



**HAL**  
open science

# Étude d'un procédé de production d'hydrogène in-situ sous haute pression par hydrolyse en présence de magnésium

Manuel Legrée

► **To cite this version:**

Manuel Legrée. Étude d'un procédé de production d'hydrogène in-situ sous haute pression par hydrolyse en présence de magnésium. Autre. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0290 . tel-03892026

**HAL Id: tel-03892026**

**<https://theses.hal.science/tel-03892026>**

Submitted on 9 Dec 2022

**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 PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Par Manuel LEGRÉE

---

**Étude d'un procédé de production d'hydrogène *in-situ* sous  
haute pression par hydrolyse en présence de magnésium**

---

Sous la direction de :  
Jean-Louis BOBET  
Fabrice MAUVY  
Jocelyn SABATIER

Soutenue le 09/11/2022

Membres du jury :

M. Cyril AYMONIER, Directeur de recherche, ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux	Président
Mme. Patricia DE RANGO, Directrice de Recherche, Institut Néel-CNRS, Grenoble INP	Rapporteur
M. Christophe COUTANCEAU, Professeur, IC2MP-CNRS, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Gilles DE CHASSEY, Ingénieur, Ingenia	Examineur



# Étude d'un procédé de production d'hydrogène in-situ sous haute pression par hydrolyse en présence de magnésium

Au cours des dernières années, de nombreux efforts ont été consacrés à la production d'hydrogène à partir de réactions d'hydrolyse de divers matériaux. Cette méthode est prometteuse car elle ne nécessite l'apport d'aucune énergie supplémentaire et offre la possibilité de produire de l'hydrogène de manière délocalisée. Parmi les matériaux envisagés, le magnésium (Mg) s'avère particulièrement intéressant puisqu'il est très abondant, peu onéreux, sa réactivité à l'oxydation par l'eau (*i.e.* hydrolyse) est grande et son impact environnemental est faible. Cette thèse aborde trois aspects de ce procédé.

Le premier aspect concerne l'étude de la réaction d'hydrolyse dans l'eau de mer (35 g/mol NaCl) avec une famille de matériaux riches en Mg nommés « Long Period Stacking Ordered » (LPSO). Ces phases ternaires (Mg-Métal de Transition (MT)-Terre Rare (TR)) présentent des propriétés structurales alternant des plans atomiques de magnésium avec des plans enrichis en MT et TR. Cette étude comporte des mesures de dégagement de dihydrogène avec des poudres de différents alliages ainsi que des mesures de corrosion sur des échantillons bruts. Les mécanismes d'interaction galvanique entre les phases  $\alpha$ -Mg et LPSO sont étudiées plus en détail par diverses techniques (microscopie électronique à balayage (MEB), mesure du potentiel volta, ...)

Le second axe d'étude porte sur la modélisation des cinétiques de réaction d'hydrolyse obtenues avec les différents alliages contenant des phases LPSO. Les difficultés liées à la formulation d'un modèle simple et adapté au problème de l'hydrolyse sont exposées. Une approche basée sur la consommation des phases en présence (LPSO et  $\alpha$ -Mg) est utilisée et un modèle prenant en compte cette double consommation est proposé. Les observations MEB des alliages permettent de démontrer et d'affirmer la robustesse et la pertinence de ce modèle.

Enfin, la possibilité de générer le dihydrogène à haute pression est un atout du procédé qui est également exploré dans cette thèse. La mise en réaction de plusieurs grammes de réactifs a engendré des problématiques techniques liées notamment à l'exothermicité de la réaction. Plusieurs stratégies visant à résoudre ces problématiques sont exposées.

**Mots clés :** Magnésium, génération d'hydrogène, modélisation cinétique, hydrolyse haute pression, LPSO, corrosion

# Study of an in-situ hydrogen production process by hydrolysis under high pressure with magnesium

Over the past few years, many efforts have been dedicated to hydrogen production from hydrolysis reaction with various materials. This method is promising as it needs no additional energy source and allow for hydrogen to be produced in remote places (off-grid). Among candidate materials, magnesium (Mg) appears particularly interesting as it is very abundant, unexpansive, its reactivity to water oxidation (*i.e.* hydrolysis) is high and its environmental impact is negligible. This thesis addresses three aspects of this process.

The first one concerns the study of hydrolysis reaction in seawater (35 g/mol NaCl) with a family of Mg-rich materials named « Long Period Stacking Ordered » (LPSO). These ternary phases (Mg-Transition Metal (TM) - Rare Earth (RE)) have structural properties involving an alternation of Mg layers (few atomic planes) and TM-RE enriched layers. This study comprises measurements of hydrogen generation with powders of different alloys as well as corrosion studies on bulk materials. The corrosion and galvanic interactions between  $\alpha$ -Mg and LPSO phases are further studied through various techniques (Scanning electron microscopy (SEM), Volta potential measurement ...).

The second part of the work consists in modeling the hydrolysis kinetics obtained with the different Mg-LPSO alloys. The challenges related to the formulation of a simple and pertinent model that is adapted to hydrolysis reaction are exposed. An approach based on the consumption of the phases (LPSO and  $\alpha$ -Mg) is used and a model taking into account these two contributions is proposed. SEM observations of the alloys allow to show the strength and the relevance of this model.

Hydrogen generation under high pressure is a very interesting aspect of the process that is also explored in this thesis. This novel study showed the technical challenges related to the important amount of heat released by the reaction of several grams of reactants. Several strategies are presented in order to address these issues.

**Keywords** : Magnesium, hydrogen generation, kinetic modeling, high pressure hydrolysis, LPSO, corrosion

# Remerciements

De grands remerciements envers les professeurs Jean-Louis Bobet, Fabrice Mauvy et Jocelyn Sabatier s'imposent pour la bienveillance, l'encouragement et le soutien précieux qu'ils m'ont offert au cours de cette thèse. C'est une chance d'avoir été encadré par des personnes toujours disponibles pour partager leurs connaissances et offrir les meilleures conditions de travail possibles.

La thèse présentée dans ce document est largement tributaire des diverses collaborations dont elle a été l'occasion. Je remercie à cette occasion le Pr. Jean-Louis Bobet pour les nombreuses opportunités offertes. Cette ouverture a permis des rencontres et des discussions scientifiques qui n'ont pas seulement profité aux travaux de thèse mais m'ont aussi grandement enrichi. Ainsi, je remercie Dr. Dodzi Zigah et Dr. Arnaud Desmedt pour leur accueil à l'Institut des sciences moléculaires de Bordeaux me permettant de réaliser des mesures de microscopie électrochimique à balayage et de spectroscopie Raman. Je remercie Dr. Angéline Poulon et Sabrina Lacomme pour leur patience et leur persévérance dans les études TEM. Merci au Dr. Gilles Pecastaings pour les analyses SKPFM et à U-Chan Chung pour le frittage SPS. Je remercie également Dr. Véronique Charbonnier, Dr. Kohta Asano et Dr. Kouji Sakaki pour la synthèse de matériaux et leur partage de connaissances sur les LPSO. Merci au Dr. Katherine Rice, Dr. Peter Clifton, Dr. Yimeng Chen pour la qualité des études de tomographie atomique. De même, je tiens à témoigner de ma reconnaissance envers le Dr. Isabelle Aubert pour m'avoir permis de mener mes mesures électrochimiques à l'institut de mécanique et d'ingénierie de Bordeaux ainsi que sur son aide précieuse pour l'interprétation des résultats obtenus.

Je souhaite également adresser ma sincère gratitude au professeur Jacques Huot pour m'avoir accueilli à l'institut de recherche sur l'hydrogène de Trois-Rivières m'offrant ainsi la possibilité de travailler sur la problématique de stockage dans les hydrures métalliques. Je suis très reconnaissant de son partage aussi bien scientifique que culturel qui a fait la qualité de mon expérience au Québec. Je remercie également l'organisme Mitacs Globalink qui a rendu ce séjour possible en le finançant au moyen d'une bourse d'étude.

Je remercie également Dr. Serge AlBacha Dr. Jean-Baptiste Vaney et Jérémy Sourd pour avoir assuré leur rôle d'aîné avec une telle amitié. Et enfin, merci beaucoup à Christophe Cona pour sa disponibilité et l'indispensable soutien qu'il a pu m'apporter dans la réalisation des différentes manipulations.



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	19
<b>Chapitre I : État de l'art</b> .....	21
<b>I-I. Introduction</b> .....	22
<b>I-II. Contexte technologique</b> .....	23
I-II-1. Les techniques de production d'hydrogène .....	23
I-II-1.a. Le reformage d'hydrocarbures .....	23
I-II-1.b. L'électrolyse de l'eau .....	23
I-II-1.c. Les cycles thermochimiques .....	25
I-II-1.d. La biomasse comme source de dihydrogène .....	26
I-II-1.e. L'hydrolyse de l'eau .....	26
I-II-2. Magnésium et alliages .....	28
I-II-2.a. Généralités .....	28
I-II-2.b. Propriétés électrochimiques .....	29
I-II-2.c. Étude de la corrosion du magnésium et de ses alliages .....	32
I-II-3. Hydrolyse de l'eau en présence de Magnésium .....	34
I-II-3.a. Mise en forme de poudres .....	34
I-II-3.b. Stratégie de conception d'alliages réactifs .....	35
I-II-3.c. Hydrolyse avec des alliages commerciaux .....	37
<b>I-III. Les phases Long Period Stacking Ordered (LPSO)</b> .....	39
I-III.1. Description structurale .....	39
I-III.2. Applications des phases LPSO .....	42
I-III-2.a. Propriétés mécaniques .....	42
I-III-2.b. Stockage de l'hydrogène .....	43
I-III-2.c. Implants biomédicaux .....	44
I-III.3. Rôle des phases LPSO dans la corrosion des alliages de magnésium .....	44
<b>I-IV. Modélisation des cinétiques de réaction</b> .....	46
I-IV.1. Modélisation des cinétiques en chimie du solide .....	46
I-IV-1.a. Mécanismes de nucléation et croissance .....	46

I-IV-1.b. Modèles classiques de transformation de phase.....	48
I-IV.2. Modélisation des cinétiques en hydrolyse.....	50
<b>I-V. Conclusion</b> .....	52
<b>Références bibliographiques du chapitre I</b> .....	53
<b>Chapitre II : Méthodes Expérimentales</b> .....	65
<b>II-I. Introduction</b> .....	66
<b>II-II. Synthèse des matériaux</b> .....	67
II-I.1. Fusion et traitement thermique .....	67
II-I.2. Broyage mécanique et Hydrogénation .....	67
<b>II-III. Caractérisations physico-chimiques</b> .....	68
II-II.1. Diffraction des Rayons X.....	68
II-II.2. Microscopie Électronique à Balayage.....	68
II-II.2.a. Analyse en électrons secondaires.....	69
II-II.2.b. Analyse en électrons rétrodiffusés.....	69
II-II.2.c. Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie.....	69
II-II.3. Tomographie par Sonde Atomique.....	70
II-II.4. Microscopie Kelvin à Force de Sonde .....	70
<b>II-IV. Mesures électrochimiques</b> .....	71
II-III.1. Chronopotentiométrie.....	72
II-III.2. Voltampérométrie.....	72
II-III.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique .....	73
II-III.4. Électrode à disque tournant .....	75
II-III.5. Microscopie électroChimique.....	75
<b>II-V. Expérience d'hydrolyse</b> .....	76
II-III.1. Hydrolyse basse pression.....	76
II-III.2. Hydrolyse haute pression.....	77
<b>II-V. Conclusion</b> .....	79
<b>Références bibliographiques du chapitre II</b> .....	79

<b>Chapitre III : Génération de dihydrogène par hydrolyse avec des alliages Mg-LPSO</b>	81
<b>III-I. Introduction</b>	82
<b>III-II. Réaction d'hydrolyse</b>	83
III-II.1. Mise en forme des poudres	83
III-II.2. Influence de la nature du LPSO	84
III-II.3. Influence de la proportion de Magnésium	86
III-II.4. Influence du temps de recuit	87
III-II.5. Influence du métal de transition	90
III-II.6. Influence de la terre rare	93
III-II.7. Influence du rapport MT/TR	95
III-II.8. Analyse des énergies d'activation	96
III-II.9. Quantité de dihydrogène générée	98
<b>III-III. Caractérisations électrochimiques</b>	100
III-III.1. Chronopotentiométrie	100
III-III.2. Voltampérométrie	102
III-III.3. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)	105
III-III.4. Électrode à disque tournant	110
III-III.5. Influence du temps d'immersion	111
<b>III-IV. Mécanismes de corrosion</b>	114
III-IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	114
III-IV.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	115
III-IV.2.a. Analyse de surfaces corrodées	115
III-IV.2.b. Matériaux "modèles"	117
III-IV.3. Microscopie Kelvin à force de sonde	118
III-IV.4. Microscopie électrochimique	120
III-IV.5. Tomographie atomique	122
<b>III-V. Conclusion</b>	125
<b>Références bibliographiques du chapitre III</b>	126

<b>Chapitre IV : Modélisation des cinétiques d'hydrolyse</b> .....	131
<b>IV-I. Introduction</b> .....	132
<b>IV-II. Observations préliminaires</b> .....	133
<b>IV-III. Exploration de modèles</b> .....	134
IV-III.1. Modèles classiques pour la transformation de phases .....	134
IV-III.2. Construction de modèles composites .....	137
IV-III.2.a. Modèle « interface I » .....	137
IV-III.2.b. Modèle « interface II » .....	139
IV-III.2.c. Modèle « retard » .....	140
IV-III.2.d. Modèle « interface + phases » .....	142
<b>IV-IV. Analyse des données d'hydrolyse</b> .....	143
<b>IV-V. Modèle final</b> .....	147
<b>IV-VI. Conclusion</b> .....	153
<b>Références bibliographiques du chapitre IV</b> .....	154
<b>Chapitre V : Génération de dihydrogène à haute pression</b> .....	157
<b>V-I. Introduction</b> .....	158
<b>V-II. Expériences préliminaires</b> .....	159
V-II.1. Hydrolyse avec une poudre d'hydrure de magnésium .....	159
V-II.2. Hydrolyse avec une poudre de magnésium métallique .....	160
V-II.3. Problèmes rencontrés et stratégies de résolution .....	161
<b>V-III. Étude des paramètres d'hydrolyse</b> .....	163
V-III.1. Effet de la quantité de poudres Mg/MgH <sub>2</sub> .....	163
V-III.2. Effet des conditions de broyage .....	165
V-III.3. Effet de la concentration en NaCl de la solution .....	167
V-III.4. Effet de l'ajout de KCl .....	168
V-III-5. Effet du liquide caloporteur .....	169
V-III.6. Autres paramètres .....	168

<b>V-IV. Conclusion</b> .....	172
<b>Références bibliographiques du chapitre V</b> .....	173
<b>Conclusion générale</b> .....	175

# Index des figures

Figure I-1 : Schémas de principe des trois technologies principales d'électrolyseurs, issu de [5].....	25
Figure I-2 : Alliages de magnésium et propriétés, issu de [44].....	28
Figure I-3 : Diagramme de Pourbaix du Mg, issu de [48].....	30
Figure I-4 : Schéma de principe de la pile magnésium / air, issu de [63].....	31
Figure I-5 : Impact des éléments d'alliages sur les propriétés électrochimiques du Mg, issu de [44].....	32
Figure I-6 : Mesure du NDE sur des échantillons de Mg haute pureté (HP) et ultra haute pureté (UHP), issu de [49]. .....	33
Figure I-7 : Effet du broyage sur la taille et la morphologie des poudres de magnésium : A- Pas de broyage et B- 30 minutes de broyage avec 10%mol. KCl, issu de [87] .....	35
Figure I-8 : Nano-lamelles eutectiques Mg-Mg <sub>2</sub> X (X= Cu, Sn) pour la production rapide de dihydrogène, issu de [54]. .....	36
Figure I-9 : Préparation de rebuts d'alliages de Mg (LGMS signifie « Low Grade Mg Scraps ») pour générer de l'hydrogène par hydrolyse, issu de [105].....	38
Figure I-10 : Schéma d'un empilement selon l'axe c contenant des fautes d'empilement, issu de [114]. .....	39
Figure I-11 : Représentation des structures cristallographiques 10H, 18R et 14H, issu de [116].....	40
Figure I-12 : Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution et profils d'intensité associés mettant en avant la présence ou non d'un atome en insertion au cœur du cluster L1 <sub>2</sub> , issu de [117]. .....	41
Figure I-13 : Images MEB de l'alliage Mg <sub>85.76</sub> Zn <sub>4.86</sub> Ti <sub>0.6</sub> Y <sub>8.78</sub> après immersion dans une solution 0.6 M NaCl illustrant A- l'effet barrière de la phase LPSO et B- la corrosion favorisée de α-Mg, issu de [120].....	45
Figure I-14 : Les différents modes de croissance de la nouvelle phase, adapté de [177]. .	47
Figure I-15 : Hydrolyse de MgH <sub>2</sub> dans des solutions MgCl <sub>2</sub> à différentes concentration (courbes noires) et modélisation proposée par Berezovetz et al. (courbes rouges), issu de [208].....	51
Figure II 1 : Détermination du courant et du potentiel de corrosion par la méthode de Tafel. ....	73
Figure II 2 : Schéma de principe d'un montage d'hydrolyse automatisé [11] .....	76
Figure II-3 : Schéma du montage d'hydrolyse sous haute pression. ....	78
Figure III-1 : Micrographies MEB en mode SE des copeaux pour hydrolyse : A- Mg <sub>97</sub> CuY <sub>2</sub> , B- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j), C- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (400C 50h), et D- Mg <sub>80.6</sub> Ni <sub>8.3</sub> Y <sub>11.1</sub> . .....	84
Figure III-2 : Diffractogrammes de Rayons X sur poudres mettant en exergue les structures 10H, 18R et 14H. ....	85
Figure III-3 : Micrographies MEB en mode BSE : A- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (0% excès / 14H), B- Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> (18R) et C- Mg <sub>80.6</sub> Ni <sub>8.3</sub> Y <sub>11.1</sub> (10H) .....	85
Figure III-4 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec magnésium et différents types de LPSO .....	86
Figure III-5 : Micrographies MEB en mode BSE : A- Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> et B- Mg <sub>94</sub> Ni <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> .....	87
Figure III-6 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> et Mg <sub>94</sub> Ni <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> .....	87

Figure III-7 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ , B- $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ et C- $Mg_{91}Cu_4Y_5$ recuits 10 jours et A'- $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ , B'- $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ et C'- $Mg_{91}Cu_4Y_5$ recuits 50 heures.....	88
Figure III-8 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl pour trois compositions avec différents temps de recuit.....	89
Figure III-9 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{91}Ni_4Y_5$ et B- $Mg_{91}Cu_4Y_5$ .....	90
Figure III-10 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec $Mg_{91}Ni_4Y_5$ et $Mg_{91}Cu_4Y_5$ .....	90
Figure III-11 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{94}Ni_2Y_4$ et B- $Mg_{94}Cu_2Y_4$ .....	91
Figure III-12 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec $Mg_{94}Ni_2Y_4$ et $Mg_{94}Cu_2Y_4$ .....	91
Figure III-13 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{97}NiY_2$ et B- $Mg_{97}CuY_2$ .....	92
Figure III-14 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec $Mg_{97}NiY_2$ et $Mg_{97}CuY_2$ ...	92
Figure III-15 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ et B- $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ et C- $Mg_{91}Ni_4Y_5$ .....	93
Figure III-16 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ , $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ et $Mg_{91}Ni_4Y_5$ .....	94
Figure III-17 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{97}NiY_2$ et B- $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ .....	95
Figure III-18 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec $Mg_{97}NiY_2$ et $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ .....	96
Figure III-19 : Détermination des énergies d'activation en hydrolyse pour différents LPSO.....	97
Figure III-20 : Hydrolyse à 25°C dans 0.6M NaCl avec Y, Ni et $Mg_2Ni$ .....	99
Figure III-21 : Variation du potentiel libre (OCP) avec le temps d'immersion dans l'eau à 0.6M NaCl.....	100
Figure III-22 : Valeur du potentiel libre (OCP) en fonction de la proportion de magnésium lorsque MT = Ni et MT = Cu.....	101
Figure III-23 : Construction de Tafel pour la détermination de $E_{corr}$ et $J_{corr}$ ( $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ ).....	102
Figure III-24 : Polarisation linéaire (diagrammes de Tafel) à 25°C dans 0.6M NaCl ....	103
Figure III-25 : A- Diagramme de Nyquist et B- Diagramme de Bode en phase.....	105
Figure III-26 : Diagrammes de Nyquist mesurés et calculés par les relations de Kramers-Kronig pour A- Mg et B- $Mg_{92}Ni_3Y_5$ (500C 10j).....	106
Figure III-27 : Diagrammes DRT calculés par méthode de Tikhonov à partir des données SIE avec un paramètre de régularisation $\lambda = 10^{-2}$ .....	107
Figure III-28 : Diagramme de Nyquist de $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ (500C 10j), modèle équivalent et contributions du film et de la surface.....	109
Figure III-29 : Polarisation linéaire (diagrammes de Tafel) de A- $Mg_{91}Ni_4Y_5$ (500C 10j) et B- $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ à 25°C dans 0.6M NaCl pour différentes vitesses de rotation .....	110
Figure III-30 : A- Variation d'OCP de $Mg_{91}Cu_4Y_5$ (500C 10j) et valeurs des courants de corrosion mesurés à différents temps d'immersion et B- Diagrammes de Nyquist pour différents temps d'immersion .....	111
Figure III-31 : Micrographies MEB de l'évolution de la surface de $Mg_{91}Cu_4Y_5$ avec le temps d'immersion : A- 500 s (BSE), B- 5000 s (BSE) et C- 5000 s (SE).....	112
Figure III-32 : A-Diffractogrammes de rayons X sur poudres de $Mg_{91}Ni_4Y_5$ (400C 50h) avant et après 5 minutes et 1 heure d'hydrolyse et B- Hydrolyse à 25°C dans 0.6M NaCl avec un autre échantillon $Mg_{91}Ni_4Y_5$ (400C 50h).....	114

Figure III-33 : Micrographies MEB en mode BSE après 30 secondes d'immersion dans 0.6M NaCl: A- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j), B- Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> (500C 50h) .....	115
Figure III-34 : Micrographies MEB en mode BSE de Mg <sub>94</sub> Cu <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> (500C 10j) après 30 secondes d'immersion dans 0.6M NaCl.....	116
Figure III-35 : Analyse EDXS en ligne sur zones corrodées de Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> (500C 50h) immergé 30 secondes dans 0.6M NaCl.....	116
Figure III-36 : Schéma des mécanismes de corrosion des alliages Mg-LPSO .....	117
Figure III-37 : Micrographies MEB en mode BSE et analyse EDXS en ligne des matériaux modèles A- Mg-18R (Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> ) et B- Mg-14H (Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j, 0%excès) .....	118
Figure III-38 : A- Micrographie MEB en mode BSE du matériau modèle Mg-18R et B- cartographie du potentiel Volta (SKPFM) de la même zone.....	119
Figure III-39 : A- Micrographie MEB en mode BSE du matériau modèle Mg-14H et B- cartographie du potentiel Volta (SKPFM) de la même zone.....	119
Figure III-40 : Image AFM de l'interface Mg/18R.....	120
Figure III-41 : Images SECM en mode SG/TC dans 0.06M NaCl pour A- 18R-Mg et B- 14H-Mg.....	120
Figure III-42 : Profil de courant à l'interface Mg-18R et Mg-14H (selon x, moyenne sur y = 400 μm).....	121
Figure III-43: Cartographies APT selon l'axe (0001) pour A – la phase 18R issue de l'alliage Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j) et B- la phase 14H issue de l'alliage Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j). .....	122
Figure III-44: Cartes de distribution atomique A- Yttrium et B- Nickel pour la phase 14H issue de l'alliage Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j).....	123
Figure III-45: Histogrammes de distribution atomique selon l'axe c issus des données de la figure III-43 pour A- 18R et B- 14H.....	124
Figure IV-1 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle du 1 <sup>er</sup> ordre (Équation IV.6) pour A- Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> , B- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> et C- Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> .....	135
Figure IV-2 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle de Prout-Tompkins pour A- Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> , B- Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> et C- Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub> .....	136
Figure IV-3 : Représentation des contributions considérées dans le modèle " Interface I". .....	138
Figure IV-4 : Tentative de modélisation de la courbe d'hydrolyse avec Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> avec le modèle "Interface I". .....	138
Figure IV-5 : Schéma de principe du modèle "Interface II". .....	139
Figure IV-6 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle "Interface II" pour A- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> et B Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> . .....	140
Figure IV-7 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle "Retard" pour A- Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> et B Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub> . .....	141
Figure IV-8 : Courbes d'avancement des réactions d'hydrolyse considérées pour la modélisation : A- Réaction initiale rapide (Groupe 1) et B- Réaction initiale lente (Groupe 2).....	143
Figure IV-9 : Variation de l'ordre de réaction n avec la fraction surfacique de la phase α-Mg dans l'alliage (estimation MEB). .....	145
Figure IV-10 : Images MEB-BSE du mode de propagation de la corrosion de A- Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> (Groupe 1) et B- Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub> (Groupe 2).....	146
Figure IV-11 : Modélisation des courbes d'hydrolyse pour A- Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> , B- Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> , C- Mg <sub>97</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub> , D-Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub> , E- Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500°C 50 h) et F- Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500°C 10 j)..	149

Figure IV-12 : Comparaison de la proportion de phase $\alpha$ -Mg estimée par MEB et du paramètre $a_2$ du modèle.....	151
Figure IV-13 : Paramètres cinétiques des phases $\alpha$ -Mg et LPSO obtenus pour différents alliages. ....	152
Figure V-1 : Réaction d'hydrolyse de 12 g d'hydruure de magnésium ( $MgH_2$ ) dans une solution 0.6 M NaCl. ....	159
Figure V-2 : Réaction d'hydrolyse de 5g de magnésium dans une solution 0.6 M NaCl.	160
Figure V-3 : Schémas A- de la dissociation eau/poudre et B- du maintien du contact eau/poudre grâce à la toupie.....	161
Figure V-4 : Gamme de cinétique visée et stratégies employées.....	162
Figure V-5 : Détérioration du matériel lors de l'emballlement de la réaction : A- fritté, B- toupie avant/après réaction et C- disque de rupture .....	163
Figure V-6 : Réactions d'hydrolyse de mélanges de poudres contenant 5 g de $MgH_2$ et différentes proportions massiques de Mg dans une solution 0.06 M NaCl .....	164
Figure V-7 : Diffractogrammes de rayons X sur les poudres après réaction d'hydrolyse dans une solution 0.06 M NaCl avec A- 5g $MgH_2$ + 3.33 g Mg (40% m. Mg) et B- 5g $MgH_2$ + 5 g Mg (50% m. Mg) .....	165
Figure V-8 : Réactions d'hydrolyse dans une solution 0.6 M NaCl avec 5 g de Mg broyés dans différentes conditions .....	166
Figure V-9 : Diffractogrammes de rayons X sur les poudres après deux réactions d'hydrolyse dans une solution 0.6 M NaCl avec 5g de magnésium broyés A- 90 minutes à 250 rpm sans ajout de carbone et B- 60 minutes à 250 rpm avec 1% de carbone .....	167
Figure V-10 : Réactions d'hydrolyse avec 5 g de Mg dans des solutions de différentes concentrations en NaCl.....	168
Figure V-11: A- Pressions et B- températures enregistrées au cours de réactions d'hydrolyse dans une solution 0.06 M NaCl avec différentes masses de Mg et KCl.....	168
Figure V-12 : Réactions d'hydrolyse avec 5 g de Mg dans des solutions 0.06 M NaCl avec R100 ou non (R100 = 35% m. et 50% R100 = 17.5% m. en glycol) .....	169
Figure V-13 : Diffractogramme de rayons X sur les poudres après réaction d'hydrolyse dans une solution R100 (35% m. de glycol) à 0.06 M NaCl.....	170
Figure V-14 : Réaction d'hydrolyse avec 5 g de $MgH_2$ et 3.33 g de Mg (40% m.) dans une solution 0.06 M NaCl avec différentes quantités d'eau et températures de réaction .....	171

# Index des tableaux

Tableau I-1 : Séquences d'empilement selon l'axe c des différentes phases LPSO, issu de [115].....	40
Tableau I-2 : Modèles de transformation, adapté de Sharp et al. [186] .....	48
Tableau III-1 : Données de caractérisation et d'hydrolyse des trois alliages Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> TR <sub>5</sub> 93	
Tableau III-2 : Énergies d'activation.....	98
Tableau III-3 : Résumé des quantités d'hydrogène générées par hydrolyse avec les différents alliages étudiés.....	99
Tableau III-4 : Valeurs d'OCP et de potentiels et courants de corrosion .....	104
Tableau III-5 : Valeurs des composants (avec 5 % d'erreur) du circuit équivalent utilisé pour modéliser les données de SIE.....	109
Tableau III-6 : Valeurs des composants (avec 5 % d'erreur) du circuit équivalent utilisé pour modéliser les données de SIE de Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> et des proportions de surface corrodées estimées par ImageJ (2% d'erreur) pour différents temps d'immersion .....	113
Tableau IV-1 : Répartition des alliages dans deux groupes et estimations MEB de proportions surfaciques en α-Mg avec une erreur de 4%. .....	144
Tableau IV-2 : Paramètres de linéarisation des données d'hydrolyse.....	145
Tableau IV-3 : Paramètres du modèle (Équation IV.21) pour chacun des alliages modélisés .....	148

# Liste des abréviations

°C : degré Celsius

A : Ampère

AFM : « Atomic Force Microscopy »

APT : « Atom Probe Tomography »

ASTM : « American Society for Testing Material » (société américaine pour les essais des matériaux)

BSE : « BackScattered Electron »

C : Capacité d'un condensateur

CPE : « Constant Phase Element »

*Cf.* : « confer » qui signifie « comparer cela à »

DRT : « Distribution of Relaxation Times »

DRX : Diffraction des Rayons X

*e.g.* : « exempli gratia » qui signifie « par exemple »

E : Potentiel

ECS : Électrode au Calomel Saturé en KCl

EDXS : « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy »

ESH : Électrode standard à hydrogène

*et al.* : *et alia* qui signifie « et d'autres »

F : Farads

g : Gramme

h : Heure

Hz: Hertz

*i.e.* : « id est » qui signifie « c'est-à-dire »

ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

J : Joule

j : densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>)

K : Kelvin

L : Litre

LGMS : « Low Grade Magnesium Scraps »

LPSO : « Long Period Stacking Ordered »

M : mol/l

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique en Transmission

min : minute

MT : Métal de Transition

NDE : « Negative Difference Effect »

OCP : « Open Circuit Potential » (Potentiel libre)

Pa : Pascal

PEMEC : « Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells »

PEMFC : « Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells »

rpm : Rotation par minute

SE : « Secondary Electron »

SECM : « Scanning ElectroChemical Microscopy »

SIE : Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

SKPFM : « Scanning Kelvin Probe Force Microscopy »

SOFC : « Solid Oxide Fuel Cell »

SPS : « Spark Plasma Sintering »

T : Température

TR : Terre Rare

UME : « Ultra Micro Electrode »

V : Volt

*vs.* : versus qui signifie « contre »

W : Watt

# Introduction générale

Au début du XVIII<sup>ème</sup> siècle, les mécaniciens anglais amorcent la révolution industrielle en donnant naissance à des machines à vapeur d'une efficacité sans précédent. Les récentes avancées en mécanique et en thermodynamique permettent en effet une domestication plus sophistiquée du feu. Il ne se contente plus de réchauffer ou d'éclairer, il pousse désormais des masses immuables par l'ouvrier le plus volontaire. Charbon, pétrole, gaz naturel, ... tout est bon à brûler pourvu que les charrettes avancent sans sueur. En facilitant le transport et la production massive de biens, ce nouveau rapport à l'énergie transforme l'ensemble des activités occidentales jusqu'à nos jours. Mais les contreparties de cet essor phénoménal ne tardent pas à se faire sentir. Comment assurer l'approvisionnement en énergie si ces réserves fossiles se tarissent ? Quel est l'impact climatique et environnemental d'une soudaine sublimation vers l'atmosphère d'importantes masses de carbone enfouies depuis des millénaires dans les strates terrestres ?

Fort de son enrichissement technologique, l'occident ne baisse pas les bras devant les conséquences de cet enthousiasme de la première heure. Il les ouvre plutôt aux nouveaux défis qui s'annoncent. De nombreux moyens sont employés pour diversifier les sources d'énergie suffisamment accessibles et dont l'extraction présente des effets acceptables sur l'environnement. Exploiter l'énergie de l'eau qui s'écoule, du vent qui souffle ou du soleil qui irradie la plaine ne sont pas des idées nouvelles mais les connaissances et les technologies actuelles permettent d'en tirer un profit inédit. Ces exemples sont appelés des sources primaires d'énergie puisqu'elles sont « extraites » de phénomènes indépendants de l'activité humaine. Si l'énergie ainsi obtenue n'est pas immédiatement consommée, il est nécessaire de la stocker. Ce besoin de stockage est d'autant plus essentiel que les modes d'extraction d'énergie cités (solaire, éolien, marées, ...) et dits « renouvelables » n'assurent pas une production en continu (nuit, météo, ...). Le dihydrogène ( $H_2$ ) est un gaz intéressant pour assurer le rôle de stockage. Il est possible de le produire en apportant une certaine forme d'énergie à l'eau (électrique, thermique, chimique), de manière à casser la molécule  $H_2O$  en  $H_2$  et  $\frac{1}{2} O_2$ . L'énergie apportée est ainsi convertie en énergie chimique. Lorsque l' $H_2$  se dissocie, par combustion ou séparation sur une surface, l'énergie qu'il contient est de nouveau convertie en énergie mécanique, électrique ou thermique. Il peut donc servir de monnaie d'échange entre extraction et consommation d'énergie. Pour cela, il est souvent appelé « vecteur énergétique ».

Parmi les nombreux moyens permettant de produire du dihydrogène, c'est l'hydrolyse en présence de magnésium (Mg) qui fait l'objet de cette thèse. Ce procédé présente plusieurs avantages :

- La réaction ne mettant en jeu que de l'eau ( $H_2O$ ) et du magnésium, elle est inoffensive pour le vivant et l'environnement.
- Le dihydrogène peut être produit à la demande et alimenter des dispositifs isolés du réseau de distribution d'électricité (générateur, mobilité légère, ...).
- Il est possible de réaliser une production d' $H_2$  directement sous pression, ce qui permet d'obtenir des densités volumiques d'énergie intéressantes tout en évitant une étape de compression physique coûteuse en énergie.

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres. Le premier rappelle les données de la littérature relatives à la réaction d'hydrolyse, à la corrosion des alliages de magnésium, aux phases « Long Period Stacking Ordered » (LPSO) ainsi qu'à la modélisation des cinétiques en chimie du solide. Le second chapitre expose les diverses méthodes et techniques employées pour la synthèse et la caractérisation des matériaux. Le chapitre III est consacré à l'étude des phases LPSO en tant que matériaux pour la génération d'hydrogène par hydrolyse. Des expériences d'hydrolyse avec des poudres de différents alliages y sont présentées et complétées par une étude de corrosion à l'aide de diverses méthodes de caractérisations électrochimiques (polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique, ...). Enfin, les mécanismes de corrosion des alliages  $\alpha$ -Mg-LPSO sont étudiés avec des techniques complémentaires (Microscopie Électronique à Balayage (MEB), microscopie Kelvin à force de sonde, microscopie électrochimique, tomographie atomique). Le chapitre IV présente les travaux réalisés dans le but de modéliser les cinétiques d'hydrolyse obtenues avec les alliages Mg-LPSO. Différents modèles sont utilisés et leur pertinence pour représenter les données sont discutées. Certains modèles sont directement tirés de la littérature et d'autres ont été élaborés au cours de la thèse. Un modèle est retenu pour représenter les données et sa robustesse est discutée à l'aide des observations MEB sur les alliages. Le dernier chapitre (V) expose les expériences d'hydrolyse sous haute pression. Les défis techniques liés à l'importante exothermicité de la réaction sont présentés ainsi que les stratégies mises en œuvre pour y répondre.

# **Chapitre I**

## **État de l'art**

## **I-I. Introduction**

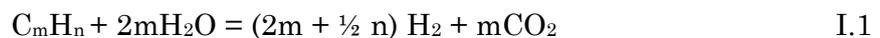
Ce premier chapitre a pour but d'identifier les données utiles de la littérature et de rappeler les connaissances actuelles des divers domaines liés aux travaux de cette thèse. Il est divisé en trois parties principales. La première situe ces travaux dans leur contexte technologique en dressant un aperçu (non exhaustif) des principaux moyens de production de dihydrogène. L'étude bibliographique est ensuite focalisée sur l'hydrolyse en présence de magnésium en décrivant les caractéristiques de cet élément et de ses alliages ainsi que leurs propriétés électrochimiques. La seconde partie évoque plus en détail les phases de type « Long Period Stacking Ordered » (LPSO) étudiées pour la génération de dihydrogène par hydrolyse au chapitre III. Leurs caractéristiques structurales, leur influence sur les propriétés mécaniques et sur la corrosion des alliages de Mg sont présentées. Quelques applications d'intérêt de ces phases sont également exposées. Enfin, la dernière partie introduit le travail de modélisation du chapitre IV en présentant les mécanismes de nucléation et de croissance ainsi que les principaux modèles de transformations de phases en chimie du solide. Cette partie se termine par l'étude de la littérature concernant la modélisation des cinétiques d'hydrolyse avec des composés à base de magnésium. En conclusion de ce chapitre, les points principaux de cet état de l'art sont résumés et les objectifs de la thèse sont introduits.

## I-II. Contexte technologique

### I-II-1. Les techniques de production d'hydrogène

#### I-II.1.a. Le reformage d'hydrocarbures

Aujourd'hui, la majorité du dihydrogène (H<sub>2</sub>) produit dans le monde est issu d'hydrocarbures, et en particulier du reformage du méthane. Les principaux procédés comprennent le vaporeformage (équation .I.1) et l'oxydation partielle [1]. Comme l'illustre l'équation I.1, le principe consiste à convertir un matériau riche en hydrogène en un mélange riche en dihydrogène puis d'isoler ce dernier.



Ces technologies sont largement déployées à l'échelle industrielle et permettent une production de dihydrogène à faible coût. Cependant, leur dépendance aux combustibles fossiles dont la disponibilité est très incertaine (épuisement des gisements, enjeux géopolitiques, transport, ...) ainsi que l'émission de gaz à effet de serre dont les impacts sur l'environnement ne sont plus négligeables [2] mènent à envisager de nouvelles méthodes de production de dihydrogène.

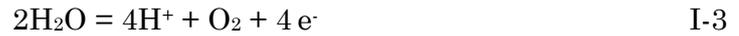
#### I-II.1.b. L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est l'une des méthodes de production d'hydrogène les plus souvent évoquées pour remplacer le reformage d'hydrocarbures [3]. Découverte dès 1800 [4], l'électrolyse de l'eau consiste à dissocier des molécules d'eau à l'aide d'un champ électrique. Cette technique permettrait de convertir l'énergie électrique issue de sources primaires renouvelables dont la production est intermittente (solaire, éolien, ...) sous forme d'énergie chimique (H<sub>2</sub>). Il existe trois technologies principales ayant des conditions d'opération différentes (figure I-1) [5] :



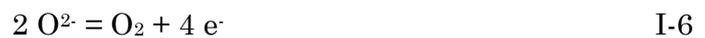
- Les électrolyseurs alcalins sont actuellement les plus répandus et matures industriellement du fait de leur simplicité [6]. Dans cette technologie, les électrodes sont constituées d'un métal noble comme le nickel et l'électrolyte est une solution concentrée de KOH ou de NaOH (généralement entre 30 et 50%*m.*). Les températures d'utilisation sont situées autour de 80°C. Avec cette technologie, l'hydrogène peut être produit jusqu'à 30 bar de pression.

- Les électrolyseurs à membrane polymère de type « Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells » (PEMEC) fonctionnent entre 80°C et 100°C [7]. Ils sont basés sur le transport de protons au travers d'une membrane conductrice ionique de type Nafion. Cette membrane étanche aux gaz permet de séparer l'anode (où les protons sont formés par séparation de la molécule d'eau, I-3) de la cathode (où les protons sont réduits pour former l'H<sub>2</sub>, I-4).



Ces cellules présentent de meilleurs rendements que les systèmes alcalins mais sont également plus onéreuses car elles nécessitent l'usage de catalyseurs tels que du ruthénium (Ru), du Platine (Pt) ou de l'iridium (Ir), ...

- Les électrolyseurs céramiques de type « Solid Oxide Electrolysis Cells » (SOEC) opèrent à haute température (entre 700 et 1000°C) [8]. Cette technologie est basée sur le transport des ions O<sup>2-</sup> dans un électrolyte solide, la zircone stabilisée à l'yttrium. La molécule d'eau se dissocie à la cathode pour produire le dihydrogène et l'ion O<sup>2-</sup> (I-5) qui diffuse vers l'anode où il se recombine pour former du dioxygène (I-6).



Avec ces hautes températures, des rendements élevés peuvent être atteints sans usage de catalyseurs rares et chers. Il faut noter que l'enthalpie de dissolution de l'eau est plus faible sous forme de vapeur que sous forme liquide. De plus, une partie de l'énergie nécessaire à la réaction de dissociation est apportée par l'énergie thermique, ce qui réduit la part d'énergie électrique nécessaire. Cela constitue un atout économique puisqu'il est envisageable d'exploiter des sources de chaleur fatale. La contrepartie du fonctionnement à des températures élevées est le vieillissement prématuré des composants de la cellule.

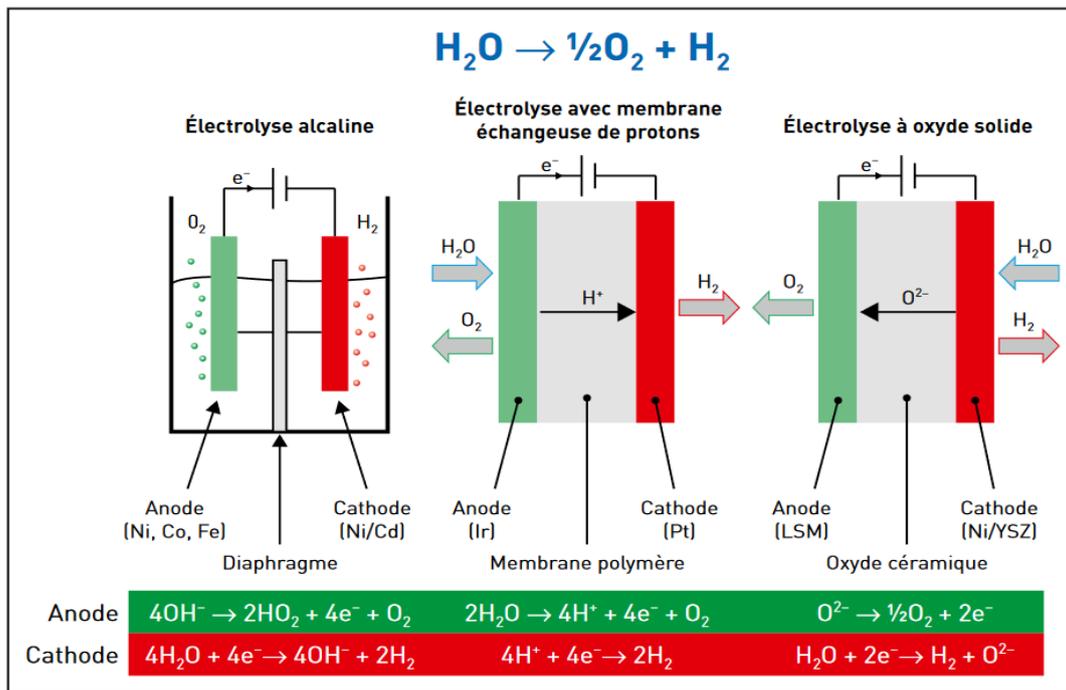
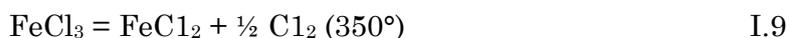
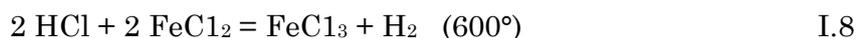


Figure I-1 : Schémas de principe des trois technologies principales d'électrolyseurs, issu de [5].

Même si ces technologies d'électrolyse sont pour certaines bien maîtrisées aujourd'hui, de nombreuses perspectives d'amélioration restent à l'étude. Les recherches se concentrent principalement sur deux aspects : i) l'augmentation du rendement des systèmes et ii) leur implémentation pour une production à grande échelle. De nouveaux matériaux catalyseurs des réactions aux électrodes et l'optimisation de l'assemblage des cellules (« stacking ») sont explorées pour répondre au premier objectif. Pour le second, la réduction des coûts de fabrication et des matériaux mis en œuvre est essentielle et repose sur le remplacement ou la réduction de l'usage des catalyseurs rares et chers (Pt, Ru, Ir, ...) par des matériaux plus abordables. L'optimisation de la durée de vie des cellules (résistance à la dégradation et à la corrosion des composants) est également étudiée pour adresser ce deuxième point.

### I-II.1.c. Les cycles thermochimiques

Avec 61.4 GW de capacité installée en France, l'énergie nucléaire représente 69% de la production d'électricité française en 2020 [9]. La chaleur produite par ces réacteurs pourrait être utilisée pour former du dihydrogène en dissociant la molécule d'eau. La décomposition de l'eau intervient à 2500°C à pression atmosphérique mais il est possible de baisser significativement cette température au moyen de cycles thermochimiques. Un grand nombre de composés ont été envisagés tels que des sels, des oxydes ou des hydroxydes de métaux de transition, de terres rares ou d'halogènes [1,10]. Les réactions suivantes illustrent le principe avec l'exemple du cycle Fer-Chlore :



#### I-II.1.d. La biomasse comme source de dihydrogène

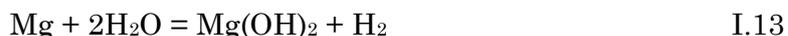
La transformation de la biomasse peut fournir des substituts organiques du pétrole. Cette approche est intéressante car il existe diverses sources de matières organiques dans l'agriculture, la papeterie, les espaces verts, les déchets de scierie, ... [11–13]. Les méthodes de production de dihydrogène à partir de biomasse peuvent être divisées en deux types. Les méthodes de conversion thermochimiques, comprenant la pyrolyse et la gazéification, et les méthodes de conversion biologiques comprenant par exemple la fermentation anaérobie ou la production photo biologique. Il existe de nombreuses méthodes de production d'H<sub>2</sub> à partir de biomasse et des détails sur celles-ci se trouvent dans les références [14–17].

#### I-II.1.e. L'hydrolyse de l'eau

La réaction d'hydrolyse de l'eau consiste, comme l'électrolyse, en la dissociation de l'eau pour former du dihydrogène. Cependant, cette réaction a lieu au contact d'un agent réducteur, l'énergie de la réaction est donc apportée sous forme chimique. Souvent, cela correspond à l'oxydation d'un métal dans l'eau (*i.e.* corrosion). Les réactions suivantes décrivent ce procédé dans le cas où le métal est du magnésium (Mg) :



La réaction bilan peut s'écrire sous la forme :



De nombreux éléments du tableau périodique peuvent être considérés pour ce procédé (le sodium (Na), l'aluminium (Al), le zinc (Zn), le fer (Fe), le silicium (Si), ...). L'usage d'aluminium a notamment attiré l'attention puisque l'hydrolyse permet de revaloriser des déchets d'alliages en fin de vie qui sont abondamment utilisés dans l'industrie [18–21]. De plus, la réaction peut être réalisée de manière à obtenir de l'hydrogène directement sous pression, Hiraki *et al.* ont ainsi mis au point un système pouvant générer 300 bar d'H<sub>2</sub> à partir d'aluminium et d'eau [22]. Le travail de Vlaskin *et*

*al.* illustre un autre avantage de la méthode d'hydrolyse qui consiste à alimenter des systèmes indépendants du réseau d'électricité en assurant une production d'hydrogène à la demande [23]. Notre groupe a également travaillé sur cet aspect de production « *in-situ* » en développant un prototype fonctionnel d'hydrolyse avec une poudre à base de magnésium pour la mobilité légère [24].

Il est également possible de réaliser la réaction d'hydrolyse en présence d'hydrures, qui offrent une plus grande densité gravimétrique d'H<sub>2</sub>. En reprenant l'exemple du magnésium, la réaction de l'hydrure avec l'eau s'écrit :



Il existe d'autres types d'hydrures chimiques qui sont de bons candidats pour cette réaction [25]. Il est notamment intéressant de citer les hydrures à base de Bore (NaBH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, LiBH<sub>4</sub>, ...) qui sont attractifs du fait de leur haute densité gravimétrique d'hydrogène (20% m. pour NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) [26–29]. L'hydrogène contenu dans ces composés peut être libéré par hydrolyse et/ou thermolyse (décomposition par apport de chaleur).

Dans le cas d'hydrolyse avec des hydrures, la frontière entre production et stockage d'hydrogène n'est plus si nette. En effet, le stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques est une voie largement explorée [30–34]. Dans ce cas, le matériau subit des cycles de température et/ou de pression en passant de la forme d'hydrure à sa forme métallique de manière réversible. Dans le cas de l'hydrolyse, l'hydrogène contenu dans l'hydrure est libéré mais le métal réagit aussi avec l'eau pour s'oxyder et libérer de l'hydrogène contenu dans l'eau [35–38]. Le phénomène est donc irréversible et le matériau doit être régénéré par d'autres méthodes. Il en est de même pour les composés à base de Bore. Ces matériaux constituent un moyen de stockage puisqu'ils sont capables de contenir de l'hydrogène mais la libération d'H<sub>2</sub> par hydrolyse ou thermolyse implique la décomposition du matériau qui doit donc être synthétisé à nouveau. Ces composés ont aussi été envisagés pour une production délocalisée et à la demande [39–41].

## I-II-2. Magnésium et alliages

### I-II.2.a. Généralités

Avec une masse volumique de  $1.7 \text{ g/cm}^3$ , le magnésium est 1.6 fois plus léger que l'aluminium et 4.6 fois plus léger que le fer qui sont les deux autres métaux de structure les plus abondants dans la croûte terrestre [42]. Cette caractéristique le rend très intéressant pour des applications dans les domaines de l'aérospatial, les transports ou encore les appareils électroniques pour lesquelles de bonnes propriétés mécaniques sont nécessaires et que le poids embarqué est un paramètre critique [43]. Cependant, les propriétés mécaniques du magnésium restent modestes (Module d'élasticité  $E = 47 \text{ GPa}$  pour Mg,  $67 \text{ GPa}$  pour Al et  $210 \text{ GPa}$  pour Fe) et sa sensibilité à la corrosion (abordée dans la prochaine section) est importante. Pour ces raisons, le magnésium est utilisé dans l'industrie sous forme d'alliages. Divers éléments sont alliés au Mg pour améliorer ses propriétés mécaniques et/ou sa résistance à la corrosion. La figure I-2, issue des travaux de Esmaily *et al.* [44], résume ces différentes possibilités d'alliage et les propriétés associées.

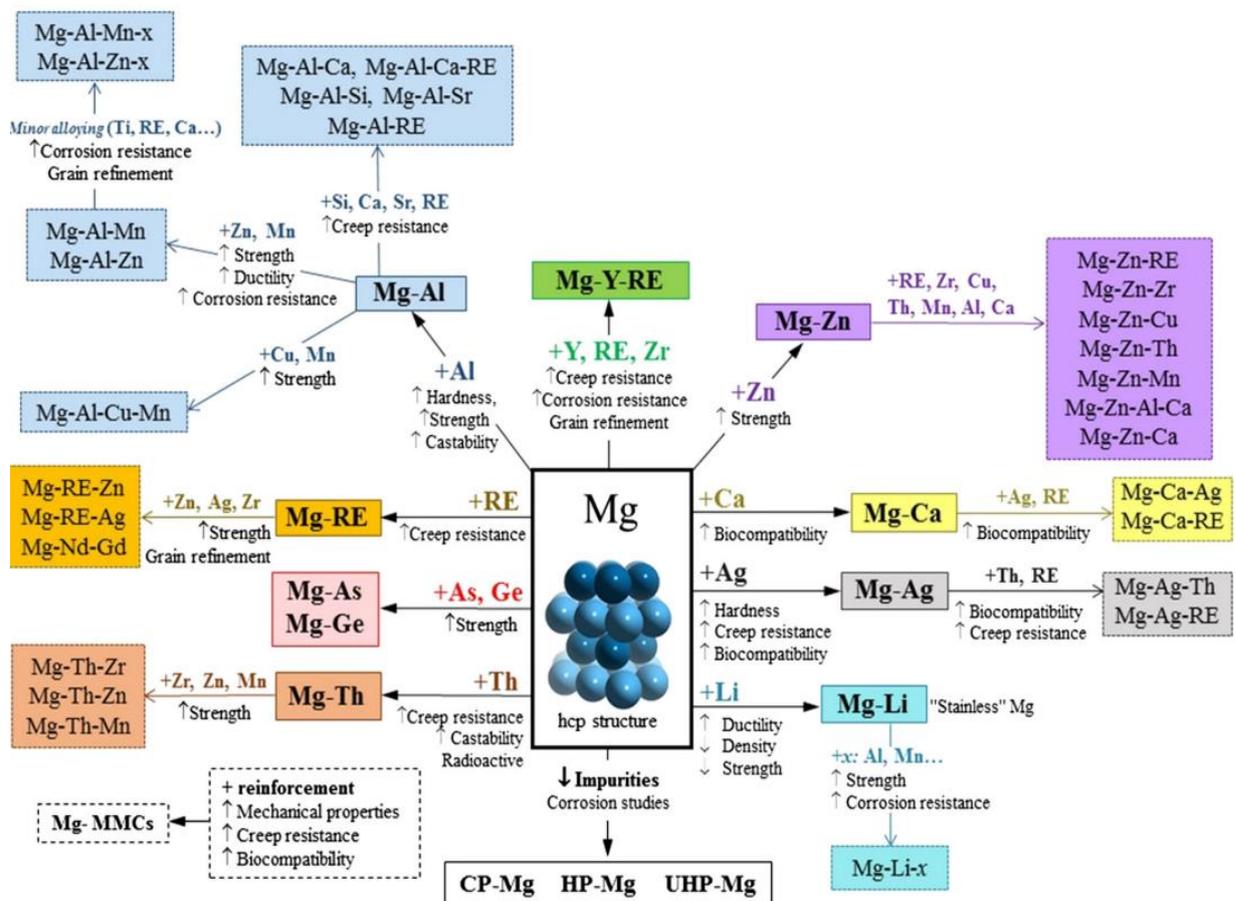


Figure I-2 : Alliages de magnésium et propriétés, issu de [44].

