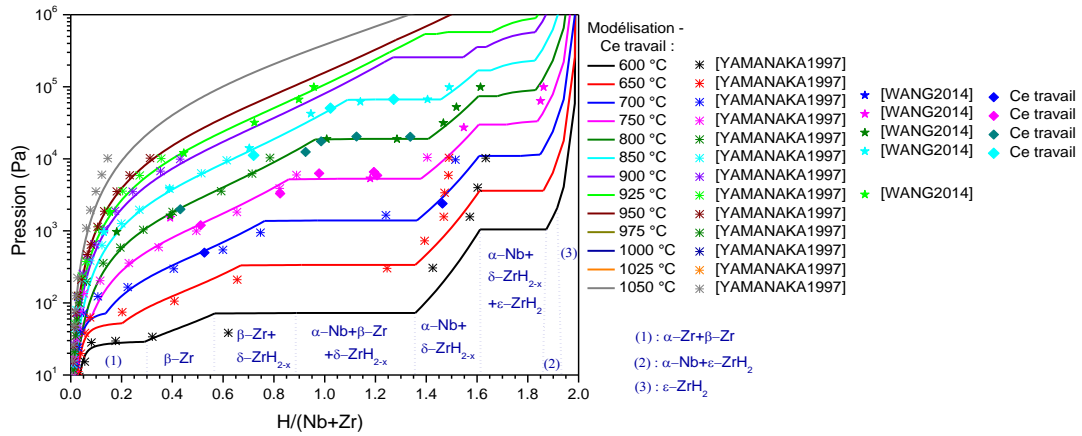


Figure 5-19. Isothermes pression-composition modélisées de  $Nb_{0,01}Zr_{0,99}$  à différentes températures et comparées avec les données de la littérature.

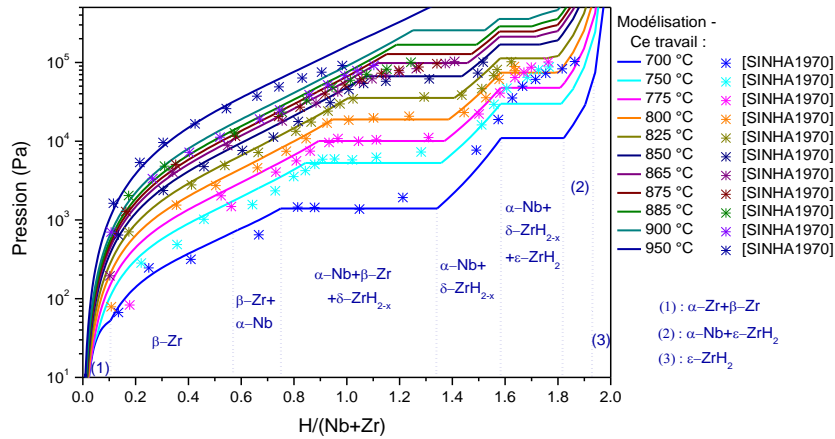


Figure 5-20. Isothermes pression-composition modélisés de  $Nb_{0,025}Zr_{0,975}$  à différentes températures et comparées avec les données de la littérature.

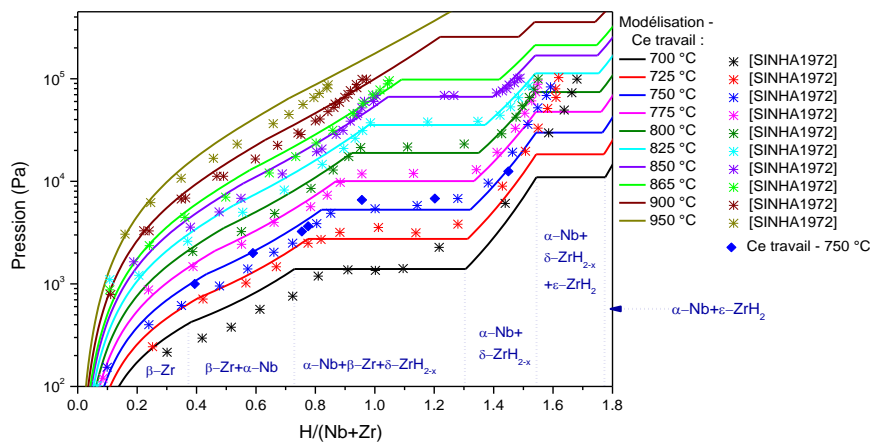


Figure 5-21. Isothermes pression-composition modélisées de  $Nb_{0,05}Zr_{0,95}$  à différentes températures et comparées avec les données de la littérature.

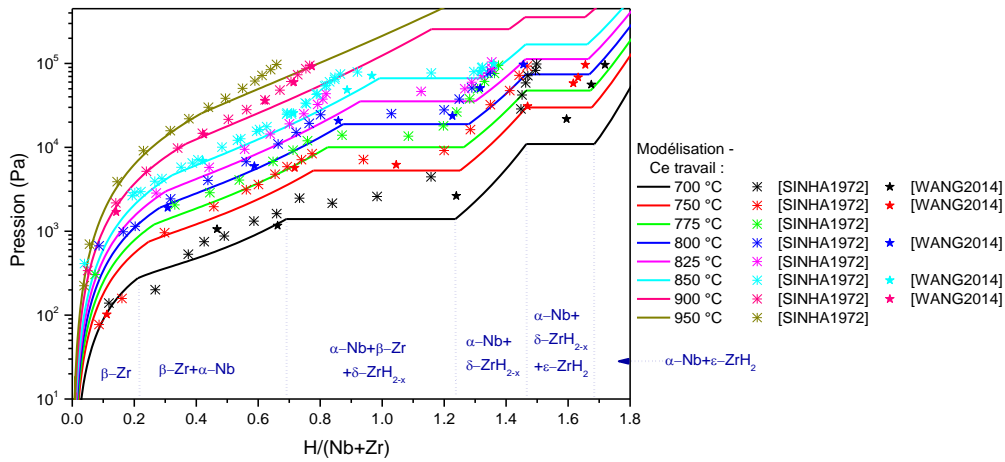


Figure 5-22. Isothermes pression-composition modélisées de  $\text{Nb}_{0,10}\text{Zr}_{0,90}$  à différentes températures et comparées avec les données de la littérature.

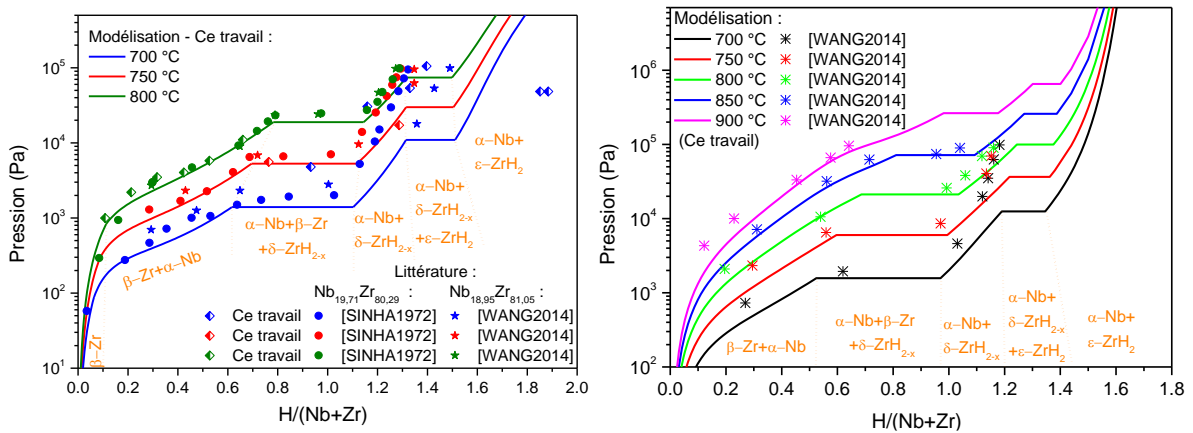


Figure 5-23. Isothermes pression-composition modélisées à différentes températures et comparées avec les données de la littérature pour les alliages  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}$  (à gauche) et  $\text{Nb}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}$  (à droite).

L'ensemble des paramètres du modèle sont listés dans le Tableau 5-6.

Tableau 5-6. Modèle utilisé et paramètres optimisés pour le système H–Nb–Zr.

Phase	Modèle	Paramètre ( $\text{J. mol}^{-1}$ )
Gaz	(H, H <sub>2</sub> , Zr, Zr <sub>2</sub> , Nb, HZr)	$G_H^{\text{Gaz}} = G_H^{\text{Gaz,SER}} + RT \ln p$
		$G_{H_2}^{\text{Gaz}} = G_{H_2}^{\text{Gaz,SER}} + RT \ln p$
		$G_{Zr}^{\text{Gaz}} = G_{Zr}^{\text{Gaz,SER}} + RT \ln p$
		$G_{Zr_2}^{\text{Gaz}} = G_{Zr_2}^{\text{Gaz,SER}} + RT \ln p$
		$G_{Nb}^{\text{Gaz}} = G_{Nb}^{\text{Gaz,SER}} + RT \ln p$
		$G_{HZr}^{\text{Gaz}} = G_{HZr}^{\text{Gaz,SER}} + RT \ln p$

		$G_H^{Liq} = G_H^{Liq}$ $G_{Nb}^{Liq} = G_{Nb}^{Liq}$ $G_{Zr}^{Liq} = G_{Zr}^{Liq}$
<b>Liquide</b>	(H, Nb, Zr)	$L_{Nb,Zr}^{0,Liq} = 13191,882$ $L_{Nb,Zr}^{1,Liq} = 10054,607$
		$G_{Nb:Va}^{hcp} = G_{Nb}^{hcp}$ $G_{Nb:H}^{hcp} = G_{Nb}^{SER} + G_{H_2}^{SER} - 4,123 + 130,8 T$ $L_{Nb:H,Va}^{0,hcp} = 0$
<b>hcp</b>	(Nb,Zr) <sub>1</sub> (H,Va) <sub>2</sub>	$G_{Zr:Va}^{hcp} = G_{Zr}^{SER}$ $G_{Zr:H}^{hcp} = G_{Zr}^{hcp} + G_{H_2}^{SER} - 91930 + 83,2 T + 9,2574 T$ $\quad\quad\quad + 11,5263 T$ $L_{Zr:H,Va}^{0,hcp} = -9,2574 T$ $L_{Nb,Zr:Va}^{0,hcp} = +24411$
		$L_{Nb,Zr:H}^{0,hcp} = 48278,56$ $L_{Nb,Zr:H}^{1,hcp} = -18120,60$
		$G_{Nb:Va}^{cc} = G_{Nb}^{cc}$ $G_{Nb:H}^{cc} = G_{Nb}^{cc} + \frac{3}{2} G_{H_2}^{SER} + 199994 + 196,20 T$ $L_{Nb:H,Va}^{0,cc} = -563483$ $L_{Nb:H,Va}^{1,cc} = -284063$ $L_{Nb:H,Va}^{2,cc} = 31269$ $L_{Nb:H,Va}^{3,cc} = 52413$
<b>cc</b>	(Nb,Zr) <sub>1</sub> (H,Va) <sub>3</sub>	$G_{Zr:Va}^{cc} = G_{Zr}^{cc}$ $G_{Zr:H}^{cc} = G_{Zr}^{cc} + \frac{3}{2} G_{H_2}^{SER} + 44853$ $L_{Zr:H,Va}^{0,cc} = -474971 + 359 T$ $L_{Zr:H,Va}^{1,cc} = -267893 + 200 T$ $L_{Zr,Nb:Va}^{0,cc} = +14389 + 4,2621 T$ $L_{Zr,Nb:Va}^{1,cc} = 3417,069$ $L_{Nb,Zr:H}^{0,cc} = 15247,30$ $L_{Nb,Zr:H}^{1,cc} = -1545,43$

$$\begin{aligned}
 G_{\text{Nb:Va}}^{cfc} &= G_{\text{Nb}}^{cfc} \\
 G_{\text{Nb:H}}^{cfc} &= G_{\text{Nb}}^{\text{SER}} + G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 63104 + 128,56 T \\
 \\ 
 G_{\text{Zr:Va}}^{cfc} &= G_{\text{Zr}}^{cfc} \\
 G_{\text{Zr:H}}^{cfc} &= G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} + G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 170490 + 208,2 T - 9,47 T \ln(T) \\
 L_{\text{Zr:H,Va}}^{0,cfc} &= + 14385 - 6 T \\
 L_{\text{Zr:H,Va}}^{1,cfc} &= - 106445 + 87,3 T
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_{\text{Nb,Zr:H}}^{0,cfc} &= 728,89 \\
 L_{\text{Nb,Zr:H}}^{1,cfc} &= -860,98 \\
 \\ 
 G_{\text{Nb:Va}}^{\text{epsilon}} &= G_{\text{Nb}}^{cfc} + 10000 \\
 G_{\text{Nb:H}}^{\text{epsilon}} &= G_{\text{Nb}}^{\text{SER}} + G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 46988 + 130,8 T \\
 \\ 
 G_{\text{Zr:Va}}^{\text{epsilon}} &= G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} + 7700 - 0,9 T \\
 G_{\text{Zr:H}}^{\text{epsilon}} &= G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} + G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 168215 + 110,5 T \\
 &\quad + 3,866 T \ln(T) \\
 L_{\text{Zr:H,Va}}^{0,\text{epsilon}} &= + 19900 \\
 \\ 
 L_{\text{Nb,Zr:H}}^{0,\text{epsilon}} &= -60034,47
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G_{\text{Nb:Va}}^{\beta} &= G_{\text{Nb}}^{cfc} + 5000 \\
 G_{\text{Nb:H}}^{\beta} &= G_{\text{Nb}}^{\text{SER}} + \frac{1}{2} G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 452226 + 68,55 T \\
 L_{\text{Nb:H,Va}}^{0,\beta} &= -31513 + 4,92 T \\
 L_{\text{Nb:H,Va}}^{1,\beta} &= 14993
 \end{aligned}$$

$$G_{\text{Zr:H}}^{\gamma} = G_{\text{Zr}}^{\text{SER}} + \frac{1}{2} G_{\text{H}_2}^{\text{SER}} - 88248 + 71,648 T$$

### Discussion

L'ensemble des données expérimentales pour le système ternaire H–Nb–Zr est bien décrit par notre modèle. Nous avons utilisé uniquement 7 termes d'interactions pour les quatre phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  sans termes entropiques.

L'optimisation des termes d'interactions pour les phases hydrures  $\delta$  et  $\epsilon$ , nous a permis de prendre en compte la solubilité du niobium dans le zirconium, notamment pour la phase  $\epsilon$  de composition atomique  $\text{Nb}_{0,060}\text{Zr}_{0,2733}\text{H}_{0,667}$  à 430 °C correspondant à notre hydrure synthétisé et noté  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{2,00}$  dans la section précédente.

Les courbes PCTs calculées vis-à-vis des points expérimentaux sont bien modélisées à l'exception de la courbe PCT pour  $\text{Nb}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  au-dessus de 800 °C où un écart est visible. Cependant, cet écart n'apparaît pas à ces hautes températures pour les compositions inférieures d'alliages Nb–Zr comme  $\text{Nb}_{0,025}\text{Zr}_{0,975}$  et les compositions supérieures d'alliages Nb–Zr comme  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}$ . Ainsi, nous avons conclu à une incertitude sur ces données mesurées par [SINHA1972].

## 5.4. Conclusion

La revue critique de la littérature sur le système H–Nb nous a amené à réaliser une nouvelle description thermodynamique. Les équilibres entre les phases et les propriétés thermodynamiques sur ce système ont été montrés. La limitation du nombre de valeurs optimisées a permis et permettra la réalisation d'extrapolation sur des systèmes d'ordre supérieur contenant de l'hydrogène et du niobium.

La description du système ternaire H–Nb–Zr a nécessité l'acquisition de nouvelles données expérimentales afin de confirmer les données de la littérature pour les isothermes et également pour compléter les connaissances sur ce système lorsque la teneur en niobium est supérieure à 2,5% mass. Nb. Pour la première fois, nous avons mis en évidence une grande solubilité du niobium dans la phase  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$ . Ce résultat a été confirmé par les analyses complémentaires effectuées en DRX et en MEB. Sur ce système, la majorité des analyses *ex-situ* de nos échantillons hydrogénés n'a pas permis d'obtenir les phases à l'équilibre à haute température (entre 430 et 900 °C) car nous n'avons pas réussi à figer les phases à température ambiante après les différentes expériences ou les différents recuits et la cinétique de ces réactions était lente.

Une modélisation complète de ce système ternaire a été effectuée dans le domaine de température et de pression considérée. Notre modélisation retranscrit parfaitement les données de la littérature ainsi que nos données.

Pour des matériaux utilisés dans le stockage de l'hydrogène ou dans les gaines de combustibles contenant du niobium et du zirconium, du chrome ou un revêtement en chrome est utilisé respectivement (Chapitre 1). Ainsi, une description thermodynamique de systèmes à base de chrome apparaît comme judicieuse et celle-ci sera détaillée au chapitre suivant (Chapitre 6).

## Références

- [ABLEITER1975] M. ABLEITER, U. GONSER, *Zeitschrift für Metallkunde* - Vol.66, (1975), No.2, p. 86-92
- [AGABABYAN1982] E. AGABABYAN, S. KHARATYAN, A. MERZHANOV - *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, Vol.27, (1982), No.4, p. 1070-1072
- [ALBRECHT1958] W.M. ALBRECHT, M.W. MALLETT, W.D. GOODE - *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.105, (1958), No.4, p. 219-223
- [ALBRECHT1959] W.M. ALBRECHT, W.D. GOODE, M.W. MALLETT - *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.106, (1959), No.11, p. 981-986
- [ARONSON1970] S. ARONSON, J.J. REILLY, R.H. WISWALL - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.21, (1970), No.4, p. 439-442
- [BARROW2013] L. BARROW, A.T.W. BARROW, J. ALMER, M.R. DAYMOND - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.442, (2013), No.1, p. 292-297
- [BRAUER1958] G. BRAUER, H. MULLER Wiley - *Angewandte Chemie*, Vol.70, (1958), No.2, p. 53-54
- [BRAUER1961] G. BRAUER, H. MULLER Pergamon- *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol.17, Pergamon (1961), No.1-2, p. 102-107
- [BUCK1971] O. BUCK, D.O. THOMPSON, C.A. WERT - *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.32, (1971), No.10, p. 2331-2344
- [BURCH1976] R. BURCH, N.B. FRANCIS - *Journal of the Less Common Metals, Hydrogen in metals*, Vol.49, (1976), p. 371-384
- [CHASE1982] M.W. CHASE, J.L. CURNUTT, J.R. DOWNEY, R.A. McDONALD, A.N. SYVERUD, E.A. VALENZUELA - *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.11, (1982), No.3, p. 695-940
- [CRAFT1988] A. CRAFT, T. KUJI, T.B. FLANAGAN - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.18, (1988), No.6, p. 1149-1163
- [DANTZER1993] P. DANTZER, W. LUO, T.B. FLANAGAN, J.D. CLEWLEY - *Metallurgical Transactions A*, Vol.24, (1993), No.7, p. 1471-1479
- [DINSDALE1991] A.T. DINSDALE - *Calphad*, Vol.15, (1991), No.4, p. 317-425
- [DUPIN] N. DUPIN, I. ANSARA - *H-Nb*, Contrat de recherche CEA 5050 6B048630
- [DUPIN1999] N. DUPIN, I. ANSARA, C. SERVANT, C. TOFFOLON, C. LEMAIGNAN, J.C. BRACHET - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.275, (1999), No.3, p. 287-295
- [FUJITA1979] K. FUJITA, Y.C. HUANG, M. TADA - *Materials Science - Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.43, (1979), No.7, p. 601-610



- [GUILLERMET1991] A. GUILLERMET - *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol.82, (1991), No.6, p. 478-487
- [HAGEN1930] H. HAGEN, A. SIEVERTS - *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol.185, (1930), No.3-4, p. 225-238
- [JOUBERT2012] J.-M. JOUBERT - *JOM*, Vol.64, (2012), No.12, p. 1438-1447
- [KATZ1958] O.M. KATZ, E.A. GULBRANSEN - *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.105, (1958), No.12, p. 756-757
- [KHATAMIAN1997] D. KHATAMIAN, I.P. SWAINSON, M.J.W. LUCAS, J.H. ROOT - *Physica B: Condensed Matter, Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering*, Vol.241-243, (1997), p. 1255-1257
- [KLEPPA1974] O.J. KLEPPA, P. DANTZER, M.E. MELNICHAK - *The Journal of Chemical Physics*, Vol.61, (1974), No.10, p. 4048-4058
- [KUJI1984A] T. KUJI, W.A. OATES - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.102, (1984a), No.2, p. 251-260
- [KUJI1984B] T. KUJI, W.A. OATES - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.102, (1984b), No.2, p. 261-271
- [LAFAYE2017] P. LAFAYE, *Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliages à base zirconium*, UPEC, Thèse, 2017
- [LAFAYE2019] P. LAFAYE, C. TOFFOLON-MASCLET, J.-C. CRIVELLO, J.-M. JOUBERT - *Calphad*, Vol.64, (2019), p. 43-54
- [LÄSSER1985] R. LÄSSER, K. BICKMANN - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.132, (1985), No.3, p. 244-248
- [LUO1991] W. LUO, T. KUJI, J.D. CLEWLEY, T.B. FLANAGAN - *The Journal of Chemical Physics*, Vol.94, (1991), No.9, p. 6179-6189
- [NAMBU2005] T. NAMBU, N. SHIMIZU, H. EZAKI, H. YUKAWA, M. MORINAGA - *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol.69, (2005), No.9, p. 841-847
- [OKAMOTO2013] H. OKAMOTO - *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol.34, (2013), No.2, p. 163-164
- [PADURETS1987] L.N. PADURETS, A.L. SHILOV, M.E. KOST, N.T. KUZNETSOV - *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, Vol.61, (1987), No.3, p. 809-812
- [PLACKOWSKI1995] T. PLACKOWSKI, D. WŁOSEWICZ, N.I. SOROKINA - *Physica B: Condensed Matter*, Vol.212, (1995), No.2, p. 119-124
- [PRYDE1969] J.A. PRYDE, C.G. TITCOMB - *Transactions of the Faraday Society*, Vol.65, (1969), No.0, p. 2758-2765

- [PRYDE1972A] J.A. PRYDE, C.G. TITCOMB - *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol.5, (1972a), No.12, p. 1293-1300
- [PRYDE1972B] J.A. PRYDE, C.G. TITCOMB - *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol.5, (1972b), No.12, p. 1301-1308
- [REILLY1970] J.J. REILLY, R.H. WISWALL - *Inorganic Chemistry*, Vol.9, (1970), No.7, p. 1678-1682
- [SAWATZKY1967] A. SAWATZKY, B.J.S. WILKINS - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.22, (1967), No.3, p. 304-310
- [SCHNAHEL1972] D. SCHNAHEL D. SCHNAHEL - *Widerstandsrelaxation am System Niob-Wasserstoff*, Berichte der Kernforschungsanlage, Jülich, Report Jül-0878-FF, (1972)
- [SCHOBER1978] T. SCHOBER, H. WENZL, *The systems NbH(D), TaH(D), VH(D) : Structures, phase diagrams, morphologies, methods of preparation*, ALEFELD, G. ; VÖLKL, J. (éd.): *Hydrogen in Metals II*. Berlin, (1978) — ISBN 978-3-540-08883-7, p. 11-71
- [SIEVERTS1941] A. SIEVERTS, H. MORITZ - *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol.247, (1941), No.1-2, p. 124-130
- [SINHA1976a] V.K. SINHA - *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol.72, (1976a), p. 134-142
- [SINHA1976b] V.K. SINHA - *Metallurgical Transactions A*, Vol.7, (1976b), No.3, p. 472-475
- [SINHA1970] V.K. SINHA, K.P. SINGH - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.36, (1970), No.2, p. 211-217
- [SINHA1972] V.K. SINHA, K.P. SINGH - *Metallurgical Transactions*, Vol.3, (1972), No.6, p. 1581-1585
- [SOMENKOV1968] V.A. SOMENKOV, A.V. GURSKAYA, M.G. ZEMLYANOV, M.E. KOST, N.A. CHERNOPEKOV, A.A. CHERTKOV - *Soviet Physic - Solid State*, Vol.10, (1968), p. 1076-1081
- [SOROKINA1993] N.I. SOROKINA, D. WŁOSEWICZ, T. PLACKOWSKI - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.194, (1993), No.1, p. 141-145
- [STEPANOVA2015] E.N. STEPANOVA, G.P. GRABOVETSKAYA, I.P. MISHIN - *Journal of Alloys and Compounds, Supplement Issue: Proceedings from the 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, Vol.645, (2015), p. S271-S274
- [STEWART1975] S.A. STEWARD - *The Journal of Chemical Physics*, Vol.63, (1975), No.2, p. 975-979
- [TAI2016] M. TAI, *Parameter conversion of Gibbs energy function between different sublattice models for interstitial solutions*, Calphad conference (2016).

- [TRETKOWSKI1971] J. TRETKOWSKI, J. VÖLKL, G. ALEFELD De Gruyter- *Zeitschrift für Naturforschung A*, Vol.26, De Gruyter (1971), No.3, p. 588-590
- [VELECKIS1969] E. VELECKIS, R.K. EDWARDS - *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.73, (1969), No.3, p. 683-692
- [WALTER1965] R. WALTER, W. CHANDLER - *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, Vol.233, (1965), No.4, p. 762-
- [WANG2011A] J. WANG, L. WANG, W. CHEN, Q. HUANG, J. SHEN - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.409, (2011a), No.1, p. 47-52
- [WANG2011B] J. WANG, X. ZHAO, Q. HUANG, L. WANG, J. SHEN - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.412, (2011b), No.2, p. 268-273
- [WANG2014] J. WANG, L. WANG, S. YAN - *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*, Vol.43, (2014), No.8, p. 1876-1880
- [WELTER1983A] J.-M. WELTER, H. LILIENTHAL - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.90, (1983a), No.2, p. 291-297
- [WELTER1983B] J.-M. WELTER, F. SCHONDUBE - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.13, (1983b), No.2, p. 529-544
- [WESTLAKE1975] D.G. WESTLAKE, S.T. OCKERS - *Metallurgical Transactions A*, Vol.6, (1975), No.2, p. 399-402
- [WEYMANN1986] K. WEYMANN, H. MULLER - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.119, (1986), No.1, p. 127-130
- [WHITTON1976] J.L. WHITTON, J.B. MITCHELL, T. SCHOBER, H. WENZL - *Acta Metallurgica*, Vol.24, (1976), No.6, p. 483-490
- [WŁOSEWICZ1995] D. WŁOSEWICZ, T. PLACKOWSKI, N.I. SOROKINA - *Physica B: Condensed Matter*, Vol.212, (1995), No.2, p. 113-118
- [WOO1992] O.T. WOO, G.J.C. CARPENTER - *Microscopy Microanalysis Microstructures*, Vol.3, (1992), No.1, p. 35-44
- [YAMANAKA1997] S. YAMANAKA, M. MIYAKE, M. KATSURA - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.247, (1997), p. 315-321
- [YOSHINARI1982] O. YOSHINARI, M. KOIWA - *Acta Metallurgica*, Vol.30, (1982), No.11, p. 1979-1986
- [ZABEL1976] H. ZABEL, H. PEISL - *Physica Status Solidi (a)*, Vol.37, (1976), No.1, p. K67-K70
- [ZABEL1979] H. ZABEL, J. PEISL - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.9, (1979), No.7, p. 1461-1476
- [ZHONG2012] Y. ZHONG, D.D. MACDONALD - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.423, (2012), No.1, p. 87-92





## Chapitre 6 : Systèmes à base de chrome

### 6.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des systèmes Cr, Cr-H et Cr-H-Zr. L'objectif de ce chapitre est la description de chacun de ces systèmes.

Plusieurs modèles ont été proposés pour la description du système unaire Cr à pression ambiante [ANDERSSON1985 ; DINSDALE1991 ; OBAIED2020 ; THURNAY1998 ; VRESTAL2012]. A ce jour, aucune modélisation ou extrapolation n'a été réalisée sur les systèmes Cr-H et Cr-H-Zr.

Comme mentionné au Chapitre 1, le chrome forme des hydrures à haute pression. Par conséquent, le modèle à haute pression de [LU2005] modifié par [Joubert2021] a été utilisé pour tenir compte de la variation des propriétés thermodynamiques à des pressions supérieures à 100 bar (Chapitre 3). De plus, à haute pression, le dihydrogène gazeux n'a plus un comportement idéal, ainsi, l'équation d'état introduite par [Joubert2010] pour décrire la non-idéalité du dihydrogène a été utilisée (Chapitre 3).

Dans le but d'avoir une description homogène et compatible, le système unaire Cr a été modélisé en utilisant le modèle du chrome à pression ambiante de [DINSDALE1991] auquel une contribution à haute pression a été ajoutée, section 6.2, permettant d'obtenir le diagramme unaire Cr jusqu'à 50 GPa.

L'interaction du chrome avec l'hydrogène a été modélisée en utilisant les données expérimentales disponibles et nos données calculées par DFT et phonons pour modéliser ce système jusqu'à 18 GPa, section 6.3.

La robustesse des modèles proposés pour Cr et Cr-H est testée en réalisant une extrapolation sur le système Cr-H-Zr à partir des systèmes binaires H-Zr (Chapitre 4), Cr-Zr [LAFAYE2019] et Cr-H (ce chapitre), section 6.4.

Pour chaque système, nous présenterons un état de l'art des systèmes où le choix des données sera explicité, puis nous évaluerons les systèmes *via* la méthode Calphad avant de conclure sur une discussion des résultats obtenus.

Dans le cadre de ce travail, Jean-Claude Crivello a effectué les calculs DFT et de phonons afin d'obtenir les enthalpies de formation des composés et les évolutions du volume molaire en fonction de la température et de la pression, le changement du module de compressibilité en fonction de la température ainsi que l'évolution de l'expansion thermique en fonction de la température du modèle de haute pression.

## 6.2. Le système unaire Cr

Les états stables du chrome sont les formes  $cc$  ( $cI2$ ,  $W$ ,  $Im\bar{3}m$ ) et liquide selon la température et la pression considérée. Le système unaire a fait l'objet de nombreuses descriptions thermodynamiques au cours du temps par [ANDERSSON1985 ; DINSDALE1991 ; OBAIED2020 ; THURNAY1998 ; VRESTAL2012] uniquement à pression ambiante. Ainsi, nous harmoniserons la description de ce système en utilisant la description la plus répandue de [DINSDALE1991] dont le modèle sera complété avec les données à haute pression. Le lecteur est invité à lire [OBAIED2020] pour des informations concernant la transformation de phases et les propriétés thermodynamiques pour le Cr pur. Un tableau reprenant la liste complète des données de la littérature pour le chrome à haute pression est disponible en Annexe D.

### 6.2.1. Etat de l'art

#### La phase solide

Le chrome est antiferromagnétique à basse température puis paramagnétique au-delà de 38 °C [THURNAY1998]. Le point de fusion fait l'objet de nombreux débats car celui-ci est évalué entre 1860 °C et 1907 °C selon [OKAMOTO2016 ; DINSDALE1991].

Les variations des volumes molaires  $V_m^{Cr,cc}$  avec la température et/ou la pression ont été déterminées par diffraction par [BOLEF1963 ; COMBLEY1968 ; DUBROVINSKAIA1997 ; GORDIENKO1971 ; KOUMELIS1973 ; MÜLLER1965 ; ROSS1963 ; STRAUMANIS1955 ; VASYUTINSKII1961], par rayonnement gamma par [MAKEEV1990 ; STANKUS1993] et par ondes de choc par [MCQUEEN1960]. L'expansion thermique du chrome  $cc$   $\alpha^{Cr,cc}$  a été étudiée par interférométrie par [ERFLING1939 ; FINE1951 ; HIDNERT1941], par absorption des rayons  $\gamma$  par [STANKUS1993], par dilatométrie par [WHITE1996] et par diffraction par [DUBROVINSKAIA1997]. Enfin, la dépendance du module de compressibilité  $B^{Cr,cc}$  a été étudié jusqu'à 1330 °C par [BOLEF1963 ; KATAHARA1979 ; LAHTEENKORVA1981 ; PALMER1971 ; WHITE1986].

Lors de l'évaluation, certaines données expérimentales ont été exclues dues à des contaminations qui ont été introduites soit pendant la préparation de l'échantillon soit pendant les mesures [BOLEF1963 ; COMBLEY1968 ; MAKEEV1990 ; STANKUS1993]. Les données de [TKACZ1998] ont été rejetées en raison de l'absence de contrôle de la pression quasi-hydrostatique dans leurs expériences selon [MARIZY2018].

#### La phase liquide

La courbe de fusion en fonction de la pression a été mesurée par [ERRANDONEA2001]. La dépendance en température du volume molaire du chrome liquide a été recueillie jusqu'à 2230 °C par [MAKEEV1990 ; SAITO1969 ; STANKUS1993].

Dans cette évaluation, les données de [SAITO1969] ont été utilisées, celles de [STANKUS1993] ont été partiellement utilisées et celles de [MAKEEV1990] ont été rejetées. Des probables contaminations, principalement par l'oxygène, ont été introduites pendant leurs expériences.

### 6.2.2. Modélisation

L'équation d'état du modèle de [LU2005] améliorée par [JOUBERT2021] a été utilisée pour affiner, par la méthode des moindres carrés, ses paramètres en utilisant le logiciel Thermo-Calc [ANDERSSON2002] et le module Parrot [SUNDMAN1985]. Le modèle utilisé ne tient pas compte de l'effet de la pression et de la température sur les propriétés magnétiques du matériau ; ici, l'anomalie magnétique autour de 38 °C a été ignorée. De plus, uniquement les données au-dessus de la température ambiante seront affinées (Chapitre 3). Enfin, les paramètres de dépendance du volume en fonction de la température et de la pression ont été affinés en utilisant uniquement les données expérimentales. Dans ce cas, les calculs DFT et de phonons sous-estiment systématiquement le volume molaire, l'expansion thermique et le module de compressibilité comme montré par [MARIZY2018 ; YU2015].

### Résultats

Le volume molaire obtenu par l'affinement de notre modèle pour le chrome *cc* et liquide est montré en Figure 6-1. Gauche. L'évolution de la température de fusion en fonction de la pression est représentée en Figure 6-1. Droite ; l'utilisation du modèle haute pression permet la variation de la température de fusion en fonction de la pression.

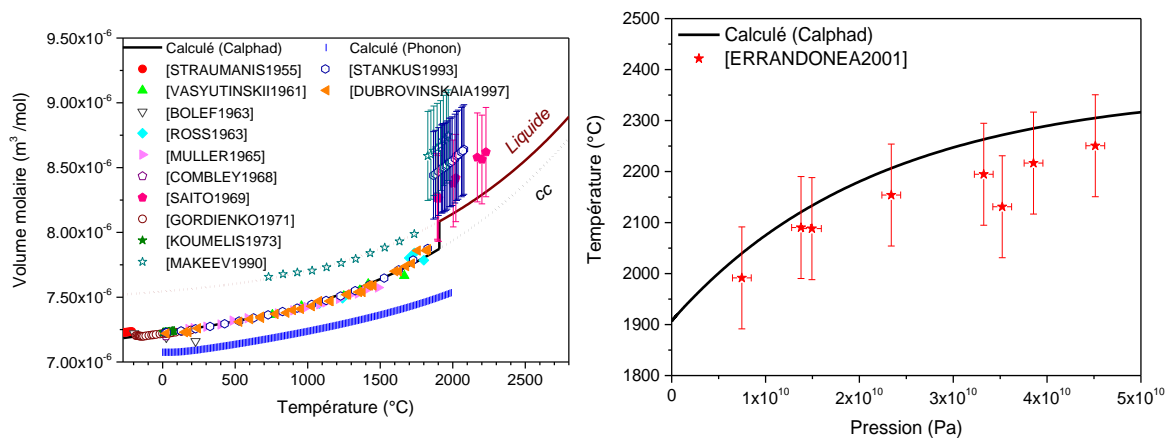


Figure 6-1. A gauche : Volume molaire des phases *cc* et liquide du chrome en fonction de la température déterminé par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : La courbe de fusion du chrome en fonction de la pression déterminée par la modélisation Calphad.

L'évolution de l'expansion thermique de la phase *cc* en fonction de la température est décrite en Figure 6-2.



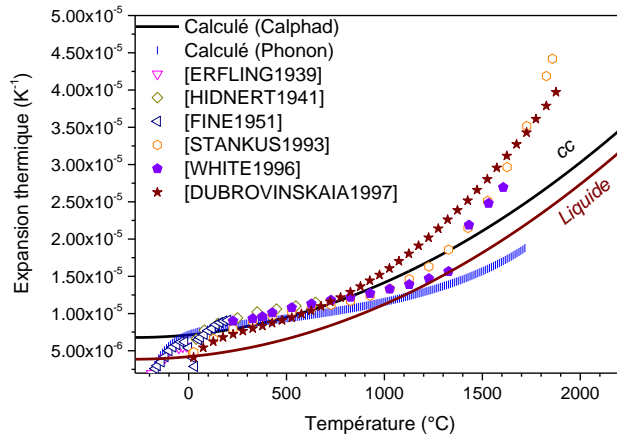


Figure 6-2. Expansion thermique des phases *cc* et liquide du chrome en fonction de la température, déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons.

La détermination des variables  $V_C$  et  $V_K$  du modèle a été effectuée en évaluant le changement avec la pression du volume molaire de la phase solide ainsi que le changement du module de compressibilité avec la température, Figure 6-3. Gauche et Figure 6-3. Droite respectivement.

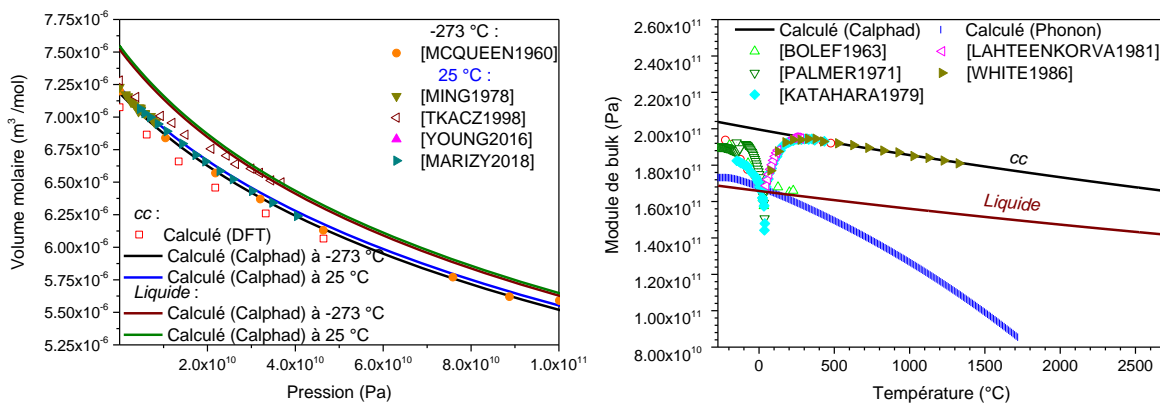


Figure 6-3. A gauche : Volume molaire des phases *cc* et liquide du chrome en fonction de la pression déterminé par la modélisation Calphad et les calculs DFT. A droite : Le module de compressibilité des phases *cc* et liquide en fonction de la température déterminé par la modélisation Calphad et les calculs de phonons.

Concernant la phase liquide, nous ne disposons que de 4 jeux de données pour le liquide (3 jeux pour  $V_m = f(T)$  et 1 jeu pour  $T_f = f(p)$ ). Ces données sont insuffisantes pour ajuster le modèle, ainsi, nous avons mis les mêmes valeurs pour la phase liquide que pour la phase *cc*. De plus, l'absence de données de volume molaire en fonction de la pression à haute température ne permet pas d'ajuster les pressions de coupure ( $p_{cut}$  et  $p_{cut'}$ ) et donc ces pressions de coupure ont été fixées. Les paramètres obtenus pour les phases *cc* et liquide du chrome pur après optimisation sont listés dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1. Valeurs des différents paramètres du modèle haute pression pour le système unaire Cr

Phase	Paramètre (J. mol <sup>-1</sup> )
-	$p_{cut} = 1.10^{-9}$ $p_{cut'} = 1.10^{-12}$
Liquide	$V_{Cr:VA}^{0,Liq} = 7,5200.10^{-6}$ $V_{Cr:VA}^{A,Liq} = 1,1608.10^{-5} T \exp(-\frac{p}{p_{cut'}}) + 4,5466.10^{-12} T^3 \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$ $V_{Cr:VA}^{C,Liq} = 1,5202.10^{-6}$ $V_{Cr:VA}^{K,Liq} = 5,9269.10^{-12} + 3,7849.10^{-16} T \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$
cc	$V_{Cr:VA}^{0,cc} = 7,1846.10^{-6}$ $V_{Cr:VA}^{A,cc} = 2,0358.10^{-5} T \exp(-\frac{p}{p_{cut'}}) + 4,5466.10^{-12} T^3 \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$ $V_{Cr:VA}^{C,cc} = 1,5202.10^{-6}$ $V_{Cr:VA}^{K,cc} = 4,9076.10^{-12} + 3,7849.10^{-16} T \exp(-\frac{p}{p_{cut}})$

### Discussion

Le modèle et les valeurs proposées pour  $V_A$ ,  $V_C$  et  $V_K$  des *end-members* du Cr cc et liquide permettent de reproduire de façon optimale les valeurs expérimentales dans la plage de température et de pression considérée.

Tout d'abord, le volume molaire du liquide  $V_{Cr:VA}^{0,liq}$  à 0 K doit être plus grand que celui du solide  $V_{Cr:VA}^{0,bcc}$  ( $7,1846.10^{-6} \text{ m}^3. \text{ mol}^{-1}$ ), celui-ci a ainsi été ajusté à  $7,52.10^{-6} \text{ m}^3. \text{ mol}^{-1}$  en utilisant les données expérimentales. Ensuite, l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \text{ (Équation 6-1)}$$

où  $\Delta V_m$  est le volume total de fusion et  $\Delta S_m$  le changement d'entropie de fusion du système montre la dépendance entre le volume molaire et la température de fusion. Dans cette étude, il a été impossible d'ajuster correctement et simultanément  $T_f = f(p)$ , Figure 6-1. Droite, et  $V_m = f(T)$ , Figure 6-1. Gauche, du liquide. Un poids plus important a été mis sur les données de [ERRANDONEA2001], qui ont été jugées fiables, par rapport aux données du volume molaire du liquide en fonction de la température. Après cette optimisation, un accord satisfaisant avec les données expérimentales sélectionnées a été obtenu comme le montrent les Figure 6-1 à Figure 6-3.

A la pression de 1 bar, la température de fusion du chrome fixée par le modèle SGTE de [DINSDALE1991] pour la description du chrome est de 1907 °C. Or, après une revue de la bibliographie, Obaied et coll. ont conclu que la température de fusion doit être de 1863 °C [OBAIED2020]. Cependant, nous sommes contraints d'utiliser la base de données SGTE et nous

ne pouvons pas prendre en compte cette température de 1863 °C. Néanmoins, notre modèle reproduit bien la courbure de  $T_f = f(p)$ . De plus, si la différence de volume entre le solide et le liquide était plus importante (données de [MAKEEV1990 ; STANKUS1993]), la courbure de la pente  $T_f = f(p)$  ne serait pas bien ajustée ; ce qui permet de confirmer le choix des données de [SAITO1969].

Ce système a été bien modélisé, des faibles pressions jusqu'aux hautes pressions. Ici, la limite maximale de la modélisation en pression est de 50 GPa pour l'unuaire du chrome.

### 6.3. Le système Cr–H

La réaction du chrome avec l'hydrogène aboutit à la formation d'hydrures si et seulement si l'expérimentateur travaille, soit par voie électrochimique, soit sous haute pression, typiquement entre 2 et  $3 \cdot 10^8$  Pa pour le premier hydrure de chrome [BARANOWSKI1971]. En premier lieu, la description des phases du chrome est nécessaire afin de prendre en considération l'effet de la pression et de la température sur le comportement thermodynamique des phases *cc* et liquide du chrome (section 6.2).

Par conséquent, la modélisation complète du système Cr–H nécessite le recours à l'utilisation du modèle de [LU2005] amélioré par [Joubert2021] ainsi que de l'équation du dihydrogène gazeux à haute pression établie par [Joubert2010].

Un tableau reprenant la liste complète des données de la littérature pour la dépendance du volume en fonction de la pression et de la température pour Cr–H est disponible en Annexe E. Le tableau regroupant toutes les données diagrammatiques et les données thermodynamiques sur le système Cr–H est disponible en Annexe F.

#### 6.3.1. Etat de l'art

Cette partie sera divisée en deux sous-parties. Tout d'abord, toutes les phases nécessaires à la description par le modèle haute pression seront présentées. Ensuite, les données diagrammatiques et thermodynamiques sur le système Cr–H seront présentées.

L'hydrure  $\text{CrH}_3$  a été décrit il y a longtemps dans la littérature par [SARRY1955 ; WEICHSELFELDER1926] ; or depuis ces publications, cette phase n'a jamais été resynthétisée, son existence apparaît donc comme très incertaine et elle a été exclue de cette évaluation.

Récemment, des super hydrures ont été synthétisés par [MARIZY2018] ; la phase  $\text{Cr}_2\text{H}_3$  a été obtenue lorsque la pression a été augmentée au-dessus de 19 GPa (groupe d'espace *C2/m*), et la phase  $\text{CrH}_2$  (groupe d'espace *Pnma*), est produite au-dessus de 31 GPa. Ces super hydrures n'ont pas été pris en compte dans cette évaluation à cause du manque d'information disponible. Par conséquent, la pression maximale autorisée dans ce travail est de 18 GPa.

Pour rappel, la structure cristallographique doit être connue afin de pouvoir réaliser une modélisation (Chapitre 3). Le monohydrure,  $\text{CrH}$ , est hexagonal (*B8<sub>1</sub>*, NiAs, *P6<sub>3</sub>/mmc*) établi

depuis longtemps par diffraction neutronique par [ALBRECHT1963] avec le chrome situé en  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  et l'hydrogène en 0, 0, 0 ; l'autre hydrure est cubique ( $Fm\bar{3}m$ ). Revenons à la description de ce dernier hydrure.

### Etude de l'hydrure cubique *cfc*

Les données expérimentales trouvées sur la phase *cfc* sont listées dans le Tableau 6-2.

Tableau 6-2. Données expérimentales concernant la phase *cfc* du système Cr-H.

Méthode expérimentale	H/Cr et technique utilisée	Paramètre de maille (Å) et technique utilisée	$T$	$p$	Réf.
Electrochimique	- 1,7 et extraction à haute température des gaz	3,85 et DRX -	$T_{amb}$ -	- -	[SNAVELY1947]
Electrochimique	-	3,8605 et DRX	$T_{amb}$	Atm.	[SNAVELY1949]
Electrochimique	De 1,020 à 1,098 et extraction à chaud	-	-	-	[KNÖDLER1963]
Electrochimique	> 1,5 et burette à gaz	<del>2,878</del> -(papier) mais 3,878 (supposé) et DRX	$T_{amb}$	Atm.	[ROY1967]
Electrochimique	< 1,02 et chromatographie	3,853 et DRX	$T_{amb}$	Atm.	[STOCK1970]
Electrochimique pour faire <i>cfc</i> puis utilisation des hautes pressions pour l'expérience	$\approx 1$ et spectroscopie de masse	De 3,72 à 3,85 et DRX	$T_{amb}$	De atm à 37 GPa	[TKACZ1998]
Haute pression	-	-	De 230 à 1130 °C	De 2 à 5,5 GPa	[FUKAI2002]
Electrochimique	1,3(2) et spectroscopie de désorption thermique (TDS)	-	-	-	[MIURA2005]
	-	3,86 et DRX	$T_{amb}$	Atm.	

Electrochimique	0,93(4) et extraction à chaud	3,854(3) et DNP	- 265 °C	Atm.	[ANTONOV2007]
-----------------	----------------------------------	--------------------	----------	------	---------------

- : Information non disponible. DNP : Diffraction neutronique sur poudres.

A partir des différents diffractogrammes et des résultats obtenus par la diffraction des rayons X, il est établi que l'hydrure  $\text{CrH}_x$  a un sous-réseau du chrome de type *cfc* avec  $Fm\bar{3}m$  comme groupe d'espace. Par conséquent, la structure la plus probable de l'hydrure est soit NaCl (Strukturbericht *B1*) avec l'hydrogène situé dans le site octaédrique, soit  $\text{CaF}_2$  avec l'hydrogène localisé dans le site tétraédrique (*C1*). Les deux structures ne peuvent être distinguées par la diffraction des rayons X. Un complément d'information peut aussi être trouvé dans la composition du composé puisque la structure NaCl ne peut contenir plus de 1 H/M si aucune lacune métallique est considérée alors que la structure  $\text{CaF}_2$  peut contenir jusqu'à 2 H/M.

Historiquement, il a été postulé que le prototype de cette phase *cfc* était  $\text{CaF}_2$  par [SNAVELY1947 ; SNAVELY1949] par analogie avec les hydrures formés par les métaux *cc* comme le vanadium et le niobium. Il est à noter que jusqu'à maintenant, aucun article ne mentionne la synthèse du dihydrure stœchiométrique. [SNAVELY1947] et [ROY1967] ont déclaré avoir synthétisé des hydrures dont le rapport H/Cr est égal à 1,7 et supérieur à 1,5 respectivement. Cependant, Stock et coll. ont essayé de reproduire la synthèse de [SNAVELY1947] sans succès [STOCK1970]. Deux publications [KNÖDLER1963 ; STOCK1970] ont rapporté la préparation d'un hydrure *cfc* avec une composition H/Cr comprise entre 1,02 et 1,10. Miura et coll. ont revendiqué un rapport H/Cr supérieur à 1,0 [MIURA2005] ; cependant, aucune évolution des paramètres de maille en fonction de la composition n'est donnée. [TKACZ1998] a préparé un rapport H/Cr d'environ 1. Une diffraction neutronique a été réalisée par [ANTONOV2007] sur l'hydrure *cfc* synthétisé avec un rapport H/Cr égal à  $0,93 \pm 0,04$ .

Les volumes molaires en fonction de la composition reportée pour la phase *cfc* sont présentés en Figure 6-4. La ligne rouge représente l'augmentation de volume induit par l'hydrogène usuellement observée dans les hydrures, soit environ  $2 \text{ \AA}^3$  par atome d'hydrogène [PEISL1978]. Pour un rapport H/Cr = 0, la valeur de  $7,50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  a été choisie et elle correspond à la structure métastable du Cr *cfc* qui a été calculée par [LI2014]. Les symboles remplis de la Figure 6-4 représentent les différentes valeurs expérimentales trouvées par [ANTONOV2007 ; KNÖDLER1963 ; MIURA2005 ; ROY1967 ; SNAVELY1947 ; SNAVELY1949 ; STOCK1970 ; TKACZ1998]. Le paramètre de maille reste constant autour de  $3,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$  quelle que soit la teneur supposée en hydrogène ; cela est en contradiction avec le comportement habituellement observé qui est décrit par la ligne rouge. De plus, ces points expérimentaux sont situés sur la ligne rouge, si et seulement si le rapport H/M est proche de un. De plus, la tendance montrée par la ligne rouge est soutenue par les calculs DFT sur les deux prototypes. Le paramètre de maille obtenu pour le prototype  $\text{CaF}_2$  est de  $4,01 \text{ \AA}$ ,  $4,101 \text{ \AA}$  et  $4,085 \text{ \AA}$  par [SMITHSON2002 ; MIWA2002 ; DOTTOR2021] respectivement. En ce qui concerne la structure NaCl, le paramètre de maille calculé est de  $3,71 \text{ \AA}$ ,  $3,797 \text{ \AA}$  et  $3,779 \text{ \AA}$  par [SMITHSON2002 ; MIWA2002 ; DOTTOR2021] respectivement. Les paramètres de maille calculés dans la structure de type  $\text{CaF}_2$  sont donc en net désaccord avec les paramètres expérimentaux trouvés de  $3,85\text{--}3,86 \text{ \AA}$ . Antonov et coll. ont réalisé une étude ex-situ de diffraction des neutrons sur l'hydrure *cfc*. Ils

ont montré et prouvé que l'hydrure est  $Fm\bar{3}m$  [ANTONOV2007]. Ensuite, ils ont cherché sur quel site interstitiel, soit octaédrique ou soit tétraédrique, l'hydrogène se situait. Après la comparaison des différentes possibilités, ils ont pu affirmer que l'hydrogène est situé sur le site octaédrique confirmant la structure NaCl.

Une possible erreur dans l'évaluation de la composition peut s'expliquer par le fait que :

- Pendant la préparation électrochimique, des bulles de dihydrogène peuvent être piégées voire libérées pendant la synthèse (réaction concurrentielle).
- La précision de la technique de caractérisation utilisée en raison de la mauvaise précision de l'équipement ou d'un mauvais calibrage.