Les alliages de magnésium les plus courants sont ceux contenant de l'aluminium et une faible quantité de zinc. En effet, ces additifs permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion sans trop augmenter la densité. De plus, ce sont les deux éléments présentant les potentiels de corrosion les plus bas après le Mg, ce qui limite la corrosion galvanique [45]. C'est la norme ASTM B275-05 qui définit la nomenclature des alliages de Mg. L'alliage AZ91 par exemple contient 9%*m* d'Al (A) et 1%*m* de Zn (Z). La lettre ne correspond cependant pas toujours à la première lettre de l'élément d'alliage, le détail de cette nomenclature se trouve dans [46,47].

### I-II.2.b. Propriétés électrochimiques

La principale limitation au développement de l'utilisation du magnésium comme métal de structure est liée à son potentiel électrochimique particulièrement bas, qui le rend très sensible à la corrosion (notamment lorsqu'elle est induite par couplage galvanique). Le diagramme de Pourbaix ( $E=f(\text{pH})$ ) du magnésium (figure I-3, [48]) renseigne sur les domaines de stabilité des espèces de magnésium dans l'eau en fonction du pH et du potentiel. Il est important de noter que le Mg métallique n'est stable qu'en dessous de -2.55V/ESH (Électrode Standard à Hydrogène) soit -2.75V/ECS (Électrode au Calomel Saturé). Au-dessus de cette valeur, la dissolution en  $\text{Mg}^{2+}$  est favorisée (équation I.10). L'autre information importante de ce diagramme est la position du domaine de passivation. Lorsque le pH est supérieur à 12, l'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est stable et la surface du métal se passive, protégeant ainsi le cœur du matériau de la solution et donc de la dissolution sous forme d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ .

Dans le cas des diagrammes  $E=f(\text{pH})$ , le potentiel standard d'un couple redox est donné dans l'eau pure (où les seuls ions en présence sont :  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...) et ne doit pas être confondu avec le potentiel de corrosion d'un matériau mesuré dans une solution donnée. Dans l'eau de mer (0.6 M NaCl) par exemple, le potentiel du magnésium est mesuré entre -1.8 et -1.6 V/ECS en fonction de la pureté de l'échantillon [49,50]. La notion de noblesse d'un métal qui sera employée dans la suite de ce document est donc basée sur l'activité du métal dans un électrolyte aqueux avec une concentration en NaCl de 0.6 M (*Cf.* séries galvaniques [45]). Un métal est dit d'autant plus noble que son potentiel de corrosion est élevé. Inversement, un métal est dit d'autant plus actif (*i.e.* il se dissout facilement en ions  $\text{M}^{n+}$  dans la solution) que son potentiel de corrosion est faible.

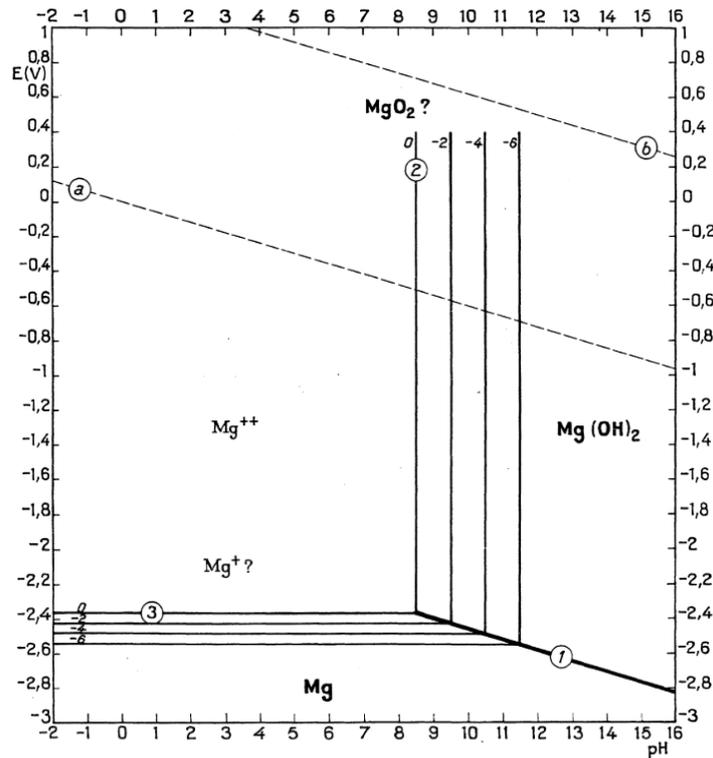


Figure I-3 : Diagramme de Pourbaix du Mg, issu de [48].

La plupart des éléments chimiques étant plus nobles que le Mg, une différence de potentiel se crée entre le Mg et un autre métal lorsqu'ils sont en contact. L'élément le plus noble joue alors le rôle de cathode en « drainant » les électrons du Mg vers sa surface où a lieu la réduction des protons du solvant (équation I.12). En parallèle, le Mg voit sa réaction de dissolution sous forme ionique accélérée (équation I.10) et est assimilable à une anode. Ce phénomène, analogue à une micro pile, est appelé couplage galvanique et accélère grandement la corrosion du matériau le moins noble et protège le plus noble. Ce phénomène électrochimique sera étudié plus en détail au chapitre III. Cette propriété n'est pas déplorable pour toutes les applications. Elle permet en effet de concevoir des anodes sacrificielles afin de protéger des pièces métalliques en milieu marin [51,52]. De plus, certaines applications précises nécessitent une dégradation contrôlée du matériau lors de l'utilisation. Avec le couplage galvanique il est possible de modifier la vitesse de corrosion des alliages [50,53,54]. Dans le cas des implants biomédicaux par exemple, les pièces doivent se dégrader naturellement à mesure que le tissu se reforme, évitant ainsi une seconde opération pour retirer la prothèse [55–57]. Le magnésium est en effet un élément de choix pour ce type d'application puisqu'il est biocompatible, l'ion  $Mg^{2+}$  étant présent naturellement dans l'organisme [58,59]. Pour cette application, il est important que la disparition du magnésium soit progressive.

L'importante activité électrochimique du magnésium le rend également intéressant pour les applications de stockage d'énergie. Des batteries primaires Magnésium/Chlorure d'argent (Mg/AgCl) reposant sur l'oxydation du Mg (anode) sont commercialisées dès 1943 [60] mais d'autres matériaux de cathode peuvent être utilisés. Il est notamment avantageux d'utiliser une électrode à air comme cathode et l'eau de mer comme électrolyte (batterie Mg/air), tous deux très abondants et qui offrent une tension de cellule de 3.1V ainsi qu'une densité d'énergie massique théorique de 6.8 kWh/kg (figure I-4). General Electric a commercialisé un tel dispositif à partir de 1960. Aujourd'hui, l'enjeu consiste à faire de ce système une batterie secondaire, c'est-à-dire rechargeable. Par ailleurs, la batterie Mg-ion est envisagée pour remplacer la batterie Li-ion car le Magnésium est un élément chimique plus abondant. De plus, ce type de générateur serait plus sûr et propre pour l'environnement et sa densité d'énergie volumique est près de deux fois supérieure à celle d'une batterie Li-ion [61]. Enfin, l'anode de Mg métallique ne formant pas de dendrites comme dans le cas du lithium, une batterie Mg-ion pourrait s'affranchir de matériau d'intercalation à l'anode et utiliser directement du Mg métallique. Le défi principal étant la réversibilité de la réaction. Dans ce but, des électrolytes dans lesquels la couche de passivation du Mg n'est pas limitante sont à l'étude [62,63].

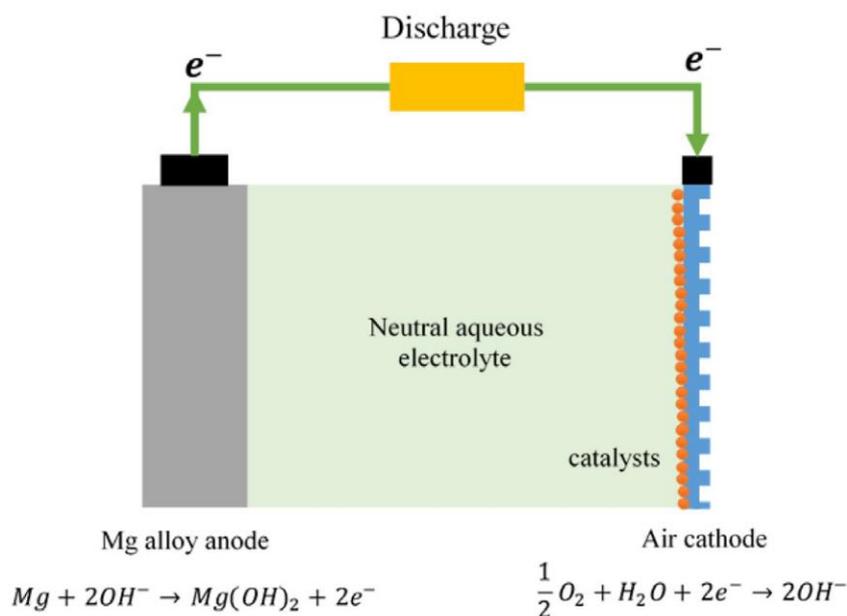


Figure I-4 : Schéma de principe de la pile magnésium / air, issu de [63].

La forte tendance du magnésium à se corroder dans l'eau en fait un matériau particulièrement intéressant pour la génération de dihydrogène par hydrolyse. Il paraît intéressant de présenter un aperçu des études sur la corrosion du magnésium et de ses alliages.

### I-II.2.c. Étude de la corrosion du magnésium et de ses alliages

La résistance à la corrosion étant un facteur crucial du développement des alliages, de nombreuses études présentes dans la littérature sur le magnésium y sont consacrées [44,64–68]. Elles visent le plus souvent à déterminer les vitesses de dégradation (*i.e.* courants de corrosion), comprendre les mécanismes réactionnels ou investiguer des stratégies de protection. Diverses méthodes permettent la détermination de la vitesse de corrosion. En effet, il est possible de mesurer la perte de masse de l'échantillon corrodé, le dégagement d'hydrogène produit lors de la réaction, la courbe de polarisation  $i=f(E)$  (le plus souvent exploitée par méthode de Tafel  $\text{Log}(i)=f(E)$ ) ou encore la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) afin d'en déduire la résistance de polarisation de l'électrode [69–72]. Singh *et al.* ont déterminé des courants de corrosion par méthode de Tafel de 6, 26 et 90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour le Mg métallique, l'AZ91 et l'AZ31 respectivement dans une solution 0.6M NaCl après 3 heures d'immersion [71]. Leur étude montre également la dépendance de ces vitesses de corrosion avec le temps d'immersion. King *et al.* ont combiné les méthodes de perte de masse, de collecte d'hydrogène et d'impédance électrochimique pour étudier précisément la vitesse de corrosion du Mg pur dans des solutions de NaCl [69]. Les trois méthodes ont donné des résultats similaires avec des valeurs de 0.92, 1.2 et 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  dans les solutions 0.1 M, 1M et 5 M NaCl respectivement. Ces résultats ont souligné l'intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour déterminer les vitesses de corrosion ainsi que la pertinence du circuit équivalent qu'ils ont utilisé pour modéliser les données de SIE en corrosion.

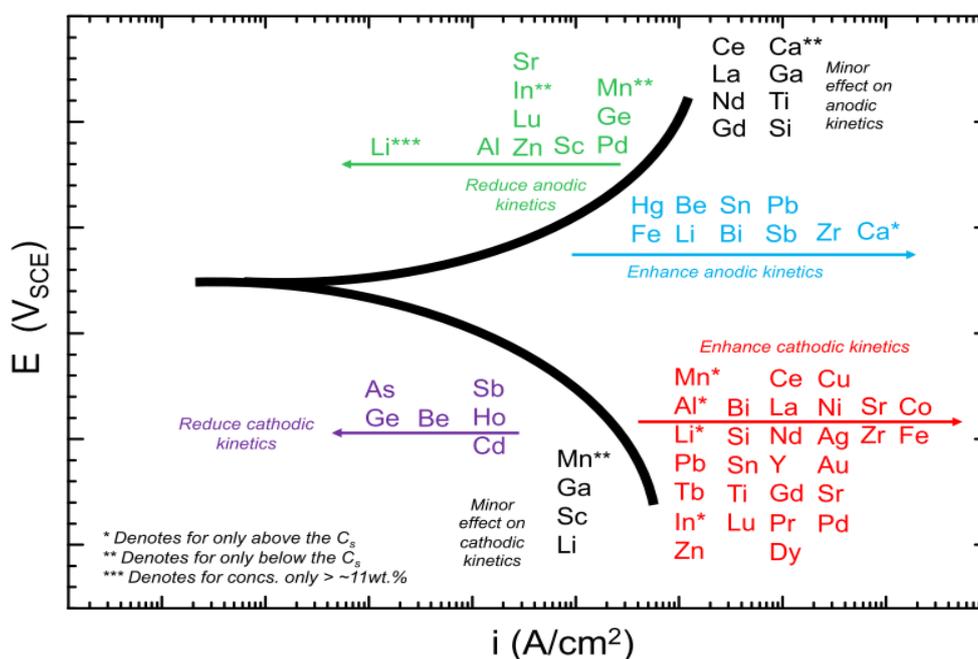


Figure I-5 : Impact des éléments d'alliages sur les propriétés électrochimiques du Mg, issu de [44].

Les éléments d'alliage ont un effet critique sur les propriétés de corrosion d'un matériau. La figure I-5 illustre l'effet de nombreux éléments d'alliages sur les propriétés électrochimiques du magnésium [44].

La corrosion du magnésium est marquée par une caractéristique particulière connue sous le nom de « Negative Difference Effect » (NDE) ou « Anomalous Hydrogen Evolution » [44,73,74]. Il s'agit d'une augmentation de l'activité cathodique (formation d' $H_2$ , équation I.12) sur la surface du Mg lorsqu'il est polarisé anodiquement (c'est-à-dire pour des surtensions positives). Dans ces conditions, la théorie électrochimique classique prévoit une diminution de cette activité au profit de la réaction de dissolution (anodique, équation I.10). La figure I-6 illustre cette observation, les traits pointillés représentent l'évolution attendue sans le phénomène NDE. De nombreux débats existent autour de cette curieuse observation et quelques hypothèses sont en discussion pour l'expliquer. Parmi elles nous pouvons citer l'« univalent Mg » (*i.e.*  $Mg^+$ ) et l'« increased catalytic activity » [49,75–77].

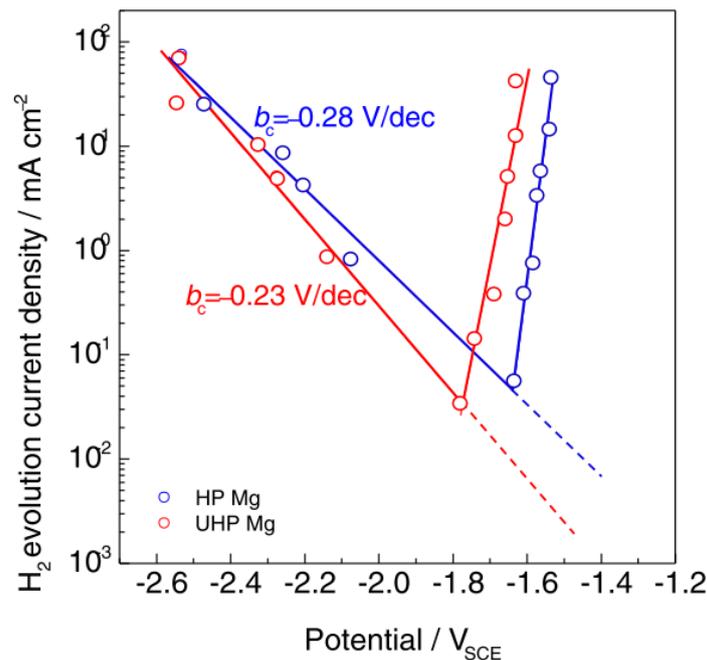


Figure I-6 : Mesure du NDE sur des échantillons de Mg haute pureté (HP) et ultra haute pureté (UHP), issu de [49].

### I-II-3. Hydrolyse de l'eau en présence de Magnésium

#### I-II.3.a. Mise en forme de poudres

La réaction d'hydrolyse de l'eau en présence de Mg (équation I.13) est spontanée et très exothermique ( $\Delta H = -354 \text{ KJ/mol}$ ) mais la cinétique associée est limitée par la formation de l'hydroxyde  $\text{Mg(OH)}_2$  à la surface du métal. Cette couche protège le cœur du matériau et limite ainsi l'avancement de la réaction. Cependant, pour les applications de production de dihydrogène à la demande, une génération rapide est nécessaire pour pouvoir répondre à une brusque demande en  $\text{H}_2$ . De nombreuses recherches ont donc été effectuées pour accélérer la cinétique de la réaction [78–82]. Cette section présente les stratégies visant à optimiser la réactivité de la surface par activation mécanique avec ou sans additifs.

Les pionniers de l'idée sont Huot *et al.* qui ont montré que l'hydrure de magnésium nanocristallin (obtenu par broyage mécanique) présentait une cinétique et un taux d'hydrolyse dans l'eau pure nettement améliorés vis-à-vis de l'hydrure conventionnel [83]. Peu après, Kojima *et al.* améliorent significativement la cinétique d'hydrolyse du  $\text{MgH}_2$  avec une autre stratégie qui consiste à catalyser la réaction avec un mélange  $\text{Pt-LiCoO}_2$  et de l'acide acétique en faible quantité [84]. Par la suite, les travaux de Grosjean *et al.* ont mis en évidence plusieurs paramètres clés influençant la réaction d'hydrolyse en présence de Mg ou de  $\text{MgH}_2$  :

- i) La présence des ions  $\text{Cl}^-$  dans l'électrolyte améliore l'efficacité de la réaction, cette observation est expliquée par la formation de  $\text{MgCl}_2$  qui est plus soluble que  $\text{Mg(OH)}_2$ , ce qui favorise la dégradation de la couche de passivation d'hydroxyde [81,85]. En effet, la solubilité l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$  du  $\text{Mg(OH)}_2$  est de  $9.6 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$  et celle de  $\text{MgCl}_2$  est de  $543 \text{ g/L}$  [86].
- ii) Il existe un protocole (temps) de broyage optimal pour l'activation des poudres. Pour les faibles temps de broyage, la surface spécifique (et donc la réactivité) ainsi que le taux d'hydrogène produit augmentent avec le temps de broyage. À partir d'un certain temps de broyage, les particules s'agglomèrent et la surface spécifique de la poudre tend à diminuer avec le temps de broyage, ce qui donne de moins bonnes performances en hydrolyse. [81,87]
- iii) L'ajout de nickel comme additif lors du broyage modifie la morphologie des particules de Mg et accélère la réaction d'hydrolyse par couplage galvanique [85].

iv) L'ajout de sels comme additif lors du broyage modifie la morphologie des particules de Mg et accélère la réaction d'hydrolyse lorsque leur dissolution dans l'eau est exothermique [87].

La figure I-7 illustre l'effet du broyage avec additif (KCl) sur la taille et la morphologie des poudres de magnésium. La création d'un grand nombre de défauts en surface et la diminution de taille des particules permet d'optimiser les cinétiques de réaction.

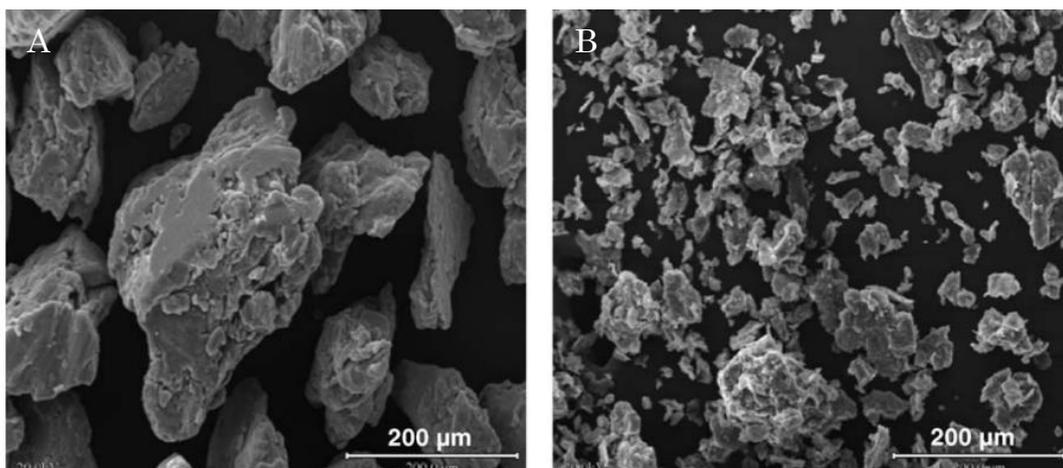


Figure I-7 : Effet du broyage sur la taille et la morphologie des poudres de magnésium : A- Pas de broyage et B- 30 minutes de broyage avec 10%mol. KCl, issu de [87].

Ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses études d'optimisation de la réaction d'hydrolyse avec Mg et/ou  $MgH_2$  qui explorent les effets combinés des conditions de broyage, de la nature des additifs, de la nature de la solution, du pH, ... [35–38,80,88–94]. Il a notamment été montré que l'usage de carbone (C) est intéressant car en se dispersant dans la poudre lors du broyage, il recouvre la surface des grains de magnésium. Cela a pour effet de protéger la surface de l'oxydation pendant ce traitement mécanique et apporte un effet lubrifiant qui limite l'agglomération des particules [95,96].

### I-II.3.b. Stratégie de conception d'alliages réactifs

Il existe une approche particulière permettant de contrôler la cinétique de la réaction d'hydrolyse qui consiste à synthétiser des alliages dont la réactivité est définie par leur composition chimique et leur microstructure. Dans les alliages binaires les éléments nobles comme le nickel ou le cuivre sont utilisés pour favoriser la corrosion par couplage galvanique. Oh *et al.* ont synthétisé un alliage Mg-Cu (3%*m.* de Cu) qui génère du dihydrogène avec un débit 300 fois plus grand que le Mg pur dans les mêmes conditions. Ce résultat a été expliqué par la précipitation de la phase  $Mg_2Cu$  aux joints de grains qui provoque de fortes corrosions galvanique et inter granulaire [97]. Li *et al.* explorent d'avantage cette idée en augmentant la proportion de cuivre dans l'alliage à 30%*m.* de

manière à former des nano-lamelles eutectiques (figure I-8) et d'obtenir des cinétiques d'hydrolyse très rapides [54]. L'étain et le nickel ont aussi été envisagés comme éléments d'alliage, avec des performances d'hydrolyses moins bonnes pour Sn [54] mais l'alliage Mg-Ni (2.7% m. de Ni) a permis d'obtenir un débit 1300 fois supérieur à celui du Mg [98]. Avec cette stratégie de catalyse de la corrosion par couplage galvanique, le débit de génération d' $H_2$  est très sensible à la noblesse du métal d'alliage utilisé. La combinaison de plusieurs éléments d'alliage peut permettre d'améliorer encore les performances d'hydrolyse. Par exemple, l'alliage ternaire Mg-Ni-Sn (2.7% m. de Ni, 1% m. de Sn) présente un débit de production d' $H_2$  1700 fois supérieur à celui du Mg [99]. Cette performance est attribuée à l'effet du couplage galvanique avec trois phases différentes, favorisant la germination de la corrosion et limitant la formation de la couche de passivation [99].

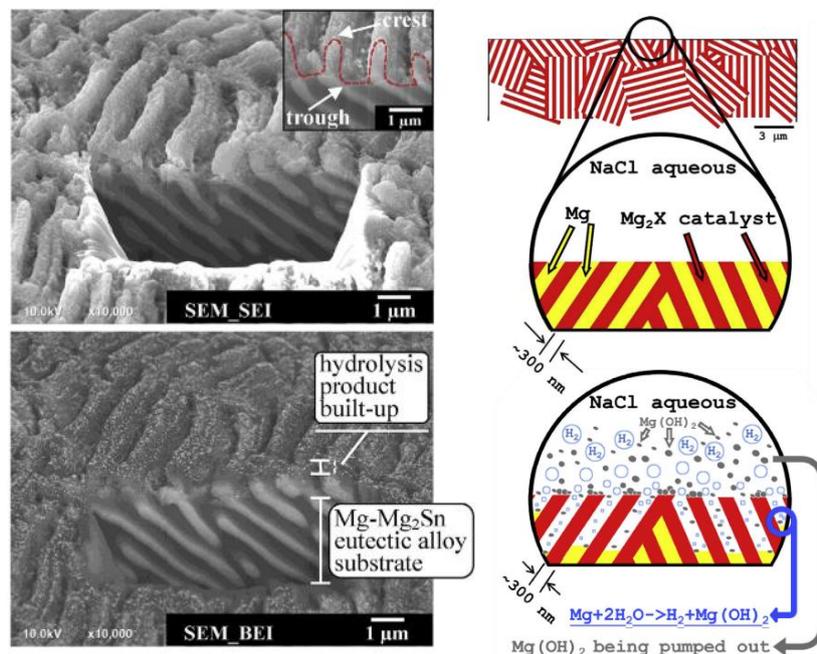


Figure I-8 : Nano-lamelles eutectiques Mg-Mg<sub>2</sub>X (X= Cu, Sn) pour la production rapide de dihydrogène, issu de [54].

Les alliages ternaires apportent un levier supplémentaire pour contrôler la microstructure et les cinétiques de réaction. Plusieurs alliages Mg-Métal de Transition (MT)-Terre Rare (TR) ont été explorés [50,79,100]. Dans ces alliages, le lanthane et le cérium sont souvent choisis pour leur forte activité électrochimique. Le travail de Al Asmar *et al.* est particulièrement intéressant puisqu'il démontre de manière très directe l'effet de la microstructure sur les performances d'hydrolyse [50]. Leur étude met en jeu des alliages composés d'une phase  $\alpha$ -Mg et d'une phase NdNiMg<sub>15</sub> ([101]) dans des proportions différentes. Les performances d'hydrolyse sont meilleures quand la proportion

de phase  $\alpha$ -Mg est grande et que la phase NdNiMg<sub>15</sub> est répartie de manière dendritique dans  $\alpha$ -Mg.

### I-II.3.c. Hydrolyse avec des alliages commerciaux

Il a été évoqué plus tôt que la réaction d'hydrolyse est envisagée comme un moyen de revalorisation d'alliages. Cette section présente un résumé de travaux effectués dans ce but avec des alliages commerciaux de magnésium. Ces alliages ont été conçus de manière à résister à la corrosion, ce qui représente un inconvénient dans le cadre de la génération de dihydrogène par hydrolyse. L'optimisation de la réaction demande donc un travail de mise en forme pour diminuer cette résistance. Les travaux de thèse de Al Bacha se sont concentrés sur cette problématique [46]. Cet auteur a notamment montré qu'il était possible d'obtenir un rendement très proche de 100% en 10 minutes d'hydrolyse avec un alliage WE43 en appliquant un broyage mécanique de 3 heures en présence d'additifs (Ni et/ou C) [102]. Par ailleurs, les alliages AZ étant les plus courants, ses travaux se sont portés sur les propriétés d'hydrolyse et de corrosion de ceux-ci et en particulier de la phase Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, souvent présente dans ce type d'alliages [103]. Ses résultats ont mis en avant la faiblesse de la liaison entre la matrice  $\alpha$ -Mg et la phase Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ainsi que le couplage galvanique entre ces deux phases [103].

La norme ASTM B93 fixe le taux maximal de Ni dans les alliages de Mg commerciaux à 10 ppm. Au-delà de cette limite, la précipitation de complexes Mg-Ni est considérée trop délétère pour la résistance à la corrosion. Les alliages dépassant cette limite ne sont donc pas exploitables et sont considérés comme des déchets. Ce Mg qui doit être évacué des sites de recyclage est donc bon marché et Uan *et al.* l'ont identifié comme une source intéressante de réactif pour la production d'hydrogène par hydrolyse [104]. Les alliages AZ91 ainsi récupérés étant plus riches en Ni, ils présentent des courants de corrosion 100 fois plus élevés que les alliages conformes [104]. Les méthodes employées par Uan *et al.* consistent à catalyser la réaction avec une grille de titane (Ti) couverte de platine (Pt), soit en pressant cette grille contre l'échantillon de Mg lors de la réaction, soit en la trempant préalablement dans un bain de de magnésium fondu (figure I-9) [82,105].

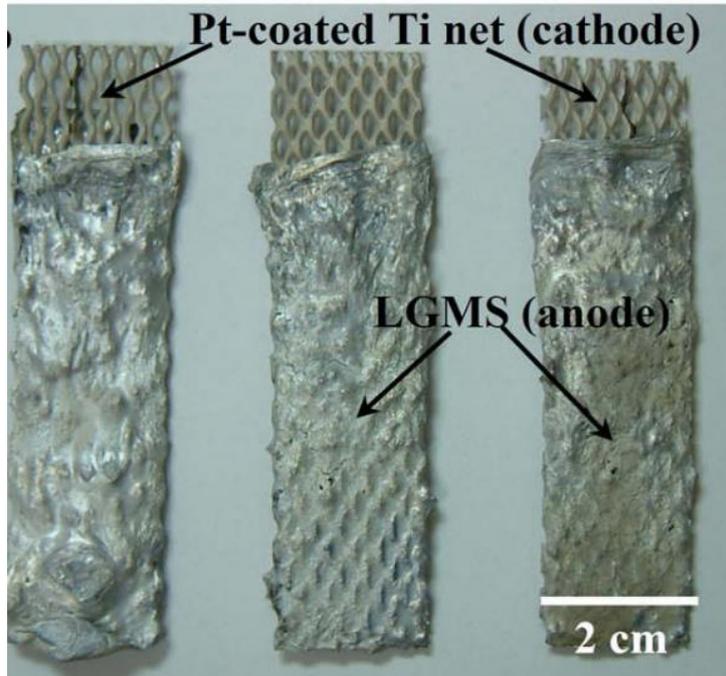


Figure I-9 : Préparation de rebuts d'alliages de Mg (LGMS signifie « Low Grade Mg Scraps ») pour générer de l'hydrogène par hydrolyse, issu de [105].

Akbarhadeh *et al.* ont également intégré concrètement la question de la revalorisation de déchets en réalisant l'hydrolyse à partir de rebuts d'alliages de Mg et d'eau usée issue de brasseries industrielles [106]. Cette eau contient des polluants organiques qui doivent être traités avant de pouvoir la relâcher dans l'environnement. L'effet de la concentration en acide acétique sur la génération d'hydrogène et la concentration des polluants a été étudiée. En plus de produire de l'hydrogène, les auteurs ont montré que la réaction d'hydrolyse dégradait les composés organiques et diminuait significativement la quantité de polluants de l'eau usée.

### I-III. Les phases Long Period Stacking Ordered (LPSO)

Les LPSO (« Long Period Stacking Ordered ») sont une famille de matériaux riches en magnésium qui n'a pas été évoquée précédemment. Ils présentent cependant des caractéristiques intéressantes qui sont présentées dans cette partie. Une section entière est dédiée à ces composés car ce sont eux qui ont été choisis pour nos travaux (chapitres III et IV).

#### I-III.1. Description structurale

Les phases LPSO ou phases O/D (« Order/Disorder ») ont été découvertes en 2001 par l'équipe d'Inoue *et al.* [107] et ont été décrites avec plus de précision au fil des investigations [108–113]. Elles sont caractérisées par une structure hexagonale compacte (hcp) de magnésium dans laquelle se trouve un arrangement à longue distance de couches atomiques enrichies en Métal de Transition (MT) et en Terre Rare (TR). Cet enrichissement intervient de part et d'autre de fautes dans la séquence d'empilement des atomes de Mg selon l'axe *c*. La figure I-10 représente un exemple d'empilement avec une faute toutes les 6 couches atomiques (ce qui caractérise la phase 18R) [114].

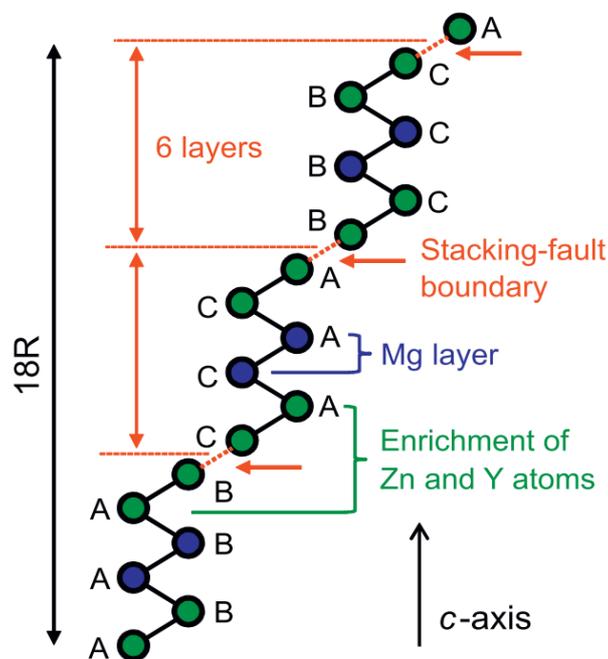


Figure I-10 : Schéma d'un empilement selon l'axe *c* contenant des fautes d'empilement, issu de [114].

Le tableau I-1 résume les séquences d'empilements selon l'axe c propres aux différents LPSO reportés dans la littérature. Les couches enrichies en MT/TR sont indiquées par le signe « prime » [115].

Tableau I-1 : Séquences d'empilement selon l'axe c des différentes phases LPSO, issu de [115].

Structure	Séquence d'empilement selon c
2H (Mg-hcp)	ABABAB
10H	AB'C'ACAC'B'AB
18R	AB'C'ACACA'B'CBCBC'A'BAB
14H	AB'C'ACACAC'B'ABAB
24R	AB'C'ACACACA'B'CBCBCBC'A'BABAB

Les éléments MT et TR sont présents sous la forme de « clusters » de stœchiométrie  $MT_6TR_8$  avec un arrangement atomique de type  $L1_2$  (cubique à face centrée). Les différents types de LPSO se distinguent les uns des autres par la périodicité dans l'occurrence des défauts d'empilement (*i.e.* taille des « blocs structuraux »). Les trois types les plus fréquents, 10H, 18R et 14H sont composés respectivement de blocs structuraux de 5, 6 et 7 couches atomiques parmi lesquelles les 4 couches de part et d'autre du défaut d'empilement sont enrichies en MT/TR. Dans cette nomenclature, le chiffre (10, 18 ou 14)

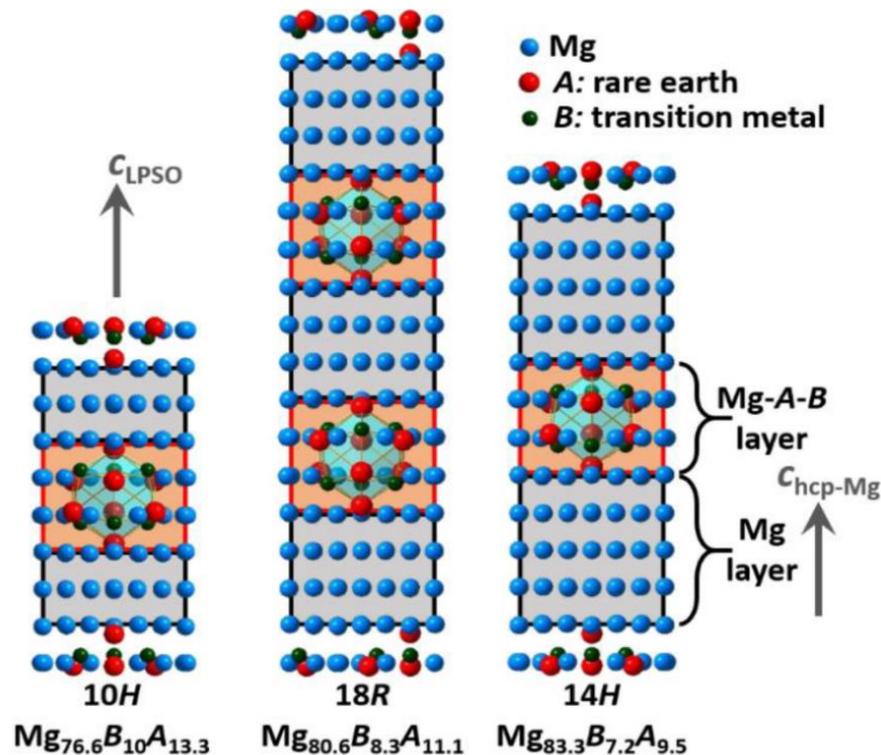


Figure I-11 : Représentation des structures cristallographiques 10H, 18R et 14H, issu de [116].

est relatif au nombre de couches atomiques dans une maille élémentaire et H ou R renseignent sur le type de maille : « Hexagonale » ou « Rhomboédrique ». Charbonnier *et al.* ont proposé l'illustration en figure I-11 pour représenter simplement la périodicité de ces trois structures, leur compositions théoriques ainsi que la forme des clusters [116].

Il a été montré que les phases LPSO sont stabilisées par l'insertion d'un atome au centre du cluster  $L1_2$  [117,118]. Cet atome peut être Mg, MT ou TR et le taux d'occupation du site central dépend de la nature de la terre rare. On peut noter que le taux d'occupation de la terre rare tend à augmenter avec le numéro atomique de celle-ci (figure I-12) [117].

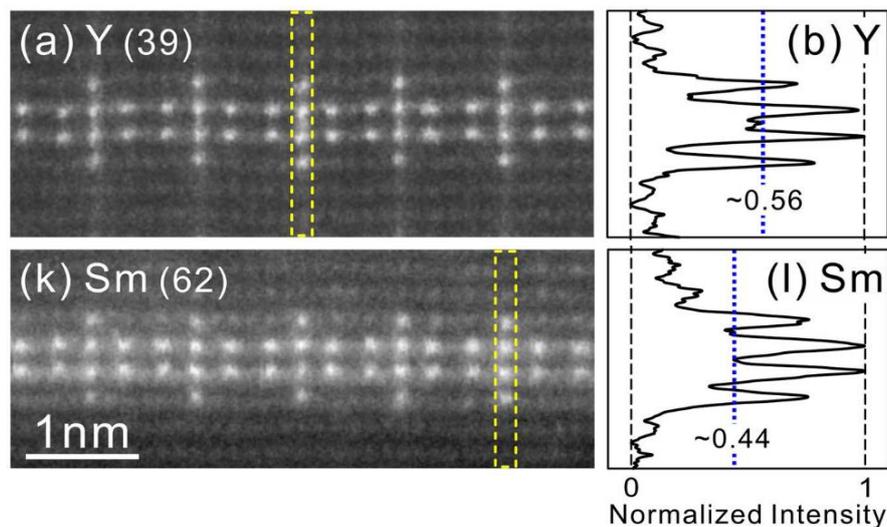


Figure I-12 : Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution et profils d'intensité associés mettant en avant la présence ou non d'un atome en insertion au cœur du cluster  $L1_2$ , issu de [117].

La description précise des structures LPSO présentées ci-dessus a été permise par les analyses par microscopie électronique en transmission (MET) à haute résolution et à la diffraction électronique [109,118–120]. Cependant, il faut préciser que ces analyses sont effectuées sur des échantillons de quelques nanomètres d'épaisseur et sont donc très localisées. Une méthode d'analyse complémentaire est apparue quelques fois dans la littérature relative aux structures LPSO : la tomographie atomique (APT pour Atom Probe Tomography) [108,121–123]. Cette technique permet la reconstruction d'une carte atomique d'un échantillon sur plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres cubes, en distinguant exactement la nature chimique des atomes [124]. Inoue *et al.* ont publié d'intéressants résultats en combinant les techniques MET et APT pour révéler la croissance des phases LPSO dans un alliage Mg-Al-Gd [122]. Leur étude montre que l'enrichissement en Gd précède celui en Al et que la formation des clusters  $Al_6Gd_3$  dépend de la diffusion de ces derniers.

Les phases LPSO ont été identifiées dans un grand nombre de systèmes Mg-MT-TR dans la région du diagramme ternaire riche en Mg. La phase 18R se forme généralement aux joints de grains lors du refroidissement. La phase 14H précipite lors de traitements thermiques au-dessus de 300°C après la fusion. La formation de ces phases est possible avec plusieurs méthodes de synthèse telles que la solidification rapide / métallurgie des poudres, la fusion par induction, la trempe sur roue ou par coulage. Les métaux de transition reportés comprennent Zn, Ni, Cu, Al et les terres rares sont l'yttrium (Y), le gadolinium (Gd), le néodyme (Nd), le samarium (Sm), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho) et l'erbium (Er) [110,115]. Les systèmes les plus étudiés sont ceux avec TR=Y et MT = Zn, Ni ou Cu et plusieurs publications reportent les domaines de stabilité des phases LPSO pour ces systèmes [125–130]. Jiang *et al.* ont montré que, pour MT = Ni ou Cu, la phase 14H est stable sur une large gamme de température (300°C à 500°C pour MT = Ni) et présente la stœchiométrie  $Mg_{91}MT_4Y_5$  avec une tolérance de plus ou moins 1%at [126,128]. Pour ces systèmes, les auteurs de l'étude décrivent que la phase 18R est présente dans les alliages bruts de fonderie mais que, contrairement à ce que les calculs de Wang *et al.* prédisaient [130], elle est métastable [126,128]. Gröbner *et al.* ont réalisé le même travail pour MT = Zn et trouvent également que la phase 18R se forme dès le refroidissement. Dans ce cas, la phase 18R est stable thermodynamiquement entre 483 et 753°C [125]. En revanche, la phase 14H ne se forme pas au refroidissement et est stable en dessous de 537°C.

## I-III.2. Applications des phases LPSO

### I-III.2.a. Propriétés mécaniques

L'excellente tenue mécanique que les phases LPSO confèrent aux alliages qui les contiennent a grandement motivé les recherches sur ces phases. Dès 2001, Kawamura *et al.* ont synthétisé des alliages  $Mg_{97}ZnY_2$  qui présentent des performances remarquables [107,131]. Le meilleur alliage de l'étude a une limite d'élasticité en traction de 610 MPa. Cette valeur est quatre fois supérieure à celle de l'alliage commercial AZ91-T6. Un allongement à la rupture jusqu'à 16% est mesuré (et cela même jusqu'à 150°C). La limite d'élasticité reste à une valeur très élevée, 510 MPa [131]. Les caractérisations associées permettent d'attribuer ces bonnes propriétés à la présence d'une nouvelle phase de structure hexagonale, supposée 6H initialement [107,109]. Par la suite, les nombreuses études suscitées par cette découverte, révéleront qu'il s'agissait d'une phase 18R et qu'il en existe au moins 3 autres types (10H, 14H et 24R) [132–135].

D'autres systèmes Mg-Zn-TR ont été étudiés et présentent généralement des limites d'élasticité comprises entre 300 MPa et 400MPa et des élongations autour de 5% [110]. L'alliage  $Mg_{97}CuY_2$  obtenu par coulage forme la phase 18R et possède une limite d'élasticité de 377 MPa et une limite d'élasticité de 8% [111]. Itoi a synthétisé des alliages  $Mg_{100-x}Ni_yY_z$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) par coulage également. Dans cette étude, une phase 18R a été formée lorsque le ratio Ni/Y vaut 0.5 et une phase de type 14H lorsqu'il vaut 1 [136]. L'auteur observe que la limite élastique conventionnelle est plus élevée lorsque le LPSO 18R est formé et qu'elle tend à augmenter avec la proportion volumique de LPSO dans l'alliage. Cette dernière observation a également été présentée plus récemment par Li *et al.* avec des alliages Mg-Zn-Y [137]. De plus, Su *et al.* ont observé un effet inhibiteur de la phase LPSO sur la propagation des fissures, du fait de sa plus grande résistance en comparaison de la matrice  $\alpha$ -Mg [138].

### I-III.2.b. Stockage de l'hydrogène

Il n'a pas encore été évoqué que le Magnésium est très intéressant pour le stockage de l'hydrogène sous forme solide. L'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) contient en effet une proportion massique d'hydrogène de 7.6%m [30,31,139–141]. Cette application reste cependant limitée par la grande stabilité thermodynamique de l'hydrure, la température de décomposition sous une pression de 1 bar est de 287°C. Une température si élevée est rédhibitoire pour certaines applications et représente un coût énergétique de fonctionnement important. De plus, les cinétiques d'absorption et de désorption sont très lentes, ce qui implique d'utiliser en pratique des températures encore plus hautes (proches de 350°C). La nano structuration, l'utilisation de catalyseurs et la formation d'alliages de Mg sont des stratégies envisagées dans l'optique de déstabiliser le  $MgH_2$  et améliorer ses cinétiques de réaction [34,142–146].

Dans ce contexte, les composés LPSO sont prometteurs car ils présentent une distribution d'éléments MT et TR homogène dans le matériau (effet catalytique bien réparti). De plus, les défauts d'empilement dans le matériau facilitent le transport de l'hydrogène [147]. Dans la littérature, le système Mg-Cu-Y est le plus étudié car les composés Cu, Y et  $YH_x$  sont connus pour leur effet catalytique sur l'hydrogénation du Mg [34,148–152]. Charbonnier *et al.* ont étudié les propriétés d'hydrogénation du composé  $Mg_{83.3}Cu_{7.2}Y_{9.5}$  présentant une structure 18R à différentes températures [116]. Ces auteurs ont observé la formation de la phase métastable  $\gamma$ - $MgH_2$ . Ce résultat est intéressant puisque les polymorphes  $\gamma$ - $MgH_2$  et  $\beta$ - $MgH_2$  sont thermodynamiquement moins stables que  $\alpha$ - $MgH_2$  et pourraient donc permettre un stockage moins énergivore. Ces polymorphes

étant habituellement formées sous de fortes pressions de dihydrogène, les auteurs de l'étude attribuent ce résultat à la géométrie spécifique des LPSO qui présente des nano couches de Mg et qui induit des contraintes lors de l'hydrogénation.

Les dimensions des cristallites de LPSO étant généralement larges, la diffusion d'hydrogène de la surface vers le centre est longue. Sun *et al.* ont pallié à ce problème en traitant leurs alliages  $Mg_{12}NiY$  à ultra haute pression (4 GPa) entre 800°C et 1300°C, permettant d'affiner la microstructure (diminuer la taille des cristallites) et d'améliorer les cinétiques de réaction [153].

### I-III.2.c. Implants biomédicaux

Un fort intérêt est porté sur les alliages de magnésium et les LPSO en particulier pour les applications biomédicales telles que les endoprothèses ou les implants orthopédiques [115,154–158]. Tout comme les autres types d'alliages, les études portent sur la compréhension des effets de la structure et de la microstructure sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion [59,159]. Les essais de corrosion sont cependant réalisés dans un environnement physiologique. Les alliages sont donc testés *in vitro* dans une solution contenant typiquement du NaCl, du  $MgCl_2$  et du  $CaCl_2$ , ou directement *in vivo*. L'influence de la solution étant importante, des résultats différents des études classiques (solution aqueuse contenant seulement du NaCl) sont obtenus [160]. L'enjeu est de contrôler la cinétique de dégradation de l'alliage pour qu'elle corresponde au temps de convalescence (ni trop lent ni trop rapide) [161]. Les phases LPSO ont des effets ambivalents sur la résistance à la corrosion des alliages de Mg (discutés dans la section suivante), ce qui représente un levier d'action intéressant pour contrôler la vitesse de dégradation (*i.e.* design du LPSO : type, composition chimique, proportion dans l'alliage, ...).

### I-III.3. Rôle des phases LPSO dans la corrosion des alliages de magnésium

D'une manière générale, les phases secondaires jouent un rôle critique dans la corrosion des alliages et en particulier ceux à base de magnésium, dont la matrice ( $\alpha$ -Mg) est très active d'un point de vue électrochimique [45,162–165]. En effet, ces phases peuvent agir soit comme une barrière à l'oxydation si elles forment une couche passive efficace soit au contraire favoriser la corrosion par couplage galvanique (figure I-13) [72,166–168]. En fonction de leur composition chimique, de leur répartition et de leur morphologie, elles peuvent donc accélérer ou ralentir la corrosion de l'alliage. Il en est de même avec les phases LPSO. Zhang *et al.* ont mis en évidence l'influence de la proportion ainsi que de la

répartition de la phase LPSO sur la vitesse de corrosion d'alliages Mg-Zn-Y [169]. Xu *et al.* ont montré qu'une microstructure en fines lamelles de LPSO étaient plus délétères pour la corrosion de l'alliage Mg-Gd-Y-Zn-Ag que de larges zones puisqu'elles facilitent la détérioration de la couche passive de MgO [170]. Le même phénomène a été observé avec un alliage Mg-Zn-Y-Ti [120]. Plusieurs études reportent néanmoins une amélioration de la résistance à la corrosion en présence de LPSO. Par exemple, la corrosion de l'alliage GZ51K est moindre et plus uniforme lorsque le LPSO est présent [171]. Cependant, d'autres études reportent l'effet inverse. C'est le cas des travaux de Srinivasan *et al.* avec des alliages Mg-Gd-Zn dans lesquels la phase LPSO favorise la corrosion filiforme. De plus, lorsque la proportion de phase LPSO augmente, la corrosion à long terme est favorisée par le couplage galvanique avec la phase  $\alpha$ -Mg moins noble [137,172]. Cet effet est d'autant plus important quand la phase LPSO contient du Nickel, qui est un métal plus noble que le zinc [53,173]. Ces effets de couplage peuvent cependant être limités par l'addition d'autres éléments protégeant l'ensemble de l'alliage. Par exemple, il a été observé que l'ajout de d'aluminium ou de lanthane comme quatrième élément à l'alliage  $Mg_{97}ZnY_2$  améliore sa résistance à la corrosion en formant une couche d'oxyde dense et uniforme en surface [174].

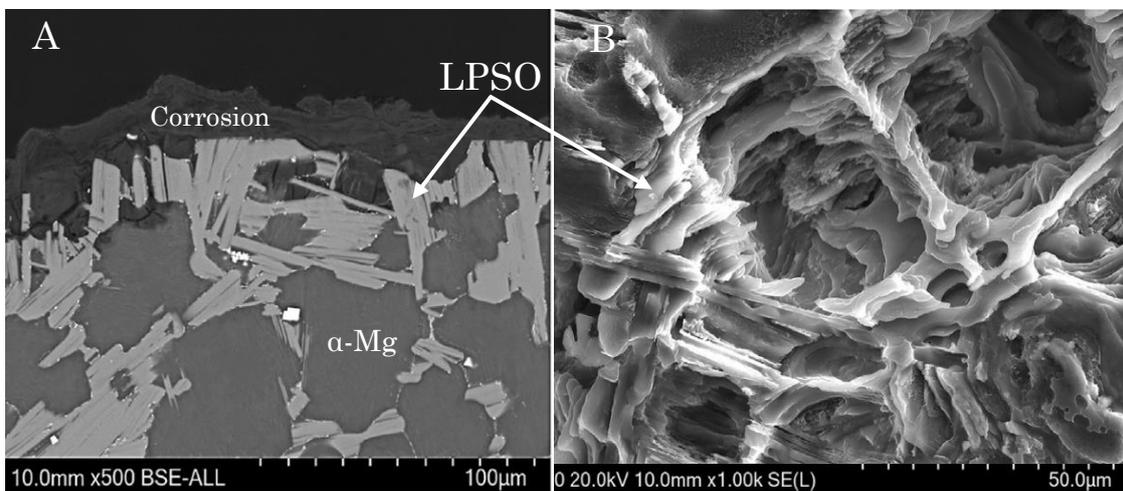


Figure I-13 : Images MEB de l'alliage  $Mg_{85.76}Zn_{4.86}Ti_{0.6}Y_{8.78}$  après immersion dans une solution 0.6 M NaCl illustrant A- l'effet barrière de la phase LPSO et B- la corrosion favorisée de  $\alpha$ -Mg, issu de [120].

## I-IV. Modélisation des cinétiques de réaction

Afin d'introduire le travail réalisé sur la modélisation des cinétiques d'hydrolyse, la dernière partie de l'état de l'art est consacrée à la présentation des modèles classiques en chimie du solide (appliquée aux poudres) et à la modélisation des réactions d'hydrolyse.

### I-IV.1. Modélisation des cinétiques en chimie du solide

#### I-IV.1.a. Mécanismes de nucléation et croissance

Les réactions de transformation des solides sont généralement décrites par deux mécanismes concomitants que sont la germination (ou nucléation) et la croissance [175–179]. La germination représente la création de l'interface réactionnelle (*i.e.* formation des germes/nucléus) et correspond à la fabrication d'une petite étendue de la phase produite au sein de la phase réactive. La croissance est le grossissement de cette petite étendue dans le volume du réactif, c'est la progression de l'interface réactionnelle. Il existe différentes lois cinétiques pour chacun de ces mécanismes. Ces lois sont des cas limites ou parfaits qui permettent une résolution simple de la cinétique de transformation.

Pour la germination, il existe le cas de la germination instantanée. À l'instant  $t=0$  il n'existe aucun germe et à l'instant  $0+dt$  tous les germes censés se former sont présents. Cela décrit donc une cinétique qui est régie par la croissance. Le plus petit degré de complexité supérieur correspond à une vitesse de germination constante ou linéaire. Le nombre de germe à l'instant  $t$  vaut donc  $k_g \times t$  avec  $k_g$  la vitesse d'apparition des germes en nombre de germe par unité de temps. La germination d'ordre 1 (loi exponentielle) décrit le cas où il existe des sites potentiels de germination [177]. Ici, le nombre de germes à l'instant  $t$  dépend de la probabilité qu'un site potentiel soit activé par unité de temps. Il existe encore d'autres cas plus complexes comme la germination en plusieurs étapes (loi de puissance) ou la germination en chaîne branchées. Dans ces deux derniers exemples, la création d'un germe favorise la formation d'autres à proximité.

Ces lois sont valables uniquement si la croissance n'est pas considérée. La croissance des germes crée un volume déjà transformé dans lequel la germination n'est plus possible. Il est donc nécessaire de retrancher le nombre de germes qui auraient dû apparaître dans le volume déjà recouvert, ces derniers sont appelés germes « fantômes » [180–184].

Soustelle *et al.* ont proposé une solution dans le cas d'une germination en surface uniquement [185]. Ils définissent une surface libre de germination ( $S_L$ ) et une fréquence

surfaccique de germination ( $\gamma$ ) qui leur permettent d'exprimer la vitesse de germination ( $v_{ger}$ ) comme suit :

$$v_{ger} = \gamma \times S_L \quad I.10$$

La fréquence libre  $\gamma$  suit une loi du type de celles exposées plus haut. Cette expression est intéressante puisqu'elle prend en compte l'effet de la croissance des germes sur la vitesse de germination.

La croissance peut être définie comme la variation de quantité de réactif transformé au cours du temps. Elle peut être isotrope (*i.e.* sans direction privilégiée) ou anisotrope si la vitesse de la croissance radiale ou de la croissance vers le cœur de la particule est significativement plus grande que l'autre (figure I.14). L'autre facteur important à considérer est la direction de la croissance qui peut être interne ou externe (Figure I-14). La croissance d'un germe se déroule en plusieurs étapes de diffusion et de réactions interfaciales. Les réactions interfaciales peuvent se dérouler soit à l'interface interne (solide initial/solide final) soit à l'interface externe (solide final/ liquide ou gaz). Pour permettre une expression simple de la cinétique, il est admis qu'une étape est limitante et que c'est celle-ci qui fixe la vitesse de croissance.

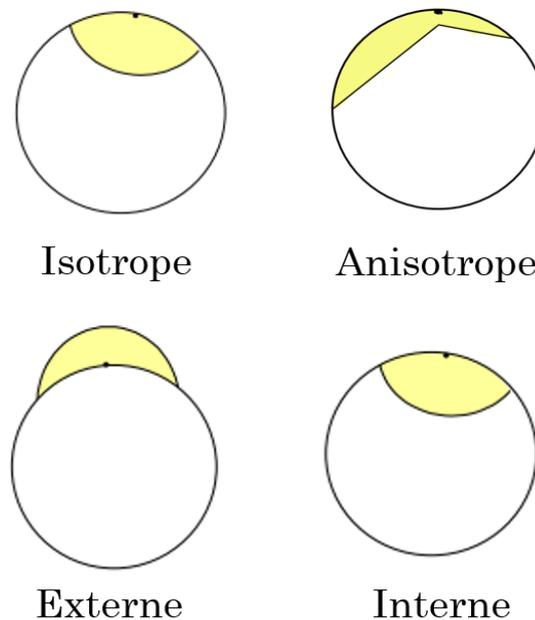


Figure I-14 : Les différents modes de croissance de la nouvelle phase, adapté de [177].

En prenant en compte la germination et la croissance, il est possible de formuler des modèles de transformation pour les réactions dans les solides.

### I-IV.1.b. Modèles classiques de transformation de phase

Selon les lois de germination et de croissance choisies, différents modèles de transformation existent. Sharp *et al.* en ont répertorié dix parmi les plus communs, ils sont résumés dans le tableau I-2 [186,187]. Ces modèles sont notés  $X_n$  avec  $X=A$  pour Avrami,  $D$  pour diffusion  $F$  pour « First Order » et  $R$  pour réaction d'interface. Dans cette notation,  $n$  est relatif à la dimension du grain et à la croissance des germes. Leurs hypothèses et domaines d'application sont détaillés plus bas. Dans ces articles, les lois de vitesse (avancement de réaction  $\alpha$ ) sont exprimées par les expressions suivantes :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \times f(\alpha) \quad \text{I.11}$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{I.12}$$

La constante cinétique  $k$  a une signification qui dépend des lois de germination et de croissance ainsi que de la géométrie des grains. Les fonctions  $f(\alpha)$  et  $g(\alpha)$  correspondent respectivement aux formes différentielle et intégrale du modèle considéré.

Tableau I-2 : Modèles de transformation, adapté de Sharp *et al.* [186].

Modèle	Forme différentielle $f(\alpha)$	Forme intégrale $g(\alpha)$
$D_1$	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
$D_2$	$1/-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
$D_3$	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
$D_4$	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$
$F_1/A_1$	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
$F_0/R_1$	1	$\alpha$
$R_2$	$(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
$R_3$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
$A_2$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
$A_3$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
$B_1$	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]+c$

Les équations  $D_n$  sont issues d'une germination instantanée et d'une croissance limitée par une étape de diffusion avec un développement interne. La germination a lieu sur tous les grains en même temps et chaque germe occupe la surface d'un grain. L'étape limitante est la diffusion d'intermédiaires réactionnels dans la couche de produit formée. Cette loi dépend de la symétrie du système. La loi parabolique  $D_1$  correspond à une

diffusion à une dimension (pour des grains en forme de plaquettes par exemple). Pour des grains cylindriques, c'est la loi  $D_2$  qui est obtenue. La loi empirique  $D_3$  est connue sous le nom de modèle de Jander. Si elle n'a pas de sens physique, c'est toutefois une application de la loi parabolique, valable en symétrie plane, pour une géométrie sphérique. La loi cinétique  $D_4$  déterminée par Ginstling et Brounshtein décrit une diffusion dans des grains sphériques. La cinétique d'ordre 1 ( $F_1$ ) résulte d'une germination aléatoire suivie d'une croissance instantanée.

Les lois  $R_n$  décrivent une germination instantanée et une croissance limitée par une étape d'interface interne (en électrochimie il est question de cinétique contrôlée par le transfert de charge).  $R_1$  décrit cette cinétique pour des plaquettes,  $R_2$  pour des cylindres et  $R_3$  pour des sphères. Cette dernière loi est connue sous le nom de cœur rétrécissant (« contracting volume » ou « shrinking core ») [188–192].

Le modèle « Avrami-Erofeev » développé initialement par Johnson et Mehl considère une germination dans le volume et une croissance isotrope des germes [180–182,193]. Ce modèle prend en compte le recouvrement des sites potentiels de germination. Il a été très largement employé depuis son établissement et se trouve particulièrement adapté pour décrire les phénomènes de recristallisation dans les solides [194–196]. Bien que développés indépendamment, les modèles du premier ordre  $F_1$  et d'Avrami  $A_1$  ont la même expression mathématique que l'on trouve parfois attribué à Mampel [197]. Ce dernier a développé un modèle en considérant des grains et des germes sphériques de croissance interne et isotrope. La germination a lieu en surface de manière aléatoire et la croissance est limitée par une réaction d'interface interne.

Enfin, le modèle Prout-Tompkins ( $B_1$ ) a été développé pour décrire des réactions auto catalytiques du fait de l'exothermicité de la réaction ou de la formation de fissures augmentant la surface de réaction [198]. Cette fonction contient un terme croissant dit de « fertilité » et un terme décroissant dit de « mortalité ». Elle est équivalente au procédé autogène d'Akulov et à la fonction logistique, solution du modèle de Verhulst [179,199–201].

## I-IV.2. Modélisation des cinétiques en hydrolyse

L'application des modèles de transformation de phase à la réaction d'hydrolyse n'est pas chose aisée. En effet, ces modèles sont formulés pour des phases homogènes et des grains ayant des géométries parfaites. Cependant, les études d'hydrolyse avec des poudres à base de Mg impliquent souvent plusieurs phases au sein d'un même grain, plusieurs intermédiaires réactionnels dans la solution ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ...) et des géométries imparfaites dues au broyage mécanique.

Certains auteurs se basent tout de même sur ces modèles pour décrire les cinétiques de réaction qu'ils obtiennent. Öz *et al.* ont par exemple comparé le modèle d'Avrami (lois  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ) au modèle de cœur rétrécissant ( $R_3$ ) pour représenter les données d'hydrolyse de solutions d'acide acétique avec des poudres de Mg broyées avec différents additifs [202]. Ils ont obtenu une meilleure corrélation avec le second modèle ( $R_3$ ) pour le Mg broyé sans additifs et avec le modèle d'Avrami pour les poudres contenant des additifs. Ils concluent de ces résultats que la cinétique de réaction de la poudre Mg seule est régie par la propagation de l'interface réactionnelle à l'intérieur du grain et que c'est un mécanisme de nucléation et croissance qui dicte la cinétique des poudres composites. Cependant, le paramètre  $n$  de l'expression d'Avrami est laissé libre et prend des valeurs inférieures à 1 pour les trois poudres composites. Ce qui, d'après Sharp *et al.*, correspond plutôt à une cinétique limitée par la diffusion des espèces au travers de la couche de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formée ( $D_n$ ) [186]. Rodriguez *et al.* ont testé la majorité des modèles cités précédemment pour modéliser la réaction de rebuts de Mg avec une solution 0.6 M  $\text{MgCl}_2$  [203]. Les meilleurs coefficients de corrélation sont obtenus pour les modèles de propagation de l'interface basés sur la géométrie des grains ( $R_2$  et  $R_3$ ).

D'une manière générale, les études cinétiques concernant l'hydrolyse de Mg ou de  $\text{MgH}_2$  reposent sur la détermination de l'ordre de réaction  $n$  tel que l'ont proposé Sharp *et al.* [186]. La réaction est considérée comme étant contrôlée par la diffusion (1 dimension) si l'ordre est proche de 0.62 et par la propagation de l'interface réactionnelle (3 dimensions) si  $n$  est proche de 1.07 [36,37,95,204–207]. Ces analyses restent cependant limitées par la qualité de la régression linéaire qui contraint les auteurs à considérer les données seulement entre 10% et 50% d'avancement. Lorsque le début et la fin de réaction sont pris en compte, la corrélation donnée/régression est moins bonne. De plus, les paramètres  $n$  sont obtenus dans des conditions expérimentales différant des hypothèses théoriques des modèles. Il faut aussi noter que plusieurs modèles théoriques conduisent à des valeurs de  $n$  proches, ce qui complique la distinction d'un modèle à l'autre.

Seulement quelques auteurs ont présenté des modèles basés sur d'autres approches pour représenter les cinétiques d'hydrolyse de composés à base de Mg. Il est possible de citer Berezovets *et al.* qui ont étudié l'effet catalytique de  $MgCl_2$  sur la réaction d'hydrolyse de  $MgH_2$  [208]. Les mécanismes élémentaires considérés sont l'augmentation de la concentration en  $Mg(OH)_2$  avec le début de la réaction, jusqu'à atteindre une concentration critique qui initie la nucléation de la phase  $Mg(OH)_2$ . Enfin, la fin de réaction est déterminée par la déposition de  $Mg(OH)_2$  sur la surface de particules libres (*i.e.* contrôlé par la diffusion). Cette approche représente fidèlement les courbes expérimentales (figure I-15) et a l'avantage d'être supportée par les mesures d'évolution du pH et les analyses DRX des poudres formées.

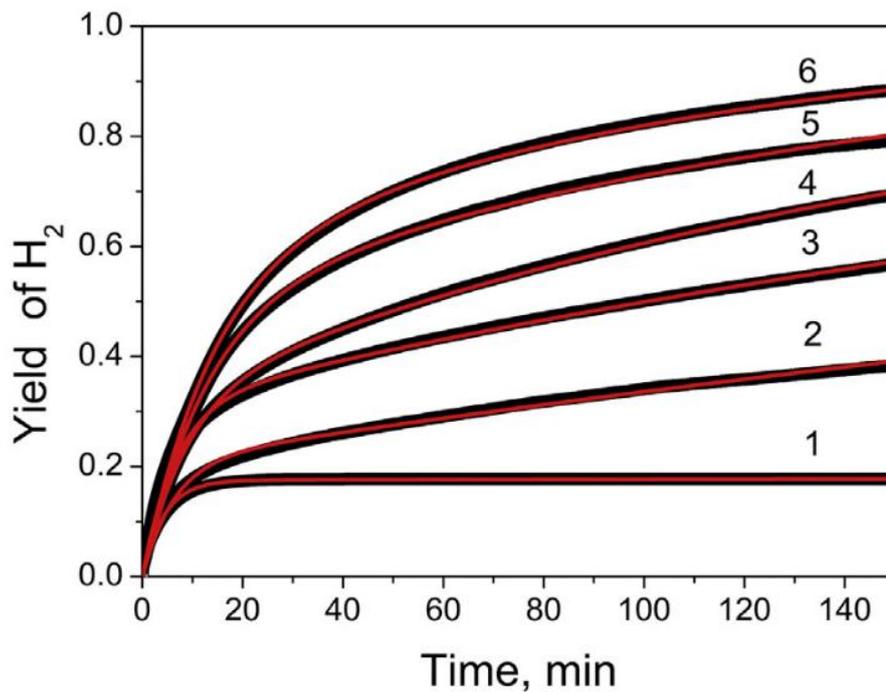


Figure I-15 : Hydrolyse de  $MgH_2$  dans des solutions  $MgCl_2$  à différentes concentration (courbes noires) et modélisation proposée par Berezovetz *et al.* (courbes rouges), issu de [208].

## IV-V. Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de rappeler les principaux moyens de production de dihydrogène ainsi que les avantages de la méthode d'hydrolyse. De nombreuses études ont été dédiées à la compréhension des mécanismes de corrosion du Mg dans un but d'optimiser la durabilité des alliages. De plus, certains travaux se concentrent sur la réduction de la résistance à la corrosion pour produire de l'H<sub>2</sub> efficacement par hydrolyse. Plusieurs atouts de l'hydrolyse avec le magnésium peuvent être mis en avant : i) l'abondance de l'élément, ii) un coût de l'hydrogène potentiellement bas, iii) la revalorisation d'alliages en fin de vie et iv) l'aspect sûreté et « propre » pour l'environnement. Elle offre également la possibilité d'alimenter des systèmes hors réseau et de produire l'hydrogène à la demande pour éviter le stockage. La génération d'hydrogène sous pression est théoriquement possible et doit être explorée.

Avant ces travaux de thèse, les phases LPSO n'avaient pas été étudiés en tant que matériaux pour la réaction d'hydrolyse. Ce sont des phases qui ont attiré beaucoup d'attention d'un point de vue fondamental pour la résolution de leur structure atomique et d'un point de vue pratique pour les excellentes propriétés mécaniques qu'elles procurent aux alliages de Mg. Les propriétés de corrosion d'alliages contenant des phases LPSO ont été étudiées à plusieurs reprises mais principalement à l'échelle de la microstructure et en considérant principalement l'interaction LPSO / Matrice ( $\alpha$ -Mg). Les propriétés de corrosion intrinsèques aux phases LPSO restent à découvrir.

La théorie classique de transformation dans les solides est presque exclusivement basée sur le mécanisme de nucléation et croissance en phase homogène. Les modèles sont développés à partir d'hypothèses sur l'apparition des germes, la croissance de la phase et la géométrie des poudres. Ils se restreignent donc *stricto sensu* à des cas bien spécifiques et des difficultés apparaissent pour décrire des cas réels plus complexes tels que celui de la corrosion de poudres métalliques comprenant plusieurs phases.

Avant de décrire les principaux résultats obtenus durant ce travail de thèse, les méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées seront exposées dans le chapitre II. Les objectifs de cette thèse sont divisés en trois thématiques présentées aux chapitres III, IV et V. Le premier (chapitre III) consiste à caractériser la réaction d'hydrolyse avec des alliages contenant des phases LPSO et d'étudier les propriétés et mécanismes de corrosion de ces derniers. Le second objectif (chapitre IV) est de proposer un modèle cohérent capable de représenter fidèlement l'ensemble des courbes d'hydrolyse obtenues avec les alliages

LPSO. Le dernier objectif (chapitre V) consiste à explorer les conditions de la génération d'hydrogène à haute pression (jusqu'à 1000 bars). Enfin, les conclusions de ce travail les perspectives qu'il offre seront présentées.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today*. **139** (2009) 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- [2] IPCC, Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, 2018. [www.environmentalgraphiti.org](http://www.environmentalgraphiti.org).
- [3] M.M. Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, *Int. J. Eng. Adv. Technol.* (2015) 2249–8958.
- [4] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* **476** (1999) 92–93.
- [5] X. Vigor, Vision de l'hydrogène pour une énergie décarbonée, in: *Chim. Énergies Nouv.*, Mediachimie, 2021: pp. 173–186. <https://www.mediachimie.org/ressource/vision-de-l'hydrogene-pour-une-energie-decarbonee>.
- [6] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **36** (2010) 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [7] K. Ayers, *Curr. Opin. Electrochem.* **18** (2019) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.08.008>.
- [8] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy*. **33** (2008) 2337–2354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>.
- [9] Rte-France, (2022).
- [10] S. Yalçın, *Int. J. Hydrogen Energy*. **14** (1989) 551–561. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(89\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90113-4).
- [11] A. Tilche, M. Galatola, *Water Sci. Technol.* **57** (2008) 1683–1692. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.039>.
- [12] D.B. Levin, H. Zhu, M. Beland, N. Cicek, B.E. Holbein, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.027>.
- [13] A. Demirbaş, M.F. Demirbaş, *Energy Sources*. **25** (2003) 317–329. <https://doi.org/10.1080/00908310390142352>.
- [14] W. Khetkorn, R.P. Rastogi, A. Incharoensakdi, P. Lindblad, D. Madamwar, A. Pandey, C. Larroche, *Bioresour. Technol.* **243** (2017) 1194–1206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.085>.
- [15] N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi, *Int. J. Hydrogen Energy*. **45** (2020) 22492–22512. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.182>.
- [16] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy*. **34** (2009) 8799–8817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.078>.

- [17] Y. Asada, J. Miyake, J. Biosci. Bioeng. **88** (1999) 1–6. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(99\)80166-2](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(99)80166-2).
- [18] T. Hiraki, M. Takeuchi, M. Hisa, T. Akiyama, Mater. Trans. **46** (2005) 1052–1057. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1052>.
- [19] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, Renew. Sustain. Energy Rev. **13** (2009) 845–853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>.
- [20] D. Qiao, Y. Lu, Z. Tang, X. Fan, T. Wang, T. Li, P.K. Liaw, Int. J. Hydrogen Energy. **44** (2019) 3527–3537. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.124>.
- [21] O.A. Buryakovskaya, A.I. Kurbatova, M.S. Vlaskin, G.E. Valyano, A. V. Grigorenko, G.N. Ambarayan, A.O. Dudoladov, Sustainability. **14** (2022) 1–34. <https://doi.org/10.3390/su14084496>.
- [22] T. Hiraki, S. Yamauchi, M. Iida, H. Uesugi, T. Akiyama, Environ. Sci. Technol. **41** (2007) 4454–4457. <https://doi.org/10.1021/es062883l>.
- [23] M.S. Vlaskin, E.I. Shkolnikov, A. V. Bersh, A.Z. Zhuk, A. V. Lisicyn, A.I. Sorokovikov, Y. V. Pankina, J. Power Sources. **196** (2011) 8828–8835. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.013>.
- [24] M. Legrée, J. Sabatier, F. Mauvy, A. salam Awad, F. Matthieu, F. Bos, J. Bobet, J. Energy Power Technol. (2020). <https://doi.org/10.21926/jept.2002004>.
- [25] E.Y. Marrero-Alfonso, A.M. Beaird, T.A. Davis, M.A. Matthews, Ind. Eng. Chem. Res. **48** (2009) 3703–3712. <https://doi.org/10.1021/ie8016225>.
- [26] U.B. Demirci, P. Miele, Energy Environ. Sci. **2** (2009) 627–637. <https://doi.org/10.1039/b900595a>.
- [27] G. Moussa, R. Moury, U.B. Demirci, T. Şener, P. Miele, Int. J. Energy Res. **37** (2013) 825–842. <https://doi.org/10.1002/er.3027>.
- [28] U.B. Demirci, Int. J. Hydrogen Energy. **42** (2017) 9978–10013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.154>.
- [29] U.B. Demirci, S. Bernard, R. Chiriac, F. Toche, P. Miele, J. Power Sources. **196** (2011) 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.031>.
- [30] Y. Shang, C. Pistidda, G. Gizer, T. Klassen, M. Dornheim, J. Magnes. Alloy. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.007>.
- [31] R. V. Denys, I.Y. Zavaliy, V. Paul-Boncour, V. V. Berezovets, I. V. Koval’chuk, A.B. Riabov, Intermetallics. **18** (2010) 1579–1585. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.04.011>.
- [32] S. Sleiman, J. Huot, Molecules. **27** (2022) 1–14.
- [33] S. Sleiman, J. Huot, J. Alloys Compd. **861** (2021) 158615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158615>.
- [34] S. Couillaud, E. Gaudin, J. Andrieux, S. Gorsse, M. Gayot, J.L. Bobet, Int. J. Hydrogen Energy. **37** (2012) 11824–11834. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.025>.
- [35] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, C.J. Fang, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy. **37** (2012) 12358–12364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.098>.

- [36] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, H. Wang, Y.J. Wen, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*. **38** (2013) 2973–2978. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.092>.
- [37] S. Zhong, C. Wu, J. Li, Y. Chen, Y. Wang, Y. Yan, *J. Alloys Compd.* **851** (2021) 156762. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156762>.
- [38] P. Liu, H. Wu, C. Wu, Y. Chen, Y. Xu, X. Wang, Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*. **40** (2015) 3806–3812. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.105>.
- [39] I. Avrahami, N. Shvalb, M. Sasson, Y. Nagar, O. Dahan, I. Dayee, A. Schechter, *Int. J. Hydrogen Energy*. **45** (2020) 15270–15280. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.203>.
- [40] Y. Kojima, Y. Kawai, H. Nakanishi, S. Matsumoto, *J. Power Sources*. **135** (2004) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.079>.
- [41] S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Petillo, M. Binder, *Int. J. Hydrogen Energy*. **25** (2000) 969–975. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00021-5).
- [42] M. Fleischer, Recent estimates of the abundances of the elements in this earth's crust, 1953. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/cir285>.
- [43] S.V.S. Prasad, S.B. Prasad, K. Verma, R.K. Mishra, V. Kumar, S. Singh, *J. Magnes. Alloy*. **10** (2022) 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.012>.
- [44] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, *Prog. Mater. Sci.* **89** (2017) 92–193. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [45] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Third edit, 1985. <https://automaterials.files.wordpress.com/2019/01/corrosion-engineering.pdf>.
- [46] S. Al Bacha, Générateur d ' Hydrogène « vert » pour mobilité légère ou de courte distance, Bordeaux, L Université D E Libanaise, E T D E L Université, 2020.
- [47] E. Al Asmar, Systèmes ternaires à base de magnésium: synthèse, structure, propriétés physiques, stockage et / ou production d'hydrogène, Bordeaux, L Université D E Libanaise, E T D E L Université, 2018.
- [48] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in Aqueous solutions*, 1974. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143>.
- [49] S. Fajardo, G.S. Frankel, *Electrochim. Acta*. **165** (2015) 255–267. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.021>.
- [50] E. Alasmar, I. Aubert, A. Durand, M. Nakhl, M. Zakhour, E. Gaudin, J.L. Bobet, *Int. J. Hydrogen Energy*. **44** (2019) 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.233>.
- [51] M. del Rosario Silva Campos, *The Role of Intermetallic Phases in the Corrosion of Magnesium-Rare Earth Alloys*, 2016. <https://d-nb.info/1114820385/34>.
- [52] K. Gusieva, C.H.J. Davies, J.R. Scully, N. Birbilis, *Int. Mater. Rev.* **60** (2015) 169–194. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000046>.
- [53] J. Wang, S. Gao, X. Liu, X. Peng, K. Wang, S. Liu, W. Jiang, S. Guo, F. Pan, *J. Magnes. Alloy*. **8** (2020) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.11.010>.

- [54] S.-L. Li, J.-M. Song, J.-Y. Uan, *J. Alloys Compd.* **772** (2019) 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.154>.
- [55] X. Zong, J. Zhang, W. Liu, J. Chen, K. Nie, C. Xu, *Adv. Eng. Mater.* **19** (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adem.201600606>.
- [56] P. Bajger, J.M.A. Ashbourn, V. Manhas, Y. Guyot, K. Lietaert, L. Geris, *Biomech. Model. Mechanobiol.* **16** (2017) 227–238. <https://doi.org/10.1007/s10237-016-0812-3>.
- [57] X. Zong, J. Zhang, W. Liu, Y. Zhang, Z. You, C. Xu, *Adv. Eng. Mater.* **20** (2018) 1–26. <https://doi.org/10.1002/adem.201800017>.
- [58] B.L. Mordike, T. Ebert, *Mater. Sci. Eng. A.* **302** (2001) 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4).
- [59] X. Zhao, L.L. Shi, J. Xu, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **18** (2013) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.016>.
- [60] R.B. Goodrich, R.C. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **99** (1952) 207C. <https://doi.org/10.1149/1.2779740>.
- [61] R. Mohtadi, F. Mizuno, Beilstein *J. Nanotechnol.* **5** (2014) 1291–1311. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.143>.
- [62] Mohtadi, *Angew. Commun.* (n.d.).
- [63] F. Tong, S. Wei, X. Chen, W. Gao, *J. Magnes. Alloy.* **9** (2021) 1861–1883. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.04.011>.
- [64] M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, H. Habazaki, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 8258–8267. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.046>.
- [65] S. Thomas, N. V. Medhekar, G.S. Frankel, N. Birbilis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **19** (2015) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.09.005>.
- [66] N. Birbilis, G. Williams, K. Gusieva, A. Samaniego, M.A. Gibson, H.N. McMurray, *Electrochem. Commun.* **34** (2013) 295–298. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.021>.
- [67] Y.X. Zhu, G.L. Song, P.P. Wu, *J. Magnes. Alloy.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.019>.
- [68] L. Yang, X. Zhou, M. Curioni, S. Pawar, H. Liu, Z. Fan, G. Scamans, G. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) C362–C368. <https://doi.org/10.1149/2.1041507jes>.
- [69] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, *Electrochim. Acta.* **121** (2014) 394–406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.124>.
- [70] S. Leleu, B. Rives, N. Causse, N. Pébère, *J. Magnes. Alloy.* **7** (2019) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.12.002>.
- [71] I.B. Singh, M. Singh, S. Das, *J. Magnes. Alloy.* **3** (2015) 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2015.02.004>.
- [72] A. Pardo, S. Feliu, M.C. Merino, R. Arrabal, E. Matykina, *Int. J. Corros.* **2010** (2010) 7–13. <https://doi.org/10.1155/2010/953850>.
- [73] S. Fajardo, J. Bosch, G.S. Frankel, *Corros. Sci.* **146** (2019) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.039>.

- [74] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, J. Bosch, G.S. Frankel, *Prog. Mater. Sci.* **146** (2017) 92–193. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [75] G.S. Frankel, A. Samaniego, N. Birbilis, *Corros. Sci.* **70** (2013) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.017>.
- [76] A. Samaniego, B.L. Hurley, G.S. Frankel, *J. Electroanal. Chem.* **737** (2015) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.04.013>.
- [77] Y. Li, Z. Shi, X. Chen, A. Atrens, *J. Magnes. Alloy.* **9** (2021) 2049–2062. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.002>.
- [78] X.B. Xie, C. Ni, B. Wang, Y. Zhang, X. Zhao, L. Liu, B. Wang, W. Du, *J. Alloys Compd.* **816** (2020) 152634. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152634>.
- [79] X. Hou, Y. Wang, Y. Yang, R. Hu, G. Yang, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, H. Shi, L. Yang, Z.G. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy.* **44** (2019) 24086–24097. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.148>.
- [80] L. Yang, X. Hou, K. Hou, H. Shi, L. Feng, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.210>.
- [81] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, *J. Alloys Compd.* **404–406** (2005) 712–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.098>.
- [82] J.Y. Uan, M.C. Lin, C.Y. Cho, K.T. Liu, H.I. Lin, *Int. J. Hydrogen Energy.* **34** (2009) 1677–1687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.097>.
- [83] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **353** (2003) 12–15. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01306-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01306-3).
- [84] Y. Kojima, K.I. Suzuki, Y. Kawai, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 2227–2229. <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000017794.92899.bd>.
- [85] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.Y. Huot, *Int. J. Hydrogen Energy.* **31** (2006) 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.01.001>.
- [86] B.S. Krumgalz, *I. Oceanographic, J. Phys. Chem. Ref. Data.* **46** (2017) 1–16. <https://doi.org/10.1063/1.5006028>.
- [87] M.H. Grosjean, L. Roué, *J. Alloys Compd.* **416** (2006) 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.008>.
- [88] T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J.F. Silvain, J.L. Bobet, *Int. J. Hydrogen Energy.* **39** (2014) 3109–3117. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.082>.
- [89] X. Hou, H. Shi, L. Yang, K. Hou, Y. Wang, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, Y. Yang, *J. Magnes. Alloy.* **9** (2021) 1068–1083. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.020>.
- [90] Y. Liu, X. Wang, H. Liu, Z. Dong, G. Cao, M. Yan, *J. Power Sources.* **251** (2014) 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.104>.
- [91] Z.H. Tan, L.Z. Ouyang, J.M. Huang, J.W. Liu, H. Wang, H.Y. Shao, M. Zhu, *J. Alloys Compd.* **770** (2019) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.122>.
- [92] B. Yang, J. Zou, T. Huang, J. Mao, X. Zeng, W. Ding, *Chem. Eng. J.* **371** (2019) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.046>.

- [93] M. Huang, L. Ouyang, Z. Chen, C. Peng, X. Zhu, M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*. **42** (2017) 22305–22311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.099>.
- [94] E. Alasmar, A.S. Awad, D. Hachem, T. Tayeh, M. Nakhl, M. Zakhour, E. Gaudin, J.L. Bobet, *J. Alloys Compd.* **740** (2018) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.305>.
- [95] A.S. Awad, E. El-Asmar, T. Tayeh, F. Mauvy, M. Nakhl, M. Zakhour, J.L. Bobet, *Energy*. **95** (2016) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.004>.
- [96] S. Al Bacha, S.A. Pighin, G. Urretavizcaya, M. Zakhour, M. Nakhl, F.J. Castro, J.L. Bobet, *Int. J. Hydrogen Energy*. **45** (2020) 20883–20893. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.214>.
- [97] S. Oh, H. Kim, M. Kim, K. Eom, J. Kyung, D. Kim, E. Cho, H. Kwon, *J. Alloys Compd.* **741** (2018) 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.257>.
- [98] S.K. Oh, M.J. Kim, K.S. Eom, J.S. Kyung, D.H. Kim, E.A. Cho, H.S. Kwon, *Int. J. Hydrogen Energy*. **41** (2016) 5296–5303. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.067>.
- [99] S.K. Oh, T.H. Cho, M.J. Kim, J.H. Lim, K.S. Eom, D.H. Kim, E.A. Cho, H.S. Kwon, *Int. J. Hydrogen Energy*. **42** (2017) 7761–7769. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.138>.
- [100] X. Hou, Y. Wang, Y. Yang, R. Hu, G. Yang, L. Feng, G. Suo, *Energy*. **188** (2019) 116081. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116081>.
- [101] E. Al Asmar, S. Tencé, J.L. Bobet, B. Ourane, M. Nakhl, M. Zakhour, E. Gaudin, *Inorg. Chem.* **57** (2018) 14152–14158. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02007>.
- [102] S. Al Bacha, A.S. Awad, E. El Asmar, T. Tayeh, J.L. Bobet, M. Nakhl, M. Zakhour, *Int. J. Hydrogen Energy*. **44** (2019) 17515–17524. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.123>.
- [103] S. Al Bacha, I. Aubert, M. Zakhour, M. Nakhl, J.-L. Bobet, *J. Alloys Compd.* **845** (2020) 156283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156283>.
- [104] C.Y. Cho, K.H. Wang, J.Y. Uan, *Mater. Trans.* **46** (2005) 2704–2708. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2704>.
- [105] J.Y. Uan, C.Y. Cho, K.T. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*. **32** (2007) 2337–2343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.014>.
- [106] R. Akbarzadeh, J.A. Adeniran, M. Lototsky, A. Asadi, *J. Clean. Prod.* **276** (2020) 123198. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123198>.
- [107] A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matsushita, K. Hayashi, J. Koike, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 1894–1900. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0260>.
- [108] D.H. Ping, K. Hono, Y. Kawamura, A. Inoue, *Philos. Mag. Lett.* **82** (2002) 543–551. <https://doi.org/10.1080/0950083021000018652>.
- [109] E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, *Acta Mater.* **50** (2002) 3845–3857. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00191-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00191-X).
- [110] Y. Kawamura, M. Yamasaki, *Mater. Trans.* **48** (2007) 2986–2992. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2007142>.

- [111] Y. Kawamura, T. Kasahara, S. Izumi, M. Yamasaki, *Scr. Mater.* **55** (2006) 453–456. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.011>.
- [112] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Intermetallics*. **31** (2012) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.010>.
- [113] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Intermetallics*. **31** (2012) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.010>.
- [114] M. Tane, Y. Nagai, H. Kimizuka, K. Hagihara, Y. Kawamura, *Acta Mater.* **61** (2013) 6338–6351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.041>.
- [115] D. Xu, E.H. Han, Y. Xu, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **26** (2016) 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.03.006>.
- [116] V. Charbonnier, K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 0–11. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02080>.
- [117] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12506-0>.
- [118] K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, A. Yasuhara, H. Inui, *Acta Mater.* **99** (2015) 228–239. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.004>.
- [119] K. Sato, S. Matsunaga, S. Tashiro, Y. Yamaguchi, T. Kiguchi, T.J. Konno, *Mater. Trans.* **56** (2015) 928–932. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MH201406>.
- [120] P. Cheng, Y. Zhao, R. Lu, H. Hou, *J. Alloys Compd.* **764** (2018) 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.056>.
- [121] J.K. Kim, W. Guo, P.P. Choi, D. Raabe, *Scr. Mater.* **156** (2018) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.017>.
- [122] K. Inoue, K. Yoshida, Y. Nagai, K. Kishida, H. Inui, *Sci. Rep.* **11** (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82705-3>.
- [123] X.F. Gu, T. Furuhashi, L. Chen, P. Yang, *ArXiv*. (2018) 1–17.
- [124] B.P. Geiser, T.F. Kelly, D.J. Larson, J. Schneir, J.P. Roberts, *Microsc. Microanal.* **13** (2007) 437–447. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070948>.
- [125] J. Gröbner, A. Kozlov, X.Y. Fang, J. Geng, J.F. Nie, R. Schmid-Fetzer, *Acta Mater.* **60** (2012) 5948–5962. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.035>.
- [126] M. Jiang, X. Su, H. Li, Y. Ren, G. Qin, *J. Alloys Compd.* **593** (2014) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.042>.
- [127] J.E. Saal, C. Wolverton, *Acta Mater.* **68** (2014) 325–338. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.055>.
- [128] M. Jiang, S. Zhang, Y. Bi, H. Li, Y. Ren, G. Qin, *Intermetallics*. **57** (2015) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.10.014>.
- [129] K. Xu, S. Liu, D. Huang, Y. Du, *J. Mater. Sci.* **53** (2018) 9243–9257. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2192-9>.
- [130] Z. Wang, Q. Luo, S. Chen, K.C. Chou, Q. Li, *J. Alloys Compd.* **649** (2015) 1306–1314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.202>.
- [131] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans.* **42** (2001) 1172–

1176. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1172>.
- [132] M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, M. Nishida, *Mater. Sci. Eng. A* **393** (2005) 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.10.040>.
- [133] T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, M. Hirohashi, *Scr. Mater.* **51** (2004) 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.04.003>.
- [134] Y. Chino, M. Mabuchi, S. Hagiwara, H. Iwasaki, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Scr. Mater.* **51** (2004) 711–714. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.06.007>.
- [135] M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto, Y. Kawamura, *Scr. Mater.* **53** (2005) 799–803. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.006>.
- [136] T. Itoi, *Mater. Sci. Forum.* **879** (2017) 815–819. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.815>.
- [137] C.Q. Li, D.K. Xu, Z.R. Zeng, B.J. Wang, L.Y. Sheng, X.B. Chen, E.H. Han, *Mater. Des.* **121** (2017) 430–441. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078>.
- [138] N. Su, X. Xue, H. Zhou, Y. Wu, Q. Deng, K. Yang, Q. Chen, B. Chen, L. Peng, *Mater. Charact.* **165** (2020) 110396. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110396>.
- [139] H. Uesugi, T. Sugiyama, I. Nakatsugawa, T. Ito, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* **60** (2010) 615–618. <https://doi.org/10.2464/jilm.60.615>.
- [140] B. Ourane, E. Gaudin, Y.F. Lu, R. Zouari, A. Ben Salah, J.L. Bobet, *Mater. Res. Bull.* **61** (2015) 275–279. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.026>.
- [141] S. Couillaud, E. Gaudin, F. Weill, S. Gomez, C. Stan, D. Planté, S. Miraglia, J.L. Bobet, *Acta Mater.* **60** (2012) 4144–4151. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.012>.
- [142] C. Zlotea, M. Latroche, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **439** (2013) 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.043>.
- [143] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **293** (1999) 495–500. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00474-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00474-0).
- [144] T.G. Manivasagam, K. Kiraz, P.H.L. Notten, *Crystals.* **2** (2012) 1410–1433. <https://doi.org/10.3390/cryst2041410>.
- [145] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* **315** (2001) 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01284-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01284-6).
- [146] W.P. Kalisvaart, C.T. Harrower, J. Haagsma, B. Zahiri, E.J. Lubber, C. Ophus, E. Poirier, H. Fritzsche, D. Mitlin, *Int. J. Hydrogen Energy.* **35** (2010) 2091–2103. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.013>.
- [147] T. Hongo, K. Edalati, M. Arita, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita, *Acta Mater.* **92** (2015) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.036>.
- [148] A. Karty, J. Grunzweig-Genossar, P. Rudman, *J. Appl. Phys.* **50** (2008). <https://doi.org/10.1063/1.325832>.
- [149] S. Kalinichenka, L. Röntzsch, T. Riedl, T. Gemming, T. Weißgärber, B. Kieback, *Int. J. Hydrogen Energy.* **36** (2011) 1592–1600. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.099>.
- [150] T.Z. Si, Y.F. Liu, Q.A. Zhang, *J. Alloys Compd.* **507** (2010) 489–493.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.214>.

- [151] J. Liu, C. Zou, H. Wang, L. Ouyang, M. Zeng, M. Zhu, Cailiao Yanjiu Xuebao/Chinese J. Mater. Res. **30** (2016) 248–254. <https://doi.org/10.11901/1005.3093.2015.189>.
- [152] R. Chen, X. Ding, X. Chen, X. Li, Y. Su, J. Guo, H. Ding, H. Fu, Int. J. Hydrogen Energy. **44** (2019) 21999–22010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.089>.
- [153] Y. Sun, D. Wang, J. Wang, B. Liu, Q. Peng, Int. J. Hydrogen Energy. **44** (2019) 23179–23187. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.191>.
- [154] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Biomaterials. **27** (2006) 1728–1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>.
- [155] Z. Leng, J. Zhang, T. Yin, L. Zhang, X. Guo, Q. Peng, M. Zhang, R. Wu, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. **28** (2013) 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.08.012>.
- [156] L. Yang, Y. Huang, F. Feyerabend, R. Willumeit, C. Mendis, K.U. Kainer, N. Hort, Acta Biomater. **9** (2013) 8499–8508. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.017>.
- [157] J. Li, L. Tan, P. Wan, X. Yu, K. Yang, Mater. Sci. Eng. C. **49** (2015) 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.029>.
- [158] X. Zhao, L.L. Shi, J. Xu, Mater. Sci. Eng. C. **33** (2013) 3627–3637. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.051>.
- [159] X. Zhang, J. Dai, Q. Dong, Z. Ba, Y. Wu, J. Biomed. Mater. Res. **108B** (2020) 698–708. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34424>.
- [160] F. Witte, J. Fischer, J. Nellesen, H.A. Crostack, V. Kaese, A. Pisch, F. Beckmann, H. Windhagen, Biomaterials. **27** (2006) 1013–1018. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.037>.
- [161] L.-S. Wang, J.-H. Jiang, B. Saleh, Q.-Y. Xie, Q. Xu, H. Liu, A.-B. Ma, Acta Metall. Sin. (English Lett. **33** (2020) 1180–1190. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01042-y>.
- [162] T.A. Adler, D. Aylor, A. Bray, Corrosion : Fundamentals, Testing, and protection, 2003.
- [163] Zaki Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, 2006.
- [164] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic, 2004.
- [165] R.C. Zeng, J. Zhang, W.J. Huang, W. Dietzel, K.U. Kainer, C. Blawert, W. Ke, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. **16** (2006) 763–771. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60297-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60297-5).
- [166] C. Ubeda, G. Garces, P. Adeva, I. Llorente, G.S. Frankel, S. Fajardo, Corros. Sci. **165** (2020) 108384. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108384>.
- [167] O. Lunder, J.E. Lein, T.K. Aune, K. Nisancioglu, Corrosion. **45** (1989) 741–748. <https://doi.org/10.5006/1.3585029>.
- [168] Y. Nie, J. Dai, X. Li, X. Zhang, J. Magnes. Alloy. **9** (2021) 1123–1146. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.09.021>.
- [169] J. Zhang, J. Xu, W. Cheng, C. Chen, J. Kang, J. Mater. Sci. Technol. **28** (2012) 1157–

1162. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60186-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60186-8).
- [170] S. yuan XU, C. ming LIU, Y. chun WAN, G. ZENG, Y. hao GAO, S. nong JIANG, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **31** (2021) 1291–1302. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65578-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65578-4).
- [171] X. Zhang, Z. Ba, Z. Wang, Y. Wu, Y. Xue, *Mater. Lett.* **163** (2016) 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.084>.
- [172] J. Liu, L. Yang, C. Zhang, B. Zhang, T. Zhang, Y. Li, K. Wu, F. Wang, *J. Alloys Compd.* **782** (2019) 648–658. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.233>.
- [173] Z. Han, K. Zhang, J. Yang, R. Wei, Y. Liu, C. Zhang, *J. Mater. Eng. Perform.* **28** (2019) 2451–2458. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04018-x>.
- [174] S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Mater. Sci. Forum.* **654–656** (2010) 767–770. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.767>.
- [175] M. Pijolat, Germination , croissance et modèles cinétiques, 2012. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00657533>.
- [176] L. Favergeon, Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides - Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, 2006.
- [177] S. Perrin, Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et ( ou ) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l' octooxyde de triuranium par l' hydrogène., ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, 2002. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00089160v2>.
- [178] R.F.D. A. Khawam, *J. Phys. Chem. B.* **110** (2006) 17315–17328.
- [179] I. Avramov, J. Sestak, *Arxiv Chem. Phys.* (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.48550/arXiv.1510.02250>.
- [180] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
- [181] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
- [182] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177–184. <https://doi.org/10.1063/1.1750872>.
- [183] A.K. Galwey, M.E. Brown, *Thermal Decomposition of Ionic Solids*, Elsevier, 1999.
- [184] A.K. Galwey, M.E. Brown, eds., *Kinetic models for solid state reactions*, in: *Stud. Phys. Theor. Chem.*, 1999: pp. 75–115. [https://doi.org/doi:10.1016/s0167-6881\(99\)80004-4](https://doi.org/doi:10.1016/s0167-6881(99)80004-4).
- [185] M. Soustelle, M. Pijolat, *Solid State Ionics.* **95** (1997) 33–40. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00562-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00562-0).
- [186] J.D. Hancock, J.H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 74–77. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11213.x>.
- [187] J.H. Sharp, G. W. Brindley, B.N. Narahari Hachar, *J. Am. Ceram. Soc.* **19** (1966). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13289.x>.
- [188] S. Slaoui, T. Bounahmidi, *Comptes Rendus Chim.* **7** (2004) 547–557. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.01.010>.

- [189] M.E. Gálvez, A. Frei, G. Albisetti, G. Lunardi, A. Steinfeld, *Int. J. Hydrogen Energy*. **33** (2008) 2880–2890. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.007>.
- [190] M. Ishida, C.Y. Wen, T. Shirai, *Chem. Eng. Sci.* **26** (1971) 1043–1048. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80018-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80018-0).
- [191] M. Ishida, C.Y. Wen, *Chem. Eng. Sci.* **26** (1971) 1031–1041. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80017-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80017-9).
- [192] C.Y. Wen, *Ind. Eng. Chem.* **60** (1968) 34–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie50705a007>.
- [193] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* **135** (1939) 416–442.
- [194] J.S. Blázquez, A.F. Manchón-Gordón, J.J. Ipus, C.F. Conde, A. Conde, *Metals (Basel)*. **8** (2018). <https://doi.org/10.3390/met8060450>.
- [195] M. Fanfoni, M. Tomellini, *Nuovo Cim. Della Soc. Ital. Di Fis. D - Condens. Matter, At. Mol. Chem. Physics, Biophys.* **20** (1998) 1171–1182. <https://doi.org/10.1007/BF03185527>.
- [196] N.A. Oladoja, (2017). <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1076355>.
- [197] K.L. Mampel, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* **187A** (1940) 43–57. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/zpch-1940-18705>.
- [198] E.G. Prout, F.G. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* (1944) 488–498. <https://doi.org/DOIhttps://doi.org/10.1039/TF9444000488>.
- [199] L.J. Reed, J. Berksox, *J. Phys. Chem.* **33** (1929) 760–779. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150299a014>.
- [200] Edwin B. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **11** (1925) 451–456. <https://www.jstor.org/stable/84574>.
- [201] J.S. Cramer, *The Origins of Logistic Regression*, in: *Logit Model. from Econ. Other Fields*, Cambridge, 2002. <https://doi.org/10.2139/ssrn.360300>.
- [202] Ç. Öz, B. Coşkuner Filiz, A. Kantürk Figen, *Energy*. **127** (2017) 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.106>.
- [203] M. Rodríguez, F. Niro, G. Urretavizcaya, J.L. Bobet, F.J. Castro, *Int. J. Hydrogen Energy*. **47** (2022) 5074–5084. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.181>.
- [204] M. Huang, L. Ouyang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*. **40** (2015) 6145–6150. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.058>.
- [205] X. Hou, H. Shi, L. Yang, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, Y. Yang, *Int. J. Energy Res.* (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1002/er.5843>.
- [206] S. Al Bacha, A. Thienpont, M. Zakhour, M. Nakhl, J. Bobet, *J. Clean. Prod.* **282** (2021) 124498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124498>.
- [207] W. Tan, Y. e. Yang, Y. xiong Fang, *J. Alloys Compd.* **826** (2020) 152363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152363>.
- [208] V. Berezovets, A. Kytsya, I. Zavaliy, V.A. Yartys, *Int. J. Hydrogen Energy*. **46** (2021) 40278–40293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.249>.



# **Chapitre II**

## **Méthodes expérimentales**

## II-I. Introduction

Les études menées dans cette thèse reposent sur la conception et la réalisation d'alliages ayant des propriétés structurales et microstructurales voulues. Elles requièrent donc des méthodes de synthèse et d'analyse adaptées qui sont présentées dans ce chapitre. Ces dernières consistent en des méthodes de caractérisation des matériaux renseignant sur la structure (type de LPSO formé), la microstructure (nombre et répartition des phases) ou encore la composition chimique. Plusieurs techniques électrochimiques permettant de compléter et d'éclairer les résultats d'hydrolyse sont ensuite présentées. La dernière partie de ce chapitre est consacré à la présentation de deux montages d'hydrolyse conçus lors de cette thèse. Le premier dispositif permet de réaliser des expériences d'hydrolyse avec une petite quantité de poudre (quelques dizaines de mg) à pression ambiante pour caractériser les propriétés d'hydrolyse des matériaux. C'est-à-dire de déterminer les taux et cinétiques de réaction. Le second montage a été conçu pour l'exploration de la génération d'hydrogène à haute pression (jusqu'à 1000 bar) en réalisant l'hydrolyse de quantités plus importantes de réactifs.

## II-II. Synthèse des matériaux

### II-II.1. Fusion et traitement thermique

Les alliages étudiés dans les chapitres III et IV sont synthétisés par fusion des éléments métalliques purs dans un four à induction. Le principe de ce type de four est d'imposer un courant alternatif à une bobine au moyen d'un générateur haute fréquence. Au cœur de la bobine se trouve le creuset dans lequel les éléments purs subissent, sous l'effet du champ électrique, un important échauffement par effet Joule. Cette méthode permet un certain contrôle de la vitesse de montée en température et de refroidissement. La température d'évaporation du magnésium (1091°C) étant inférieure au point de fusion des autres éléments utilisés (1455°C pour le Nickel par exemple), il est nécessaire de placer préalablement les mélanges de corps purs dans un tube de Tantale scellé sous Argon afin de limiter les pertes en magnésium. Certains alliages étudiés sont synthétisés au National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Japon) par les Dr Véronique Charbonnier, Kohta Asano et Sakaki Kouji. Dans ce cas, la fusion par induction est effectuée sous atmosphère d'Hélium avec un excès de 7% en masse de Mg vis-à-vis de la stœchiométrie visée afin de compenser les pertes liées à l'évaporation.

Après la fusion, les échantillons obtenus sont recuits à 400°C ou 500°C pendant 50 heures ou 10 jours. Le tube de tantale est placé dans un tube en quartz scellé sous vide afin d'éviter qu'il ne s'oxyde. Un grand nombre de composés et de mélanges a été synthétisé au cours de la thèse, un tableau résumé précisant les compositions, les conditions de synthèse (AIST ou ICMCB) et les analyses physico-chimiques est disponible en Annexe I.

### II-II.2. Broyage mécanique et Hydrogénation

Deux matériaux sont utilisés sous forme de poudre pour la génération d'hydrogène à haute pression (*Cf.* chapitre V): le magnésium métallique et son hydrure, MgH<sub>2</sub>. La poudre de magnésium (Strem Chemicals, 99.8%) est broyée dans un broyeur planétaire. Sauf indication contraire, les conditions de broyage sont les suivantes : le ratio massique poudre/bille est fixé à 1 :10 et la vitesse de rotation à 250 tours par minutes pendant une durée de deux fois 15 minutes espacées de 2 minutes de pause. Le broyage est réalisé sous 3 bar d'Argon et 1% m. de carbone est ajouté pour éviter l'agglomération des particules. La première étape de synthèse du MgH<sub>2</sub> consiste à appliquer un broyage selon les conditions ci-dessus sous 10 bar d'H<sub>2</sub>. Ensuite, cette poudre « activée » est mise dans une autoclave sous vide à 350°C. S'en suivent trois cycles alternant 30 minutes sous 50 bar d'H<sub>2</sub> et 30

minutes de pompage sous vide. Enfin, la poudre est laissée 2 heures sous 50 bar d'H<sub>2</sub> à 350°C puis refroidie à température ambiante.

## II-III. Caractérisations physico-chimiques

### II-III.1. Diffraction des Rayons X

Les matériaux cristallins sont caractérisés par une répartition atomique ordonnée selon des plans. Ils possèdent un motif fondamental (*i.e.* maille) qui se répète périodiquement dans l'espace. Il est possible de caractériser cette maille par les conditions de Diffraction des Rayons X (DRX) des plans atomiques qu'elle décrit. Des photons X de longueur d'onde  $\lambda$  bombardant une famille de plans atomiques parallèles se voient diffractés de manière constructive lorsque leur angle d'incidence  $\Theta$  vérifie la loi de Bragg :

$$2 \times dhkl \times \sin(\Theta hkl) = n \times \lambda \quad \text{II.1}$$

Dans cette relation,  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques de la famille (hkl) et  $n$  est un entier (l'ordre de diffraction). Mesurer l'intensité du faisceau diffracté par une poudre sur une large fenêtre d'angle  $\Theta$  permet de mettre en évidence l'ensemble des plans de diffraction propres à une structure cristalline. La méthode Rietveld consiste à modéliser le diffractogramme ( $I=f(\Theta)$ ) obtenu à partir de la symétrie du cristal et d'ajuster les paramètres grâce à un algorithme de minimisation d'erreur [209]. Cette méthode permet d'obtenir des informations telles que la nature du LPSO (*i.e.* 14H, 18R, 10H) et des autres phases formées (*e.g.* Mg, Mg<sub>2</sub>MT, TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...), leur cristallinité, les paramètres de maille, les positions atomiques ou les proportions des phases en présence.

Les diffractogrammes sont obtenus avec un appareil Philips PANalytical X'Pert de type PW1820 équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda K\alpha 1 = 1,5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda K\alpha 2 = 1,5443 \text{ \AA}$ ) et les analyses Rietveld sont effectuées avec le logiciel FullProf.

### II-III.2. Microscopie Électronique à Balayage

Divers phénomènes résultent de l'interaction entre un faisceau d'électron et la matière solide sur laquelle il est concentré. Ces phénomènes permettant d'obtenir différents types d'informations sur le solide sont exploités indépendamment et regroupés sous le terme de Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Trois de ces mécanismes sont utilisés dans ce travail et introduits ci-après.

L'appareil utilisé pour ces analyses est de type Tescan Vega3 SB à canon d'électrons à émission de champ - FEG (Field Emission Gun), avec une résolution de 1,2 nm et un

spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Dans le cas des échantillons étudiés ici, une tension d'accélération de 10kV est suffisante pour obtenir des images de bonne qualité.

#### II-III.2.a. Analyse en électrons secondaires

Les Électrons Secondaires (SE pour « Secondary Electrons ») sont issus de l'ionisation des atomes soumis au rayonnement primaire (faisceau d'électrons incident). Ils possèdent une faible énergie donc peu de profondeur de pénétration et sont peu sensibles à la nature chimique de l'échantillon. Ils offrent une bonne profondeur de champ et une bonne résolution car ils sont émis tout près du faisceau primaire. Pour ces raisons, l'analyse de ces électrons sert principalement à des observations topographiques et renseigne par exemple sur l'état d'une surface ou la morphologie des grains d'une poudre. Ce mode est donc utilisé pour caractériser la morphologie et la taille des poudres utilisées pour l'hydrolyse ainsi que l'état des surfaces après corrosion.