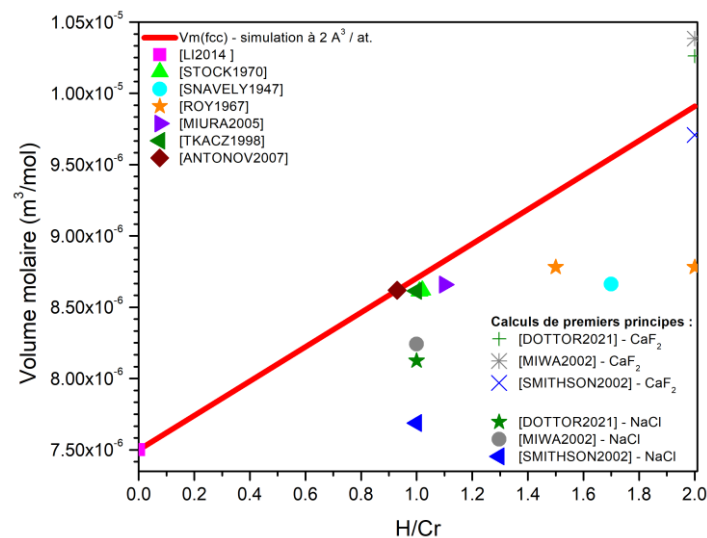


Figure 6-4. Volume molaire en fonction de H/Cr pour la phase *cfc*. La ligne rouge représente le changement de volume induit par l'hydrogène, c'est-à-dire  $2,0 \text{ \AA}^3$  par atome de métal [PEISL1978].

En conclusion, l'hydrure *cfc* a une structure de type NaCl avec l'hydrogène situé dans le site octaédrique et la composition H/Cr est de 1. Il a donc la même composition que l'autre hydrure CrH de structure NiAs.

### Dépendance du volume en fonction de la température et de la pression

Les hydrures *hcp*-CrH et *cfc*-CrH sont instables à la pression ambiante et ils sont produits soit par électrolyse, soit sous forte pression d'hydrogène.

#### *hcp*-CrH

Toutes les données expérimentales disponibles des volumes molaires en fonction de la température et/ou de la pression sur cet *end-member* ont été utilisées [BARANOWSKI1975 ;

KNÖDLER1963 ; MARIZY2018 ; MIURA2005 ; ROY1967 ; STOCK1970 ; TKACZ1998] ou ont servi de comparaison [ANTONOV2007 ; FUKAI2002 ; TKACZ1998 ; TKACZ1992].

En ce qui concerne le module de compressibilité, deux valeurs ont été rapportées par [TKACZ1998] et [MARIZY2018] à savoir 240 GPa et 177 GPa respectivement. La valeur expérimentale de [MARIZY2018] a été sélectionnée en raison d'une diminution du module de compressibilité lorsque la teneur en hydrogène augmente, comportement similaire observé sur d'autres systèmes métal-hydrogène, par exemple l'étude de [PEPIN2014] sur Fe-H.

### *cfc*-CrH

L'évolution des volumes molaires en fonction de la température et de la pression a été mesurée par [ANTONOV2007 ; FUKAI2002 ; MIURA2005 ; STOCK1970 ; TKACZ1998] et sélectionnée. Cependant, les données de [SNAVELY1947 ; SNAVELY1949 ; TKACZ1998] ont été rejetées en raison d'une contamination introduite lors de la préparation ou lors de la mesure des échantillons.

## Le système Cr-H

### Limite de solubilité de l'hydrogène dans les phases *cc* et liquide

La solubilité de l'hydrogène dans la phase *cc* a été mesurée par différentes techniques expérimentales. La méthode de Sieverts a été utilisée par [LUCKEMEYER1932 ; MARTIN1929 ; TKACZ1998], la mesure de la résistivité a été effectuée par [BARANOWSKI1972B] et les techniques d'extractions par [ARNOULT1973 ; MAZAEV1968 ; SHAPOVALOV1981]. Les données expérimentales ont été comparées entre elles afin de vérifier leurs compatibilités. Comme classiquement attendu, les différents auteurs ont mis en évidence une augmentation de la solubilité de l'hydrogène lorsque la température augmente. Or, Shapovalov et coll. ont mesurés, à basse température, une diminution de la solubilité avec la température ; c'est pourquoi, ces données ont été exclues [SHAPOVALOV1981].

La solubilité de l'hydrogène en phase liquide a uniquement été mesurée par [WEINSTEIN1963].

### Isotherme pression-composition

Les isothermes pression-composition ont été mesurées soit par absorption soit par décomposition pour les phases *cc* et *hcp* par [BARANOWSKI1971 ; BARANOWSKI1975, 1972a, 1972b ; PONIATOVSKI1976] et pour les phases *cc* et *cfc* par [TKACZ1998]. Les pressions moyennes de formation de l'hydruire *hcp*-CrH et *cfc*-CrH sont de 0,32 et 0,25 GPa à 150 °C respectivement. Une hystérèse de quelques kilobars est observée entre l'absorption et la décomposition des hydrures CrH.

### Données diagrammatiques complémentaires

Trois publications rapportent l'étude du diagramme de phases à haute température et à haute pression [FUKAI2002 ; MARIZY2018 ; PONIAOVSKII1976]. Poniatovskii et coll. ont réalisé des mesures de pression d'hydrogène en fonction de la température entre la température ambiante et 400 °C [PONIAOVSKII1976]. Le diagramme de phases a été étudié par [FUKAI2002] à la fois par rayonnement synchrotron et par spectroscopie de désorption thermique de 330 °C à 1130 °C et entre 1,8 et 5,4 GPa. Enfin, l'évolution du diagramme  $p-T$  a été analysée par [MARIZY2018] par une étude *in-situ* sur des échantillons mis dans une cellule à enclume diamant. L'ensemble de ces données a ainsi été mesuré de la température ambiante à 1230 °C et sur une large gamme de pression.

L'équilibre invariant liquide  $\rightarrow cc + \text{gaz}$  en fonction de la composition en hydrogène a été déterminé par [SHAPOVALOV1981] sur un domaine de composition allant de 0,010 à  $1,5 \cdot 10^7$  Pa.

### Données thermodynamiques

Les pressions de formation des deux hydrures étant relativement élevées, les études par calorimétrie pour extraire directement la mesure des enthalpies et les entropies de formation et de décomposition des hydrures seront très difficile à effectuer. Cependant, quelques auteurs ont étudié ces propriétés directement.

Pour le monohydrure hexagonal, l'enthalpie de désorption à 75 °C a été mesurée par calorimétrie par [SIEVERTS1928] sur  $\text{CrH}_{0,22}$  (7,95 kJ. mol<sup>-1</sup> H). Les enthalpies de désorption ont été déterminées par [RANDZIO1974] à 25 °C par calorimétrie sur des échantillons de compositions allant de  $\text{CrH}_{0,37}$  à  $\text{CrH}_{0,49}$ . La valeur moyenne trouvée est de - 8,01 kJ. mol<sup>-1</sup> H. [WOLF1971] a réalisé des mesures de chaleur spécifique sur trois échantillons,  $\text{CrH}_{0,84}$ ,  $\text{CrH}_{0,91}$  et  $\text{CrH}_{0,94}$ . De ses résultats et des valeurs des publications précédentes, il a calculé l'entropie de formation (-52 J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup> H.) à 25 °C.

Plusieurs auteurs dont [BARANOWSKI1975, 1972b ; WOLF1971] ont dérivé et extrapolé à température ambiante l'enthalpie de formation, à partir de la pression d'équilibre de *hcp*-CrH, et ils ont trouvé une valeur moyenne de  $- 7,55 \pm 1,30$  kJ. mol<sup>-1</sup> H.

Du côté de l'enthalpie de formation de l'hydrure *fcc*, elle a été extraite de la pression de plateau par [TKACZ1998] pour trouver - 7,301 kJ. mol<sup>-1</sup> H.

## 6.3.2. Description des phases du modèle

### Phase gaz

Le chrome et le dihydrogène sont considérés pour la modélisation de la phase gaz. L'énergie de Gibbs du chrome et du dihydrogène à  $p = 10^5$  Pa a été extraite des bases de données SSUB [SGTEV3] et PURE [DINSDALE1991] respectivement. Comme la modélisation de ce système implique des données à haute pression, la non-idéalité du dihydrogène doit être prise en compte à l'aide de l'équation développée par [JOUBERT2010]. A haute pression, nous avons choisi de



faire converger le volume molaire du chrome gazeux vers le volume molaire du chrome solide. Aucune interaction n'a été considérée entre le chrome et le dihydrogène.

### Phase liquide

Dans cette optimisation, la phase liquide est décrite par un modèle à deux sous-réseaux de formule  $(\text{Cr})_1:(\text{H}, \text{Va})_1$ . Le choix d'un modèle interstitiel plutôt que d'un modèle substitutionnel est motivé par :

- La compatibilité avec d'autres systèmes métal-hydrogène utilisant ce même modèle [BOURGEOIS2015 ; ZINKEVICH2002].
- La description donnée pour l'*end-member* riche en hydrogène ;  $\text{H}^{\text{liq}}$  pour le modèle substitutionnel et  $\text{CrH}^{\text{liq}}$  pour le modèle interstitiel. Cet  $\text{H}^{\text{liq}}$  est l'hydrogène atomique liquide qui est un composé théorique dont la valeur de l'enthalpie n'est pas statuée à ce jour dans la communauté. Or, pour réaliser des extrapolations à des systèmes d'ordres supérieurs, il faut avoir la même description pour tous les *end-members* (Chapitre 3). Ainsi, il apparaît judicieux d'utiliser un modèle interstitiel.

### Phases solides

Le modèle utilisé pour décrire la phase solide *cc* est un modèle à deux sous-réseaux avec  $(\text{Cr})_1:(\text{H}, \text{Va})_3$ . Le chrome occupe entièrement le réseau hôte *cc* représenté par le premier sous-réseau et l'hydrogène occupe les sites interstitiels tétraédriques représentés par le deuxième sous-réseau. Il s'agit du même modèle que celui utilisé précédemment pour H–Zr et H–Nb (voir partie 3.3.5). L'énergie de Gibbs est décrite dans la partie 6.3.3.

Le modèle utilisé pour décrire les phases hydrures est un modèle stœchiométrique  $(\text{Cr})_1:(\text{H})_1$  pour les phases *hcp* et *fcc*. L'hydrogène occupe complètement les sites octaédriques des deux structures. Cette description a été choisie en raison du manque de données concernant la non-stœchiométrie de ces phases en fonction de la température et de la pression. Leurs énergies de Gibbs sont décrites dans la partie 6.3.3.

#### 6.3.3. Description de l'énergie de Gibbs des phases

Comme mentionné au Chapitre 3, l'énergie de Gibbs totale est la somme de plusieurs contributions d'origine enthalpiques.

#### Enthalpie libre des hydrures

Les deux hydrures, *hcp* et *fcc*, sont modélisés comme des phases stœchiométriques. L'enthalpie libres de ces phases est exprimée comme dans l'Équation 3-3 de la partie 3.3.2 en ajoutant une contribution physique qui sera décrite en fin de partie 6.3.3. L'énergie de Gibbs du chrome a été prise de la base PURE [DINSDALE1991].

## Enthalpie libre des phases *cc* et liquide

Les enthalpies libres des phases *cc* et liquide ont été modélisées à l'aide du modèle en sous-réseau, détaillé partie 3.3.4, en ajoutant une contribution physique qui sera décrite en fin de partie 6.3.3. Pour ce système, la multiplicité  $n$  du sous-réseau, soit 1 pour la phase liquide et 3 pour la phase *cc*. L'énergie de Gibbs du chrome a été prise de la base PURE [DINSDALE1991].

## Enthalpie libre physique ${}^{\text{phys}}G^\Phi$

La dernière contribution de l'énergie de Gibbs restante à décrire est la contribution physique,  ${}^{\text{phys}}G^\Phi$ . Ici, les phases liquide et solide ont été séparées et l'équation est donnée par :

$${}^{\text{phys}}G^{\text{liquid}} = \Delta G_m^{\text{liquid}}(T, p) \text{ (Équation 6-2)}$$

$${}^{\text{phys}}G^\Phi = {}^{\text{magn}}G^\Phi + \Delta G_m^\Phi(T, p) \text{ } (\Phi = cc, hcp \text{ ou } cfc) \text{ (Équation 6-3)}$$

Les contributions magnétiques des phases solides à l'énergie de Gibbs totale ont été décrites en utilisant le modèle de [HILLERT1978 ; INDEN1981], voir l'Équation 3-2.

La dernière contribution est la dépendance en température et en pression des données de volume pour l'énergie de Gibbs molaire  $\Delta G_m^\Phi(T, p)$ . Dans cette modélisation, le modèle de [LU2005] modifié par [JOUBERT2010] a été utilisé, le détail du modèle a été présenté en section 3.4.

Les six différents *end-members*,  $\Delta G_{Cr:VA}^{\text{liquide}}(T, p)$ ,  $\Delta G_{Cr:H}^{\text{liquide}}(T, p)$ ,  $\Delta G_{Cr:VA}^{cc}(T, p)$ ,  $\Delta G_{Cr:H}^{cc}(T, p)$ ,  $\Delta G_{Cr:H}^{hcp}(T, p)$ ,  $\Delta G_{Cr:H}^{cfc}(T, p)$ , pour ce système ont été affinés en utilisant les données expérimentales et théoriques disponibles sur ce système.

## 6.3.4. Modélisation du système

La première partie est consacrée à la détermination des paramètres,  $V_0$ ,  $V_A$ ,  $V_C$  et  $V_K$ , du modèle haute pression. Chaque *end-member* du modèle a été affiné séparément pour les phases liquide, *cc*, *hcp* et *cfc*. La seconde partie est dédiée à l'optimisation globale du système.

## Application du modèle haute pression

### Résultats

#### *cc* et liquide

Les valeurs des paramètres des *end-members* Cr:Va des phases *cc* et liquide ont été reprises du système unaire Cr, Tableau 6-2.

Les paramètres  $V_A$ ,  $V_C$  et  $V_K$  correspondant au *end-member* Cr:H liquide ont été fixés aux mêmes valeurs Cr:Va liquide. Or, le volume molaire  $V_{Cr:H}^{0,liquide}$  ne peut être calculé dans notre cas. Ce volume molaire  $V_0$  peut être fixé au volume molaire de *hcp*-CrH multiplié par le rapport de compacité entre *hcp/liquide*. Cependant, la compacité du liquide est inconnue. En revanche

nous pouvons considérer pour les liquides que l'ordre à courte distance est comparable à celui d'une structure *cc*. En conséquence, le volume molaire  $V_{Cr:H}^{0,liquide}$  a été déterminé à partir de la valeur de  $V_{Cr:H}^{0,hcp}$  multiplié par le rapport de compacité *hcp/cc* (0,74/0,68).

Le volume molaire  $V_{Cr:H}^{0,cc}$  de  $CrH_3$  a été calculé par DFT,  $1,228 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les autres valeurs pour  $V_A$ ,  $V_C$  et  $V_K$  ont été fixées aux mêmes valeurs *cc*-Cr:Va en supposant que l'hydrogène n'affecte pas les propriétés physiques.

### hcp-CrH

L'évolution du volume molaire en fonction de la température et de la pression a été affinée en utilisant exclusivement les données expérimentales disponibles dans la littérature, Figure 6-5.

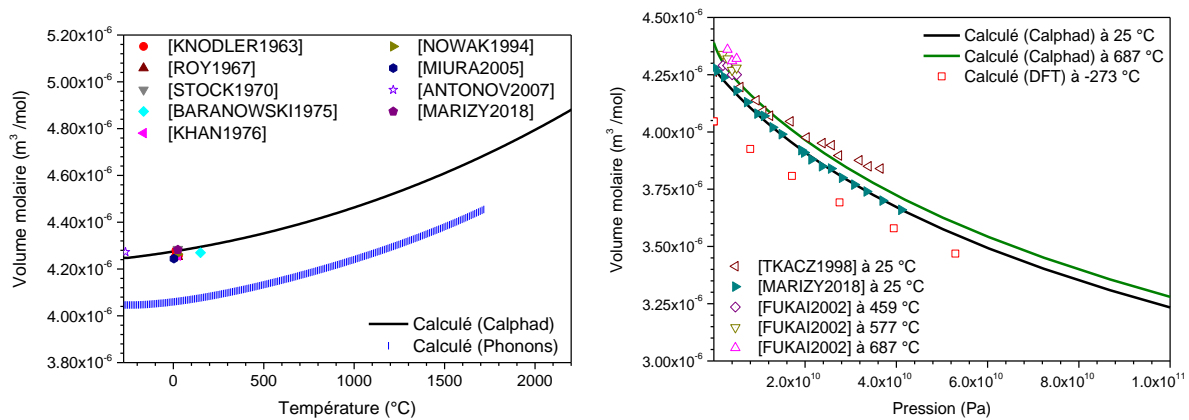


Figure 6-5. A gauche : Evolution du volume molaire de la phase *hcp*-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : Evolution du volume molaire de la phase *hcp*-CrH en fonction de la pression déterminée par la modélisation Calphad et les calculs DFT.

L'absence de données expérimentales pour l'expansion thermique nous a contraint à l'utilisation des données calculées, Figure 6-6.

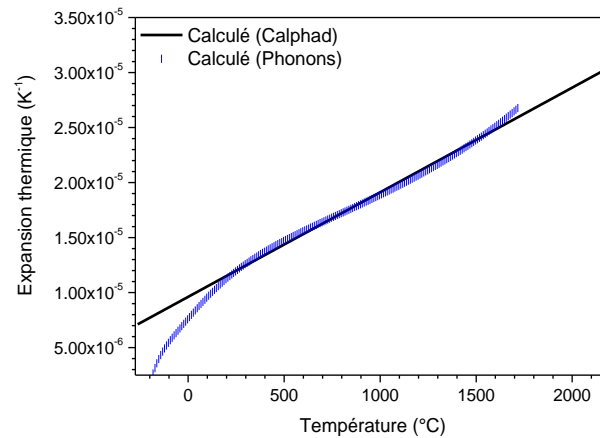


Figure 6-6. Evolution de l'expansion thermique de la phase *hcp*-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons.

La Figure 6-7 montre l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température. Comme pour la phase *cc*, nous avons choisi la valeur de [MARIZY2018] pour le module de compressibilité à température ambiante (177 GPa à 25 °C). C'est en choisissant la valeur de Marizy et coll. que nous avons déplacé les données calculées par phonons (Phonons déplacés) de - 51,25 GPa pour prendre en compte cette valeur et pour nous permettre d'ajuster les paramètres de  $V_K$ . Ainsi, les hydrures formés à partir du chrome pur auront un module de compressibilité inférieur à celui du chrome (nous avons 204 GPa à 0 K pour le chrome pur) et l'hydrogène est compressible au niveau des sites interstitiels.

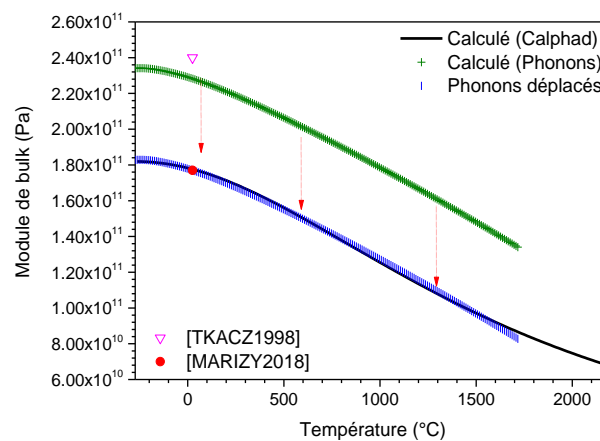


Figure 6-7. Evolution du module de compressibilité de la phase *hcp*-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons.

### *cfc*-CrH

Comme pour la phase *hcp*-CrH, le changement du volume molaire en fonction de la température et de la pression, Figure 6-8, a été modélisé en utilisant les données expérimentales disponibles.

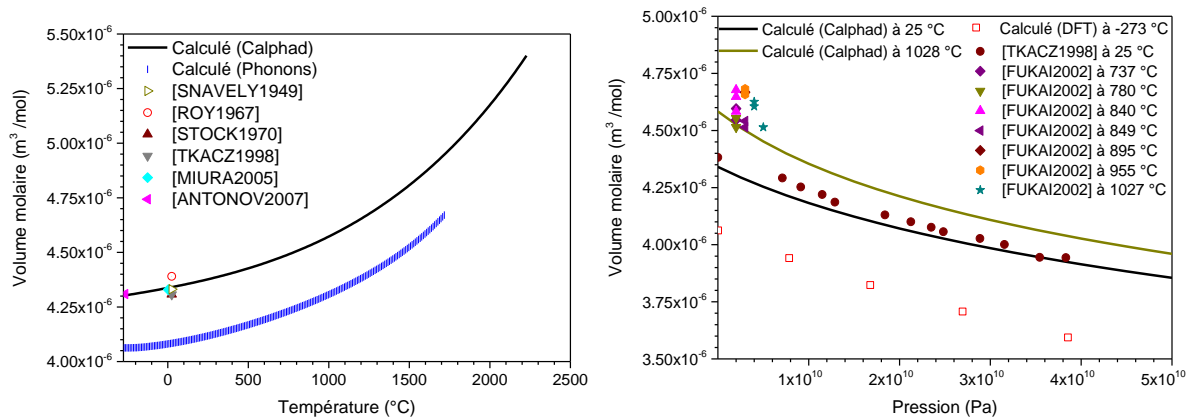


Figure 6-8. A gauche : Evolution du volume molaire de la phase *cfc*-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : Evolution du volume molaire de la phase *cfc*-CrH en fonction de la pression déterminée par la modélisation Calphad et les calculs DFT.

Le recours aux données calculées a été nécessaire pour affiner notre modèle concernant l'évolution de l'expansion thermique et du module de compressibilité, Figure 6-9.

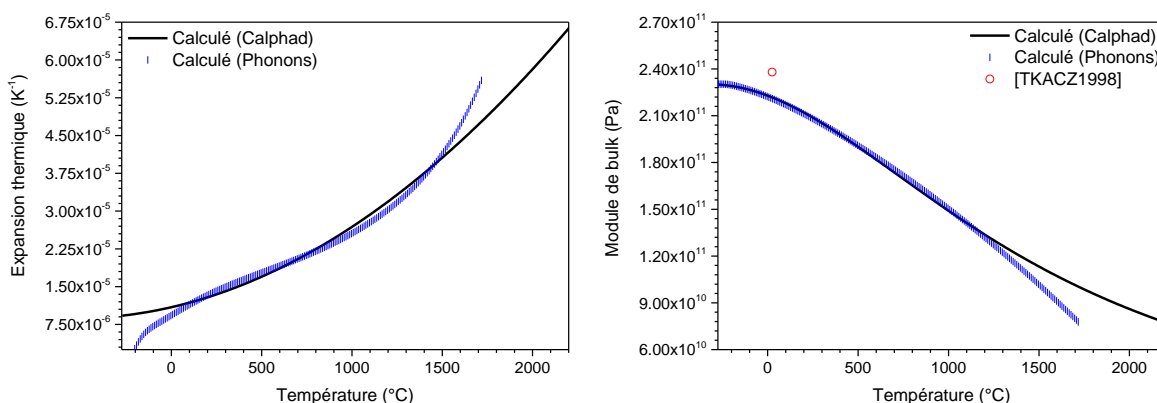


Figure 6-9. A gauche : Evolution de l'expansion thermique de la phase *cfc*-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : Evolution du module de compressibilité de la phase *cfc*-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons.

Les paramètres du modèle haute pression obtenus après l'affinement sont rapportés dans le Tableau 6-3.

Tableau 6-3. Valeurs des *end-members* affinés selon le modèle haute pression pour le système Cr-H.

Phase	Paramètre (J. mol <sup>-1</sup> )
	$p_{cut} = 1.10^{-9}$ $p_{cut'} = 1.10^{-12}$
Liquide	Cr $V_{Cr:Va}^{0,liq} = 7,5200. 10^{-6}$ $V_{Cr:Va}^{A,liq} = 1,1608. 10^{-5} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut'}}\right) + 4,5466. 10^{-12} T^3 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ $V_{Cr:Va}^{C,liq} = 1,5202. 10^{-6}$ $V_{Cr:Va}^{K,liq} = 5,9269. 10^{-12} + 3,7849. 10^{-16} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$
	CrH $V_{Cr:H}^{0,liq} = 9,2421. 10^{-6}$ $V_{Cr:H}^{A,liq} = 1,1608. 10^{-5} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut'}}\right) + 4,5466. 10^{-12} T^3 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ $V_{Cr:H}^{C,liq} = 1,5202. 10^{-6}$ $V_{Cr:H}^{K,liq} = 5,9269. 10^{-12} + 3,7849. 10^{-16} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$
cc	Cr $V_{Cr:Va}^{0,cc} = 7,1846. 10^{-6}$ $V_{Cr:Va}^{A,cc} = 2,0358. 10^{-5} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut'}}\right) + 4,5466. 10^{-12} T^3 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ $V_{Cr:Va}^{C,cc} = 1,5202. 10^{-6}$ $V_{Cr:Va}^{K,cc} = 4,9076. 10^{-12} + 3,7849. 10^{-16} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$
	CrH <sub>3</sub> $V_{Cr:H}^{0,cc} = 1,2283. 10^{-5}$ $V_{Cr:H}^{A,cc} = 2,0358. 10^{-5} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut'}}\right) + 4,5466. 10^{-12} T^3 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ $V_{Cr:H}^{C,cc} = 1,5202. 10^{-6}$ $V_{Cr:H}^{K,cc} = 4,9076. 10^{-12} + 3,7849. 10^{-16} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$
hcp	CrH $V_{Cr:H}^{0,hcp} = 8,4916. 10^{-6}$ $V_{Cr:H}^{A,hcp} = 2,1048. 10^{-5} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut'}}\right) + 1,4263. 10^{-8} T^2 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ $V_{Cr:H}^{C,hcp} = 1,7374. 10^{-6}$ $V_{Cr:H}^{K,hcp} = 5,4958. 10^{-12} + 1,5275. 10^{-18} T^2 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$
cfc	CrH $V_{Cr:H}^{0,cfc} = 8,6038. 10^{-6}$ $V_{Cr:H}^{A,cfc} = 2,7706. 10^{-5} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut'}}\right) + 6,1163. 10^{-9} T^2 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right) + 7,6773. 10^{-12} T^3 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$ $V_{Cr:H}^{C,cfc} = 8,4338. 10^{-7}$ $V_{Cr:H}^{K,cfc} = 4,3481. 10^{-12} + 1,4166. 10^{-16} T \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right) + 1,3452. 10^{-18} T^2 \exp\left(-\frac{p}{p_{cut}}\right)$

L'évolution du volume molaire en fonction du rapport H/Cr pour tous les *end-members* du système Cr–H est en Figure 6-10.

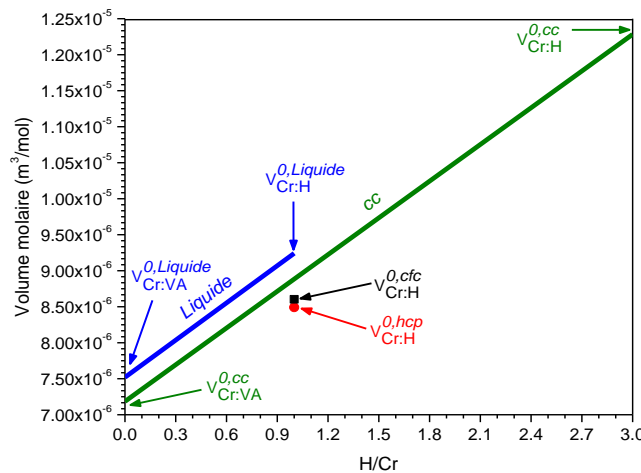


Figure 6-10. Volumes molaires des *end-members* en fonction de H/Cr.

## Discussion

### cc et liquide

Les différents paramètres du modèle,  $V_0$ ,  $V_A$ ,  $V_C$  et  $V_K$ , pour les phases liquide et solide ont été ajustés malgré le peu de données disponibles. Les hypothèses utilisées pour décrire les *end-members* métastables  $\text{CrH}_3$  et  $\text{CrH}$  des phases *cc* et liquide ont été approuvées ; il est à noter que ces *end-members* ont peu d'influence sur le modèle car ils sont très métastables.

### Les hydrures hcp et cfc

L'ajustement des données pour le module de compressibilité, Figure 6-7, est apparu comme nécessaire afin de respecter :

- La diminution du volume molaire en fonction de la pression pour l'hydrure *hcp*–CrH, Figure 6-5. Droite, nous indique que cet hydrure a un comportement de type interstitiel. Par conséquent, le module de compressibilité de la phase hydrure doit être inférieur à celui du métal pur.

Les paramètres affinés pour  $V_0$ ,  $V_A$ ,  $V_C$  et  $V_K$  ont permis, en utilisant la combinaison des données expérimentales et calculatoires, de reproduire au plus près le comportement des phases *hcp* et *cfc* en fonction des données disponibles. Il est important de noter la pertinence et l'utilité des données DFT et phonons pour décrire ce système selon le modèle de [LU2005] amélioré par [JOUBERT2021].

## Le système Cr–H

### Résultats

#### Choix des paramètres pour l’affinement

L’enthalpie de formation des *end-members*,  $cc\text{-CrH}_3$ ,  $hcp\text{-CrH}$ ,  $cfc\text{-CrH}$ , a été prise à partir des calculs de premier principe. Ainsi, les enthalpies de formation ont été évaluées à + 121.124, + 2.311 et + 10.142 kJ. mol<sup>-1</sup> H. respectivement. Concernant, l’entropie de formation de ces *end-members*, celle-ci a été considérée comme ayant un comportement idéal, chaque atome d’hydrogène contribue pour - 65,4 J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup> H. [JOUBERT2012] (Chapitre 3).

Pour la phase liquide, un modèle simple contenant seulement trois paramètres a été nécessaire, deux pour  $G_{\text{Cr:H}}^{\text{Liq}}$  et un paramètre d’interaction,  $L_{\text{Cr:H,Va}}^{0,\text{Liq}}$ , sans dépendance en température. Ce choix s’explique par le faible nombre de données expérimentales disponibles, en utilisant les données de solubilité de [WEINSTEIN1963] et la réaction invariante à différentes pressions [FUKAI2002 ; SHAPOVALOV1999 ; WEINSTEIN1963].

Pour la phase  $cc$ , quatre paramètres ont été affinés, deux pour  $G_{\text{Cr:H}}^{cc}$  et deux pour  $L_{\text{Cr:H,Va}}^{0,cc}$ . L’utilisation de la dépendance en température du paramètre d’interaction a été inéluctable afin de bien reproduire les données expérimentales.

Pour les deux monohydrures,  $hcp$  et  $cfc$ , ayant la même composition, uniquement les termes d’enthalpie et d’entropie de  $G_{\text{Cr:H}}^{hcp}$  et  $G_{\text{Cr:H}}^{cfc}$  ont été optimisés. Ces termes ont également été optimisés ensemble sur la base des données expérimentales disponibles, [BARANOWSKI1975, 1972a ; FUKAI2002 ; PONIATOVSKII1976 ; TKACZ1998].

#### Limite de solubilité de l’hydrogène dans les phases $cc$ et liquide

Les données isobares de la limite de solubilité de l’hydrogène dans la phase  $cc$  sont bien décrites (trait noir de la Figure 6-11).

L’unique donnée disponible de [WEINSTEIN1963] sur la solubilité isobare dans le liquide est un peu sous-estimée,  $x(\text{H}) = 0,0027$  au lieu de 0,0033.



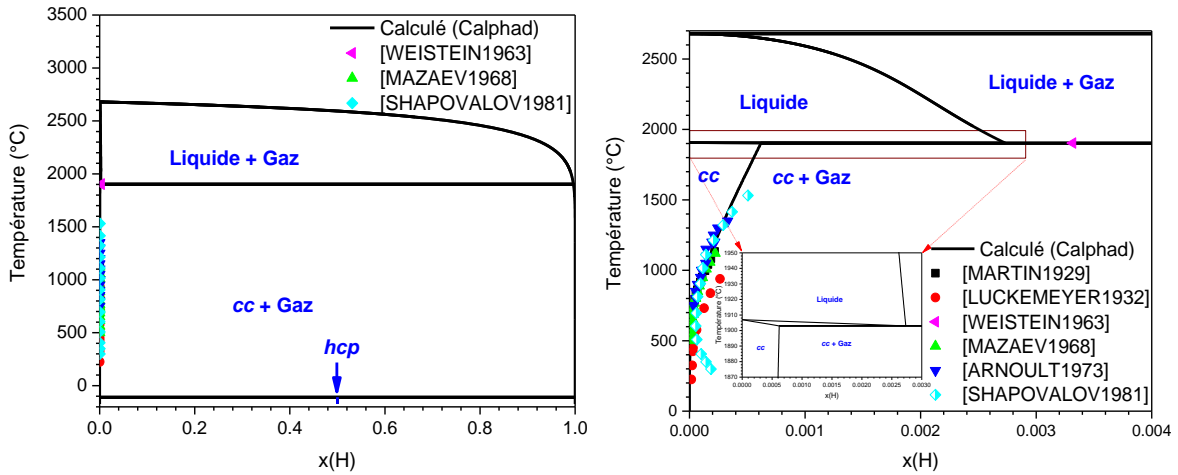


Figure 6-11. A gauche : Diagramme de phases Cr-H calculé à la pression ambiante. A droite : Diagramme de phases Cr-H calculé du côté riche en chrome à la pression ambiante.

### Point invariant en fonction de la pression

La représentation de la réaction invariante liquide  $\rightarrow$  cc + gaz à différentes pressions est tracée, Figure 6-12, en tenant en compte des deux jeux de données disponibles de [ERRANDONEA2001 ; WEINSTEIN1963].

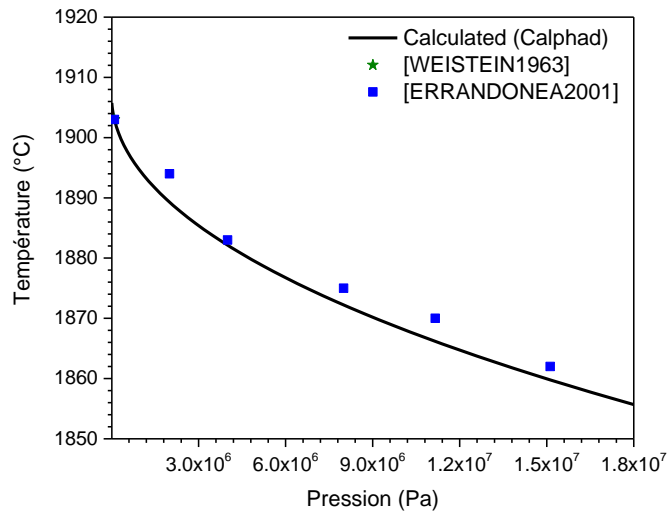


Figure 6-12. Température invariante calculée en fonction de la pression.

### Isotherme pression-composition et plateau de pression

L'isotherme à 150 °C entre les phases *cc* et *hcp* est visualisable en Figure 6-13. Gauche. La faible solubilité de l'hydrogène dans la phase *cc* conduit au tracé de la première verticale noir. L'augmentation de la pression d'hydrogène permet, au-delà de 3,2 kilobars, la formation de l'hydrure *hcp*. La coexistence des phases *cc* et *hcp* à 150 °C, l'horizontal de la Figure 6-13. Gauche, a lieu jusqu'à  $x(H) = 0,5$  où la pression augmente abruptement comme attendu pour un système biphasé.

L'évolution de la pression plateau en fonction de l'inverse de la température a été ajustée sur la décomposition de l'hydruire *hcp*-CrH, Figure 6-13. Droite. Toutes les données expérimentales de [BARANOWSKI1975, 1972a ; FUKAI2002 ; PONIATOVSKII1976] ont été considérées. Ainsi, plus la température est élevée, plus la pression pour atteindre l'équilibre sera élevée.

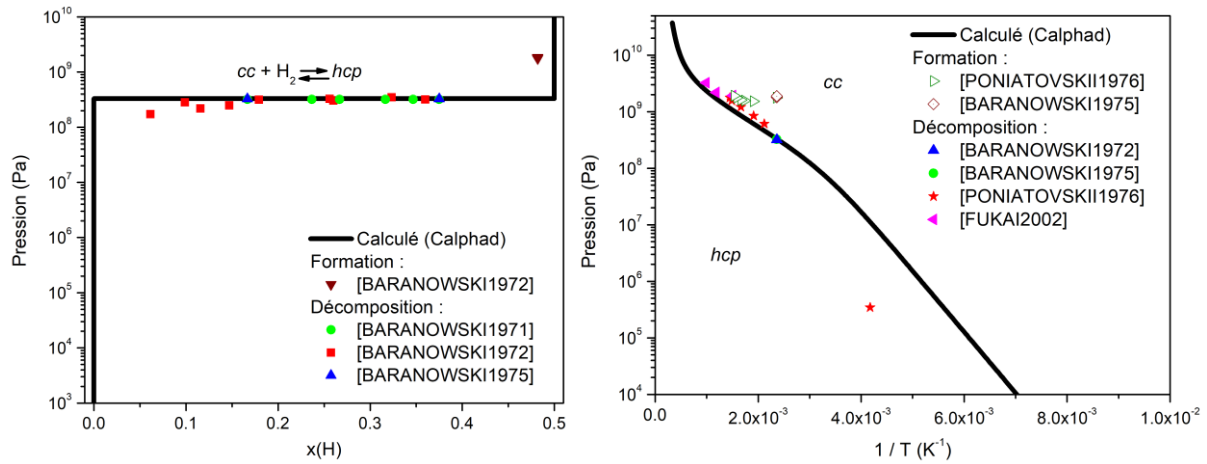


Figure 6-13. A gauche : Isotherme pression–composition calculée à 150 °C. A droite : Pression de plateau calculée en fonction de l'inverse de la température.

### Diagrammes de phases

Le diagramme de phases température–pression calculé par notre modèle ainsi que les données expérimentales sont représentés en Figure 6-14. Il est nécessaire d'atteindre des hautes pressions, entre 2 et 3 GPa, et une température supérieure à 730 °C pour former la phase *cfc*. Le modèle reproduit bien les données expérimentales disponibles. Il est à noter que la ligne de coexistence entre *cc* + gaz et *hcp* + gaz représente la même chose que le plateau de pression la Figure 6-13. Droite. De plus, cette évaluation reproduit correctement les données de [TKACZ1998] concernant la pression d'équilibre métastable *cc*-*cfc* à 150 °C. Ceci peut être vu en prolongeant, la ligne entre *cc* + gaz et *cfc* + gaz jusqu'à 130 °C de la Figure 6-14.

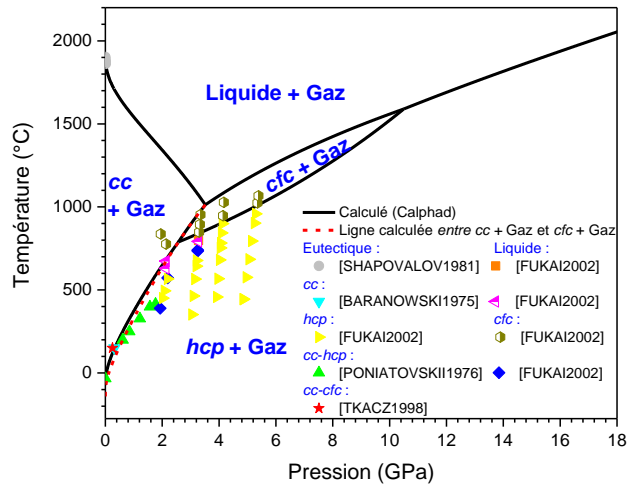


Figure 6-14. Diagramme température–pression calculé par le modèle Calphad.

Plusieurs diagrammes de phases température-composition à différentes pressions sont visibles en Figure 6-15. Cette représentation permet de voir l'évolution des phases en fonction de la pression. Par exemple, plus la pression augmente, plus la phase *hcp* devient stable en température. Ils mettent aussi en évidence l'apparition transitoire de la phase *cfc* comme observé en Figure 6-14.

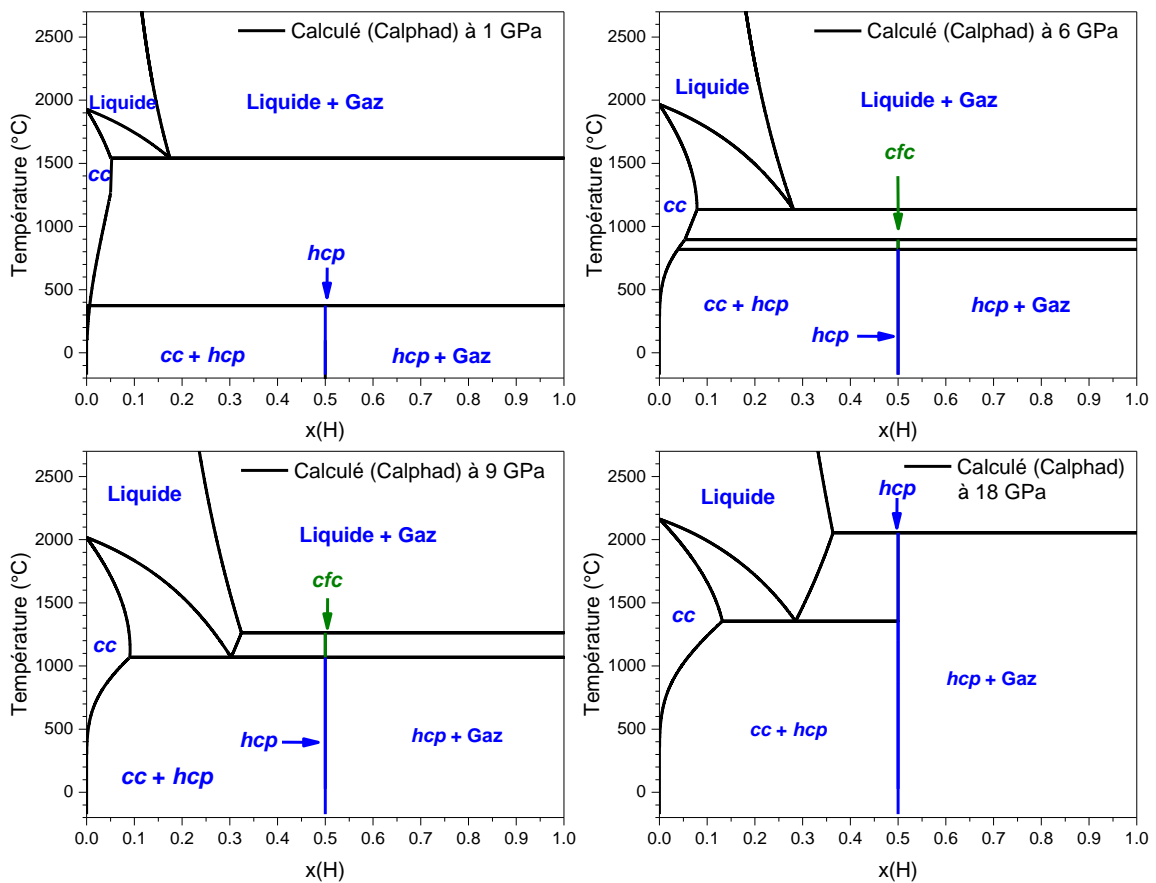


Figure 6-15. Diagramme de phases Cr–H à quatre pressions : 1 GPa, 6 GPa, 9 GPa et 18 GPa.

La liste des onze paramètres optimisés est mise dans le Tableau 6-4.

Tableau 6-4. Paramètres optimisés du système Cr–H.

Phase	Paramètre (J. mol <sup>-1</sup> )
<b>Gaz</b>	$G_{Cr}^{Gaz} = G_{Cr}^{Gaz,SER} + RT \ln p + 7,1846.10^{-6} p - 7.1846.10^{-1}$ $G_{H_2}^{Gaz}$ voir [JOUBERT2012]
<b>Liquide</b>	$G_{Cr:H}^{Liq} = G_{Cr}^{SER} + \frac{1}{2} G_{H_2}^{SER} - 7,952.10^3 + 6,540.10^1 T$ $L_{Cr:H,Va}^{0,Liq} = -2,7890.10^4$
<b>cc</b>	$G_{Cr:H}^{cc} = G_{Cr}^{SER} + \frac{3}{2} G_{H_2}^{SER} + 1,2065.10^5 + 1,9620.10^2 T$ $L_{Cr:H,Va}^{0,cc} = -3,7280.10^3 - 3,8378.10^1 T$
<b>hcp</b>	$G_{Cr:H}^{hcp} = G_{Cr}^{SER} + \frac{1}{2} G_{H_2}^{SER} - 1,0368.10^4 + 6,3176.10^1 T$
<b>cfc</b>	$G_{Cr:H}^{cfc} = G_{Cr}^{SER} + \frac{1}{2} G_{H_2}^{SER} - 7,6176.10^3 + 6,0127.10^1 T$

### Discussion

L'ensemble des données concernant l'équilibre entre l'hydrogène et les différentes phases, Figure 6-11 à Figure 6-13, reproduisent au plus près le comportement de ce système.

Un aspect délicat a été de reproduire le plus fidèlement possible le diagramme de phases température–pression, Figure 6-14. Premièrement, l'étude thermodynamique de [ANTONOV2015], utilisant l'équation de Clapeyron (Équation 6-1), a suggéré que le tracé du diagramme de phases  $T-p$  de [FUKAI2002] n'est pas bien effectué. Ainsi, lors de l'optimisation, certaines données de [FUKAI2002] ont été rejetées afin de tenir compte au mieux de toutes les données disponibles dans la littérature. De ce fait, les données concernant la phase *cfc* à 2 GPa et à 3 GPa ont été rejetées car l'équilibre thermodynamique n'a jamais été atteint. En effet, [FUKAI2002] ont effectué des mesures lorsque l'échantillon a été en équilibre pendant seulement 5 minutes.

La fiabilité des diagrammes de phases obtenus, Figure 6-14 et Figure 6-15, a également été validée par les valeurs des énergies de Gibbs trouvées pour les phases d'hydrure, Tableau 6-4. La phase *hcp* est trouvée plus stable que la phase *cfc* comme prévu par la revue de la littérature et les calculs.

Le recours à seulement onze paramètres pour la description du modèle pour les 4 phases du système Cr–H est à souligner.

## 6.4. Le système Cr-H-Zr

Cette partie est consacrée à l'extrapolation Calphad du système ternaire Cr–H–Zr à partir des systèmes binaires H–Zr (Chapitre 4), Cr–Zr [LAFAYE2019] et Cr–H (section 6.3). Les trois sous-systèmes binaires sont illustrés en Figure 6-16 avec le nom de chacune des phases. Cette extrapolation sera réalisée sans ajout de termes ternaires, nous cherchons uniquement à prédire les propriétés d'hydrogénation d'alliages *cc* ou  $\alpha$ -Zr. La modélisation complète du système ne sera donc pas effectuée, malgré tout une revue de la littérature sur ce ternaire sera effectuée, partie 6.4.1.

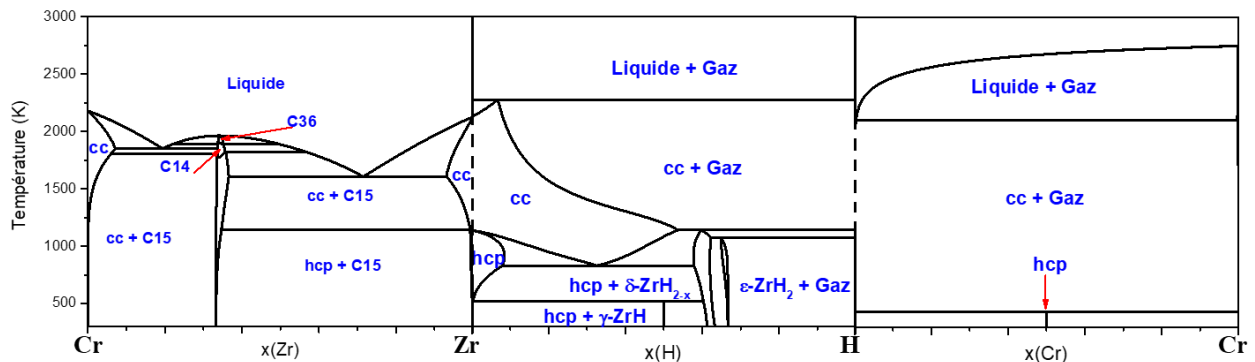


Figure 6-16. Systèmes binaires Cr–Zr, Zr–H et H–Cr.

Cette représentation met en évidence un domaine de solution solide *cc* entre Cr–Zr et Zr–H. De plus, les points de fusion des éléments métalliques sont relativement élevés.

### 6.4.1. Etat de l'art

A notre connaissance, il n'existe pas de section isotherme complète de ce ternaire. Les seules données expérimentales disponibles concernent les interactions entre l'hydrogène et les différentes phases de Laves (C15, C14 et C36). Les phases de Laves  $ZrCr_2$  ont été étudiées pour différentes propriétés (voir la revue récente de [STEIN2021]) dont les propriétés d'hydrogénation. La capacité d'absorption de ces phases a été étudiée par [BODEGA2011 ; BOUODINA1997 ; FILHO1995 ; FRUCHART1980 ; JACOB1980 ; KRUPENCHENKO1990 ; KURANAKA1997 ; PEBLER1967 ; SHALTIEL1977]. La capacité maximum d'absorption est d'environ 3 H/M. A température ambiante, [PEBLER1967] ont trouvé un rapport H/M égale à 3,4 et [SHALTIEL1977] ont réalisé  $ZrCr_2H_4$ . Pour étudier les propriétés thermodynamiques de ces hydrures, des isothermes pression–composition ont été effectuées par [BODEGA2011 ; FILHO1995 ; JACOB1980 ; KRUPENCHENKO1990 ; KURANAKA1997 ; PEBLER1967 ; SHILOV1983 ; SHALTIEL1977] ainsi que des études calorimétriques par [BODEGA2011 ; PEDZIWIATR1983 ; KRUPENCHENKO1990 ; SHALTIEL1977]. Sur ces alliages, à température ambiante la valeur du plateau de pression est de  $10^{-3}$  atm [PEBLER1967] et les enthalpies de formation sont comprises entre  $-16,3$  et  $-23$  kJ. mol<sup>-1</sup> H. [BODEGA2011 ; PEBLER1967 ; PEDZIWIATR1983 ; SHALTIEL1977 ; SHILOV1983].

### 6.4.2. Prédiction thermodynamique

Une extrapolation sur le système Cr–H–Zr à partir des systèmes H–Zr (Chapitre 4), Cr–Zr [LAFAYE2019] et Cr–H (section 6.3) a été réalisée. La création de ce fichier a nécessité la mise en commun des différents modèles pour les trois binaires. Le fichier de la base de données est donné en Annexe G.

Cette extrapolation a été réalisée sans ajout de termes ternaires. Par conséquent, aucune extension de solubilité n'est admise dans ce ternaire. Par exemple, la solubilité de l'hydrogène dans les phases de Laves est ignorée. Les propriétés thermodynamiques pouvant être calculées appartiendront aux phases gaz, liquide, *cc* et  $\alpha$ -Zr uniquement ; le modèle permet l'interaction entre le chrome et le zirconium avec l'hydrogène sur ces différentes phases.

#### Résultats

Les isothermes d'un alliage *cc*-Cr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> à différentes températures ont été calculées, remarquons que de tels alliages n'existent pas entre  $0,1 \leq x \leq 0,9$ . Par exemple, les isothermes pression-composition à 900 °C pour Cr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> avec  $0 \leq x \leq 1$  sont montrées en Figure 6-17. L'ajout de chrome dans l'alliage a pour conséquence d'augmenter la pression d'équilibre à un ratio H/M constant. De plus, lorsque le rapport H/M est très faible (inférieur à 0,2), l'ajout d'une grande quantité de chrome n'augmente pas significativement la pression d'équilibre. Ainsi, la prédiction thermodynamique sur les propriétés d'hydrogénation fait apparaître une non-linéarité au niveau de la pression d'équilibre en fonction du taux de chrome dans l'alliage.