#### II-III.2.b. Analyse en électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (BSE pour « BackScattered Electrons ») subissent une interaction élastique avec la matière et sont donc renvoyés sans perte d'énergie dans une direction proche de celle du faisceau primaire. Plus le numéro atomique d'un atome est grand, plus celui-ci produit de BSE, cela permet d'observer la répartition des différents éléments chimiques dans l'échantillon (*i.e.* microstructure). Dans le cas des alliages étudiés ici, cette analyse est particulièrement efficace du fait des grandes différences entre les numéros atomiques du Mg ( $Z=12$ ), des métaux de transition ( $Z=28$  (Ni) ou  $Z=29$ (Cu)) et des terres rares ( $Z>38$ ). Le contraste important entre les phases dans un alliage permet de retraiter les images obtenues en mode BSE avec le logiciel ImageJ et d'estimer les proportions surfaciques des phases. Pour cela, le micrographe BSE est transformé en image binaire et le seuil est réglé de façon à distinguer les deux phases. Le logiciel compte ensuite les proportions de pixels noirs et blancs.

#### II-III.2.c. Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie

Enfin, le phénomène d'émission de photons X par un atome lorsqu'il se désexcite est exploité pour obtenir des informations sur la composition chimique. Une partie du faisceau primaire ionise en effet les couches électroniques de cœur des atomes, ce qui laisse des niveaux vacants ayant une énergie plus basse que d'autres niveaux occupés (*i.e.* état excité). La désexcitation correspond à l'abaissement de l'énergie d'un électron d'un niveau d'énergie plus élevé vers le niveau inférieur laissé vacant. Ce phénomène très fréquent se traduit par l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre

les deux niveaux. Chaque atome étant caractérisé par un ensemble de niveaux électroniques spécifiques avec des écarts d'énergie qui lui sont propres, collecter le spectre d'émission de photons X de l'échantillon permet donc d'identifier les éléments chimiques en présence. Cette méthode est semi-quantitative et les compositions mesurées à partir de cette mesure doivent être considérées comme des estimations. Une analyse quantitative par cette technique est possible mais nécessiterait une autre méthode d'analyse avec un appareil calibré pour chaque élément (*i.e.* microsonde de Castaing). Cette méthode est évoquée par la suite sous l'appellation EDXS pour « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ».

En combinant les informations obtenues par DRX, BSE et EDXS, le nombre, la proportion et la composition chimique des phases formées dans l'alliage sont identifiées avec une précision satisfaisante pour notre étude.

### II-III.3. Tomographie par Sonde Atomique

Pour effectuer une étude tomographique par sonde atomique (APT pour « Atom Probe Tomography ») une zone d'intérêt est sélectionnée par EBSD (« Electron Backscattered Diffraction ») afin d'analyser une orientation cristallographique donnée. Dans le cas des LPSO, une pointe est taillée par FIB (« Focused Ion Beam ») selon l'axe *c*. La pointe obtenue est placée dans une chambre à 30 K pour évaporer les atomes en mode pulsation de potentiel. Les ions arrachés sont ensuite identifiés par un spectromètre de masse mesurant le temps de vol, la position (*x*, *y*) sur le détecteur, leur ordre d'arrivée et le ratio charge/masse. Ces informations permettent de reconstruire une cartographie 3D de l'échantillon à l'échelle atomique. La tomographie par sonde atomique est réalisée par les Dr Yimeng Chen, Katherine Rice et Peter Clifton au Cameca Atom Probe Technology Center à Madison (États-Unis) avec un équipement Cameca LEAP 5000.

Cette méthode très puissante permet d'avoir une idée précise de la répartition des atomes TR et MT dans la maille de Mg, paramètres potentiellement critique pour les propriétés de corrosion.

### II-III.4. Microscopie Kelvin à Force de Sonde

Le principe de l'analyse microscopique Kelvin à force de sonde est basé sur la mesure de la fonction de travail. Il s'agit de l'énergie minimale pour transférer un électron d'une surface vers un point immédiatement extérieur à celle-ci. Elle correspond à la différence entre l'énergie de Fermi de surface et l'énergie d'un électron au repos vaporisé proche de cette surface. Cette fonction de travail n'est pas simplement définie par le

matériau mais est une caractéristique de sa surface. Lorsque deux métaux sont en contact, un flux d'électron s'établit entre eux de façon à équilibrer leurs niveaux de Fermi et établir un équilibre thermodynamique. Cet équilibre s'accompagne d'une différence de potentiel appelée potentiel Volta et qui est défini par les fonctions de travail des deux surfaces en contact. Ces grandeurs (potentiel Volta, fonction de travail) sont intimement liées à l'activité électrochimique d'une surface et peuvent être mesurées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy »). Cette mesure est appelée « Scanning Kelvin Probe Force Microscopy » (SKPFM) et consiste à appliquer un courant alternatif à la pointe de l'AFM de manière à faire varier la distance entre cette dernière et le matériau. Le système matériau-air-pointe formant un condensateur, la variation de distance entre les deux plaques résulte en une variation de potentiel proportionnelle. Le signal ainsi obtenu est découplé en signal continu. La valeur de potentiel pour lequel le courant s'annule correspond à la différence de potentiel Volta (fonction de travail) entre les deux matériaux. En électrochimie, cette méthode permet une caractérisation non-destructive de l'activité d'une surface (différentes phases et interfaces).

Les analyses SKPFM sur les matériaux modèles sont réalisées par Gilles Pécastaings au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux avec un AFM Dimension Icon, Bruker équipé d'une pointe PtIr5 de 23 nm. Le mode modulation de fréquence est utilisé avec une amplitude de 5 V et les acquisitions sont faites à une vitesse de 8  $\mu\text{m/s}$ . Les images SKPFM sont analysées avec le logiciel Nanoscope analysis (V1.8, Bruker). D'autres analyses SKPFM haute résolution sont réalisées par le Dr Serge AlBacha à Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) avec une pointe PFQNE-AL de 5nm et une vitesse de balayage de 16  $\mu\text{m/s}$ . Ces dernières concernent uniquement les composés 14H et 18R.

## II-IV. Mesures électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques exposées dans cette section sont effectuées avec un montage à trois électrodes (électrode de travail : échantillon étudié, contre électrode : grille de Titane et électrode de référence au calomel saturé :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Les électrodes de travail sont préparées de la manière suivante : un fil électrique est collé sur une face de l'échantillon avec de la laque d'argent afin d'assurer le contact électrique avec le circuit extérieur. L'échantillon est ensuite enrobé dans une résine acrylique et poli (l'éthanol est utilisé comme lubrifiant de polissage) pendant 5 minutes aux grains : 1200, 2400 et 4000 jusqu'à obtenir une surface « miroir ». Les trois électrodes sont reliées à un

potentiostat Versastat 4 et contrôlées avec le logiciel Versastudio. L'électrolyte utilisé est une solution de NaCl de concentration 0.6 M.

#### II-IV.1. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer le potentiel libre (OCP pour « Open Circuit Potential ») d'un matériau dans une solution (*i.e.* électrolyte) par rapport à un potentiel de référence. Il s'agit d'une mesure thermodynamique qui n'entraîne pas de perturbation du système étudié. Ce potentiel fluctue généralement plus fortement en début d'immersion du fait des modifications de surface du matériau au contact de l'électrolyte et se stabilise lorsqu'un état stationnaire s'établit.

#### II-IV.2. Voltampérométrie

La voltampérométrie (ou polarisation linéaire) consiste à mesurer l'intensité parcourant une électrode dont le potentiel est incrémenté linéairement dans une gamme définie. La polarisation linéaire est couramment utilisée en corrosion pour déterminer le potentiel et le courant de corrosion d'un matériau (respectivement  $E_{\text{corr}}$  et  $J_{\text{corr}}$ ) par la méthode d'extrapolation de Tafel [45,162,164,210]. Cette méthode consiste à tracer les droites de Tafel ( $\text{Log}|I|=f(E)$ ) dans les domaines anodique et cathodique. La figure II-1 explicite la construction de ces droites à partir des tangentes des deux branches mesurées (*i.e.* anodique et cathodique). L'intersection de ces deux droites permet de déterminer  $E_{\text{corr}}$  et  $J_{\text{corr}}$  qui sont respectivement le potentiel et le courant de corrosion. Cette extrapolation est pertinente seulement si certaines conditions sont respectées :

- (i) La réaction considérée (anodique ou cathodique) est suffisamment majoritaire pour ignorer la contribution de l'autre.
- (ii) Les potentiel des réactions considérées sont éloignés de leur potentiel d'équilibre respectifs (irréversibilité).
- (iii) Il n'y a pas de réaction parasite due à un couple redox tiers.

Pour respecter les deux premières conditions, les tangentes doivent être prises suffisamment loin du potentiel de corrosion, dans la région dite « Tafelienne ». Les régions d'extrapolation sont généralement prises entre 70 mV et 200 mV de part et d'autre de  $E_{\text{corr}}$  (délimitation par des lignes verticales sur la figure II-1). L'utilisation de cette méthode dans le cadre de la corrosion du magnésium sera évoquée dans le chapitre III.

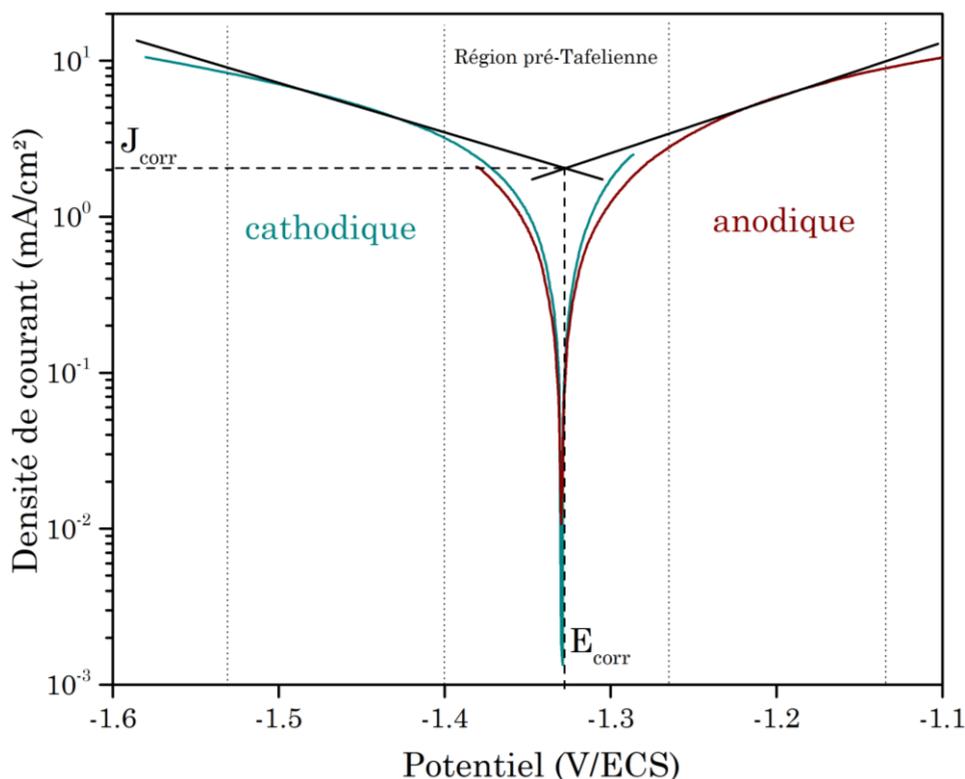


Figure II-1 : Détermination du courant et du potentiel de corrosion par la méthode de Tafel.

Dans les études présentées ici, les courbes de polarisation sont obtenues quand le potentiel libre est stabilisé, soit après 40 minutes d'immersion. Pour chaque échantillon, les polarisations anodiques et cathodiques sont réalisées indépendamment. Un balayage de +50 mV à -250 mV par rapport à l'OCP est effectué pour la partie cathodique puis un autre (après repolissage de l'échantillon et 40 minutes d'immersion) de -50 mV à +250 mV par rapport à l'OCP pour obtenir la courbe anodique. Ces balayages sont effectués à la vitesse de 0.5 mV/s.

### II-IV.3. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est un outil très intéressant pour découpler les mécanismes mettant en jeu un transfert de charge à l'interface solide-liquide. La SIE consiste à appliquer à différentes fréquences une variation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude (*i.e.* quelques mV) autour d'un potentiel fixe (la SIE galvanostatique existe aussi mais n'est pas considérée ici). Le spectre de réponse en

impédance ( $Z$ ) en fonction de la fréquence appliquée peut être représenté sous la forme d'un diagramme de Nyquist qui exprime l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance ( $\text{Re}(Z)$  vs.  $-\text{Im}(Z)$ ). Des diagrammes de Bode sont également utilisés et représentent le déphasage ( $\varphi$ ) ou module d'impédance ( $|Z|$ ) en fonction de la fréquence ( $f$  ou  $\text{Log}(f)$ ). Les données d'impédance sont interprétées en les modélisant à partir de circuits équivalents constitués de composants électriques idéaux (résistances, condensateurs, inductances, ...). Les mécanismes d'interface solide-liquide sont en effet assimilables à ces composants d'un point de vue électrique. Par exemple, un courant parcourant l'électrolyte est caractérisé par la résistance à la propagation des ions. Une interface avec séparation de charges ou un film passif isolant présentent un comportement capacitif. Tout l'enjeu de l'analyse des mesures d'impédance repose donc sur le choix d'un modèle électrique équivalent adapté au problème étudié. Cette tâche est souvent compliquée par la présence de plusieurs mécanismes dont les constantes de temps sont proches.

Le calcul de la Distribution des Temps de Relaxation (DRT pour « Distribution of Relaxation Times ») sert à distinguer les constantes de temps d'un système et ainsi aider au choix d'un modèle pertinent. La méthode considère un circuit qui est une somme (en série) infinie de Résistances ( $R$ ) et de Capacités ( $C$ ) en parallèle. L'expression liant l'impédance et la DRT est calculée par la méthode de régularisation de Tikhonov [211–213].

Les relations de Kramers-Kronig sont les expressions de la partie imaginaire d'un nombre complexe en fonction de sa partie réelle et de la partie réelle comme une fonction de la partie imaginaire [214,215]. L'erreur entre l'impédance ainsi calculée et celle des données réelles permet de vérifier l'intégrité des données collectées en SIE et donc la stabilité du système étudié au cours de la mesure.

Les diagrammes d'impédance sont collectés entre 100 kHz et 50 mHz avec une amplitude de 10 mV par rapport à l'OCP. Un potentiostat Biologic SP-150 a été utilisé pour les mesures d'impédance électrochimiques car il possède une bonne stabilité en mode alternatif. Les données sont collectées avec le logiciel EC-Lab et modélisées à l'aide du logiciel Z-view. Les calculs des relations de Kramers-Kronig et de distribution des fréquences de relaxation sont réalisés avec un logiciel non commercialisé créé à l'ICMCB (CANELEIS).

#### II-IV.4. Électrode à disque tournant

Une électrode à disque tournant permet d'effectuer des mesures électrochimiques sur une surface ayant un mouvement de rotation. La rotation favorise la diffusion des espèces chimiques à proximité de la surface et permet donc d'appliquer un flux constant et contrôlé d'espèces électro actives à proximité de la surface. Si le transport de matière est le mécanisme cinétiquement limitant, cela permet un contrôle direct de la vitesse de réaction. La constante de vitesse  $K_m$  du transport de masse dans l'électrolyte s'exprime :

$$K_m = 0.62 \times n \times F \times A \times D^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.2}$$

Dans cette équation  $n$  est le nombre d'électrons transférés pendant la réaction,  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol),  $A$  la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans l'électrolyte ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\nu$  la viscosité dynamique de la solution ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) et  $\omega$  la vitesse de rotation de l'électrode (rad/s).

Les mesures avec électrode tournante sont effectuées entre 500 et 5000 rotations par minute (rpm) avec une électrode Oringatrod connectée à un potentiostat origaflex. La surface apparente du matériau étudié est  $0.28 \text{ cm}^2$  et les autres conditions d'expérimentation sont identiques à celles de la section II-IV.2.

#### II-IV.5. Microscopie électrochimique

La Microscopie électrochimique (SECM pour « Scanning ElectroChemical Microscopy ») est basée sur l'usage d'une « Ultra Micro Électrode » (UME) en platine dont la pointe a un diamètre de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Cette électrode de travail est déplacée à proximité de la surface par un moteur piézoélectrique et permet une analyse locale des réactions électrochimiques. Le principe est de mesurer le courant lié à la réduction ou à l'oxydation d'une espèce chimique à la surface de l'UME. Cela permet plusieurs modes de fonctionnement. Le mode régénération (feedback) par exemple utilise un médiateur redox présent dans la solution et permet de déterminer la distance entre le substrat et la sonde (UME). Lorsque l'UME approche la surface, le courant mesuré tend vers l'infini dans le cas d'un substrat conducteur (« positive feedback ») et vers zéro pour un isolant (« negative feedback »). Le mode utilisé dans ce travail est le mode Génération/Collecte (G/C) avec une distance UME-substrat maintenue constante où le substrat émet une espèce chimique liée à sa corrosion ( $\text{H}_2$ ) qui est oxydée sur la pointe de l'UME. Le courant collecté est ainsi directement proportionnel au flux d'espèces générées par la corrosion et permet une quantification locale de celle-ci.

L'appareillage utilisé est un CHI920C de CH Instruments. Le montage en trois électrodes est composé d'une électrode de référence Ag/AgCl – 3 M NaCl, d'une contre électrode en platine et une UME en platine d'un diamètre de 25  $\mu\text{m}$  qui est fabriquée au laboratoire. La solution de 0.06 M NaCl est contenue dans une cellule en téflon avec une ouverture de 0.2  $\text{cm}^2$  sur l'échantillon étudié. L'UME est placée au contact du substrat puis retirée de 20  $\mu\text{m}$  pour les mesures. Les images SECM sont obtenues en mode SG/TC sur une surface de 400  $\mu\text{m}^2$  en balayant selon l'axe x à une vitesse de 100  $\mu\text{m/s}$  (incrément de 2  $\mu\text{m}$  toutes les 0.02 secondes). L'acquisition de l'image électrochimique débute 1 minute après l'immersion et dure 26 minutes. L'ensemble des expériences sont menées à température ambiante dans une cage de Faraday.

## II-V. Expériences d'hydrolyse

### II-V.1. Hydrolyse basse pression

Un montage inspiré des références [88,216] a été mis en place au cours de la thèse pour mesurer automatiquement la génération d'hydrogène par hydrolyse (figure II-2). Le manuel d'utilisation consultable en Annexe II a été rédigé par Simon Caillaud, stagiaire encadré pendant la thèse. Il est constitué d'un ballon de 100 mL qui est connecté à un système de purge (poire à pipeter et arrivée d'Argon) et à une burette graduée. L'extrémité libre de cette dernière est plongée dans un bécher rempli d'eau posé sur une balance. Avant la réaction, le système est purgé par trois cycles d'absorption et de remplissage d'Argon. L'eau du bécher est absorbée grâce à la poire de succion jusqu'au niveau souhaité de la burette. Le système est isolé par une vanne de la poire et de l'arrivée d'Argon. La réaction

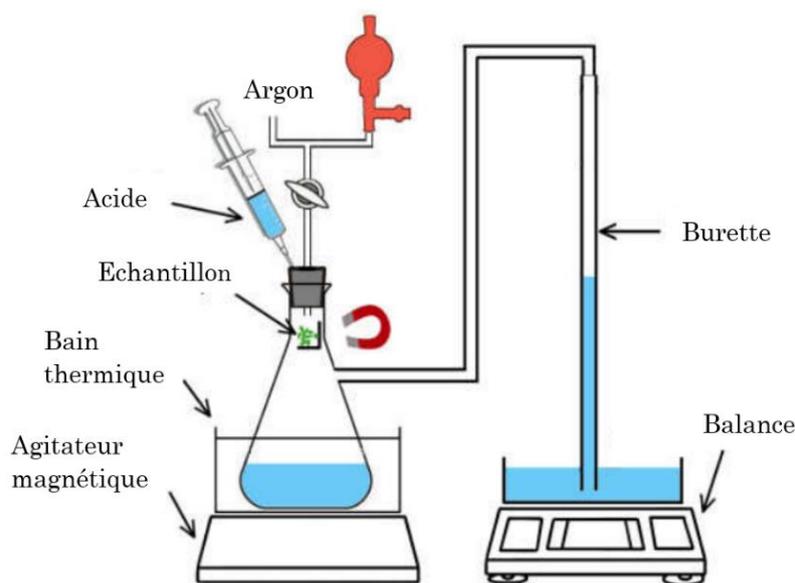


Figure II-2 : Schéma de principe d'un montage d'hydrolyse automatisé [11].

démarre lorsque l'opérateur retire l'aimant retenant la poudre. La variation de masse mesurée par la balance due à l'effet poussoir sur l'eau de l'hydrogène généré est enregistrée avec un programme Labview.

Les expériences d'hydrolyse sont effectuées avec environ 30 mg d'alliage de Mg pesés précisément, obtenus en limant manuellement les échantillons issus de la fusion. La réaction est effectuée dans 20 mL de solution 0.6 M NaCl (*i.e.* 35 g/L) à 25°C. En fin de réaction, 1 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 2.4 M) est injecté dans la solution afin de consommer totalement la matière n'ayant pas réagi et ainsi déterminer le taux maximal de réaction. Les taux d'hydrolyse présentés et discutés dans ce document sont calculés à partir de cette quantité d'H<sub>2</sub> générée après l'ajout d'acide.

#### II-V.2. Hydrolyse haute pression

Afin de pouvoir générer le dihydrogène sous haute pression, un montage d'hydrolyse spécifique a été conçu à l'ICMCB lors de la thèse (figure II-3) et réalisé par TopIndustrie. Cette installation peut supporter une pression de 1150 bar d'hydrogène. Elle est équipée d'un thermocouple, d'un capteur de pression, d'un réservoir de 10 mL transportable et d'un condenseur d'humidité. Avant le début de la réaction, la poudre est scellée dans un sac soluble en alcool polyvinylique et placée au fond du réacteur (l'autoclave). Quand tout le système est fermé la vanne d'arrivée d'eau est ouverte. L'eau est ensuite rapidement poussée à l'intérieur de l'enceinte afin de pouvoir refermer la vanne avant que le sachet contenant la poudre ne se dissolve. La pression et la température du gaz sont enregistrées par l'intermédiaire d'un programme Labview. Dans les études présentées ici, le volume est limité à la partie en amont du serpentin de refroidissement (figure II-3) pour atteindre plus facilement de hautes pressions.

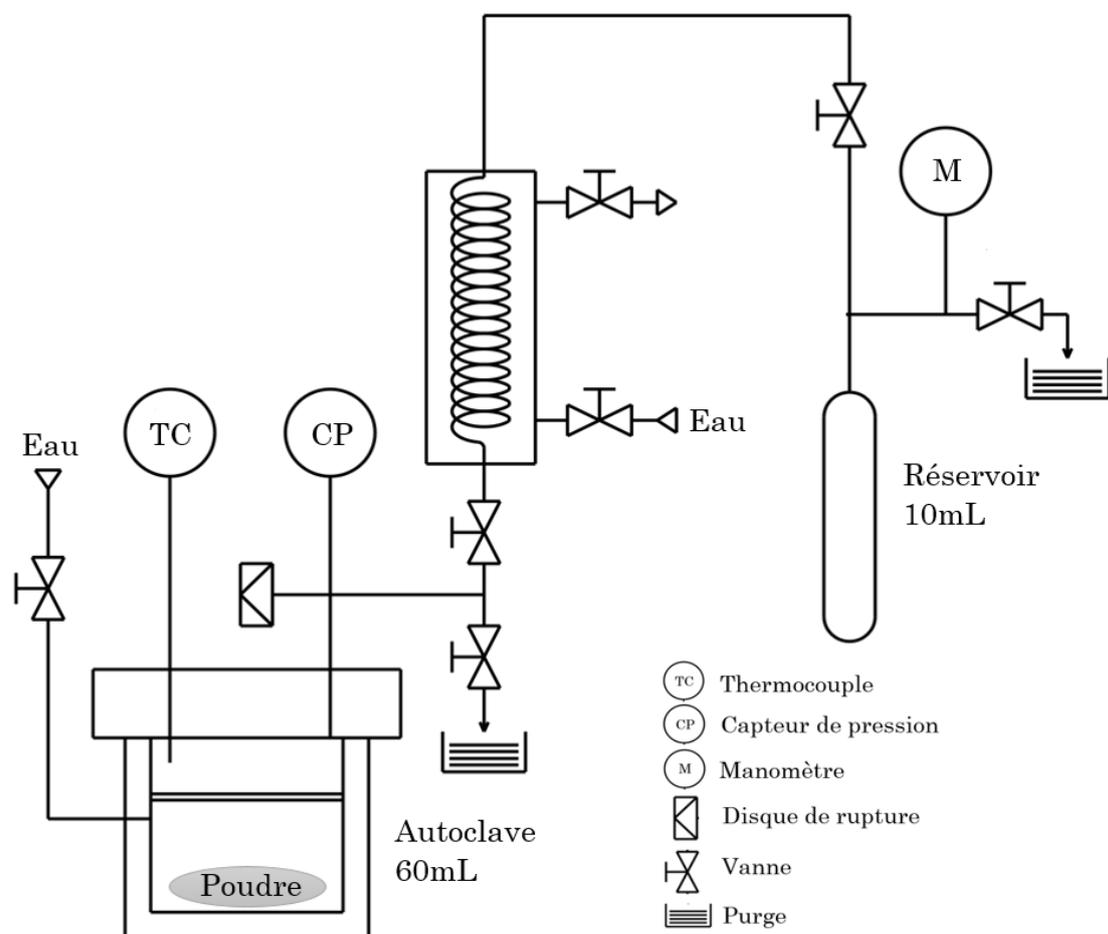


Figure II-3 : Schéma du montage d'hydrolyse sous haute pression.

## II-V. Conclusion

La synthèse et la caractérisation des alliages ont été effectuées avec les équipements présents à l'ICMCB et les mesures électrochimiques à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M) en collaboration avec le Dr. Isabelle Aubert. Les objectifs de la thèse ont conduit à la conception et à la réalisation d'un nouveau montage permettant l'exploration de la génération d'hydrogène par hydrolyse à haute pression. Son design a été validé et s'est avéré efficace pour les études menées lors de la thèse, le chapitre V abordera de plus amples considérations à ce sujet. Ce montage pourra servir à d'autres études impliquant des réactions sous pression.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Mccusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louër D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J Appl Crystallogr* 1999;32:36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [2] Cao F, Shi Z, Hofstetter J, Uggowitzer PJ, Song G, Liu M, et al. Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub>. *Corros Sci* 2013;75:78–99. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.018>.
- [3] Calvetti D, Lothar R. Tikhonov Regularization of Large Linear Problems. *BIT Numer Math* 2003;43:263–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1026083619097>.
- [4] Honerkamp J, Weese J. Tikhonovs regularization method for ill-posed problems. *Contin Mech Thermodyn* 1990;17–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF01170953>.
- [5] Schlüter N, Ernst S, Schröder U. Direct Access to the Optimal Regularization Parameter in Distribution of Relaxation Times Analysis. *ChemElectroChem* 2020;7:3445–58. <https://doi.org/10.1002/celec.202000787>.
- [6] Agarwal P, Orazem ME, Garcia-Rubio LH. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III . Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. *J Electrochem Soc* 1995;142:4159–68. <https://doi.org/10.1149/1.2048479>.
- [7] Zeimetz B, Flura A, Grenier J, Mauvy F, Zeimetz B, Flura A, et al. Using the Distribution of Relaxation Times for analyzing the Kramers-Kronig Relations in Electrochemical Impedance Spectroscopy. vol. 1. 2018.
- [8] Pighin SA, Urretavizcaya G, Bobet JL, Castro FJ. Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH<sub>2</sub> milling and dehydriding. *J Alloys Compd* 2020;827. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154000>.



## **Chapitre III**

# **Génération de dihydrogène par hydrolyse avec des alliages Mg-LPSO**

### III-I. Introduction

La réaction d'oxydation du magnésium et de ses alliages par l'eau s'accompagnant d'un dégagement de dihydrogène (hydrolyse), de nombreux chercheurs ont envisagé et envisagent ce métal (ou son hydrure  $MgH_2$ ) comme un moyen de production d' $H_2$  [1–7]. Dans le cadre de cette technologie, les alliages sont considérés comme « performants » s'ils génèrent le dihydrogène rapidement et en grande quantité (*i.e.* taux de conversion élevé), c'est à dire s'ils ont une forte propension à la corrosion. Cette considération va bien sûr à l'encontre de la conception initiale d'un alliage dont la résistance à la corrosion est maximisée afin d'optimiser sa durée de vie. D'un point de vue scientifique, optimiser ou minimiser la corrosion s'apparente aux mêmes investigations des propriétés électrochimiques des matériaux. Le présent chapitre est ainsi consacré à l'étude de la réaction d'hydrolyse de l'eau avec des alliages Mg-LPSO.

Les composés LPSO sont des matériaux intéressants pour la génération de dihydrogène par hydrolyse car ils sont riches en magnésium et contiennent des « clusters » métal de transition (MT)-terre rare (TR) de type  $MT_6TR_8$  susceptibles d'accélérer la réaction par couplage galvanique. D'autre part, les LPSO sont des structures qui attirent beaucoup d'attention pour l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages de magnésium [8–12]. La connaissance et la compréhension de leurs propriétés de corrosion sont un point essentiel de leur potentiel développement en tant qu'alliages commerciaux. Il est intéressant de noter que les LPSO sont envisagés dans deux autres types d'applications pour lesquelles leur résistance à la corrosion n'est pas souhaitée trop importante. Il s'agit d'exemples où une vitesse de dégradation contrôlée est nécessaire : les implants biomédicaux [13–15] et les technologies de fracturation hydraulique [16].

La première partie de ce chapitre présente les résultats d'hydrolyse dans une solution d'eau de mer simulée (0.6M NaCl) de 15 alliages Mg-LPSO ayant différentes caractéristiques telles que le type de LPSO (10H, 18R ou 14H), les proportions de phases (Mg et LPSO), la composition chimique (MT= Ni ou Cu, TR= Y, Gd ou Sm) ou encore la microstructure. L'influence de ces différentes caractéristiques sur la génération d'hydrogène est étudiée en comparant les alliages entre eux sur la base des analyses MEB, EDXS, DRX et des expériences d'hydrolyse. Dans la seconde partie, les propriétés de corrosion des LPSO sont étudiées par des méthodes de caractérisation électrochimiques. Ces dernières incluent la mesure des potentiels libres, la détermination des courants et

potentiels de corrosion par méthode de Tafel et l'analyse fréquentielle par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Afin d'éclairer les résultats des deux premières sections, diverses analyses complémentaires visant à comprendre les mécanismes de corrosion des alliages Mg-LPSO sont réalisées. La dernière section présente les résultats des analyses MEB d'alliages exposés à la solution d'eau de mer simulée et la caractérisation DRX de poudres avant et après la réaction d'hydrolyse. Des matériaux dits « modèles » reproduisant une interface LPSO/ $\alpha$ -Mg macroscopique et permettant d'étudier les interactions entre les deux phases sont également analysés. La technique SKPFM est utilisée pour mesurer localement le potentiel Volta de la surface des échantillons et caractériser leur réactivité. Les répartitions locales de courants sont mesurées *in situ* par la technique SECM. La fin du chapitre présente la caractérisation des LPSO à l'échelle atomique au moyen de la méthode APT.

## III-II. Réaction d'hydrolyse

### III-II.1. Mise en forme des poudres

Les réactions d'hydrolyse de l'eau sont effectuées avec des poudres obtenues en limant manuellement les alliages préparés par fusion sous forme massive. La figure III-1 présente les images MEB de quatre échantillons typiques des copeaux obtenus. Les particules présentent une face lisse et une striée et les dimensions varient de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Les micrographies de la figure III-1 montrent que les copeaux obtenus sont similaires pour des alliages de compositions et traitements thermiques différents, ce qui permet la comparaison des propriétés d'hydrolyse sur la base de la nature de l'alliage et non de la morphologie. Ce dernier facteur est un paramètre de premier plan concernant la réactivité en hydrolyse et mériterait une étude dédiée [17–19]. Mis à part les contraintes mécaniques liées au limage, les surfaces des matériaux testés n'ont pas subi d'activation de surface (broyage mécanique, laminage, ...). Le choix de travailler à partir de ces copeaux est lié à la facilité de leur production et à leur aspect grossier, proches de ce que pourraient être des rebuts de l'industrie, l'idée étant de tester des alliages sans étape d'optimisation coûteuse.

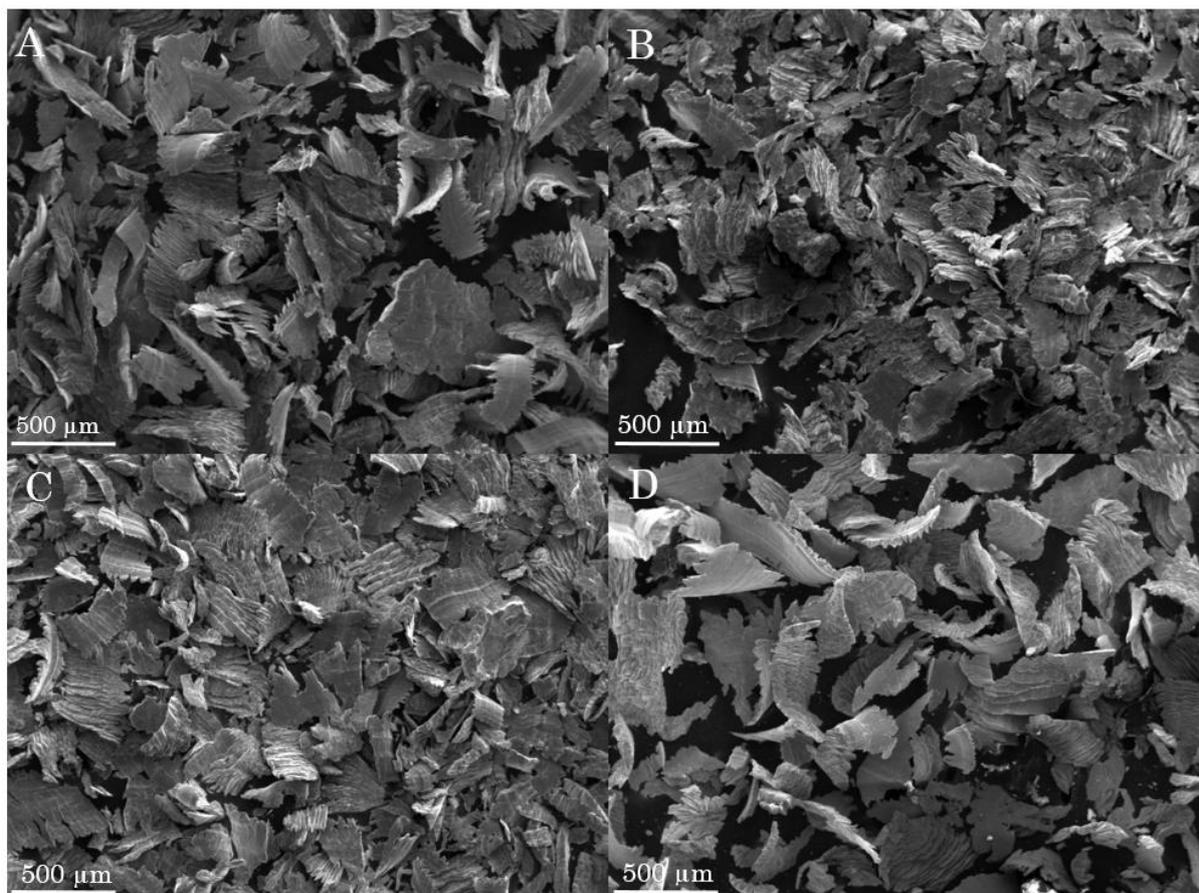


Figure III-1 : Micrographies MEB en mode SE des copeaux pour hydrolyse : A-  $Mg_{97}CuY_2$ , B-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j), C-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (400C 50h), et D-  $Mg_{80.6}Ni_{8.3}Y_{11.1}$ .

### III-II.2. Influence de la nature du LPSO

Les trois structures LPSO formées dans les alliages étudiés sont les types 10H, 18R et 14H. La nature du LPSO (*i.e.* périodicité de l'arrangement à longue distance) est identifiable à l'aide des pics DRX caractéristiques mis en évidence sur la figure III-2 Afin de déterminer les propriétés d'hydrolyse de ces différentes structures, trois synthèses sont réalisées pour former chacun de ces types de LPSO. L'image BSE présentée en figure III-3.C montre que le composé 10H ( $Mg_{80.6}Ni_{8.3}Y_{11.1}$ ) a été obtenu sans phase d'impureté notable. En revanche, le composé 18R ( $Mg_{87.5}Ni_{15.5}Y_7$ ) contient des grains d' $Y_2O_3$  et de  $Mg_2Ni$  (points blancs sur la figure III-3.C) identifiés par EDXS et DRX. La composition  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  qui forme le LPSO 14H est synthétisée sans excès de 7%at. de Mg (habituellement ajouté), afin de limiter la présence de la phase  $\alpha$ -Mg. L'analyse des images BSE de ce composé donne une fraction surfacique de 5% de phase  $\alpha$ -Mg (inclusions noires sur la figure III-3.A).

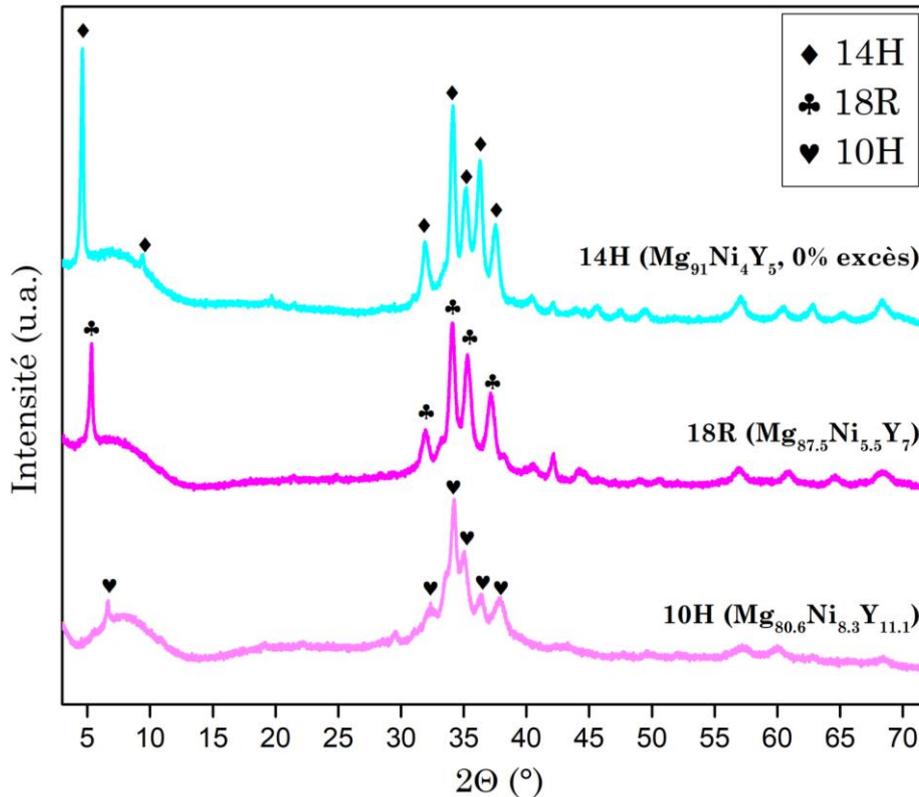


Figure III-2 : Diffractogrammes de Rayons X sur poudres mettant en exergue les structures 10H, 18R et 14H.

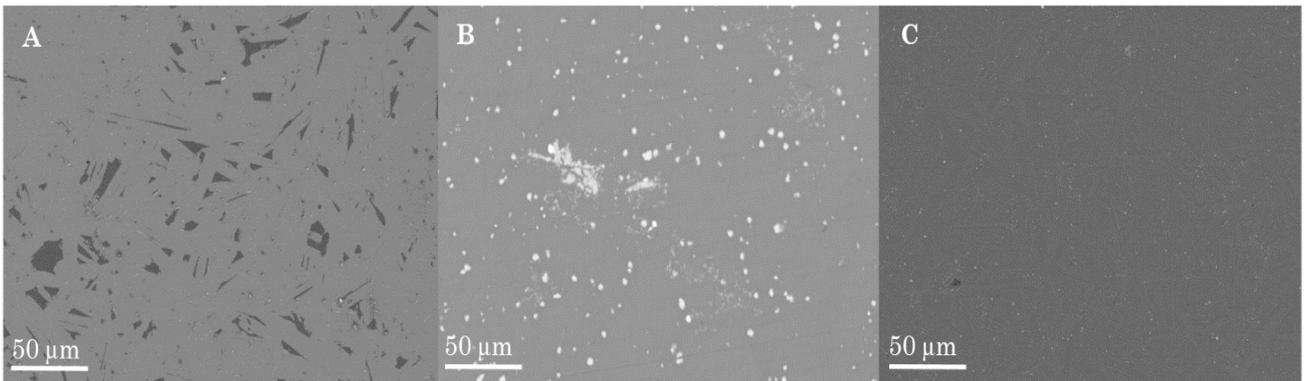


Figure III-3 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (0% excès / 14H), B-  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$  (18R) et C-  $Mg_{80.6}Ni_{8.3}Y_{11.1}$  (10H).

Comme l'illustre la figure III-4, les résultats d'hydrolyse des différents types de LPSO sont significativement différents. Le composé 10H présente une réaction initialement plus lente que le magnésium pur et évolue de manière quasi-linéaire. Les LPSO 18R et 14H ont des vitesses de réaction nettement plus rapides et des taux de production final très proches. La périodicité du LPSO semble donc influencer la vitesse de production d'hydrogène. La présence d'impuretés de différentes natures rend la comparaison entre 18R et 14H plus difficile. Cependant l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) dans le composé 18R ne réagit pas (car déjà oxydé) et le  $\alpha$ -Mg dans le composé 14H réagit en début de réaction du fait du couplage galvanique qu'il subit de par son environnement plus noble

(LPSO qui contient du nickel). La cinétique en milieu de réaction (pente à l'avancement  $x=0.5$ ) est donc représentative du composé et celle du 14H est plus rapide que celle du 18R. Il semble donc que la cinétique d'hydrolyse du LPSO soit d'autant plus grande que sa proportion de magnésium (et donc la distance entre deux couches de cluster Mg-MT-TR) est grande. Une hypothèse intéressante peut être formulée pour comprendre cette observation. Il existe une interaction de type « nano couplage galvanique » entre les couches Mg et Mg-MT-TR et ce phénomène est d'autant plus efficace que la couche de Mg est grande.

### III-II.3. Influence de la proportion de Magnésium

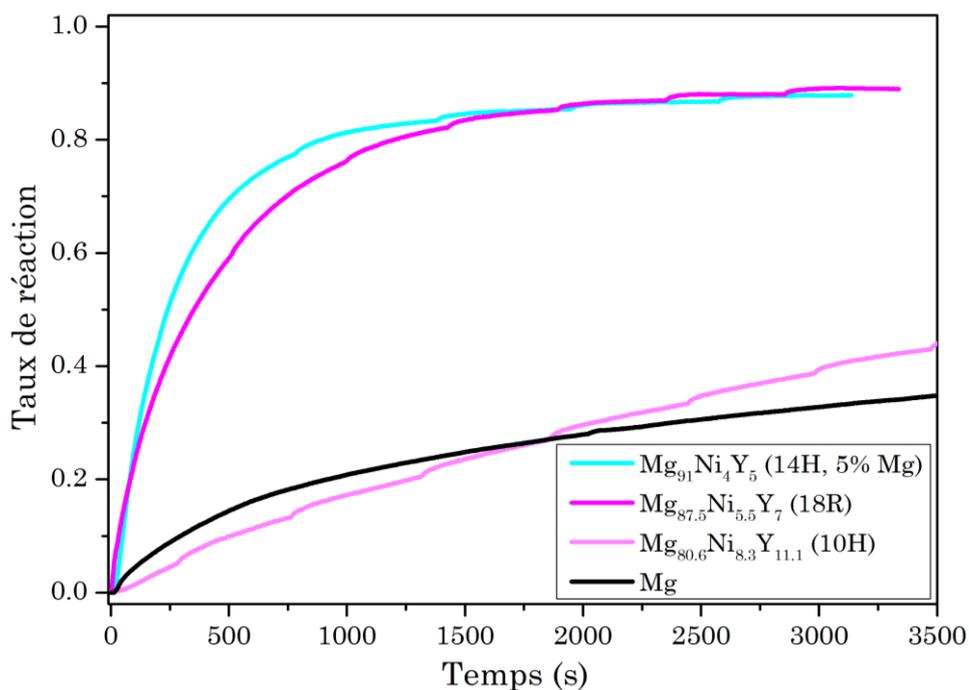


Figure III-4 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec magnésium et différents types de LPSO.

Les autres matériaux étudiés sont des alliages puisqu'ils présentent une phase  $\alpha$ -Mg et une phase LPSO (14H et/ou 18R). L'effet de la proportion relative des deux phases sur les propriétés d'hydrolyse peut être discutée en comparant les alliages Mg<sub>97</sub>NiY<sub>2</sub> et Mg<sub>94</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>4</sub> puisqu'ils sont composés des mêmes éléments chimiques, du même type de LPSO (18R) et du même ratio Ni/Y. Seule la proportion en magnésium les distingue. L'analyse des micrographies de la figure III-5 permet d'estimer les proportions surfaciques en  $\alpha$ -Mg à 75% et 50% pour Mg<sub>97</sub>NiY<sub>2</sub> et Mg<sub>94</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>4</sub> respectivement. Cet écart significatif de 25% entre les deux alliages ne provoque pas de très grande différence sur l'allure des courbes d'hydrolyse (figure III 6). En effet, les taux de conversion sont équivalents et la vitesse de réaction n'est que légèrement plus rapide, en début de réaction, pour le composé contenant plus de LPSO (Mg<sub>94</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>).

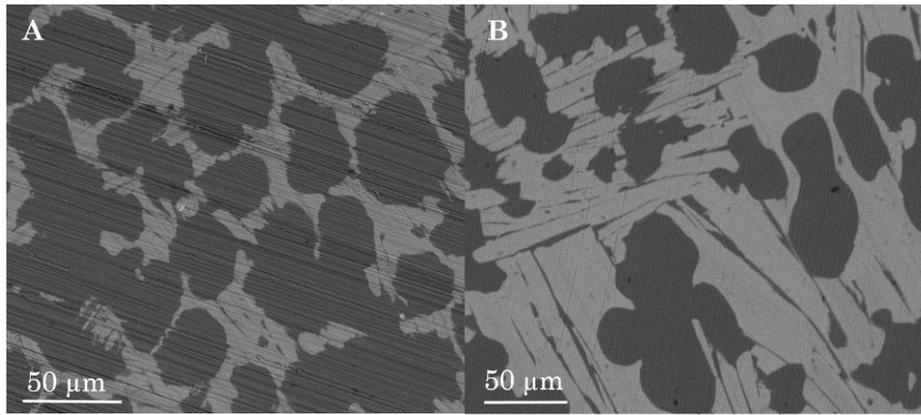


Figure III-5 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{97}NiY_2$  et B-  $Mg_{94}Ni_2Y_4$ .

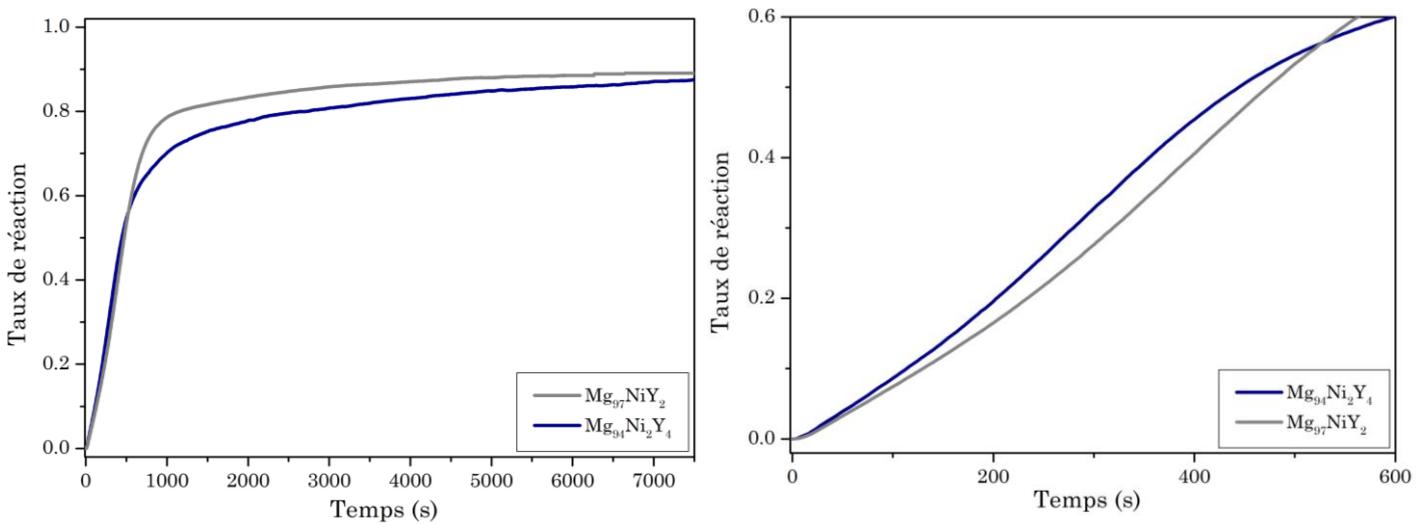


Figure III-6 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec  $Mg_{97}NiY_2$  et  $Mg_{94}Ni_2Y_4$ .

#### III-II.4. Influence du temps de recuit

Afin d'évaluer l'effet de la microstructure sur l'hydrolyse, trois compositions ont été traitées thermiquement à 500°C pendant 50 heures et 10 jours. Les compositions  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  présentent des phases  $\alpha$ -Mg très petites et dispersées lorsqu'elles sont recuites pendant 10 jours (figures III-7.A et III-7.B respectivement) et des inclusions un peu plus large avec le recuit de 50h (figures III-7.A' et III-7.B'). La même observation est faite pour  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  mais les proportions de  $\alpha$ -Mg sont plus importantes pour cette composition (figures III-7.C et III-7.C'), évaluées à 27% et 41% pour les recuits de 10 jours et 50 heures respectivement. Les estimations de proportion de  $\alpha$ -Mg pour les alliages  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  recuits 10 jours et 50 heures sont voisines de 20% (Annexe I).

Pour les compositions  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ , les différences de microstructures entre les alliages recuits pendant 10 jours et 50 heures ont un impact sur la cinétique initiale de la réaction. Les courbes discontinues de la figure III-8 représentant l'hydrolyse des composés recuits 50 heures montrent un effet de « retardement » alors que les courbes continues des composés recuits 10 jours ont un début de réaction linéaire. Il faut se rappeler ici que la phase  $\alpha$ -Mg réagit avec l'eau préférentiellement à la phase LPSO du fait de son caractère moins noble. Ainsi, dans le cas où les inclusions de  $\alpha$ -Mg sont plus grosses (50 heures), la réaction se trouve retardée par un effet de protection anodique de cette phase sur la phase LPSO. Dans le cas des recuits de 10 jours, les petites inclusions obtenues sont très vite consommées et laissent rapidement place à la corrosion globale du matériau. Concernant la composition  $Mg_{91}Cu_4Y_5$ , le début de réaction est identique pour les deux temps de recuits. Il semble donc qu'à partir d'une certaine proportion de  $\alpha$ -Mg, l'effet ne soit plus visible (comme dans le cas de la section III-II.2) car c'est alors la consommation de cette phase  $\alpha$ -Mg qui gouverne la cinétique.

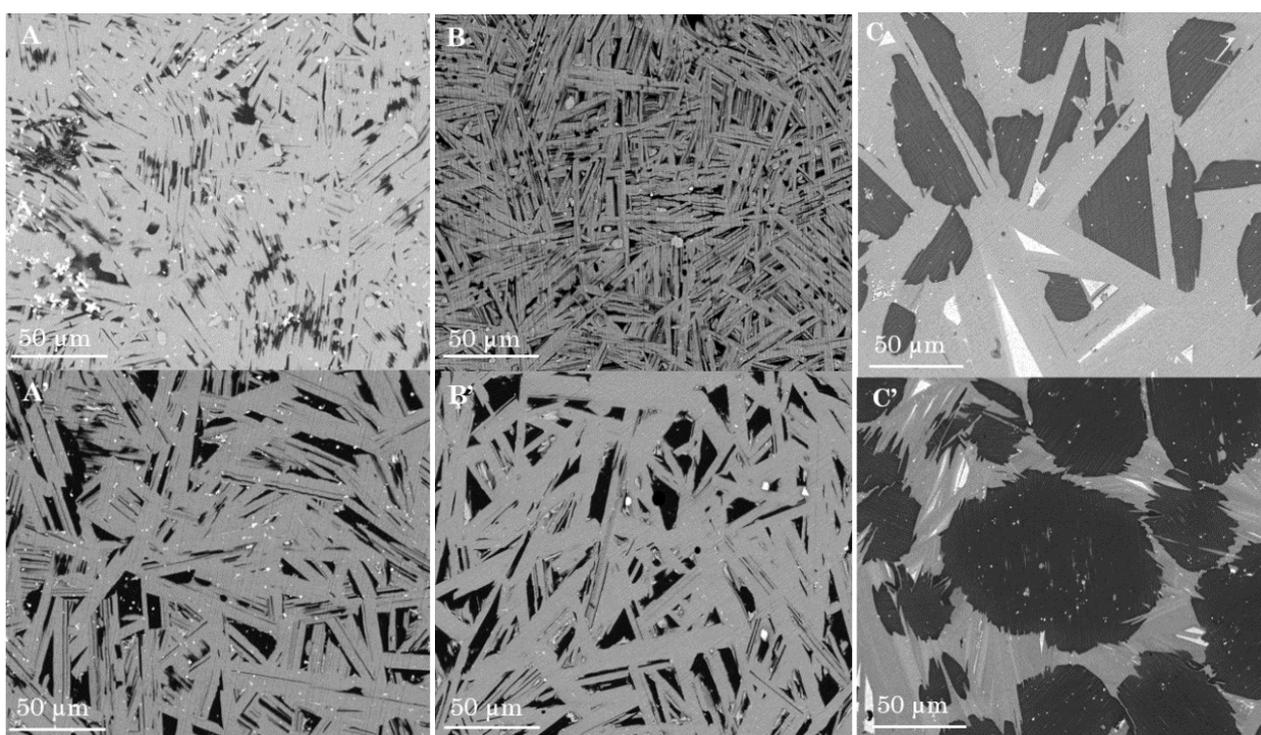


Figure III-7 : Micrographies MEB en mode BSE : A- $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ , B-  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et C-  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  recuits 10 jours et A'- $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ , B'-  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et C'-  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  recuits 50 heures.

Les courbes d'hydrolyse des alliages  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  ont la particularité de faire apparaître deux régimes cinétiques distincts (figure III-8). En considérant le caractère plus ou moins noble des deux phases, la première partie peut être assimilée à l'oxydation de la phase  $\alpha$ -Mg et la seconde à la phase LPSO. La courbe relative au composé traité pendant 10 jours présente une transition d'une cinétique à l'autre vers 25% de réaction et la courbe de 50 heures vers 50% de réaction. Ces valeurs sont compatibles avec les estimations surfaciques de  $\alpha$ -Mg de 27% (10 jours) et 41 % (50 heures). Cette observation doit être nuancée par quelques points : (i) la comparaison entre ces valeurs n'est qu'indicative car il s'agit dans un cas de taux surfaciques et dans l'autre de taux molaires, (ii) la présence de phase  $Mg_2Cu$  (phase claire sur les figures III-7.C et III-7.C') complexifie le couplage galvanique, (iii) les observations MEB sont surfaciques et extrapolées en 3D et (iv) les inclusions  $\alpha$ -Mg au cœur du matériau ne réagissent qu'après nécessaire consommation du LPSO l'entourant. Cependant, les valeurs de pente à 50% de taux de réaction sont équivalentes entre alliages recuits 10 jours et 50 heures pour les trois compositions ( $1.65 \cdot 10^{-3}$  et  $1.5 \cdot 10^{-3}$  respectivement pour  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ ,  $2.9 \cdot 10^{-3}$  et  $2.8 \cdot 10^{-3}$  respectivement pour  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  et  $1.5 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \cdot 10^{-4}$  respectivement pour  $Mg_{91}Cu_4Y_5$ ). Le LPSO étant de même nature pour les alliages recuits 10 jours et 50 heures, c'est bien la cinétique de réaction propre au LPSO qui est caractérisée en milieu de réaction (ou à un avancement  $x=0.65$  pour  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  50 heures qui contient plus de  $\alpha$ -Mg).

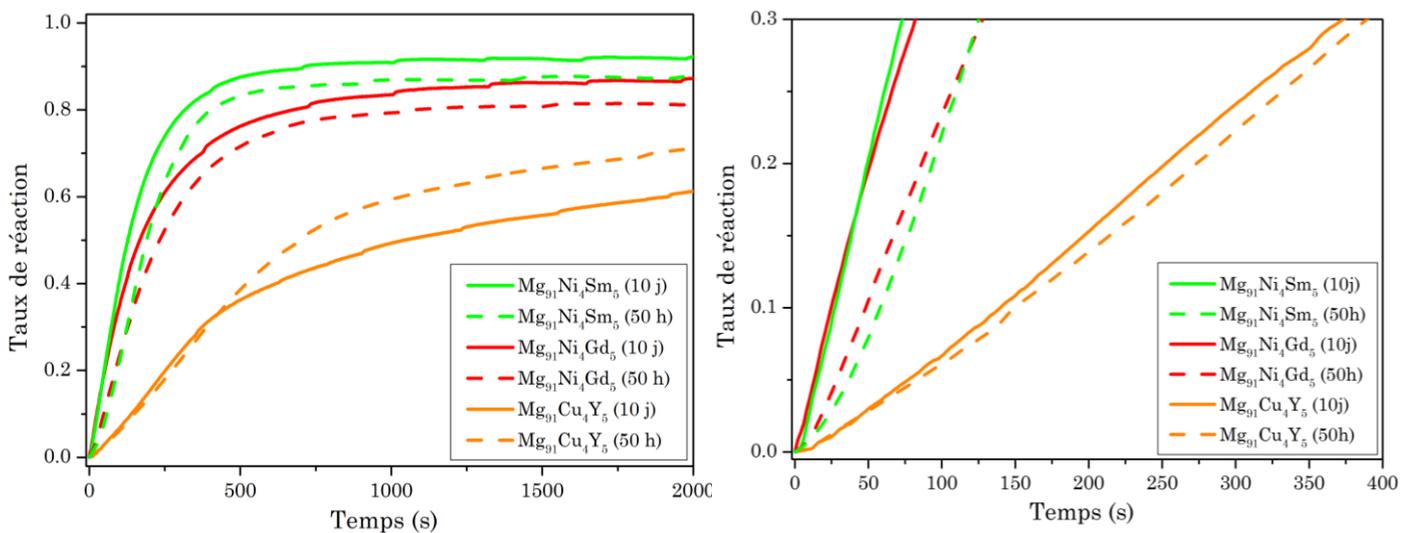


Figure III-8 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl pour trois compositions avec différents temps de recuit.

### III-II.5. Influence du métal de transition

D'après les séries galvaniques des métaux dans l'eau de mer (Ni plus noble que Cu) [20], il est attendu que la nature du métal de transition présent dans le LPSO joue un rôle décisif dans les vitesses de réaction. Pour vérifier cette hypothèse, six alliages de compositions différentes ont été synthétisés avec Ni ou Cu comme métal de transition.

$Mg_{91}Ni_4Y_5$  et  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  forment le LPSO 14H avec respectivement 15% et 27% surfaciques de  $\alpha$ -Mg (figure III-9). La phase claire dans la figure III-9.B est identifiée par DRX et EDXS comme étant  $Mg_2Cu$ . Il est clair sur la figure III-10 que la cinétique de réaction de  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  est nettement moins rapide que celle de  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ . Ce dernier alliage bénéficie en effet d'un plus fort effet de couplage galvanique car Ni est plus noble que Cu en milieu NaCl [20] et présente des inclusions de  $\alpha$ -Mg plus petites, ces deux facteurs favorisant une corrosion plus rapide de la phase  $\alpha$ -Mg.

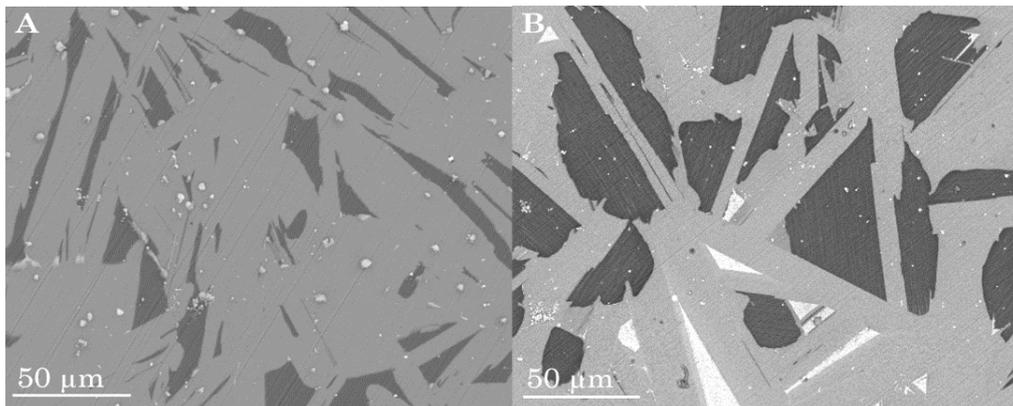


Figure III-9 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  et B-  $Mg_{91}Cu_4Y_5$ .

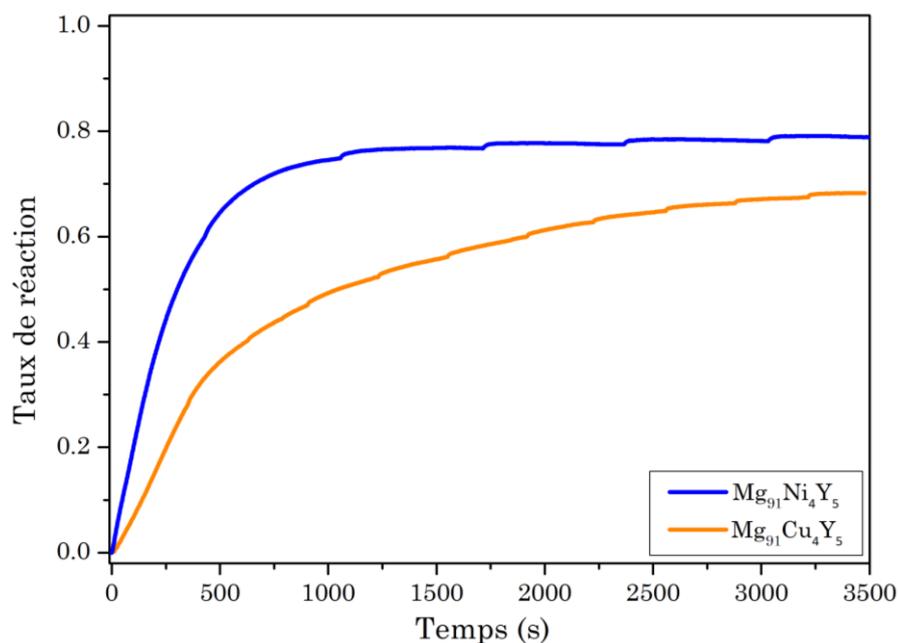


Figure III-10 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  et  $Mg_{91}Cu_4Y_5$ .

$Mg_{94}Ni_2Y_4$  forme le LPSO 18R et  $Mg_{94}Cu_2Y_4$  forme deux types de LPSO (*i.e.* 18R et 14H). Les proportions surfaciques de  $\alpha$ -Mg dans ces alliages sont respectivement 50% et 65% (figure III-11). Pour ces compositions ( $Mg_{94}MT_2Y_4$ ), c'est l'alliage avec  $MT = Cu$  qui réagit le plus rapidement (figure III-12). L'explication la plus probable pour cette observation est la présence de couplage galvanique entre trois phases différentes dans  $Mg_{94}Cu_2Y_4$  contre deux dans  $Mg_{94}Ni_2Y_4$ . Il paraît pertinent que la corrosion globale de l'alliage soit d'autant plus forte que le nombre de cellules galvaniques possible est grand.

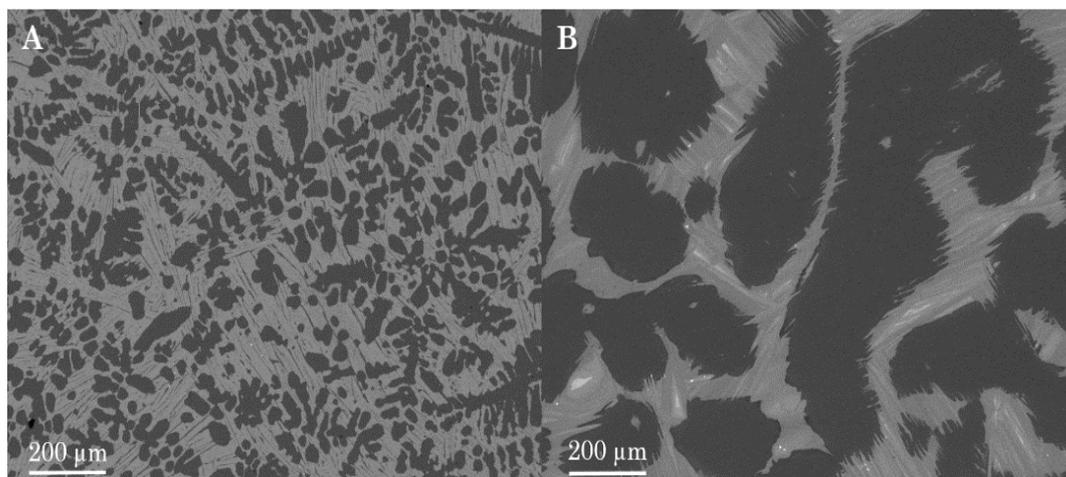


Figure III-11 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{94}Ni_2Y_4$  et B-  $Mg_{94}Cu_2Y_4$ .

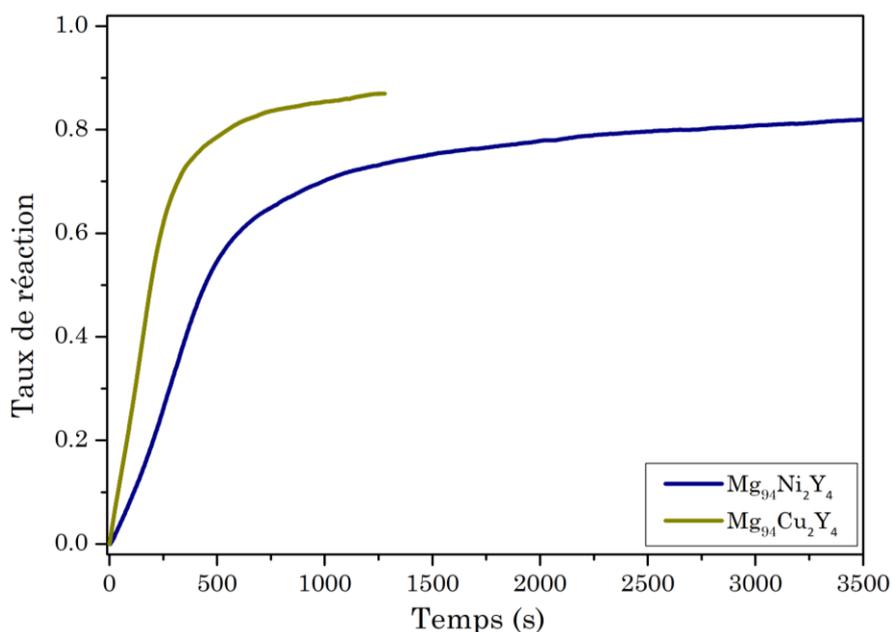


Figure III-12 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec  $Mg_{94}Ni_2Y_4$  et  $Mg_{94}Cu_2Y_4$ .

Les compositions  $Mg_{97}NiY_2$  et  $Mg_{97}CuY_2$  forment également un LPSO 14H pour  $MT=Ni$  et 18R+14H pour  $MT=Cu$ . La figure III-13 montre que la fraction volumique du LPSO contenant du Ni (14H) est nettement plus grande ( $\alpha-Mg=75\%$  surf.) que lorsqu'il est composé de Cu avec 14H et 18R ( $\alpha-Mg=88\%$  surf.). De nouveau, la cinétique de réaction (figure III-14) est plus grande lorsque les deux types de LPSO sont présents ( $MT=Cu$ ). Dans ce cas de figure la proportion de LPSO dans l'alliage est plus faible que dans la composition  $Mg_{94}MT_2Y_4$ . Il est donc logique que la différence de cinétique entre  $Mg_{97}NiY_2$  et  $Mg_{97}CuY_2$  soit aussi moins importante puisque la principale source de réaction est l'oxydation de la phase  $\alpha-Mg$ .

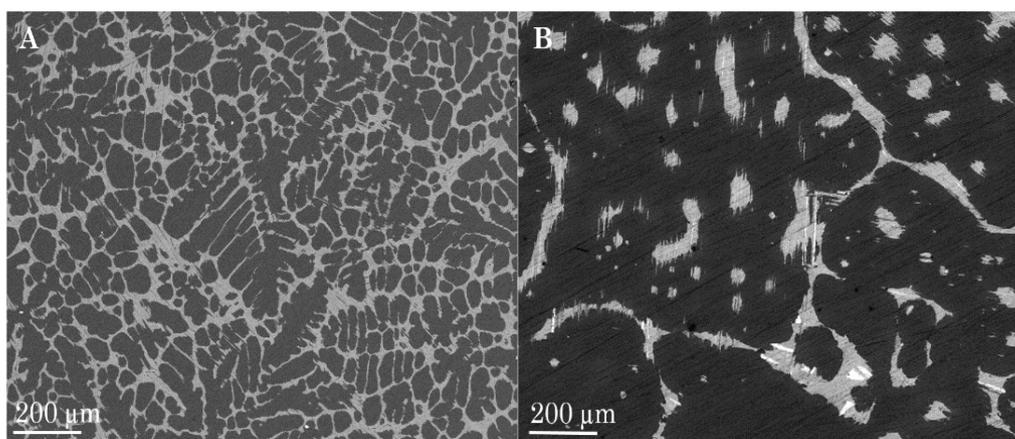


Figure III-13 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{97}NiY_2$  et B-  $Mg_{97}CuY_2$ .

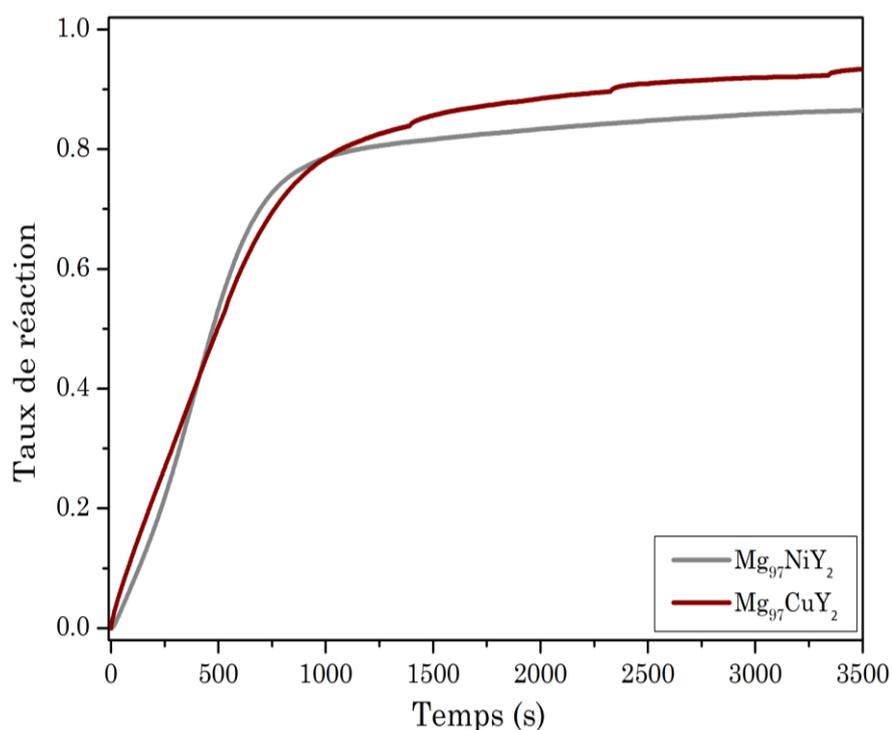


Figure III-14 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec  $Mg_{97}NiY_2$  et  $Mg_{97}CuY_2$ .

Les trois exemples de composition étudiés montrent que la modification du métal de transition peut modifier le type de LPSO formé, la microstructure et la proportion de phases. De ce fait, la comparaison entre MT=Ni et MT=Cu n'est pas directe. La présence de deux types de LPSO dans le cas de MT=Cu semble augmenter la cinétique de réaction.

### III-II.6. Influence de la terre rare

L'influence de la nature de la terre rare sur la génération d'hydrogène des LPSO a été étudiée avec les trois compositions  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ ,  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ . Les deux dernières compositions forment de très petits domaines de  $\alpha$ -Mg (figure III-15.A et III-15.B) et  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  des domaines plus larges (figure III-15.C). Les proportions surfaciques de  $\alpha$ -Mg sont 15%, 21% et 16% pour  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ ,  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  respectivement (Cf. tableau III-1).

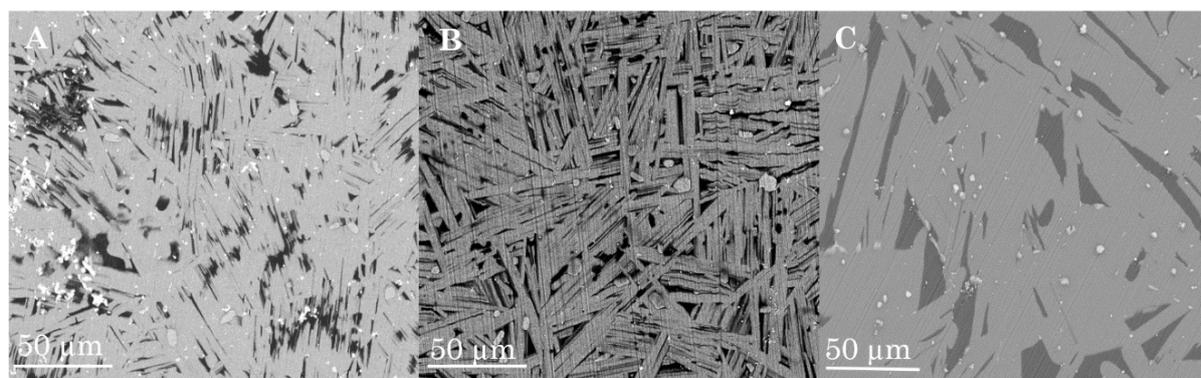


Figure III-15 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  et B-  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et C-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ .

Tableau III-1 : Données de caractérisation et d'hydrolyse des trois alliages  $Mg_{91}Ni_4TR_5$

Composé	%surf. Mg (ImageJ)	Composition LPSO (EDXS)	Ratio Ni/Y (EDXS)	Pente d'hydrolyse à l'avancement $x=0.5$
$Mg_{91}Ni_4Y_5$	15	$Mg_{92}Ni_3Y_5$	0.6	$2.10^{-3}$
$Mg_{91}Ni_4Gd_5$	21	$Mg_{91.2}Ni_{3.9}Gd_{4.9}$	0.8	$3.5.10^{-3}$
$Mg_{91}Ni_4Sm_5$	16	$Mg_{91.4}Ni_{4.5}Sm_{4.1}$	1.1	$4.4.10^{-3}$

Comme présenté dans la section III-II.3, la grande dispersion de la phase  $\alpha$ -Mg dans les composés  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  peut expliquer leur début de réaction plus rapide que celui obtenu pour  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (figure III-15) qui présente de plus grands domaines de  $\alpha$ -Mg. Si l'on s'intéresse au régime intermédiaire (*i.e.* avancement  $x=0.5$ ), trois cinétiques d'hydrolyse distinctes caractérisent ces composés ( $2.10^{-3}$ ,  $3.5.10^{-3}$  et  $4.4.10^{-3}$

<sup>3</sup> pour  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ ,  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$  respectivement). Les terres rares ont un potentiel de corrosion bas et proche de celui du magnésium [21,22], leur influence sur le couplage galvanique avec Mg est donc négligeable par rapport à celui du métal de transition. Les analyses EDXS de ces alliages montrent que le ratio MT/TR du LPSO dépend de la nature de la terre rare : ratio de 0.6 ; 0.8 et 1.1 respectivement pour  $Mg_{92}Ni_3Y_5$ ,  $Mg_{91.2}Ni_{3.9}Gd_{4.9}$  et  $Mg_{91.4}Ni_{4.5}Sm_{4.1}$ . La terre rare impliquée modifie donc la composition chimique du LPSO, qui réagit d'autant plus rapidement que sa concentration en Ni est grande (figure III-16). La modification des propriétés structurales des LPSO en fonction de la nature de la terre rare a été mise en évidence par Kishida et *al.* [23]. Ces auteurs ont notamment montré qu'en présence d'yttrium un atome (Mg, MT ou TR) se trouve en insertion au cœur du cluster  $MT_6TR_8$ , et que ce n'est pas le cas en présence de samarium. La composition chimique du cluster peut donc différer de la composition théorique  $MT_6TR_8$ . Par insertion ou substitution la composition peut devenir  $MT_6TR_8Mg_x$  ou  $MT_{6-x}TR_{8-y}Mg_{x+y}$  par exemple. Ces possibles clusters incluant du magnésium supplémentaire ont donc un potentiel de corrosion plus faible et les cinétiques d'oxydation peuvent s'en trouver diminuées.

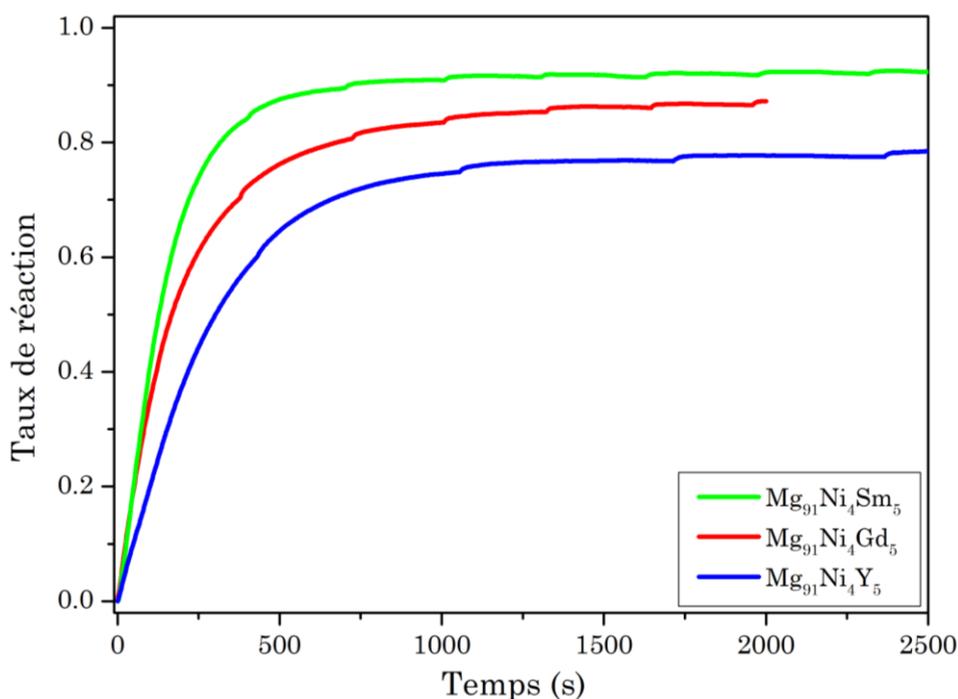


Figure III-16 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec  $Mg_{91}Ni_4Sm_5$ ,  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  et  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ .

### III-II-7. Influence du rapport MT/TR

Le rôle de la composition chimique et du ratio MT/TR des LPSO est souligné dans la section précédente. Ce dernier paramètre MT/TR est donc étudié pour les compositions  $Mg_{97}NiY_2$  et  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ . La variation de ce ratio a pour effet de modifier la nature du LPSO formé, dans le premier cas (ratio=1/2) le 18R se forme et dans le second (ratio=1) c'est le 14H. Ceci est un résultat en accord avec la littérature [11,24]. Comme dans le cas des composés MT=Cu (section III-II-4.), la proportion volumique du 14H est plus faible que celle du 18R (figure III-17). Pour  $Mg_{97}NiY_2$ , la proportion de  $\alpha$ -Mg est de 75%surf. et pour  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$  elle est de 92%surf.

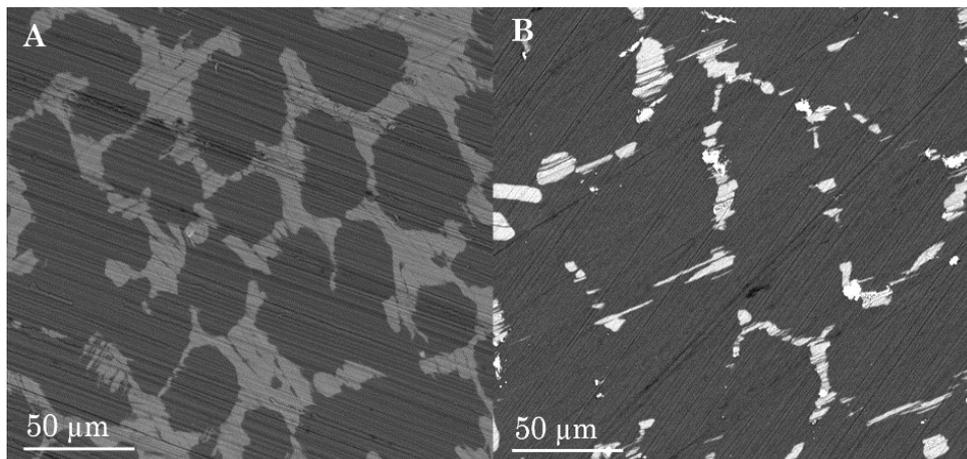


Figure III-17 : Micrographies MEB en mode BSE : A-  $Mg_{97}NiY_2$  et B-  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ .

Du fait de la plus haute teneur en Ni de  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ , une cinétique d'hydrolyse plus rapide est observée en figure III-18 pour ce composé. Il est toutefois intéressant de noter que cette différence ne s'observe qu'à partir de 5 % de réaction (*i.e.* après 150 secondes). Cela indique que la différence de force de couplage (impliquée par la différence de proportion de Ni) influence d'avantage l'étape de propagation de la corrosion (en milieu de réaction) que celle de nucléation (en début de réaction).

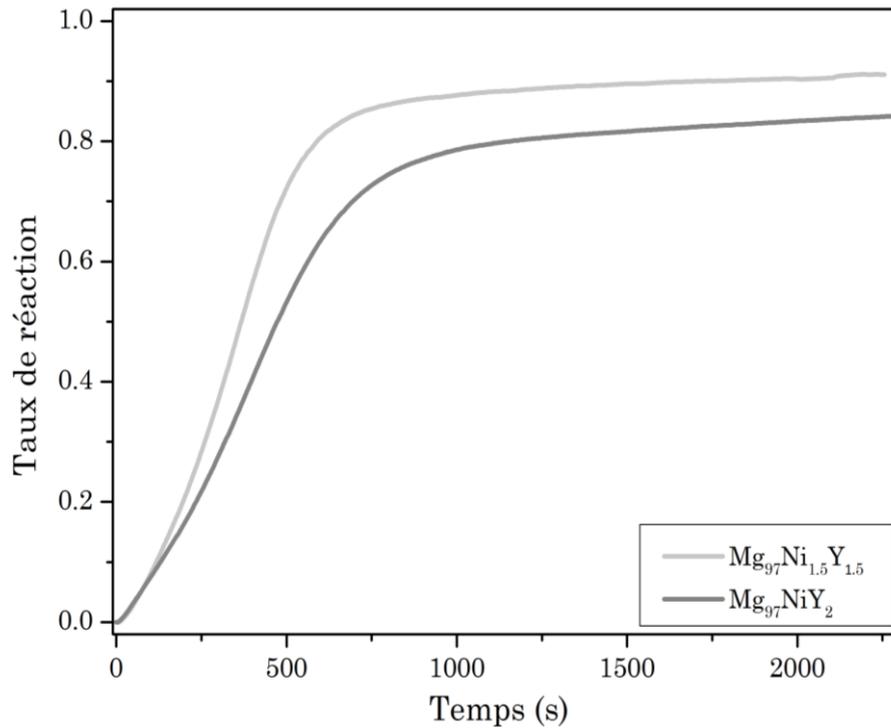


Figure III-18 : Hydrolyse à 25°C dans l'eau à 0.6M NaCl avec Mg<sub>97</sub>NiY<sub>2</sub> et Mg<sub>97</sub>Ni<sub>1.5</sub>Y<sub>1.5</sub>.

### III-II.8. Analyse des énergies d'activation

Les énergies d'activation des réactions d'hydrolyse sont déterminées pour les alliages Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Y<sub>5</sub> (500C 10j, 14H+Mg), Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Y<sub>5</sub> (400C 50h, 18R+Mg), Mg<sub>87.6</sub>Ni<sub>5.5</sub>Y<sub>6.9</sub> et Mg<sub>83.3</sub>Cu<sub>7.2</sub>Y<sub>9.5</sub> en réalisant des expériences d'hydrolyse à 0°C, 19°C, 25°C, 40°C et 60°C. Les constantes de vitesse ( $\ln(k)$ ) sont obtenues en linéarisant les données entre 10% et 50% d'avancement au moyen de la relation suivante :

$$\ln(t) = \ln(-\ln(1-y)) \quad \text{III.1}$$

Dans cette équation,  $t$  est le temps et  $y$  le taux d'avancement de la réaction. La constante de vitesse  $k$  est donnée par l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue avec l'équation III.1. La variation de cette valeur avec l'inverse de la température ( $T$ ) à laquelle elle est obtenue est représenté dans la figure III-19. La loi d'Arrhenius est l'expression empirique de la relation entre l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et la variation de la cinétique d'une réaction avec la température :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{III.2}$$

Les énergies d'activation obtenues par cette méthode sont résumées dans le tableau III-2. Dans le cas de  $\text{Mg}_{87.6}\text{Ni}_{5.5}\text{Y}_{6.9}$ , les constantes de vitesses aux différentes températures sont très proches, ce qui induit une droite presque horizontale et indique une énergie d'activation très faible (figure III-19). Cependant, le faible coefficient de corrélation obtenu pour la régression linéaire avec cet alliage impose de considérer l'énergie d'activation obtenue (12 kJ/mol) comme une valeur indicative. Dans la littérature, les énergies d'activation typiques pour l'hydrolyse d'alliages de magnésium se situent entre 40 kJ/mol et 10kJ/mol [18,25–27]. Seul  $\text{Mg}_{83.3}\text{Cu}_{7.2}\text{Y}_{9.5}$  a une énergie d'activation supérieure à cette moyenne, les trois autres alliages ont des valeurs comparables à celles de la littérature. Toutefois, dans la plupart des autres études, les matériaux sont préparés par broyage mécanique à haute énergie, qui active la surface en créant de nombreux défauts [28–31]. Le fait que les matériaux présentés ici n'aient pas subi d'activation mécanique de la surface et présentent tout de même des énergies d'activation similaires témoigne de leur grande réactivité.

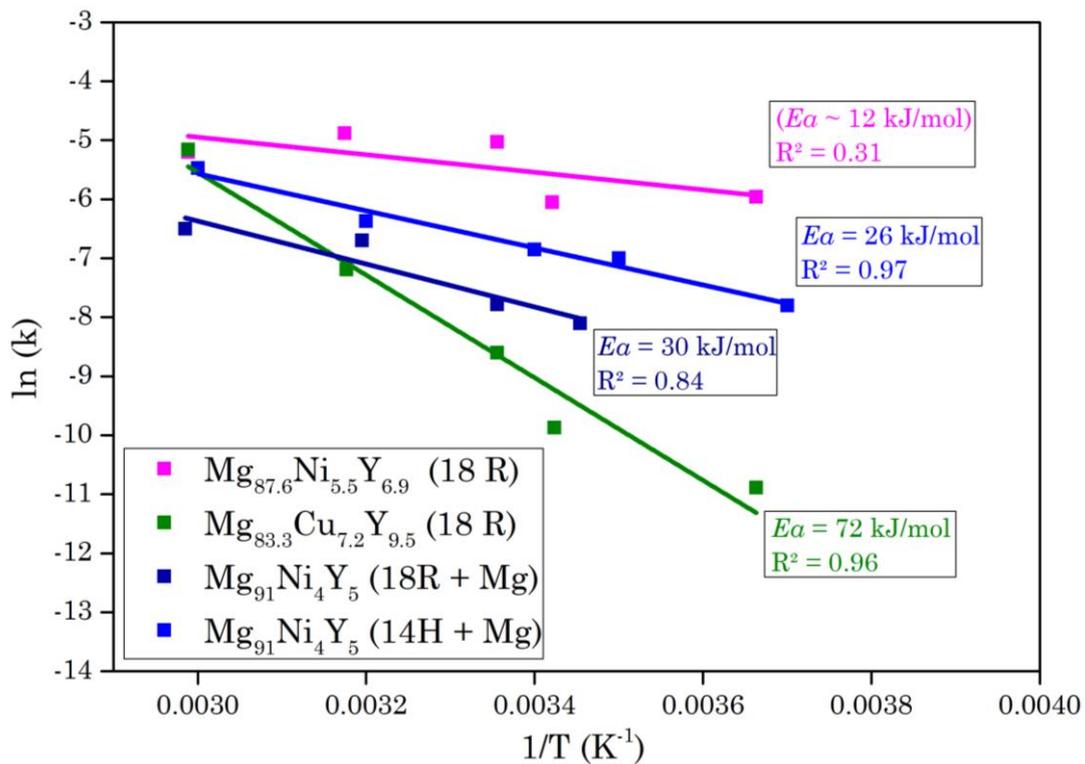


Figure III-19 : Détermination des énergies d'activation en hydrolyse pour différents LPSO.

Tableau III-2 : Énergies d'activation

Composé	Énergie d'activation (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j, 14H+Mg)	26	0.96
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (400C 50h, 18R+Mg)	30	0.84
Mg <sub>87.6</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>6.9</sub> (18R-Ni)	~12	0.31
Mg <sub>83.3</sub> Cu <sub>7.2</sub> Y <sub>9.5</sub> (18R-Cu)	72	0.96

### III-II.9. Quantité de dihydrogène générée

Le tableau III-3 présente la quantité d'hydrogène générée par chacun des alliages après environ une heure de réaction. Elle varie de 600 mL/g de Mg à 850 mL/g de Mg, ce qui correspond à 77% et 92% respectivement par rapport à la quantité d'hydrogène dégagée par la réaction après l'ajout d'acide. La quantité théorique d'H<sub>2</sub> générée par le magnésium est de 1020 mL/g, ce qui signifie qu'entre 59% et 83% du magnésium présent réagit en hydrolyse. La présence de la phase d'impureté Mg<sub>2</sub>Ni dans certains des alliages peut expliquer qu'une partie du magnésium ne réagisse pas. En effet, il est montré en figure III-20 que cet intermétallique ne réagit pas en hydrolyse dans 0.6M NaCl (à pH neutre) mais qu'il dégage de l'H<sub>2</sub> lorsque l'acide est ajouté. D'autre part, il a été évoqué dans la partie III-II.6 que les clusters MT<sub>6</sub>TR<sub>8</sub> peuvent en réalité prendre d'autres formes du type MT<sub>6</sub>TR<sub>8</sub>Mg<sub>x</sub> ou MT<sub>6-x</sub>TR<sub>8-y</sub>Mg<sub>x+y</sub>. Il est possible que ces « complexes » Mg-MT-TR ne réagissent pas ou pas totalement en hydrolyse et diminuent donc le taux d'H<sub>2</sub> généré. La nature précise de ces complexes et leur réaction en hydrolyse sont cependant difficiles à déterminer et la section III-IV.5 présente les investigations menées dans le but de répondre à cette question. Un autre paramètre vient complexifier l'interprétation de la quantité d'hydrogène générée. Il s'agit de la contribution des éléments d'alliages. La figure III-20 montre les hydrolyses de Y et Ni purs dans les mêmes conditions, l'yttrium réagit très efficacement mais pas le nickel. Une fois de plus l'yttrium est engagé dans les « complexes » Mg-MT-TR et ne réagit peut-être donc pas ou pas totalement.

Tableau III-3 : Résumé des quantités d'hydrogène générées par hydrolyse avec les différents alliages étudiés.

Composé	H <sub>2</sub> généré (mL / g de Mg)	Mesures	Erreur (%-écart type)	Rendement par rapport à la réaction avec HCl (%)
Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub>	616	3	4.0	79
Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub>	777	4	5.8	85
Mg <sub>97</sub> CuY <sub>2</sub>	784	3	3.2	89
Mg <sub>94</sub> Ni <sub>2</sub> Y <sub>4</sub>	724	3	4.4	83
Mg <sub>94</sub> Cu <sub>2</sub> Y <sub>4</sub>	831	2	5.9	89
Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5</sub>	617	2	3.8	76
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (400C 50h)	659	4	2.3	77
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10j)	840	4	4.7	87
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (0% excès)	834	1		88
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub> (500C 10j)	688	1		85
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub> (500C 50h)	742	1		82
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub> (500C 10j)	763	2	0.9	92
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub> (500C 50h)	802	1		88
Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub>	844	3	4.0	88
Mg <sub>83.3</sub> Cu <sub>7.2</sub> Y <sub>9.5</sub>	821	2	8.4	76

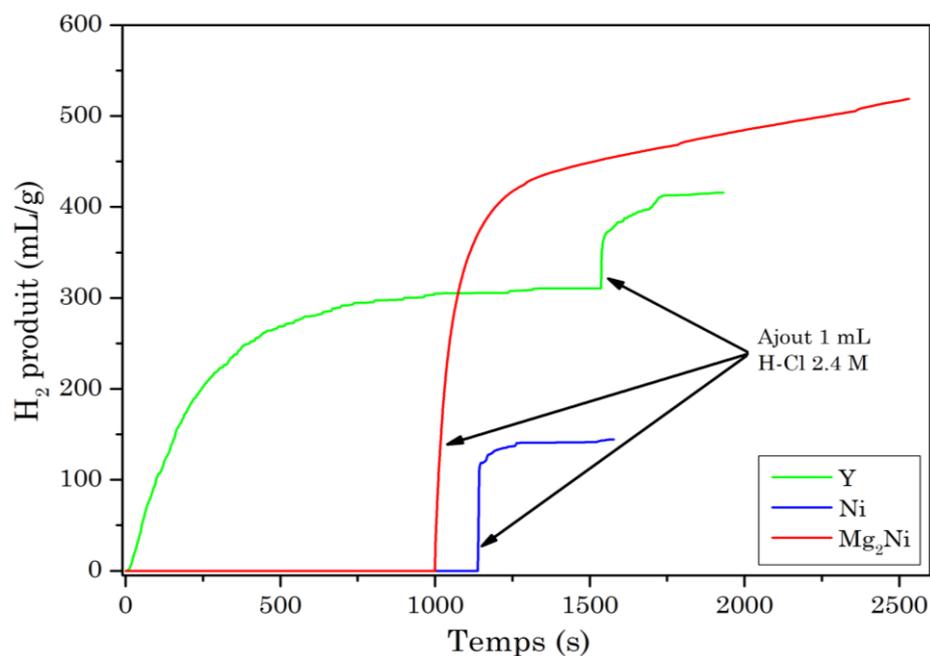


Figure III-20 : Hydrolyse à 25°C dans 0.6M NaCl avec Y, Ni et Mg<sub>2</sub>Ni.

### III-III. Caractérisations électrochimiques

#### III-III.1. Chronopotentiométrie

Le potentiel libre d'un métal correspond au potentiel de sa surface dans un électrolyte lorsqu'aucun courant n'est imposé. Sa valeur dépend de la nature chimique de l'échantillon et de son état de surface. Lorsque le métal ne possède pas de couche passive, le potentiel peut varier. C'est souvent le cas en début d'immersion du fait des réactions à la surface (*i.e.* corrosion, passivation, ...), cela correspond dans ce travail aux 500 premières secondes observées dans la figure III-21. Avec ce laps de temps, un état stationnaire s'établit et l'OCP (« Open Circuit Potential ») se stabilise, la corrosion a lieu mais les courants anodiques et cathodiques se compensent. Afin de s'assurer de la stabilité de la surface, les échantillons sont immergés pendant 2400 secondes avant de réaliser les expériences présentées dans les prochaines sections. Pendant ce temps la variation de l'OCP avec le temps est enregistrée. Seul le composé  $Mg_{92}Ni_3Y_5$  ne présente pas d'OCP totalement stabilisé après 2400s, les résultats le concernant doivent donc être interprétés avec précaution. Les valeurs d'OCP stabilisées après 2400s sont regroupées dans le tableau III-4 de la section suivante.

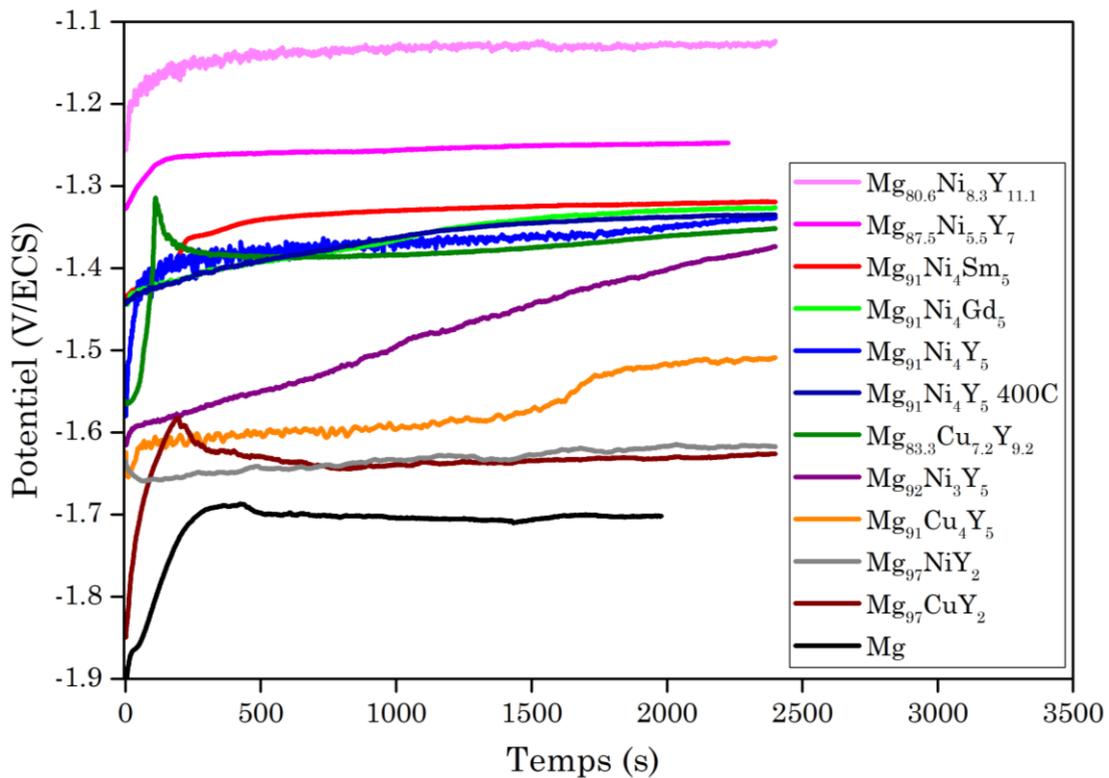


Figure III-21 : Variation du potentiel libre (OCP) avec le temps d'immersion dans l'eau à 0.6M NaCl.

Les métaux de transition tels que Cu et Ni ont des potentiels standards plus élevés (0.337 V/ESH et -0.250 V/ESH respectivement) que le Mg (-2.363 V/ESH) (*i.e.* Cu et Ni sont plus nobles) [20,32]. Leur présence dans les alliages étudiés explique les valeurs d'OCP plus hautes que celles du magnésium pur (figure III-21). Ainsi plus l'alliage est riche en métal de transition, plus son potentiel d'abandon est élevé. La figure III-22 illustre la dépendance linéaire entre l'OCP et la proportion atomique de Mg dans l'alliage. Cette observation confirme l'influence de la composition chimique sur le potentiel de l'alliage. Des pentes différentes sont observées pour MT = Ni et MT = Cu.

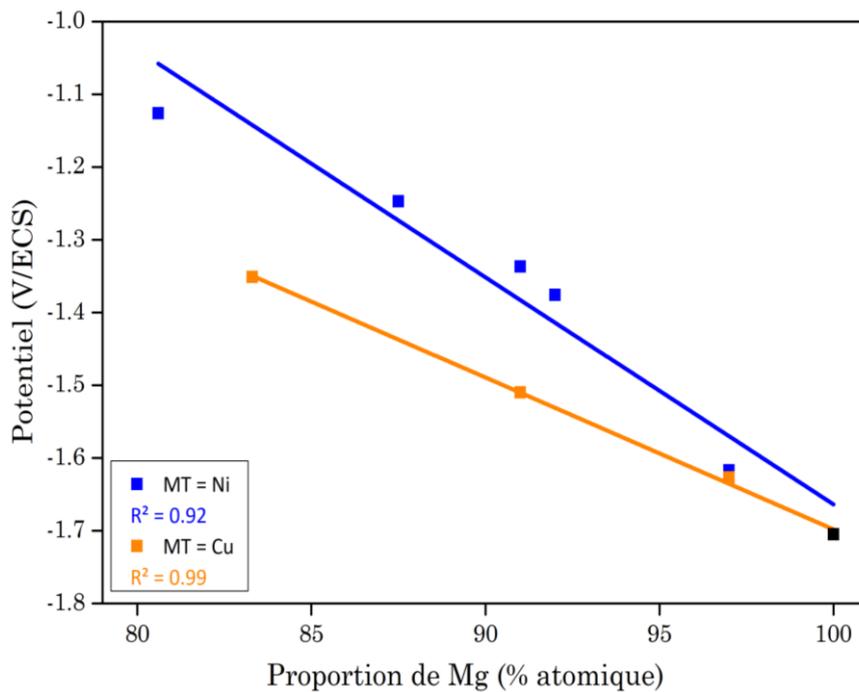


Figure III-22 : Valeur du potentiel libre (OCP) en fonction de la proportion de magnésium lorsque MT = Ni et MT = Cu.

Sur la figure III-21, il est visible que les alliages contenant du nickel ont un potentiel plus élevé que ceux contenant du cuivre. Cela peut paraître contradictoire avec les valeurs de potentiels standard mais il faut se rappeler que dans le cas de la corrosion en milieu NaCl il faut se référer aux séries galvaniques [20]. Les alliages contenant du nickel sont donc susceptibles de subir un couplage galvanique plus important entre les zones riches en Mg et les zones riches en MT. Ces résultats confirment les analyses de la partie III-II.5 concernant les différences de cinétiques entre les hydrolyses avec Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Y<sub>5</sub> et avec Mg<sub>91</sub>Cu<sub>4</sub>Y<sub>5</sub>. De même, les valeurs d'OCP très proches mesurées pour Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Y<sub>5</sub>, Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Gd<sub>5</sub> et Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Sm<sub>5</sub> confirment l'hypothèse de la faible influence de la terre rare sur les interactions de couplage galvanique (*Cf.* partie III-II.6).

### III-III.2. Voltampérométrie

Si l'on considère que la corrosion est un processus faradique, la quantité de dihydrogène générée peut être directement exprimée par la relation de Faraday [33,34]:

$$n(H_2) = \frac{J_{corr} \times t}{F \times z} \quad \text{III.3}$$

où  $J_{corr}$  est le courant de corrosion ( $A/cm^2$ ),  $t$  le temps écoulé (s),  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol) et  $z$  la valence de l'espèce considérée (2). Dans cette étude, il est donc raisonnable de considérer le  $J_{corr}$  d'un matériau comme une caractérisation directe de sa capacité à générer de l'hydrogène par hydrolyse. Des expériences de polarisation linéaire ont donc été effectuées afin de déterminer les potentiels ( $E_{corr}$ ) et courants ( $J_{corr}$ ) de corrosion en utilisant la méthode de Tafel (  $\log(J) = f(E)$ , Cf. II-IV.2 et figure III-23). La méthode de Tafel repose sur une cinétique dépendant du transfert de charge à l'interface électrolyte/matériau.

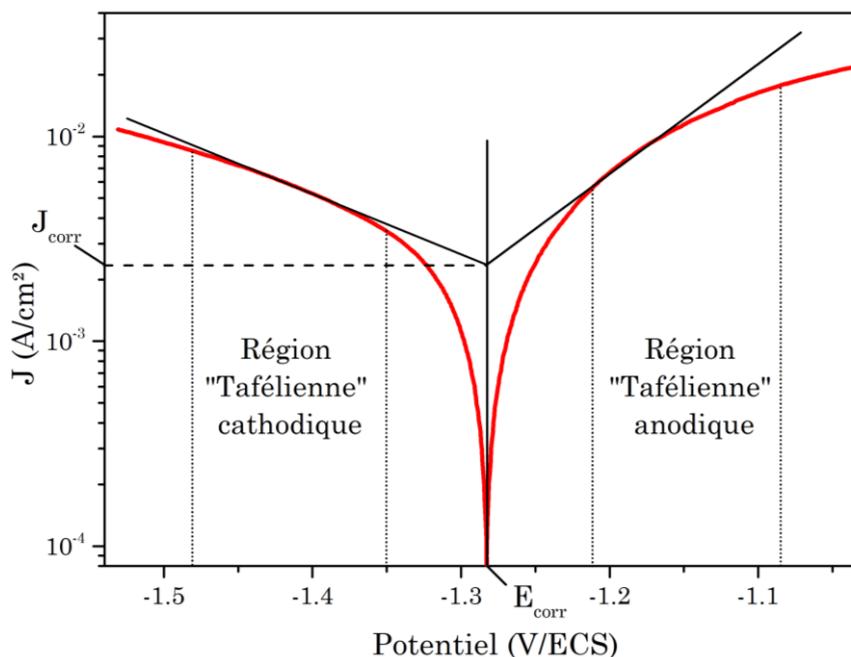


Figure III-23 : Construction de Tafel pour la détermination de  $E_{corr}$  et  $J_{corr}$  ( $Mg_{91}Ni_4Gd_5$ ).

Dans le cas du magnésium, l'interprétation de  $J_{corr}$  n'est pas triviale à cause d'une formation anormale d'hydrogène observée sur les surfaces polarisées anodiquement [35–40]. Ce phénomène est connu sous le nom de « anomalous » Hydrogen Evolution (HE) ou « Negative Difference Effect » (NDE) et induit une sous-estimation de la valeur de  $J_{corr}$  car une partie des électrons de la réaction anodique se recombine directement à la surface pour former  $H_2$  et n'est donc pas mesurée par le circuit extérieur. La formation de bulles d'hydrogène lors de la polarisation est une autre source de sous-estimation de la valeur de  $J_{corr}$  puisque ces bulles peuvent isoler une partie de la surface de l'électrolyte. Ces biais de

mesure s'appliquent cependant à tous les matériaux étudiés, ce qui permet les comparaisons.