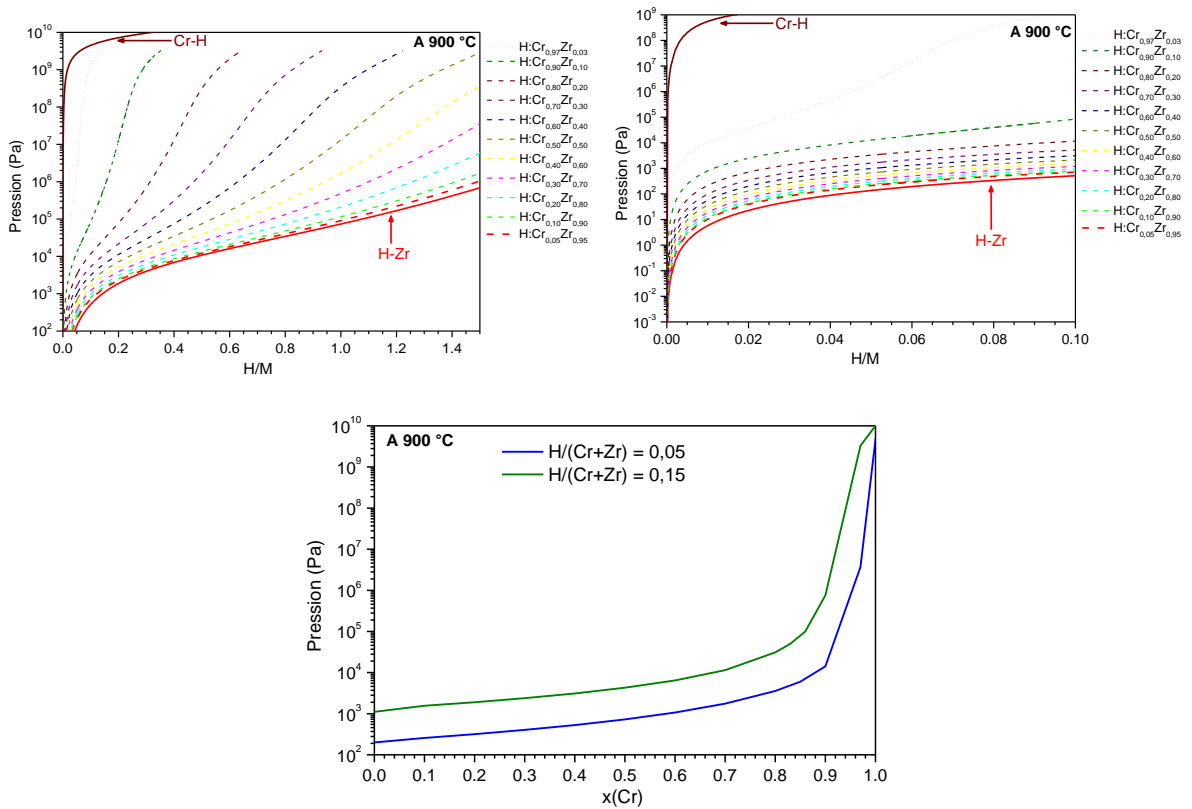


Figure 6-17. En haut à gauche : Isothermes pression–composition de  $\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) à  $900\text{ °C}$  à différentes compositions. En haut à droite : Partie agrandie de l’isotherme de gauche à basse composition  $\text{H}/\text{M}$ . En bas : Logarithme de la pression en fonction du taux de chrome à  $\text{H}/(\text{Cr}+\text{Zr}) = 0,05$  et  $0,15$ .

La prédiction de l’isotherme pression–composition pour un alliage  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  à trois températures différentes est montré en Figure 6-18. Il est à noter que plus la température est élevée, plus la pression d’équilibre pour une même composition le sera également. De plus, les isothermes à différentes températures entre  $\beta\text{-Zr}$  et  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  sont quasiment analogues.

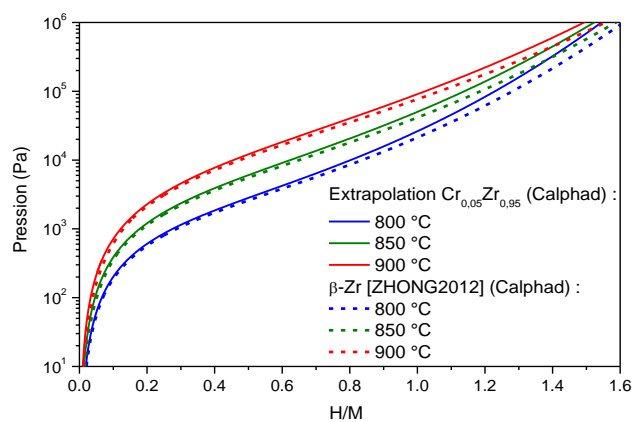


Figure 6-18. Isothermes pression–composition prédites pour un alliage  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$ .

## Discussion

Le calcul des différentes propriétés d'hydrogénation dont les isothermes représentées en Figure 6-17 et Figure 6-18 mettent en valeur un comportement très intéressant.

En effet, d'après notre prédiction thermodynamique, il semblerait que la stabilité thermodynamique d'un alliage *cc* de zirconium contenant jusqu'à 10 % atomique de chrome est quasiment similaire à un alliage *cc* de zirconium pur.

De plus, l'évolution des isothermes prédites en fonction de la teneur en chrome ne correspond pas à un comportement classiquement attendu qui montrerait une évolution régulière en fonction de la composition. Or, ce phénomène n'est pas observé ici. Il semblerait que pour les alliages  $\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x}$ , la stabilité thermodynamique du zirconium prenne le pas sur celle du chrome. Les données expérimentales étant manquantes pour valider ou invalider cette prédiction thermodynamique, il a été nécessaire de réaliser des isothermes PCTs, partie 6.4.3.

### 6.4.3. Etudes expérimentales

#### Protocole

Comme nous l'avons vu en partie précédente, il a été nécessaire de réaliser des expériences pour valider ou invalider notre prédiction. La première étape est la synthèse d'un alliage *cc*- $\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x}$  puis sa caractérisation afin de vérifier sa structure. Une fois la structure validée, les propriétés d'hydrogénation du matériau seront mesurées. Puis, la poudre hydrurée sera alors caractérisée dans un dernier temps.

Ainsi, un alliage  $\text{Cr}_{0,0503}\text{Zr}_{0,9497}$  a été synthétisé au four HF à partir d'un morceau de chrome (99,99 %) et de zirconium (Grade D) et six fusions ont été réalisées en tournant le bouton à chaque fois. L'alliage ainsi formé a été recuit à 1050 °C pendant 13 jours *via* une double encapsulation afin d'éviter toute oxydation puis il a été trempé. Le bouton a été ensuite découpé en fines tranches.

Pour l'hydrogénation, l'isotherme a été effectuée à haute température sur une tranche, afin d'éviter de possibles gradients de concentration à l'intérieur du matériau, dans un tube en silice, voir Chapitre 2 pour plus d'explication.

#### Résultats

La caractérisation de l'alliage après recuit a été réalisée par DRX puis une analyse Rietveld a été conduite. Le diffractogramme est visible en Figure 6-19 avec l'indexation de la phase  $\beta$ -Zr avec un paramètre de maille de 3,55396(66) Å.



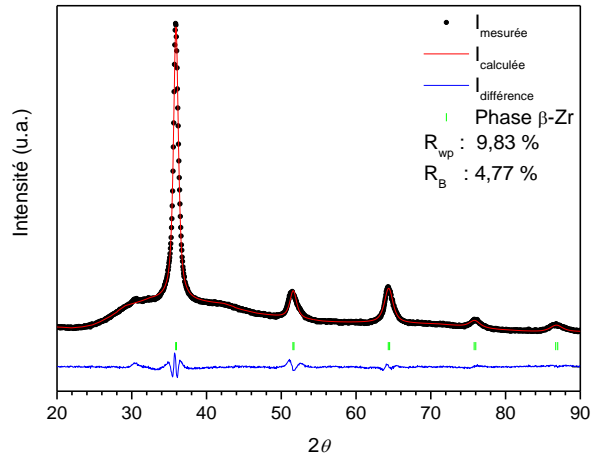


Figure 6-19. Diffractogramme de l'alliage  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  après recuit.

Les isothermes calculées à 800 °C, 850 °C et 900 °C ont été tracées sur la Figure 6-20. Trois hydrogénations ont été réalisées sur cet alliage *cc* à 800 °C, 850 °C et 900 °C, croix sur la Figure 6-20, pour former  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,94}$ ,  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,93}$  et  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,90}$  respectivement.

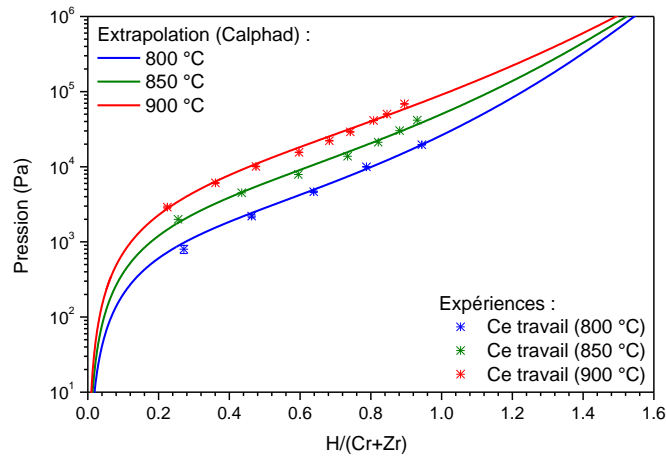


Figure 6-20. Isothermes pression–composition prédites pour un alliage  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  avec nos données expérimentales.

Le résultat de l'analyse Rietveld sur chacun des trois alliages est donné en Figure 6-21. Quatre phases sont en équilibre pour  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,94}$ ,  $\alpha\text{-Zr}$ , C15,  $\delta\text{-ZrH}_{2-x}$  et  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$ , et cinq phases,  $\alpha\text{-Zr}$ , C15,  $\gamma\text{-ZrH}$ ,  $\delta\text{-ZrH}_{2-x}$  et  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$ , pour  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,93}$  et  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,90}$ . Pour chacun des diffractogrammes, les phases majoritaires dans ces alliages sont les phases  $\delta\text{-ZrH}_{2-x}$  et  $\varepsilon\text{-ZrH}_2$  avec plus de 75 %.

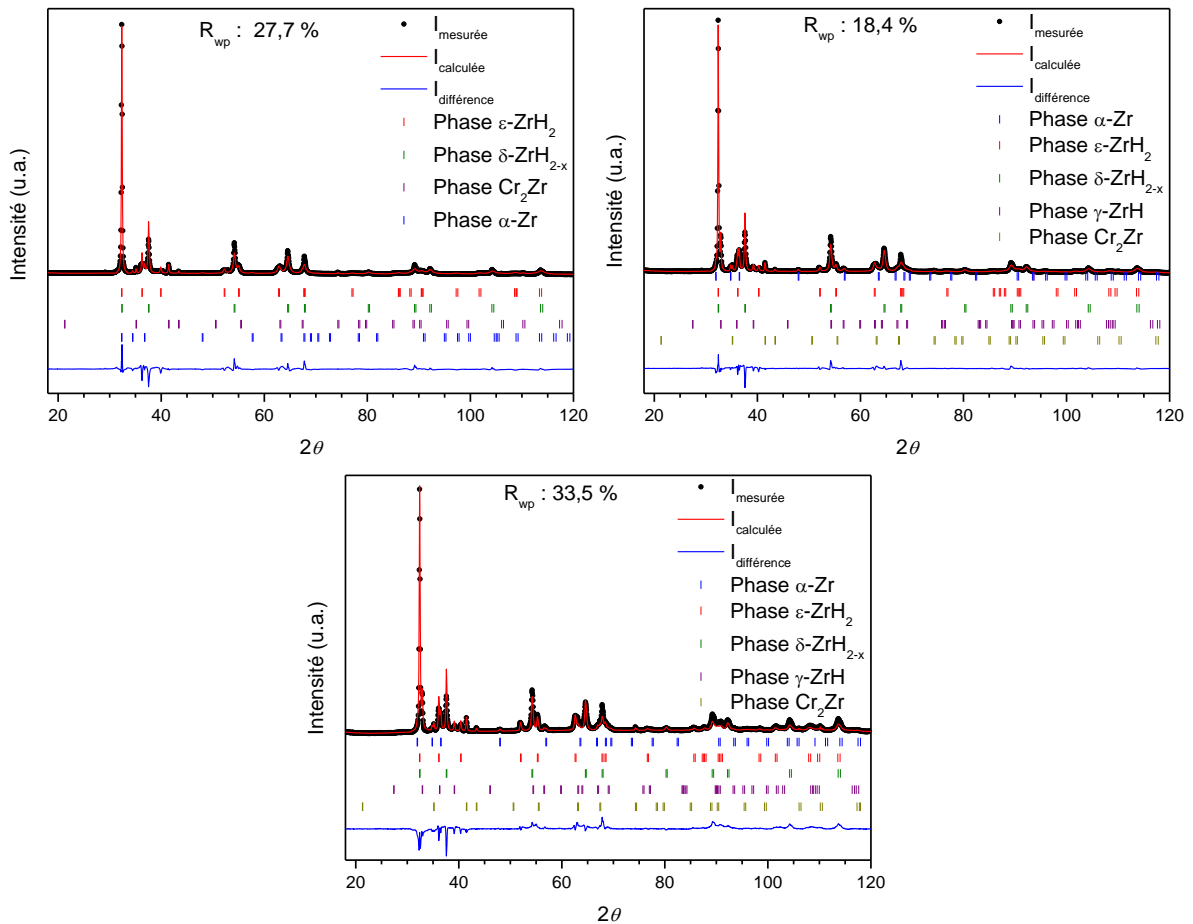


Figure 6-21. Diffractogrammes des alliages  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,94}$  (en haut à gauche),  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,93}$  (en haut à droite) et  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{0,90}$  (en bas) hydrogénés à 800 °C, 850 °C et 900 °C respectivement.

### Discussion

La DRX sur l'échantillon massif de  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  a permis de mettre en évidence que cet alliage après fusion et recuit est bien  $cc$ ,  $\beta\text{-Zr}$ . Ce résultat est en accord avec le diagramme de phases Cr–Zr. Le paramètre de maille affiné pour l'alliage est de 3,5540(7) Å ; pour rappel le paramètre de maille de  $\beta\text{-Zr}$  est de 3,614 Å [HEIMING1992] et du chrome est de 2,901 Å [GORBUNOFF2009]. Ainsi, la diminution du paramètre de maille de  $cc\text{-Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  par rapport à la phase pure  $\beta\text{-Zr}$  permet de confirmer que l'alliage contient du chrome. De plus, la loi de Végard, Figure 6-22, est vérifiée et ainsi, la quantité de chrome insérée est bien celle attendue pour l'alliage  $\text{Cr}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}$  synthétisé.

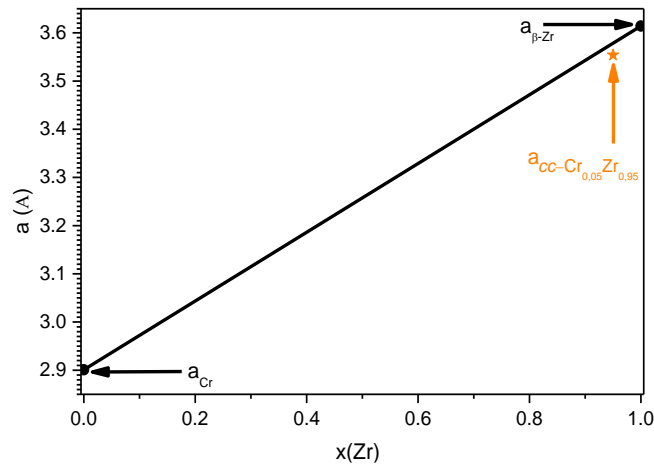


Figure 6-22. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de zirconium déterminée par la loi de Végard.

Les différents points réalisés expérimentalement pour les isothermes aux trois températures, Figure 6-20, sont en excellent accord avec la prédiction thermodynamique réalisée dans ce travail. Le comportement thermodynamique d'un alliage  $cc\text{-Cr}_x\text{Zr}_{1-x}$  contenant une faible portion atomique de chrome est similaire au comportement d'un alliage  $\beta\text{-Zr}$  pur du point de vue de la capacité d'absorption et de la pression d'équilibre. Il serait intéressant de compléter la modélisation en ajoutant des termes ternaires afin de modéliser toutes les interactions entre les métaux et l'hydrogène et notamment au niveau des phases de Laves.

Les diffractogrammes mettent en évidence entre quatre et cinq phases, ce qui n'a pas de sens thermodynamique pour un système ternaire. Ainsi, ces alliages ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. Les isothermes n'ont pas mis en évidence de plateau d'équilibre alors que les résultats DRX indiquent qu'il y a bien eu des transformations à l'intérieur des échantillons. Par conséquent, la décomposition de la phase  $cc$  hydrogénée doit intervenir lorsque le tube en silice utilisé est sorti du four pour être refroidi ; cette étape est réalisée en trempant à l'air ambiant le tube de silice, ce qui est lent. Cela explique la présence des phases  $\alpha\text{-Zr}$ , C15,  $\gamma\text{-ZrH}$ ,  $\delta\text{-ZrH}_{2-x}$  en fin d'expérience selon les diagrammes de phases binaires en Figure 6-16. De plus, il est à noter que la présence de la phase  $\gamma\text{-ZrH}$  a également été observée sur des alliages  $\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{H}_y$  synthétisés à une température largement supérieure à la stabilité de cette phase (Chapitre 5). Ainsi, un long recuit ou une étude in-situ permettrait de s'affranchir de ce problème technique.

## 6.5. Conclusion

Ce chapitre a montré l'utilité et la pertinence de l'utilisation de l'équation de [LU2005] améliorée par [Joubert2021] pour les phases solides et liquide et l'équation de [Joubert2012] pour la description à haute pression du dihydrogène. En effet, ces équations ont permis de décrire le système unaire Cr jusqu'à 50 GPa et le système binaire Cr-H jusqu'à 18 GPa. Ainsi, la modélisation des phases hydrures du chrome, *hcp* et *cfc*, a été possible et réalisée. Malgré l'importance de l'interaction du chrome avec l'hydrogène pour diverses applications (Chapitre 1), aucune modélisation Calphad n'avait été effectuée à ce jour. Le choix d'utiliser une description à deux sous-réseaux pour les phases *cc* et liquide permettra d'utiliser ce système comme amorce pour la combinaison avec d'autres systèmes métal-hydrogène ; par exemple, pour les systèmes Cr-H-X ( $X = \text{Ti, Zr, Hf, V}$ ) pour des applications dans le stockage d'hydrogène ou la fragilisation par l'hydrogène. De ce point de vue, le diagramme de phases D-Hf et H-Hf est détaillé dans le chapitre suivant.

En dernier lieu, l'extrapolation des systèmes binaires composant le ternaire Cr-H-Zr a permis la prédiction sans ajout de termes ternaires de plusieurs propriétés intéressantes. Tout d'abord, pour un alliage  $cc\text{-Cr}_x\text{Zr}_{1-x}$ , l'ajout d'une petite quantité de chrome (jusqu'à 10 % atomique) a peu d'impact sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène. Ce comportement purement prédictif a été confirmé par nos propres expériences. Comme mentionné au Chapitre 1, pour des applications dans le nucléaire, un revêtement de chrome peut être rajouté aux alliages à base de zirconium pour améliorer leurs propriétés. Dans notre exemple, il a été mis en évidence que l'ajout de chrome dans un matériau de type *cc* a peu d'influence. Par conséquent, nous avons montré la robustesse de la prédiction du ternaire et du modèle proposé pour la description des systèmes unaire Cr et binaire Cr-H.

## Références

- [ABE2019] J.O. ABE, A.P.I. POPOOLA, E. AJENIFUJA, O.M. POPOOLA - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44, (2019), No.29, p. 15072–15086
- [AKIBA1998] E. AKIBA, H. IBA - *Intermetallics*, Vol.6, (1998), No.6, p. 461–470
- [ALBRECHT1963] G. ALBRECHT, F.-D. DOENITZ - *Physica status solidi III*, (1963), p. 249–252
- [ANDERSSON1985] J.-O. ANDERSSON - *International Journal of Thermophysics*, Vol.6, (1985), No.4, p. 411–419
- [ANDERSSON2002] J.-O. ANDERSSON, T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.26, (2002), No.2, p. 273–312
- [ANTONOV2007] V.E. ANTONOV, A.I. BESKROVNYI, V.K. FEDOTOV, A.S. IVANOV, S.S. KHASANOV, A.I. KOLESNIKOV, M.K. SAKHAROV, I.L. SASHIN - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.430, (2007), No.1–2, p. 22–28
- [ANTONOV2015] V.E. ANTONOV, I.A. SHOLIN - *Journal of Alloys and Compounds, Supplement Issue: Proceedings from the 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications*, Vol.645, (2015), p. 160–165
- [ARNOULT1973] W.J. ARNOULT, R.B. MCLELLAN - *Acta Metallurgica*, Vol.21, (1973), No.10, p. 1397–1403
- [BARANOWSKI1971] B. BARANOWSKI - *Roczniki Chemii*, Vol.45, (1971), p. 499–500
- [BARANOWSKI1972A] B. BARANOWSKI, K. BOJARSKI - *Roczniki Chemii*, Vol.46, (1972a), No.3, p. 525–528
- [BARANOWSKI1972B] B. BARANOWSKI, K. BOJARSKI - *Roczniki Chemii*, Vol.46, (1972b), No.7–8, p. 1403–1409
- [BARANOWSKI1975] B. BARANOWSKI, K. BOJARSKI, M. TKACZ - *Review of Physical Chemistry of Japan* (1975), p. 577–579
- [BODEGA2011] J. BODEGA, J.F. FERNÁNDEZ, F. LEARDINI, J.R. ARES, C. SÁNCHEZ - *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.72, (2011), No.11, p. 1334–1342
- [BOLEF1963] D.I. BOLEF, J. DE KLERK - *Physical Review*, Vol.129, (1963), No.3, p. 1063–1067
- [BOUOUDINA1997] M. BOUOUDINA, J.L. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, P. DE RANGO - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.257, (1997), No.1–2, p. 82–90
- [BOURGEOIS2015] N. BOURGEOIS, J.-C. CRIVELLO, A. SAENGDEEJING, Y. CHEN, P. CENEDESE, J.-M. JOUBERT - *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.119, (2015), No.43, p. 24546–24557
- [COMBLEY1968] F.H. COMBLEY - *Acta Crystallographica Section B*, Vol.24, (1968), No.1, p. 142–144

- [DINSDALE1991] A.T. DINSDALE - *Calphad*, Vol.15, (1991), No.4, p. 317–425
- [DUBROVINSKAIA1997] N.A. DUBROVINSKAIA, L.S. DUBROVINSKY, S.K. SAXENA, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.21, (1997), No.4, p. 497–508
- [ERFLING1939] H.D. ERFLING - *Annalen der Physik*, Vol.34, (1939), No.5, p. 136-160
- [ERRANDONEA2001] D. ERRANDONEA, B. SCHWAGER, R. DITZ, C. GESSMANN, R. BOEHLER, M. ROSS - *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol.63, (2001), No.13, p. 132104
- [FILHO1995] J.M. FILHO, A.W. CARBONARI, W.P. JR, J.I. MOURA, R.N. SAXENA - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.224, (1995), No.1, p. 60–65
- [FINE1951] M.E. FINE, E.S. GREINER, W.C. ELLIS - *Journal of Metals*, Vol.3, (1951), No.1, p. 56–58
- [FRUCHART1980] D. FRUCHART, A. ROUAULT - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.73, (1980), No.2, p. 363–368
- [FUKAI2002] Y. FUKAI, M. MIZUTANI - *Materials Transactions*, Vol.43, (2002), No.5, p. 1079–1084
- [GORBUNOFF2009] A. GORBUNOFF, A.A. LEVIN, D.C. MEYER - *Journal of Alloys and Compounds, Proceedings of the 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2008)*, Vol.480, (2009), No.1, p. 152–156
- [GORDIENKO1971] V.A. GORDIENKO, V.I. NIKOLAEV - *JETP Letters*, Vol.14, (1971), No.1, p. 6-9
- [HEIMING1992] A. HEIMING, W. PETRY, J. TRAMPENAU, W. MIEKELEY, J. COCKCROFT - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.4, (1992), No.3, p. 727–733
- [HIDNERT1941] P. HIDNERT - *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol.27, (1941), No.2, p. 113-124
- [HILLERT1978] M. HILLERT, M. JARL - *Calphad*, Vol.2, (1978), No.3, p. 227–238
- [INDEN1981] G. INDEN - *Physica B+C*, Vol.103, (1981), No.1, p. 82–100
- [JACOB1980] I. JACOB, A. STERN, A. MORAN, D. SHALTIEL, D. DAVIDOV - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.73, (1980), No.2, p. 369–376
- [JOUBERT2010] J.-M. JOUBERT - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, (2010), No.5, p. 2104–2111
- [JOUBERT2012] J.-M. JOUBERT - *JOM*, Vol.64, (2012), No.12, p. 1438–1447
- [JOUBERT2021] J.-M. JOUBERT, J.-C. CRIVELLO, G. DEFFRENNES - *Calphad*, Vol.74, (2021a), 102304
- [KATAHARA1979] K.W. KATAHARA, M. NIMALENDRAN, M.H. MANGHNANI, E.S. FISHER - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.9, (1979), No.11, p. 2167–2176

- [KNÖDLER1963] A. KNÖDLER - *Metalloberfläche*, Vol.17, (1963), No.6, p. 161–168
- [KOUDELIS1973] C.N. KOUDELIS - *Physica Status Solidi (a)*, Vol.19, (1973), No.1, p. 65–69
- [KRUPENCHENKO1990] A. KRUPENCHENKO, E. MAGOMEDBEKOV, I. VEDERNIKOVA - *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, Vol.64, (1990), No.11, p. 2897–2908
- [KURANAKA1997] S. KURANAKA, T. GAMO, Y. MORITA - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.253–254, (1997), p. 268–271
- [LAFAYE2019] P. LAFAYE, C. TOFFOLON-MASCLET, J.-C. CRIVELLO, J.-M. JOUBERT - *Calphad*, Vol.64, (2019), p. 43-54
- [LAHTEENKORVA1981] E.E. LAHTEENKORVA, J.T. LENKKERI - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.11, (1981), p. 767-773
- [LI2014] J.C. LI, X.G. LU, Y.L. HE - *Advanced Materials Research*, Vol.936, (2014), p. 1209-1215
- [LU2005] X.-G. LU, M. SELLEBY, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.29, (2005), No.1, p. 49–55
- [LUCKEMEYER-HASS1932] S. LUCKEMEYER-HASS - *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol.6, (1932), No.5, p. 209-214
- [MAKEEV1990] V.V. MAKEEV, P.S. POPEL - *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, Vol.28, (1990), No.4, p. 704-707
- [MARIZY2018] A. MARIZY, G. GENESTE, P. LOUBEYRE, B. GUIGUE, G. GARBARINO - *Physical Review B*, Vol.97, (2018), No.18, p. 184103
- [MARTIN1929] E. MARTIN - *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol.3, (1929), No.6, p. 407-416
- [MAZAEV1968] A.A. MAZAEV, R.G. AVARBE, Y.N. VILK - *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol.42, (1968), No.3, p. 338-340
- [MCQUEEN1960] R.G. MCQUEEN, S.P. MARSH - *Journal of applied physics*, Vol.31, (1960), No.7, p. 1253–1269
- [MING1978] L. MING, M.H. MANGHNANI - *Journal of Applied Physics*, Vol.49, (1978), No.1, p. 208–212
- [MIURA2005] Y. MIURA, S. YOKOTA, Y. FUKAI, T. WATANABE - *Materials Transactions*, Vol.46, (2005), No.5, p. 963–968
- [MIWA2002] K. MIWA, A. FUKUMOTO - *Physical Review B*, Vol.65, (2002), No.15, 1 p. 55114
- [MÜLLER1965] S. MÜLLER, PH. DÜNNER, *Zeitschrift für Naturforschung*, Vol.20a, (1965), p. 1225-1226
- [OBAIED2020] A. OBAIED, B. BOCKLUND, S. ZOMORODPOOSH, L. ZHANG, R. OTIS, Z.-K. LIU, I. ROSLYAKOVA - *Calphad*, Vol.69, (2020), p. 101762

- [OKAMOTO2016] H. OKAMOTO, M.E. SCHLESINGER, E.M. MUELLER *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams* : ASM International, 2016 — ISBN 978-1-62708-070-5
- [PALMER1971] S.B. PALMER, E.W. LEE - *The Philosophical Magazine*, Vol.24, (1971), No.188, p. 311–318
- [PEBLER1967] A. PEBLER, E.A. GULBRANSEN - *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, (1967), 239, p. 1593-1600.
- [PEDZIWIATR1983] A.T. PEDZIWIATR, R.S. CRAIG, W.E. WALLACE, F. POURARIAN - *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.46, (1983), No.3, p. 336–341
- [PEISL1978] H. PEISL, *Lattice strains due to hydrogen in metals*, G. ALEFELD ; J. VÖLKL (éd.) ; S. AMELINCKX ; V.P. CHEBOTAYEV ; R. GOMER ; H. IBACH ; V.S. LETOKHOV ; H.K.V. LOTSCH ; H.J. QUEISSER ; F.P. SCHÄFER ET COLL. (éd.) : *Hydrogen in Metals I*. Berlin, Springer Berlin Heidelberg, (1978) — ISBN 978-3-540-08705-2, 53-74
- [PÉPIN2014] C.M. PÉPIN, A. DEWAELE, G. GENESTE, P. LOUBEYRE, M. MEZOUAR - *Physical Review Letters*, Vol.113, (2014), No.26, p. 265504
- [PONIATOVSKII1976] E.G. PONIATOVSKII, I.T. BELASH - *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Vol.229, (1976), No.5, p. 1171–1173
- [RANDZIO1974] S. RANDZIO, K. BOJARSKI - *Roczniki Chemii.*, Vol.48, (1974), No.7–8, p. 1375–1378
- [ROSS1963] R.G. ROSS, W. HUME-ROTHERY - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.5, (1963), No.3, p. 258–270
- [ROY1967] R.J. ROY, T.R.P. GIBB - *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol.29, (1967), No.2, p. 341–345
- [SAITO1969] T. SAITO, Y. SHIRAIISHI, Y. SAKUMA - *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol.71, (1969), No.9, p. 118–126
- [SARRY1955] B. SARRY - *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol.280, (1955), No.1–3, p. 65–77
- [SGTEV3] SGTE, Substance database, version 3.  
<http://www.crct.polymtl.ca/sgte/index.php?what=1&databases=1&ssub=1>
- [SHALTIEL1977] D. SHALTIEL, I. JACOB, D. DAVIDOV - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.53, (1977), No.1, p. 117–131
- [SHAPOVALOV1999] V.I. SHAPOVALOV - *Metal-Hydrogen Phase Diagrams in the Vicinity of Melting Temperatures*, Dans : *Proceedings of the 1999 International symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe, New Mexico (US)*; Sandia National Labs, Livermore, CA (US), 1999, p. 330–343
- [SHAPOVALOV1981] V.I. SHAPOVALOV, N.P. SERDYUK, V.I. DOLZHENKOV - *Doklady Akademii Nauk Ukrainskoj SSR Serija A*, Vol.3, (1981), p. 88–90



- [SHILOV1983] A.L. SHILOV, L.N. PADURETS, M.E. KOST - *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, Vol.57, (1983), No.3, p. 555–560
- [SIEVERTS1928] A. SIEVERTS, A. GOTTA - *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol.172, (1928), No.1, p. 1–31
- [SMITHSON2002] H. SMITHSON, C.A. MARIANETTI, D. MORGAN, A. VAN DER VEN, A. PREDITH, G. CEDER - *Physical Review B*, Vol.66, (2002), No.14, p. 144107
- [SNAVELY1947] C.A. SNAVELY - *Transactions of The Electrochemical Society*, Vol.92, (1947), No.1, p. 537
- [SNAVELY1949] C.A. SNAVELY, D.A. VAUGHAN - *Journal of the American Chemical Society*, Vol.71, (1949), No.1, p. 313–314
- [STANKUS1993] S.V. STANKUS - *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, Vol.31, (1993), No.4, p. 565–568
- [STEIN2021] F. STEIN, A. LEINWEBER - *Journal of Materials Science*, Vol.56, (2021), No.9, p. 5321–5427
- [STOCK1970] A.D. STOCK, K.I. HARDCASTLE - *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol.32, (1970), No.4, p. 1183–1186
- [STRAUMANIS1955] M.E. STRAUMANIS, C.C. WENG - *Acta Crystallographica*, Vol.8, (1955), No.7, p. 367–371
- [SUNDMAN1985] B. SUNDMAN, B. JANSSON, J.-O. ANDERSSON - *Calphad*, Vol.9, (1985), No.2, p. 153–190
- [THURNAY1998] K. THURNAY - *Thermal properties of transition metals* ( Nr. FZKA-6095) : Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Technik und Umwelt (Germany). Inst. fuer Neutronenphysik und Reaktortechnik, 1998
- [TKACZ1998] M. TKACZ - *Review of High Pressure Science and Technology*, Vol.7, (1998), No.12, p. 1735–1741
- [TKACZ1992] M. TKACZ, B. BARANOWSKI - *Polish Journal of Chemistry*, Vol.66, (1992), No.8, p. 1301-1311
- [VASYUTINSKII1961] B.M. VASYUTINSKII, G.N. KARTMAZOV, V.A. FINKEL - *Fizika Metallov i Metallovedenie*, Vol.12, (1961), No.5, p. 771
- [VRESTAL2012] J. VRESTAL, J. ŠTROF, J. PAVLŮ - *Calphad*, Vol.37, (2012), p. 37–48
- [WEICHSELFELDER1926] T. WEICHSELFELDER - *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, Vol.447, (1926), No.1, p. 64–77
- [WEINSTEIN1963] M. WEINSTEIN, J.F. ELLIOTT - *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol.227, (1963), p. 285–286

- [WHITE1996] G.K. WHITE, C. ANDRIKIDIS - *Physical Review B*, Vol.53, (1996), No.13, p. 8145–8147
- [WHITE1986] G.K. WHITE, R.B. ROBERTS, E. FAWCETT - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.16, (1986), No.4, p. 449-459
- [WOLF1971] G. WOLF - *Physica Status Solidi (a)*, Vol.5, (1971), No.3, p. 627–632
- [YOUNG2016] D.A. YOUNG, H. CYNN, P. SÖDERLIND, A. LANDA - *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.45, (2016), No.4, p. 043101
- [YU2015] S. YU, X. JIA, G. FRAPPER, D. LI, A.R. OGANOV, Q. ZENG, L. ZHANG - *Scientific Reports*, Vol.5, (2015), p. 17764
- [ZINKEVICH2002] M. ZINKEVICH, N. MATTERN, A. HANDSTEIN, O. GUTFLEISCH - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.339, (2002), No.1, p. 118–139



# Chapitre 7 : Système à base d'hafnium

## 7.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude de l'interaction entre l'hydrogène et le deutérium avec l'hafnium. Le diagramme de phases H–Hf comporte de nombreuses similarités avec le diagramme de phases H–Zr (Chapitre 4) qui seront exposées dans ce chapitre.

Les capteurs d'hydrogène à fibres optiques fonctionnent en surveillant le changement de la réflexion optique du matériau lors de l'exposition à l'hydrogène de celui-ci. Il a été montré récemment qu'une couche mince d'hafnium recouverte de palladium améliore sensiblement le domaine de détection de l'hydrogène sur plusieurs ordres de grandeurs ainsi que la reproductibilité [BOELSMA2017]. De plus, pour la future génération de réacteurs nucléaires, les hydrures d'hafnium sont de sérieux candidats pour être utilisés comme barres de contrôle grâce aux propriétés d'absorption des neutrons. Ainsi, la connaissance précise du diagramme de phases du matériau réagissant avec l'hydrogène est primordiale. A notre connaissance, le système H–Hf n'est que partiellement connu et certaines hypothèses ont été faites pour dessiner le diagramme de phases et par conséquent, les transitions de phase ne sont toujours pas bien établies. Or, ces incertitudes ne permettent pas de concevoir de nouveaux matériaux parfaitement optimisés, pour les applications suscitées par exemple.

De plus, de nouveaux résultats obtenus par calculs de premier principe effectués par [BOURGEOIS2017] prédisent la stabilisation d'une phase monohydrure HfH à 0 K de prototype PtS ou NbH. Ce monohydrure est observé expérimentalement dans les systèmes se situant dans la même colonne que l'hafnium, c'est-à-dire le titane et le zirconium.

Ce système binaire H–Hf a donc été réétudié dans le cadre de ce travail. De plus, une étude du système D–Hf a été effectuée sur grands instruments par diffraction neutronique. Ces résultats seront compilés et présentés dans ce chapitre.

## 7.2. Etat de l'art du système D(H)–Hf

L'étude bibliographique du diagramme de phases D(H)–Hf a permis de définir quatre phases distinctes selon la température et la composition en hydrogène : la phase hexagonale  $\alpha$ -Hf (*hP2*, Mg, *P6<sub>3</sub>/mmc*), la phase cubique déformée  $\delta'$ -HfH<sub>2-x</sub> de structure inconnue, la phase cubique  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> (*cF12*, CaF<sub>2</sub>, *Fm $\bar{3}$ m*) et la phase quadratique  $\varepsilon$ -HfH<sub>2</sub> (*tI6*, ThH<sub>2</sub>, *I4/mmm*), voir Figure 7-1. Les phases  $\alpha$ -Hf,  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> et  $\varepsilon$ -HfH<sub>2</sub> ont été identifiées par diffraction neutronique par [SIDHU1954 ; SIDHU1956]. L'hafnium subit une transformation allotropique de la phase *hcp* à la phase *cc* (*cI2*, W, *Im $\bar{3}$ m*) à 1743 °C [ROMANS1965] et fond à 2229 °C [ARBLASTER2014].

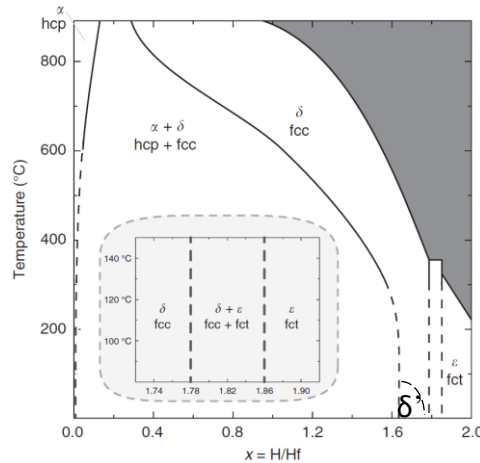


Figure 7-1. Diagramme de phases partiel du système H–Hf [BOELSMA2017]. Les lignes pointillées indiquent les équilibres supposés de ce système à basse température.

La nature de la transition entre  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfH<sub>2</sub> selon la teneur en hydrogène reste à confirmer. En effet, cette transition, étant donné la similarité entre ces deux structures, peut être du premier comme c'est le cas dans le système H–Zr ou du second ordre.

Aucune donnée de solubilité de l'hydrogène dans les phases liquide et  $\beta$ -Hf n'est disponible à cause des températures élevées.

Notre recherche bibliographique a mis en avant que la présence d'impuretés de zirconium dans l'hafnium peut engendrer un petit décalage sur les équilibres thermodynamiques. Ces impuretés de zirconium sont comprises entre 1 et 4% mass. dans l'hafnium selon les publications. Cependant, d'après les coupes isothermes disponibles sur le système H–Hf–Zr [KATZ1965], l'effet du zirconium sur les différents équilibres est limité. Du côté des impuretés en oxygène, il a été montré que l'oxygène a tendance à diminuer la solubilité de l'hydrogène dans le matériau [YAMANAKA1991].

### 7.2.1. Données diagrammatiques

Une étude réalisée par rayons X à température ambiante par [SIDHU1952] sur 12 échantillons hydrogénés entre  $0,023 < H/Hf < 1,98$  montre les équilibres entre les différentes phases du système. Les phases  $\alpha$ -Hf et  $\delta'$ -HfH<sub>2-x</sub> sont en équilibre jusqu'à HfH<sub>1,53</sub>. La phase  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> existe entre HfH<sub>1,70</sub> et HfH<sub>1,80</sub> puis un équilibre biphasé apparaît entre  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfH<sub>2-x</sub> (indiquant une transition du premier ordre) jusqu'à HfH<sub>1,86</sub> puis la phase  $\epsilon$ -HfH<sub>2</sub> se stabilise entre HfH<sub>1,87</sub> et HfH<sub>1,98</sub>. Pour d'autres auteurs, la phase  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> existe entre 1,64 et 1,83 et la phase  $\epsilon$ -HfH<sub>2</sub> existe entre 1,87 et 1,99 selon [BERANT1989]. A environ 430 °C, la mesure de résistivité électrique montre la transformation de la phase  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> en  $\epsilon$ -HfH<sub>2</sub> pour HfH<sub>1,84</sub> et la transformation des phases  $\alpha$ -Hf et  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> en la phase  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> autour de 130 °C entre HfH<sub>1,35</sub> et HfH<sub>1,53</sub> [ANDRIEVSKII1972].

La phase  $\epsilon$ -HfH<sub>2</sub> est stable à 407 °C au moins au-dessus de 12,41 bar mais celle-ci n'est en revanche plus stable à 506 °C et 591 °C jusqu'à 37 bar [GOON1958].

La phase cubique déformée  $\delta'$ -HfH<sub>2-x</sub> est analogue à la phase  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> avec un paramètre de maille légèrement inférieur sur l'axe *c* ( $c/a = 0,995$ ) [ARITA2008 ; KUROSAKI2015 ; SIDHU1952 ; TSUCHIYA2009 ; WANG2013], cette structure est métastable selon certains de ces auteurs. Expérimentalement cette déformation provoque un dédoublement de certains pics sur le diffractogramme. Cependant, la résolution de la structure complète et de son groupe d'espace n'a jamais été établie dans la littérature. Celle-ci se décompose au-dessus de 107-117 °C par une transition de second ordre [ARITA2008 ; KUROSAKI2015]. Un calcul sur la position des atomes d'hydrogène dans la structure cubique déformée, ici  $\delta'$ -HfH<sub>1,5</sub>, a montré que la substitution de deux atomes d'hydrogène voisins par des lacunes était la configuration la plus favorable énergétiquement [WANG2013].

Des calculs de premiers principes effectués par [BOURGEOIS2017] sur le système binaire H-Hf mettent en évidence la présence de trois hydrures se situant sur l'enveloppe convexe dont les prototypes sont ThH<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, PtS ou NbH correspondant respectivement à  $\epsilon$ -HfH<sub>2</sub>,  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> et  $\gamma$ -HfH. La phase  $\gamma$ -HfH est prédite à la limite de la ligne convexe et elle n'a jamais été observée expérimentalement. Les deux prototypes PtS et NbH sont très similaires. En effet, dans un réseau *cfv*, les atomes de deutérium sont localisés sur les mêmes sites selon la sélection de l'origine choisie. La différence est que la structure PtS est quadratique contrairement à la structure NbH qui est orthorhombique.

Les éléments de la colonne 4 du tableau périodique interagissant avec l'hydrogène, c'est-à-dire les systèmes H-Ti, H-Zr et H-Hf, ont de nombreuses similarités comme les structures des hydrures formés, la forme du diagramme de phases ainsi que les équilibres entre ces phases. Dans les systèmes H-Ti et H-Zr, il y a la présence d'un eutectoïde (*cc* → *hcp* + *cfv*) à 280 °C et 550 °C respectivement. Or, dans le système H-Hf, un eutectoïde est supposé, mais aucune transformation n'a été mise en évidence jusqu'à 1000 °C [YURA1985]. Cela peut s'expliquer par la température de la transformation allotropique de cet élément qui est de 850-900 °C supérieure à celles des deux autres éléments. En utilisant ses résultats de PCTs et de calculs [TADA1990] a affirmé avoir identifié l'eutectoïde à 727 °C, ce qui est en contradiction avec toutes les autres données de la littérature.

### 7.2.2. Données thermodynamiques et données complémentaires

Les isothermes de ce système de 0 à 50-60 %at. d'hydrogène sont caractérisées par la présence d'un seul plateau (phases  $\alpha$ -Hf,  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> et H<sub>2(g)</sub> en équilibre) avec un épaulement marqué avant celui-ci ; ce plateau est horizontal à basse température puis la courbure de ce plateau augmente avec la température au-dessus de 800 °C. La limite du plateau entre  $\alpha$ -Hf/( $\alpha$ -Hf +  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub>) est bien définie contrairement à celle de ( $\alpha$ -Hf +  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub>)/ $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub>.

Les isothermes pression–composition ont été étudiées par la méthode de Sieverts entre 250 et 872 °C par [EDWARDS1962], entre 750 et 1000 °C par [YURA1985], entre 600 et 730 °C par [KIMURA1992], à 646 °C par [LUO1993] et entre 90 et 150 °C par [BOELSMAS2017] ; aucune hystérèse n'est observée pour ce système. L'ensemble de ces données d'isothermes sont cohérentes entre elles, Figure 7-2, à l'exception des données de Yura et coll. qui trouvent des résultats légèrement différents. Pour une même température, la pression de plateau trouvée par Yura et coll. est supérieure de 40 mbar à celle déterminée par Edwards et coll. Ainsi, les données de Yura et coll. peuvent être rejetées.

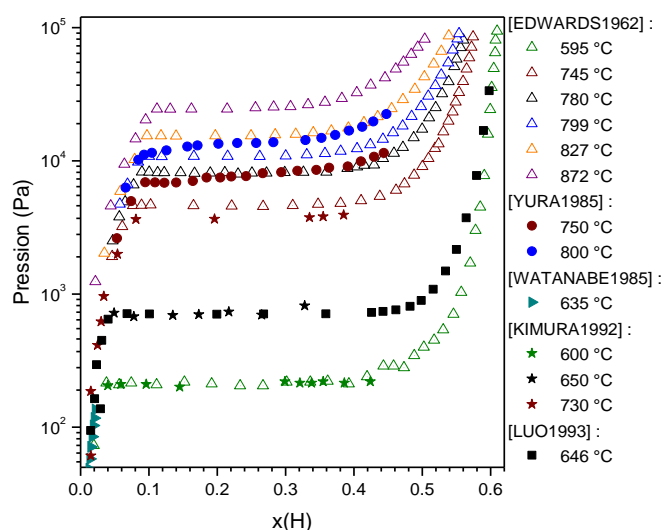


Figure 7-2. Isothermes pression-composition de la littérature entre 595 °C et 872 °C.

Les pressions d'hydrogène et de deutérium en équilibre avec  $\alpha$ -Hf ont été mesurées dans un système à ultravide par [RICCA1970] ou en utilisant un système de Sieverts modifié par [NAITO1990 ; WATANABE1985], les grandeurs thermodynamiques ont été calculées à partir de ces résultats, Tableau 7-1.

Des mesures calorimétriques à 61 et 646 °C ont été effectuées par [LUO1993] entre Hf et HfH<sub>2</sub> entre 27 et 327 °C sur des échantillons compris entre HfH<sub>0,99</sub> et HfH<sub>1,83</sub> par [ARITA2008]. Selon les auteurs de cette dernière publication, une phase ordonnée par l'hydrogène existe entre HfH<sub>1,11</sub> et HfH<sub>1,30</sub> jusqu'à 83 °C.

Toutes les valeurs concernant l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de l'hydrogène dans  $\alpha$ -Hf sont étonnamment en accord entre elles alors que toutes ces valeurs à l'exception de celle de [LUO1993] ont été dérivées et calculées à partir de leurs mesures de PCTs. La valeur de l'enthalpie de formation de  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> est quasiment constante selon la teneur en hydrogène et celle-ci est comprise entre -56 et -71 kJ. mol<sup>-1</sup> H.

Tableau 7-1. Grandeurs thermodynamiques du système H–Hf.

Plage de température étudiée (°C)	$\Delta\bar{H}_{a-Hf}^{\infty}$ (kJ. mol <sup>-1</sup> H.)	$\Delta\bar{S}_{a-Hf}^{\infty}$ (J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> H.)	Références
595-872	- 37,66	45,8	[EDWARDS1962]
750-800	- 38,49	49,8	[YURA1985]
850-1000	- 14,02	27,2	[YURA1985]
275-845	- 35,98	45,7	[RICCA1970]
445-635	- 34,73	48,5	[WATANABE1985]
600-1600	- 33,47	40,2	[NAITO1990]
600-850	- 37,24	44,4	[YAMANAKA1991]
646	- 37,6	47,8	[LUO1993]
Plage de température étudiée (°C)	$\Delta_f H^{cfc}$ (kJ. mol <sup>-1</sup> H.)	$\Delta_f S^{cfc}$ (J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> H.)	Références
400-870	- 65,48	- 51,7	[EDWARDS1962]
750-1000	- 56,07	- 39,7	[YURA1985]
61 et 646	- 71,0	-	[LUO1993]
363-423	- 59,0	-	[BOELSMA2017]

Une mesure d'isobare à 1 bar a été réalisée par [ESPAGNO1960] entre 80 et 1160 °C.

La solubilité du deutérium est plus faible que celle de l'hydrogène dans de l'hafnium pure à des conditions identiques [RICCA1970 ; WATANABE1985] et le deutérium raccourci les distances de liaison métal–métal et métal–deutérium [SIDHU1954b]. De plus, l'enthalpie de dissolution à dilution infinie du deutérium est plus négative que pour l'hydrogène alors que son entropie est quant à elle plus positive [NAITO1990 ; RICCA1970 ; WATANABE1985].

L'état de l'art sur ce système a montré que de nombreuses incertitudes existent sur ce système :

- La composition et la température exacte de la séparation entre les phases hydrures  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> et  $\varepsilon$ -HfH<sub>2</sub>.
- La stabilité et la structure de la phase  $\delta'$ -HfH<sub>2-x</sub>.
- L'éventuelle stabilité d'une phase monohydrure HfH.
- La présence ou non d'un eutectoïde.
- L'évolution du domaine biphasé  $\alpha$ -Hf et  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> à haute température.

Concernant les deux derniers points, deux solutions peuvent être envisagées. La première serait que l'évolution générale de ce diagramme de phases est similaire à celui de H–Ti et H–Zr et donc avec la présence d'un eutectoïde ( $\beta$ -Hf  $\rightarrow$   $\alpha$ -Hf +  $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub>), Figure 7-3. La deuxième solution serait la présence d'un invariant  $\alpha$ -Hf + H<sub>2(g)</sub>  $\rightarrow$   $\delta$ -HfH<sub>2-x</sub> comme montré sur le diagramme de phases H–Y à 1321 °C ( $\alpha$ -Y + H<sub>2(g)</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -YH<sub>2</sub>) [FU2018], Figure 7-3.



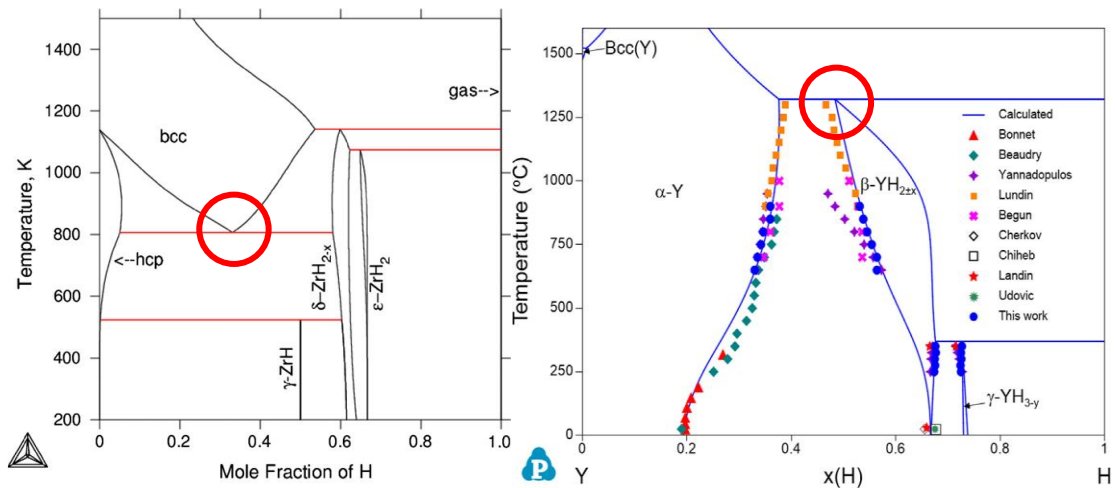


Figure 7-3. Diagramme de phases H–Zr [ZHONG2012] (à gauche) et H–Y [FU2018] (à droite).

### 7.3. Etude expérimentale sur le système D(H)–Hf

#### 7.3.1. Etudes réalisées à l'ICMPE

Afin d'élucider les points suscités, nous avons conduit des hydrogénations et des deutérations au laboratoire, Tableau 7-2. Dans les systèmes H–Ti et H–Zr, la phase monohydrure  $\gamma$  se décompose autour de 200 °C selon la pureté du matériau initial et/ou selon l'intensité du chauffage/refroidissement effectuée [LONG2021A]. Ainsi, nous avons choisi d'entreprendre la majorité de nos études à 200 °C. De plus, nous avons testé l'effet isotopique sur ces hydrures en remplaçant l'hydrogène par le deutérium dans un second temps.

Tableau 7-2. Caractérisation des hydrures formés à partir de l'hafnium à l'ICMPE où les exposants <sup>a</sup> et <sup>b</sup> correspondent à l'hafnium massif et à l'hafnium en poudre respectivement.

Composition	Procédure d'hydrogénation	Composition	Procédure de deutération
HfH <sub>0,333</sub> <sup>a</sup>	Direct – 200 °C Puis recuit 20 jours à 200 °C	HfD <sub>0,990</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C
HfH <sub>0,631</sub> <sup>a</sup>	Direct – 200 °C Puis recuit 20 jours à 200 °C	HfD <sub>0,995</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C Puis recuit 4 jours à 200 °C
HfH <sub>1,408</sub> <sup>a</sup>	Direct – 400 °C Puis recuit 20 jours à 200 °C	HfD <sub>1,001</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C
HfH <sub>0,799</sub> <sup>b</sup>	Direct – 200 °C	HfD <sub>0,994</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C
HfH <sub>0,975</sub> <sup>b</sup>	Direct – 200 °C		
HfH <sub>0,985</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C		
HfH <sub>0,991</sub> <sup>b</sup>	Direct – 300 °C		
HfH <sub>1,000</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C		

### 7.3.2. Etude *in-situ* réalisée à l'ILL

Ce système a été étudié par diffraction neutronique *in-situ* sur la ligne D1B à l'ILL [DOTTOR2021] sur de la poudre d'hafnium de grande pureté. Chaque diffractogramme a été enregistré pendant 10 minutes lorsque l'équilibre fut jugé comme atteint à l'exception des points de début et de fin des trois expériences qui ont été enregistrés pendant 30 minutes. La liste des différentes expériences réalisées est montrée sur la Figure 7-4 où chaque point correspond à une composition et à une température précise où une acquisition a été réalisée.

La première expérience consistait, dans un premier temps, à étudier le diagramme de phases à faible taux de deutérium jusqu'aux plus hautes températures possibles expérimentalement, ici 920 °C. Puis, cet échantillon a été désorbé. Ensuite une isotherme PCT à 700 °C a été réalisée jusqu'à ce que l'échantillon chargé en deutérium soit monophasé, ici à  $\text{HfD}_{1,215}$ . Puis celui-ci a été refroidi et une dernière analyse a été réalisée à température ambiante.

La deuxième expérience consistait à réaliser une isotherme PCT à 250 °C jusqu'à un rapport D/Hf d'environ 2. Ensuite, cet échantillon a été chauffé jusqu'à 500 °C qui est la température limite maximale possible avec le porte-échantillon en acier. Puis celui-ci a été mis sous vide et refroidi et une dernière analyse a été réalisée à 205 °C.

La dernière expérience consistait à réaliser une montée et une descente en température sur l'échantillon synthétisé au laboratoire,  $\text{HfD}_{0,994}$ , pour évaluer la stabilité de la phase  $\gamma$ -HfD et pour déterminer le diagramme de phases jusqu'aux hautes températures.

Avant chaque expérience, un vide primaire a été effectué. Concernant l'expérience 3 et 3' et la montée en température de l'expérience 1, aucun ajout de deutérium a été effectué une fois le deutéride synthétisé. De plus, la pression du système n'a pas changé lors de la montée ou de la descente en température de la température ambiante à 600 °C. Ensuite de 600 °C à 1000 °C et de 1000 °C à 600 °C, la pression a augmenté exponentiellement jusqu'à 1 bar dans le système (expérience 1, 3 et 3').

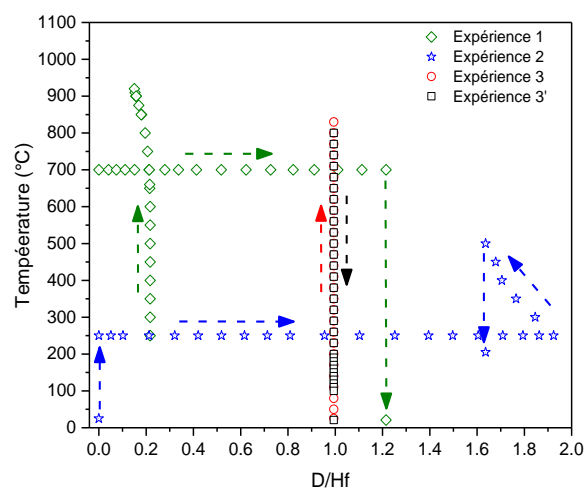


Figure 7-4. Liste des différentes expériences réalisées à l'ILL.

Un affinement Rietveld a été conduit systématiquement sur chaque diffractogramme et où chaque point représente l'acquisition d'un diagramme. Le contrôle de la qualité de nos affinements et de la cohérence entre ces différents diffractogrammes a été réalisée en regardant les évolutions des paramètres de maille, des taux d'occupation et des  $B_{iso}$  en fonction de la température.

## 7.4. Résultats des études expérimentales

Les résultats obtenus expérimentalement par l'étude au laboratoire, partie 7.4.1, et à l'ILL, partie 7.4.2, sur ce système sont décrits dans cette section.

### 7.4.1. Etude du système au laboratoire

Le but des études réalisées à l'ICMPE était de synthétiser la phase monohydrure  $\gamma$ -HfH. Pour rappel, cette phase est, soit de prototype PtS, soit de prototype NbH, et elle a été calculée comme stable à 0 K [BOURGEOIS2017]. Tout d'abord, de l'hafnium massif a été utilisé en début de thèse. Trois différentes compositions H/Hf ont été testées, deux températures et également un recuit à 200 °C pendant 20 jours. Cependant, d'après les analyses Rietveld conduites sur ces échantillons, diffractogrammes Figure AH.1 à Figure AH.3, cette phase n'a jamais été synthétisée. Or, nous avons montré au Chapitre 4 que la pureté joue un rôle primordiale dans la stabilisation de cette phase sur les systèmes binaires H-Ti et H-Zr [LONG2021A]. Ainsi, nous avons donc choisi de travailler avec de l'hafnium en poudre dont, la pureté est très supérieure à l'hafnium massif (Chapitre 2). Après différentes hydrogénations, nous avons mis en évidence expérimentalement l'existence de la phase  $\gamma$ -HfH de prototype PtS pour la première fois, diffractogrammes Figure AH.4 à Figure AH.8.

Nous avons ensuite travaillé sur le protocole de synthèse de cette phase dans le but d'obtenir cet hydrure pur ou en très grande quantité. Ainsi, différentes températures d'hydrogénations ont été testées, 200 °C, 300 °C et 400 °C. Contrairement à ce qui était attendu, la phase  $\gamma$ -HfH apparaît uniquement lors des synthèses à 400 °C. Pour rappel, une fois la synthèse effectuée, le porte-échantillon a été sorti du four et il a été mis à l'air. Ainsi, les vitesses de refroidissement sont du même ordre de grandeur et l'hypothèse de l'influence de la vitesse de refroidissement ne peut expliquer ce résultat. De plus, une étude récente réalisée par [LONG2021A] montre que la vitesse de refroidissement n'a pas d'effet significatif pour favoriser l'apparition de la phase  $\gamma$ -TiH ou  $\gamma$ -ZrH sur des échantillons chargés en hydrogène. Le protocole de synthèse apparaît donc comme quelque chose d'important pour cette phase.

Nous avons ensuite cherché à évaluer l'effet isotopique sur ce système dans le but de soumettre un projet pour une étude neutronique *in-situ*. Pour rappel, l'étude bibliographique nous a montré que l'effet isotopique devrait être négligeable sur ce système. Les différents deutérures d'hafnium ont été synthétisés à 400 °C selon le même protocole établi précédemment sur les hydrures d'hafnium. Une fois la deutération effectuée, l'échantillon est, soit sorti directement

du four, soit laissé jusqu'à 1 jour avant d'être sorti du four. Sur les quatre échantillons, trois ont permis de synthétiser la phase  $\gamma$ -HfD de prototype PtS contrairement au dernier échantillon, qui est celui qui a séjourné le plus longtemps dans le four, HfD<sub>0,990</sub>. Les échantillons ont été préparés en visant une composition définie, un rapport D/Hf = 1.

Les résultats des analyses de tous les diffractogrammes sont regroupés dans le Tableau 7-3.

Tableau 7-3. Caractérisation des hydrures formés à partir de l'hafnium à l'ICMPE où les exposants <sup>a</sup> et <sup>b</sup> correspondent à l'hafnium massif et à l'hafnium en poudre respectivement.

Composition	Procédure d'hydrogénation	Phases présentes, pourcentage et paramètres de maille (Å)
HfH <sub>0,333</sub> <sup>a</sup>	Direct – 200 °C	$\alpha$ -Hf (82 %) & $a = 3,1963(1)$ ; $c = 5,0571(2)$ $\delta'$ -HfH <sub>2-x</sub> (18 %) & $a = 4,6915(9)$ ; $b = 9,4296(18)$ ; $c = 4,6548(8)$
	Recuit 20 jours à 200 °C	$\alpha$ -Hf (71 %) & $a = 3,1986(1)$ ; $c = 5,0602(2)$ $\delta'$ -HfH <sub>2-x</sub> (29 %) & $a = 4,6974(6)$ ; $b = 9,4494(13)$ ; $c = 4,6597(6)$
HfH <sub>0,631</sub> <sup>a</sup>	Direct – 200 °C	$\alpha$ -Hf (56 %) & $a = 3,1978(2)$ ; $c = 5,0576(4)$ $\delta$ -HfH <sub>2-x</sub> (24 %) & $a = 4,6897(5)$ $\epsilon$ -HfH <sub>2</sub> (20 %) & $a = 3,4598(8)$ ; $c = 4,4024(12)$
	Recuit 20 jours à 200 °C	$\alpha$ -Hf (60 %) & $a = 3,1992(2)$ ; $c = 5,0601(3)$ $\delta$ -HfH <sub>2-x</sub> (19 %) & $a = 4,6902(5)$ $\epsilon$ -HfH <sub>2</sub> (21 %) & $a = 3,4531(8)$ ; $c = 4,4132(14)$
HfH <sub>1,408</sub> <sup>a</sup>	Direct – 400 °C puis Recuit 20 jours à 200 °C	$\delta'$ -HfH <sub>2-x</sub> (91 %) & $a = 4,6919(2)$ ; $b = 9,4238(4)$ ; $c = 4,6677(2)$ $\alpha$ -Hf (9 %) & $a = 3,2018(4)$ ; $c = 5,0620(8)$
HfH <sub>0,799</sub> <sup>b</sup>	Direct – 200 °C	$\alpha$ -Hf (54 %) & $a = 3,1991(6)$ ; $c = 5,0661(11)$ $\epsilon$ -HfH <sub>2</sub> (46 %) & $a = 3,4530(4)$ ; $c = 4,4371(8)$
HfH <sub>0,975</sub> <sup>b</sup>	Direct – 200 °C	$\alpha$ -Hf (43 %) & $a = 3,1991(8)$ ; $c = 5,0661(16)$ $\epsilon$ -HfH <sub>2</sub> (57 %) & $a = 3,4463(3)$ ; $c = 4,4459(7)$
HfH <sub>0,985</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C	$\delta'$ -HfH <sub>2-x</sub> (52 %) & $a = 4,6890(5)$ ; $b = 9,4374(10)$ ; $c = 4,6510(5)$ $\alpha$ -Hf (27 %) & $a = 3,1996(4)$ ; $c = 5,0598(7)$ $\gamma$ -HfH (21 %) & $a = 3,2241(5)$ ; $c = 4,8061(14)$

HfH <sub>0,991</sub> <sup>b</sup>	Direct – 300 °C	$\delta'$ -HfH <sub>2-x</sub> (60 %) & $a = 4,7289(11)$ ; $b = 9,6431(27)$ ; $c = 4,5909(12)$ $\alpha$ -Hf (40%) & $a = 3,1987(1)$ ; $c = 5,0647(2)$
HfH <sub>1,000</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C	$\delta'$ -HfH <sub>2-x</sub> (49 %) & $a = 4,6850(3)$ ; $b = 9,4268(6)$ ; $c = 4,6490(27)$ $\alpha$ -Hf (32 %) & $a = 3,2090(2)$ ; $c = 5,0851(4)$ $\gamma$ -HfH (19 %) & $a = 3,2230(3)$ ; $c = 4,8038(9)$
HfD <sub>0,990</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C	$\delta'$ -HfD <sub>2-x</sub> (72 %) & $a = 4,6833(4)$ ; $b = 9,4201(7)$ ; $c = 4,6506(3)$ $\alpha$ -Hf (28 %) & $a = 3,1999(1)$ ; $c = 5,0665(2)$
HfD <sub>0,995</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C puis 4 jours à 200 °C	$\delta'$ -HfD <sub>2-x</sub> (56 %) & $a = 4,6777(3)$ ; $b = 9,4066(6)$ ; $c = 4,6441(3)$ $\alpha$ -Hf (32 %) & $a = 3,2040(2)$ ; $c = 5,0773(4)$ $\gamma$ -HfD (12 %) & $a = 3,2192(5)$ ; $c = 4,7922(15)$
HfD <sub>1,001</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C	$\delta'$ -HfD <sub>2-x</sub> (48 %) & $a = 4,6792(3)$ ; $b = 9,4115(6)$ ; $c = 4,6462(3)$ $\alpha$ -Hf (34 %) & $a = 3,2110(2)$ ; $c = 5,0931(4)$ $\gamma$ -HfD (18 %) & $a = 3,2173(2)$ ; $c = 4,8088(6)$
HfD <sub>0,994</sub> <sup>b</sup>	Direct – 400 °C	$\delta'$ -HfD <sub>2-x</sub> (58 %) & $a = 4,6804(3)$ ; $b = 9,4129(5)$ ; $c = 4,6472(3)$ $\alpha$ -Hf (14 %) & $a = 3,2151(1)$ ; $c = 5,0997(8)$ $\gamma$ -HfD (28 %) & $a = 3,2166(2)$ ; $c = 4,8127(6)$
	Analysé après les neutrons	$\delta'$ -HfD <sub>2-x</sub> (31 %) & $a = 4,6783(3)$ ; $b = 9,4105(6)$ ; $c = 4,6431(3)$ $\alpha$ -Hf (35 %) & $a = 3,2114(1)$ ; $c = 5,0963(3)$ $\gamma$ -HfD (34 %) & $a = 3,2110(2)$ ; $c = 4,8161(4)$

#### 7.4.2. Etude du système à l'ILL par la diffraction neutronique

L'étude réalisée à l'ILL suivi du *post-traitement* de tous les diffractogrammes a mis en évidence des pics inconnus qui ne peuvent être indexés par aucune des structures connues dans ce système ( $\alpha$ -Hf,  $\beta$ -Hf,  $\gamma$ -HfD,  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> ou  $\varepsilon$ -HfD<sub>2</sub>). Ainsi, dans la première partie, nous étudierons ces pics inconnus avant de détailler tous les résultats obtenus lors de nos trois différentes expériences.

### Étude de la phase $\delta'$ -HfD(H)<sub>2-x</sub>

Des pics inconnus sont apparus lors l'étude *in-situ* lors des expériences 1 et 3 à une température inférieure à 80 °C, flèches orange de la Figure 7-5, et ceux-ci n'ont pu être décrits par aucune des phases connues de ce système ( $\alpha$ -Hf,  $\beta$ -Hf,  $\gamma$ -HfD,  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> ou  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub>).

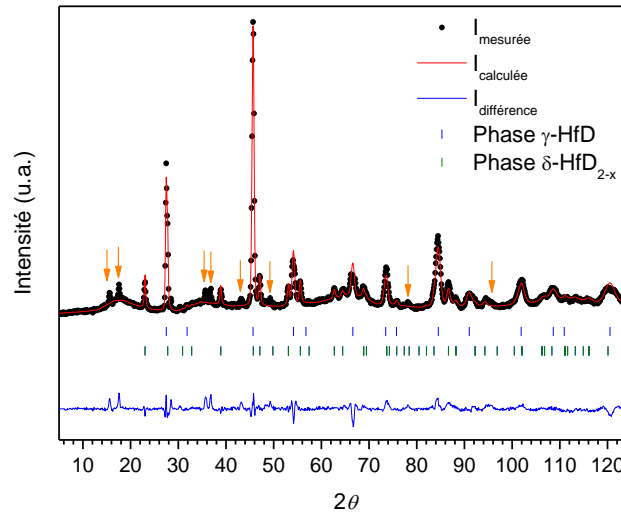


Figure 7-5. Diffractogramme de HfD<sub>1,215</sub> à température ambiante où les flèches orange représentent certains pics non indexés.

Lors de la recherche sur la base de données PDF4 à l'aide du logiciel EVA 2021, ces pics n'ont pas pu être indexés. Nous avons ensuite cherché à indexer ces pics comme une surstructure d'une des phases du système. Ces pics ont ainsi été rentrés dans le programme SuperCell du logiciel WinPLOTR sans donner de résultats. Dans un second temps, ces mêmes pics ont pu être identifiés comme appartenant à une surstructure de  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> (CaF<sub>2</sub>) en « *aa2a* » à l'aide du logiciel [FOX]. Ainsi, nous avons un abaissement de symétrie et parmi les systèmes cristallins restants, le groupe d'espace le plus symétrique est le groupe quadratique. Nous avons ensuite cherché les extinctions possibles en réalisant un ajustement de profil sans contrainte structurale (*pattern matching*) avec le groupe le moins symétrique de ce système cristallin, *P4* et avec *aa2a*. Nous avons trouvé que le mode *I* devait être conservé. A ce stade, plusieurs hypothèses ont été formulées et testées comme un désordre au niveau de l'occupation des sites de Wyckoff et/ou une position non idéale de l'hafnium et du deutérium. Les tests sur ces différents groupes d'espaces et ces hypothèses ont été écartés une à une lors de la résolution par l'analyse Rietveld du diffractogramme observé. En outre, l'observation minutieuse du diffractogramme calculé en *I4* a mis en évidence que certains pics calculés vis-à-vis de ceux observés sont :

- non décrit comme celui à 49,35 °,
- légèrement décalés pour ceux à 17,6 °, 35,8 ° et 38,6 °.

Pour permettre d'ajuster le diffractogramme observé, une distorsion supplémentaire  $aa'2a$  est nécessaire et nécessite le passage dans le système orthorhombique. Le centrage par le mode  $I$  est conservé dans un premier temps puis gardé car l'ajustement de profil sans contrainte structurale en  $I222$  (groupe le moins symétrique de centrage  $I$ ) permet de décrire le diffractogramme parfaitement sans qu'aucun des pics cités précédemment ne soient décalés ou non décrits. Maintenant, il reste à savoir s'il est possible de trouver un groupe plus symétrique que  $I222$ .

En analysant les différentes symétries, le groupe d'espace  $Imcb$  (72) est trouvé et il est confirmé par ajustement de profil sans contrainte structurale. Nous avons ensuite transformé le groupe  $Imcb$  dans le groupe standard  $Ibam$  par permutation des positions des atomes et nous trouvons après standardisation  $a' = b$  ;  $b' = c$  et  $c' = a$ . Puis, les positions de Wyckoff ont ensuite été déterminées et nous obtenons un hafnium en position  $8j$  et deux deutériums en position  $8g$  et  $4b$ . La conduite de l'affinement Rietveld a permis de mettre en évidence des occupations partielles sur les deux sites  $8g$  et  $4b$  ainsi qu'une occupation partielle du site  $4a$ . L'ensemble de ces informations a permis de bien décrire le diffractogramme, Figure 7-6.

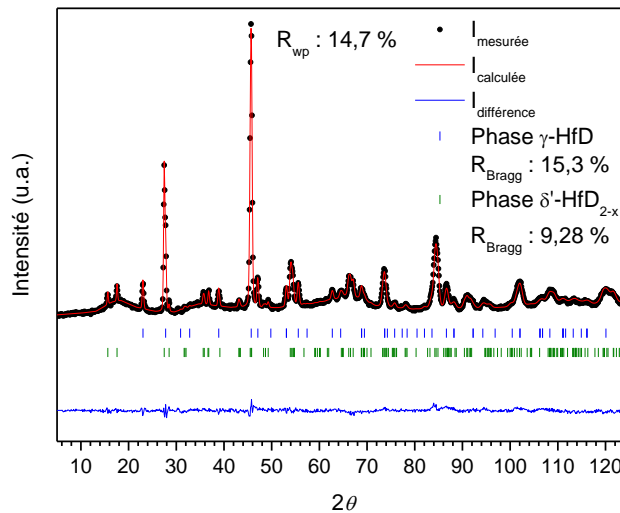


Figure 7-6. Diffractogramme de  $HfD_{1,215}$  à température ambiante.

### Résultat de l'expérience n°1

Pour rappel, l'expérience n°1 se divise en deux parties. La première consistait à deutérer faiblement l'hafnium pour étudier notamment le resserrement du domaine  $\alpha$ -Hf –  $\delta$ -HfD $_{2-x}$ , nous avons obtenu  $HfD_{0,217}$ , puis d'étudier cet échantillon jusqu'à haute température. Ensuite, le deutérium a été désorbé de l'échantillon et une mesure de PCT a été faite à 700 °C.

Pour l'échantillon  $HfD_{0,217}$  (Figure 7-7), la montée en température n'affecte pas le rapport de phases entre  $\alpha$ -Hf et  $\delta$ -HfD $_{2-x}$ . A 800 °C, l'échantillon a commencé à désorber, ce qui a provoqué le déplacement de l'équilibre vers la zone pauvre en deutérium, la phase  $\alpha$ -Hf. Lorsque la température augmente,  $a$  et  $c$  augmentent continuellement pour la phase  $\alpha$ -Hf et notre expansion thermique volumique est plus importante que celles trouvées par [ROSS1963] et [ROMANS1965] pour  $\alpha$ -Hf, Figure 7-7. En bas à droite. Du côté de la phase  $\delta$ -HfD $_{2-x}$ , le

chargement en deutérium provoque la diminution du paramètre de maille qui est expliqué par la diminution de la solubilité en deutérium de cette phase avec la température.

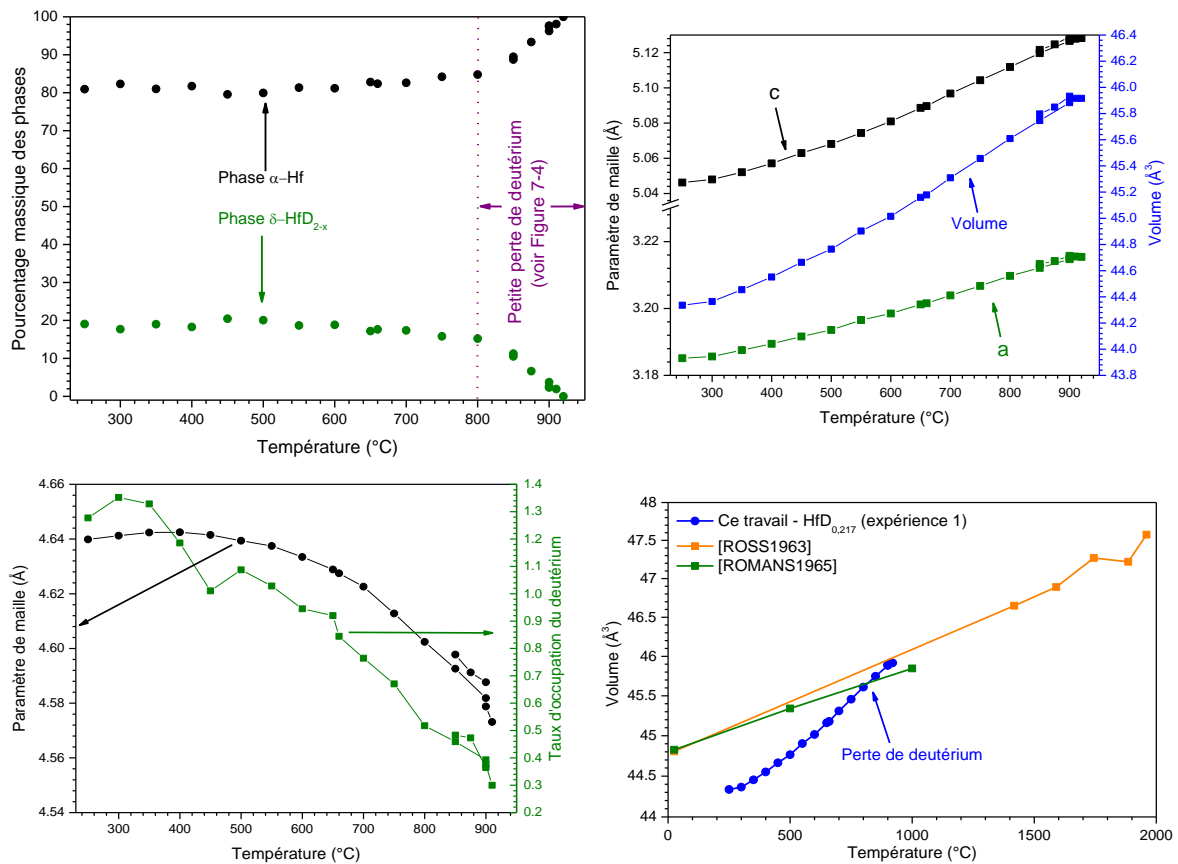


Figure 7-7. Expérience n°1 pour HfD<sub>0,217</sub> : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de la température (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase  $\alpha$ -Hf en fonction de la température (en haut à droite), évolution du paramètre de maille et du taux d'occupation de deutérium dans la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> en fonction de la température (en bas à gauche). Expansion thermique volumique en fonction de la température pour HfD<sub>0,217</sub> comparée à celle de [ROSS1963] et de [ROMANS1965] (en bas à droite).

Concernant la mesure de l'isotherme, le changement des paramètres de maille et du volume en fonction de la composition pour la phase  $\alpha$ -Hf est montré en Figure 7-8. En haut à droite sur la mesure PCT réalisée à 700 °C. Ces paramètres augmentent davantage au début jusqu'à HfD<sub>0,1</sub> où l'échantillon est monophasé ( $\alpha$ -Hf) puis légèrement ensuite. A HfD<sub>1,215</sub>, la phase  $\alpha$ -Hf disparaît et l'échantillon devient 100 % monophasé ( $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub>). Pour finir, le paramètre de maille et le taux de deutérium de la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> augmentent en même temps que le ratio D/Hf augmente (Figure 7-8. En bas).



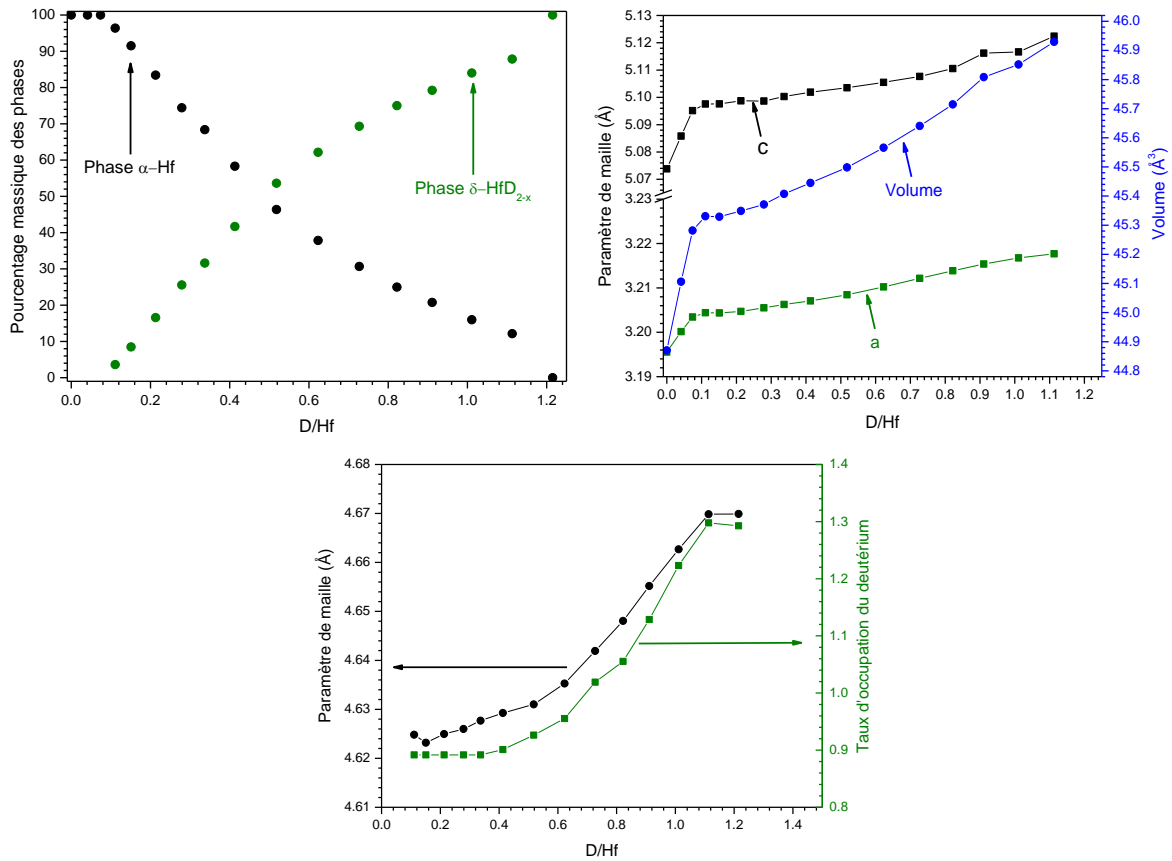


Figure 7-8. Expérience n°1 à 700 °C : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de D/Hf (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase  $\alpha$ -Hf en fonction de D/Hf (en haut à droite) et évolution des paramètres de maille dans la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> en fonction de D/Hf (en bas).

### Résultat de l'expérience n°2

Pour rappel, l'expérience n°2 consistait à réaliser une mesure PCT à 250 °C jusqu'à un rapport D/Hf d'environ 2. Puis, ce dernier deutérure a été chauffé jusqu'à 500 °C avant d'être mis sous vide.

Lors de la mesure PCT à 250 °C (Figure 7-9. En haut à gauche) en fonction de la composition D/Hf, le pourcentage de phase  $\alpha$ -Hf diminue tandis que le pourcentage de phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> augmente jusqu'à ce que cette dernière phase devienne monophasée entre HfD<sub>1,395</sub> et HfD<sub>1,710</sub>. Au-delà, un domaine biphasé  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> apparaît. La tétragonalité c/a de la maille cristalline  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> diminue avec la composition alors que le volume de la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> reste constante (Figure 7-9. En bas). Nos résultats obtenus à 250 °C sont identiques aux données de la bibliographie disponible qui ont été obtenus à 25 °C [BERANT1989 ; SIDHU1954a ; SIDHU1956, 1952]. Le changement des paramètres de maille et du volume en fonction de la composition pour la phase  $\alpha$ -Hf est montré en Figure 7-9. En haut à droite sur la mesure PCT réalisée à 250 °C. Ces paramètres augmentent davantage au début jusqu'à HfD<sub>0,3</sub> puis légèrement ensuite.

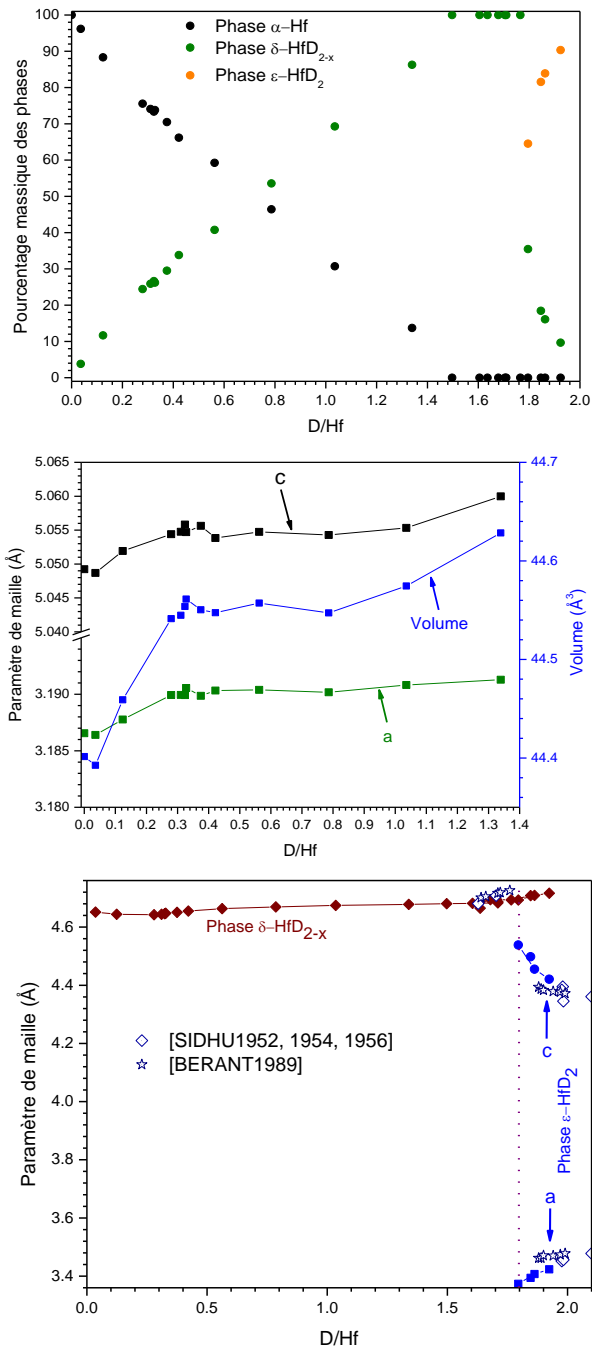


Figure 7-9. Expérience n°2 à 250 °C : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de D/Hf (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase  $\alpha$ -Hf en fonction de D/Hf (en haut à droite) et évolution des paramètres de maille dans la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> en fonction de D/Hf (en bas).

La Figure 7-10 présente l'évolution de la stabilité des phases  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> en fonction de la composition puis de la température. Lors de la montée en température jusqu'à 500 °C, l'échantillon a désorbé du deutérium. Concernant l'ordre de la transformation, nous avons constaté qu'à 250 °C et entre HfD<sub>1,795</sub> et HfD<sub>1,795</sub>, l'échantillon était biphasé ( $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub>) prouvant que la transformation est du premier ordre (Figure 7-10).

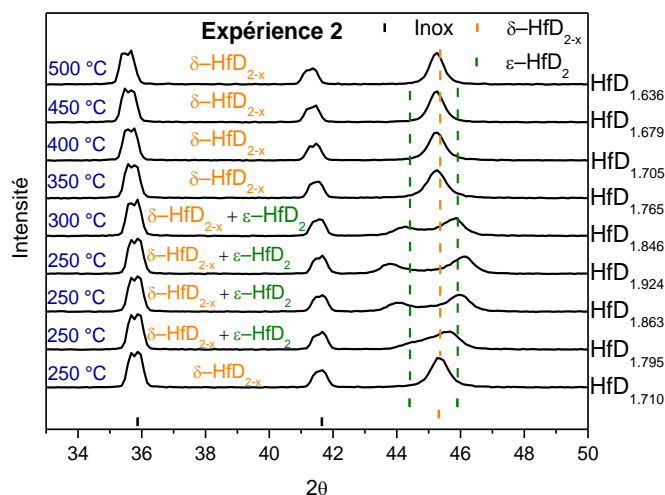


Figure 7-10. Evolution de la stabilité des phases  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> en fonction de la composition puis de la température.

### Résultat de l'expérience n°3

Pour rappel, l'expérience n°3 consistait à réaliser une montée et une descente en température sur l'échantillon synthétisé au laboratoire, HfD<sub>0,994</sub>.

L'évolution du changement du pourcentage de phases en fonction de la température lors de la montée et de la descente en température est équivalente (Figure 7-11). Cependant, lors de la descente en température à 200 °C, le pourcentage de phase de  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> diminue ; cela est lié à la transformation de cette phase en phase  $\gamma$ -HfD. Ensuite, les paramètres de maille et les volumes affinés en fonction de la température augmentent pour la phase  $\alpha$ -Hf pour HfD<sub>0,994</sub>. Une petite hystérèse est observée lorsque la température est inférieure à 530 °C pour les phases  $\alpha$ -Hf et  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub>. Le paramètre de maille de la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> diminue entre 200 °C et la température ambiante lors de la descente en température; cela est dû à la transformation péritectoïde. Le dernier point est le changement du taux de deutérium dans la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> qui s'écarte de la stœchiométrie D/Hf = 2 lorsque la température augmente, cette allure est attendue d'après le diagramme de phases de la Figure 7-1.

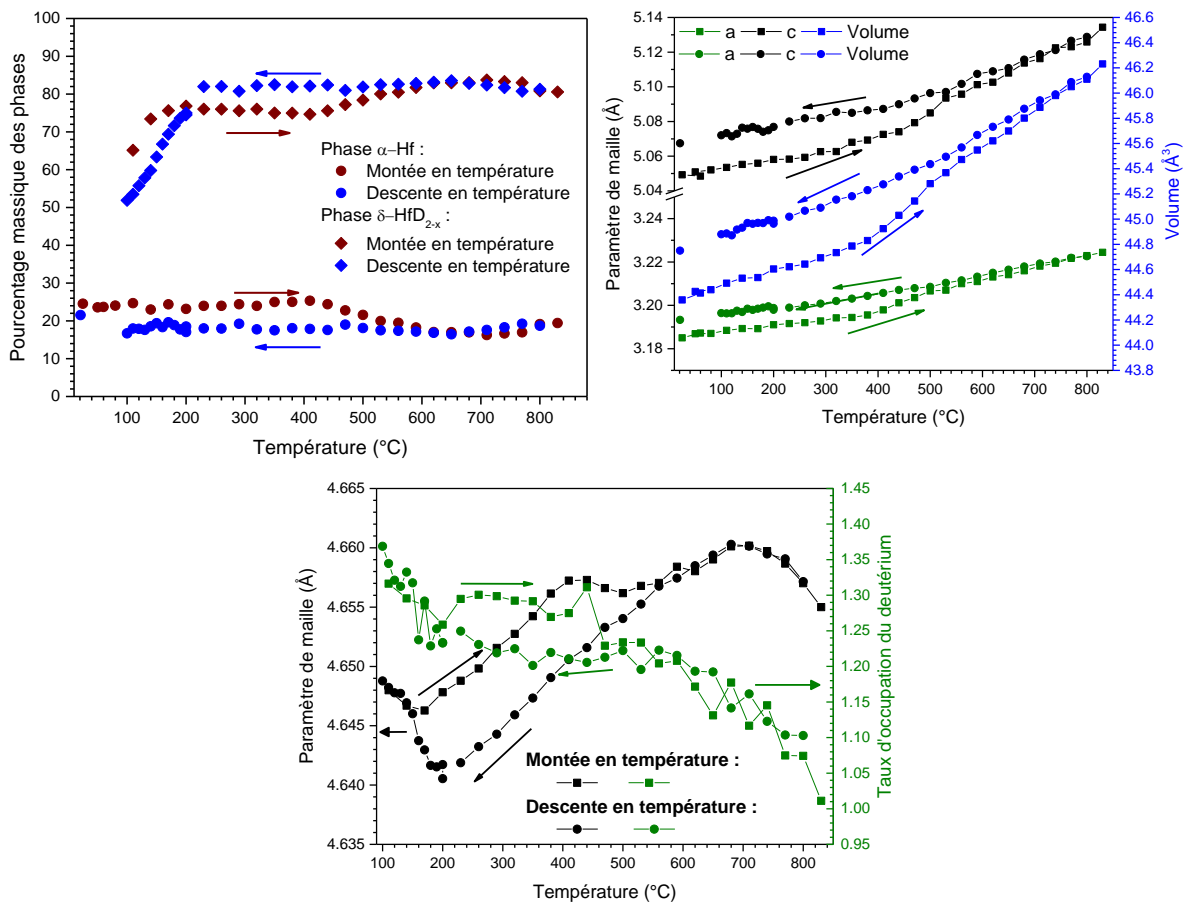


Figure 7-11. Expérience n°3 pour  $\text{HfD}_{0,994}$  : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de la température (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase  $\alpha\text{-Hf}$  en fonction de la température (en haut à droite) et évolution du paramètre de maille et du taux d'occupation de deutérium dans la phase  $\delta\text{-HfD}_{2-x}$  en fonction de la température (en bas).

Lors de la montée et de la descente en température et à une température inférieure à 80 °C, la nouvelle phase caractérisée plus haut,  $\delta'\text{-HfD}_{2-x}$ , est de nouveau identifiée. La stabilité de la phase  $\delta\text{-HfD}_{2-x}$  a été étudiée sur  $\text{HfD}_{0,994}$ , Figure 7-12. Lors de la montée en température, celle-ci se décompose entre 80 °C et 110 °C et lors de la descente en température, la phase  $\delta\text{-HfD}_{2-x}$  se transforme en phase  $\delta'\text{-HfD}_{2-x}$  en-dessous de 100 °C. Pour rappel, malgré les incertitudes entourant la structure de la phase cubique déformée, la réaction entre ces deux phases a été déterminée comme une réaction de second ordre avec une transition ordre-désordre d'après [ARITA2008 ; KUROSAKI2015]. Lors de nos expériences et dans les intervalles de température considérés, nous confirmons donc ces informations.

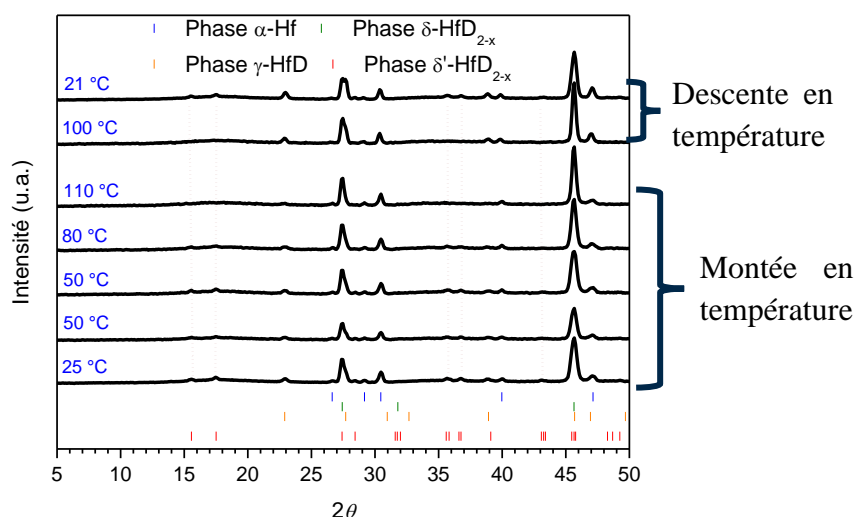


Figure 7-12. Diffractogrammes de diffraction des neutrons de  $\text{HfD}_{0,994}$  lors de la montée et de la descente en température.

L'évolution des coordonnées des atomes  $x_{\text{Hf}}$  et  $y_{\text{Hf}}$  du site  $8j$  et  $y_{\text{D}}$  du site  $8g$  ainsi que du taux d'occupation du deutérium dans la structure  $\delta'$ - $\text{HfD}_{2-x}$  en fonction de la température est montrée dans le Tableau 7-4. Il est noté que plus la température augmente, plus les atomes  $x_{\text{Hf}}$  et  $y_{\text{Hf}}$  du site  $8j$  se déplacent vers leurs positions idéales c'est-à-dire 0,25 et 0,125 respectivement. De plus, le taux d'occupation des sites  $8g$  et  $4b$  diminue avec la température contrairement aux sites  $4a$  comme attendu.

Tableau 7-4. Comparaison des résultats de la diffraction neutronique après l'analyse de Rietveld sur la phase  $\delta'$ - $\text{HfD}_{2-x}$  à plusieurs composition et température.

Composé	T (°C)	$x_{\text{Hf}}$ (Site $8j$ )	$y_{\text{Hf}}$ (Site $8j$ )	$x_{\text{D}}$ (Site $8g$ )	Occ. $8g$	Occ. $4b$	Occ. $4a$
HfD <sub>0,994</sub> lors de la montée en température	25	0.2347 (8)	0.1196 (5)	0.2535 (7)	7.8 (1)	3.72 (6)	0.35 (4)
	50	0.2382 (14)	0.1204 (8)	0.2548 (11)	7.6 (1)	3.55 (8)	0.61 (7)
	60	0.2406 (20)	0.1217 (12)	0.2564 (16)	7.5 (2)	3.48 (11)	0.84 (9)
	80	0.2446 (20)	0.1226 (12)	0.2545 (17)	7.0 (1)	3.22 (9)	1.23 (9)
HfD <sub>0,994</sub> après la descente en température	21	0.2343 (13)	0.1200 (8)	0.2529 (10)	8.0 (fixée)	3.73 (10)	0.33 (7)

L'évolution du pourcentage des phases à une température inférieure à 230 °C est montré en Figure 7-13. Lors de la montée ou de la descente en température, le pourcentage de la phase  $\gamma$ -HfD vis-à-vis de la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> évolue de manière antagoniste tandis que le pourcentage de la phase  $\alpha$ -Hf reste quasiment constant. Lors de la montée en température, la phase  $\gamma$ -HfD disparaît complètement à 170 °C et elle apparaît à 170 °C lors de la montée en température.

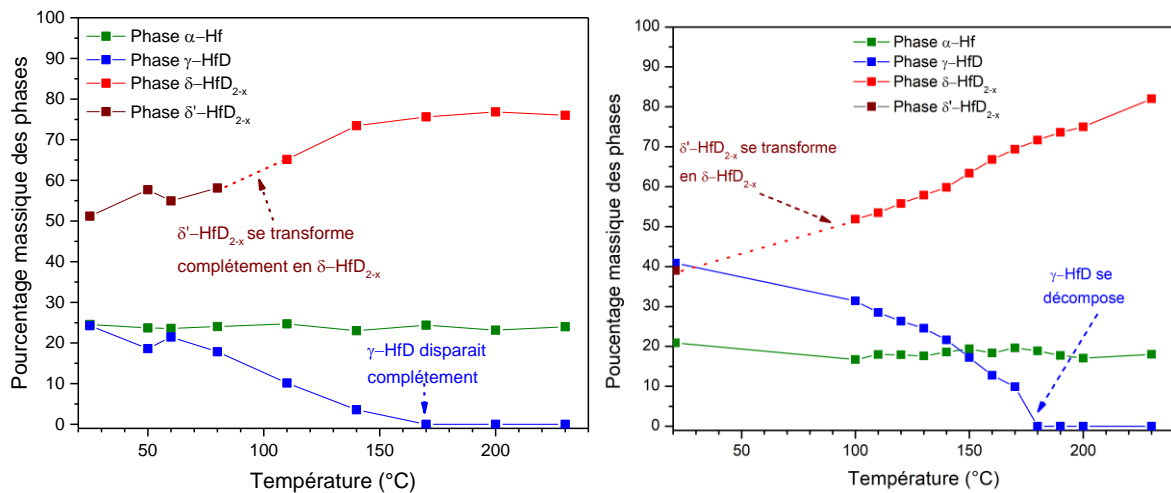


Figure 7-13. Evolution du pourcentage massique des phases en fonction de la température selon la montée en température (à gauche) et la descente en température (à droite).

Lorsque la température de la réaction péritectoïde  $\alpha$ -Hf +  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -HfD est atteinte, la stœchiométrie est très proche voire égale à un. Un écart à la stœchiométrie idéale a été observé lorsque la température est faible lors de la conduite de l'affinement Rietveld. Il est constaté que la phase  $\gamma$ -HfD admet une sous-stœchiométrie en deutérium à faible température. Cependant, le compromis qui a été effectué entre le temps nécessaire pour équilibrer l'échantillon à la température considérée (ici, quelques minutes) et le nombre de points effectués ainsi que le temps d'acquisition du diffractogramme (ici, 10 minutes) a pu influencer ces résultats.

Pour comprendre l'hystérèse entre la montée et la descente en température, les variations du volume et des paramètres de maille affinés de cette phase lors de la montée et de la descente en température sont montrées en Figure 7-14. Gauche. Dans l'ensemble, une variation régulière des paramètres  $a$ ,  $c$  et du volume par rapport à la température est observée. Les paramètres de maille lors de la montée et de la descente en température sont équivalents. Cependant, entre 150 °C et 170 °C, de nouveaux pics apparaissent en plus de la phase  $\gamma$ -HfD<sub>RT</sub> (*room temperature*) sur les diffractogrammes vers 22-23 ° et 39-40 ° (Figure 7-14. Droite). Ces nouveaux pics sont parfaitement affinés par le prototype PtS. Nous avons donc appelé cette phase  $\gamma$ -HfD<sub>HT</sub> de prototype PtS dit « *high temperature*. » Cette phase est stable jusqu'à 200 °C. A une température inférieure à 150 °C et jusqu'à température ambiante, la phase  $\gamma$ -HfD<sub>RT</sub> est la phase stable. Les paramètres de maille entre ces deux monohydrures sont assez différents (Figure 7-14. Gauche).

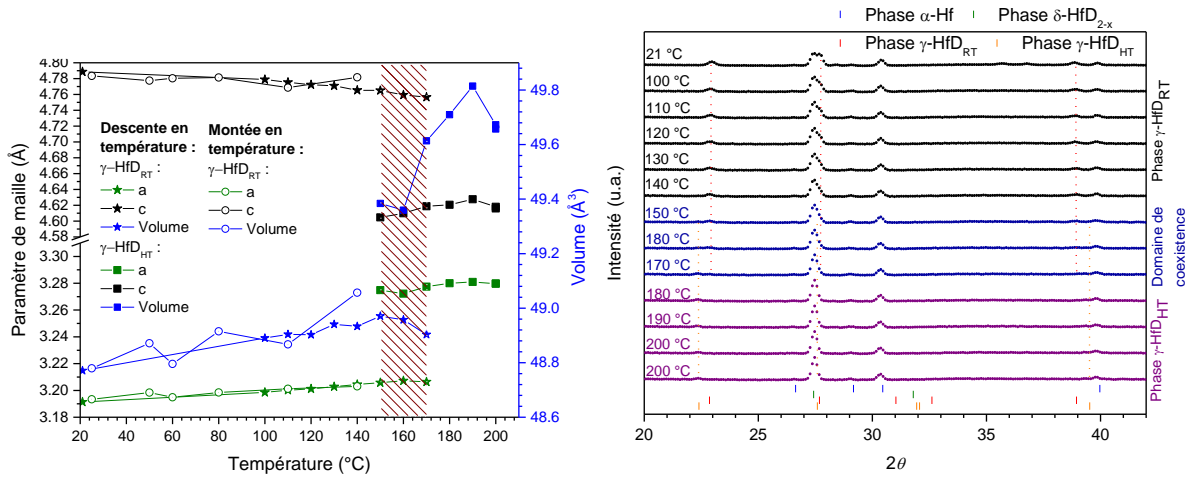


Figure 7-14. A gauche : Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température lors de la montée et de la descente en température. A droite : Diffractogrammes des neutrons lors de la descente en température où les pointillés orange et rouge correspondent respectivement aux pics de la phase  $\gamma\text{-HfD}_{HT}$  et  $\gamma\text{-HfD}_{RT}$ .

## 7.5. Discussion et bilan de toutes les études expérimentales

### 7.5.1. La phase $\gamma\text{-HfD(H)}$

Tous les résultats obtenus après rayons X ou neutrons faits à température ambiante montrent des paramètres de maille pour la phase  $\gamma\text{-HfD(H)}$  correspondant à la phase appelée  $\gamma\text{-HfD(H)}_{RT}$ . De plus, nous avons confirmé la structure de cette phase comme étant de prototype PtS comme prévu par les calculs de premiers principes [BOURGEOIS2017]. La stabilité de cette phase a également été étudiée, celle-ci est stable jusqu'à 170 °C.

Cependant, uniquement lors de la descente en température, une phase appelée  $\gamma\text{-HfD(H)}_{HT}$  a été observée. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- L'existence d'une phase haute et basse température ayant le même prototype PtS.
- Le prototype et le groupe d'espace sélectionnés ne sont pas corrects.
- La phase haute température est métastable.

Concernant le premier point, notre étude ne permet pas d'invalider cette théorie même si celle-ci semble peu réaliste. A notre connaissance, une telle évolution n'a pas été observée sur d'autres hydrures.

Concernant le second point, un test avec le prototype  $\zeta\text{-Zr}_2\text{H}$  ( $P3m1$ ) qui a été mis en évidence dans le système H-Zr où  $a_\zeta = a_\alpha$  et  $c_\zeta \approx 2c_\alpha$  [LUMLEY2014] a été testé sans succès. De même, le prototype NbH a été testé à la place des deux prototypes PtS avec un succès partiel mais l'affinement du taux d'occupation des sites du deutérium donne un résultat aberrant avec une

occupation très loin de  $D/Hf = 1$ . Ce résultat s'explique par la très grande similarité entre les structures NbH et PtS.