Le tableau III-4 reporte les valeurs de  $E_{corr}$  et  $J_{corr}$  obtenues par la méthode de Tafel ainsi que l'OCP stabilisé après 2400 secondes d'immersion et la valeur de la pente entre 0 et 20% de la courbe d'hydrolyse obtenue. Les valeurs de  $E_{corr}$  et d'OCP après stabilisation sont très proches, ce qui confirme que les mesures de polarisation sont effectuées en conditions stationnaires. Les cinétiques d'hydrolyse sont présentés dans le tableau III-2 à titre indicatif mais ne sont pas directement comparables aux valeurs de  $J_{corr}$ . En effet, les mesures de dégagement d'hydrogène sont effectuées sur des échantillons sous forme de poudre alors que les mesures électrochimiques sont réalisées sur des alliages denses. Cependant, la tendance entre les deux valeurs est cohérente puisque la valeur de  $J_{corr}$  d'un alliage est d'autant plus grande que la cinétique en hydrolyse est importante (tableau III-2). Seuls les alliages  $Mg_{92}Ni_3Y_5$  et  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  font exception avec des valeurs de  $J_{corr}$  de  $1.5 \text{ mA/cm}^2$  et des cinétiques d'hydrolyse relativement faibles. Dans le cas de  $Mg_{92}Ni_3Y_5$ , le manque de stabilité de l'OCP dans le temps (Cf. III-III.1) pourrait provoquer une mesure erronée de  $J_{corr}$ . Dans le cas de  $Mg_{91}Cu_4Y_5$ , la courbe d'hydrolyse est nettement divisée en deux parties distinctes (Cf. Figure III-10) laissant supposer deux étapes lors de la réaction, qui ne peuvent pas être traduites par une valeur de  $J_{corr}$  unique.

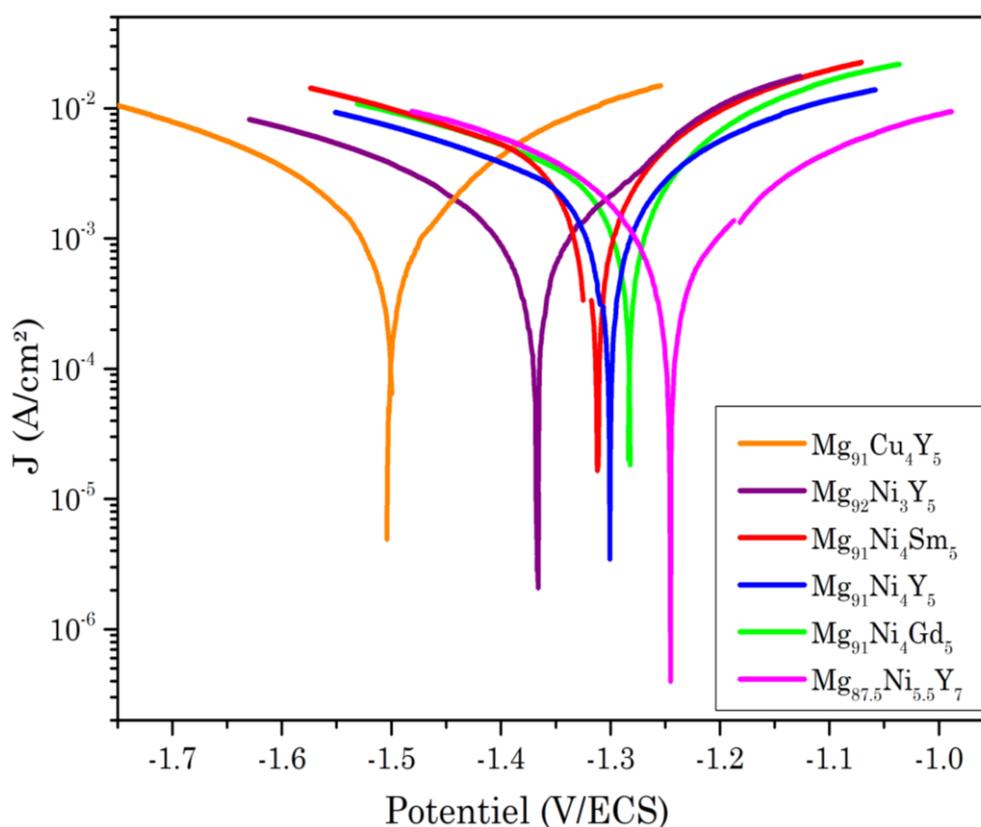


Figure III-24 : Polarisation linéaire (diagrammes de Tafel) à 25°C dans 0.6M NaCl.

Tableau III-4 : Valeurs d'OCP et de potentiels et courants de corrosion.

Alliage	OCP à 2400 s (V/ECS)	$E_{corr}$ (V/ECS)	$J_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Cinétique hydrolyse (pente initiale, 10 <sup>-3</sup> /s)
Mg <sub>80.6</sub> Ni <sub>8.3</sub> Y <sub>11.1</sub> (400C 50h)	-1.13	-1.10	0.3	0.4
Mg <sub>83.3</sub> Cu <sub>7.2</sub> Y <sub>9.5</sub> (500C 10d)	-1.36	-1.35	1.0	0.6
Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub> (500C 10d)	-1.25	-1.23	1.3	1.5
Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10d)	-1.37	-1.37	1.5	1.0
Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10d)	-1.51	-1.50	1.5	0.8
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500C 10d)	-1.34	-1.31	2.0	2.0
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub> (500C 10d)	-1.33	-1.27	2.2	3.5
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub> (500C 10d)	-1.32	-1.32	2.7	4.4

### III-III.3. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)

La SIE permet de découpler les différents mécanismes contribuant à la corrosion globale en fonction de leur temps propre. Les spectres d'impédance sont acquis entre 1 Hz et 100 000 Hz pour six alliages LPSO et un échantillon référence de Mg pur (Figure III-25). Les relations de Kramers-Kronig (KK) sont utilisées pour vérifier la cohérence des données obtenues (*i.e.* parties réelles et imaginaires) et donc la stabilité de l'échantillon durant les mesures. La figure III-26 illustre avec le Mg pur et  $Mg_{92}Ni_3Y_5$  la bonne corrélation entre les données mesurées et celles calculées avec KK. Les relations de KK étant vérifiées dans le cas de systèmes physiques linéaires et causals, il peut donc être déduit que les données SIE recueillies le sont aussi et qu'elles sont exploitables. La SIE permet de calculer le courant de corrosion d'un matériau en mesurant la résistance de polarisation obtenue lorsque la fréquence tend vers 0 Hz et qui est proportionnelle à l'inverse de  $J_{corr}$  ( $R_p = RT/nF * 1/J_{corr}$ ) [41]. Il aurait pu être très intéressant de comparer les  $J_{corr}$  obtenus par méthode de Tafel et par SIE. Toutefois, les alliages étudiés ici se corrodent fortement et leur surface évolue beaucoup au cours des mesures nécessaires aux faibles fréquences, ce qui entraîne une dispersion de points sans sens physique. Pour cette raison, l'étude se limite aux fréquences supérieures à 1 Hz.

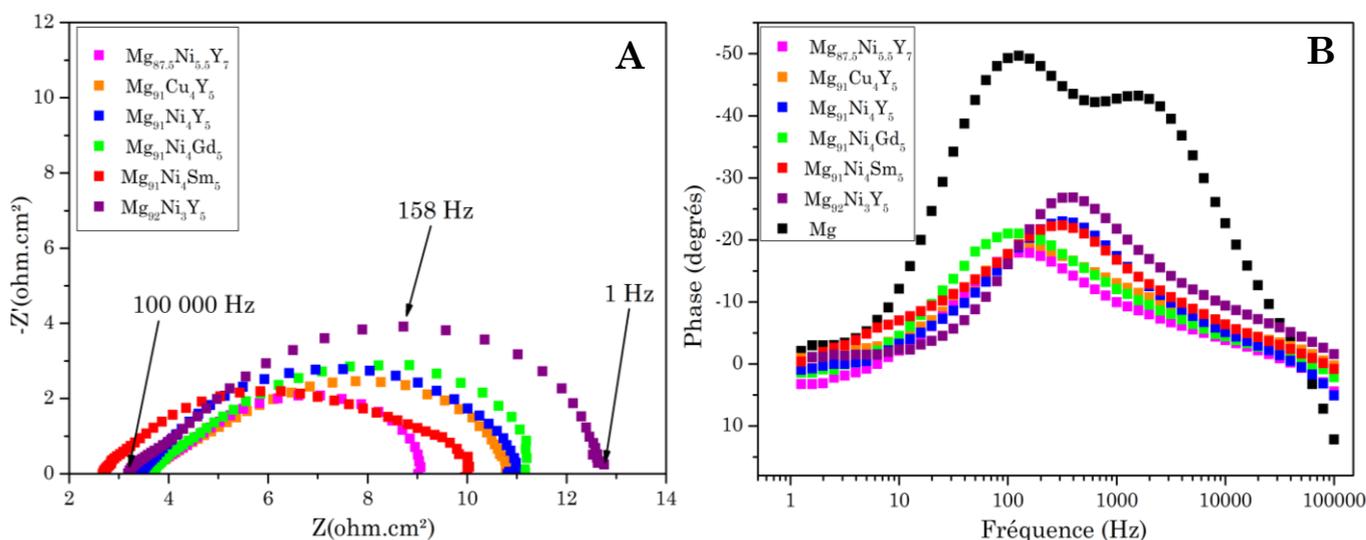


Figure III-25 : A- Diagramme de Nyquist et B- Diagramme de Bode en phase.

Le diagramme de Bode du Mg indique deux constantes de temps distinctes (deux pics sur la Figure III-25.B) et ceux des LPSO ont un seul pic net qui est plus « aplati ». La représentation en diagramme de Nyquist (figure III-25) montre également des demi-cercles capacitifs décentrés, témoignant d'un comportement capacitif non-parfait.

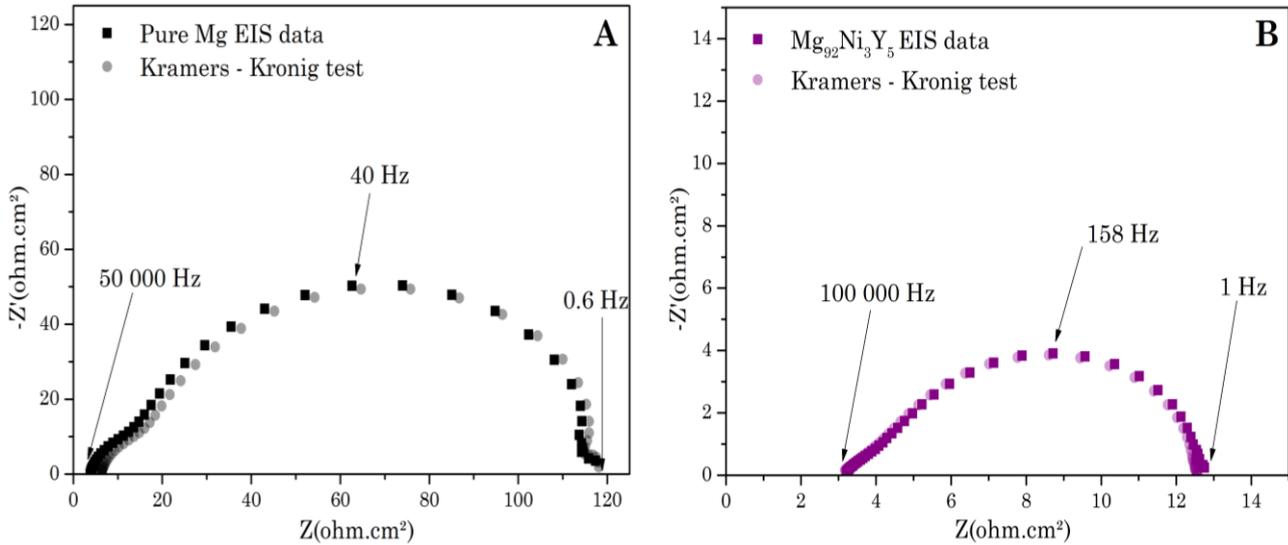


Figure III-26 : Diagrammes de Nyquist mesurés et calculés par les relations de Kramers-Kronig pour A- Mg et B-  $\text{Mg}_{92}\text{Ni}_3\text{Y}_5$  (500C 10j).

Afin de distinguer plus nettement les constantes de temps, le calcul de la distribution des temps de relaxation (DRT) de chaque système a été effectué par régularisation de Tikhonov [42,43]. Les spectres résultants sont illustrés avec quatre exemples en figure III-27. Pour le Mg, un pic net apparaît à 40 Hz, ce qui correspond à la contribution principale sur le diagramme de Nyquist de la figure III-26. De très faibles pics sont également visibles vers 1000 Hz, ce qui est aussi cohérent avec la faible boucle capacitive aux hautes fréquences. Pour les LPSO les pics sont d'une intensité beaucoup plus faible du fait de la plus faible amplitude de leur impédance. De plus, les pics DRT sont plus nombreux et moins bien définis. Seul  $\text{Mg}_{92}\text{Ni}_3\text{Y}_5$ , dont l'amplitude d'impédance est légèrement plus importante présente un profil DRT rappelant celui du Mg. Ces caractéristiques peuvent expliquer l'aspect « aplati » des diagrammes de Nyquist des LPSO puisque le signal mesuré est le résultat de la contribution de nombreux mécanismes ayant des constantes de temps proches et dont les contributions ne peuvent être distinguées sur les diagrammes de Bode. L'explication physique la plus plausible est celle de l'état de surface au moment de la mesure. En effet, la rugosité et l'inhomogénéité d'une surface entraîne des distributions locales d'impédance. Les LPSO se corrodant beaucoup plus rapidement que le Mg, leur surface est devenue plus rugueuse que celle du Mg après 2400 s d'immersion (avec la formation de piqures, fissures, ...). Ces distributions d'impédance pour un même mécanisme sont connues en corrosion et un outil

mathématique est utilisé pour en rendre compte [44–46]. Il s'agit du Constant Phase Element (CPE) qui remplace le condensateur parfait en introduisant un paramètre de décentrage  $0 > \alpha > 1$  [47–49] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \times (i \times \omega)^\alpha} \quad \text{III.4}$$

Les valeurs de capacités effectives discutées par la suite sont obtenues à l'aide de la relation suivante :

$$C_{eff} = \frac{(R \times Q)^{\frac{1}{\alpha}}}{R} \quad \text{III.5}$$

Dans ces expressions  $Z_{CPE}$  est l'impédance du CPE ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $i$  le nombre imaginaire,  $Q$  le module du paramètre du CPE ( $\mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1} / \text{cm}^2$ ),  $C_{eff}$  est la capacité effective ( $\mu\text{F} / \text{cm}^2$ ),  $R$  la résistance en parallèle du CPE ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et  $\alpha$  est l'exposant reflétant la distribution de capacité.

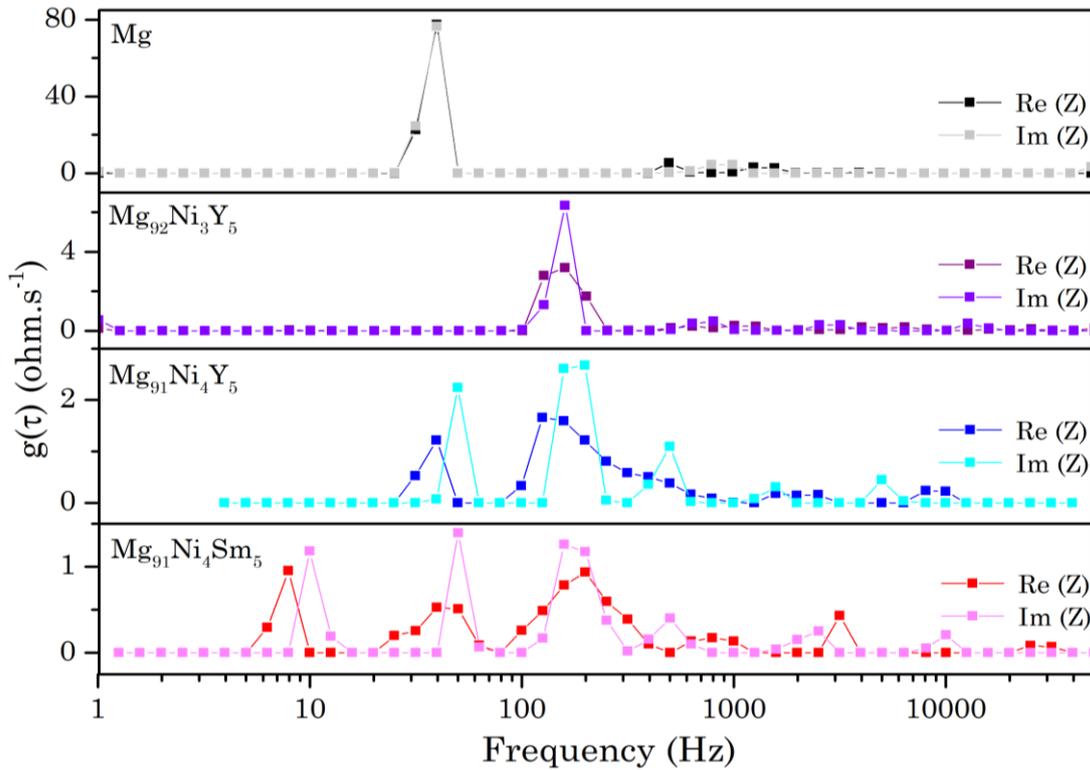


Figure III-27 : Diagrammes DRT calculés par méthode de Tikhonov à partir des données SIE avec un paramètre de régularisation  $\lambda = 10^{-2}$ .

Le circuit électrique équivalent retenu pour modéliser les données SIE est présenté en figure III-28. Il est constitué d'une première résistance en série décrivant la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) dont la valeur est mesurée quand la fréquence tend vers l'infini. En se basant sur le Mg comme référence ainsi que sur les données de la littérature concernant la corrosion du Mg [15,41,50], un modèle avec deux CPE en parallèle a été choisi. Le premier rend compte des phénomènes capacitifs à haute fréquence ( $C_{dl}$  pour double couche électrochimique) et l'autre à moyenne fréquence ( $C_{ads}$  pour « adsorption »).  $C_{dl}$  regroupe les répartitions de charges aux interfaces (solution/métal, solution/Mg(OH)<sub>2</sub>, ...) ayant des constantes de temps faibles, la résistance associée en parallèle décrit le courant passant à travers les couches d'oxyde et/ou d'hydroxyde qui ne sont pas parfaitement isolantes ( $R_f$  pour « film »).  $C_{ads}$  décrit les phénomènes d'adsorption d'espèces chimiques en surface avec des constantes de temps plus grandes, la résistance associée  $R_{ct}$  décrit le transfert de charge à la surface du métal.

Les valeurs des paramètres obtenues en modélisant les données de SIE avec ce modèle sont résumés dans le tableau III-5. Les valeurs de  $\alpha$  sont inférieures à 1 pour les CPE des LPSO et égales à 1 pour celles du Mg. Ces valeurs confirment la présence de deux mécanismes bien définis dans le cas du Mg ainsi que les remarques précédentes sur l'intérêt des CPE dans le cas des alliages LPSO ayant des surfaces inhomogènes. Les valeurs de  $R_s$  sont toutes proches de 3.5  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  (*i.e.* résistance de l'électrolyte), signe de la bonne répétabilité des expériences. La valeur de la capacité de double couche  $C_{dl}$  pour le Mg est de 11  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , ce qui est une valeur typique de capacité pour une couche d'oxyde [20,47,51,52]. La surface du Mg après 2400s d'immersion est en effet toujours principalement de couleur argent, ce qui indique la présence d'une couche de passivation de MgO formée à l'air. Pour les LPSO cette valeur est plusieurs fois supérieure, ce qui peut s'expliquer par la rugosité de surface évoquée plus tôt. La capacité étant une caractéristique qui dépend de la surface, sa valeur est donc proportionnelle à cette dernière. La valeur de  $C_{dl}$  renseigne sur l'état de la surface après le temps d'immersion initial. Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Sm<sub>5</sub> a une valeur de  $C_{dl}$  particulièrement élevée (172  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), témoignant d'une forte rugosité de surface. Ceci est en accord avec les expériences d'hydrolyse et de voltampérométrie qui montrent que cet alliage est le plus réactif. Il faut cependant noter que toutes les valeurs concernant cet alliage sont significativement différentes des autres (tableau III-5). Du fait de la plus grande réactivité de cet alliage, le modèle utilisé est potentiellement moins adapté et il est possible que l'OCP ait varié pendant la mesure. Les résistances totales de tous les LPSO sont proches ( $R_s + R_f + R_{ct} \approx 11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Il n'est donc pas évident de statuer sur les différences entre les alliages Mg-LPSO à partir de cette

mesure. Il faut cependant noter la grande différence avec le Mg pur, dont la couche de MgO formée à l'air représente une forte résistance  $R_f$  au passage de charges vers la surface métallique et  $R_{ct}$  vers l'intérieur du matériau.

Tableau III-5 : Valeurs des composants (avec 5 % d'erreur) du circuit équivalent utilisé pour modéliser les données de SIE.

Alliage	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	$\alpha_{dl}$	$R_f$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{ads}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	$\alpha_{ads}$	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )
Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>15.5</sub> Y <sub>7</sub>	3.7	72	0.88	1.5	304	0.93	4.1
Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5</sub>	3.3	25	0.91	2.1	93	0.97	7.3
Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	3.7	52	0.76	2.6	210	0.91	4.7
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	3.4	30	0.88	0.9	89	0.80	6.8
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub>	3.7	82	0.88	2.3	309	0.95	5.3
Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub>	2.7	172	0.73	6.8	22545	1	0.7
Mg	4.2	11	1	21.5	35	1	91.2

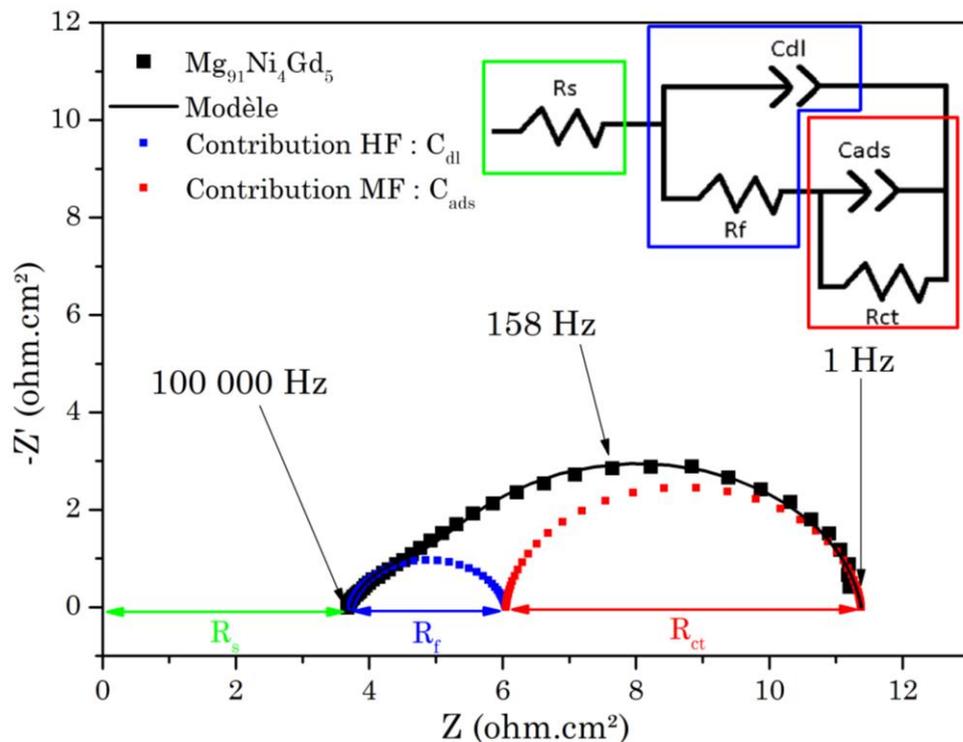


Figure III-28 : Diagramme de Nyquist de Mg<sub>91</sub>Ni<sub>4</sub>Gd<sub>5</sub> (500C 10j), modèle équivalent et contributions du film et de la surface.

### III-III.4. Électrode à disque tournant

Une électrode à disque tournant permet de mener des expériences électrochimiques sur une surface en rotation. Cela aide la diffusion des espèces à proximité de la surface et permet de contrôler les mouvements de convection dans l'électrolyte. Des expériences de polarisation linéaire sont réalisées sur  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  avec des vitesses de 0, 500 et 1500 rotations par minute (rpm) (Figure III-29.A) et sur  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  (Figure III-29.B) aux vitesses de rotation de 4000 et 5000 rpm. Dans les deux cas les courbes de polarisation se superposent, à l'exception de la branche cathodique de  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  dont les courants plus faibles mesurés sont expliqués par la formation de bulles d' $H_2$  couvrant la surface de l'électrode de travail. Cette observation montre que les réactions anodiques et cathodiques ne sont pas limitées par la diffusion mais par le transfert de charges à la surface. Autrement dit la concentration et le transport des protons ( $H^+$ ) dans l'électrolyte est suffisamment important pour ne pas limiter leur cinétique de réduction à la surface. De plus, il est possible de déduire que la diffusion des ions  $OH^-$  vers le cœur de l'électrolyte est suffisamment grande pour ne pas saturer la surface et empêcher la dissolution anodique du Mg par passivation avec  $Mg(OH)_2$  (équilibre à  $pH=11.5$  [53]). L'ensemble de ces expériences montrent que la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte vers la surface n'est pas l'étape limitante du mécanisme de corrosion des alliages Mg-LPSO.

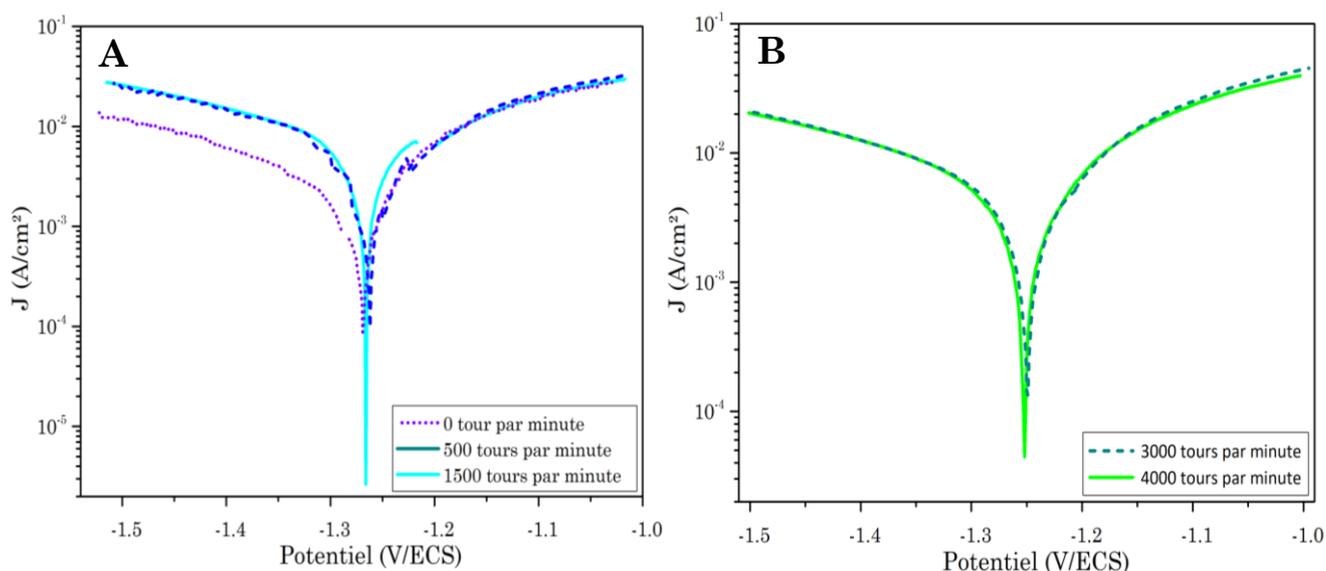


Figure III-29 : Polarisation linéaire (diagrammes de Tafel) de A-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j) et B-  $Mg_{91}Ni_4Gd_5$  à 25°C dans 0.6M NaCl pour différentes vitesses de rotation.

### III-III.5. Influence du temps d'immersion

Les mesures électrochimiques exposées précédemment peuvent être vues comme des « photographies » instantanées des propriétés de corrosion à  $t = 2400$  s d'immersion. Il paraît pertinent de s'intéresser à l'évolution de ces propriétés avec le temps d'immersion. L'alliage  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  a donc été étudié sur 5000 secondes au total et la figure III-30 montre que la vitesse de corrosion augmente et que l'amplitude de l'impédance du système diminue avec le temps d'immersion. Ces tendances peuvent être expliquées par les microstructures observées sur les images MEB de la figure III-31 qui montrent l'évolution de la surface avec le temps d'immersion. Il y est clairement visible que la proportion de surface corrodée est minoritaire à 500 s (Figure III-31.A) et majoritaire à 5000 s (Figure III-31.B).

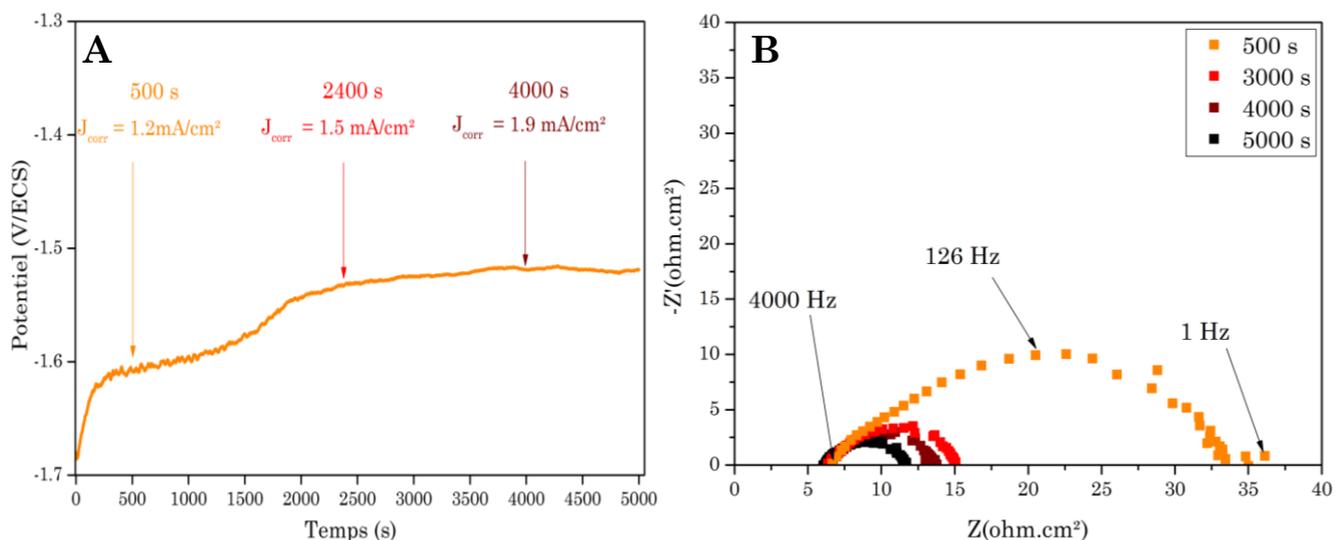


Figure III-30 : A- Variation d'OCP de  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  (500C 10j) et valeurs des courants de corrosion mesurés à différents temps d'immersion et B- Diagrammes de Nyquist pour différents temps d'immersion.

La micrographie III-31.C montre l'augmentation de la surface de l'échantillon associée à cette propagation: le matériau est corrodé en profondeur et forme des cratères. Il est donc logique de mesurer de plus grandes valeurs de  $J_{corr}$  ( $\text{mA/cm}^2$ ) et de plus petites amplitudes d'impédance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) puisque la surface réelle mesurée augmente.

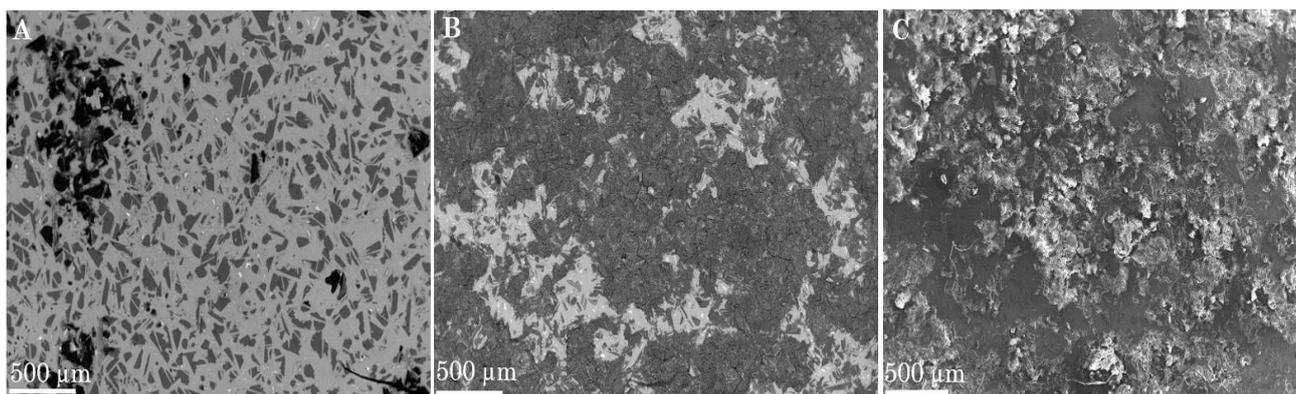


Figure III-31 : Micrographies MEB de l'évolution de la surface de  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  avec le temps d'immersion : A- 500 s (BSE), B- 5000 s (BSE) et C- 5000 s (SE).

Les données SIE ont été modélisées avec le circuit équivalent décrit dans la section III-III.3 et les paramètres obtenus sont résumés dans le tableau III-6 avec les proportions de surfaces corrodées estimées par analyse d'image (ImageJ). La proportion de surface corrodée grandit de moins en moins rapidement avec la durée d'immersion mais la valeur de  $C_{dl}$  augmente de manière constante. Cela peut être expliqué par la propagation de la corrosion dans le cœur du matériau. En revanche, ce phénomène n'est pas identifiable à partir des observations MEB. Les résistances  $R_f$  des couches passivantes ( $MgO$  et  $Mg(OH)_2$ ) et  $R_{ct}$  du transfert de charge évoluent plutôt de manière similaire à la proportion de surface corrodée avec une forte diminution entre 500 s et 3000 s suivie d'une diminution moindre. Cela peut s'expliquer en considérant que la couche de passivation  $MgO$  est compacte et très résistive. C'est alors la principale source de résistance du système. Il est intéressant de noter que  $C_{ads}$  est grand devant  $C_{dl}$  en début de réaction et devient moindre après 3000s. Cela témoigne de la variation d'environnement chimique proche de la surface aux différents temps d'immersion. Les éléments halogènes et particulièrement le chlore ont une forte propension à être absorbés en surface du magnésium.  $C_{ads}$  est donc principalement le reflet de la concentration en  $Cl^-$  à la surface de l'échantillon. Sa valeur augmente à lorsque la surface s'enrichit en ions  $Cl^-$  en formant  $MgCl_2$ , et que celle-ci diminue (après 3000 s) lorsque d'avantage de  $Mg(OH)_2$  stable est formé. Cette hypothèse serait vérifiable avec des mesures SIE sur différents alliages avec différentes concentrations en  $NaCl$ , voire une mise en évidence directe par suivi Raman *in-situ*.

Tableau III-6 : Valeurs des composants (avec 5 % d'erreur) du circuit équivalent utilisé pour modéliser les données de SIE de  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  et des proportions de surface corrodées estimées par ImageJ (2% d'erreur) pour différents temps d'immersion.

Temps d'immersion (s)	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	$R_f$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{ads}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	% surfacique corrodé (ImageJ)
500	7.1	19	7.1	59	19	7
3000	6.6	110	3	230	5.5	47
4000	6.6	145	2.7	17	4.3	67
5000	6.3	181	2.4	24	3	74

L'effet du temps d'immersion sur les propriétés électrochimiques semble donc être principalement lié à l'augmentation de la surface réactive à mesure que la corrosion se propage (au moins sur les durées étudiées). Les mesures électrochimiques effectuées à un temps donné sont donc à la fois dépendantes des propriétés intrinsèques du matériau et du fait que l'échantillon se soit corrodé durant le temps d'immersion préalable (nécessaire à la stabilisation de l'OCP). De ce fait, les alliages avec de plus fortes vitesses de corrosion voient leur vitesse de corrosion d'avantage surestimées que celles d'alliages plus résistants dont la surface est moins altérée au moment de la mesure. Malgré ces remarques, les méthodes électrochimiques effectuées sur des électrodes d'alliages à surface polie permettent une caractérisation des matériaux précise qui n'est pas permise par les expériences d'hydrolyse avec des poudres.

### III-IV. Mécanismes de corrosion

#### III-IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Afin d'identifier la formation des produits de corrosion, des poudres immergées pendant différentes durées dans la solution NaCl sont caractérisées par Diffraction des Rayons X (DRX). La DRX met en avant la formation de  $Mg(OH)_2$  pendant la réaction d'hydrolyse (figure III-35). La majorité du Mg composant l'alliage  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (400C 50h) a réagi dans les 5 premières minutes, ce qui est cohérent avec la mesure d'évolution d'hydrogène. Après une heure, la réaction n'évolue plus et seuls quelques pics DRX de la phase LPSO sont encore visibles, attestant d'une réaction non totale. D'après cette analyse DRX, la phase  $\alpha$ -Mg semble avoir été totalement consommée. Il faut cependant noter que nombre de pics de diffractions du Mg et du LPSO sont situés aux mêmes angles et que les larges pics de  $Mg(OH)_2$  peu cristallisés en couvrent une partie. Cette dernière remarque empêche également d'identifier les pics de  $Mg_2Ni$  qui devraient être toujours présents en fin de réaction, comme cela a été observé lors du test d'hydrolyse de ce composé présenté dans la section III.2.9 (Figure III-20).

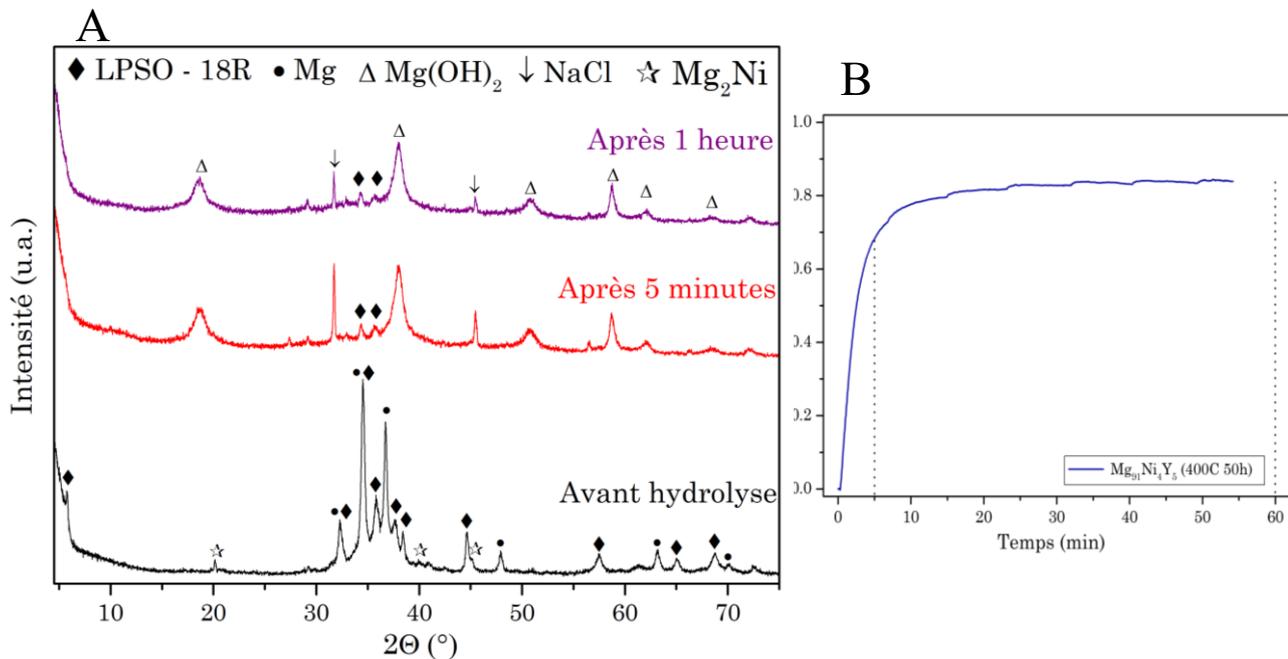


Figure III-32 : A-Diffractogrammes de rayons X sur poudres de  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (400C 50h) avant et après 5 minutes et 1 heure d'hydrolyse et B- Hydrolyse à 25°C dans 0.6M NaCl avec un autre échantillon  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (400C 50h).

## III-IV.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

### III-IV.2.a. Analyse de surfaces corrodées

L'observation MEB de surfaces exposées à la solution 0.6 M NaCl pendant un temps limité permet d'identifier les sites préférentiels d'initiation et les modes de propagation de la corrosion. Par exemple, la figure III-33.A montre qu'après 30 secondes d'immersion les phases  $\alpha$ -Mg de  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j) sont corrodées et le LPSO reste intacte. La phase  $\alpha$ -Mg moins noble réagit préférentiellement en retardant la corrosion du LPSO par effet de protection anodique. Cette observation confirme l'interprétation des résultats d'hydrolyse concernant l'effet de la microstructure (section III-II.6). Sur la figure III-33.B, la microstructure de l'alliage  $Mg_{97}NiY_2$  (500C 50h) présente clairement des produits de corrosion (contraste le plus sombre) localisés sur les dendrites que forme le LPSO. Dans le cas de cet alliage, les zones de  $\alpha$ -Mg (zones grises) sont plus larges et la propagation de la corrosion se trouve donc favorisée à proximité de l'interphase.

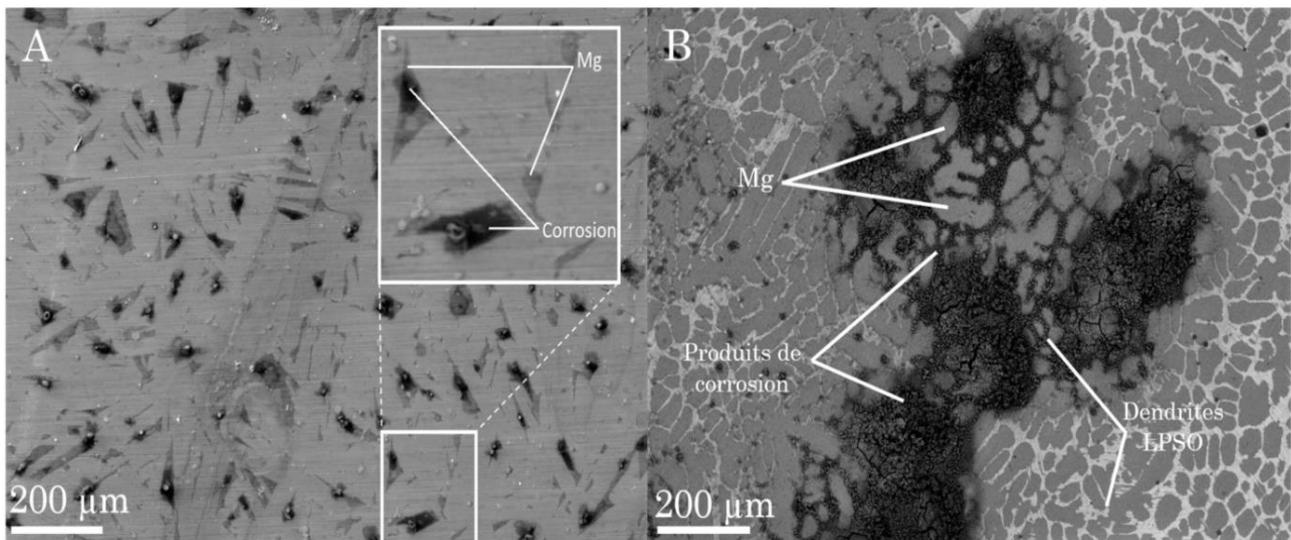


Figure III-33 : Micrographies MEB en mode BSE après 30 secondes d'immersion dans 0.6M NaCl: A-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j), B-  $Mg_{97}NiY_2$  (500C 50h).

Le même type d'observation est effectué sur l'alliage  $Mg_{94}Cu_2Y_4$  (500C 10j) qui présente les deux structures LPSO (*i.e.* 18R et 14H). Ici l'initiation de la corrosion a plutôt lieu entre les deux phases LPSO (*i.e.* 18R et 14H). Les points noirs (corrosion) apparaissent en effet entre les deux teintes de phases claires sur la figure III-34. On peut donc en déduire que le couplage galvanique entre 18R et 14H favorise d'avantage l'initiation de la corrosion que le couplage entre Mg et LPSO. Il semble donc pertinent d'attribuer les cinétiques d'hydrolyse plus rapides des alliages  $Mg_{94}Cu_2Y_4$  et  $Mg_{97}CuY_2$  par rapport à  $Mg_{94}Ni_2Y_4$  et  $Mg_{97}NiY_2$  respectivement à la présence de deux types de LPSO quand  $MT=Cu$  au lieu d'un

quand  $MT=Ni$  (section III-II.5). La majorité des alliages étudiés ne contiennent cependant qu'un seul type de LPSO, ce qui facilite l'analyse.

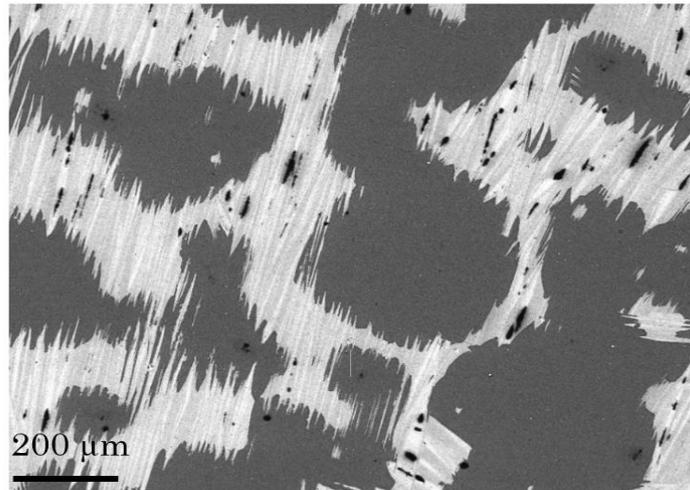


Figure III-34 : Micrographies MEB en mode BSE de  $Mg_{94}Cu_2Y_4$  (500C 10j) après 30 secondes d'immersion dans 0.6M NaCl.

La figure III-35 présente une analyse EDXS en ligne partant d'une zone  $\alpha$ -Mg et traversant successivement deux zones de corrosion. La première est une couche de produit de corrosion noire recouvrant une dendrite de LPSO (20-60  $\mu m$ ) et la seconde est une zone craquelée plus claire (60-110  $\mu m$ ) correspondant à une zone de Mg subissant une corrosion active. Il est intéressant de noter que la première zone noire contient une quantité significative de sodium (Na) et que la seconde contient une part importante de chlore (Cl).

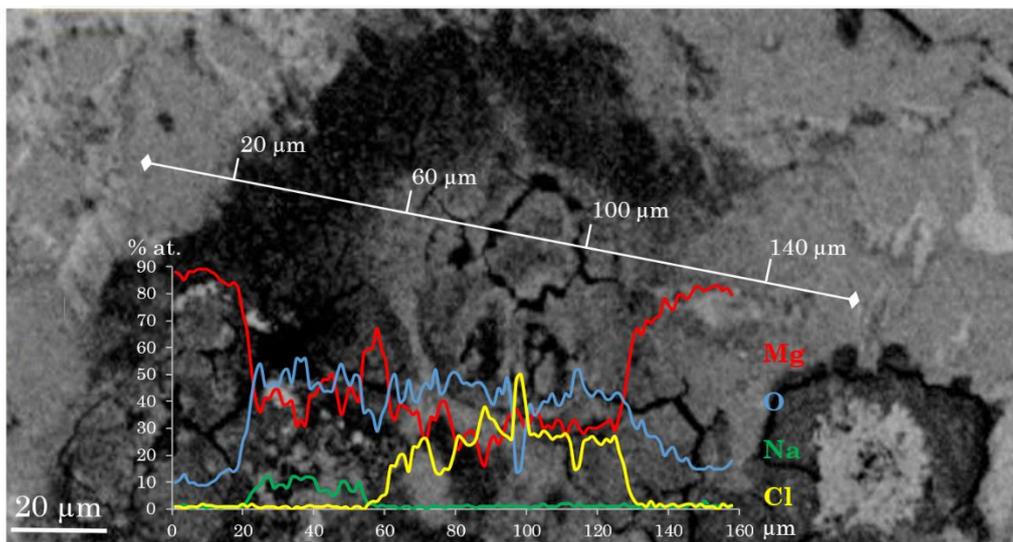


Figure III-35 : Analyse EDXS en ligne sur des zones corrodées de  $Mg_{97}NiY_2$  (500C 50h) immergé 30 secondes dans 0.6M NaCl.

Le schéma de la figure III-36 propose une explication de cette répartition chimique selon le principe de micro pile galvanique. La phase LPSO plus noble joue le rôle de cathode en drainant les électrons du Mg pour réduire les protons à sa surface et former H<sub>2</sub>. La phase Mg moins noble (anode) subit elle une dissolution en ions Mg<sup>2+</sup>. Les ions Cl<sup>-</sup> ayant une affinité particulière avec le Mg, cela conduit à la formation de MgCl<sub>2</sub> [27,54,55], ce qui peut expliquer l'identification de cet élément par EDXS sur la zone de corrosion active. Le courant créé par la micro pile locale serait donc matérialisé dans l'électrolyte par le transport des ions OH<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> vers l'anode et de H<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> vers la cathode.

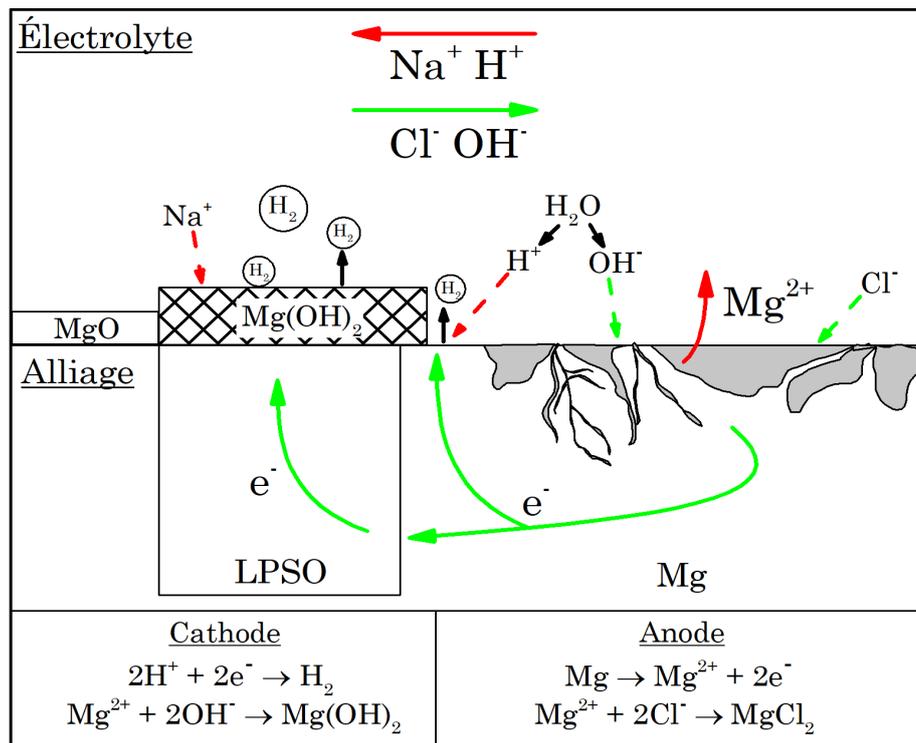


Figure III-36 : Schéma des mécanismes de corrosion des alliages Mg-LPSO.

### III-IV.2.b. Matériaux « modèles »

Le phénomène de couplage galvanique local entre  $\alpha$ -Mg et LPSO est souvent évoqué pour expliquer les résultats obtenus. Il convient de vérifier expérimentalement l'occurrence de ce phénomène ainsi que ses caractéristiques. Pour ce faire, deux échantillons « modèles » sont fabriqués en « collant » un échantillon de Mg pur avec un échantillon de LPSO (un matériau modèle Mg-18R et un autre Mg-14H). Cet assemblage est réalisé par frittage SPS (« Spark Plasma Sintering ») qui permet une montée en température et un refroidissement très rapides en faisant passer un courant de 275 A dans un creuset en carbone qui porte l'échantillon à 495°C par effet joule. Le but étant de rester le moins de temps possible à haute température pour éviter la diffusion des éléments d'un matériau vers l'autre et obtenir une interface bien définie. L'analyse EDXS en ligne ainsi

que les images BSE de l'interface ainsi formée confirment que cet objectif est atteint, au moins à l'échelle d'observation du micromètre (Figure III-37).

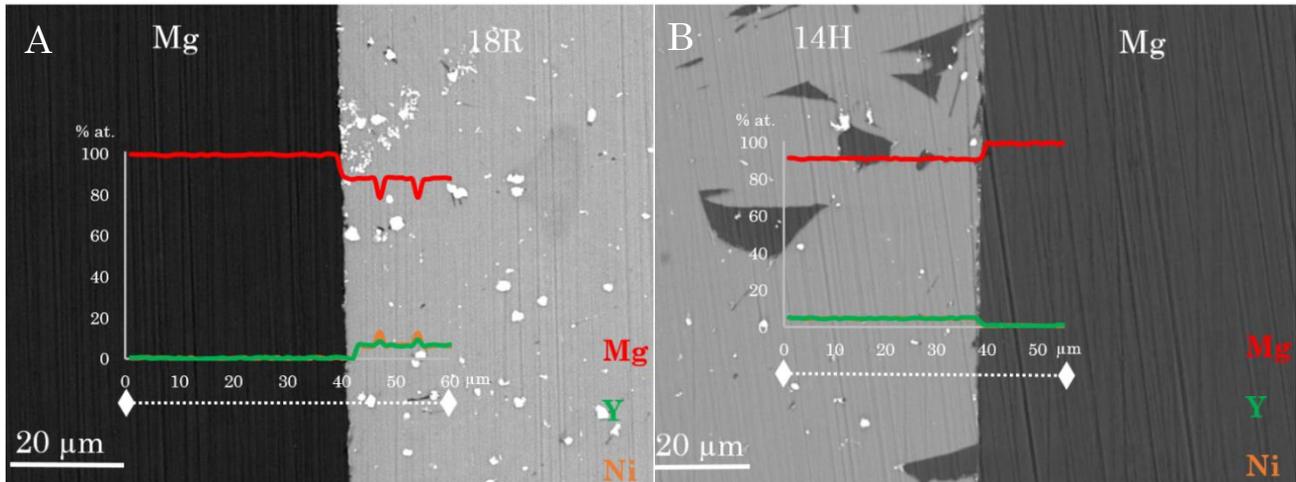


Figure III-37 : Micrographies MEB en mode BSE et analyse EDXS en ligne des matériaux modèles A- Mg-18R ( $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$ ) et B- Mg-14H ( $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j, 0% excès)).

### III-IV.3. Microscopie Kelvin à force de sonde

Les images SKPFM des matériaux « modèles » Mg/LPSO montrent un net contraste de potentiel Volta entre les deux phases (figures III-38 et III-39). La différence de potentiel maximale est de 0.55 V pour Mg-18R et de 0.35V pour Mg-14H. Il est attendu de trouver une plus grande différence de potentiel entre Mg et 18R car le 18R est plus riche en Ni que le 14H. Les interfaces sont nettement définies mais les images montrent des inhomogénéités. En effet, les impuretés des matériaux apparaissent très clairement en SKPFM, les potentiels Volta les plus bas correspondent aux points blancs visibles sur les images BSE. L'analyse EDXS sur ces points montre en effet une plus grande proportion de Ni et de Y que dans le reste du matériau. Les inclusions de Mg dans le 14H (figure III-38.A) sont légèrement perceptibles en SKPFM avec un potentiel Volta un peu plus élevé. D'autre part, certaines inhomogénéités de potentiel sont visibles et ne sont pas assimilables à un élément particulier de l'image BSE. C'est le cas de zones à potentiel plus bas au cœur du Mg (contraste de rose à cyan sur les figures III-38.B et III-39.B) ou au cœur du LPSO (contraste de bleu à vert sur la figure III-39.A). Ces légères variations peuvent être dues à des pollutions de la surface, la mesure étant très sensible à l'état de cette dernière. Cependant, dans le cas de l'interface Mg/18R un gradient apparaît assez clairement du cœur du Mg vers l'interface avec le 18R, ce qui n'est pas aussi clair entre Mg et 14H.

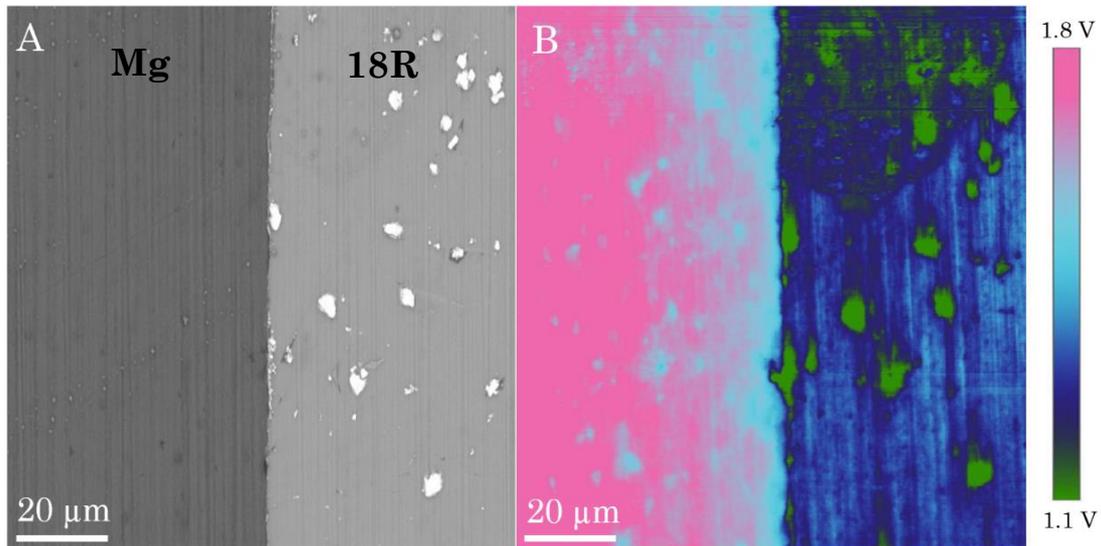


Figure III-38 : A- Micrographie MEB en mode BSE du matériau modèle Mg-18R et B- cartographie du potentiel Volta (SKPFM) de la même zone.

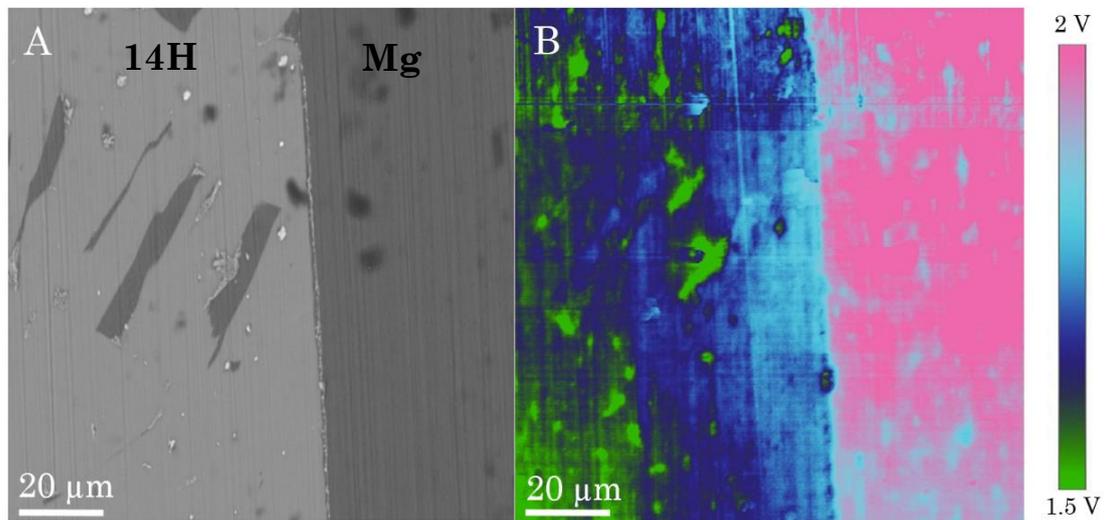


Figure III-39 : A- Micrographie MEB en mode BSE du matériau modèle Mg-14H et B- cartographie du potentiel Volta (SKPFM) de la même zone.

La figure III-40 montre une image AFM haute résolution de l'interface Mg/LPSO pour mettre en avant le très faible écart de hauteur entre les deux phases. L'écart maximal de l'image est d'environ 400 nm, ce qui est négligeable au regard des expériences menées sur ces matériaux. Les images SECM présentées dans la section suivante seraient en effet biaisées si un écart de hauteur important existait de part et d'autre de l'interface.

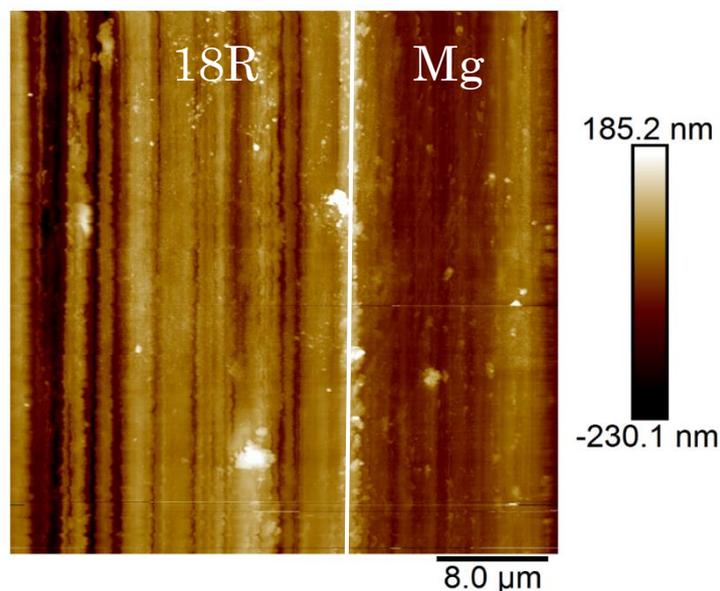


Figure III-40 : Image AFM de l'interface Mg/18R.

#### III-IV.4. Microscopie électrochimique

Les images SECM des matériaux « modèles » (figure III-41) montrent des courants locaux plus élevés sur le Mg que sur les LPSO. Mais contrairement aux images SKPFM, l'interface n'est pas bien définie. Des lignes horizontales sont notamment visibles et semblent être dues au balayage de l'Ultra Micro Électrode (UME) créant potentiellement des mouvements de convection dans cette direction. Un balayage plus lent limite ces mouvements mais n'est pas non plus souhaitable du fait de l'évolution rapide de la surface très sensible à la corrosion. Pour limiter une corrosion trop rapide de la surface, la concentration en NaCl de la solution utilisée est de 0.06 M (soit 10 fois moins concentrée que pour l'hydrolyse et les mesures électrochimiques). La bande noire au milieu de la figure III-41 correspond à des valeurs de courant aberrantes qui peuvent s'expliquer par l'accrochage d'une bulle d' $H_2$  sur la pointe de l'UME.

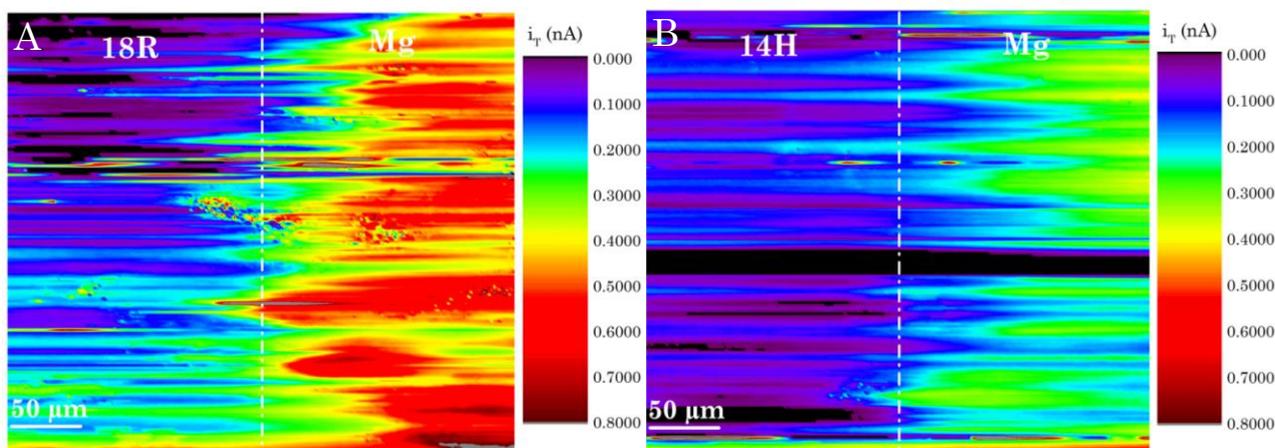


Figure III-41 : Images SECM en mode SG/TC dans 0.06M NaCl pour A- 18R-Mg et B- 14H-Mg.

Sur la figure III-42, le profil des courants moyens est tracé selon l'axe vertical ( $x$ ) pour Mg-18R et pour Mg-14H. Les différences de courant moyen entre le cœur du Mg et le cœur du LPSO sont de 0.37 nA pour le 18R et 0.19 pour le 14H. Ces résultats sont cohérents avec la mesure SKPFM puisque le couple avec la plus grande différence de potentiel subit la corrosion la plus intense. La corrosion du Mg est deux fois plus importante au contact du 18R qu'au contact du 14H. De même, la corrosion au cœur du 18R est deux fois plus importante qu'au cœur du 14H, ce résultat est intéressant puisque les cinétiques d'hydrolyses sont plus rapides pour le 14H (III-II.2) et que le courant de corrosion déterminé par méthode de Tafel est aussi plus important pour le 14H. Ce résultat suggère que le couplage galvanique n'accélère pas seulement la corrosion de l'anode mais aussi celle de la cathode. Les résultats de l'étude SECM de Al Bacha *et al.* sur le couplage galvanique entre Mg et Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> vont aussi dans ce sens [31].

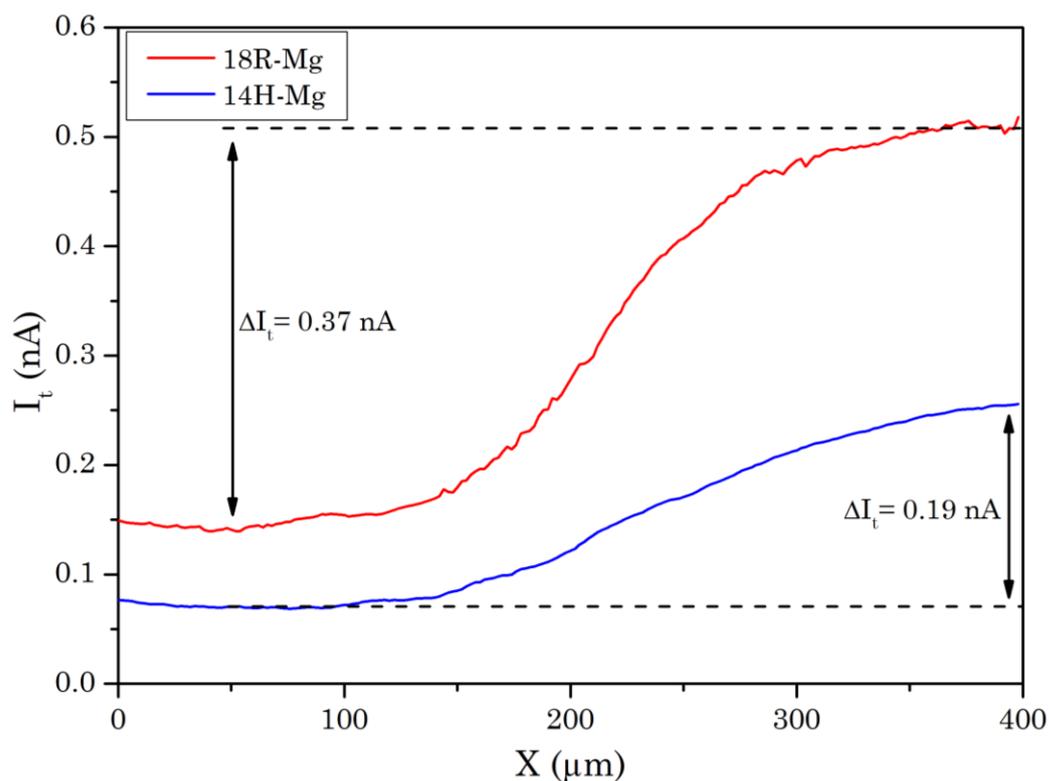


Figure III-42 : Profil de courant à l'interface Mg-18R et Mg-14H (selon  $x$ , moyenne sur  $y = 400 \mu\text{m}$ ).

### III-IV.5. Tomographie atomique

L'étude des structures LPSO en tant que matériaux pour l'hydrolyse est initiée par l'hypothèse d'un couplage galvanique local entre les couches atomiques de magnésium et les couches atomiques enrichies en MT et TR. Il convient donc de vérifier la nature des clusters  $MT_6TR_8$  ainsi que la présence ou non de défauts conduisant à des clusters de type  $MT_6TR_8Mg_x$  ou  $MT_{6-x}TR_{8-y}Mg_{x+y}$ . L'étude des structures LPSO à l'échelle atomique implique le plus souvent la Microscopie Électronique en Transmission (MET) [56–60]. La tomographie atomique (APT pour « Atom Probe Tomography ») permet une approche complémentaire, renseignant sur la position des éléments dans le matériau [61–64]. La figure III-43 montre les cartes APT de la phase 18R issue de l'alliage  $Mg_{92}Ni_3Y_5$  (500C 10j) et de la phase 14H issue de l'alliage  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j). Ces cartes montrent que la répartition réelle des atomes TR et MT n'est pas aussi bien organisée que dans la structure théorique déduite des analyses TEM [59,60,65]. Dans les deux matériaux, les couches enrichies en TR/MT sont bien visibles mais ces atomes se trouvent aussi dans les couches supposées n'être composées que de Mg. Ces résultats sont cohérents avec les deux études APT de LPSO publiées à ce jour qui montrent que la formation des LPSO est régie par la diffusion des atomes TR/MT et que celle-ci n'est pas nécessairement parfaitement atteinte [66,67].

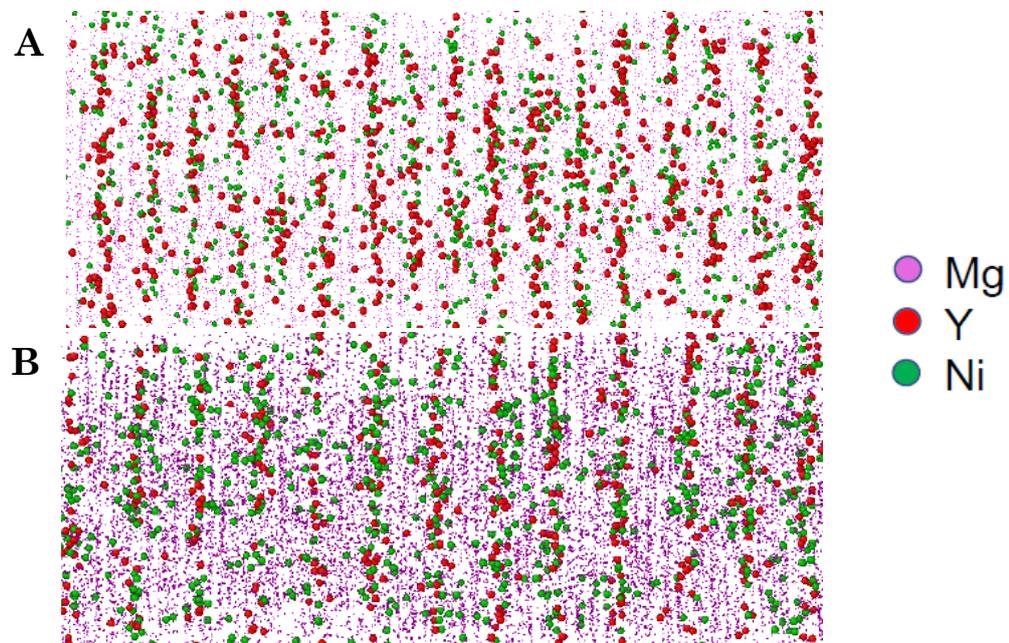


Figure III-43: Cartographies APT selon l'axe (0001) pour A – la phase 18R issue de l'alliage  $Mg_{92}Ni_3Y_5$  (500C 10j) et B- la phase 14H issue de l'alliage  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j).

La figure III-44 montre que l'enrichissement périodique en yttrium dans la phase 14H LPSO est plus net que pour le nickel. La même observation est faite avec la phase 18R. Ce résultat corrobore celui de Inoue et *al.* qui ont montré que, dans un LPSO Mg-Al-Gd, l'enrichissement en Gd précède celui de Al et que la formation des clusters  $L1_2$  est déterminé par la diffusion de l'aluminium [66]. Le MT est donc potentiellement réparti de manière plus homogène dans la matrice de Mg que le TR.

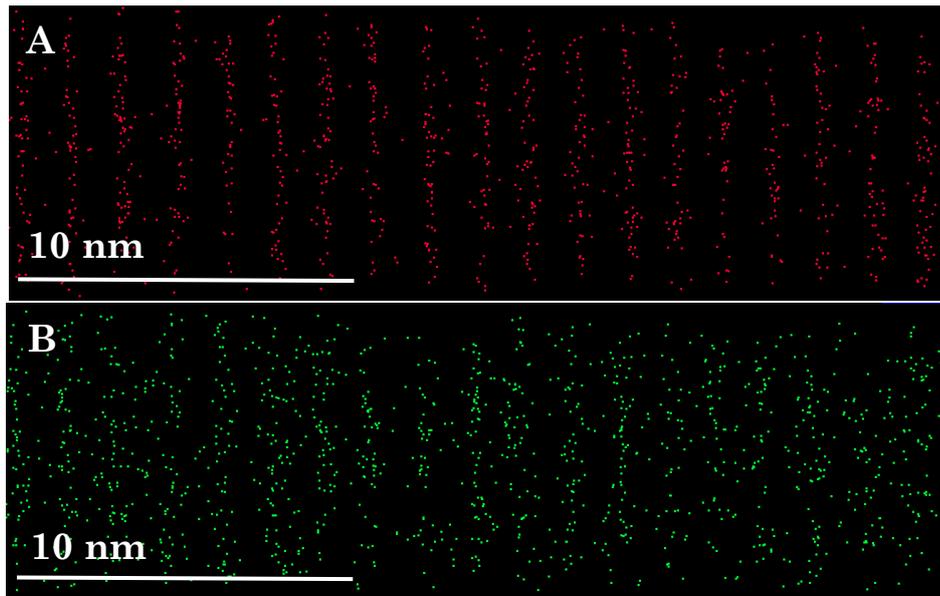


Figure III-44 : Cartes de distribution atomique A- Yttrium et B- Nickel pour la phase 14H issue de l'alliage  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  (500C 10j).

En analysant les couches enrichies, il n'a pas été possible de mettre en avant la structure des clusters. La méthode APT nous a donc permis une description de la répartition chimique de très grande précision mais pas de reconnaître les motifs structuraux. Cependant, le tracé des profils de distribution atomique selon l'axe cristallographique  $c$  présenté en figure III-45 permet de distinguer le type de LPSO. L'enrichissement en Y et Ni intervient bien tous les 4 et 5 plans atomiques de Mg pour le 18R et le 14H respectivement.

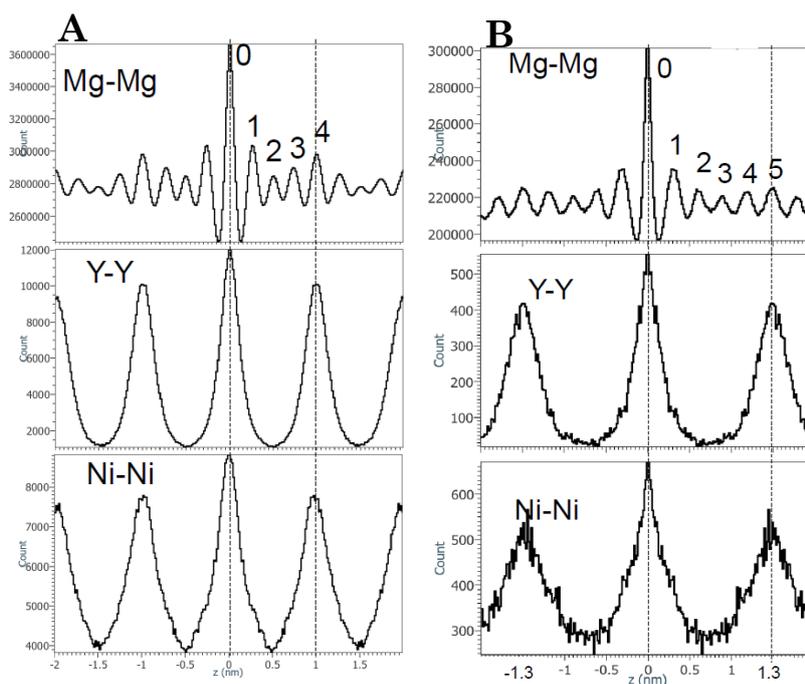


Figure III-45 : Histogrammes de distribution atomique selon l'axe  $c$  issus des données de la figure III-43 pour A- 18R et B- 14H.

L'étude APT montre que l'interprétation des propriétés de corrosion des LPSO ne peut pas se faire en considérant uniquement la périodicité (*i.e.* 14H, 18R, ...) ou la nature des atomes impliqués puisque la répartition des atomes est en réalité un facteur très variable et potentiellement critique. L'analyse APT n'est pas réalisée sur le composé 10H mais il est facile d'imaginer qu'avec un seul plan de Mg entre deux couches de clusters, la frontière Mg/Mg-MT-TR ne soit en réalité pas bien définie. Cela pourrait expliquer la très faible cinétique d'hydrolyse de ce composé. Il s'agirait de la corrosion d'un alliage plutôt homogène ne bénéficiant pas de couplage galvanique entre des zones Mg et des zones Mg-MT-TR. L'hypothèse d'un cluster à composition variable ( $MT_6TR_8Mg_x$  et  $MT_{6-x}TR_{8-y}Mg_{x+y}$ ) a été formulée dans la section III-II.6 pour tenter d'expliquer les différentes cinétiques d'hydrolyse obtenues avec des LPSO de différentes terres rares. L'analyse APT montre que cette hypothèse est pertinente mais aussi que la réalité est plus complexe que de simples insertions ou substitutions. En effet, le LPSO semble être dans un état où la diffusion des atomes MT et TR vers les zones enrichies n'est pas achevée et que les clusters ne sont pas totalement formés.

### III-V. Conclusion

Les propriétés d'hydrolyse des LPSO ont été étudiées dans l'eau de mer simulée (0.6M NaCl) pour un grand nombre d'alliages ayant des compositions et des microstructures différentes. Les expériences d'hydrolyse ont montré que les alliages LPSO avaient de hauts taux de réaction (*e.g.*  $y = 92\%$  pour  $\text{Mg}_{91}\text{Ni}_4\text{Sm}_5$ ) ainsi que des réactivités importantes (*e.g.*  $E_a = 26$  KJ/mol pour  $\text{Mg}_{91}\text{Ni}_4\text{Y}_5$  et proche de 12 kJ/mol pour  $\text{Mg}_{87.6}\text{Ni}_{5.5}\text{Y}_{6.9}$ ), ce qui en fait des matériaux très performants pour la génération de dihydrogène. Les résultats d'hydrolyse sont supportés par des mesures électrochimiques qui ont permis de caractériser et quantifier la corrosion des alliages. La méthode d'extrapolation de Tafel des données de voltampérométrie a en effet donné des vitesses de corrosion cohérentes avec les cinétiques observées en hydrolyse. La SIE a révélé des grandeurs d'impédance pour les alliages Mg-LPSO dix fois plus faibles que celle du Mg pur dans les mêmes conditions. Cette partie vient enrichir la littérature du domaine puisqu'il y a peu d'études de corrosion sur des matériaux dont la proportion de LPSO est proche ou égale à 100% ou dont le métal de transition est Ni ou Cu. Les recherches se concentrent majoritairement sur des alliages composés d'une matrice Mg et d'une phase LPSO secondaire sous forme dendritique, impliquant généralement le zinc comme élément de transition [68–72]. Les alliages composés majoritairement de LPSO avec MT = Ni ou Cu ont montré une grande sensibilité à la corrosion, notamment du fait du couplage galvanique entre les phases  $\alpha$ -Mg et LPSO qui a été mis en évidence par plusieurs techniques (MEB, SKPFM, SECM). L'influence de la nature de la terre rare (Y, Gd ou Sm) a également été mise en avant. Bien que l'équilibre thermodynamique du système ne se trouve pas modifiée significativement (les OCP de  $\text{Mg}_{91}\text{Ni}_4\text{Y}_5$ ,  $\text{Mg}_{91}\text{Ni}_4\text{Gd}_5$  et  $\text{Mg}_{91}\text{Ni}_4\text{Sm}_5$  se stabilisent autour de valeurs très proches), les cinétiques de réaction ne sont cependant pas les mêmes. Ces différentes cinétiques sont attribuées à la modification de la microstructure et aux différentes compositions du LPSO en fonction de la terre rare utilisée. L'APT a été réalisée pour la première fois sur les LPSO dans l'optique de mieux comprendre leurs propriétés de corrosion et permet de suggérer que la corrosion est d'autant plus importante que les couches de Mg sont larges et les couches riches en MT/TR bien définies (*i.e.* pas de MT/TR dans les couches de Mg). De plus, cette analyse a mis en avant un désordre plus important que la structure théorique décrite par MET (*i.e.* MT/TR dans les couches de Mg). Cela souligne la potentielle diversité des mécanismes mis en jeu. Il serait intéressant de poursuivre l'étude des mécanismes de corrosion intra-LPSO en comparant des alliages avec différentes conditions de recuit afin de jouer sur la diffusion

et d'observer l'effet de la répartition des atomes MT-TR dans la maille sur les propriétés de corrosion.

Le coût énergétique élevé de la synthèse des LPSO (fusion d'éléments purs à 1500°C) reste prohibitif pour la plupart des applications envisageables mais l'étude ouvre la voie à de nouvelles stratégies d'optimisation des cinétiques d'hydrolyse en considérant une « catalyse » par couplage galvanique à l'échelle de la structure. Un verrou technologique majeur du déploiement de l'hydrolyse de métaux est la régénération du réactif. Afin de fermer le cycle du magnésium, certains chercheurs investiguent par exemple la réduction du MgO en utilisant la concentration solaire [73,74]. L'influence de la présence de MT-TR sur les propriétés de réduction du produit d'hydrolyse pourrait être étudiée.

### Références bibliographiques du chapitre III

- [1] H. Uesugi, T. Sugiyama, I. Nakatsugawa, T. Ito, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* **60** (2010) 615–618. <https://doi.org/10.2464/jilm.60.615>.
- [2] A. Kantürk Figen, B. Coşkuner, S. Pişkin, *Int. J. Hydrogen Energy.* **40** (2015) 7483–7489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.022>.
- [3] J.Y. Uan, C.Y. Cho, K.T. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy.* **32** (2007) 2337–2343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.014>.
- [4] S.K. Oh, T.H. Cho, M.J. Kim, J.H. Lim, K.S. Eom, D.H. Kim, E.A. Cho, H.S. Kwon, *Int. J. Hydrogen Energy.* **42** (2017) 7761–7769. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.138>.
- [5] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, *J. Alloys Compd.* **404–406** (2005) 712–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.098>.
- [6] X. Hou, K. Hou, J. Bai, L. Yang, Q. Shu, Q. Cao, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, Y. Yang, *Fuel.* **311** (2022) 122517. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122517>.
- [7] M. Huang, L. Ouyang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy.* **40** (2015) 6145–6150. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.058>.
- [8] C. Xu, T. Nakata, G.H. Fan, X.W. Li, G.Z. Tang, S. Kamado, *J. Magnes. Alloy.* **7** (2019) 388–399. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.04.007>.
- [9] H. Liu, H. Huang, J.P. Sun, C. Wang, J. Bai, A. Bin Ma, X.H. Chen, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **32** (2019) 269–285. <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0862-x>.
- [10] Y. Kawamura, M. Yamasaki, *Mater. Trans.* **48** (2007) 2986–2992. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2007142>.
- [11] T. Itoi, *Mater. Sci. Forum.* **879** (2017) 815–819. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.815>.
- [12] C.Q. Li, D.K. Xu, Z.R. Zeng, B.J. Wang, L.Y. Sheng, X.B. Chen, E.H. Han, *Mater. Des.* **121** (2017) 430–441. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078>.

- [13] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, *Prog. Mater. Sci.* **89** (2017) 92–193. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [14] X. Zhao, L.L. Shi, J. Xu, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **18** (2013) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.016>.
- [15] X. Zong, J. Zhang, W. Liu, J. Chen, K. Nie, C. Xu, *Adv. Eng. Mater.* **19** (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adem.201600606>.
- [16] J. Wang, S. Gao, X. Liu, X. Peng, K. Wang, S. Liu, W. Jiang, S. Guo, F. Pan, *J. Magnes. Alloy.* **8** (2020) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.11.010>.
- [17] S. Al Bacha, A.S. Awad, E. El Asmar, T. Tayeh, J.L. Bobet, M. Nakhl, M. Zakhour, *Int. J. Hydrogen Energy.* **44** (2019) 17515–17524. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.123>.
- [18] Z.H. Tan, L.Z. Ouyang, J.M. Huang, J.W. Liu, H. Wang, H.Y. Shao, M. Zhu, *J. Alloys Compd.* **770** (2019) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.122>.
- [19] V. Berezovets, A. Kytsya, V.A. Yartys, *Physicochem. Mech. Mater.* **1** (2020). <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00390>.
- [20] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Third edit, 1985. <https://automaterials.files.wordpress.com/2019/01/corrosion-engineering.pdf>.
- [21] X.B. Chen, T. Cain, J.R. Scully, N. Birbilis, *Corrosion.* **70** (2014) 323–328. <https://doi.org/10.5006/1146>.
- [22] M. del Rosario Silva Campos, *The Role of Intermetallic Phases in the Corrosion of Magnesium-Rare Earth Alloys*, 2016. <https://d-nb.info/1114820385/34>.
- [23] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12506-0>.
- [24] K. Xu, S. Liu, D. Huang, Y. Du, *J. Mater. Sci.* **53** (2018) 9243–9257. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2192-9>.
- [25] F. Xiao, Y. Guo, R. Yang, J. Li, *Int. J. Hydrogen Energy.* **44** (2019) 1366–1373. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.165>.
- [26] X. Hou, H. Shi, L. Yang, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, Y. Yang, *Int. J. Energy Res.* (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1002/er.5843>.
- [27] A.S. Awad, E. El-Asmar, T. Tayeh, F. Mauvy, M. Nakhl, M. Zakhour, J.L. Bobet, *Energy.* **95** (2016) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.004>.
- [28] M.H. Grosjean, L. Roué, *J. Alloys Compd.* **416** (2006) 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.008>.
- [29] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.Y. Huot, *Int. J. Hydrogen Energy.* **31** (2006) 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.01.001>.
- [30] E. Alasmar, A.S. Awad, D. Hachem, T. Tayeh, M. Nakhl, M. Zakhour, E. Gaudin, J.L. Bobet, *J. Alloys Compd.* **740** (2018) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.305>.
- [31] S. Al Bacha, *Générateur d ' Hydrogène « vert » pour mobilité légère ou de courte distance*, Bordeaux, L Université D E Libanaise, E T D E L Université, 2020.

- [32] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in Aqueous solutions, 1974. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143>.
- [33] F.C. Strong, J. Chem. Educ. **38** (1961) 98. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ed038p98>.
- [34] R.G. Ehl, A.J. Ihde, R. Soc. London. **123** (1954) 226–232. <https://doi.org/10.1021/ed031p226>.
- [35] S. Fajardo, J. Bosch, G.S. Frankel, Corros. Sci. **146** (2019) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.039>.
- [36] J. Huang, G. Song, Y. Zhu, D. Zheng, Z. Wang, J. Magnes. Alloy. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.008>.
- [37] Y. Li, Z. Shi, X. Chen, A. Atrens, J. Magnes. Alloy. **9** (2021) 2049–2062. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.002>.
- [38] A. Samaniego, N. Birbilis, X. Xia, G.S. Frankel, Corrosion. **71** (2015) 224–233. <https://doi.org/10.5006/1367>.
- [39] S. Thomas, N. V. Medhekar, G.S. Frankel, N. Birbilis, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **19** (2015) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.09.005>.
- [40] M. Curioni, Electrochim. Acta. **120** (2014) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.109>.
- [41] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Electrochim. Acta. **121** (2014) 394–406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.124>.
- [42] N. Schlüter, S. Ernst, U. Schröder, ChemElectroChem. **7** (2020) 3445–3458. <https://doi.org/10.1002/celec.202000787>.
- [43] E. Ivers-tiffée, A. Weber, (2017) 193–201.
- [44] N. Ivanova, V. Gugleva, M. Dobрева, I. Pehliyanov, S. Stefanov, V. Andonova, Intech. i (2016) 13. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- [45] F. Cao, Z. Shi, J. Hofstetter, P.J. Uggowitzner, G. Song, M. Liu, A. Atrens, Corros. Sci. **75** (2013) 78–99. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.018>.
- [46] S. Feliu, (2020). <https://doi.org/10.3390/met10060775>.
- [47] J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Electrochim. Acta. **51** (2006) 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>.
- [48] P. Córdoba-torres, **225** (2017) 592–604. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.087>.
- [49] P. Córdoba-torres, T.J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, R.P. Nogueira, Electrochim. Acta. **72** (2012) 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.020>.
- [50] M.C. Delgado, F.R. García-Galvan, V. Barranco, S.F. Batlle, Magnes. Alloy. (2017). <https://doi.org/10.5772/65018>.
- [51] G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, J. Electrochem. Soc. **154** (2007) C108. <https://doi.org/10.1149/1.2401056>.
- [52] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic, 2004.

- [53] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. [https://scholar.google.ca/scholar?hl=en&q=Atlas+of+Eh-pH+diagrams&btnG=&as\\_sdt=1%2C5&as\\_sdt=#2](https://scholar.google.ca/scholar?hl=en&q=Atlas+of+Eh-pH+diagrams&btnG=&as_sdt=1%2C5&as_sdt=#2).
- [54] G.R. Hoey, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. **106** (1959) 776. <https://doi.org/10.1149/1.2427496>.
- [55] F. El-Taib Heakal, A.M. Fekry, M.Z. Fatayerji, Electrochim. Acta. **54** (2009) 1545–1557. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.055>.
- [56] S.B. Mi, Q.Q. Jin, Scr. Mater. **68** (2013) 635–638. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.025>.
- [57] M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, E. Abe, Y. Kawamura, Scr. Mater. **78–79** (2014) 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.013>.
- [58] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Acta Mater. **59** (2011) 7287–7299. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.011>.
- [59] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Intermetallics. **31** (2012) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.010>.
- [60] K. Sato, S. Matsunaga, S. Tashiro, Y. Yamaguchi, T. Kiguchi, T.J. Konno, Mater. Trans. **56** (2015) 928–932. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MH201406>.
- [61] B.P. Geiser, T.F. Kelly, D.J. Larson, J. Schneir, J.P. Roberts, Microsc. Microanal. **13** (2007) 437–447. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070948>.
- [62] K.J. Laws, D.W. Saxey, W.R. McKenzie, R.K.W. Marceau, B. Gun, S.P. Ringer, M. Ferry, Mater. Sci. Eng. A. **556** (2012) 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.026>.
- [63] D.H. Ping, K. Hono, J.F. Nie, Scr. Mater. **48** (2003) 1017–1022. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00586-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00586-9).
- [64] X.F. Gu, T. Furuhashi, L. Chen, P. Yang, ArXiv. (2018) 1–17.
- [65] K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, A. Yasuhara, H. Inui, Acta Mater. **99** (2015) 228–239. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.004>.
- [66] K. Inoue, K. Yoshida, Y. Nagai, K. Kishida, H. Inui, Sci. Rep. **11** (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82705-3>.
- [67] J.K. Kim, W. Guo, P.P. Choi, D. Raabe, Scr. Mater. **156** (2018) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.017>.
- [68] X. Zong, J. Zhang, W. Liu, Y. Zhang, Z. You, C. Xu, Adv. Eng. Mater. **20** (2018) 1–26. <https://doi.org/10.1002/adem.201800017>.
- [69] D. Xu, E.H. Han, Y. Xu, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. **26** (2016) 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.03.006>.
- [70] J. Liu, L. Yang, C. Zhang, B. Zhang, T. Zhang, Y. Li, K. Wu, F. Wang, J. Alloys Compd. **782** (2019) 648–658. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.233>.
- [71] Y. Nie, J. Dai, X. Li, X. Zhang, J. Magnes. Alloy. **9** (2021) 1123–1146. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.09.021>.
- [72] L. Wang, J. Jiang, H. Liu, B. Saleh, A. Ma, J. Magnes. Alloy. **8** (2020) 1208–1220.

<https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.12.009>.

- [73] J. Puig, M. Balat-Pichelin, Proc. - Eur. Metall. Conf. EMC 2017. **2** (2017) 817–832.
- [74] Y. Berro, M. Balat-Pichelin, Energy Convers. Manag. **251** (2022) 114951.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114951>.

**Chapitre IV**

**Modélisation des cinétiques  
d'hydrolyse**

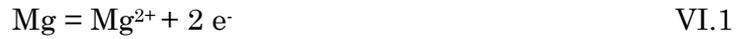
## IV-I. Introduction

Automatiser un système de production d'hydrogène à la demande requiert une bonne prédictibilité de la cinétique de réaction. En effet, la pression d'hydrogène en entrée d'une pile à combustible doit être régulée par une loi de commande gérant la mise en contact des réactifs (*i.e.* eau et magnésium). Il est donc important de pouvoir décrire les cinétiques d'hydrolyse avec un modèle fiable. D'un point de vue plus fondamental, la modélisation des cinétiques de réaction permet une analyse systématique des expériences d'hydrolyse menées avec différents matériaux, microstructures ou types de poudres (taille de grain, morphologie). De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte des cinétiques de réactions chimiques (*Cf.* Chapitre I). La plupart d'entre eux admettent la nucléation et la croissance de germes comme étapes fondamentales et les lois de transformation sont basées sur une approche géométrique de consommation progressive d'un volume de réactif. Ces modèles sont par exemple utilisés pour décrire des réactions de déshydratation ou dé-hydroxylation, de réduction d'un oxyde ou encore de décomposition thermique [1–5]. Ils reposent sur des hypothèses simplificatrices permettant leur résolution mathématique et limitant de fait leur champ d'application et /ou leur fiabilité. Faute de modèle plus adapté, les recherches portant sur l'hydrolyse avec des poudres à base de magnésium utilisent une forme détournée de l'expression d'Avrami pour modéliser les cinétiques observées [6–11]. C'est une forme modifiée car le paramètre  $n$  est laissé libre au lieu de prendre une valeur entière  $n = 1, 2$  ou  $3$ . Ce modèle qui repose sur une germination dans tout le volume, ne correspond pas exactement au cas étudié ici (hydrolyse), qui est initiée à l'interface solide / électrolyte. De plus, les réactifs et les produits sont supposés homogènes tandis que l'hydrolyse en présence de magnésium implique souvent l'usage d'alliages, formés d'au moins deux phases distinctes.

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est de développer un modèle cinétique permettant de mieux décrire la réaction d'hydrolyse avec des alliages de magnésium. Les courbes de cinétique d'hydrolyse présentées au chapitre précédent avec les différents alliages Mg-LPSO sont utilisées pour vérifier ce modèle. Dans un premier temps, les principaux résultats utiles du chapitre III sont rappelés et différents modèles envisagés sont discutés. Ensuite, une analyse des cinétiques d'hydrolyse couplée à des observations MEB de la microstructure des alliages sont introduits pour supporter la justification du modèle final. Enfin, ce modèle est présenté et appliqué aux données obtenues avec la majorité des alliages étudiés. Les valeurs des paramètres sont comparées entre elles pour discuter de leur cohérence.

## IV-II. Observations préliminaires

L'approche la plus directe pour construire un modèle cinétique consiste à distinguer les étapes fondamentales de la réaction. L'oxydation du Mg dans les solutions aqueuses NaCl implique les réactions suivantes :



Cependant, dans le cas des phases LPSO, la contribution des éléments TR et MT doit être prise en compte. Des analyses Raman in-situ ont été réalisées mais les résultats obtenus n'ont pas permis pas de mettre en évidence les intermédiaires et produits de réaction liés aux éléments TR et MT. De plus, l'analyse APT montre que la structure atomique des LPSO est plus complexe que la structure théorique. L'approche considérant les mécanismes à l'échelle atomique est donc écartée.

La caractéristique principale de la corrosion des alliages étudiés au chapitre précédent est le phénomène de couplage galvanique entre les phases  $\alpha$ -Mg et LPSO. Les mesures électrochimiques en électrode à disque tournant montrent que la cinétique de corrosion n'est pas limitée par les phénomènes de diffusion dans l'électrolyte. Il apparaît donc pertinent de baser la construction du modèle sur la cinétique de la réaction à la surface du solide. D'autre part, il a été montré que la corrosion est favorisée sur la phase  $\alpha$ -Mg et qu'elle se propage préférentiellement à l'interface entre les deux phases. Ainsi, trois constantes de réaction peuvent être distinguées : celle de la phase  $\alpha$ -Mg, celle de la phase LPSO et celle de l'interface entre elles. Ces observations permettent d'envisager des modèles de type « composite », décrivant la courbe d'hydrolyse comme la somme des contributions des différentes parties ( $\alpha$ -Mg, LPSO et interface). L'avantage de cette approche est que le couplage galvanique impose un enchaînement préférentiel de réaction des différentes parties (Interface  $\rightarrow$   $\alpha$ Mg  $\rightarrow$  LPSO). La forme des particules est un facteur à considérer puisque les modèles théoriques de transformation de phase sont construits pour des géométries spécifiques. Dans le cas de ce travail, les images MEB ont montré que les particules avaient une forme de copeaux, proches de plaquettes (*Cf.* chapitre III). La prochaine section décrit et discute de la pertinence des modèles classiques en chimie du solide ainsi que des modèles « composites » imaginés.

## IV-III. Exploration de modèles

### IV-III.1. Modèles classiques pour la transformation de phases

Des modèles de transformation bien connus en chimie du solide ont été introduits au chapitre I et leur application à l'hydrolyse avec des alliages Mg-LPSO est discutée dans cette section.

Il a été rappelé précédemment que la diffusion n'est pas le mécanisme limitant de la réaction d'hydrolyse, ainsi les modèles basés sur la diffusion ( $D_n$ ) ont été écartés. Les modèles décrivant l'évolution d'un front de réaction semblent plus adaptés ( $R_n$ ). En considérant la géométrie des poudres étudiées (qui est plus proche du cas des plaquettes), c'est le modèle  $R_1$  qui doit être utilisé [12,13]:

$$\alpha(t) = k \times t \quad \text{IV.5}$$

$\alpha$  est l'avancement de la réaction,  $t$  le temps et  $k$  la constante de vitesse. Un tel modèle représente des cinétiques purement linéaires qui ne correspondent pas aux données présentées au chapitre III. Des courbes expérimentales linéaires auraient peut-être été obtenues si les particules utilisées ne présentaient pas de face striée qui les distingue de réelles plaquettes (*Cf.* III-II.1) et que la germination était réellement instantanée en surface des grains.

La loi d'ordre 1 ( $F_1$ ) correspond à une germination aléatoire suivie d'une croissance instantanée et prend la forme suivante :

$$\alpha(t) = 1 - e^{-k \times t} \quad \text{IV.6}$$

La figure IV-1 montre trois exemples de courbes ajustées avec ce modèle. Bien que la correspondance ne soit pas satisfaisante, ce modèle ne semble pas aberrant pour représenter les courbes à tendance unique ( $Mg_{87.5}Ni_{15.5}Y_7$  et  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  en figure IV-1.A et IV-1.B respectivement). En revanche, il ne permet pas de capter la cinétique du composé  $Mg_{97}NiY_2$  (figure IV-1.C) qui présente un point d'inflexion aux temps courts.

Après avoir envisagé ces deux premiers modèles simples correspondant à des « cas limites », il semble que le problème étudié soit plus proche du comportement limite de germination aléatoire (étape limitante) et croissance instantanée (*i.e.*  $F_1$ ) que l'inverse (*i.e.*  $R_1$ , germination instantanée et croissance limitante). Les courbes cinétiques obtenues au chapitre III sont en effet plus proches des courbes de type  $F_1$  que celles de type  $R_1$ .

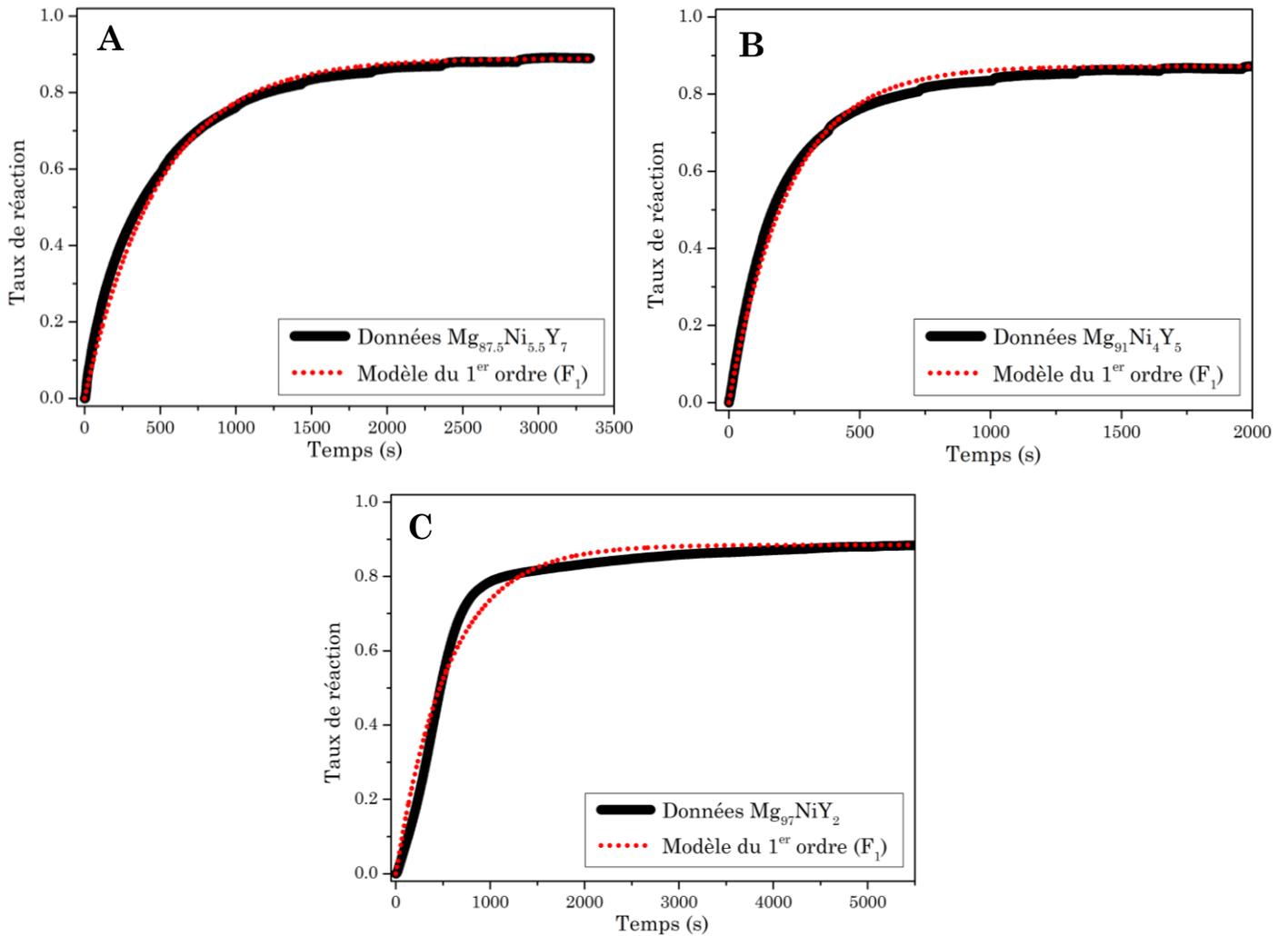


Figure IV-1 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle du 1<sup>er</sup> ordre (Équation IV.6) pour A-  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$ , B-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  et C-  $Mg_{97}NiY_2$ .

Le modèle de Prout-Tompkins (B<sub>1</sub>) semble intéressant pour notre étude puisqu'il décrit un effet auto-catalytique qui est cohérent avec le dégagement de chaleur associé à la réaction d'hydrolyse et à l'augmentation de la surface en début de réaction [14]. Il s'exprime avec la relation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{e^{k \times t + c}}{1 + e^{k \times t + c}} \quad \text{IV.7}$$

Le paramètre  $c$  est lié au point d'inflexion de cette fonction qui est centrée sur  $\alpha = 0.5$  en  $t = 0$ . Cependant, la cinétique de réaction de la figure IV.1.C a un point d'inflexion décalé de 0. Il est donc nécessaire d'ajouter un terme dépendant de  $c$  qui fixe l'avancement à  $\alpha = 0$  quand  $t = 0$ , soit :

$$\alpha(t) = \frac{e^{k \times t + c}}{1 + e^{k \times t + c}} - \frac{e^c}{1 + e^c} \quad \text{IV.8}$$

La figure IV-2.A présente un ajustement des données de  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$  avec le modèle  $B_1$  modifié comme décrit par l'équation IV.8 qui est similaire à ce qui est obtenu avec le modèle du 1<sup>er</sup> ordre figure (IV-2.A). Malgré le caractère sigmoïdal du modèle  $B_1$ , la représentation des données cinétiques obtenues avec le composé  $Mg_{97}NiY_2$  n'est pas plus fidèle avec ce modèle (figure IV-2.B) qu'elle ne l'est avec celui du premier ordre (figure IV-1.C). De même, le composé  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$  représenté en figure IV-2.C présente une forme sigmoïdale qui n'est pas ajustée par le modèle. En fixant  $a(0) = 0$ , seule la partie supérieure de la fonction est « utilisée ». Il existe cependant d'autres formes de cette fonction nommées fonctions logistiques qui pourraient permettre de représenter les cinétiques de réaction sur toute la gamme de temps [15–19]. L'une de ces formes est employée dans le modèle final présenté en section IV-V.