Concernant le dernier point, cette solution paraît la plus probable avec nos données disponibles. En effet, lors de la montée en température, la phase se décompose entre 140 °C et 170 °C. Lors de la descente en température, deux phases PtS coexistent entre 150 °C et 170 °C puis une seule entre 180 et 210 °C. Or, si nous considérons la phase  $\gamma\text{-HfD}_{hT}$  comme métastable, on peut dire que cet hydrure apparaît lors de la descente en température dès 170 °C, température qui est comparable à la température trouvée lors de la montée en température. De plus, comme mentionné dans cette section, le prototype PtS décrit dans le groupe d'espace  $P4_2/n$ , avec  $a = 4,66 \text{ \AA}$  et  $c = 4,84 \text{ \AA}$ , dérive du prototype  $\text{CaF}_2$  où  $a = 4,77 \text{ \AA}$  (paramètre de maille pris pour le système H-Zr). En outre, nous avons souligné le fait que la phase  $\gamma\text{-HfD}$  se transforme à partir de la phase  $\delta\text{-HfD}_{2-x}$ , comportement qui a également été établi lors d'étude *in-situ* sur H-Zr [MAIMAITIYILI2017A, 2017B]. Très récemment, en octobre 2021, Long et coll. ont identifié une phase métastable  $\gamma'\text{-ZrH}$ , similaire à la phase  $\gamma\text{-ZrH}$ , ayant une occupation désordonnée des atomes d'hydrogène dans un alliage  $\text{Nb}_{0,025}\text{Zr}_{0,975}$  hydrogéné [LONG2021B]. Or, cette phase n'est plus présente dans l'échantillon stockée à température ambiante pendant un an montrant que cette phase est métastable. Cette phase a également été observée comme lors de notre étude par analyse *in-situ* par diffraction synchrotron jusqu'à 278 °C. Ainsi, il est envisageable, étant donné nos conditions de mesures, que nous avons provoqué une stabilisation d'une phase métastable  $\gamma\text{-HfD}_{hT}$  qui ne serait pas stable thermodynamiquement.

Une nouvelle analyse en température entre 130 °C et 230 °C sur deux échantillons  $\text{HfD}_{0,80}$  et  $\text{HfD}_{1,20}$  permettrait de clarifier la situation.

### 7.5.2. La phase $\delta'\text{-HfD(H)}_{2-x}$

Lors des expériences 2 et 3 et à une température inférieure à 80 °C, nous avons détecté une nouvelle phase jusqu'à présent non caractérisée. La combinaison des différents logiciels et notamment de FOX, nous a permis, après un effort acharné, de caractériser pleinement cette phase appelée  $\delta'\text{-HfD(H)}_{2-x}$ , de structure idéale  $\text{HfD}_{1,5}$ , qui est une surstructure de la phase  $\delta\text{-HfD(H)}_{2-x}$ .

La structure de cet hydrure standardisée est présentée en Figure 7-15. Gauche et Tableau 7-5. De plus, la structure avec l'hafnium en position 000 pour permettre de comparer la maille trouvée avec la maille double obtenue en  $\text{CaF}_2$  est montrée en Figure 7-15. Droite.



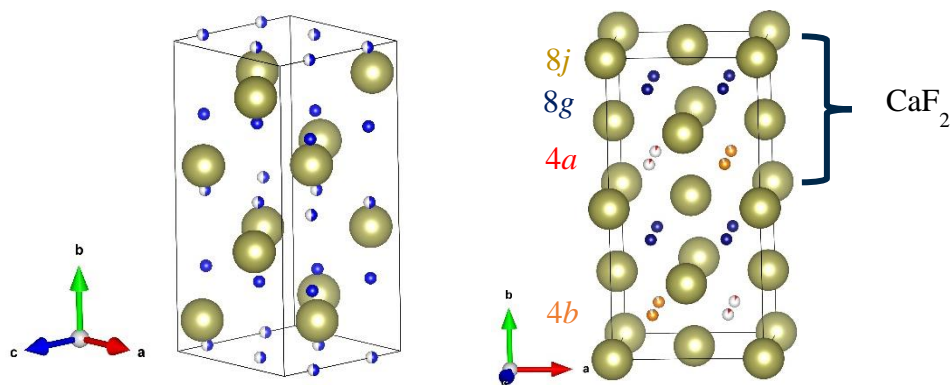


Figure 7-15. A gauche : Structure de la phase  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub>. A droite : Structure de  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub> avec l'hafnium en position 000 pour montrer le lien entre phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub>.

La recherche sur les bases de données de « *Pearson's Crystal data* » et « *ICSD* » dans le but de savoir si cette structure a déjà été observée dans la littérature a permis d'identifier un seul composé qui est le Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>. Or, notre structure comprenant uniquement deux éléments, nous avons donc trouvé une nouvelle phase et nous avons défini un nouveau prototype.

Tableau 7-5. Description de  $\delta'$ -HfD<sub>1,215</sub>, *Ibam* (72) avec  $a = 4.6581(7)$  ;  $b = 9.3632(13)$  et  $c = 4.6239(5)$ .

Atome	$x$	$y$	$z$	Site	Symétrie	Occupation
Hf	0.2337 (9)	0.1197 (6)	0	8j	..m	8
D	0	0.2554 (8)	0.25	8g	.2.	7.6 (1)
D	0.5	0	0.25	4b	222	3.59 (7)
D	0	0	0.25	4a	222	0.35 (6)

Nous remarquons également, Tableau 7-4 et Tableau 7-5, que le site qui est très peu occupé est le site 4a correspondant à des atomes d'hydrogène voisins. Wang et coll. ont effectué des calculs sur la position des atomes d'hydrogène dans la structure  $\delta$ -HfH<sub>1,5</sub> déformée « *aaa*. » Ils ont montré que la substitution de deux atomes d'hydrogène voisins par des lacunes était la configuration la plus favorable énergétiquement [WANG2013]. Ce résultat, hormis le doublement de la maille est similaire à ce que l'on a trouvé.

Sa structure étant pleinement identifiée, chaque diffractogramme réalisé au laboratoire a été réétudié. Nous pouvons constater que des pics supplémentaires de très faibles intensités, identifiés avec des flèches orange dans la Figure 7-16. Ces analyses étant réalisées aux rayons X, cela veut dire que l'atome d'hafnium s'est un peu déplacé, ce qui correspond parfaitement avec l'identification structurale de la nouvelle phase  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub>.

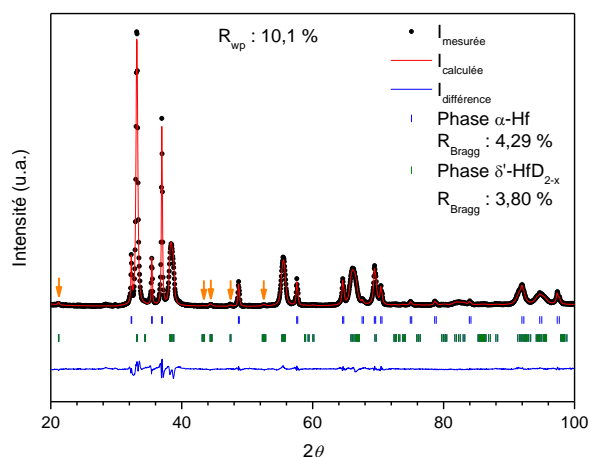


Figure 7-16. Diffractogramme de  $\text{HfD}_{0,990}$  où certains pics de la phase  $\delta'$ - $\text{HfD}_{2-x}$  sont identifiés avec une flèche orange.

L'ensemble de ces résultats sont montrés dans le Tableau 7-3. Ensuite, l'effet isotopique entre l'hydrogène et le deutérium sur la stabilité de cette phase a été étudié. Les résultats des analyses des diffractogrammes sont mis dans le Tableau 7-3 et en Annexe H. La comparaison entre les échantillons  $\text{HfH}_{1,000}$  et  $\text{HfD}_{1,001}$  qui ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales montrent la présence de trois phases,  $\delta'$ - $\text{HfD}_{2-x}$ ,  $\alpha$ - $\text{HfD}$  et  $\gamma$ - $\text{HfD}$ , dont les pourcentages respectifs sont similaires aux incertitudes près. Pour rappel, lors de la revue de la littérature, nous avons montré que l'effet isotopique sur les équilibres de ce système entre le deutérium et l'hydrogène est très faible. De plus, l'analyse de l'échantillon le plus chargé en hydrogène de la série des hydrures réalisés,  $\text{HfH}_{1,408}$ , montre que cet échantillon contient le plus de phase  $\delta'$ - $\text{HfD}_{2-x}$  comme attendu.

### 7.5.3. Le diagramme de phases D-Hf

La confrontation entre tous ces résultats, nous a permis de tracer un nouveau diagramme de phases pour ce système (Figure 7-17).

Lors de la représentation des données, les solutions obtenues par le tracé de la température en fonction des compositions D/Hf mesurées expérimentalement et/ou de la température en fonction des pourcentages de phases massiques obtenus n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Ainsi, nous avons donc tracé la température en fonction du taux d'occupation du deutérium affiné, par la méthode Rietveld, pour chacune des phases. En tenant compte de toutes les données acquises à l'ILL, les résultats des expériences sont partiellement compatibles entre eux. Ainsi, pour la Figure 7-17, les symboles pleins correspondent aux données utilisées, ceux à moitié pleins, aux données partiellement utilisées et les symboles vides aux données rejetées. Par exemple, pour les données  $\text{HfD}_{0,994}$ , uniquement les données concernant la phase  $\gamma$ - $\text{HfD}$  ont été acceptées car, à haute température ( $T > 630$  °C), l'échantillon devrait être monophasé, ce qui n'est pas le cas ici. La confiance a été mise sur l'échantillon  $\text{HfD}_{0,217}$  qui a été entièrement

réalisé *in-situ*. Ce choix est renforcé par la comparaison entre notre diagramme de phases et le diagramme de phases obtenu à haute température par des études de PCTs [BOELSMA2017 ; EDWARDS1962 ; KIMURA1992 ; LUO1993 ; YURA1985]. A une température supérieure à 900 °C, nous savons qu'il existe une phase  $\beta$ -Zr qui n'est pas stable à nos températures d'expérience. De plus, l'extrapolation au-dessus de cette température est impossible avec les données disponibles. Des mesures complémentaires sont nécessaires.

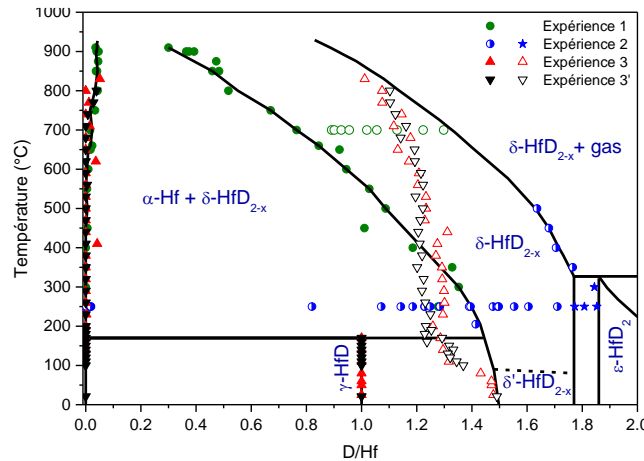


Figure 7-17. Diagramme proposé pour le système D–Hf en prenant en compte les taux d’occupations affinés par la méthode Rietveld.

La disparité entre nos différents résultats de nos trois différentes manipulations reste inexpliquée.

#### 7.5.4. Bilan et discussion de toutes les autres données

Lors des études de nos hydrures par la diffraction des rayons X ou neutronique, jusqu’à trois phases ont été trouvées simultanément. Or, dans un système binaire, deux phases peuvent être en équilibre au maximum. Cependant, notre matériau contenant 2,49 %at. Zr et 3300 ppm d’oxygène initialement, la présence d’une troisième phase peut être admise. Dans le système H–Zr où le matériau contient des impuretés (Chapitre 4), des équilibre entre trois phases ont pu être observés par de nombreux auteurs comme [MAIMAITIYILI2017A, 2017B ; WANG2016]. Une autre possibilité est que l’ensemble de nos réactions sont incomplètes, c’est-à-dire que nous n’avons pas atteint l’équilibre thermodynamique. Concernant les données neutroniques, le suivi *in-situ* de la réaction ne permet pas, notamment à basse température, d’atteindre cet équilibre pour des raisons cinétiques.

Certains résultats qui ont été obtenus lors de nos différentes expériences qui ont été effectuées à la même température et à la même composition sont listés dans le Tableau 7-6. La comparaison entre ces différents points caractéristiques permet d’appuyer nos résultats obtenus à l’ILL. En effet, bien que les échantillons initiaux et les conditions de synthèse soient différents, les résultats obtenus après affinement sont cohérents entre eux. Par exemple, nous pouvons regarder le dernier bloc du Tableau 7-6. Ce bloc compare trois expériences différentes

faites à 700 °C avec un rapport D/Hf  $\approx$  1. Nous pouvons constater qu'après l'affinement Rietveld, le pourcentage massique des phases  $\alpha$ -Hf et  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> trouvé est similaire entre les trois échantillons.

Tableau 7-6. Comparaison des résultats obtenus sur différentes expériences.

Expérience	Condition	Température (°C)	D/Hf synthèse	D/Hf affinement	%mass. $\alpha$ -Hf	%mass. $\delta$ -HfD <sub>2-x</sub>
N°1	Montée en température	700	0,212	0,180	83	17
N°1	PCT	700	0,213	0,181	83	17
N°1	Montée en température	250	0,217	0,241	81	19
N°2	PCT	250	0,212	0,279	76	24
N°2	PCT	250	1,103	1,036	31	69
N°3	Montée en température	250	0,994	0,985	24	76
N°3'	Descente en température	250	0,994	1,007	18	82
N°1	PCT	700	1,011	1,000	16	84
N°3	Montée en température	700	0,994	0,936	16	84
N°3'	Descente en température	700	0,994	0,955	18	82

De plus, le contrôle de la qualité de nos affinements et de la cohérence entre ces différents diffractogrammes ont été suivis en regardant les évolutions des paramètres de maille, des taux d'occupation et des B<sub>iso</sub> en fonction de la température comme montré pour la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> lors de l'expérience n°3 en Figure 7-18.

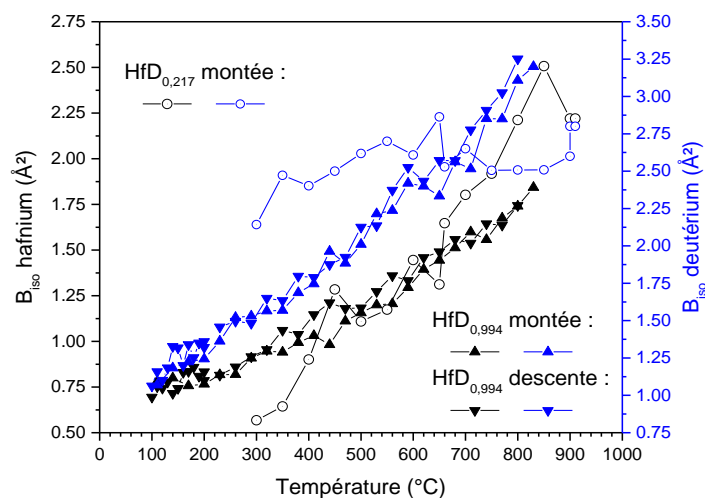


Figure 7-18. Evolution des B<sub>iso</sub> des expériences n°1 et n°3 de la phase  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> en fonction de la température pour les échantillons HfD<sub>0,217</sub> et HfD<sub>0,994</sub> respectivement.

Un nouveau diagramme de phases pour ce système a été tracé selon les taux d'occupation en deutérium affinés par la méthode Rietveld. Comme nous l'avons évoqué, le diagramme de phases avec les compositions D/Hf mesurées et les pourcentages de phases massiques obtenues n'ont pas donné de résultats satisfaisants. La disparité entre ces résultats n'a pas pu être expliquée dans ce travail, comme dit précédemment et montré dans le Tableau 7-6, les résultats entre les expériences sont analogues.

La comparaison de l'évolution des paramètres de maille et des volumes trouvés pour la phase  $\alpha$ -Hf pour  $\text{HfD}_{0,217}$  et  $\text{HfD}_{0,994}$  montre que ceux-ci sont plus petits à une même température pour l'échantillon moins chargé en deutérium. Ce résultat est en accord avec l'augmentation induite par le deutérium dans la phase. Le changement des paramètres de maille et du volume en fonction de la composition pour la phase  $\alpha$ -Hf sur les PCTs réalisés à 250 °C et 700 °C est analogue. Ces paramètres augmentent davantage au début jusqu'à  $\text{HfD}_{0,1-0,3}$  puis légèrement ensuite.

Nos résultats obtenus concernant l'évolution de la stabilité des phases  $\delta$ - $\text{HfD}_{2-x}$  et  $\varepsilon$ - $\text{HfD}_2$  à 250 °C sont identiques aux données de la bibliographie disponible qui ont été faites à 25 °C [BERANT1989 ; SIDHU1954a ; SIDHU1956, 1952].

Nos données concernant la mesure de la courbe PCT à 700 °C (expérience n°1) et des mesures de deutérations réalisées au-dessus de 600 °C (expérience n°3) sont représentées et comparées avec les données de la littérature en Figure 7-19. Gauche. Un effet isotopique est observé. En effet, quelles que soient la température et la composition, la pression d'équilibre pour le système D-Hf est plus grande que pour le système H-Hf. Or, d'après la revue de la littérature et pour des températures faibles, nous n'attendions pas d'effet isotopique. Ce travail montre ainsi que l'effet isotopique est à considérer pour ce système.

Nos données concernant la mesure de la courbe PCT à 700 °C (expérience n°2) sont représentées et comparées avec les données de la littérature en Figure 7-19. Gauche. Pour rappel, nous avons vu que le deutérium, vis-à-vis de l'hydrogène, fait diminuer la solubilité dans l'hafnium à des conditions identiques [RICCA1970 ; WATANABE1985], ce qui est également le cas dans notre travail.

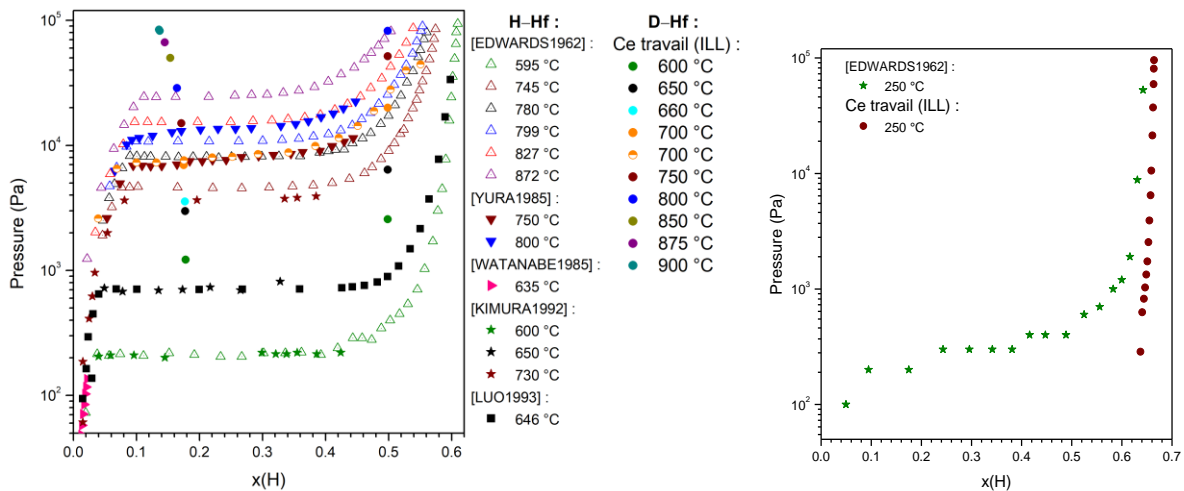


Figure 7-19. Nos mesures des points d’isothermes PCTs sur le système D–Hf comparées avec celles de la littérature sur le système H–Hf entre 595 °C et 900 °C (à gauche) et nos mesures des points d’isothermes PCTs sur le système D–Hf comparées avec celles de la littérature sur le système H–Hf à 250 °C (à droite).

Si nous comparons ce système avec le système H–Zr, de nombreuses similarités apparaissent. Tout d’abord, nous avons mis en évidence les mêmes phases à l’exception de la phase  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub>. Une discussion sur la métastabilité ou la stabilité de la phase monohydrure est survenue lors de ce travail et nous avons montré l’importance du rôle des impuretés dans la déstabilisation de cette phase. De plus, l’ordre de la transformation entre les phases  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> est le même que dans le système H–Zr. Pour finir, l’évolution du paramètre de maille des phases  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub> vis-à-vis de  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> et  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> est analogue, Figure 7-8 et Figure AA.1.

## 7.6. Conclusion

L’étude expérimentale du diagramme H–Hf et D–Hf a été réalisée sur différents échantillons contenant plus ou moins d’hydrogène/deutérium. Comme nous l’avons énoncé, ce diagramme de phases comportait de nombreuses incertitudes et de suppositions. L’étude neutronique a permis d’étudier ce diagramme à la fois en composition et en température. Nous avons pu confirmer l’ordre de la transformation  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub>  $\rightarrow$   $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub>. De plus, les incertitudes et les suppositions sur la structure de la phase  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub> ont été levées ; nous avons effectué la résolution structurale complète pour la première fois. Enfin, nous avons confirmé la stabilité d’une phase monohydrure HfH et monodeutérure HfD comme prédits par des calculs de premier principe [BOURGEOIS2017]. Cela nous a permis de mettre en évidence une réaction péritectoïde  $\alpha$ -Hf +  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -HfD à  $160 \pm 10$  °C.

Cependant des points restent à éclaircir expérimentalement pour pouvoir dans un second temps proposer une modélisation de ce système binaire. Une analyse en température entre 130 °C et

230 °C sur deux échantillons  $\text{Hf(H)D}_{0,80}$  et  $\text{Hf(H)D}_{1,20}$  permettrait de clarifier la situation concernant l'évolution de la stabilité de ces phases monohydrures. L'étude du domaine de stabilité en température et en composition de la phase  $\delta'$ - $\text{Hf(H)D}_{2-x}$  est nécessaire. Une étude sur de l'hafnium contenant 10 %at. H(D) jusqu'à 1000 °C serait intéressante afin de voir l'évolution entre  $\alpha$ -Hf et la phase  $\delta$ - $\text{HfD}_{2-x}$  et éventuellement voir la présence d'un invariant contenant la phase  $\beta$ -Hf. Si cet invariant ne peut être localisé à des pressions modérées, une étude de ce diagramme de phases sous haute pression serait utile. En effet, à 1000 °C, la pression d'équilibre entre les phases  $\alpha$ -Hf et  $\delta$ - $\text{HfD}_{2-x}$  est déjà de  $10^5$  Pa. De plus, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 6 sur chrome, la pression permet de diminuer la température de l'invariant et de pouvoir le mettre en évidence dans la gamme de température accessible expérimentalement.

## Références

- [ANDRIEVSKII1972] R. ANDRIEVSKII, V. SAVIN, R. LYUTIKOV - *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, Vol.17, (1972), No.4, p. 477-479.
- [ARBLASTER2014] J.W. ARBLASTER - *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol.35, (2014), No.4, p. 490-501
- [ARITA2008] Y. ARITA, T. OGAWA, B. TSUCHIYA, T. MATSUI - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.92, (2008), No.2, p. 403-406.
- [BERANT1989] Z. BERANT, Y. LEVITIN, S. KAHANE, A. WOLF, M.H. MINTZ - *Hyperfine Interactions*, Vol.52, (1989), No.4, p. 383-397.
- [BOELSMA2017] C. BOELSMA, L.J. BANNENBERG, M.J. VAN SETTEN, N.-J. STEINKE, A.A. VAN WELL, B. DAM - *Nature Communications*, Vol.8, (2017), p. 15718.
- [BOURGEOIS2017] N. BOURGEOIS, J.-C. CRIVELLO, P. CENEDESE, J.-M. JOUBERT - *ACS Combinatorial Science*, Vol.19, (2017), No.8, p. 513-523.
- [CRYSICON] (IUCr) CRYSCON URL <https://www.iucr.org/resources/other-directories/software/cryscon>. - accédé le 2021-09-20
- [DOTTOR2021] M. DOTTOR, F. COUTURAS, J.-C. CRIVELLO, J.-M. JOUBERT, L. LAVERSENNE, V. NASSIF, I. PUENTE ORENCH, *Study of the D-Hf phase diagram using in-situ neutron diffraction*, Institut Laue-Langevin (ILL), (2021).
- [EDWARDS1962] R.K. EDWARDS, E. VELECKIS - *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.66, (1962), No.9, p. 1657-1661.
- [ESPAGNO1960] L. ESPAGNO, P. AZOU, P. BASTIEN - *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, Paris, Vol.250, (1960), No.26, p. 4352-4354.
- [FOX] FOX, FREE OBJECTS FOR CRYSTALLOGRAPHY WIKI URL <http://fox.vincefn.net/FoxWiki>. - accédé le 2021-09-20
- [FU2018] K. FU, X. JIANG, Y. GUO, S. LI, J. ZHENG, W. TIAN, X. LI - *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol.28, (2018), No.3, p. 332-336
- [GOON1958] E.J. GOON, J. MALGIOLIO, USAEC Report NYO-7547, Tufts College, (1958), p. 1-24.
- [KATZ1965] O. KATZ, J. BERGER - *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, Vol.233, (1965), No.5, p. 1005-1009
- [KIMURA1992] M. KIMURA, S. NAITO, M. MABUCHI, T. HASHINO - *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol.88, (1992), No.15, p. 2221-2226.
- [KUROSAKI2015] K. KUROSAKI, D. ARAKI, Y. OHISHI, H. MUTA, K. KONASHI, S. YAMANAKA - *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.52, (2015), No.4, p. 541-545.



- [LONG2021A] F. LONG, N.N. BADR, Z. YAO, M.R. DAYMOND - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.543, (2021a), p. 152540
- [LONG2021B] F. LONG, Y. LUO, N.N. BADR, O. SHIMAN, M. TOPPING, S. PERSAUD, Z. YAO, L.K. BÉLAND- *Acta Materialia* (2021b), p. 117369
- [LUMLEY2014] S.C. LUMLEY, R.W. GRIMES, S.T. MURPHY, P.A. BURR, A. CHRONEOS, P.R. CHARD-TUCKEY, M.R. WENMAN - *Acta Materialia*, Vol.79, (2014), p. 351-362
- [LUO1993] W. LUO, T.B. FLANAGAN, J.D. CLEWLEY, P. DANTZER - *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.24, (1993), No.12, p. 2623-2627.
- [MAIMAITIYILI2017A] T. MAIMAITIYILI, C. BJERKEN, A. STEUWER, Z. WANG, J. DANIELS, J. ANDRIEUX, J. BLOMQUIST, O. ZANELATO - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.695, (2017a), p. 3124-3130
- [MAIMAITIYILI2015] T. MAIMAITIYILI, J. BLOMQUIST, A. STEUWER, C. BJERKEN, O. ZANELATO, M.S. BLACKMUR, J. ANDRIEUX, F. RIBEIRO - *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol.22, (2015), No.4, p. 995-1000
- [MAIMAITIYILI2017B] T. MAIMAITIYILI, A. STEUWER, C. BJERKEN, J. BLOMQUIST, M. HOELZEL, J.C. ION, O. ZANELATO - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.485, (2017B), p. 243-252
- [NAITO1990] S. NAITO, M. YAMAMOTO, T. HASHINO - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.2, (1990), No.8, p. 1963-1970.
- [RICCA1970] F. RICCA, T.A. GIORGI - *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol.74, (1970), No.1, p. 143-146.
- [ROMANS1965] P.A. ROMANS, O.G. PAASCHE, H. KATO - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.8, (1965), No.3, p. 213-215
- [ROSS1963] R.G. ROSS, W. HUME-ROTHERY - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.5, (1963), No.3, p. 258-270
- [SIDHU1954a] S.S. SIDHU - *Acta Crystallographica*, Vol.7, (1954a), No.5, p. 447-449.
- [SIDHU1954b] S.S. SIDHU - *The Journal of Chemical Physics*, Vol.22, (1954b), No.6, p. 1062-1063.
- [SIDHU1956] S.S. SIDHU, L. HEATON, D.D. ZAUBERIS - *Acta Crystallographica*, Vol.9, (1956), No.7, p. 607-614.
- [SIDHU1952] S.S. SIDHU, J.C. MCGUIRE - *Journal of Applied Physics*, Vol.23, (1952), No.11, p. 1257-1261.
- [SIDHU1963] S.S. SIDHU, N.S. SATYA MURTHY, F.P. CAMPOS, D.D. ZAUBERIS, *Neutron and X-Ray Diffraction Studies of Nonstoichiometric Metal Hydrides*, Dans : *Nonstoichiometric Compounds*, Vol.39, (1963), p. 87-98
- [TADA1990] M. TADA - *Journal of Materials Science*, Vol.25, (1990), No.6, p. 2934-2936.

- [TSUCHIYA2009] B. TSUCHIYA, Y. ARITA, H. MUTA, K. KUROSAKI, K. KONASHI, S. NAGATA, T. SHIKAMA - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.392, (2009), No.3, p. 464-470.
- [WANG2013] H. WANG, K. KONASHI - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.443, (2013), No.1, p. 99-106.
- [WANG2016] Z. WANG, A. STEUWER, N. LIU, T. MAIMAITIYILI, M. AVDEEV, J. BLOMQVIST, C. BJERKEN, C. CURFS- *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.661, (2016), p. 55-61
- [WATANABE1985] K. WATANABE - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.136, (1985), No.1, p. 1-5
- [WICKS1965] C.E. WICKS, F.E. BLOCK - *U.S. Bureau of Mines, Bulletin 605*, (1965), No.605, p. 150
- [YAMANAKA1991] S. YAMANAKA, H. OGAWA, M. MIYAKE - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.172-174, (1991), p. 85-94.
- [YURA1985] K. YURA, S. NAITO, M. MABUCHI, T. HASHINO - *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, Vol.82, (1985), p. 101-114.
- [ZHONG2012] Y. ZHONG, D.D. MACDONALD - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.423, (2012), No.1, p. 87-92



## Chapitre 8 : Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a porté sur l'étude expérimentale et thermodynamique de systèmes métal-hydrogène. Les systèmes métal-hydrogène offrent un nombre conséquent d'applications parmi lesquelles le stockage d'hydrogène est la plus importante. En revanche, l'hydrogène peut avoir aussi des effets nuisibles dans certains alliages de structure ; nous parlons de fragilisation par l'hydrogène. La plus grande partie des propriétés d'usage comme les propriétés de stockage sont liées aux propriétés thermodynamiques des systèmes. Nous avons vu que les investigations expérimentales sur ces systèmes ont besoin d'être complétées et que ces mesures ont besoin d'être rationalisées par un effort de modélisation.

La méthode de modélisation employée dans cette thèse est la méthode Calphad permettant de décrire l'énergie de Gibbs correspondant à chaque phase. Cette méthode a été développée afin de constituer des bases de données thermodynamiques pour des systèmes multi-constitués. Ces bases de données permettent ensuite de calculer des diagrammes de phases ainsi que d'autres grandeurs thermodynamiques en fonction de la composition, de la pression et de la température. Afin de constituer une base de données thermodynamiques métal-hydrogène, une description homogène et précise par cette méthode de tous les systèmes unaires, binaires et ternaires est primordiale. Or, dès le début de ce travail de thèse nous avons remarqué que de nombreux systèmes ne sont pas ou incomplètement modélisés dans la littérature. Une fois ces systèmes sélectionnés, il a été nécessaire dans certains cas de les compléter par des investigations expérimentales. L'ensemble des systèmes étudiés et modélisés a permis de constituer une amorce de base de données thermodynamiques centrée sur les systèmes métal-hydrogène. Ce manuscrit a permis d'explorer, d'extrapoler et de modéliser des diagrammes de phases unaire comme le chrome, binaires comme D(H)-Hf, H-Cr, H-Nb et ternaires comme H-Cr-Zr et H-Nb-Zr.

Le Chapitre 4 a permis de montrer l'importance de la pureté du zirconium et particulièrement du taux d'oxygène pour la stabilisation de la phase monohydrure,  $\gamma$ -ZrH. Nous avons ainsi caractérisé quatre nuances de zirconium par diverses techniques expérimentales pour déterminer le taux d'oxygène dissout dans ces échantillons. Pour cela, nous avons utilisé une analyse extérieure par Bureau Veritas, une analyse DRX puis une analyse Rietveld ainsi que des analyses calorimétriques (ATD et DSC). Ces dernières analyses ont été rendues possibles, car les transus pour la partie riche en zirconium du diagramme de phases O-Zr dépendent fortement de la composition. Les deux nuances les plus pauvres en oxygène ont bien été caractérisées et l'analyse calorimétrique est une technique efficace dans ce cas-là. En revanche, pour les deux nuances les moins pures, ces analyses ont mis en évidence d'autres impuretés que l'oxygène seul. Le dernier point de ce chapitre a été de montrer que l'oxydation d'un creuset d'yttrine sous-stœchiométrique par du zirconium, lors d'une expérience d'ATD, pouvait être expliquée à l'aide de différents calculs thermodynamiques en considérant le système ternaire

O–Y–Zr. Le travail sur le système H–Zr a servi de socle dans le chapitre suivant (Chapitre 5) et le Chapitre 7 sur l’hafnium.

En effet, dans le Chapitre 5, nous nous sommes intéressés au système ternaire H–Nb–Zr et la description de ses sous-systèmes, dont H–Zr, est obligatoire pour effectuer la modélisation de celui-ci. Or, les calculs thermodynamiques (diagrammes de phases et isotherme pression-composition) effectués sur les deux modèles disponibles pour le système H–Nb ont montré des incohérences entre leurs descriptions et les données de la littérature ; nous amenant ainsi à concevoir une nouvelle description thermodynamique de ce système.

Dans un deuxième temps, le système ternaire a nécessité la mesure de nouvelles données expérimentales afin de confirmer les isothermes pression-composition disponibles dans la littérature et également pour compléter les connaissances sur ce système lorsque la teneur en niobium est supérieure à 2,5% mass. Nb. Dans ce travail, nous avons mis en évidence une grande solubilité du niobium (18 %at. Nb) dans la phase  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> et nous avons confirmé les données de la littérature. Pour finir, une modélisation de l’ensemble de ce système a été établie permettant de bien retranscrire les données de la littérature ainsi que nos données.

Un autre élément souvent associé au zirconium est le chrome, car celui-ci permet d’améliorer la tenue en oxydation du zirconium notamment. De plus, malgré l’importance de l’interaction du chrome avec l’hydrogène pour diverses applications (Chapitre 1), aucune modélisation Calphad n’a été effectuée à ce jour. Pour rappel, les hydrures de chrome se formant à haute pression, une description thermodynamique de ce système prenant en compte cette pression a été nécessaire. Pour ce faire, nous avons utilisé l’équation de [LU2005] améliorée par [JOUBERT2021] pour les phases solides et liquide et l’équation de [JOUBERT2010] pour la description à haute pression du dihydrogène. Nous avons ainsi pu décrire le système unaire Cr jusqu’à 50 GPa et le système binaire Cr–H jusqu’à 18 GPa. Une fois ces modélisations effectuées, l’extrapolation des systèmes binaires composant le ternaire Cr–H–Zr a permis la prédiction, sans ajout de termes ternaires, de plusieurs propriétés intéressantes ; par exemple, l’ajout d’une petite quantité de chrome (jusqu’à 10 % at.) pour un alliage  $cc$ -Cr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> a peu d’impact sur ses propriétés d’absorption de l’hydrogène. Ce comportement inattendu et purement prédictif a été confirmé par nos propres expériences.

Enfin, le dernier Chapitre 7 concerne l’étude expérimentale du diagramme D–Hf et H–Hf qui a été réalisée sur différents échantillons contenant plus ou moins de deutérium/hydrogène. En premier lieu, l’étude bibliographique a montré que ce diagramme de phases comporte de nombreuses incertitudes et de suppositions et qu’une phase monohydrure, analogue à  $\gamma$ -ZrH, doit être stable dans ce système. Lors de cette thèse, en DRX et en diffraction neutronique, nous avons étudié ce diagramme à la fois en composition et en température. Nous avons pu confirmer l’ordre de la transformation  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub>  $\rightarrow$   $\epsilon$ -HfD<sub>2</sub>. Nous avons également pu déterminer la structure de la phase  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub> pour la première fois. Enfin, nous avons confirmé la stabilité de la phase  $\gamma$ -HfD(H).

L'ensemble de cette thèse est basé sur deux thèses précédentes effectuées à l'ICMPE par [BOURGEOIS2017 ; LAFAYE2017]. Le travail de Paul Lafaye, et notamment ses modélisations des systèmes Cr–Zr et Nb–Zr, a été utilisé. De son côté Natacha Bourgeois a effectué un grand nombre de calculs de premiers principes sur des systèmes binaires métal-hydrogène en calculant les enthalpies de formation de différents hydrures  $MH_y$  avec  $y$  compris entre 0,25 à 3. Certaines de ses enthalpies de formation ont été utilisées dans le cadre de cette thèse lors de la modélisation de ces systèmes. Une partie de cette présente thèse a consisté à vérifier certaines prédictions comme la stabilité d'une phase monohydrure  $\gamma$ -HfH ainsi que d'autres conjectures comme le renversement de l'effet isotopique selon la température. Ce renversement n'a été observé, selon Natacha Bourgeois, que dans des systèmes contenant au moins deux éléments métalliques.

Concernant le dernier point, nous avons cherché à mettre en évidence ce phénomène sur un système métal-hydrogène expérimentalement. Ces recherches sur des systèmes binaires ont permis, en faisant le lien entre deux publications sur H–Nb de [FUJITA1979B] et sur D–Nb de [FUJITA1979A], de montrer qu'il y a un renversement de l'effet isotopique selon la température, Figure 8-1. En effet, la pression de l'isotherme pression-composition de la solution solide  $\alpha$ -Nb en équilibre avec le gaz pour le système D–Nb est, quelles que soient la composition et la pression, plus faible que pour le système H–Nb à 200 °C. Or, à 250 °C et au-dessus, cette pression de l'isotherme pression-composition de la solution solide  $\alpha$ -Nb en équilibre avec l'hydrogène devient plus faible qu'avec le deutérium. Nous parlons de renversement de l'effet isotopique. Nous avons essayé d'examiner ce phénomène et d'étudier celui-ci par des calculs de premiers principes, DFT et SQS, mais nous n'y sommes pas arrivés. De plus, les auteurs n'ont pas, à notre connaissance, fait le lien entre leurs deux articles pour montrer ce phénomène.

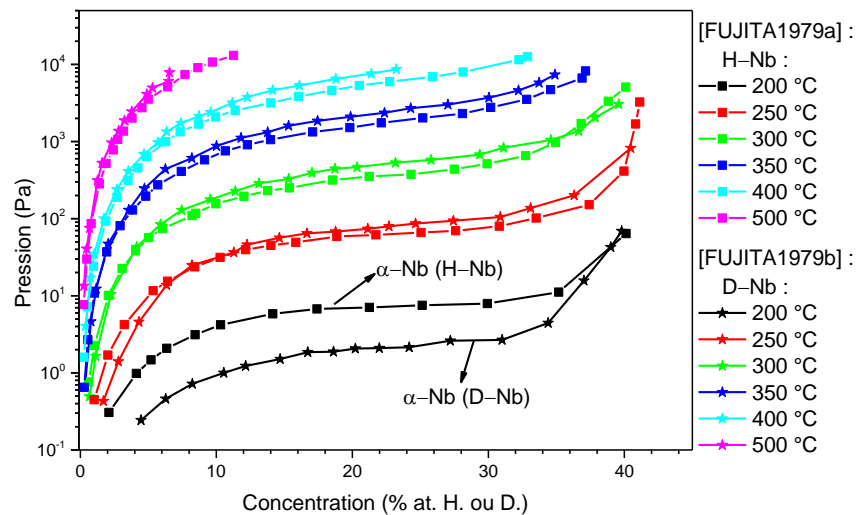


Figure 8-1. Etude de l'effet isotopique sur le système D–Nb et H–Nb de 200 °C à 500 °C par [FUJITA1979A, FUJITA1979B].

Dans un second temps, nous avons bien mis en évidence expérimentalement la stabilité de la phase  $\gamma$ -HfD(H) pour la première fois comme prédite par les calculs de Natacha Bourgeois.

Cette phase a déjà été montrée comme stable pour les éléments de la colonne 4 du tableau périodique (H-Ti, H-Zr et H-Hf). Pour rappel, la stabilité de la phase monohydrure dans le système H-Zr est directement liée à la pureté de l'échantillon et en particulier, au taux d'oxygène dissout dans le zirconium. En effet, dans un premier temps, avant ces analyses poussées sur les nuances de zirconium, de l'hafnium n'ayant pas une grande pureté a été utilisée. Or, après plusieurs synthèses, il a été impossible de synthétiser la phase monohydrure. Cette phase est prévue comme stable par calculs. Dans un second temps, il a été choisi, connaissant l'importance de la pureté du zirconium sur la stabilité de la phase  $\gamma$ -ZrH, de se procurer de l'hafnium en poudre contenant le moins possible d'oxygène, puis de le stocker en boîte à gants. Ainsi, les préparations des porte-échantillons pour les hydrogénations ont nécessité l'utilisation d'une boîte à gants pour les expériences à l'ICMPE ou à l'ILL ; une fois l'échantillon mis dans le porte-échantillon, ce dernier est fermé sous atmosphère neutre avant d'être connecté au banc d'hydrogénation. Ces précautions nous ont permis de synthétiser pour la première fois la phase monohydrure et la phase monodeutérure.

Dans le cadre de la méthode Calphad, un nombre minimal de données expérimentales est nécessaire sur les diagrammes de phases binaires et ternaires afin de pouvoir réaliser la modélisation de ces systèmes. Ainsi, les différentes études expérimentales d'absorption de l'hydrogène ou du deutérium dans nos matériaux ont été effectuées par la méthode de Sieverts. Dans ce travail, deux types de porte-échantillons ont été utilisés en fonction des conditions expérimentales.

Tout d'abord, nos tests nous ont permis de montrer que les porte-échantillons en acier devaient être utilisés jusqu'à 430 °C au maximum. En effet, lorsque la température est plus élevée, ce matériau laisse diffuser l'hydrogène de façon non négligeable.

Nous nous sommes également intéressés à l'absorption de l'hydrogène à haute température, c'est-à-dire jusqu'à 1000 °C. Dans ce travail de thèse, un porte-échantillon en silice a été conçu au laboratoire. Il a fallu pour cela relier la vanne d'arrivée de l'hydrogène qui est en laiton à notre tube qui lui est en silice. Un nouveau système a été mis au point à l'aide d'un ingénieur du laboratoire. Des essais de tests de fuites et sous pression ont permis de valider ce choix. Ensuite, le choix du matériau pour la barquette, se situant dans le tube en silice, a été examiné et des barquettes en molybdène ont été fabriquées. Notre recherche bibliographique sur la mesure des propriétés d'hydrogénations de matériaux constitués de zirconium par exemple (Zr, Cr-Zr et Nb-Zr) a montré que plusieurs matériaux pour la barquette ont été utilisés. Ces matériaux étaient de l'alumine, du tantale ou du molybdène. Or, l'alumine et le tantale peuvent dans ces conditions absorber de l'hydrogène et ainsi la capacité mesurée n'est pas exacte. Ainsi, une incertitude sur les résultats des publications utilisant ce type de matériau a été prise en compte.

En outre, l'utilisation conjointe de plusieurs techniques de caractérisations expérimentales a permis de comprendre et de confirmer plusieurs phénomènes.

Le premier a été de mettre en lien la composition et la structure des matériaux étudiés. Tout d'abord, les alliages étudiés, Cr–Zr et Nb–Zr, ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et par la microsonde de Castaing. Cette double analyse nous a permis de confirmer la phase, dans notre cas la phase *cc*, sa composition et son homogénéité. Ce résultat a également été vérifié par l'utilisation de la loi de Vegard.

Une fois nos matériaux hydrogénés (Cr–Zr, Hf, Nb–Zr et Zr) ou deutérés (Hf), une vérification systématique de la ou des phases formées a été effectuée par la DRX. Cette technique permet de déterminer les phases présentes et leurs paramètres de maille. Une analyse Rietveld a également été effectuée systématiquement sur les diffractogrammes obtenus. Dans certains cas, comme lors de l'identification de la grande solubilité du niobium dans la phase  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> à partir d'un alliage contenant 18 %at. Nb, une analyse MEB a été effectuée en complément pour soutenir et appuyer ce résultat. Cette grande solubilité du niobium dans cette phase a été mise en évidence pour la première fois et elle a été vérifiée deux fois en réalisant des expériences avec deux années d'écart. Cependant, dans ce travail, les analyses DRX/MEB ont donné des résultats différents à première vue sur le système ternaire H–Nb–Zr. Nous avons conclu que cela était dû à la résolution de l'appareillage et à la difficulté d'analyse des poudres. En effet, avec le MEB, la résolution maximale est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Or, si nos phases ont une taille de l'ordre de la centaine de nm ou inférieures, la résolution du MEB ne sera pas assez précise contrairement à la DRX. Ce résultat a mis en avant que lors de l'hydruration de ce type d'alliage, des matériaux de tailles nanométriques peuvent être obtenus. Dans l'ensemble, les résultats ont été difficiles à interpréter et ce couplage a ensuite été abandonné pour ce système, pour ne garder que la caractérisation des rayons X.

L'utilisation combinée de techniques de caractérisation que sont la DRX avec une analyse Rietveld et les analyses thermiques (ATD, DSC) pour examiner les nuances de zirconium a montré une complémentarité de ces techniques pour analyser leurs taux d'oxygène pour des matériaux dont la pureté est au moins de 99,9 %. En effet, pour les nuances les moins pures, les analyses calorimétriques montrent que d'autres phénomènes thermiques ont lieu dans la même zone de détection des transus lors de cyclages en température.

L'étude du système D(H)–Hf a été démarrée au milieu de la thèse. Ce choix a été fait afin d'acquérir assez d'expérience sur les systèmes à base de zirconium. Ainsi, toutes les informations récoltées sur le système H–Zr, en particulier sur la stabilité de la phase monohydrure et les paramètres de maille des phases hydrures ainsi que les informations de la littérature sur ce système, ont servi de socle commun pour établir notre plan d'expérience. L'étude de la bibliographie sur le système D(H)–Hf a montré que l'effet isotopique sur les propriétés d'hydrogénations était très faible. Cela a pu être confirmé par nos expériences et en particulier sur l'obtention de la même quantité de phases dans les mêmes conditions de synthèse, notamment sur la phase  $\gamma$ .

La force de l'analyse *in-situ* sur le système D–Hf a permis d'explorer en grande partie ce diagramme de phases de la température ambiante jusqu'à 1000 °C. L'apport de ce travail a



permis de clarifier de nombreux points. Tout d'abord, nous avons montré l'existence du monodeutérure et défini la stabilité en température de cette phase. Ensuite, nous avons montré que la structure de la phase  $\delta'$ -HfH<sub>2-x</sub> n'était pas seulement une déformation simple de la phase  $\delta$ -Hf<sub>2-x</sub>, mais que c'était une surstructure déformée dont nous avons résolu la structure pour la première fois. Ces expériences ont également permis de confirmer la réaction du second ordre (transition ordre-désordre) entre  $\delta'$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et la réaction de premier ordre entre  $\delta$ -HfD<sub>2-x</sub> et  $\varepsilon$ -HfD<sub>2</sub>. Enfin, un diagramme de phases a été proposé en reprenant une partie des résultats de nos expériences.

Dans ce travail, il a été nécessaire de recourir au logiciel FOX pour déterminer la structure complète de la phase  $\delta'$ -Hf(H)D<sub>2-x</sub>. Cette détermination a été difficile et l'aide d'un des deux créateurs du logiciel a été déterminante. En effet, des paramètres non pris en compte dans un premier temps ont été ajoutés et après plusieurs tentatives, la résolution structurale a été parfaitement effectuée.

Dans la littérature, des systèmes binaires ont été modélisés, mais certains comme Cr-H, H-Hf et H-Ta ne sont pas encore modélisés malgré leurs importances pour le stockage de l'hydrogène ou la fragilisation par l'hydrogène [JOURBERT2012] et nous avons mis en évidence que d'autres systèmes modélisés, comme le système H-Nb, sont incompatibles avec les données de la littérature. De plus, très peu de systèmes ternaires métal-hydrogène ont été modélisés.

Dans ce travail de thèse, nous avons donc modélisé plusieurs systèmes en utilisant la méthode Calphad et en montrant la force de cette méthode.

Tout d'abord, certains hydrures ne sont stables qu'à des hautes pressions. Dans ce travail de thèse, c'était le cas des deux hydrures de chrome. Or, dans la description classique de la méthode Calphad, la variable pression est très peu prise en compte. Ainsi, le modèle de Lu et coll. amélioré par Joubert et coll. a été utilisé pour décrire le système unaire Cr et binaire Cr-H. Ce modèle permet une meilleure description des systèmes à haute pression prenant en compte la compressibilité des phases solides.

Ensuite, nous avons remodelisé le système binaire H-Nb afin de mieux décrire celui-ci vis-à-vis des données de la littérature, puis, nous avons pu modéliser le système H-Nb-Zr pour la première fois. De plus, une extrapolation ternaire réalisée à partir des systèmes binaires, Cr-H (notre modélisation), Cr-Zr (Paul Lafaye) et H-Zr, a montré une très bonne compatibilité entre les isothermes extrapolées, prédites pour la phase *cc*-Cr<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub> et nos résultats de mesure de PCTs.

L'ensemble des modélisations effectuées sur les différents systèmes dans le cadre de cette thèse ont été effectuées en utilisant des modèles compatibles avec une majorité de systèmes binaires et ternaires métal-hydrogène permettant à terme de créer une base de données centrée sur l'hydrogène. Dans ce travail, nous avons donc créé et mis à disposition une amorce de base de données multi-constituée métal-hydrogène.

L'ensemble de ces résultats a permis de constituer des briques de systèmes unaires, binaires, ternaires, permettant de les associer pour *in fine* réaliser une base de données métal-hydrogène. L'ensemble des données récoltées sur les systèmes (Cr, Cr-H, Cr-H-Zr, D-Hf, H-Hf, H-Nb et H-Nb-Zr) peut servir dans des applications très variées comme :

- le stockage de l'hydrogène où les alliages cubiques centrés multi-constitués à base de niobium, zirconium, chrome sont d'actualité et très étudiés comme le montre cette publication récente de [MARQUES2021],
- dans le domaine du nucléaire, pour lutter et anticiper la fragilisation par l'hydrogène, pour les gaines de combustibles à base de Zr-Nb ou les gaines chromées de zirconium. En effet, une nouvelle thèse a démarré il y a un an au laboratoire sur l'ajout des éléments interstitiels hydrogène et oxygène au quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr confectionné par Paul Lafaye.
- dans le domaine du nucléaire, mais cette fois pour remplacer le carbure de bore B<sub>4</sub>C par un hydrure d'hafnium,
- dans le domaine des détecteurs optiques où la détermination du système H(D)-Hf et sa modélisation permettra de rationaliser les données mais aussi de prévoir ses propriétés thermodynamiques.

Ce travail de thèse m'a ainsi permis de collaborer avec plusieurs laboratoires où les compétences de chacun des chercheurs m'ont été transmises. Cela a pu se faire dans le cadre d'un projet du GDR TherMatHT et d'un projet ANCRE.

Concernant les perspectives de ce travail, plusieurs pistes peuvent être évoquées.

Concernant le système D(H)-Hf, des points restent à éclaircir expérimentalement pour pouvoir dans un second temps proposer une modélisation de ce système binaire. Une analyse en température entre 130 °C et 230 °C sur deux échantillons Hf(H)D<sub>0,80</sub> et Hf(H)D<sub>1,20</sub> permettrait de clarifier la situation concernant l'évolution de la stabilité de ces phases monohydrures ( $\gamma$ ). De plus, une étude du domaine de stabilité en température et en composition de la phase  $\delta'$ -Hf(H)D<sub>2-x</sub> est nécessaire et elle peut être réalisée au laboratoire. Une étude portant sur de l'hafnium contenant 10 %at. H(D) jusqu'à 1000 °C serait intéressante afin de voir l'évolution du pourcentage de phases entre  $\alpha$ -Hf et la phase  $\delta$ -Hf(H)D<sub>2-x</sub>. De plus, l'étude de ce système à plus haute température, sous haute pression et à H/M faible, permettrait de localiser la phase  $\beta$ -Hf.

Ensuite, les systèmes modélisés Cr-H, H-Nb, H-Nb-Zr, et l'extrapolation réalisée sur H-Cr-Zr serviront dans la thèse en cotutelle entre le CEA Paris-Saclay et l'ICMPE sur l'enrichissement par l'hydrogène et l'oxygène de la base de données quinaire Cr-Fe-Nb-Sn-Zr. En effet, avec nos modèles utilisés, d'autres éléments interstitiels comme l'oxygène pourront être ajoutés sans avoir recours à la modélisation des systèmes en entier. De plus, nous avons pu confirmer la pertinence de l'utilisation du modèle de Tai sur le système H-Zr pour convertir la multiplicité du modèle en sous-réseau de la phase *hcp*.

En dernier lieu, un PEPR (programmes et équipements prioritaires de recherche) a été accepté pour recruter un personnel non-permanent pour travailler sur la création d'une base de données métal-hydrogène. De nombreux systèmes binaires tels que H-Ta, H-W, H-Mn et Co-H ne sont pas encore modélisés à ce jour et ils sont nécessaires à la création d'une telle base de données. L'ensemble des systèmes binaires et ternaires modélisés dans cette thèse servira d'amorce pour la création d'une telle base de données.

## Références

- [BOURGEOIS2017] N. BOURGEOIS, J.-C. CRIVELLO, P. CENEDESE, J.-M. JOUBERT - ACS  
[BOURGEOIS2017] N. BOURGEOIS - *Modelling of metal-hydrogen systems by DFT, CVM and Calphad method*, Université Paris-Est, Thèse, 2017
- [FUJITA1979A] K. FUJITA, Y.C. HUANG, M. TADA - *Materials Science - Journal of The Japan Institute of Metals*, Vol.43, (1979a), p. 611-617
- [FUJITA1979B] K. FUJITA, Y.C. HUANG, M. TADA - *Materials Science - Journal of The Japan Institute of Metals*, Vol.43, (1979b), No.7, p. 601-610
- [JOUBERT2010] J.-M. JOUBERT - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, (2010), No.5, p. 2104-2111
- [JOUBERT2021] J.-M. JOUBERT, J.-C. CRIVELLO, G. DEFFRENNES - *Calphad*, Vol.74, (2021), p. 102304
- [LAFAYE2017] P. LAFAYE - *Développement d'outils de modélisation thermodynamique pour la prédiction de l'état métallurgique d'alliages à base zirconium*, Université Paris-Est, Thèse, 2017
- [LU2005] X.-G. LU, M. SELLEBY, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.29, (2005), No.1, p. 49-55
- [MARQUES2021] F. MARQUES, M. BALCERZAK, F. WINKELMANN, G. ZEPON, M. FELDERHOFF - *Energy & Environmental Science*, Vol.14, (2021), No.10, p. 5191-5227



## Annexes

### Annexe A

Liste des données bibliographiques concernant les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les énergies de formation  $E_f$  et les paramètres de maille des hydrures pour le système H–Zr.

Tableau AA.1. Energie de formation des hydrures.

Phase	Enthalpie de formation (kJ. mol <sup>-1</sup> at.)	Température (°C)	Commentaires	Références
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-56,5	25	Calorimétrie	[HAGEN1930]
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-54,67	25	Calorimétrie ( $C_p$ )	[FLOTOW1961]
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-54,27	25	Combustion de l'oxygène (calorimètre à bombe)	[FREDRICKSON1963]
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-55,37	25	Chaleur de la solution dans l'acide HF	[TURNBULL1964]
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-55,27	25	Calorimétrie	[DANTZER1993]
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-51	25	Calculée	[OLSSON2014]
$\epsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	-49,43	-273	Calculée (ICMPE)	[BOURGEOIS2017]
$\delta$ -ZrH <sub>1,5</sub>	-50	25	Expérimentalement	[BROWN2005]
$\delta$ -ZrH <sub>1,5</sub>	-44,8	25	Calculée	[OLSSON2014]
$\delta$ -ZrH <sub>2</sub>	-48,7	-273	Calculée (ICMPE)	[BOURGEOIS2017]
$\gamma$ -ZrH	-37,8	25	Calculée	[OLSSON2014]
$\gamma$ -ZrH	-36,7	-273	Calculée (ICMPE)	[BOURGEOIS2017]

Tableau AA.2. Constantes élastiques  $C_{ij}$ .

Phase	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)	Méthode	Remarque	Références
$\gamma$ -ZrH	3,239	3,239	5,02	116 <sup>a</sup>	122	116	98	183	47,5	61,1	Calculée		[OLSSON2014]
	3,246	3,246	4,98	117 <sup>a</sup>	128	118	93,5	187	54,6	64,3	Calculée		[ZHU2010]
	3,243	3,243	5,022	113 <sup>a</sup>							Calculée		[CHRISTENSEN2014]
	3,233	3,233	5,016	112,97 <sup>a</sup>	116,27	112,43	97,34	183	49,38	61,11	Calculée		[ZHU2018]
	3,26	3,26	4,982	114,4 <sup>a</sup>	119,9	115,6	97,4	176,6	48,4	58	Calculée		[ZHENG2015]
	3,242	3,242	5,02	120,2 <sup>d</sup>	127,9	121,6	99,3	192,7	47,7	56,2	Calculée		[WECK2015]
$\delta$ -ZrH <sub>2</sub>	4,823	4,823	4,823	133 <sup>b</sup>	82,6	159,7	-	-	-19,5	-	Calculée	Instable	[ZHANG2011]
	4,817	4,817	4,817	136 <sup>d</sup>							Calculée		[QUIANO2009]
	4,804	4,804	4,804	151,6 <sup>c</sup>							Calculée		[WOLF2000]
	4,821	4,821	4,821	132 <sup>a</sup>							Calculée		[CHRISTENSEN2014]
	4,825	4,825	4,825	132,7 <sup>d</sup>	83,8	161,3			-33,2		Calculée		[WANG2013]
	4,77	4,77	4,77	125,3									
$\delta$ -ZrH <sub>1,47-1,54</sub>	4,778	4,778	4,778	126,8							Exp.	Echo pulsé ultrasonique et dureté	[YAMANAKA1999]
	4,779	4,779	4,779	123,5									
$\delta$ -ZrH <sub>1,64</sub>	4,774	4,774	4,774	124,8	89,05	142,72			33,41	33,41	Calculée		[ZHU2018]
	4,77	4,77	4,77	126 <sup>a</sup>	162	103	109	166	69,3	66,8	Calculée		[OLSSON2014]

$\delta$ -ZrH <sub>1,5</sub>	4,824	4,824	4,824	123,7	94,52	138,3				31,07	Calculée	[ZHENG2015]
	4,785	4,785	4,785	131,8 <sup>d</sup>	103	145,5				27,1	Calculée	[WECK2015]
	4,67	4,67	4,67	47,0 <sup>e</sup>	63	27,8	44	65,1	101	93,5	Calculée	[ZHU2010]
	3,557	3,557	4,414	130 <sup>a</sup> /127 <sup>b</sup>	165,6	140,9	106,8	145,5	60,6	30,5	Calculée	[ZHANG2011]
	-	-	-	-	125,7	145,5	115	190,6	42	30,9	Calculée	[ZHANG2011]
	3,537	3,537	4,458	130 <sup>a</sup>							Calculée	[CHRISTENSEN2014]
	3,543	3,543	4,42	133 <sup>a</sup>	166	149	109	149	55,8	26,5	Calculée	[OLSSON2014]
$\varepsilon$ -ZrH <sub>2</sub>	4,72	4,72	4,21	44,4 <sup>e</sup>	102	20,4	11,4	108	23,7	35,6	Calculée	[ZHU2010]
	3,538	3,538	4,406	132,6 <sup>a</sup>	174,33	147,35	104,43	153,15	65,82	31,6	Calculée	[ZHU2018]
	3,545	3,545	4,446	130,72	163,11	146,84	107,28	146,01	63,01	29,22	Calculée	[ZHENG2015]
	3,542	3,542	4,448	129,1 <sup>d</sup>	172,3	149,9	104,4	145,5	63,8	31,8	Calculée	[WANG2013]
	3,547	3,547	4,416	138,8 <sup>d</sup>	179,7	151	115	151,6	65,1	23	Calculée	[WECK2015]

a : Potentiels GGA-PAW & b : EOS fitting & c : FLAPW (LDA) & d : GGA-PBE & e : GGA-PW9



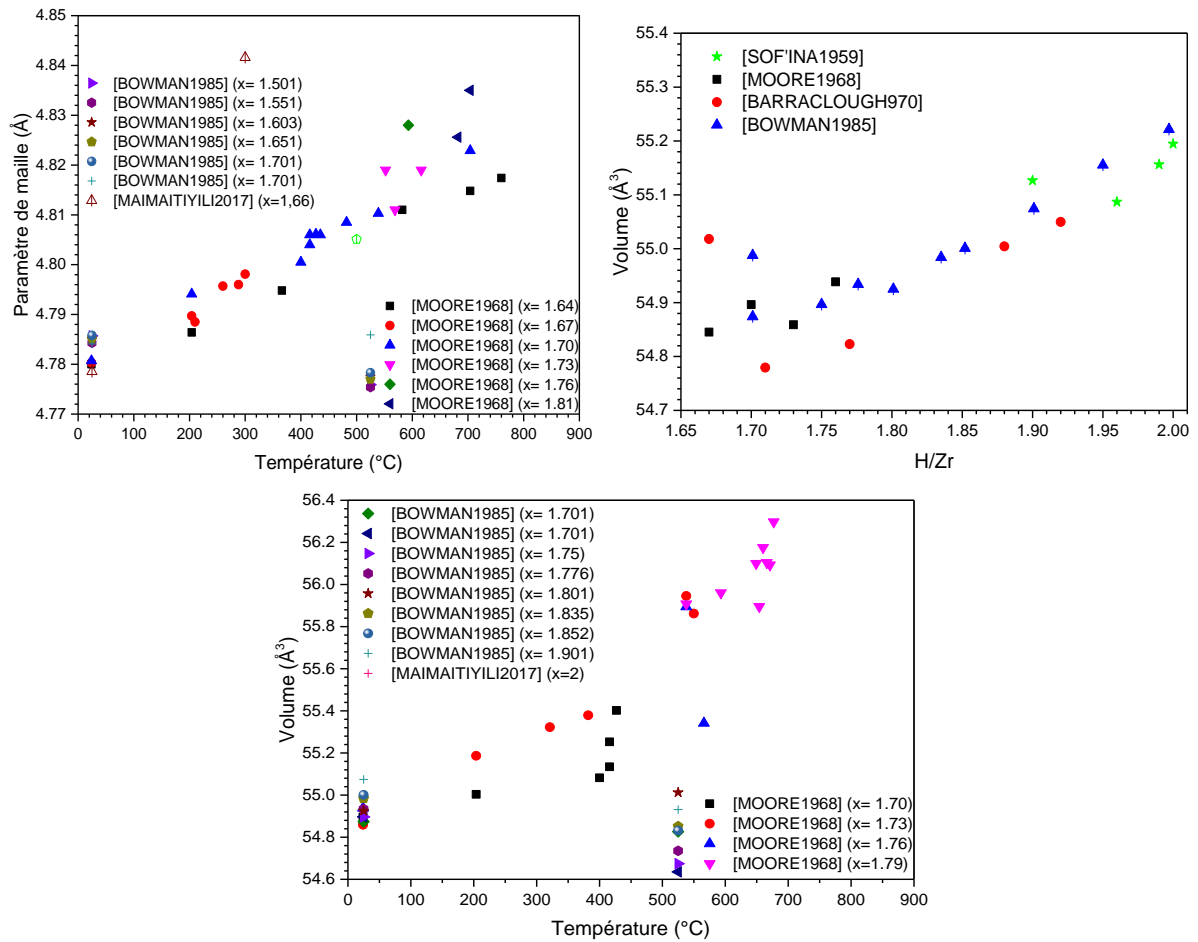


Figure AA.1. Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> en fonction de la température (en haut à gauche). Evolution du volume de la phase  $\varepsilon$ -ZrH<sub>2</sub> en fonction de la concentration (en haut à droite) et de la température (en bas).

## Annexe B

Tableau AB.1. Liste des paramètres du modèle thermodynamique de [DUPIN] et [WANG2011B] pour le système H–Nb.

Phase	Modèle	Paramètres de [DUPIN] (J. mol <sup>-1</sup> )	Paramètres de [WANG2011B] (J. mol <sup>-1</sup> )
<b>Gaz</b>	(H, H <sub>2</sub> , Nb)	$G_{Nb}^{Gaz} = G_{Nb}^{Gaz,SER} + RT \ln P$ $G_H^{Gaz} = G_H^{Gaz,SER} + RT \ln P$ $G_{H_2}^{Gaz} = G_{H_2}^{Gaz,SER} + RT \ln P$	$G_{Nb}^{Gaz} = G_{Nb}^{Gaz,SER} + RT \ln P$ $G_H^{Gaz} = G_H^{Gaz,SER} + RT \ln P$ $G_{H_2}^{Gaz} = G_{H_2}^{Gaz,SER} + RT \ln P$
<b>α–Nb</b>	(Nb) <sub>1</sub> (H, Va) <sub>3</sub>	$G_{Nb:VA}^\alpha = G_{Nb}^{SER}$ $G_{Nb:H}^\alpha = G_{Nb}^{SER} + \frac{3}{2} G_{H_2}^{SER} + 1066318 + 216,32 T$ $L_{Nb:H,VA}^{0,\alpha} = -2210928 + 1,028 T$ $L_{Nb:H,VA}^{1,\alpha} = -1463838 + 15,21 T$ $L_{Nb:H,VA}^{2,\alpha} = -428954$	$G_{Nb:VA}^\alpha = G_{Nb}^{SER}$ $G_{Nb:H}^\alpha = G_{Nb}^{SER} + \frac{3}{2} G_{H_2}^{SER} + 1290800 + 960 T$ $L_{Nb:H,VA}^{0,\alpha} = -2682920 + 2280,92 T$ $L_{Nb:H,VA}^{1,\alpha} = -1913500 + 1886,03 T$ $L_{Nb:H,VA}^{2,\alpha} = -625655 + 735,109 T$
<b>β–NbH</b>	(Nb) <sub>1</sub> (H, Va) <sub>1</sub>	$G_{Nb:VA}^\beta = G_{Nb}^{cc} + 10000$ $G_{Nb:H}^\beta = G_{Nb}^{SER} + \frac{1}{2} G_{H_2}^{SER} - 54909 + 93,09 T$ $L_{Nb:H,VA}^{0,\beta} = -10210$	
<b>β–NbH</b>	(Nb, Va) <sub>1</sub> (H, Va) <sub>1</sub>		$G_{Nb:VA}^\beta = G_{Nb}^{cc} + 8500$ $G_{Nb:H}^\beta = G_{Nb}^{SER} + \frac{1}{2} G_{H_2}^{SER} - 55800 + 88,7 T$ $L_{Nb:H,VA}^{0,\beta} = -4523,81 - 16,2703 T$ $L_{Nb:H,VA}^{1,\beta} = -41306,7 - 115,528 T$ $L_{Nb,VA:H}^{0,\beta} = -14500$
<b>δ–NbH<sub>2</sub></b>	(Nb) <sub>1</sub> (H, Va) <sub>2</sub>	$G_{Nb:H}^\delta = G_{Nb}^{cfc}$ $G_{Nb:H}^\delta = G_{Nb}^{SER} + G_{H_2}^{SER} - 60000 + 105 T$	$G_{Nb:H}^\delta = G_{Nb}^{cc} + 20000$ $G_{Nb:H}^\delta = G_{Nb}^{SER} + G_{H_2}^{SER} - 55354 - 208 T$



## Annexe C

### Caractérisations des alliages $Nb_xZr_{1-x}$ .

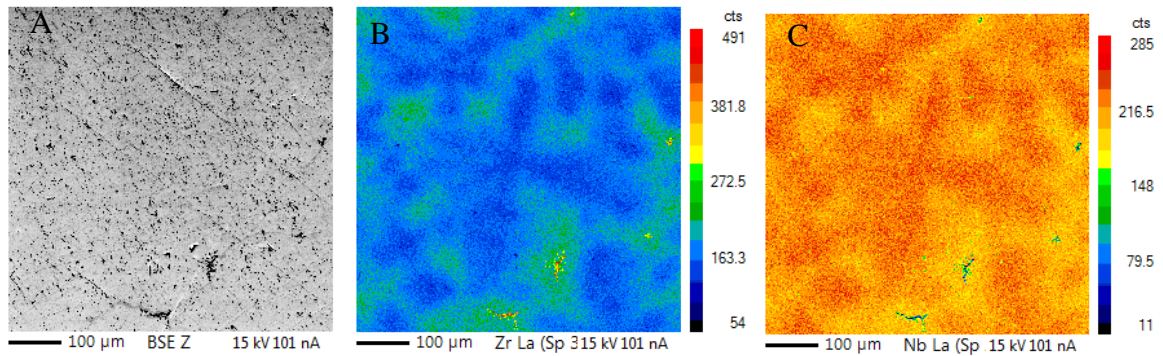


Figure AC.1. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage  $Nb_{0,75}Zr_{0,25}$  montrée en A en mode rétrodiffusé, puis en B la concentration en Zr et en C la concentration en Nb.

Tableau AC.1. Moyenne et écart type pour  $Zr_{0,25}Nb_{0,75}$ .

	Pourcentage en masse			Pourcentage atomique			Déviation standard %mass.	
	Zr	Nb	Total	Zr	Nb	Total	Zr	Nb
<b>Moyenne</b>	28,281	70,810	99,091	28,919	71,081	100,00	0,461	0,525
<b>Ecart type</b>	2,759	2,978	0,757	2,858	2,858	0,000	0,041	0,016

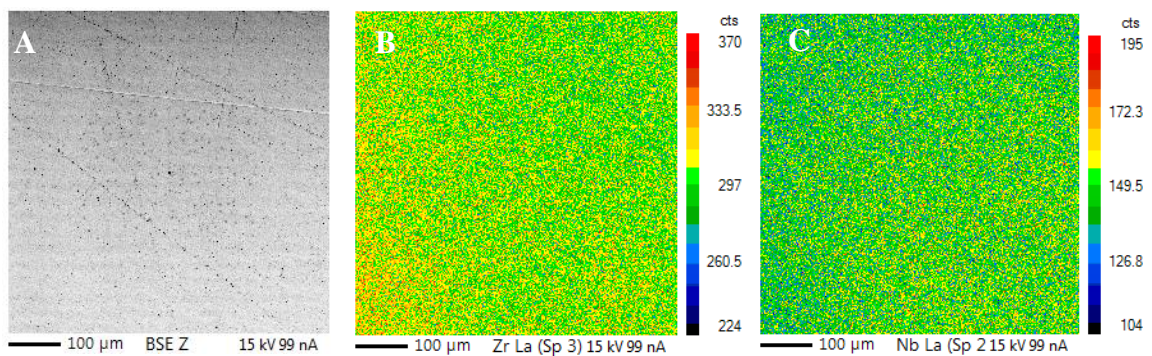


Figure AC.2. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage  $Nb_{0,50}Zr_{0,50}$  montrée en A en mode rétrodiffusé, puis en B la concentration en Zr et en C la concentration en Nb.

Tableau AC.2. Moyenne et écart type pour  $Zr_{0,50}Nb_{0,50}$ .

	Pourcentage en masse			Pourcentage atomique			Déviation standard %mass.	
	Zr	Nb	Total	Zr	Nb	Total	Zr	Nb
<b>Moyenne</b>	52,957	45,523	98,480	54,229	45,771	100,000	0,831	0,389
<b>Ecart type</b>	0,282	0,299	0,206	0,277	0,277	-	0,004	0,002

C



Figure AC.3. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage  $Nb_{0,05}Zr_{0,95}$  en mode rétrodiffusé.

Tableau AC.3. Moyenne et écart type pour  $Zr_{0,95}Nb_{0,05}$ .

	Pourcentage en masse			Pourcentage atomique			Déviation standard %mass.	
	Zr	Nb	Total	Zr	Nb	Total	Zr	Nb
<b>Moyenne</b>	95,701	5,299	101	94,753	5,247	100,000	0,847	0,079
<b>Ecart type</b>	0,347	0,054	0,326	0,061	0,061	-	0,007	0,001

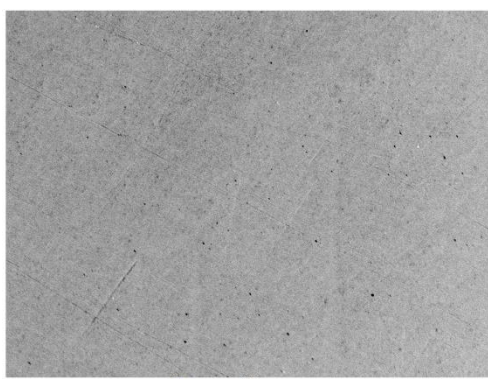


Figure AC.4. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage  $Nb_{0,01}Zr_{0,99}$  en mode rétrodiffusé.

Tableau AC.4 Moyenne et écart type pour  $Zr_{0,99}Nb_{0,01}$ .

	Pourcentage en masse			Pourcentage atomique			Déviation standard %mass.	
	Zr	Nb	Total	Zr	Nb	Total	Zr	Nb
<b>Moyenne</b>	99,731	1,214	100,945	98,787	1,203	100,000	1,236	0,038
<b>Ecart type</b>	0,543	0,061	0,530	0,062	0,062	-	0,07	0,001

Caractérisations des hydrides  $\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{H}_y$ .

$\text{Nb}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$  :

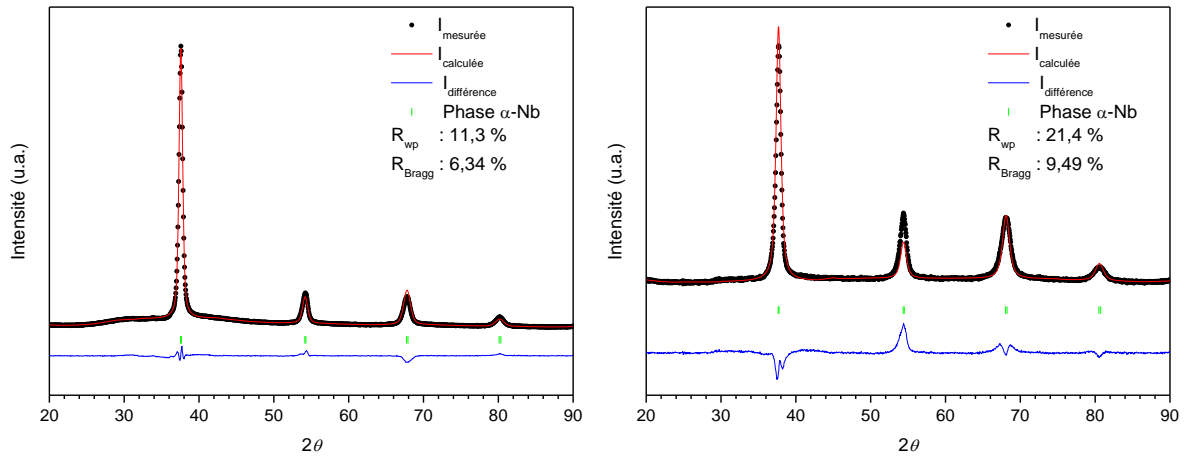


Figure AC.5. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{H}_{0,092}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

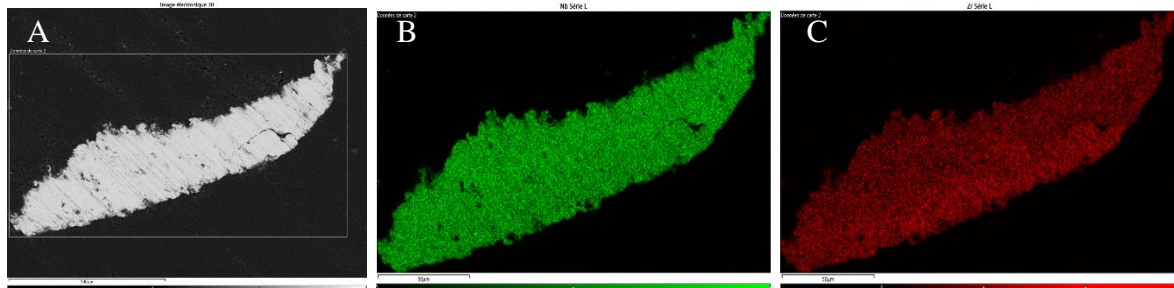


Figure AC.6. Cartographie réalisée au MEB de  $\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{H}_{0,092}$  après recuit, image électronique (A), concentration en Nb (B) et concentration en Zr (C).

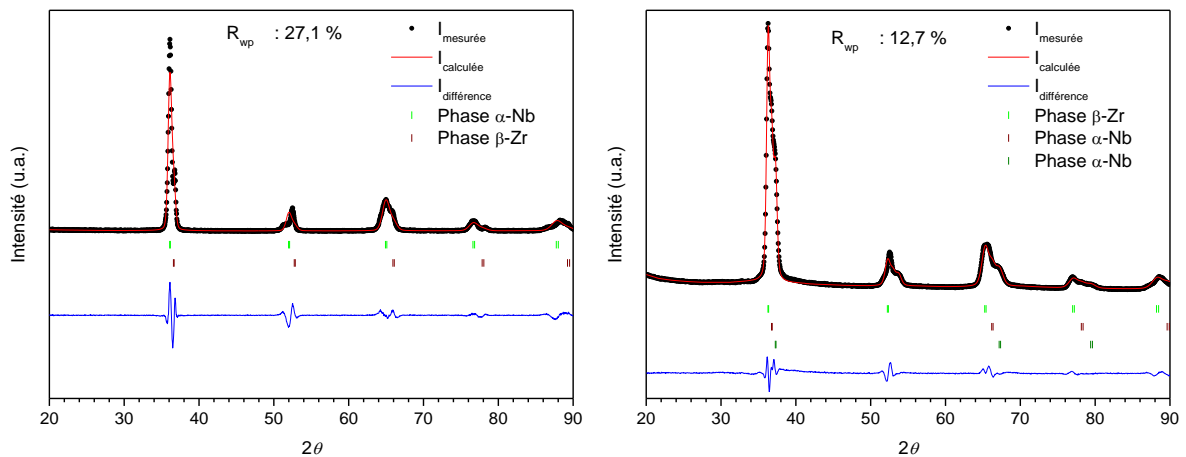


Figure AC.7. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{H}_{0,96}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

C

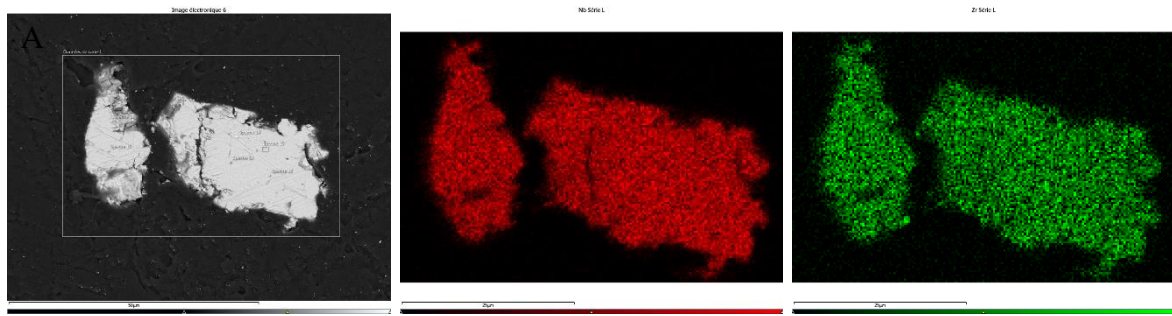


Figure AC.8. Cartographie réalisée au MEB de  $\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{H}_{0,96}$  après hydrogénation, image électronique (A), concentration en Nb (B) et concentration en Zr (C).

### $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}$ :

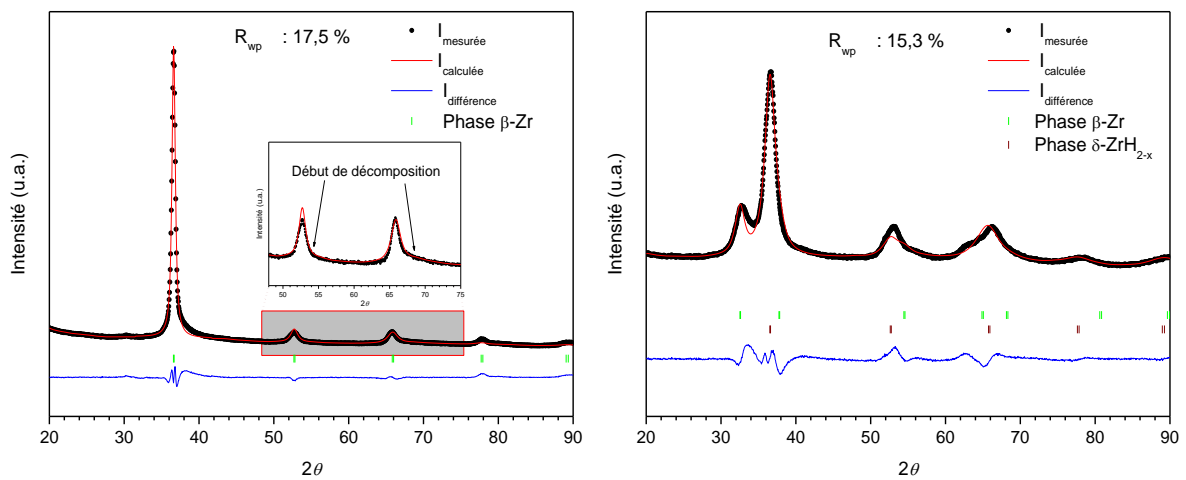


Figure AC.9. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{0,311}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

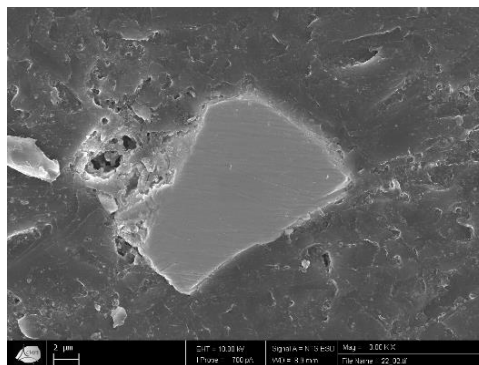


Figure AC.10 Echantillon  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{0,311}$  étudié après recuit au MEB, image électronique.



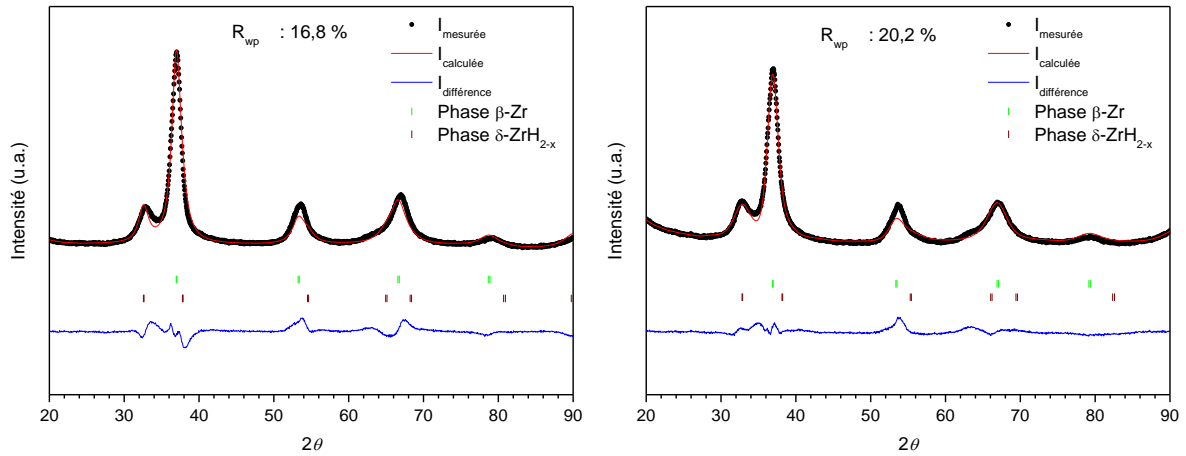


Figure AC.11. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{0,676}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

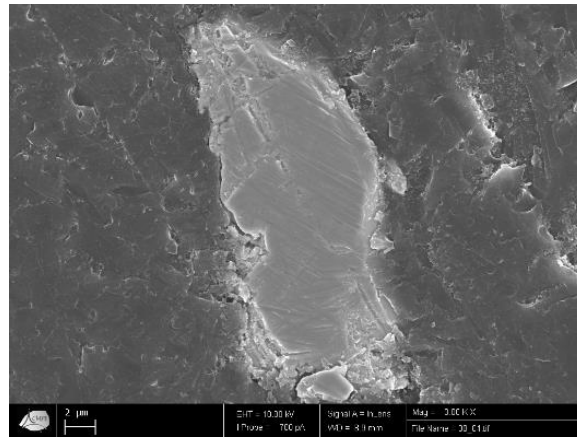


Figure AC.12. Echantillon  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{0,676}$  étudié au MEB, image électronique.

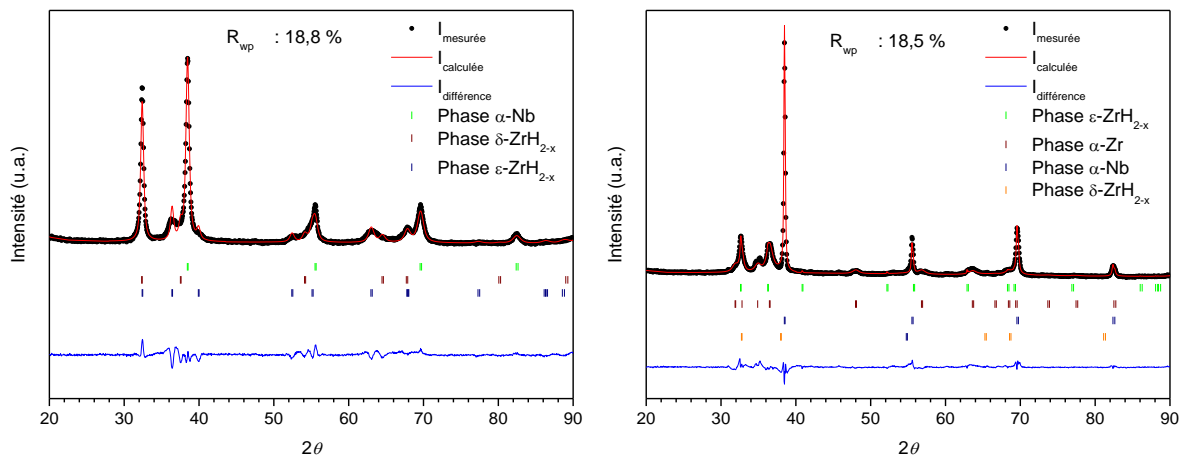


Figure AC.13. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{0,866}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.



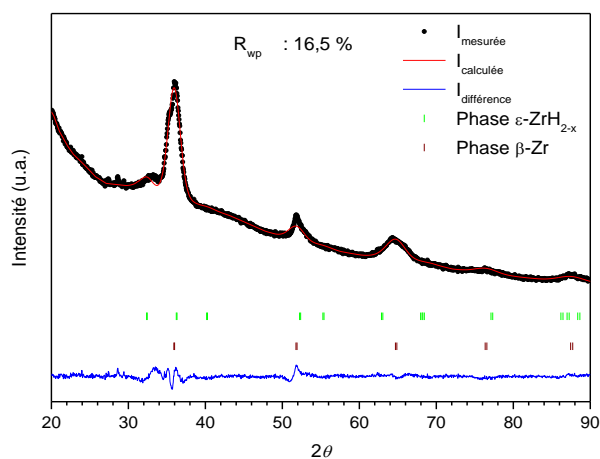


Figure AC.14 Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{H}_{1,42}$  après recuit à température ambiante.

**$\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}$  :**

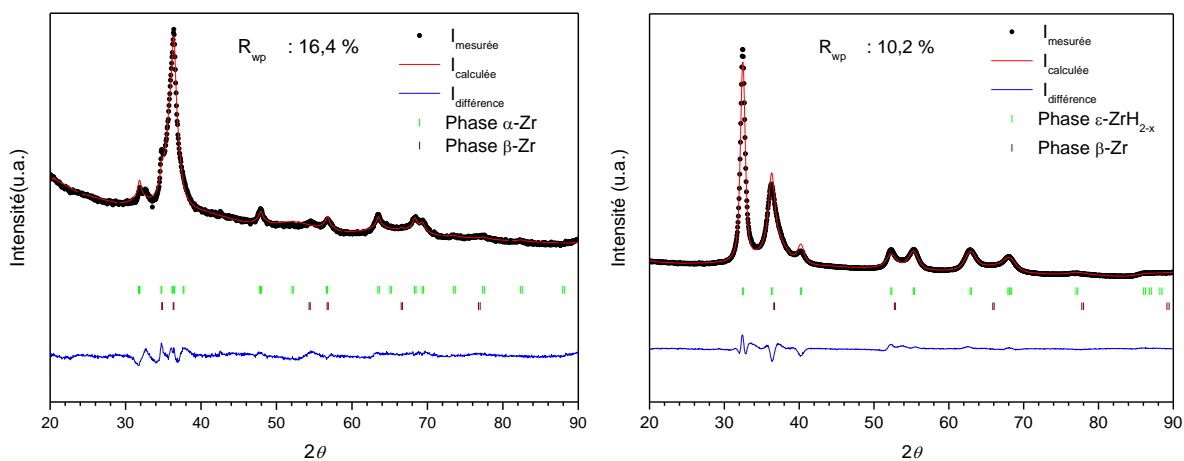


Figure AC.15. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{0,411}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

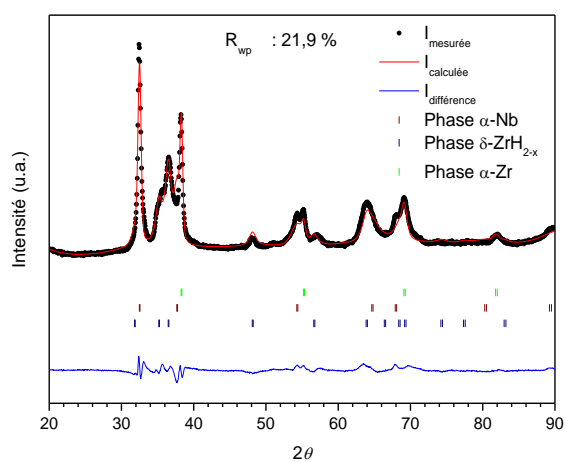


Figure AC.16. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{0,66}$  après hydrogénation à température ambiante.

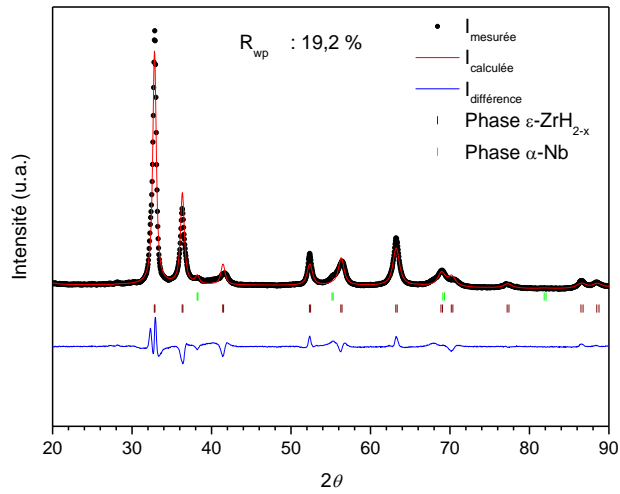


Figure AC.17. Diffractogramme de  $Nb_{0,18}Zr_{0,82}H_{1,208}$  après hydrogénation à température ambiante.

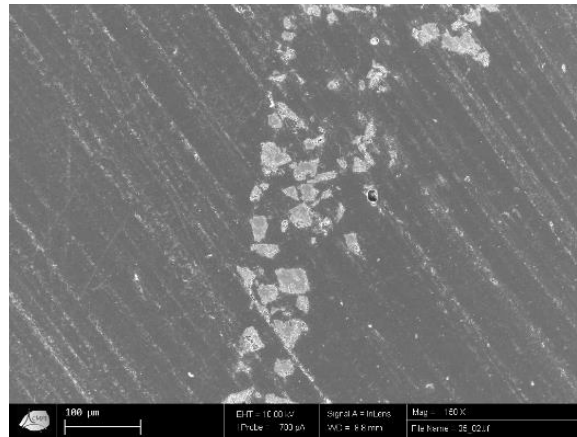


Figure AC.18. Echantillon  $Nb_{0,18}Zr_{0,82}H_{1,208}$  étudié au MEB, image électronique.

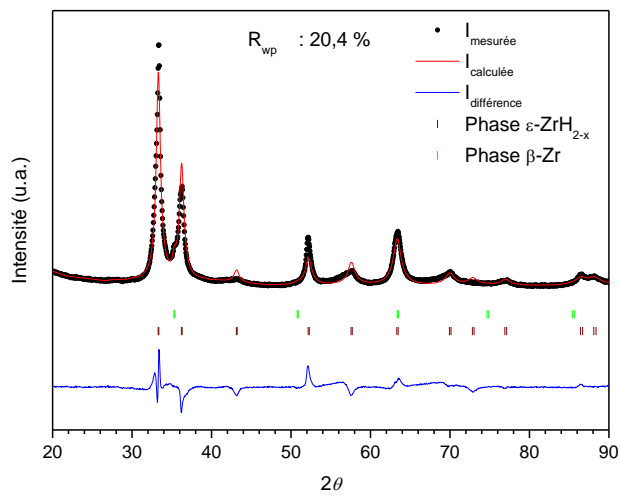


Figure AC.19. Diffractogramme de  $Nb_{0,18}Zr_{0,82}H_{1,246}$  après recuit à température ambiante.

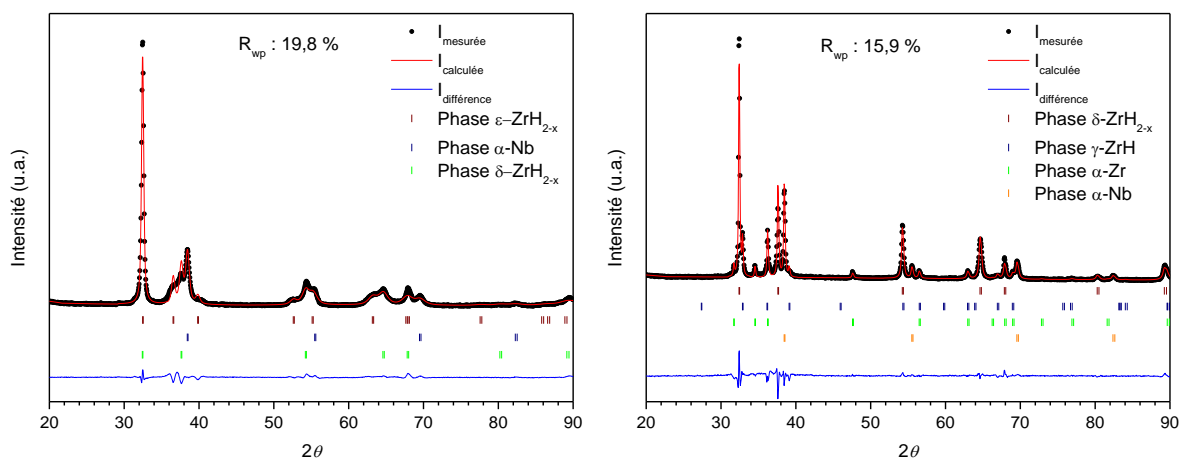


Figure AC.20. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,286}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

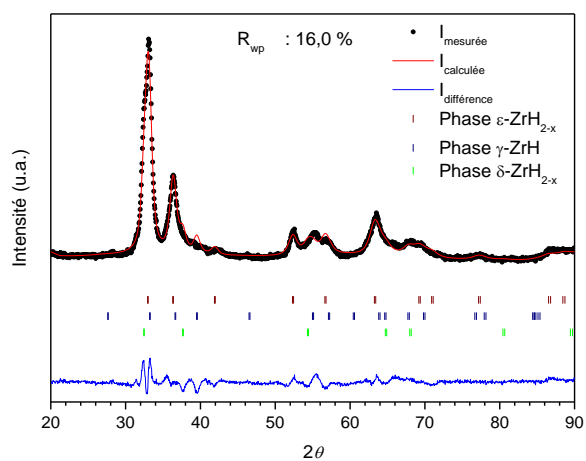


Figure AC.21. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,668}$  après hydrogénation à température ambiante.

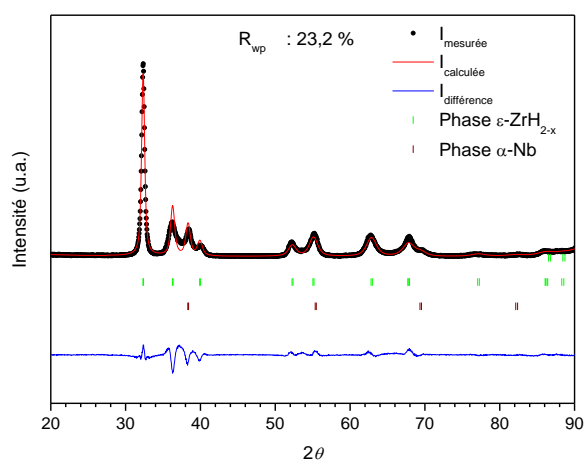


Figure AC.22. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,18}\text{Zr}_{0,82}\text{H}_{1,85}$  après hydrogénation à température ambiante.

## Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub> :

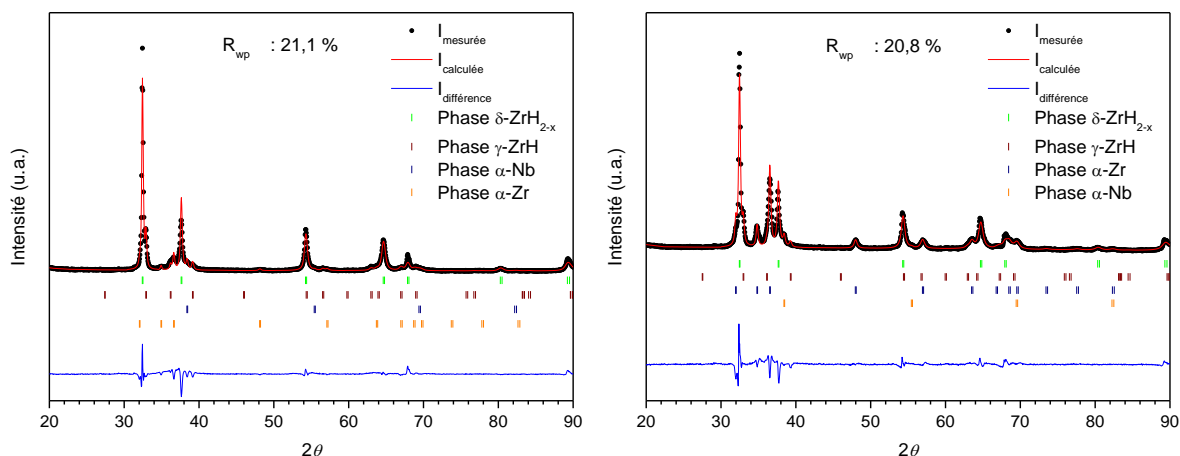


Figure AC.23. Diffractogramme de Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub>H<sub>1,202</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

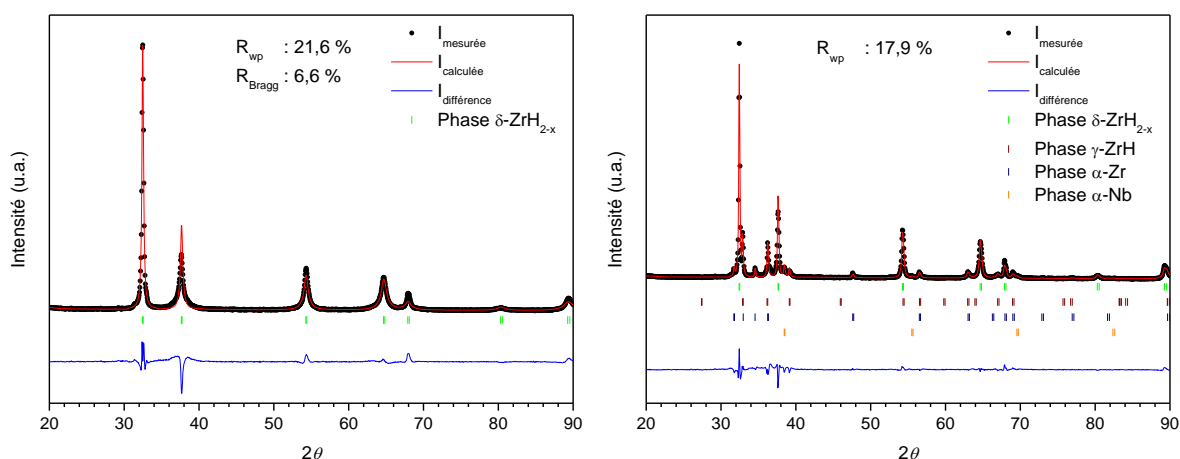


Figure AC.24. Diffractogramme de Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub>H<sub>1,449</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

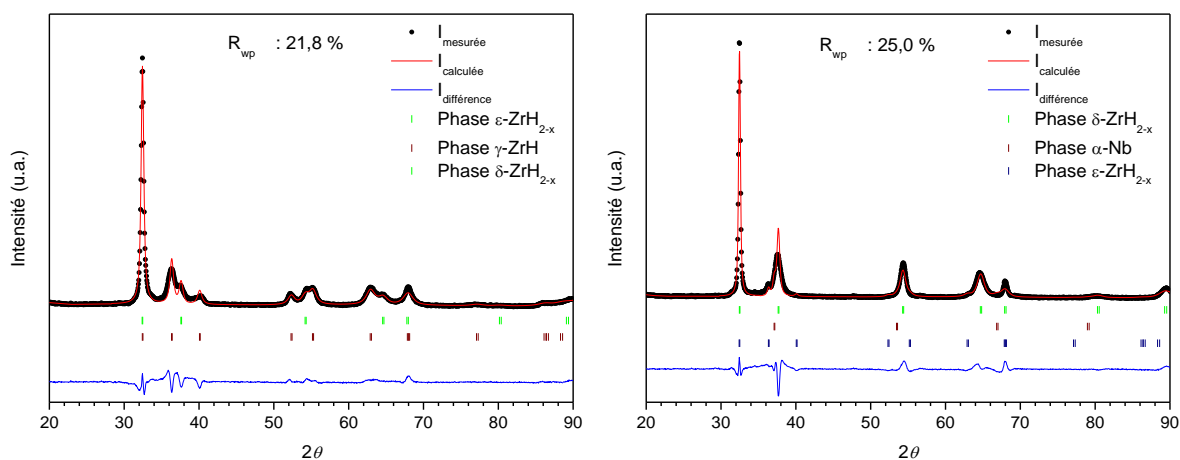


Figure AC.25. Diffractogramme de Nb<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub>H<sub>1,514</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.



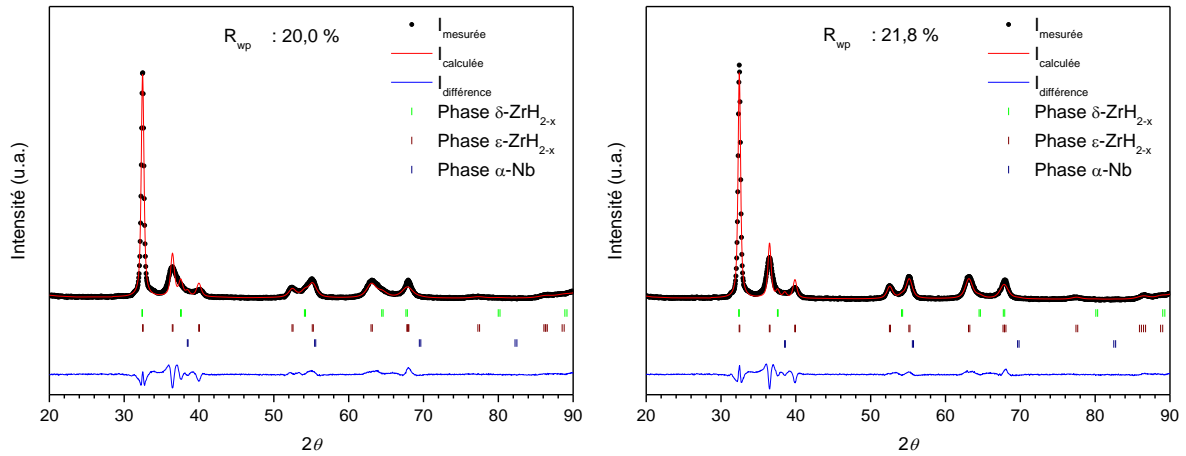


Figure AC.26. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{H}_{1,697}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

**$\text{Nb}_{0,01}\text{Zr}_{0,99}$  :**

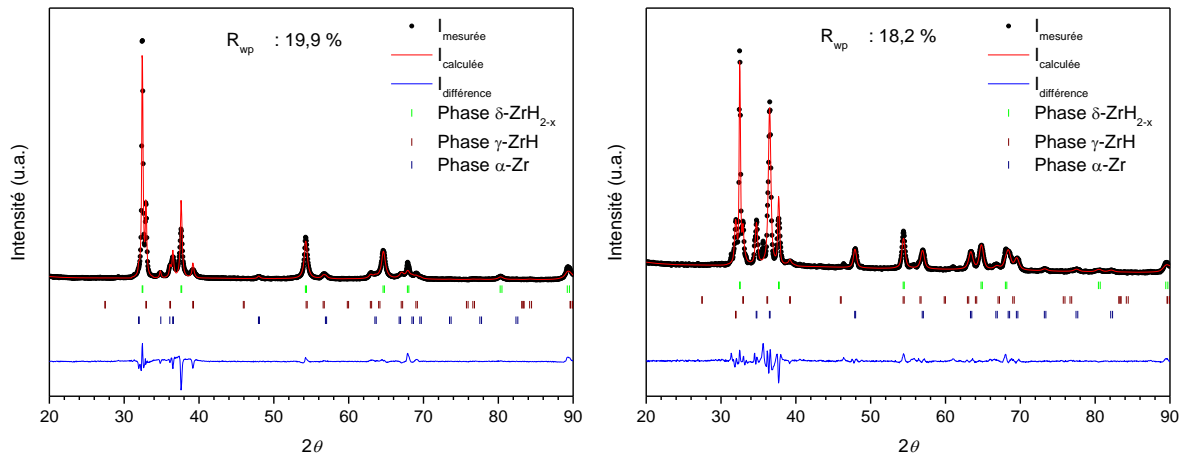


Figure AC.27. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,01}\text{Zr}_{0,99}\text{H}_{1,2}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

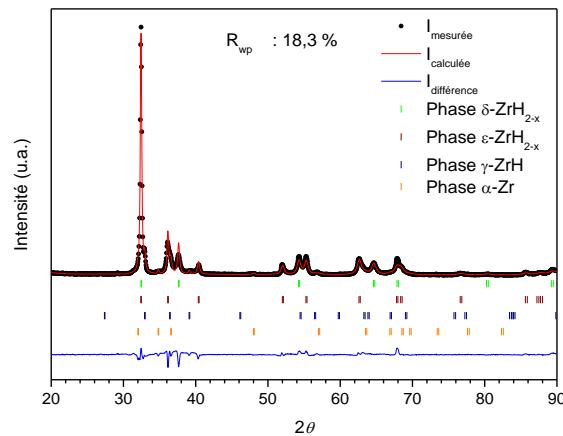


Figure AC.28. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,01}\text{Zr}_{0,99}\text{H}_{1,272}$  après hydrogénation à température ambiante.

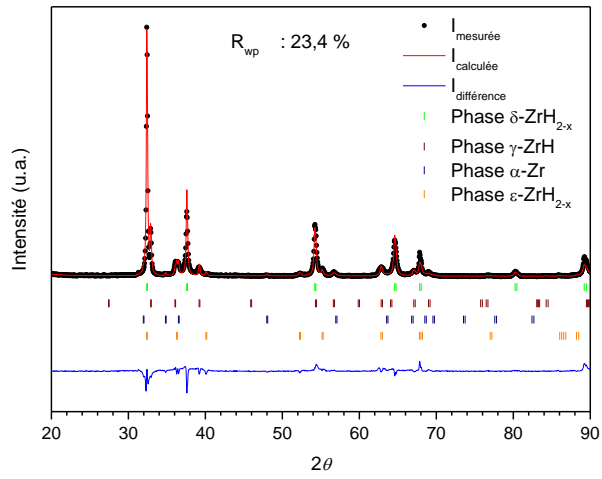


Figure AC.29. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,01}\text{Zr}_{0,99}\text{H}_{1,307}$  après hydrogénation à température ambiante.

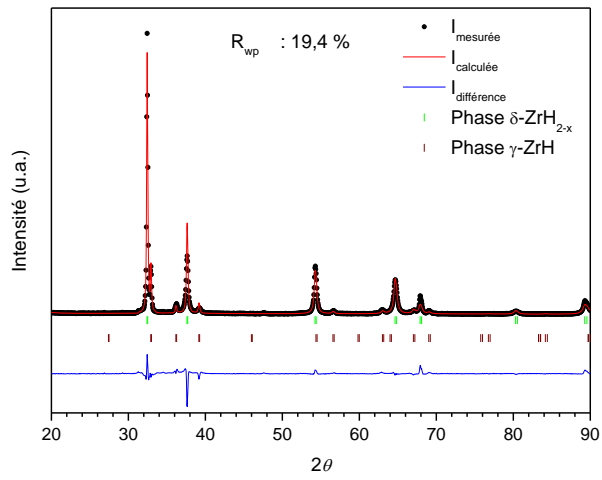


Figure AC.30. Diffractogramme de  $\text{Nb}_{0,01}\text{Zr}_{0,99}\text{H}_{1,465}$  après hydrogénation à température ambiante.

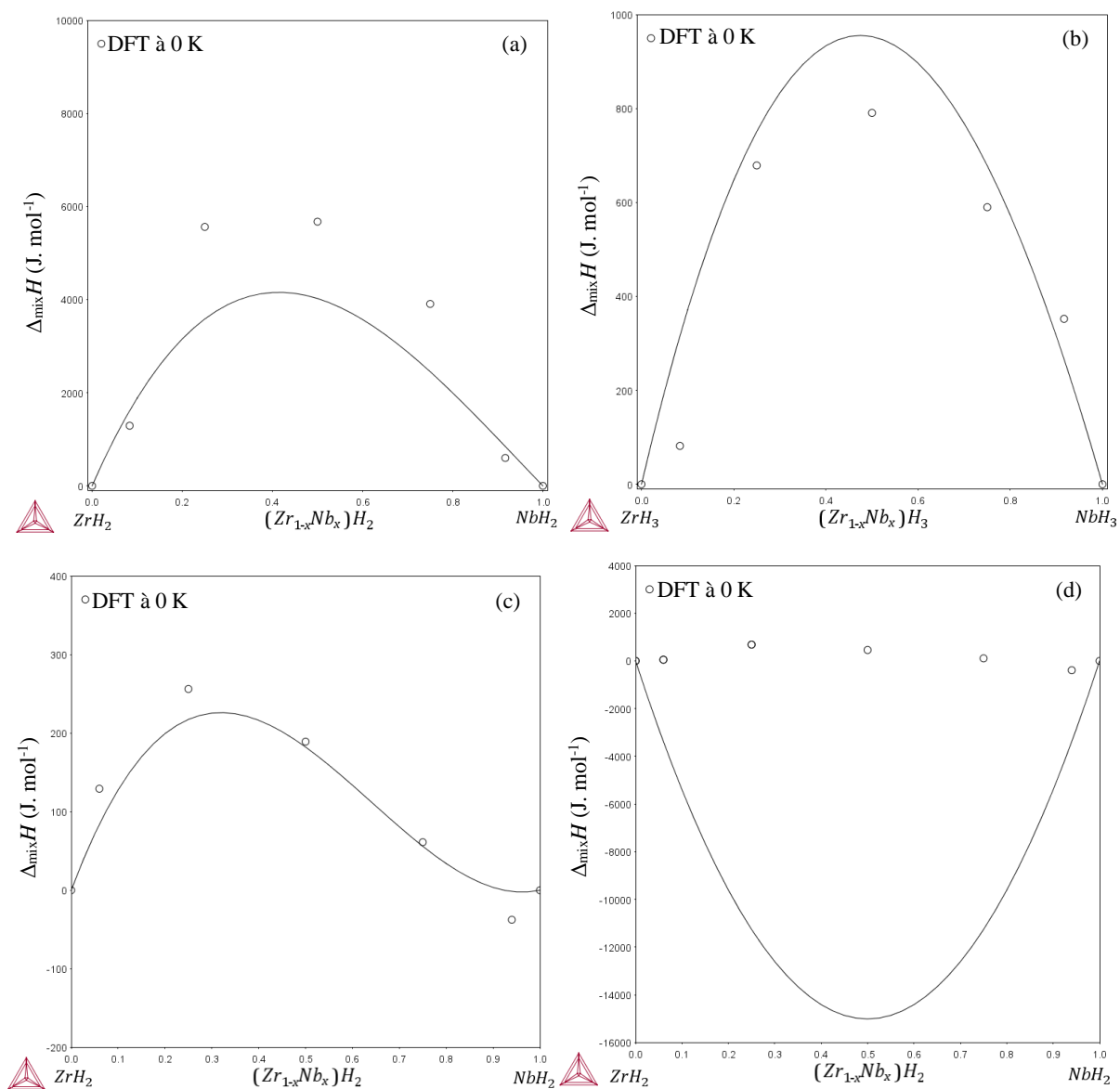


Figure AC.31. Comparaison entre les enthalpies de mélange,  $\Delta_{\text{mix}}H$ , calculées et optimisées pour les phases  $\alpha$  (a),  $\beta$  (b),  $\delta$  (c) et  $\epsilon$  (d).

## Annexe D

Tableau AD.1. Liste des données expérimentales disponibles sur le système unaire Cr.

Phase	Type de données	Conditions	Technique	Référence	Utilisées	
<i>cc</i>	<i>V-T</i> à $p = 10^5$ Pa	10 à 60 °C	DRX	[STRAUMANIS1955]	Oui	
		800 à 1200 °C	DRX	[VASYUTINSKII1961]	Oui	
		-196 à 230 °C	DRX	[BOLEF1963]	Non	
		20 à 1800 °C	DRX	[ROSS1963]	Oui	
		20 à 1500 °C	DRX	[MÜLLER1965]	Oui	
		26 °C	DRX	[COMBLEY1968]	Non	
		-184 à 196 °C	DRX	[GORDIENKO1971]	Comp.	
		3 à 79 °C	DRX	[KOUHELIS1973]	Oui	
		730 à 1735 °C	Rayonnement gamma	[MAKEEV1990]	Non	
		20 à 1830 °C	Rayonnement gamma	[STANKUS1993]	Comp.	
		25 à 1830 °C	DRX	[DUBROVINSKAIA1997]	Comp.	
		<i><math>\alpha-T</math></i> à $p = 10^5$ Pa	-206 à -10 °C	Interférométrie	[ERFLING1939]	Comp.
			40 à 648 °C	Interférométrie	[HIDNERT1941]	Comp.
			-170 à 200 °C	Interférométrie	[FINE1951]	Comp.
	20 à 1860 °C		Rayonnement gamma	[STANKUS1993]	Non	
	230 à 1610 °C		Dilatometre à poussoir	[WHITE1996]	Oui	
	25 à 1876 °C		DRX sur synchrotron	[DUBROVINSKAIA1997]	Oui	
	<i>V-p</i> à 25 °C	0 à 8,3 GPa (20 °C)	hp DRX	[MING1978]	Oui	
		0 à 36,8 GPa	hp DRX	[TKACZ1998]	Non	
		0 à 84 GPa	hp DRX	[YOUNG2016]	Oui	
		4,67 à 40,4 GPa	hp SDRX	[MARIZY2018]	Oui	
	<i>B-T</i>	-196 à 230 °C	Résonance à ultrasons	[BOLEF1963]	Non	
		-276 à 60 °C	Ultrasons à écho pulsé	[PALMER1971]	Comp.	
		-148 à 434 °C	Vitesse sonique	[KATAHARA1979]	Oui	
		50 à 280 °C	Ultrasons à écho pulsé	[LAHTEENKORVA1981]	Comp.	
		80 à 1330 °C 0 à 129 GPa	Vitesse sonique Ondes de choc	[WHITE1986] [MCQUEEN1960]	Oui Oui	



	Hugoniot				
<b>Liquide</b>	$V-T$	1893 à 2230 °C	Lévitiation	[SAITO1969]	Oui
		1828 à 1969 °C	Rayonnement gamma	[MAKEEV1990]	Non
		1867 à 2070 °C	Rayonnement gamma	[STANKUS1993]	Partiell- ement
	$T-p$	7,48 à 63,21 GPa	Optique, CED	[ERRANDONEA2001]	Oui

## Annexe E

Tableau AE.1. Liste des données expérimentales disponibles sur la dépendance du volume en fonction de la température et de la pression pour le système Cr–H.

Phase	Type de données	Conditions	Technique	Référence	Utilisées
<i>hcp</i>	<i>V-T</i> à $p = 10^5$ Pa	10 à 25 °C	DRX	[KNÖDLER1963]	Oui
		25 °C	DRX	[ROY1967]	Oui
		25 °C	DRX	[STOCK1970]	Oui
		150 °C	DRX	[BARANOWSKI1975]	Oui
		25 °C	DRX	[TKACZ1998]	Oui
		3 °C	DRX	[MIURA2005]	Oui
		-265 °C	DRX sur synchrotron	[ANTONOV2007]	Comp.
		25 °C	DRX sur synchrotron	[MARIZY2018]	Oui
	<i>V-p</i> à 25 °C	0 à 36,5 GPa	hp DRX	[TKACZ1998 ; TKACZ1992]	Comp.
		53,1 MPa à 41,1 GPa	hp DRX sur synchrotron	[MARIZY2018]	Oui
	<i>V-T-p</i>	235 à 1025 °C 2 à 5 GPa	hp DRX sur synchrotron	[FUKAI2002]	Comp.
	<i>B-T</i>	25 °C	Obtenu <i>via</i> l'équation de Birch-Murnaghan	[TKACZ1998]	Non
25 °C		Obtenu <i>via</i> l'équation de Birch-Murnaghan	[MARIZY2018]	Oui	
<i>cfc</i>	<i>V-T</i> à $p = 10^5$ Pa	25 °C	DRX	[SNAVELY1947]	Non
		25 °C	DRX	[SNAVELY1949]	Non
		25 °C	DRX	[ROY1967]	Comp.
		25 °C	DRX	[STOCK1970]	Oui
		25 °C	DRX	[TKACZ1998]	Oui
		3 °C	DRX	[MIURA2005]	Oui

	-265 °C	DRX sur synchrotron	[ANTONOV2007]	Oui
<i>V-p</i> à 25 °C	0 à 37 GPa	hp DRX	[TKACZ1998]	Oui
<i>V-T-p</i>	739 à 1069 °C 2 à 5 GPa	hp DRX sur synchrotron	[FUKAI2002]	Oui
<i>B-T</i>	25 °C	Obtenu <i>via</i> l'équation de Birch-Murnaghan	[TKACZ1998]	Non

## Annexe F

Tableau AF.1. Liste des données diagrammatiques et thermodynamiques disponibles sur le système Cr–H.

Phase(s)	Type de données	Conditions	Technique	Référence	Utilisées
<i>cc</i>	Solubilité de l'hydrogène à $p = 10^5$ Pa	447 à 1132 °C	Sieverts	[MARTIN1929]	Oui
		500 à 1212 °C	Sieverts	[LUCKEMEYER1932]	Oui
		500 à 1130 °C	Extraction	[MAZAEV1968]	Oui
		750 à 1350 °C	Extraction	[ARNOULT1973]	Oui
		600 à 1530 °C	Extraction	[SHAPOVALOV1981]	Partiellement
<i>hcp</i>	$\Delta H_{\text{déc}, hcp-CrH}^\circ$ à $p = 10^5$ Pa	25 °C	Calorimétrie	[SIEVERTS1928]	Comp.
	$\Delta H_{\text{déc}, hcp-CrH}^\circ$ à $p = 10^5$ Pa	25 °C	Calorimétrie	[RANDZIO1974]	Comp.
	$\Delta H_{\text{for}, hcp-CrH}^\circ$ à $p = 10^5$ Pa	25 °C	Obtenu <i>via</i> la pression de de l'hydruce	[BARANOWSKI1975]	Comp.
	$S_{\text{for}}^0$ à $p = 10^5$ Pa	25 °C	Capacité thermique	[WOLF1971]	Non
<b>Liquide</b>	Solubilité de l'hydrogène à $p = 10^5$ Pa	1903 °C	Sieverts	[WEINSTEIN1963]	Oui
<b>Liquide-<i>cc</i></b>	Température de fusion en fonction de la pression	1862 à 1903 °C 0,1 à 15 MPa	Laser in situ	[SHAPOVALOV1999]	Oui
<i>cc-hcp</i>	<i>PCT</i> Formation	150 °C 172 à 348 MPa	Résistivité et Sieverts	[BARANOWSKI1975, 1972b]	Partiellement
		150 à 380 °C 317 à 424 MPa	Résistivité et Sieverts	[PONIATOVSKII1976]	Non

	<i>PCT</i> Décomposition	150 °C 320 MPa	Résistivité et Sieverts	[BARANOWSKI1971 ; BARANOWSKI1975, 1972a]	Oui
		-30 à 420 °C 317 à 424 MPa	Résistivité et Sieverts	[PONIATOVSKII1976]	Oui
<i>cc-hcp</i>	Diagramme de phases <i>p-T</i>	0 à 1230 °C 0 à 120 GPa	hp DRX sur synchrotron	[MARIZY2018]	Comp.
<i>cc-cfc</i>	<i>PCT</i> Décomposition	150 °C 0 à 0,8 GPa	Sieverts	[TKACZ1998]	Oui
<i>cc-hcp- cfc- Liquide</i>	Diagramme de phases <i>p-T</i>	0 à 1130 °C 0 à 5,5 GPa	hp DRX sur synchrotron	[FUKAI2002]	Partiell- ement

## Annexe G

Résultat de l'extrapolation pour le système Cr-H-Zr. Le fichier est donné sous la forme d'un tdb.

```
$ Database file written 2020-10-21
$ from Cr-H (M.DOTTOR), LAFAYE - CrFeNbSnZr-V5 & ZrH_Dup_Gam_112
$-----ELEMENTS-----
ELEMENT /-   ELECTRON_GAS           0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT VA   VACUUM                 0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT CR   BCC_A2                 5.1996E+01  4.0500E+03  2.3560E+01!
ELEMENT H    1/2_MOLE_H2 (G)        1.0079E+00  4.2340E+03  6.5285E+01!
ELEMENT ZR   HCP_A3                 9.1224E+01  5.5663E+03  3.9181E+01!
$-----SPECIES-----
SPECIES VA-2      VA1/-2 !
SPECIES VA-4      VA1/-4 !
SPECIES H2        H2      !
SPECIES ZR+4      ZR1/+4 !
SPECIES ZR2       ZR2      !
SPECIES HZR       H1ZR1   !
$-----FUNCTIONS-----
FUNCTION W11      298.15  -7951.84912378108      ; 6000 N !
FUNCTION W12      298.15   65.4000000000000      ; 6000 N !
FUNCTION W15      298.15 -27889.8908586111      ; 6000 N !
FUNCTION W21      298.15  120648.898000000      ; 6000 N !
FUNCTION W22      298.15  196.200000000000      ; 6000 N !
FUNCTION W25      298.15 -3727.98642476274      ; 6000 N !
FUNCTION W26      298.15 -38.3783511414042      ; 6000 N !
FUNCTION W51      298.15 -10368.2852755117      ; 6000 N !
FUNCTION W52      298.15   63.1757164560903      ; 6000 N !
FUNCTION W81      298.15 -7617.64870831332      ; 6000 N !
FUNCTION W82      298.15   60.1269816740514      ; 6000 N !
FUNCTION W90      298.15  9.242123089999999E-006; 6000 N !
```

FUNCTION W91            298.15    1.2282746000000000E-005; 6000 N !  
 FUNCTION GHSERH2      298.15 -9522.9741+78.5273879\*T-31.35707\*T\*LN(T)  
                       +.0027589925\*T\*\*2-7.46390667E-07\*T\*\*3+56582.3\*T\*\*(-1); 1000 Y  
                       +180.108664-15.6128256\*T-17.84857\*T\*LN(T)-.00584168\*T\*\*2  
                       +3.14618667E-07\*T\*\*3-1280036\*T\*\*(-1); 2100 Y  
                       -18840.1663+92.3120255\*T-32.05082\*T\*LN(T)-.0010728235\*T\*\*2  
                       +1.14281783E-08\*T\*\*3+3561002.5\*T\*\*(-1); 6000 N !  
 FUNCTION GHGASCR      298.15 +298.15+390765.331-31.5192158\*T-21.36083\*T\*LN(T)  
                       +7.253215E-04\*T\*\*2-1.588679E-07\*T\*\*3+10285.15\*T\*\*(-1); 1100 Y  
                       +393886.928-44.1074654\*T-19.96003\*T\*LN(T)+.001513089\*T\*\*2  
                       -4.23648333E-07\*T\*\*3-722515\*T\*\*(-1); 2000 Y  
                       +421372.003-231.888524\*T+5.362886\*T\*LN(T)-.00848877\*T\*\*2  
                       +2.984635E-07\*T\*\*3-6015405\*T\*\*(-1); 3300 Y  
                       +305164.699+251.019831\*T-55.20304\*T\*LN(T)+.005324585\*T\*\*2  
                       -2.850405E-07\*T\*\*3+34951485\*T\*\*(-1); 5100 Y  
                       +1069921.1-1708.93263\*T+175.0508\*T\*LN(T)-.025574185\*T\*\*2  
                       +4.94447E-07\*T\*\*3-4.4276355E+08\*T\*\*(-1); 7600 Y  
                       -871952.837+1686.47356\*T-204.5589\*T\*LN(T)+.007475225\*T\*\*2  
                       -4.618745E-08\*T\*\*3+1.423504E+09\*T\*\*(-1); 10000 N !  
 FUNCTION F11            100 -1.8692E-09\*P; 3000 N !  
 FUNCTION F12            100 -2.3753E-10\*P; 3000 N !  
 FUNCTION F13            100 -2.50627E-11\*P; 3000 N !  
 FUNCTION F144           100 -3.4483E-08\*P; 3000 N !  
 FUNCTION F15            100 -1.2469E-08\*P; 3000 N !  
 FUNCTION EXPO1          100 +1\*EXP(F11#); 3000 N !  
 FUNCTION EXPO2          100 +1\*EXP(F12#); 3000 N !  
 FUNCTION EXPO3          100 +1\*EXP(F13#); 3000 N !  
 FUNCTION EXPO4          100 +1\*EXP(F144#); 3000 N !  
 FUNCTION EXPO5          100 +1\*EXP(F15#); 3000 N !  
 FUNCTION FF1            100 +5.35E+08\*EXPO1#; 3000 N !  
 FUNCTION FF2            100 +4.21E+09\*EXPO2#; 3000 N !  
 FUNCTION FF3            100 +3.99E+10\*EXPO3#; 3000 N !  
 FUNCTION FF4            100 +29000000\*EXPO4#; 3000 N !

```

FUNCTION FF5      100 +80200000*EXPO5#; 3000 N !
FUNCTION G11      100 -1E-09*P; 3000 N !
FUNCTION EXP01    100 +1*EXP(G11#); 3000 N !
FUNCTION G12      100 -1E-12*P; 3000 N !
FUNCTION EXP02    100 +1*EXP(G12#); 3000 N !
FUNCTION GHSERCR  298.15 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)+.00189435*T**2
-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2180 Y
-34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHLIQCR  298.15 +GHSERCR#+24339.955-11.420225*T+2.37615E-21*T**7;
2180 Y
-16459.984+335.616316*T-50*T*LN(T); 6000 N !

$ FUNCTION UN_ASS 298.15 +0; 300 N !
FUNCTION RTLNP 298.15 R*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
$-----ADD Zr-Cr functions-----
FUNCTION GHFCCCR  298.15 +GHSERCR#+7284+.163*T; 6000 N !
FUNCTION GHHCPCR  298.15 +GHSERCR#+4438; 6000 N !

FUNCTION GHSERZR  130 -7827.595+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)-.00437791*T**2
+34971*T**(-1); 2128 Y
-26085.921+262.724183*T-42.144*T*LN(T)-1.342896E+31*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GLIQZR  298.15 +GHSERZR#+18147.69-9.080812*T+1.6275E-22*T**7;
2128 Y
-8281.26+253.812609*T-42.144*T*LN(T); 6000 N !

FUNCTION GFCCZR  298.15 +GHSERZR#+7600-.9*T; 6000 N !
FUNCTION GBCCZR  298.15 -525.539+124.9457*T-25.607406*T*LN(T)
-3.40084E-04*T**2-9.729E-09*T**3+25233*T**(-1)-7.6143E-11*T**4; 2128 Y
-30705.955+264.284163*T-42.144*T*LN(T)+1.276058E+32*T**(-9); 6000 N !
$-----ADD Zr-H functions-----
FUNCTION TROIS 298.15 3;,,N !
FUNCTION UNTIER 298.15 TROIS**(-1);,,N !
FUNCTION UNHUIT 298.15 0.125;,,N !

```





FUN F9878T 298.15 +211801.621+24.4989821\*T-20.78611\*T\*LN(T);,, N!  
 FUN F14776T 298.15 +586876.841+74.4171195\*T-38.69111\*T\*LN(T)  
     +.01152846\*T\*\*2-1.693255E-06\*T\*\*3  
     +270638.8\*T\*\*(-1);  
     700.00 Y +595990.293-26.0530509\*T-24.06106\*T\*LN(T)  
     +.001743641\*T\*\*2-5.94312333E-07\*T\*\*3  
     -748947.5\*T\*\*(-1);  
     1300.00 Y +593841.673-46.0204551\*T-20.46361\*T\*LN(T)  
     -.002961084\*T\*\*2+1.08391433E-07\*T\*\*3  
     +526352.5\*T\*\*(-1);  
     2700.00 Y +630745.052-161.965371\*T-6.647343\*T\*LN(T)  
     -.0046738955\*T\*\*2+1.06833583E-07\*T\*\*3  
     -15872340\*T\*\*(-1);  
     6600.00 Y +504260.272+131.813821\*T-40.68801\*T\*LN(T)  
     -6.38357E-04\*T\*\*2+1.79125333E-08\*T\*\*3  
     +71496950\*T\*\*(-1); 10000 N !  
 FUN F14790T 298.15 +892794.963-14.4120751\*T-37.13672\*T\*LN(T)  
     -3.2039655E-04\*T\*\*2-4.30605167E-09\*T\*\*3  
     +85422.15\*T\*\*(-1);  
     3600.00 Y +874148.858+9.34917918\*T-39.33356\*T\*LN(T)  
     -.001019669\*T\*\*2+6.09799667E-08\*T\*\*3  
     +14065805\*T\*\*(-1);,, N REF32 !  
  
 FUN AAZRHCP 298.15 13.9567E-6;,, N 87Fer !  
 FUN A0ZRHCP 298.15 12.443E-6;,, N 87Fer !  
 FUN A1ZRHCP 298.15 14.76E-9;,, N 87Fer !  
 FUN ATZRHCP 298.15 A0ZRHCP\*T+.5\*A1ZRHCP\*T\*\*2;,, N !  
 FUN K0ZRHCP 298.15 1.0063E-11;,, N 87Fer !  
 FUN K1ZRHCP 298.15 1.573E-15;,, N 87Fer !  
 FUN KTZRHCP 298.15 K0ZRHCP+K1ZRHCP\*T;,, N !  
 FUN NNZRHCP 298.15 3.006;,, N 87Fer !  
 FUN KNZRHCP 298.15 NNZRHCP\*KTZRHCP;,, N !

FUN BZRHCP 298.15 +1+KNZRHCP\*P;,, N 91Din !  
 FUN DZRHCP 298.15 +1\*LN(BZRHCP);,, N 91Din !  
 FUN RRZRHCP 298.15 1-NNZRHCP\*\*(-1);,, N !  
 FUN RDZRHCP 298.15 RRZRHCP\*DZRHCP;,, N !  
 FUN XZRHCP 298.15 +1\*EXP(RDZRHCP)-1;,, N 91Din !  
 FUN ZZRHCP 298.15 +1\*LN(XZRHCP);,, N 91Din !  
 FUN CZRHCP 298.15 +KNZRHCP-KTZRHCP;,, N 91Din !  
 FUN EZRHCP 298.15 +1\*LN(CZRHCP);,, N 91Din !  
 FUN AZRHCP 298.15 ATZRHCP;,, N 91Din !  
 FUN VZRHCP 298.15 +AAZRHCP\*EXP(AZRHCP);,, N 91Din !  
 FUN YZRHCP 298.15 +VZRHCP\*EXP(-EZRHCP);,, N 91Din !  
 FUN GPZRHCP 298.15 +YZRHCP\*EXP(ZZRHCP);,, N 91Din !  
 FUN VSERZR 298.15 13.9524E-6;,, N 05LU !  
 FUN AASERZR 298.15 1.46607E-5;,, N 05LU !  
 FUN ABSERZR 298.15 0.96904E-8;,, N 05LU !  
 FUN ACSERZR 298.15 0;,, N 05LU !  
 FUN ADSERZR 298.15 -0.033091;,, N 05LU !  
 FUN ASERZR 298.15 AASERZR\*T+0.5\*ABSERZR\*T\*\*2+UNTIER\*ACSERZR\*T\*\*3  
                   -ADSERZR\*T\*\*(-1);,, N 05LU !  
 FUN AAZRBCC 298.15 13.7141E-6;,, N 87Fer !  
 FUN A0ZRBCC 298.15 3.0381E-5;,, N 87Fer !  
 FUN A1ZRBCC 298.15 0;,, N 87Fer !  
 FUN ATZRBCC 298.15 A0ZRBCC\*T+.5\*A1ZRBCC\*T\*\*2;,, N !  
 FUN K0ZRBCC 298.15 1.0063E-11;,, N 87Fer !  
 FUN K1ZRBCC 298.15 1.573E-15;,, N 87Fer !  
 FUN KTZRBCC 298.15 K0ZRBCC+K1ZRBCC\*T;,, N !  
 FUN NNZRBCC 298.15 3.006;,, N 87Fer !  
 FUN KNZRBCC 298.15 NNZRBCC\*KTZRBCC;,, N !  
 FUN BZRBCC 298.15 +1+KNZRBCC\*P;,, N 91Din !  
 FUN DZRBCC 298.15 +1\*LN(BZRBCC);,, N 91Din !  
 FUN RRZRBCC 298.15 1-NNZRBCC\*\*(-1);,, N !  
 FUN RDZRBCC 298.15 RRZRBCC\*DZRBCC;,, N !  
 FUN XZRBCC 298.15 +1\*EXP(RDZRBCC)-1;,, N 91Din !



```

FUN ZZRBCC 298.15 +1*LN(XZRBCC);,, N 91Din !
FUN CZRBCC 298.15 +KNZRBCC-KTZRBCC;,, N 91Din !
FUN EZRBCC 298.15 +1*LN(CZRBCC);,, N 91Din !
FUN AZRBCC 298.15 ATZRBCC;,, N 91Din !
FUN VZRBCC 298.15 +AAZRBCC*EXP(AZRBCC);,, N 91Din !
FUN YZRBCC 298.15 +VZRBCC*EXP(-EZRBCC);,, N 91Din !
FUN GPZRBCC 298.15 +YZRBCC*EXP(ZZRBCC);,, N 91Din !
FUN AAZRLIQ 298.15 1.44092E-5;,, N 87Fer !
FUN A0ZRLIQ 298.15 3.0381E-5;,, N 87Fer !
FUN A1ZRLIQ 298.15 0;,, N 87Fer !
FUN ATZRLIQ 298.15 A0ZRLIQ*T+.5*A1ZRLIQ*T**2;,, N !
FUN K0ZRLIQ 298.15 1.0063E-11;,, N 87Fer !
FUN K1ZRLIQ 298.15 1.573E-15;,, N 87Fer !
FUN KTZRLIQ 298.15 K0ZRLIQ+K1ZRLIQ*T;,, N !
FUN NNZRLIQ 298.15 3.006;,, N 87Fer !
FUN KNZRLIQ 298.15 NNZRLIQ*KTZRLIQ;,, N !
FUN BZRLIQ 298.15 +1+KNZRLIQ*P;,, N 91Din !
FUN DZRLIQ 298.15 +1*LN(BZRLIQ);,, N 91Din !
FUN RRZRLIQ 298.15 1-NNZRLIQ**(-1);,, N !
FUN RDZRLIQ 298.15 RRZRLIQ*DZRLIQ;,, N !
FUN XZRLIQ 298.15 +1*EXP(RDZRLIQ)-1;,, N 91Din !
FUN ZZRLIQ 298.15 +1*LN(XZRLIQ);,, N 91Din !
FUN CZRLIQ 298.15 +KNZRLIQ-KTZRLIQ;,, N 91Din !
FUN EZRLIQ 298.15 +1*LN(CZRLIQ);,, N 91Din !
FUN AZRLIQ 298.15 ATZRLIQ;,, N 91Din !
FUN VZRLIQ 298.15 +AAZRLIQ*EXP(AZRLIQ);,, N 91Din !
FUN YZRLIQ 298.15 +VZRLIQ*EXP(-EZRLIQ);,, N 91Din !
FUN GPZRLIQ 298.15 +YZRLIQ*EXP(ZZRLIQ);,, N 91Din !
FUN F10258T 298.15 +508873.032-56.3652522*T-23.04183*T*LN(T)
                    -.01071154*T**2+1.4689955E-06*T**3
                    -46462.485*T**(-1);
                    1000.00 Y +500139.247+39.1135322*T-37.03719*T*LN(T)
                    -3.8075865E-04*T**2+2.06460167E-09*T**3

```

```

+1021210*T**(-1);,, N REF16 !
FUN  GZRH 298.15 -45965+41.6*T;,, N REF16 !
FUN  DELTA 298.15 +1.569744431*R*T;,, N REF16 !
FUN  RTLN2 298.15 +1*R*T*LN(2);,, N REF16 !

$-----DEFAULTS-----
TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
$-----PHASES-----
PHASE GAS:G      % 1 1 !
      CONST GAS:G : H,H2,CR,ZR,ZR2,HZR:  !

      PARAMETER G(GAS,CR;0)                298.15 +GHGASCR#+RTLNP#
+7.18456511E-06*P-.718456511; 3000 N !
      PARAMETER G(GAS,H2;0)                100 +GHSERH2#+RTLNP#-4.29E-06*FF1#
-6.35E-06*FF2#-4.25E-06*FF3#+1.5E-06*FF4#+1.63E-06*FF5#+2.479E-
06*P+198428;
      1000 N !

PARA  G(GAS,H;0) 298.15 +F9878T+RTLNP;,, N REF13 !
PARA  G(GAS,ZR;0) 298.15 +F14776T+RTLNP;,, N REF31 !
PARA  G(GAS,ZR2;0) 298.15 +F14790T+RTLNP;,, N REF32 !
PARA  G(GAS,HZR;0) 298.15 +F10258T+RTLNP;,, N REF16 !

PHASE LIQUID:L % 2 1 1 !
      CONSTITUENT LIQUID:L :CR,ZR : H,VA :  !

      PARAMETER G(LIQUID,CR:H;0)           298.15 +W11#+W12#*T
+GHLIQCR#+.5*GHSERH2#; 6000 N !
      PARAMETER V0(LIQUID,CR:H;0)         298.15 +W90#; 3000 N !
      PARAMETER VA(LIQUID,CR:H;0)         298.15 +1.1607981E-05*EXP02#*T
+4.54658516E-12*EXP01#*T**3; 3000 N !
      PARAMETER VC(LIQUID,CR:H;0)         298.15 +1.52022555E-06; 3000 N !

```



```

PARAMETER VK(LIQUID,CR:H;0)                298.15 +5.92690033E-12
+3.78493629E-16*EXP01#*T; 3000 N !

PARAMETER G(LIQUID,CR:VA;0)                298.15 +GHLIQCR#; 6000 N !
PARAMETER V0(LIQUID,CR:VA;0)              298.15 +7.51997142E-06; 3000 N !
PARAMETER VA(LIQUID,CR:VA;0)              298.15 +1.1607981E-05*EXP02#*T
+4.54658516E-12*EXP01#*T**3; 3000 N !
PARAMETER VC(LIQUID,CR:VA;0)              298.15 +1.52022555E-06; 3000 N !
PARAMETER VK(LIQUID,CR:VA;0)              298.15 +5.92690033E-12
+3.78493629E-16*EXP01#*T; 3000 N !

PARAMETER L(LIQUID,CR:H,VA;0)             298.15 +W15#; 6000 N !

PARAMETER G(LIQUID,ZR:VA;0)                298.15 +GLIQZR#; 6000 N!
PARAMETER L(LIQUID,CR,ZR:VA;0)           298.15 -5.3900910E+03-1.5966076*T;
6000 N!
PARAMETER L(LIQUID,CR,ZR:VA;1)           298.15 -1.5555731E+03-.74677683*T;
6000 N!
PARAMETER L(LIQUID,CR,ZR:VA;2)           298.15 -8.2848000E+03+.92113665*T;
6000 N!

TYPE_DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
PHASE BCC_A2 %& 2 1 3 !
CONSTITUENT BCC_A2 :CR,ZR : H,VA : !

PARAMETER G(BCC_A2,CR:H;0)                298.15 +W21#+W22#*T
+GHSERCR#+1.5*GHSERH2#; 6000 N !
PARAMETER V0(BCC_A2,CR:H;0)              298.15 +W91#; 6000 N !
PARAMETER VA(BCC_A2,CR:H;0)              298.15 +2.03582783E-05*EXP02#*T
+4.54658516E-12*EXP01#*T**3; 6000 N !
PARAMETER VC(BCC_A2,CR:H;0)              298.15 +1.52022555E-06; 6000 N !
PARAMETER VK(BCC_A2,CR:H;0)              298.15 +4.90755492E-12
+3.78493629E-16*EXP01#*T; 6000 N !

```

```

PARAMETER G (BCC_A2, CR:VA;0)          298.15 +GHSECR#; 6000 N !
PARAMETER TC (BCC_A2, CR:VA;0)        298.15 -311.5; 6000 N !
PARAMETER BMAGN (BCC_A2, CR:VA;0)     298.15 -.008; 6000 N !
PARAMETER V0 (BCC_A2, CR:VA;0)        298.15 +7.18456511E-06; 6000 N !
PARAMETER VA (BCC_A2, CR:VA;0)        298.15 +2.03582783E-05*EXP02#*T
+4.54658516E-12*EXP01#*T**3; 6000 N !
PARAMETER VC (BCC_A2, CR:VA;0)        298.15 +1.52022555E-06; 6000 N !
PARAMETER VK (BCC_A2, CR:VA;0)        298.15 +4.90755492E-12
+3.78493629E-16*EXP01#*T; 6000 N !

PARAMETER L (BCC_A2, CR:H, VA;0)      298.15 +W25#+W26#*T; 6000 N !

PARAMETER G (BCC_A2, ZR:VA;0) 298.15 GBCCZR+GPZRBCC;,, N 91Din !
PARAMETER G (BCC_A2, ZR:H;0) 298.15 44853+GBCCZR+1.5*GHSECR2#;,, N REF16 !
PARAMETER L (BCC_A2, ZR:H, VA;0) 298.15 -474971+359*T;,, N REF16 !
PARAMETER L (BCC_A2, ZR:H, VA;1) 298.15 -267893+200*T;,, N REF16 !

PARAMETER L (BCC_A2, CR, ZR:VA;0)     298.15 7.5831825E+04-31.779770*T;
6000 N!
PARAMETER L (BCC_A2, CR, ZR:VA;1)     298.15 1.7682776E+04-11.343029*T;
6000 N!

TYPE_DEFINITION ' GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
PHASE FCC_A1  %' 2 1 1 !
CONSTITUENT FCC_A1 :CR : H : !

PARAMETER G (FCC_A1, CR:H;0)          298.15 +W81#+W82#*T
+GHSECR#+.5*GHSECR2#; 6000 N !
PARAMETER V0 (FCC_A1, CR:H;0)        298.15 +8.60383214E-06; 6000 N !
PARAMETER VA (FCC_A1, CR:H;0)        298.15 +2.77063861E-05*EXP02#*T
+6.11629023E-09*EXP01#*T**2+7.67733654E-12*EXP01#*T**3; 6000 N !
PARAMETER VC (FCC_A1, CR:H;0)        298.15 +8.43377208E-07; 6000 N !

```



```

PARAMETER VK(FCC_A1,CR:H;0)                298.15 +4.34814058E-12
+1.41660593E-16*EXP01#*T+1.34523577E-18*EXP01#*T**2; 6000 N !

TYPE_DEFINITION ( GES A_P_D HCP_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
PHASE HCP_A3  %( 2 1 1 !
    CONSTITUENT HCP_A3 :CR : H : !

PARAMETER G(HCP_A3,CR:H;0)                298.15 +W51#+W52#*T
+GHSERCR#+.5*GHSERH2#; 6000 N !
PARAMETER V0(HCP_A3,CR:H;0)              298.15 +8.49164442E-06; 6000 N !
PARAMETER VA(HCP_A3,CR:H;0)              298.15 +2.10484385E-05*EXP02#*T
+1.42634175E-08*EXP01#*T**2; 6000 N !
PARAMETER VC(HCP_A3,CR:H;0)              298.15 +1.73743029E-06; 6000 N !
PARAMETER VK(HCP_A3,CR:H;0)              298.15 +5.49576554E-12
+1.52745345E-18*EXP01#*T**2; 6000 N !

PHASE HCP_ALP  % 3 1 1 2
> Zr_alpha !
    CONST HCP_ALP : CR,ZR% : VA : H,VA% : !
PARAMETER G(HCP_ALP,ZR:VA:VA;0) 130.00 GHSEZR+GPZRHCP;,, N 91Din !
PARAMETER G(HCP_ALP,ZR:VA:H;0) 298.15 2*GZRH+GHSEZR+GHSERH2-GPZRHCP
+DELTA+RTL2;,, N
REF16 !
PARAMETER L(HCP_ALP,ZR:VA:H,VA;0) 298.15 -DELTA;,, N REF16 !

PARAMETER G(HCP_ALP,CR:VA:VA;0) 298.15 +GHHCPCR#; 6000 N!
PARAMETER TC(HCP_ALP,CR:VA:VA;0) 298.15 -1109; 6000 N!
PARAMETER BMAGN(HCP_ALP,CR:VA:VA;0) 298.15 -2.46; 6000 N!

PARAMETER L(HCP_ALP,CR,ZR:VA:VA;0) 298.15 3.4447487E+04+45*T; 6000 N!
PARAMETER L(HCP_ALP,CR,ZR:VA:VA;1) 298.15 3.4012014E+04+20.00452*T; 6000
N!

PHASE LAVES_C14  % 3 4 2 6 !

```

CONSTITUENT LAVES\_C14 :CR,ZR : CR,ZR : CR,ZR : !

PARAMETER G(LAVES\_C14,CR:CR:CR;0) 298.15 +342290.49  
+12\*GHSECR#; 6000 N!

PARAMETER G(LAVES\_C14,ZR:ZR:ZR;0) 298.15 +282926.23  
+12\*GHSEZR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES\_C14,CR:ZR:CR;0) 298.15 +675355.2+2\*GHSEZR#  
+10\*GHSECR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES\_C14,ZR:CR:CR;0) 298.15 -2.010158E+04-56.549943\*T  
+4\*GHSEZR#+8\*GHSECR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES\_C14,CR:CR:ZR;0) 298.15 +809014.66  
+6\*GHSEZR#+6\*GHSECR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES\_C14,ZR:ZR:CR;0) 298.15 +166977.92  
+6\*GHSEZR#+6\*GHSECR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES\_C14,CR:ZR:ZR;0) 298.15 +1155553.45  
+8\*GHSEZR#+4\*GHSECR#; 6000 N !

PARAMETER G(LAVES\_C14,ZR:CR:ZR;0) 298.15 +207810.99  
+10\*GHSEZR#+2\*GHSECR#; 6000 N !

PARAMETER L(LAVES\_C14,CR,ZR:CR:CR;0) 298.15 2.0004E+04+10.044567\*T;  
6000 N !

PARAMETER L(LAVES\_C14,ZR:CR:CR,ZR;0) 298.15 -2.250E+04-8.9287400\*T;  
6000 N !

PHASE LAVES\_C15 % 2 2 1 !

CONSTITUENT LAVES\_C15 :CR,ZR : CR,ZR : !

PARAMETER G(LAVES\_C15,CR:CR;0) 298.15 +81517.9+3\*GHSECR#; 6000 N!

PARAMETER G(LAVES\_C15,ZR:ZR;0) 298.15 +88548.52+3\*GHSEZR#; 6000 N!

PARAMETER G(LAVES\_C15,CR:ZR;0) 298.15 -9.9730000E+03  
-11.421675\*T+GHSEZR#+2\*GHSECR#; 6000 N!





```

PARAMETER G (LAVES_C15,ZR:CR;0)      298.15 +313559.474
+2*GHSERZR#+GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER L (LAVES_C15,CR:CR,ZR;0)    298.15 -8.9758835E+03; 6000 N!
PARAMETER L (LAVES_C15,CR,ZR:ZR;0)    298.15 -1.5150000E+04; 6000 N!

PHASE LAVES_C36 % 3 4 4 16 !
CONSTITUENT LAVES_C36 :CR,ZR : CR,ZR : CR,ZR : !

PARAMETER G (LAVES_C36,CR:CR:CR;0)    298.15 +621157
+24*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,ZR:ZR:ZR;0)    298.15 +618996.87
+24*GHSERZR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,ZR:CR:CR;0)    298.15 +407178.74
+4*GHSERZR#+20*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,CR:ZR:CR;0)    298.15 +417367.15
+4*GHSERZR#+20*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,ZR:ZR:CR;0)    298.15 -6.2568000E+04
-101.41966*T+8*GHSERZR#+16*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,CR:CR:ZR;0)    298.15 +2011612.83
+16*GHSERZR#+8*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,ZR:CR:ZR;0)    298.15 +1510437.04
+20*GHSERZR#+4*GHSERCR#; 6000 N!

PARAMETER G (LAVES_C36,CR:ZR:ZR;0)    298.15 +1518505.49
+20*GHSERZR#+4*GHSERCR#; 6000 N!

PHASE FCC_C1 % 2 1 2
> ZrO2_CUB, ZrH2_DELTA !
CONST FCC_C1 : ZR% : H%,VA : !
PARA G (FCC_C1,ZR:VA;0) 298.15 +7600.0-0.9*T+GHSERZR;, , N REF24 !
PARA G (FCC_C1,ZR:H;0) 298.15 -170490+208.2*T-9.47*T*LN (T)

```

```

+GHSERZR+GHSERH2#;,, N REF16 !
PARA L(FCC_C1,ZR:H,VA;0) 298.15 14385-6*T;,, N REF16 !
PARA L(FCC_C1,ZR:H,VA;1) 298.15 -106445+87.3*T;,, N REF16 !

PHASE ZRH2_EPSILON % 2 1 2 !
CONST ZRH2_EPSILON : ZR% : H%,VA : !
PARA G(ZRH2_EPSILON,ZR:VA;0) 298.15 +7700-.9*T+GHSERZR;,, N REF16 !
PARA G(ZRH2_EPSILON,ZR:H;0) 298.15 -168215+110.5*T+3.866*T*LN(T)
+GHSERZR+GHSERH2#;,, N REF16 !
PARA L(ZRH2_EPSILON,ZR:H,VA;0) 298.15 19900;,, N REF16 !

PHASE ZRH_GAMMA % 2 1 1 !
CONST ZRH_GAMMA : ZR : H : !
PARA G(ZRH_GAMMA,ZR:H;0) 298.15 -88248+71.648*T
+GHSERZR+0.5*GHSERH2#;,, N REF16 !

```

LIST\_OF\_REFERENCES

NUMBER SOURCE

REF13 'H1<G> JANAF 1982; ASSESSMENT DATED 3/77 SGTE \*\*'

REF16 'N. Dupin, I. Ansara, Contrat de recherche CEA 5050 6B048630;H-Zr'

REF24 'P. Liang, H. L. Lukas, H. J. Seifert, F. Aldinger, G. Effenberg  
S. G. Fries, May 17, 1996; O-Zr'

REF31 'ZR1<G> T.C.R.A.S Class: 1'

REF32 'ZR2<G> T.C.R.A.S Class: 7'

REF38 'K. Zeng, M. Hamalainen, and I. Ansara, COST 507 : Thermochemical  
Database for Light Metal Alloys, Ed. I. Ansara, 111-114,  
Brussels and Luxembourg (1995); Cr-Zr'

87Fer '87FER'

91Din '91DIN'

05LU '05LU'

!





## Annexe H

### Diffractogrammes pour le système Hf–H et D–Hf.

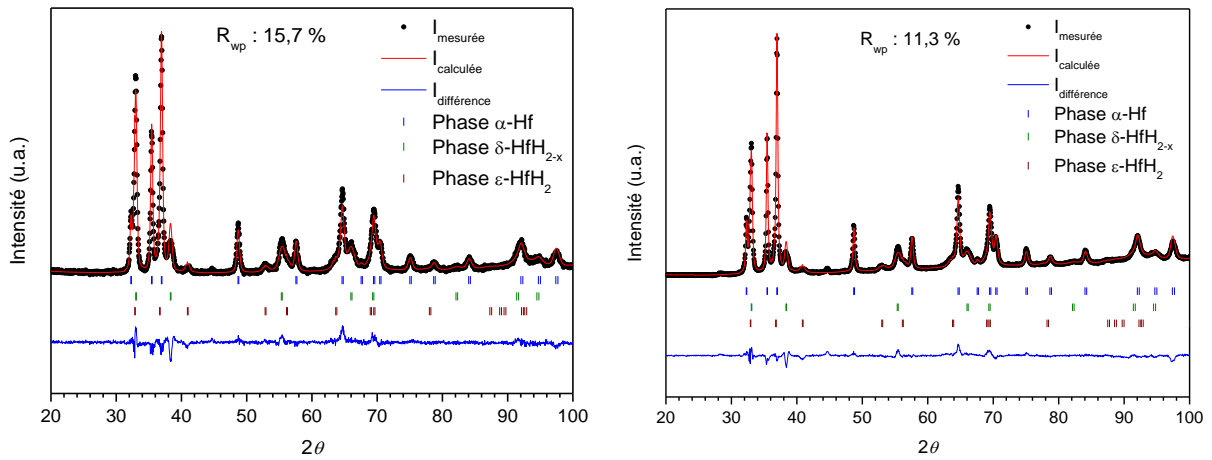


Figure AH.1. Diffractogramme de  $\text{HfH}_{0,631}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

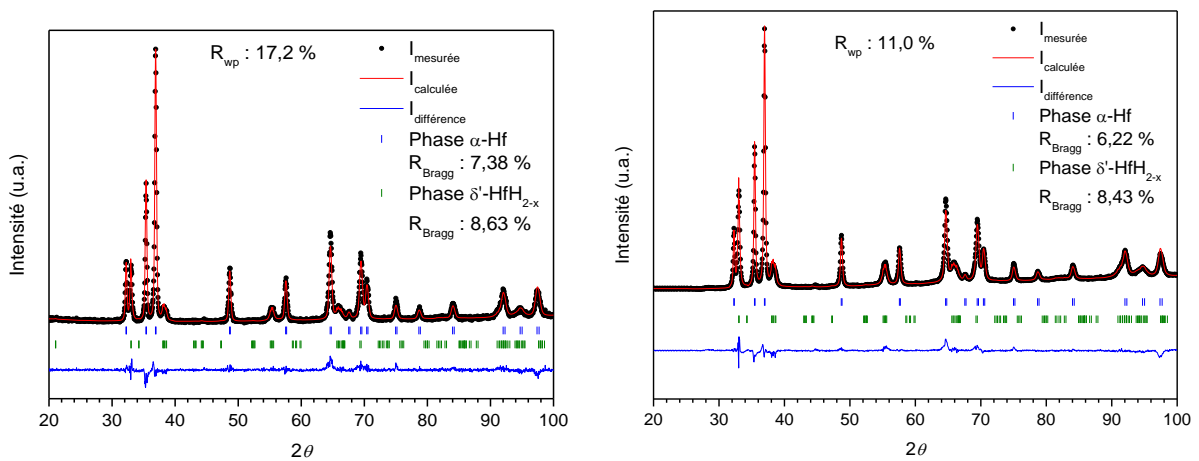


Figure AH.2. Diffractogramme de  $\text{HfH}_{0,333}$  avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.

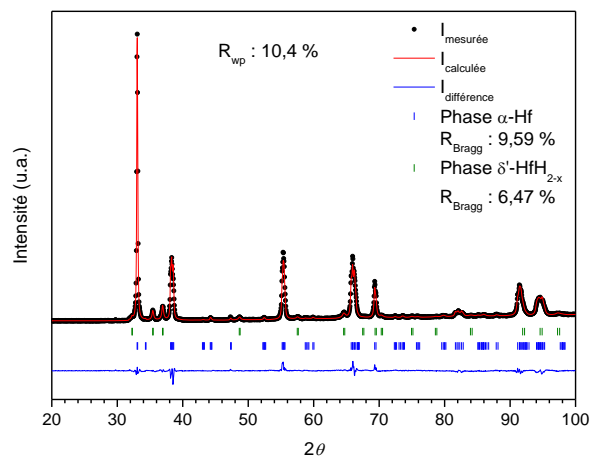


Figure AH.3. Diffractogramme de  $\text{HfH}_{1,408}$  après recuit à température ambiante.

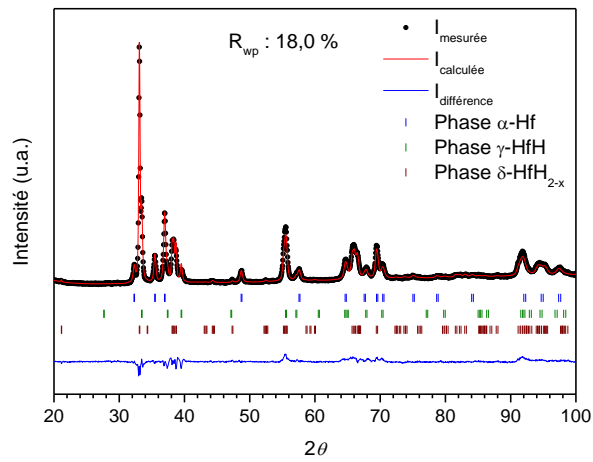


Figure AH.4. Diffractogramme de  $\text{HfH}_{0.985}$  à température ambiante.

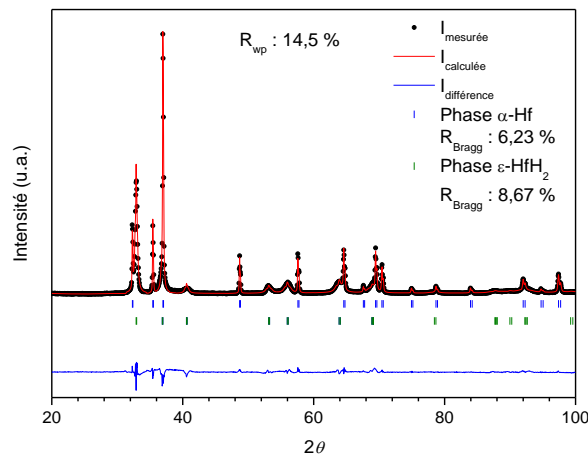


Figure AH.5. Diffractogramme de  $\text{HfH}_{0.975}$  à température ambiante.

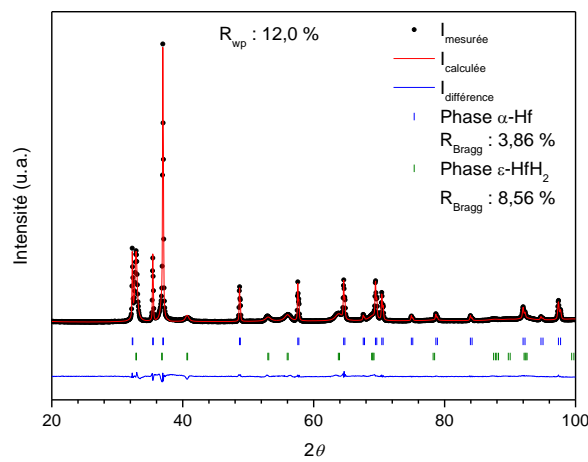


Figure AH.6. Diffractogramme de  $\text{HfH}_{0.799}$  à température ambiante.

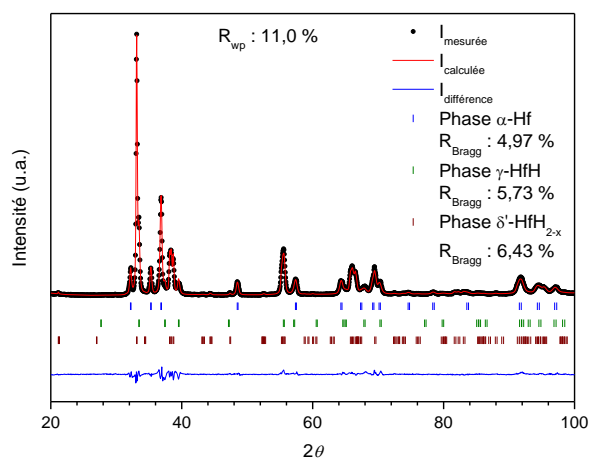


Figure AH.7. Diffractogramme de HfH<sub>1,000</sub> à température ambiante.

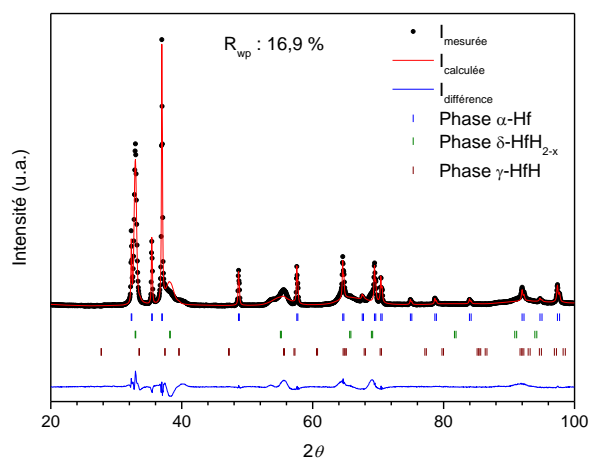


Figure AH.8. Diffractogramme de HfH<sub>0,991</sub> à température ambiante.

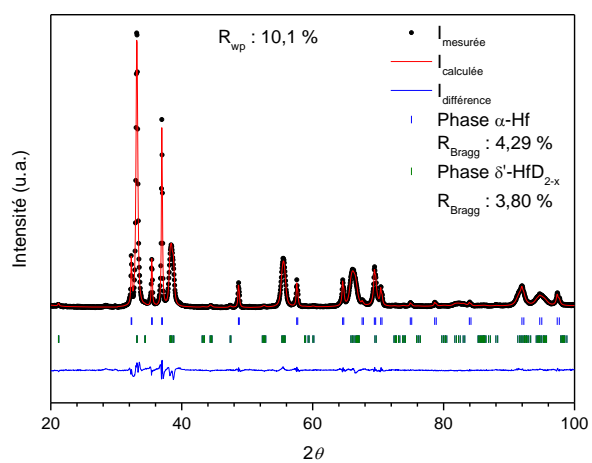


Figure AH.9. Diffractogramme de HfD<sub>0,990</sub> à température ambiante.

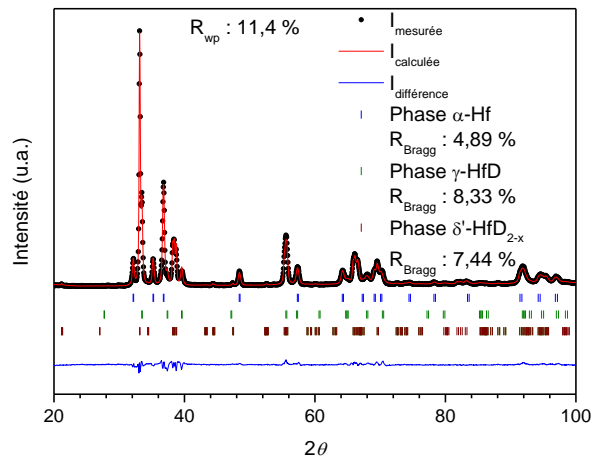


Figure AH.10. Diffractogramme de HfD<sub>1,001</sub> à température ambiante.

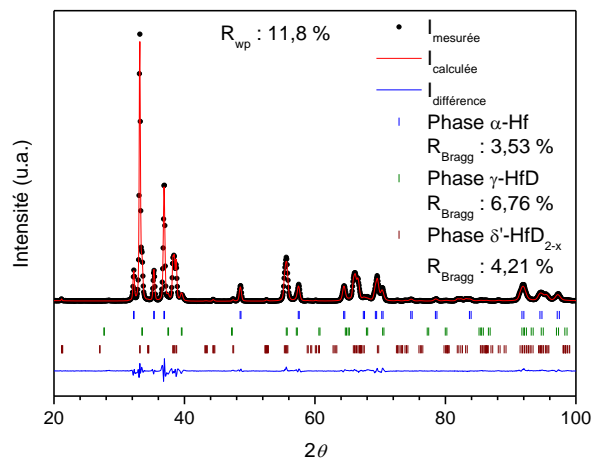


Figure AH.11. Diffractogramme de HfD<sub>0,995</sub> à température ambiante.

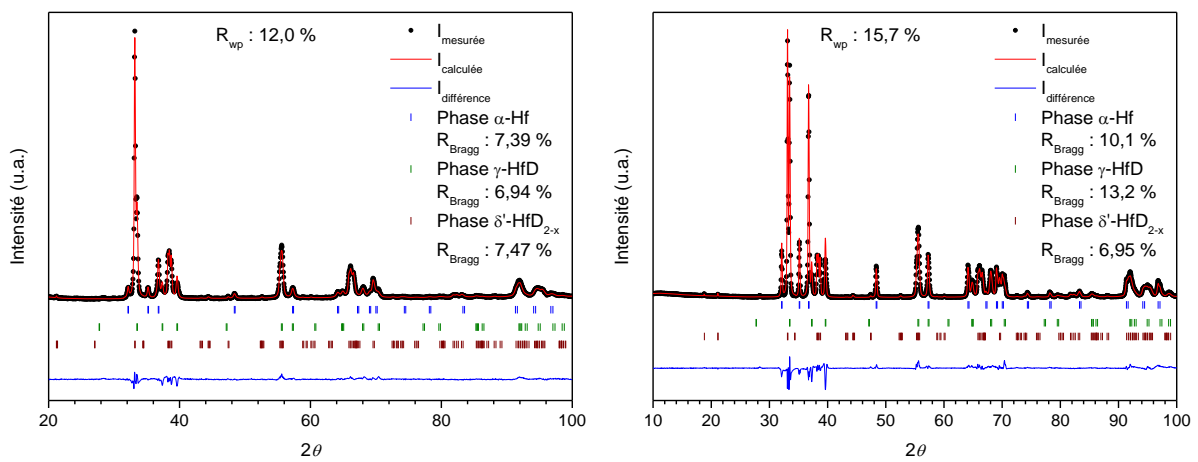


Figure AH.12. Diffractogramme des rayons X de HfD<sub>0,994</sub> à température ambiante après hydrogénation (à gauche) et après analyse aux neutrons, post-mortem (à droite).

## Références

- [ANTONOV2007] V.E. ANTONOV, A.I. BESKROVNYI, V.K. FEDOTOV, A.S. IVANOV, S.S. KHASANOV, A.I. KOLESNIKOV, M.K. SAKHAROV, I.L. SASHIN - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.430, (2007), No.1–2, p. 22–28
- [ARNOULT1973] W.J. ARNOULT, R.B. MCLELLAN - *Acta Metallurgica*, Vol.21, (1973), No.10, p. 1397–1403
- [BARANOWSKI1971] B. BARANOWSKI - *Roczniki Chemii*, Vol.45, (1971), p. 499-500
- [BARANOWSKI1972A] B. BARANOWSKI, K. BOJARSKI - *Roczniki Chemii*, Vol.46, (1972a), No.3, p. 525–528
- [BARANOWSKI1972B] B. BARANOWSKI, K. BOJARSKI - *Roczniki Chemii*, Vol.46, (1972b), No.7–8, p. 1403-1409
- [BARANOWSKI1975] B. BARANOWSKI, K. BOJARSKI, M. TKACZ - *Review of Physical Chemistry of Japan* (1975), p. 577–579
- [BARRACLOUGH1970] K.G. BARRACLOUGH, C.J. BEEVERS - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.34, (1970), No.2, p. 125-134
- [BOLEF1963] D.I. BOLEF, J. DE KLERK - *Physical Review*, Vol.129, (1963), No.3, p. 1063–1067
- [BOURGEOIS2017] N. BOURGEOIS, J.-C. CRIVELLO, P. CENEDESE, J.-M. JOUBERT - *ACS Combinatorial Science*, Vol.19, (2017), No.8, p. 513-523
- [BOWMAN1985] R.C. BOWMAN, B.D. CRAFT, J.S. CANTRELL, E.L. VENTURINI - *Physical Review B*, Vol.31, (1985), No.9, p. 5604-5615
- [BROWN2005] P.L. BROWN, B. GRAMBOW, E. CURTI - *The OECD/NEA TDB review of zirconium, Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Elsevier, Amsterdam, (2005), Référence INIS : 38099849
- [CHRISTENSEN2014] M. CHRISTENSEN, W. WOLF, C. FREEMAN, E. WIMMER, R.B. ADAMSON, L. HALLSTADIUS, P.E. CANTONWINE, E.V. MADER - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.27, (2014), No.2, p. 025402
- [COMBLEY1968] F.H. COMBLEY - *Acta Crystallographica Section B*, Vol.24, (1968), No.1, p. 142–144
- [DANTZER1993] P. DANTZER, W. LUO, T.B. FLANAGAN, J.D. CLEWLEY - *Metallurgical Transactions A*, Vol.24, (1993), No.7, p. 1471-1479
- [DUBROVINSKAIA1997] N.A. DUBROVINSKAIA, L.S. DUBROVINSKY, S.K. SAXENA, B. SUNDMAN - *Calphad*, Vol.21, (1997), No.4, p. 497–508
- [DUPIN] N. DUPIN, I. ANSARA - H–Nb, Contrat de recherche CEA 5050 6B048630
- [ERFLING1939] H.D. ERFLING - *Annalen der Physik*, Vol.34, (1939), No.5, p. 136-160



- [ERRANDONEA2001] D. ERRANDONEA, B. SCHWAGER, R. DITZ, C. GESSMANN, R. BOEHLER, M. ROSS - *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol.63, (2001), No.13 p.132104
- [FINE1951] M.E. FINE, E.S. GREINER, W.C. ELLIS - *Journal of Metals*, Vol.3, (1951), No.1, p. 56–58
- [FLOTOW1961] H.E. FLOTOW, D.W. OSBORNE - *The Journal of Chemical Physics*, Vol.34, (1961), No.4, p. 1418-1425
- [FREDRICKSON1963] D.R. FREDRICKSON, R.L. NUTTALL, H.E. FLOTOW, W.N. HUBBARD - *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.67, (1963), No.7, p. 1506-1509
- [FUKAI2002] Y. FUKAI, M. MIZUTANI - *Materials Transactions*, Vol.43, (2002), No.5, p. 1079-1084
- [GORDIENKO1971] V.A. GORDIENKO, V.I. NIKOLAEV - *JETP Letters*, Vol.14, (1971), No.1, p. 6-9
- [HAGEN1930] H. HAGEN, A. SIEVERTS - *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol.185, (1930), No.3-4, p. 225-238
- [HIDNERT1941] P. HIDNERT - *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol.27, (1941), No.2, p. 113-124
- [KATAHARA1979] K.W. KATAHARA, M. NIMALENDRAN, M.H. MANGHNANI, E.S. FISHER - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.9, (1979), No.11, p. 2167–2176
- [KNÖDLER1963] A. KNÖDLER - *Metalloberfläche*, Vol.17, (1963), No.6, p. 161–168
- [KOUHELIS1973] C.N. KOUHELIS - *Physica Status Solidi (a)*, Vol.19, (1973), No.1, p. 65–69
- [LAHTEENKORVA1981] E.E. LAHTEENKORVA, J.T. LENKKERI - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.11, (1981), 767-773
- [LUCKEMEYER1932] S. LUCKEMEYER-HASS - *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol.6, (1932), No.5, p. 209-214
- [MAKEEV1990] V.V. MAKEEV, P.S. POPEL - *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, Vol.28, (1990), No.4, p. 704-707
- [MAIMAITIYILI2017A] T. MAIMAITIYILI, C. BJERKEN, A. STEUWER, Z. WANG, J. DANIELS, J. ANDRIEUX, J. BLOMQUIST, O. ZANELATO - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.695, (2017a), p. 3124-3130
- [MAIMAITIYILI2017B] T. MAIMAITIYILI, A. STEUWER, C. BJERKEN, J. BLOMQUIST, M. HOELZEL, J.C. ION, O. ZANELATO - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.485, (2017B), p. 243-252
- [MARIZY2018] A. MARIZY, G. GENESTE, P. LOUBEYRE, B. GUIGUE, G. GARBARINO - *Physical Review B*, Vol.97, (2018), No.18, p. 184103

- [MARTIN1929] E. MARTIN - *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol.3, (1929), No.6, p. 407-416
- [MAZAEV1968] A.A. MAZAEV, R.G. AVARBE, Y.N. VILK - *Russian journal of physical chemistry*, Vol.42, (1968), No.3, p. 338-340
- [MCQUEEN1960] R.G. MCQUEEN, S.P. MARSH - *Journal of applied physics*, Vol.31, (1960), No.7, p. 1253–1269
- [MING1978] L. MING, M.H. MANGHNANI - *Journal of Applied Physics*, Vol.49, (1978), No.1, p. 208–212
- [MIURA2005] Y. MIURA, S. YOKOTA, Y. FUKAI, T. WATANABE - *Materials Transactions*, Vol.46, (2005), No.5, p. 963–968
- [MOORE1968] K.E. MOORE, W.A. YOUNG - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.27, (1968), No.3, p. 316-324
- [MÜLLER1965] S. MÜLLER, P. DÜNNER , *Zeitschrift für Naturforschung*, Vol.20a, (1965), p. 1225-1226
- [OLSSON2014] P.A.T. OLSSON, A.R. MASSIH, J. BLOMQVIST, A.-M. ALVAREZ HOLSTON, C. BJERKÉN - *Computational Materials Science*, Vol.86, (2014), p. 211-222
- [PALMER1971] S.B. PALMER, E.W. LEE - *The Philosophical Magazine*, Vol.24, (1971), No.188, p. 311–318
- [PONIATOVSKII1976] E.G. PONIATOVSKII, I.T. BELASH - *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Vol.229, (1976), No.5, p. 1171–1173
- [QUIJANO2009] R. QUIJANO, R. DE COSS, D.J. SINGH - *Physical Review B*, Vol.80, (2009), No.18, p. 184103
- [RANDZIO1974] S. RANDZIO, K. BOJARSKI - *Roczniki Chemii.*, Vol.48, (1974), No.7–8, p. 1375–1378
- [ROSS1963] R.G. ROSS, W. HUME-ROTHERY - *Journal of the Less Common Metals*, Vol.5, (1963), No.3, p. 258–270
- [ROY1967] R.J. ROY, T.R.P. GIBB - *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol.29, (1967), No.2, p. 341–345
- [SAITO1969] T. SAITO, Y. SHIRAISHI, Y. SAKUMA - *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol.71, (1969), No.9, p. 118–126
- [SHAPOVALOV1999] V.I. SHAPOVALOV, *Metal-Hydrogen Phase Diagrams in the Vicinity of Melting Temperatures*, Dans : *Proceedings of the 1999 International symposium on Liquid Metal Processing and Casting, Santa Fe, New Mexico (US)*, 1999, p. 330–343
- [SHAPOVALOV1981] V.I. SHAPOVALOV, N.P. SERDYUK, V.I. DOLZHENKOV - *Doklady Akademii Nauk Ukrainskoj SSR Serija A*, Vol.3, (1981), p. 88–90

- [SIEVERTS1928] A. SIEVERTS, A. GOTTA - *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol.172, (1928), No.1, p. 1–31
- [SNAVELY1947] C.A. SNAVELY - *Transactions of The Electrochemical Society*, Vol.92, (1947), No.1, p. 537
- [SNAVELY1949] C.A. SNAVELY, D.A. VAUGHAN - *Journal of the American Chemical Society*, Vol.71, (1949), No.1, p. 313–314
- [STANKUS1993] S.V. STANKUS - *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, Vol.31, (1993), No.4, p. 565–568
- [STOCK1970] A.D. STOCK, K.I. HARDCASTLE - *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol.32, (1970), No.4, p. 1183–1186
- [STRAUMANIS1955] M.E. STRAUMANIS, C.C. WENG - *Acta Crystallographica*, Vol.8, (1955), No.7, p. 367–371
- [TKACZ1998] M. TKACZ - *Review of High Pressure Science and Technology*, Vol.7, (1998), No.12, p. 1735–1741
- [TKACZ1992] M. TKACZ, B. BARANOWSKI - *Polish Journal of Chemistry*, Vol.66, (1992), No.8, p. 1301-1311
- [TURNBULL1964] A.G. TURNBULL - *Australian Journal of Chemistry*, Vol.17, (1964), No.10, p. 1063-1071
- [VASYUTINSKII1961] B.M. VASYUTINSKII, G.N. KARTMAZOV, V.A. FINKEL - *Fizika metallov i metallovedenie*, Vol.12, (1961), No.5, p. 771
- [WANG2011A] J. WANG, L. WANG, W. CHEN, Q. HUANG, J. SHEN - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.409, (2011a), No.1, p. 47-52
- [WANG2011B] J. WANG, X. ZHAO, Q. HUANG, L. WANG, J. SHEN - *Journal of Nuclear Materials*, Vol.412, (2011b), No.2, p. 268-273
- [WANG2013] H. WANG, A. CHRONEOS, C. JIANG, U. SCHWINGENSCHLÖGL - *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.15, (2013), No.20, p. 7599-7603
- [WECK2015] P.F. WECK, E. KIM, V. TIKARE, J.A. MITCHELL - *Dalton Transactions*, Vol.44, (2015), No.43, p. 18769-18779
- [WEINSTEIN1963] M. WEINSTEIN, J.F. ELLIOTT - *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol.227, (1963), p. 285–286
- [WHITE1996] G.K. WHITE, C. ANDRIKIDIS - *Physical Review B*, Vol.53, (1996), No.13, p. 8145–8147
- [WHITE1986] G.K. WHITE, R.B. ROBERTS, E. FAWCETT - *Journal of Physics F: Metal Physics*, Vol.16, (1986), No.4, p. 449-459
- [WOLF1971] G. WOLF - *Physica Status Solidi (a)*, Vol.5, (1971), No.3, p. 627–632

- [WOLF2000] W. WOLF, P. HERZIG - *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.12, (2000), No.21, p. 4535-4551
- [YAMANAKA1999] S. YAMANAKA, K. YOSHIOKA, M. UNO, M. KATSURA, H. ANADA, T. MATSUDA, S. KOBAYASHI - *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.293-295, (1999), p. 23-29
- [YOUNG2016] D.A. YOUNG, H. CYNN, P. SÖDERLIND, A. LANDA - *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.45, (2016), No.4, p. 043101
- [ZHANG2011] P. ZHANG, B.-T. WANG, C.-H. HE, P. ZHANG - *Computational Materials Science*, Vol.50, (2011), No.12, p. 3297-3302
- [ZHENG2015] J. ZHENG, X. ZHOU, L. MAO, H. ZHANG, J. LIANG, L. SHENG, S. PENG - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.40, (2015), No.13, p. 4597-4604
- [ZHU2010] W. ZHU, R. WANG, G. SHU, P. WU, H. XIAO - *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.114, (2010), No.50, p. 22361-22368
- [ZHU2018] X. ZHU, D.-Y. LIN, J. FANG, X.-Y. GAO, Y.-F. ZHAO, H.-F. SONG - *Computational Materials Science*, Vol.150, (2018), p. 77-85

## Liste des abréviations et des symboles utilisés

Les abréviations et les symboles utilisées sont listées ci-dessous par ordre alphabétique.

Abréviations/symboles	Signification
$a$	Paramètre de maille a
ATD	Analyse Thermique Différentielle
atm	Pression atmosphérique
$b$	Paramètre de maille b
BSE	<i>Back-Scattered Electrons</i>
$c$	Paramètre de maille c
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CED	Cellule à Enclume de Diamant
$C_{ij}$	Constantes élastiques
$cc$	Cubique centré
$cfc$	Cubique faces centrées
CH <sub>4</sub>	Méthane
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
$C_p$	Capacité thermique massique
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage
EDS	<i>Energy Dispersion Spectrometer</i>
$E_f$	Energie de formation
EPR	Réacteur Pressurisé Européen
(méta-)GGA	(méta-)Approximation de Gradient Généralisé
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
$hcp$	Hexagonal compact
hp DRX	Diffraction des Rayons X sous haute pression
H/M	Rapport de l'hydrogène sur un ou des métaux
ICMPE	Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
$L$	Litre
$m$	Mètre
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MOX	Mélange d'Oxyde mixte d'uranium et de plutonium
O	Site octaédrique
$p$	Pression
<i>pattern matching</i>	Ajustement de profil sans contrainte structurale
$p_{cut}$	Pression de coupure
PCT	Pression-Composition-Température

REB	Réacteur à Eau Bouillante
Réf.	Références
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
<i>SER</i>	<i>Standard Element Reference</i>
SGTE	<i>Scientific Group Thermodata Europe</i>
SYMME	Laboratoire SYstème et Matériaux pour la MÉcatronique
T	Site tétraédrique
<i>T</i>	Température
TDS	Spectroscopie de Désorption Thermique
$T_f$	Température de Fusion
.tdb	Fichier d'une base de données thermodynamique
$V$ et $V_M$	Volume et volume molaire
WDS	<i>Wavelength Dispersion Spectrometer</i>
ZPE	Energie de point zéro
Å	Angström = $10^{-10}$ m
°C	Degrés Celsius
% at.	Pourcentage atomique
% mass.	Pourcentage massique

## Liste des Figures

Figure 1-1. Evolution du changement des températures de 1850 à 2020 au niveau mondial [COMMISSARIATGENERALAUDEVELOPPEMENT].	1
Figure 1-2. Localisation du piégeage de l'hydrogène et du transport de celui-ci à différents types de défauts du réseau [KOYAMA2017].	6
Figure 1-3. Tableau périodique des éléments mettant en valeur la stabilité des hydrures des éléments purs. Les éléments en bleu n'absorbent pas l'hydrogène à température et pression ambiante contrairement aux éléments en rouge comme indiqué sur les flèches à droite.	8
Figure 1-4. A gauche : courbe théorique d'isothermes pression – composition caractérisant le comportement idéal d'un composé selon différentes températures. A droite : la variation du logarithme des pressions d'équilibres en fonction de l'inverse de la température permettant d'accéder à l'enthalpie et à l'entropie de la réaction. Adaptée de [SCHLAPBACH1988].	9
Figure 1-5. Schéma de fonctionnement simplifié d'un réacteur à eau pressurisée [REP2021].	13
Figure 1-6. Schéma d'assemblage combustible et de crayon combustible d'un REP [LAROUSSE].	14
Figure 2-1. Four à induction (à gauche) et métal en fusion à l'intérieur du creuset (à droite).	27
Figure 2-2. Le système de réduction à l'ICMPE.	28
Figure 2-3. Banc d'hydrogénation à l'ICMPE.	29
Figure 2-4. Banc d'hydrogénation (a), système et four sous vide de la ligne D1B (b) et les deux porte-échantillons en silice et en acier (c).	36
Figure 2-5. Analyse thermique Multi HTC96 haute température & sensibilité élevée du CEA Saclay.	39
Figure 2-6. Analyse thermique Setaram Setsys Evolution 16 à l'ICMPE (à gauche) et Analyse thermique Setaram ATD/TG92 au SYMME (à droite).	39
Figure 2-7. Signal différentiel obtenu lors du passage par un fuseau entre deux espèces solides à travers un domaine biphasé.	41
Figure 3-1. Schéma simplifié de la création d'une base de données ou d'une extrapolation.	45
Figure 3-2. Système binaire A–B. Enthalpies libres des phases $\alpha$ , $\beta$ et liquide à 360 K (87 °C) et mise en évidence de la tangente commune entre les courbes correspondant aux deux solides.	46
Figure 3-3. A gauche : Volume molaire du dihydrogène en fonction de la pression à 25 °C. A droite : Pression de formation en fonction de l'inverse de la température calculée pour différentes enthalpies de formation d'un hydruire. Les lignes pointillées correspondent aux pressions de formation obtenues par la loi de Van't Hoff [JOURBERT2010].	49
Figure 3-4. Energie de Gibbs de références (a), idéal (b), d'excès pour un paramètre d'interaction d'ordre 0 à 2 (c) et d'excès pour plusieurs valeurs de $LA$ , $B\alpha$ d'ordre 0 (d).	51
Figure 3-5. Comparaison de la conversion par les théorèmes de [TAI2016] et [ABE2014] sur le système H–Ti.	53
Figure 4-1. Diagramme de phases H–Zr modélisé par [ZHONG2012] à pression ambiante.	61
Figure 4-2. Diagramme de phases O–Zr modélisé par [MA2008] à pression ambiante.	65
Figure 4-3. Evolution du volume de la phase $\alpha$ -Zr en fonction du taux d'oxygène obtenu par analyse Rietveld comparé à certaines données expérimentales.	66
Figure 4-4. Diagramme de phases partiel Zr–O dans la zone pauvre en oxygène où nos quatre nuances de zirconium sont placées.	67
Figure 4-5. Courbes d'ATD sur différentes nuances de zirconium à 5 °C. $\text{min}^{-1}$ réalisées sur l'ATD Setsys Evolution 1750 à l'ICMPE.	69
Figure 4-6. Creusets $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}$ avant (à gauche) et après (à droite) l'analyse calorimétrique.	70
Figure 4-7. Courbe d'analyse thermique sur du zirconium Van Arkel réalisée avec des creusets en W avec la canne tri couple de type S.	70
Figure 4-8. Courbes d'analyses thermiques des quatre nuances de zirconium.	72
Figure 4-9. Courbes d'analyses thermiques du premier et du second cycle pour le barreau de zirconium.	72

Figure 4-10. Courbes d'analyses thermiques au chauffage reportées sur le diagramme de phases O–Zr de [MA2008].	73
Figure 4-11. Isotherme pression-composition à 800 °C sur les systèmes O–Y et O–Zr.	75
Figure 4-12. Diagramme de phase O–Y–Zr à 800 °C et 1 bar (à gauche) et à 1000 °C et 1 bar (à droite).	75
Figure 4-13. Diagramme de phase O–Y–Zr à 800 °C (à droite), zoomé sur la partie riche en zirconium à 800 °C (à gauche) et zoomé sur la partie de l'yttrine à 800 °C (en bas).	76
Figure 4-14. A Gauche. Représentation schématique des conodes dans notre cas à 800 °C. A Droite. Fraction molaire d'oxygène dans la phase $Y_2O_{3-x}$ en fonction de la fraction molaire d'oxygène dans la phase $\alpha$ -Zr à 800 °C.	77
Figure 4-15. Diagramme de phase Y–O [DJUROVIC2007].	78
Figure 4-16. Evolution du paramètre de maille en fonction de la température.	79
Figure 5-1. Diagramme de phases H–Nb simplifié et adapté de [OKAMOTO2013].	88
Figure 5-2. Diagramme de phases H–Nb modélisé à pression ambiante (à gauche) et en-dessous de 1000 °C (à droite).	93
Figure 5-3. Diagramme de phases H–Nb modélisé à pression ambiante avec les données de la littérature où les symboles pleins, à moitié pleins et vides correspondent respectivement aux données utilisées, partiellement utilisées et aux données rejetées.	94
Figure 5-4. Diagramme de phases H–Nb modélisé à pression ambiante avec les données prises en compte lors de l'optimisation.	94
Figure 5-5. Evolution de la stabilité de la phase cc à pression de 1, 5 et 10 bars du diagramme de phases H–Nb.	95
Figure 5-6. Diagramme de phases H–Nb modélisé à différentes pressions (3, 18, 46 et 100 bars).	95
Figure 5-7. Isothermes pression-composition calculées entre $0 < x(H) < 0,47$ entre 150 et 250 °C (à gauche) et entre 300 et 900 °C (à droite).	96
Figure 5-8. Isothermes pression-composition calculées à -73, -23 et 27 °C dans la zone $\alpha$ -Nb - $\beta$ -NbH (à gauche) et dans la zone $\beta$ -NbH - $\delta$ -NbH <sub>2</sub> entre 25 et 145 °C (à droite).	96
Figure 5-9. Enthalpie partielle de la phase cc en rouge à 130 °C calculée en fonction de la composition.	97
Figure 5-10. Isothermes pression-composition calculées dans la zone cc comparées avec certaines données sélectionnées de la littérature avec le modèle de [DUPIN] (à gauche) et le modèle de [WANG2011B] (à droite).	99
Figure 5-11. Isothermes pression-composition calculées dans la partie riche en hydrogène comparées avec certaines données sélectionnées de la littérature avec le modèle de [DUPIN] (à gauche) et le modèle de [WANG2011B] (à droite).	100
Figure 5-12. Diagramme de phases H–Nb modélisé respectivement par [DUPIN], [WANG2011B] et nous en vert olive, en bleu royal et en rouge foncé comparé aux données de la littérature entre -150 et 2700 °C (à gauche) et entre -150 et 1500 °C (à droite).	100
Figure 5-13. Systèmes binaires H–Nb, Nb–Zr et Zr–H.	101
Figure 5-14. Diffractogrammes réalisés à température ambiante : Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,88</sub> avant recuit (en haut à gauche), après recuit (en haut à droite) et Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,88</sub> étudié au MEB, image électronique (en bas à gauche). Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,99</sub> réalisé à température ambiante (en bas à droite).	109
Figure 5-15. Mesures d'isothermes pression-composition des alliages Nb <sub>0,01</sub> Zr <sub>0,99</sub> (à gauche), Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> (à droite) et Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> (en bas) comparées avec les données de la littérature.	110
Figure 5-16. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de zirconium et comparaison avec la loi de Vegard.	111
Figure 5-17. Diagramme de phases H–Nb–Zr sous 1 bar à 430 °C (à gauche) et à 600 °C (à droite).	115
Figure 5-18. Diagramme de phases H–Nb–Zr sous 1 bar à 788 °C (à gauche) et à 800 °C (à droite).	115
Figure 5-19. Isothermes pression-composition modélisées de Nb <sub>0,01</sub> Zr <sub>0,99</sub> à différentes températures et comparées avec les données de la littérature.	116
Figure 5-20. Isothermes pression-composition modélisés de Nb <sub>0,025</sub> Zr <sub>0,975</sub> à différentes températures et comparées avec les données de la littérature.	116



Figure 5-21. Isothermes pression-composition modélisées de $Nb_{0,05}Zr_{0,95}$ à différentes températures et comparées avec les données de la littérature. _____	116
Figure 5-22. Isothermes pression-composition modélisées de $Nb_{0,10}Zr_{0,90}$ à différentes températures et comparées avec les données de la littérature. _____	117
Figure 5-23. Isothermes pression-composition modélisées à différentes températures et comparées avec les données de la littérature pour les alliages $Nb_{0,18}Zr_{0,82}$ (à gauche) et $Nb_{0,30}Zr_{0,70}$ (à droite). _____	117
Figure 6-1. A gauche : Volume molaire des phases cc et liquide du chrome en fonction de la température déterminé par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : La courbe de fusion du chrome en fonction de la pression déterminée par la modélisation Calphad. _____	129
Figure 6-2. Expansion thermique des phases cc et liquide du chrome en fonction de la température, déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. _____	130
Figure 6-3. A gauche : Volume molaire des phases cc et liquide du chrome en fonction de la pression déterminé par la modélisation Calphad et les calculs DFT. A droite : Le module de compressibilité des phases cc et liquide en fonction de la température déterminé par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. _____	130
Figure 6-4. Volume molaire en fonction de H/Cr pour la phase cfc. La ligne rouge représente le changement de volume induit par l'hydrogène, c'est-à-dire $2,0 \text{ \AA}^3$ par atome de métal [PEISL1978]. _____	135
Figure 6-5. A gauche : Evolution du volume molaire de la phase hcp-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : Evolution du volume molaire de la phase hcp-CrH en fonction de la pression déterminée par la modélisation Calphad et les calculs DFT. _____	140
Figure 6-6. Evolution de l'expansion thermique de la phase hcp-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. _____	141
Figure 6-7. Evolution du module de compressibilité de la phase hcp-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. _____	141
Figure 6-8. A gauche : Evolution du volume molaire de la phase cfc-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : Evolution du volume molaire de la phase cfc-CrH en fonction de la pression déterminée par la modélisation Calphad et les calculs DFT. _____	142
Figure 6-9. A gauche : Evolution de l'expansion thermique de la phase cfc-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. A droite : Evolution du module de compressibilité de la phase cfc-CrH en fonction de la température déterminée par la modélisation Calphad et les calculs de phonons. _____	142
Figure 6-10. Volumes molaires des end-membres en fonction de H/Cr. _____	144
Figure 6-11. A gauche : Diagramme de phases Cr-H calculé à la pression ambiante. A droite : Diagramme de phases Cr-H calculé du côté riche en chrome à la pression ambiante. _____	146
Figure 6-12. Température invariante calculée en fonction de la pression. _____	146
Figure 6-13. A gauche : Isotherme pression-composition calculée à 150 °C. A droite : Pression de plateau calculée en fonction de l'inverse de la température. _____	147
Figure 6-14. Diagramme température-pression calculé par le modèle Calphad. _____	148
Figure 6-15. Diagramme de phases Cr-H à quatre pressions : 1 GPa, 6 GPa, 9 GPa et 18 GPa. _____	148
Figure 6-16. Systèmes binaires Cr-Zr, Zr-H et H-Cr. _____	150
Figure 6-17. En haut à gauche : Isothermes pression-composition de $Cr_xZr_{1-x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) à 900 °C à différentes compositions. En haut à droite : Partie agrandie de l'isotherme de gauche à basse composition H/M. En bas : Logarithme de la pression en fonction du taux de chrome à $H/(Cr+Zr) = 0,05$ et $0,15$ . _____	152
Figure 6-18. Isothermes pression-composition prédites pour un alliage $Cr_{0,05}Zr_{0,95}$ . _____	152
Figure 6-19. Diffractogramme de l'alliage $Cr_{0,05}Zr_{0,95}$ après recuit. _____	154
Figure 6-20. Isothermes pression-composition prédites pour un alliage $Cr_{0,05}Zr_{0,95}$ avec nos données expérimentales. _____	154
Figure 6-21. Diffractogrammes des alliages $Cr_{0,05}Zr_{0,95}H_{0,94}$ (en haut à gauche), $Cr_{0,05}Zr_{0,95}H_{0,93}$ (en haut à droite) et $Cr_{0,05}Zr_{0,95}H_{0,90}$ (en bas) hydrogénés à 800 °C, 850 °C et 900 °C respectivement. _____	155
Figure 6-22. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de zirconium déterminée par la loi de Vegard. _____	156

Figure 7-1. Diagramme de phases partiel du système H–Hf [BOELSMA2017]. Les lignes pointillées indiquent les équilibres supposés de ce système à basse température. _____	166
Figure 7-2. Isothermes pression-composition de la littérature entre 595 °C et 872 °C. _____	168
Figure 7-3. Diagramme de phases H–Zr [ZHONG2012] (à gauche) et H–Y [FU2018] (à droite). _____	170
Figure 7-4. Liste des différentes expériences réalisées à l'ILL. _____	171
Figure 7-5. Diffractogramme de HfD <sub>1,215</sub> à température ambiante où les flèches orange représentent certains pics non indexés. _____	175
Figure 7-6. Diffractogramme de HfD <sub>1,215</sub> à température ambiante. _____	176
Figure 7-7. Expérience n°1 pour HfD <sub>0,217</sub> : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de la température (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase α–Hf en fonction de la température (en haut à droite), évolution du paramètre de maille et du taux d'occupation de deutérium dans la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> en fonction de la température (en bas à gauche). Expansion thermique volumique en fonction de la température pour HfD <sub>0,217</sub> comparée à celle de [ROSS1963] et de [ROMANS1965] (en bas à droite). _____	177
Figure 7-8. Expérience n°1 à 700 °C : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de D/Hf (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase α–Hf en fonction de D/Hf (en haut à droite) et évolution des paramètres de maille dans la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> en fonction de D/Hf (en bas). _____	178
Figure 7-9. Expérience n°2 à 250 °C : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de D/Hf (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase α–Hf en fonction de D/Hf (en haut à droite) et évolution des paramètres de maille dans la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> et ε–HfD <sub>2</sub> en fonction de D/Hf (en bas). _____	179
Figure 7-10. Evolution de la stabilité des phases δ–HfD <sub>2-x</sub> et ε–HfD <sub>2</sub> en fonction de la composition puis de la température. _____	180
Figure 7-11. Expérience n°3 pour HfD <sub>0,994</sub> : évolution du pourcentage massique de phases en fonction de la température (en haut à gauche), évolution des paramètres de maille et du volume de la phase α–Hf en fonction de la température (en haut à droite) et évolution du paramètre de maille et du taux d'occupation de deutérium dans la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> en fonction de la température (en bas). _____	181
Figure 7-12. Diffractogrammes de diffraction des neutrons de HfD <sub>0,994</sub> lors de la montée et de la descente en température. _____	182
Figure 7-13. Evolution du pourcentage massique des phases en fonction de la température selon la montée en température (à gauche) et la descente en température (à droite). _____	183
Figure 7-14. A gauche : Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température lors de la montée et de la descente en température. A droite : Diffractogrammes des neutrons lors de la descente en température où les pointillés orange et rouge correspondent respectivement aux pics de la phase γ–HfD <sub>HT</sub> et γ–HfD <sub>RT</sub> . _____	184
Figure 7-15. A gauche : Structure de la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> . A droite : Structure de δ–HfD <sub>2-x</sub> avec l'hafnium en position 000 pour montrer le lien entre phase δ–HfD <sub>2-x</sub> et δ–HfD <sub>2-x</sub> . _____	186
Figure 7-16. Diffractogramme de HfD <sub>0,990</sub> où certains pics de la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> sont identifiés avec une flèche orange. _____	187
Figure 7-17. Diagramme proposé pour le système D–Hf en prenant en compte les taux d'occupations affinés par la méthode Rietveld. _____	188
Figure 7-18. Evolution des B <sub>iso</sub> des expériences n°1 et n°3 de la phase δ–HfD <sub>2-x</sub> en fonction de la température pour les échantillons HfD <sub>0,217</sub> et HfD <sub>0,994</sub> respectivement. _____	189
Figure 7-19. Nos mesures des points d'isothermes PCTs sur le système D–Hf comparées avec celles de la littérature sur le système H–Hf entre 595 °C et 900 °C (à gauche) et nos mesures des points d'isothermes PCTs sur le système D–Hf comparées avec celles de la littérature sur le système H–Hf à 250 °C (à droite). _____	191
Figure 8-1. Etude de l'effet isotopique sur le système D–Nb et H–Nb de 200 °C à 500 °C par [FUJITA1979A, FUJITA1979B]. _____	199

Figure AA.1. Evolution du paramètre de maille de la phase $\delta$ -ZrH <sub>2-x</sub> en fonction de la température (en haut à gauche). Evolution du volume de la phase $\varepsilon$ -ZrH <sub>2</sub> en fonction de la concentration (en haut à droite) et de la température (en bas).	210
Figure AC.1. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage Nb <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> montrée en A en mode rétrodiffusé, puis en B la concentration en Zr et en C la concentration en Nb.	213
Figure AC.2. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> montrée en A en mode rétrodiffusé, puis en B la concentration en Zr et en C la concentration en Nb.	213
Figure AC.3. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> en mode rétrodiffusé.	214
Figure AC.4. Cartographie de rayons X faite à la microsonde de Castaing de l'alliage Nb <sub>0,01</sub> Zr <sub>0,99</sub> en mode rétrodiffusé.	214
Figure AC.5. Diffractogramme de Nb <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> H <sub>0,092</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	215
Figure AC.6. Cartographie réalisée au MEB de Nb <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> H <sub>0,092</sub> après recuit, image électronique (A), concentration en Nb (B) et concentration en Zr (C).	215
Figure AC.7. Diffractogramme de Nb <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> H <sub>0,96</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	215
Figure AC.8. Cartographie réalisée au MEB de Nb <sub>0,25</sub> Zr <sub>0,75</sub> H <sub>0,96</sub> après hydrogénation, image électronique (A), concentration en Nb (B) et concentration en Zr (C).	216
Figure AC.9. Diffractogramme de Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> H <sub>0,311</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	216
Figure AC.10. Echantillon Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> H <sub>0,311</sub> étudié après recuit au MEB, image électronique.	216
Figure AC.11. Diffractogramme de Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> H <sub>0,676</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	217
Figure AC.12. Echantillon Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> H <sub>0,676</sub> étudié au MEB, image électronique.	217
Figure AC.13. Diffractogramme de Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> H <sub>0,866</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	217
Figure AC.14. Diffractogramme de Nb <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> H <sub>1,42</sub> après recuit à température ambiante.	218
Figure AC.15. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>0,411</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	218
Figure AC.16. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>0,66</sub> après hydrogénation à température ambiante.	218
Figure AC.17. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,208</sub> après hydrogénation à température ambiante.	219
Figure AC.18. Echantillon Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,208</sub> étudié au MEB, image électronique.	219
Figure AC.19. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,246</sub> après recuit à température ambiante.	219
Figure AC.20. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,286</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	220
Figure AC.21. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,668</sub> après hydrogénation à température ambiante.	220
Figure AC.22. Diffractogramme de Nb <sub>0,18</sub> Zr <sub>0,82</sub> H <sub>1,85</sub> après hydrogénation à température ambiante.	220
Figure AC.23. Diffractogramme de Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> H <sub>1,202</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	221
Figure AC.24. Diffractogramme de Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> H <sub>1,449</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	221
Figure AC.25. Diffractogramme de Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> H <sub>1,514</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	221
Figure AC.26. Diffractogramme de Nb <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> H <sub>1,697</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	222
Figure AC.27. Diffractogramme de Nb <sub>0,01</sub> Zr <sub>0,99</sub> H <sub>1,2</sub> avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	222

Figure AC.28. Diffractogramme de $Nb_{0,01}Zr_{0,99}H_{1,272}$ après hydrogénation à température ambiante.	222
Figure AC.29. Diffractogramme de $Nb_{0,01}Zr_{0,99}H_{1,307}$ après hydrogénation à température ambiante.	223
Figure AC.30. Diffractogramme de $Nb_{0,01}Zr_{0,99}H_{1,465}$ après hydrogénation à température ambiante.	223
Figure AC.31. Comparaison entre les enthalpies de mélange, $\Delta_{mix}H$ , calculées et optimisées pour les phases $\alpha$ (a), $\beta$ (b), $\delta$ (c) et $\epsilon$ (d).	224
Figure AH.1. Diffractogramme de $HfH_{0,631}$ avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	245
Figure AH.2. Diffractogramme de $HfH_{0,333}$ avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite) à température ambiante.	245
Figure AH.3. Diffractogramme de $HfH_{1,408}$ après recuit à température ambiante.	245
Figure AH.4. Diffractogramme de $HfH_{0,985}$ à température ambiante.	246
Figure AH.5. Diffractogramme de $HfH_{0,975}$ à température ambiante.	246
Figure AH.6. Diffractogramme de $HfH_{0,799}$ à température ambiante.	246
Figure AH.7. Diffractogramme de $HfH_{1,000}$ à température ambiante.	247
Figure AH.8. Diffractogramme de $HfH_{0,991}$ à température ambiante.	247
Figure AH.9. Diffractogramme de $HfD_{0,990}$ à température ambiante.	247
Figure AH.10. Diffractogramme de $HfD_{1,001}$ à température ambiante.	248
Figure AH.11. Diffractogramme de $HfD_{0,995}$ à température ambiante.	248
Figure AH.12. Diffractogramme des rayons X de $HfD_{0,994}$ à température ambiante après hydrogénation (à gauche) et après analyse aux neutrons, post-mortem (à droite).	248

## Liste des Tableaux

Tableau 1-1. Comparaison des différentes voies de stockage de l'hydrogène.	2
Tableau 1-2. Nombre de sites interstitiels dans les structures hexagonale compacte (hcp), cubique centré (cc) et cubique à faces centrées (cfc).	11
Tableau 1-3. Composition chimique en masse des alliages Zircaloy-4 et M5.	15
Tableau 2-1. Provenance et puretés des éléments utilisés.	25
Tableau 3-1. Description des modèles utilisés lors des optimisations réalisées dans cette thèse.	55
Tableau 3-2. Paramètres utilisés pour la compressibilité.	58
Tableau 4-1. Phase $\gamma$ -ZrH [KOLESNIKOV1994 ; SIDHU1963].	63
Tableau 4-2. Analyse du taux d'oxygène dans le zirconium.	65
Tableau 4-3. Liste des expériences réalisées avec l'ATD à l'ICMPE.	68
Tableau 5-1. Valeurs du point critique de la lacune de miscibilité selon différents auteurs.	89
Tableau 5-2. Données d'isothermes pression-composition disponibles dans la littérature.	90
Tableau 5-3. Paramètres optimisés du système Nb-H.	97
Tableau 5-4. Caractérisation des alliages $Nb_xZr_{1-x}$ .	102
Tableau 5-5. Caractérisation des hydrures formés à partir des alliages Nb-Zr.	104
Tableau 5-6. Modèle utilisé et paramètres optimisés pour le système H-Nb-Zr.	117
Tableau 6-1. Valeurs des différents paramètres du modèle haute pression pour le système unaire Cr	131
Tableau 6-2. Données expérimentales concernant la phase cfc du système Cr-H.	133
Tableau 6-3. Valeurs des end-membres affinés selon le modèle haute pression pour le système Cr-H.	143
Tableau 6-4. Paramètres optimisés du système Cr-H.	149
Tableau 7-1. Grandeurs thermodynamiques du système H-Hf.	169
Tableau 7-2. Caractérisation des hydrures formés à partir de l'hafnium à l'ICMPE où les exposants <sup>a</sup> et <sup>b</sup> correspondent à l'hafnium massif et à l'hafnium en poudre respectivement.	170
Tableau 7-3. Caractérisation des hydrures formés à partir de l'hafnium à l'ICMPE où les exposants <sup>a</sup> et <sup>b</sup> correspondent à l'hafnium massif et à l'hafnium en poudre respectivement.	173
Tableau 7-4. Comparaison des résultats de la diffraction neutronique après l'analyse de Rietveld sur la phase $\delta$ -HfD <sub>2-x</sub> à plusieurs composition et température.	182
Tableau 7-5. Description de $\delta$ -HfD <sub>1,215</sub> , Ibam (72) avec $a = 4.6581(7)$ ; $b = 9.3632(13)$ et $c = 4.6239(5)$ .	186
Tableau 7-6. Comparaison des résultats obtenus sur différentes expériences.	189
Tableau AA.1. Energie de formation des hydrures.	207
Tableau AA.2. Constantes élastiques $C_{ij}$ .	208
Tableau AB.1. Liste des paramètres du modèle thermodynamique de [DUPIN] et [WANG2011B] pour le système H-Nb.	211
Tableau AC.1. Moyenne et écart type pour $Zr_{0,25}Nb_{0,75}$ .	213
Tableau AC.2. Moyenne et écart type pour $Zr_{0,50}Nb_{0,50}$ .	213
Tableau AC.3. Moyenne et écart type pour $Zr_{0,95}Nb_{0,05}$ .	214
Tableau AC.4. Moyenne et écart type pour $Zr_{0,99}Nb_{0,01}$ .	214
Tableau AD.1. Liste des données expérimentales disponibles sur le système unaire Cr.	225
Tableau AE.1. Liste des données expérimentales disponibles sur la dépendance du volume en fonction de la température et de la pression pour le système Cr-H.	227
Tableau AF.1. Liste des données diagrammatiques et thermodynamiques disponibles sur le système Cr-H.	229



## Résumé de la thèse vulgarisé

Le stockage de l'énergie sous forme d'hydrogène constitue une solution technologique innovante, applicable à de multiples moyens de transport. Pour autant, ce choix présente potentiellement des limites pour certains matériaux qui réagissent avec ce gaz. Nous parlons de fragilisation par l'hydrogène, un phénomène détériorant les aciers en particulier.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons examiné les interactions entre l'hydrogène et des matériaux comparables à des éponges solides, pouvant absorber ou désorber un fluide. Pour ce faire, nous avons étudié l'absorption de l'hydrogène, non seulement en fonction des matériaux utilisés, mais aussi sur une grande gamme de températures et de pressions. Nos recherches, expérimentales, par modélisation ou par calcul, nous ont permis d'enrichir des travaux existants sur plusieurs systèmes (Cr, Cr-H, Cr-H-Zr, D-Hf, H-Hf, H-Nb et H-Nb-Zr).

Mots-clés : Hydrures métalliques, Stockage d'hydrogène, Calphad, Diagrammes de phases, Thermodynamique, Fragilisation par l'hydrogène.

---

## Abstract of the thesis in layman's terms

The storage of energy in the form of hydrogen is an innovative technological solution, applicable to multiple means of transport. However, this choice might have limitations for certain materials that react with this gas. We talk about hydrogen embrittlement, a phenomenon that deteriorates steels in particular.

In this thesis, we have examined the interactions between hydrogen and materials which are comparable to solid sponges, which can absorb or desorb a fluid. For this purpose, we studied the absorption of hydrogen, not only as a function of the materials but also over a wide range of temperatures and pressures. Our research, experimental, by modeling or by calculation, allowed us to enrich existing works on several systems (Cr, Cr-H, Cr-H-Zr, D-Hf, H-Hf, H-Nb et H-Nb-Zr).

Keywords: Hydrides, Hydrogen storage, Calphad, Phase diagrams, Thermodynamic, Hydrogen embrittlement