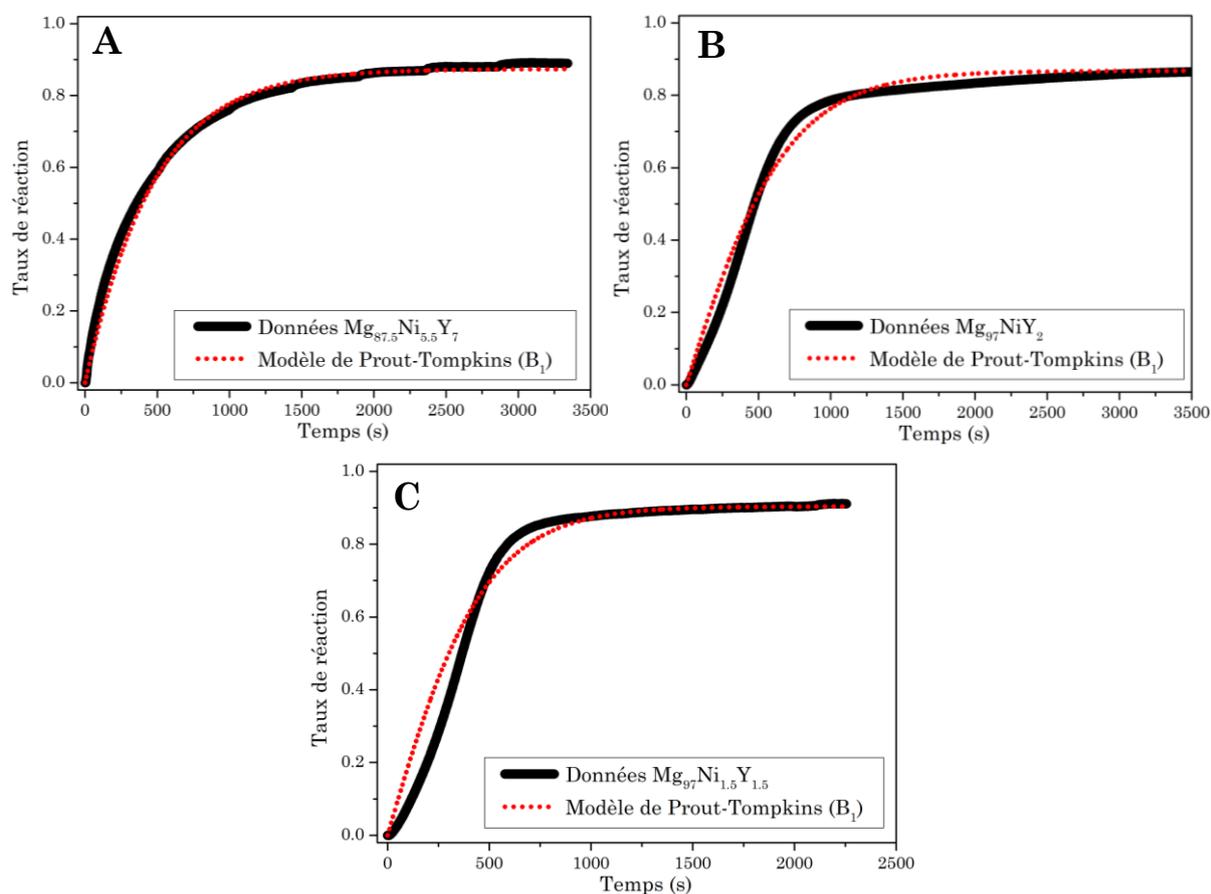


Figure IV-2 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle de Prout-Tompkins pour A-  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$ , B-  $Mg_{97}NiY_2$  et C-  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ .

En conclusion, l'usage des modèles classiques pour décrire les réactions d'hydrolyse est limité par des contradictions avec les diverses hypothèses des modèles (cas limite de germination ou de croissance instantanées, homogénéité du réactif, géométrie non parfaite, ...). Toutefois, la fonction du premier ordre ( $F_1$ ) semble pertinente pour représenter certaines des données expérimentales et servira donc de base aux modèles dits

« composites ». Les courbes présentant une forme sigmoïdale restent quant à elles difficiles à représenter fidèlement, il sera donc nécessaire de tester d'autres fonctions de type logistique.

#### IV-III.2. Construction de modèles composites

##### IV-III.2.a. Modèle « interface I »

La figure IV-3 décrit le principe du premier modèle imaginé pour intégrer l'interaction galvanique dans l'expression de la cinétique de réaction. Trois étapes sont considérées.

- L'apparition de réaction à l'interface, caractérisée par la fonction  $G(t)$  ci-dessous. La zone active considérée est illustrée par le point bleu sur la figure IV-3.

$$G(t) = G_0 \left(1 - \frac{P(t)}{P_0}\right) (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{IV.9}$$

Dans cette relation,  $G_0$  est le nombre de points possibles d'apparition à l'instant initial (germes),  $P_0$  la quantité de matière pouvant réagir à l'interface,  $t$  le temps écoulé et  $k_1$  caractérise la vitesse d'apparition des zones de réaction.

- La propagation de la corrosion le long de l'interface, caractérisée par la fonction  $P(t)$  ci-dessous et matérialisée par le tracé rouge de la figure IV-3.

$$P(t) = P_0 (1 - e^{-k_2 G(t) t}) \quad \text{IV.10}$$

où  $k_2$  est la vitesse de réaction du Mg à l'interface et  $G(t)$  est issu de l'expression IV.9.

- La consommation des phases éloignées de l'interface, caractérisée par  $S(t)$  de la relation IV.11 et représentée par les croix vertes de la figure IV-3.

$$S(t) = S_0 \frac{P(t)}{P_0} (1 - e^{-k_3 t}) = S_0 \frac{P_0 (1 - e^{-k_2 G(t) t})}{P_0} (1 - e^{-k_3 t}) \quad \text{IV.11}$$

Dans la relation IV.11,  $S_0$  et  $k_3$  étant respectivement la quantité de Mg disponible et la vitesse de réaction au cœur des phases  $\alpha$ -Mg et LPSO.

L'avancement  $R(t)$  de la réaction s'exprime comme la somme de la matière consommée à l'interface ( $P(t)$ ) et celle consommée au cœur des phases ( $S(t)$ ), soit :

$$R(t) = P(t) + S(t) \quad \text{IV.12}$$

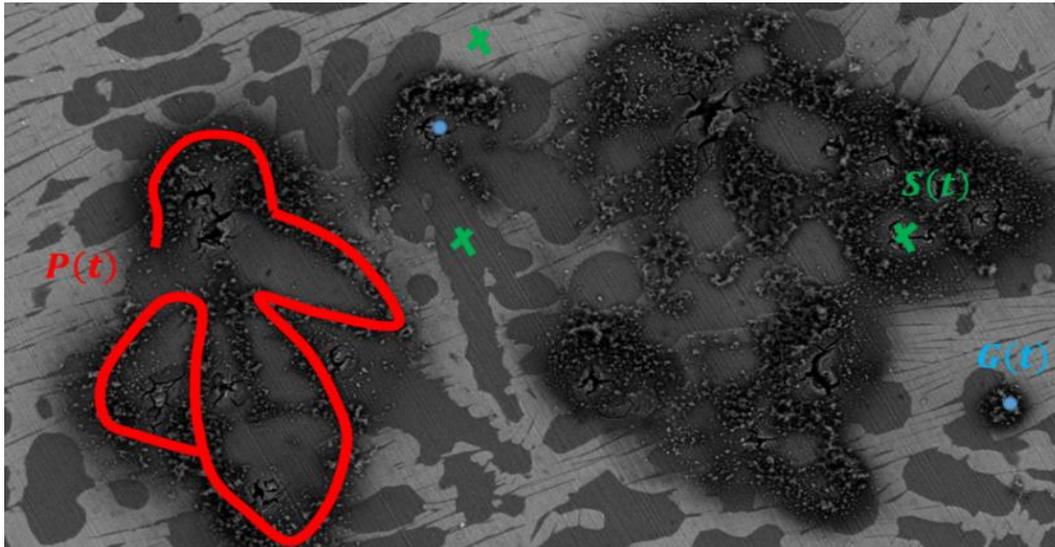


Figure IV-3 : Représentation des contributions considérées dans le modèle "Interface I".

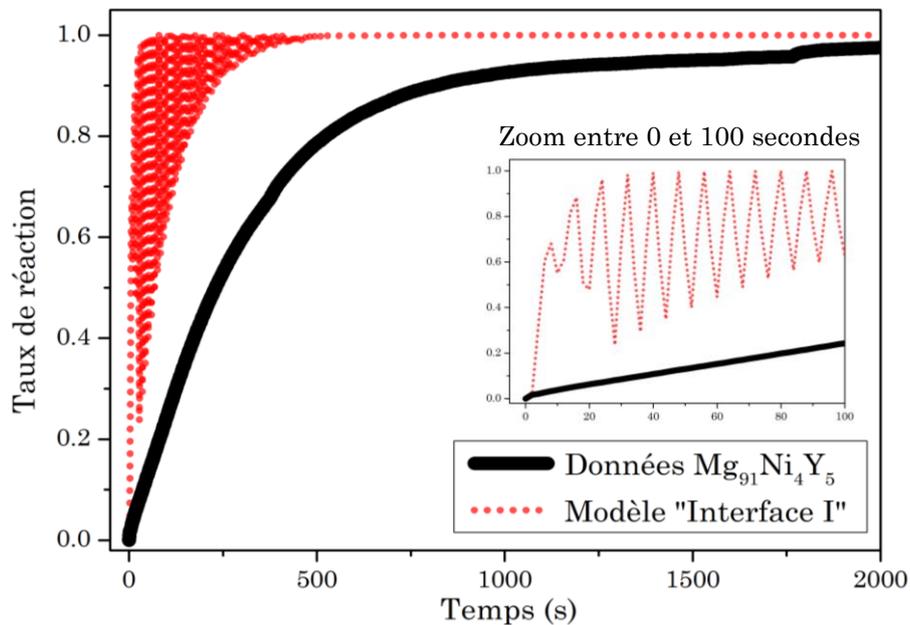


Figure IV-4 : Tentative de modélisation de la courbe d'hydrolyse avec  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  avec le modèle "Interface I".

La figure IV-4 illustre une tentative d'ajustement de courbe avec ce modèle. La divergence des valeurs et l'absence de corrélation entre le modèle et les données montrent la difficulté pour le programme de converger vers une solution cohérente. Des résultats similaires ont été obtenus en partant de différentes valeurs de paramètres initiaux (en début d'optimisation) ou même en fixant certains d'entre eux. Ces résultats peuvent être attribués au grand nombre de paramètres à ajuster ou à l'interdépendance entre les relations mathématiques, qui peut créer des divergences. Le modèle est cependant intéressant, il faudrait poursuivre ce travail en essayant de modifier le programme de résolution de manière à forcer la convergence.

#### IV-III.2.b. Modèle « interface II »

Un second modèle est testé avec une idée similaire au premier (schématisée en figure IV-5). Sa formulation mathématique est cependant simplifiée pour permettre la résolution numérique. Il est supposé que la réaction apparaît à l'interface entre les deux phases avec une certaine vitesse  $k_1$  et qu'elle est représentée par la fonction  $C(t)$ . La réaction consomme ensuite localement les deux phases  $\alpha$ -Mg et LPSO avec une vitesse  $k_2$  et le magnésium éloigné de l'interface (dans le cœur des phases LPSO et  $\alpha$ -Mg) réagit avec une vitesse  $k_3$ . Ces deux cinétiques sont regroupées dans une fonction  $R(t)$ . Ces mécanismes sont traduits par les deux expressions suivantes :

$$C(t) = \left( C_0 - C_0 \frac{R(t)}{R_0} \right) (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{IV.13}$$

$$R(t) = R_0 (1 - e^{-(k_2 C(t) + k_3) t}) \quad \text{IV.14}$$

Comme indiqué précédemment,  $C(t)$  décrit l'évolution des zones à l'interface (points verts dans la figure IV-5) où apparaît la corrosion sous l'effet du couplage galvanique. Dans l'expression IV.13, le terme de gauche  $(C_0 - C_0 \times R(t) / R_0)$  traduit la diminution des zones de couplage avec la consommation du matériau (disparition de sites libres) et  $C_0$  est le nombre de zones possibles à l'instant initial. Le terme de droite est une loi du premier ordre dont la constante cinétique  $k_1$  représente la vitesse d'apparition des zones de réaction.  $R(t)$  est l'expression de la quantité de Mg ayant réagi (*i.e.* avancement) qui suit également une loi de type 1<sup>er</sup> ordre et qui dépend de la quantité de matière totale pouvant réagir ( $R_0$ ), de la vitesse de réaction à l'interface ( $k_2$ ) et de la vitesse de réaction des zones éloignées de l'interface ( $k_3$ ).

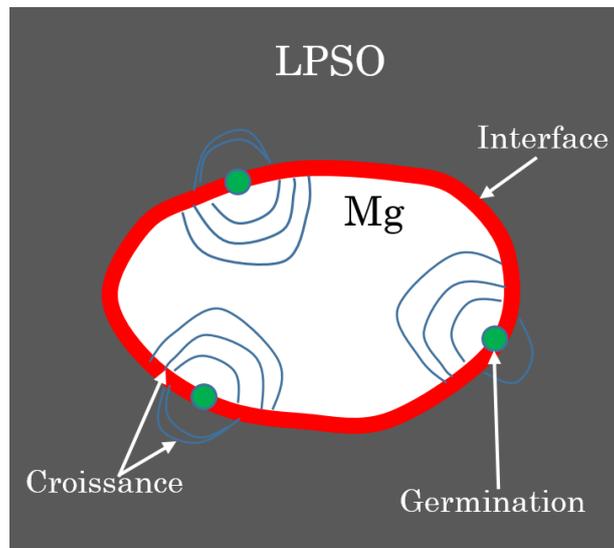


Figure IV-5 : Schéma de principe du modèle "Interface II".

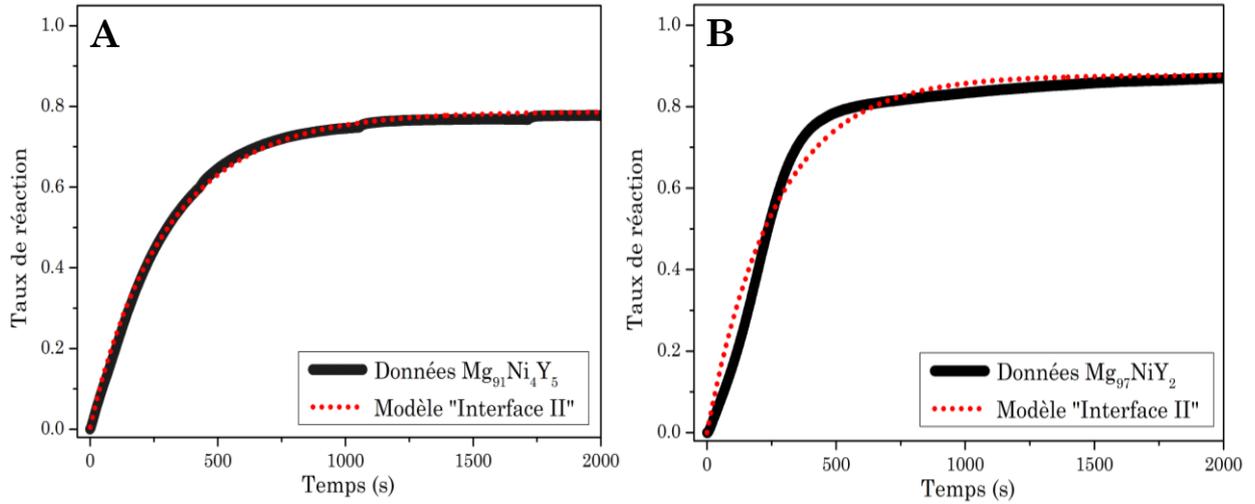


Figure IV-6 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle "Interface II" pour A-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$  et B  $Mg_{97}NiY_2$ .

À nouveau, l'usage d'une fonction de premier ordre ne permet pas de rendre compte des courbes de forme sigmoïdale (figure IV-6.B). Ce modèle présente l'avantage de distinguer la réaction à l'interface de celle au cœur des phases qui sont en réalité bien différentes. En effet, la première est largement majoritaire en début de réaction et la seconde intervient plus tard. Cependant, les contributions des deux phases sont regroupées sous la même constante de vitesse  $k_3$  même si elles n'ont en réalité pas la même vitesse de réaction (Cf. chapitre III).

#### IV-III.2.c. Modèle « retard »

Une autre stratégie envisagée consiste à décrire indépendamment les contributions de chaque phase (*i.e.* LPSO et  $\alpha$ -Mg) pour distinguer leur cinétique propre. La figure IV-7 illustre le résultat obtenu en utilisant le modèle empirique de Jander ( $D_3$ ) défini par les relations suivantes :

$$\frac{dr_1(t)}{dt} = k_1 \frac{(r^0 - r_1(t))^{\frac{2}{3}}}{a_1 - (r^0 - r_1(t))^{\frac{1}{3}}} \quad \text{IV.15}$$

$$\frac{dr_2(t)}{dt} = k_2 \frac{((1-r^0) - r_2(t))^{\frac{2}{3}}}{a_2 - ((1-r^0) - r_2(t))^{\frac{1}{3}}} \quad \text{IV.16}$$

$R_1(t)$  et  $R_2(t)$  représentent la fraction ayant réagi pour la phase  $\alpha$ -Mg et LPSO respectivement avec  $k_1$  et  $k_2$  leurs constantes de vitesse.  $r^0$  correspond à la proportion totale de Mg réagissant (contenu dans la phase LPSO et dans la phase  $\alpha$ -Mg) et  $t$  est le

temps.  $a_1$  et  $a_2$  correspondent aux proportions respectives de  $\alpha$ -Mg et LPSO, c'est-à-dire à la contribution de chacune des phases au dégagement total de dihydrogène. L'évolution de la réaction globale est exprimée comme la somme de la réaction des deux phases en intégrant un retard  $T$  pour la contribution du LPSO. Ce retard traduit le fait que la phase  $\alpha$ -Mg limite la réaction de la phase LPSO (effet de protection anodique), soit :

$$R(t) = r_1(t) + r_2(t - T) \quad \text{IV.17}$$

La figure IV-7 représente deux courbes d'hydrolyse ainsi modélisées et montre que l'idée de retard peut s'avérer efficace pour représenter indépendamment le début et la fin de la réaction. En faisant l'hypothèse d'une séparation parfaite (de type processus en série), cette technique est très intéressante dans le cas du couplage galvanique où les deux phases réagissent l'une après l'autre. Le modèle de Jander utilisé ici ne semble cependant pas parfaitement adapté.

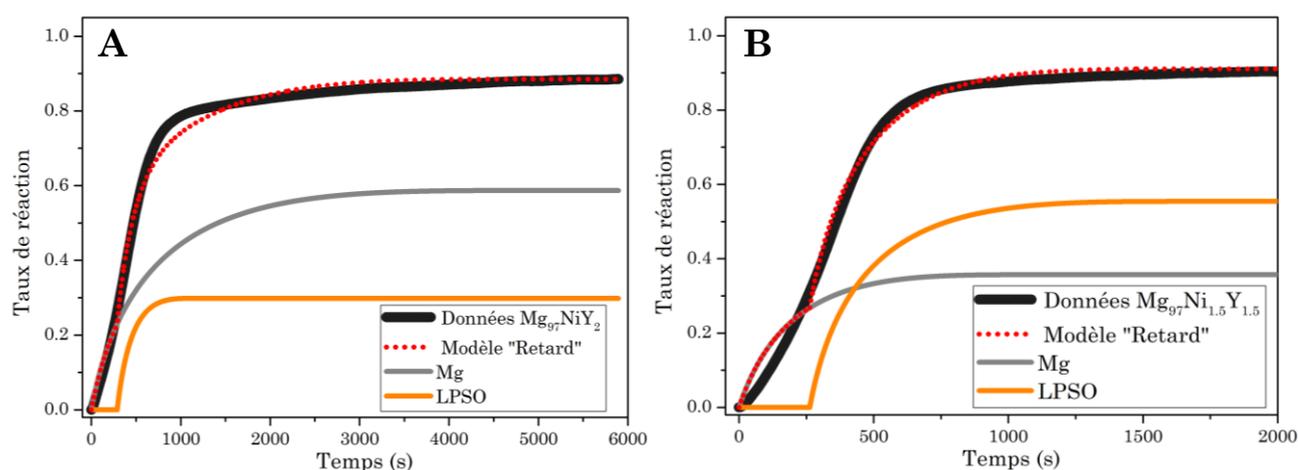


Figure IV-7 : Modélisation des courbes d'hydrolyse avec le modèle "Retard" pour A-  $Mg_{97}NiY_2$  et B  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$ .

D'autres modèles ont été testés en sommant deux contributions dont une avec un retard. Celui d'Avrami a par exemple permis de mieux décrire les courbes cinétiques mais les proportions prises par chacune des contributions ( $a_1$  et  $a_2$ ) n'étaient pas en accord avec les observations MEB. De plus, le paramètre  $n$  étant libre, les valeurs obtenues ne sont pas faciles à interpréter (*i.e.* n'ont pas de sens physique). Pour analyser les données avec ce type de modèle « composite », il est donc nécessaire d'identifier des expressions adaptées pour chaque phase, c'est le travail présenté dans la section IV-IV.

#### IV-III.2.d. Modèle « interface + phases »

Un modèle prenant à la fois en compte l'interface et les deux phases a été envisagé. Il contient une constante de vitesse pour chacune des trois contributions et intègre l'usage d'une fonction logistique pour exprimer l'idée de retard entre l'interface et les phases puis entre les deux phases considérées. Ce modèle n'est pas détaillé ici car il est très proche du modèle final présenté en section IV-V. Son aptitude à décrire les données expérimentales est très bonne mais le nombre de paramètres (8) est très important, ce qui entraîne une perte de sens physique. Une augmentation du nombre de paramètres résulte en une augmentation de la dimension de l'espace dans lequel les paramètres optimaux sont recherchés, ce qui conduit à une multiplication des minimums locaux. Rappelons ici que Von Neumann peut représenter un éléphant avec 4 paramètres et qu'il lui suffit d'un 5<sup>ème</sup> pour lui faire bouger la trompe. Le sens initialement donné aux paramètres et aux fonctions du modèle n'est pas cohérent avec les valeurs prises en l'ajustant aux données. Considérer les trois contributions semble trop ambitieux car certains paramètres se compensent mutuellement. Le modèle final sera donc une version simplifiée qui prend seulement en compte la contribution des deux phases solides. L'avantage est que les proportions des phases peuvent être estimées par des observations microscopiques des alliages (*e.g.* MEB), contrairement à une interface dont l'étendue est mal définie.

## IV-IV. Analyse des données d'hydrolyse

Deux types d'allures peuvent être distinguées parmi l'ensemble des courbes cinétiques d'hydrolyse obtenues avec les différents alliages étudiés. La première famille est caractérisée par un début de réaction très rapide, et dont la vitesse de production de dihydrogène ne cesse de décroître au cours de la réaction. Pour le second type, un début de réaction plus lent suivi d'une accélération plus tardive sont observés, donnant une courbe sigmoïdale. La figure IV-8 A regroupe les alliages avec réaction rapide (groupe 1) et la figure IV-8 B montre les courbes du groupe 2 ayant une forme sigmoïdale.

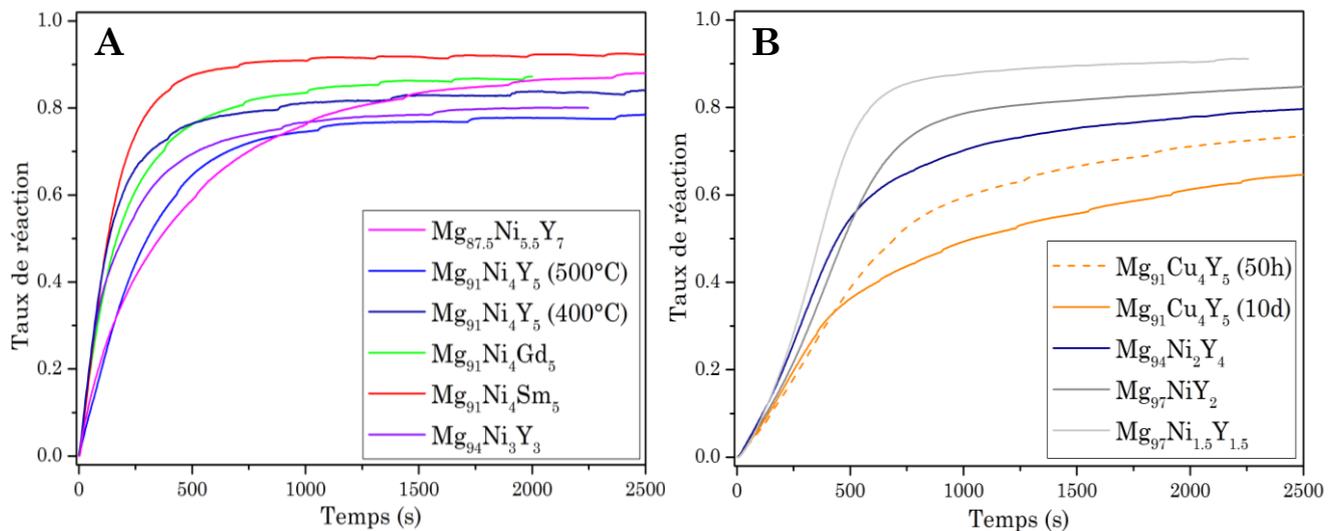


Figure IV-8 : Courbes d'avancement des réactions d'hydrolyse considérées pour la modélisation : A- Réaction initiale rapide (Groupe 1) et B- Réaction initiale lente (Groupe 2).

Il a été démontré au chapitre III que le phénomène de couplage galvanique a lieu entre les phases LPSO et  $\alpha$ -Mg. Il paraît donc intéressant de noter que les alliages dont la réaction initiale est rapide (groupe 1) sont composés de faibles proportions de  $\alpha$ -Mg (entre 0 et 37%) et inversement, les alliages présentant une réaction initiale lente (groupe 2) présentent de plus grandes proportions de phase  $\alpha$ -Mg (au-delà de 40%). La réaction est très rapide pour les petites inclusions apparaissant en surface des alliages du premier groupe car elles sont entourées de LPSO (environnement plus noble) et plus lentes pour les larges domaines de  $\alpha$ -Mg dans les alliages du deuxième groupe, moins soumis au couplage galvanique. Le tableau IV-1 regroupe les proportions de phases ainsi que la forme de la courbe d'hydrolyse (groupe 1 ou 2) des alliages considérés. La limite de proportion entre les deux groupes se trouve aux alentours de 40%.  $Mg_{94}Ni_3Y_3$  est dans le premier groupe malgré 37 % surfaciques de  $\alpha$ -Mg car sa réaction est très rapide, ce qui peut s'expliquer par la présence d'une troisième phase ( $Mg_2Ni$ ) dans cet alliage.  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  (10j)

est dans le second groupe avec 27% seulement car la réaction est plus lente pour les alliages avec MT=Cu.

Tableau IV-1 : Répartition des alliages dans deux groupes et estimations MEB de proportions surfaciques en  $\alpha$ -Mg avec une erreur de 4%.

Alliage	"1 <sup>er</sup> groupe"					
	Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub>	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500°C)	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (400°C)	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub>	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub>	Mg <sub>94</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>3</sub>
Estimation MEB de proportion $\alpha$ -Mg ( % surfacique)	0	15	18	21	16	37
Alliage	"2 <sup>ème</sup> groupe"					
	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (50h)	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (10j)	Mg <sub>94</sub> Ni <sub>2</sub> Y <sub>4</sub>	Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub>	Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub>	
Estimation MEB de proportion $\alpha$ -Mg ( % surfacique)	41	27	50	73	92	

Sharp et Hancock ont proposé une méthode pour comparer facilement les cinétiques en chimie du solide et attribuer un modèle (*i.e.* étape limitante du mécanisme) en se basant sur l'ordre de la réaction [1,20]. Cet ordre est déterminé par la pente de la droite formée en traçant l'équation suivante :

$$\ln(t) = \ln(-\ln(1 - \alpha)) \quad \text{IV.18}$$

avec  $t$  et  $\alpha$  le temps et l'avancement de la réaction respectivement. Les données apparaissent alors sous forme linéaire avec une valeur à l'origine donnant  $\ln(k)$  (la constante de vitesse dépendant de la température, Cf. III-II.8) et une pente  $n$  dictée par le mécanisme de réaction. Il est ainsi possible de discriminer les réactions contrôlées par la diffusion ( $0.54 < n < 0.62$ ), les réactions régies par la propagation du front de réaction ( $1.07 < n < 1.11$ ) et les équations d'Avrami ( $n=1, 2$  ou  $3$ ) [1,20].

Cette méthode est appliquée aux données d'hydrolyse avec les différents alliages Mg/LPSO entre 15% et 50% de réaction afin d'examiner les valeurs de  $n$  obtenues. L'ensemble des paramètres de linéarisation sont résumés dans le tableau IV-2. Les valeurs de  $n$  sont comprises entre 1 et 2 et tendent à être d'autant plus grandes que la proportion de phase  $\alpha$ -Mg dans l'alliage est importante. La figure IV-9 confirme cette tendance en montrant une variation quasi linéaire de la valeur de  $n$  avec la proportion surfacique de phase  $\alpha$ -Mg (estimée par analyse des images MEB).

Tableau IV-2 : Paramètres de linéarisation des données d'hydrolyse.

"1 <sup>er</sup> groupe"						
Alliage	Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub>	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (500°C)	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (400°C)	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub>	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub>	Mg <sub>94</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>3</sub>
<i>n</i>	8.20.10 <sup>-1</sup>	1.08	1.10	9.85.10 <sup>-1</sup>	1.21	9.45.10 <sup>-1</sup>
<i>k</i>	5.78.10 <sup>-3</sup>	1.54.10 <sup>-3</sup>	3.35.10 <sup>-3</sup>	4.61.10 <sup>-3</sup>	1.96.10 <sup>-3</sup>	5.91.10 <sup>-3</sup>
"2 <sup>ème</sup> groupe"						
Alliage	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (50h)	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub> (10j)	Mg <sub>94</sub> Ni <sub>2</sub> Y <sub>4</sub>	Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub>	Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub>	
<i>n</i>	1.17	1.20	1.46	1.51	1.67	
<i>k</i>	3.01.10 <sup>-4</sup>	2.86.10 <sup>-4</sup>	9.70.10 <sup>-5</sup>	6.12.10 <sup>-5</sup>	3.29.10 <sup>-5</sup>	

Les alliages avec une fraction de Mg faible présentent des valeurs de *n* proches de 1, ce qui veut dire que leurs réactions d'hydrolyse peuvent être décrites par une loi du premier ordre, une cinétique contrôlée par la propagation du front de réaction ou une réaction de type Avrami avec une propagation unidimensionnelle. Les hypothèses d'Avrami [21–23] n'étant pas satisfaites dans le cas de la corrosion d'alliages (elles supposent une germination dans le volume), ce modèle peut être écarté. De même il a été vu que le modèle R<sub>1</sub> linéaire n'était pas utilisable (Cf. IV-III.1). En revanche, la cinétique de premier ordre est intéressante puisqu'elle décrit une cinétique qui ne dépend que d'un facteur constant *k* et de la concentration de réactif.

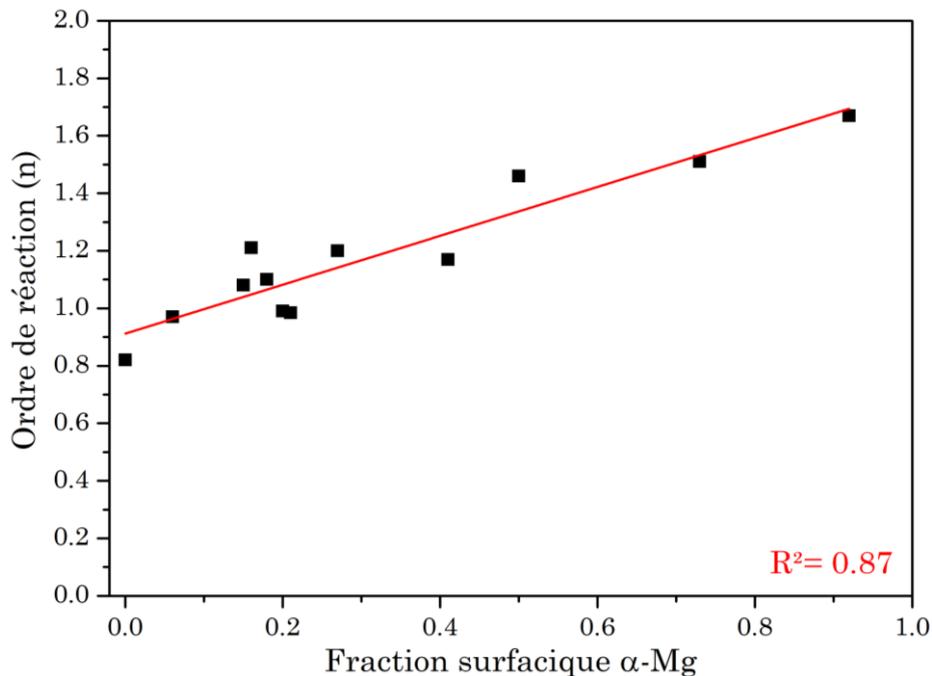


Figure IV-9 : Variation de l'ordre de réaction *n* avec la fraction surfacique de la phase α-Mg dans l'alliage (estimation MEB).

D'après la figure IV-9, la valeur de  $n$  augmente (tend vers 2) quand la proportion de  $\alpha$ -Mg dans l'alliage augmente (tend vers 1). Cela indique que lorsque le couplage galvanique intervient, la consommation de  $\alpha$ -Mg, relève plutôt d'une réaction d'ordre deux. La figure IV-10 montre que la propagation de la corrosion est de type dendritique pour  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$  (0%  $\alpha$ -Mg, 1<sup>er</sup> ordre) alors qu'elle prend la forme de crevasses se propageant dans le cas du composé  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$  (92%  $\alpha$ -Mg,  $n \rightarrow 2$ ). D'autre part, les observations MEB d'alliages exposés à la solution 0.6 M NaCl montrent une propagation surfacique de la corrosion (Cf. III-IV.2). Enfin, les observations MEB présentées au chapitre III montrent une propagation selon l'interface Mg/LPSO (Cf. III-IV.2). Ces observations sont cohérentes avec une propagation bidimensionnelle. Il faut cependant rester prudent sur l'interprétation de l'ordre de réaction observé, celui-ci ne peut pas être réduit à la dimension de croissance des germes. Par exemple, la corrosion de  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$  (0%  $\alpha$ -Mg,  $n \approx 1$ ) (figure IV-10) est représentée par une fonction du premier ordre mais la propagation dendritique observée n'est pas équivalente à une propagation unidimensionnelle. De plus, des ordres entiers ne sont pas nécessairement obtenus. La propagation à l'interface Mg/LPSO est certes celle d'une surface mais elle est définie et limitée par la microstructure.

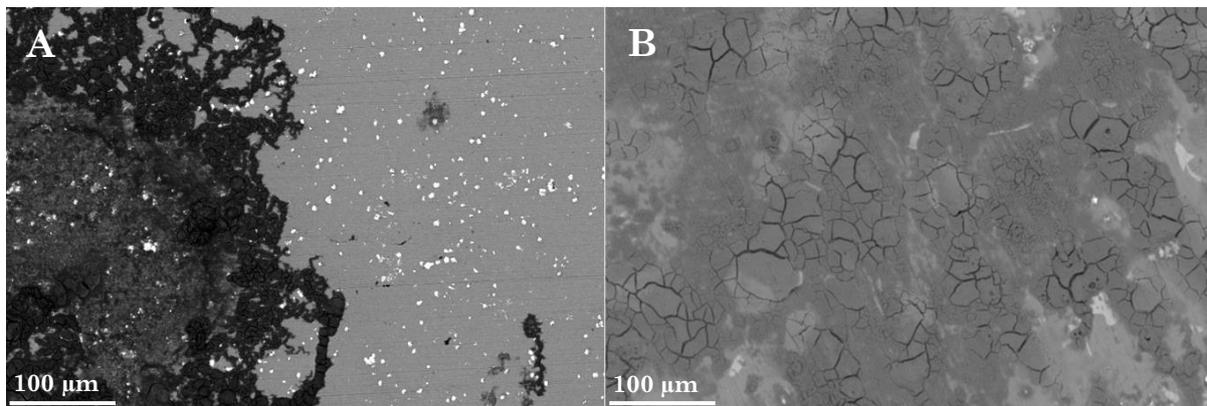


Figure IV-10 : Images MEB-BSE du mode de propagation de la corrosion de A-  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$  (Groupe 1) et B-  $Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$  (Groupe 2).

Cette analyse nous permet donc de conclure sur la différence de mécanisme de corrosion entre les phases LPSO et  $\alpha$ -Mg mais la nature exacte de chacun d'entre eux est plus difficile à affirmer. Nous retiendrons que la phase LPSO réagit selon une cinétique d'ordre proche de 1 et sera donc décrit par une fonction du premier ordre. La phase  $\alpha$ -Mg réagit plutôt avec une cinétique d'ordre 2. L'apparition de nombreuses fissures lors de la réaction de  $\alpha$ -Mg (figure IV-10 B) est un signe de réaction auto-catalysée. En effet, lorsque le magnésium réagit, la surface du front de réaction matériau/électrolyte augmente, ce qui accélère la réaction. De plus l'exothermicité de la réaction entraîne une élévation locale de température qui accélère également la réaction, l'amenant à dégager plus de chaleur, ...

Il paraît donc logique d'observer des courbes de forme sigmoïdales caractéristiques de ce type de réaction (Cf. Prout-Tompkins vu précédemment). Une fonction logistique a donc été choisie pour décrire la cinétique de cette phase. En fait, cet aspect catalytique est aussi valable pour les alliages du premier groupe mais ces derniers ayant de petites inclusions de Mg dans un environnement très noble (larges phases de LPSO contenant du Ni), la germination est bien plus favorisée, ce qui « cache » ou « supprime » le temps d'induction initial et apparaît donc linéaire en début de réaction.

## IV-V. Modèle final

À l'aide de l'ensemble des considérations mathématiques et observations microstructurales exposées dans les paragraphes précédents, l'objectif est à présent de développer un modèle qui soit capable de décrire fidèlement les cinétiques d'hydrolyse d'alliages avec différentes microstructures et compositions chimiques sur l'ensemble de la réaction (0 % à 100% d'avancement). La logique de modélisation retenue est basée sur la description de la consommation de réactifs en distinguant les contributions de chaque phase. La réaction de la phase LPSO est traduite par une cinétique du premier ordre, conformément aux observations de la section précédente. La phase  $\alpha$ -Mg est modélisée à l'aide d'une fonction logistique qui permet de décrire l'aspect sigmoïdal des courbes de réaction liées à la phase  $\alpha$ -Mg. Ce type de fonction décrit l'évolution d'une population (ici  $\text{Mg(OH)}_2$  ou  $\text{H}_2$ ) vers une limite fixée (la quantité de Mg disponible dans l'alliage). L'avancement de la production de dihydrogène au cours du temps est donc exprimé de la façon suivante :

$$\alpha_1(t) = a_1 \times (1 - e^{-k_1 \times t}) \quad \text{IV.19}$$

$$\alpha_2(t) = \frac{a_2}{1+b \times e^{-k_2 \times t}} - \frac{a_2}{1+b} \quad \text{IV.20}$$

$$\alpha(t) = \alpha_1 + \alpha_2 \quad \text{IV.21}$$

Dans ces relations,  $\alpha_1(t)$  et  $\alpha_2(t)$  sont les contributions du premier ordre et de la fonction logistique respectivement. Elles correspondent à la génération d'hydrogène de la phase LPSO et  $\alpha$ -Mg ayant des cinétiques  $k_1$  et  $k_2$  respectivement. Le paramètre  $b$  est un réel positif définissant le point d'inflexion de la fonction logistique. Un terme est soustrait dans l'équation IV.20 afin d'imposer  $\alpha_2(0) = 0$ . Le critère d'erreur minimisé pour ajuster le modèle aux données est :

$$Erreur = \frac{1}{p} \times \sum_i^p |ym_i - y_i| \quad \text{IV.22}$$

avec  $ym_i$  et  $y_i$  les valeurs au point  $i$  du modèle et des données respectivement et  $p$  est le nombre de points. Les valeurs d'erreur ainsi que les paramètres obtenus pour les différents alliages sont résumés dans le tableau IV-3. Les valeurs d'erreur sont proches de  $5.10^{-3}$  ce qui indique que le modèle décrit très bien les données pour tous les alliages. Seul  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$  a une erreur plus élevée ( $1.3.10^{-2}$ ). Ceci est dû à l'utilisation d'une fonction du premier ordre seulement (phase LPSO seulement,  $a_2 = 0$ ). Cette valeur reste cependant tout à fait acceptable. La qualité de l'ajustement se vérifie également sur la figure IV-11 qui montre différents exemples de courbes d'hydrolyse avec le modèle ajusté et les contributions des deux phases.

Tableau IV-3 : Paramètres du modèle (Équation IV.21) pour chacun des alliages modélisés.

"1 <sup>er</sup> groupe"						
Alliage	$Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7^*$	$Mg_{91}Ni_4Y_5$ (500°C)	$Mg_{91}Ni_4Y_5$ (400°C)	$Mg_{91}Ni_4Gd_5$	$Mg_{91}Ni_4Sm_5$	$Mg_{94}Ni_3Y_3$
$a_1$	$8.8.10^{-2}$	$7.1.10^{-1}$	$7.4.10^{-1}$	$7.6.10^{-1}$	$8.0.10^{-1}$	$7.0.10^{-2}$
$a_2$		$1.4.10^{-1}$	$1.5.10^{-1}$	$1.3.10^{-1}$	$1.0.10^{-1}$	$1.2.10^{-1}$
$b$		1.0	2.0	5.3	1.0	7.5
$k_1$	$2.2.10^{-3}$	$3.8.10^{-3}$	$8.1.10^{-3}$	$6.1.10^{-3}$	$7.0.10^{-3}$	$6.3.10^{-3}$
$k_2$		$1.7.10^{-3}$	$2.0.10^{-3}$	$3.0.10^{-3}$	$2.2.10^{-3}$	$2.8.10^{-3}$
$a_2 \cdot a_2 / (1+b)$		$7.10^{-2}$	$1.10^{-1}$	$1.1.10^{-1}$	$5.10^{-2}$	$1.1.10^{-1}$
Erreur	$1.3.10^{-2}$	$4.9.10^{-3}$	$2.8.10^{-3}$	$2.0.10^{-3}$	$3.1.10^{-3}$	$3.4.10^{-3}$

"2 <sup>ème</sup> groupe"					
Alliage	$Mg_{91}Cu_4Y_5$ (50h)	$Mg_{91}Cu_4Y_5$ (10j)	$Mg_{94}Ni_2Y_4$	$Mg_{97}NiY_2$	$Mg_{97}Ni_{1.5}Y_{1.5}$
$a_1$	$4.0.10^{-1}$	$4.5.10^{-1}$	$2.7.10^{-1}$	$1.6.10^{-1}$	$8.0.10^{-2}$
$a_2$	$4.8.10^{-1}$	$3.2.10^{-1}$	$7.3.10^{-1}$	$8.2.10^{-1}$	$9.2.10^{-1}$
$b$	5.0	5.0	5.0	8.9	10
$k_1$	$7.0.10^{-4}$	$7.0.10^{-4}$	$4.0.10^{-4}$	$4.0.10^{-4}$	$7.0.10^{-4}$
$k_2$	$5.5.10^{-3}$	$7.2.10^{-3}$	$6.5.10^{-3}$	$6.5.10^{-3}$	$8.1.10^{-3}$
$a_2 \cdot a_2 / (1+b)$	$4.10^{-1}$	$2.6.10^{-1}$	$6.1.10^{-1}$	$7.4.10^{-1}$	$8.4.10^{-1}$
Erreur	$7.1.10^{-3}$	$4.9.10^{-3}$	$7.0.10^{-3}$	$4.2.10^{-3}$	$7.9.10^{-3}$

\*Composé uniquement de LPSO (pas de phase  $\alpha$ -Mg)

Les alliages du premier groupe ont une cinétique initiale rapide, contrôlée par la cinétique d'oxydation du LPSO. En effet, les inclusions de  $\alpha$ -Mg sont de petite taille et sont consommées très rapidement. La fonction du premier ordre (IV.19) représente donc ce début de réaction et intègre également l'hydrogène généré par le magnésium présent dans les petites inclusions  $\alpha$ -Mg de surface qui réagissent en premier. Lorsque le LPSO se consomme, les inclusions  $\alpha$ -Mg internes apparaissent. Ces inclusions réagissent avec un délai qui correspond à la consommation du LPSO les séparant initialement de la solution.

Ce délai est traduit par la première partie de la fonction sigmoïdale. En fin de réaction, cette même fonction décrit la contribution du magnésium réagissant sous un moindre effet du couplage galvanique puisque le LPSO environnant est partiellement ou entièrement consommé. Les alliages du second groupe étant composés de larges proportions de  $\alpha$ -Mg, la réaction initiale est dirigée par la contribution de cette phase ayant une allure sigmoïdale. La réaction de la phase LPSO démarre simultanément mais avec une cinétique faible du fait de la forte protection anodique du  $\alpha$ -Mg environnant.

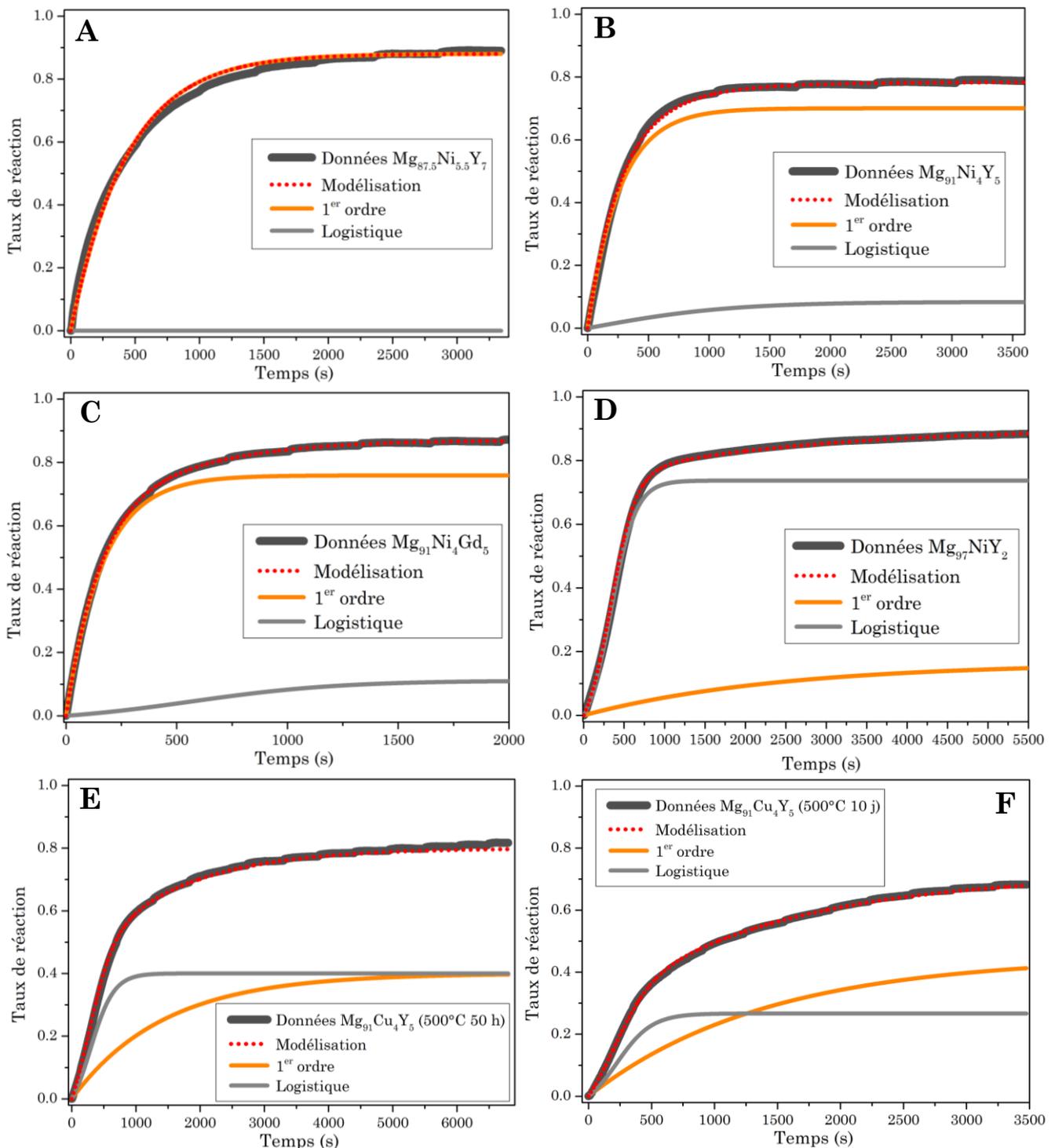


Figure IV-11 : Modélisation des courbes d'hydrolyse pour A-  $Mg_{87.5}Ni_{5.5}Y_7$ , B-  $Mg_{91}Ni_4Y_5$ , C-  $Mg_{97}Ni_4Gd_5$ , D-  $Mg_{97}NiY_2$ , E-  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  (500°C 50 h) et F-  $Mg_{91}Cu_4Y_5$  (500°C 10 j).

Afin de vérifier la pertinence des paramètres obtenus à partir de notre modèle, la valeur du paramètre  $a_2$  relatif à la contribution de la phase  $\alpha$ -Mg ainsi que la proportion surfacique de cette phase, estimée par analyses des images MEB est reportée sur la figure IV-12 pour chaque alliage. Une bonne corrélation est observée entre les deux grandeurs bien qu'une égalité parfaite ne soit pas attendue. En effet, le paramètre  $a_2$  est une proportion molaire qui n'est pas équivalente à la proportion surfacique (qui est extrapolée en proportion volumique) de phase dans l'alliage. Les alliages ayant des proportions de phases proches de 50% présentent de moins bonnes corrélations en comparaison des autres alliages. Le choix de distinguer deux contributions dans le modèle est en effet une hypothèse simplificatrice (Cf. IV-III.2). La réaction à l'interface n'est en réalité pas aussi simple qu'une somme de deux contributions. D'une part, la chaleur dégagée par la réaction d'une phase peut favoriser celle de l'autre phase à proximité. D'autre part, la nature chimique à l'interface est potentiellement différente, intermédiaire aux deux phases (interphase). En somme, l'interaction entre les deux phases est moins négligeable à proximité de l'interface. Ainsi, une erreur plus grande est attendue pour les composés avec des proportions de phases proches de 50% car ces derniers contiennent une plus grande interface entre les deux phases. Il est logique d'observer une sous-estimation du paramètre  $a_2$  pour les alliages du 1<sup>er</sup> groupe (figure IV-12 gauche) car la réaction des petites inclusions  $\alpha$ -Mg de surface est prise en compte dans la réaction du LPSO. De même pour les alliages du 2<sup>nd</sup> groupe,  $a_2$  est surestimé (figure IV-12 droite) car il inclut une partie de la phase LPSO dont les parties proches de l'interface peuvent réagir rapidement. Ainsi dans ce modèle c'est la contribution de la phase majoritaire qui tend à être surestimée.

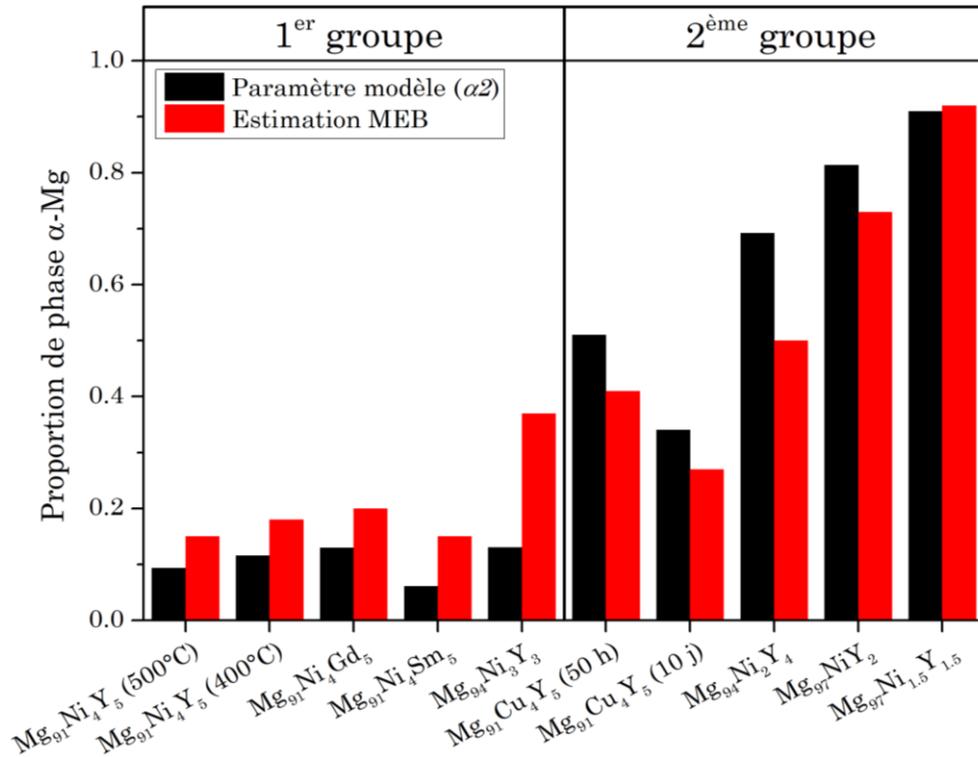


Figure IV-12 : Comparaison de la proportion de phase  $\alpha$ -Mg estimée par MEB et du paramètre  $\alpha_2$  du modèle.

La figure IV-13 présente les valeurs des paramètres cinétiques de chaque phase. Ici aussi, une nette distinction est visible entre les alliages du premier et du second groupe. Les cinétiques des LPSO dans les alliages du second groupe sont en moyenne 10 fois plus lentes que dans les alliages du premier groupe dont les inclusions  $\alpha$ -Mg sont de trop faible dimension pour créer une protection anodique significative. Pour compléter cette analyse, il est intéressant de comparer des alliages ayant le même type de LPSO et le même ratio MT/TR. C'est par exemple le cas pour les alliages Mg<sub>94</sub>Ni<sub>2</sub>Y<sub>4</sub> et Mg<sub>97</sub>NiY<sub>2</sub> qui ne diffèrent que par leur proportion  $\alpha$ -Mg/LPSO. Il est alors cohérent de retrouver des valeurs de paramètres cinétiques très proches dans les deux alliages ( $k_1 = 6.53 \cdot 10^{-4}$  et  $k_1 = 6.5 \cdot 10^{-4}$  respectivement pour la phase LPSO et  $k_2 = 4.16 \cdot 10^{-4}$  et  $k_2 = 4.12 \cdot 10^{-4}$  respectivement pour  $\alpha$ -Mg). De même, l'alliage Mg<sub>91</sub>Cu<sub>4</sub>Y<sub>5</sub> présente la même valeur de facteur cinétique pour le LPSO ( $k_1 = 7.16 \cdot 10^{-4}$ ) s'il est recuit pendant 10 jours ou 50 heures. Ceci est en bon accord avec les analyses EDXS qui montrent que pour les deux temps de recuit, la composition chimique de la phase LPSO est la même. Ces comparaisons montrent la cohérence du modèle pour décrire correctement les cinétiques d'hydrolyses d'alliages variés.

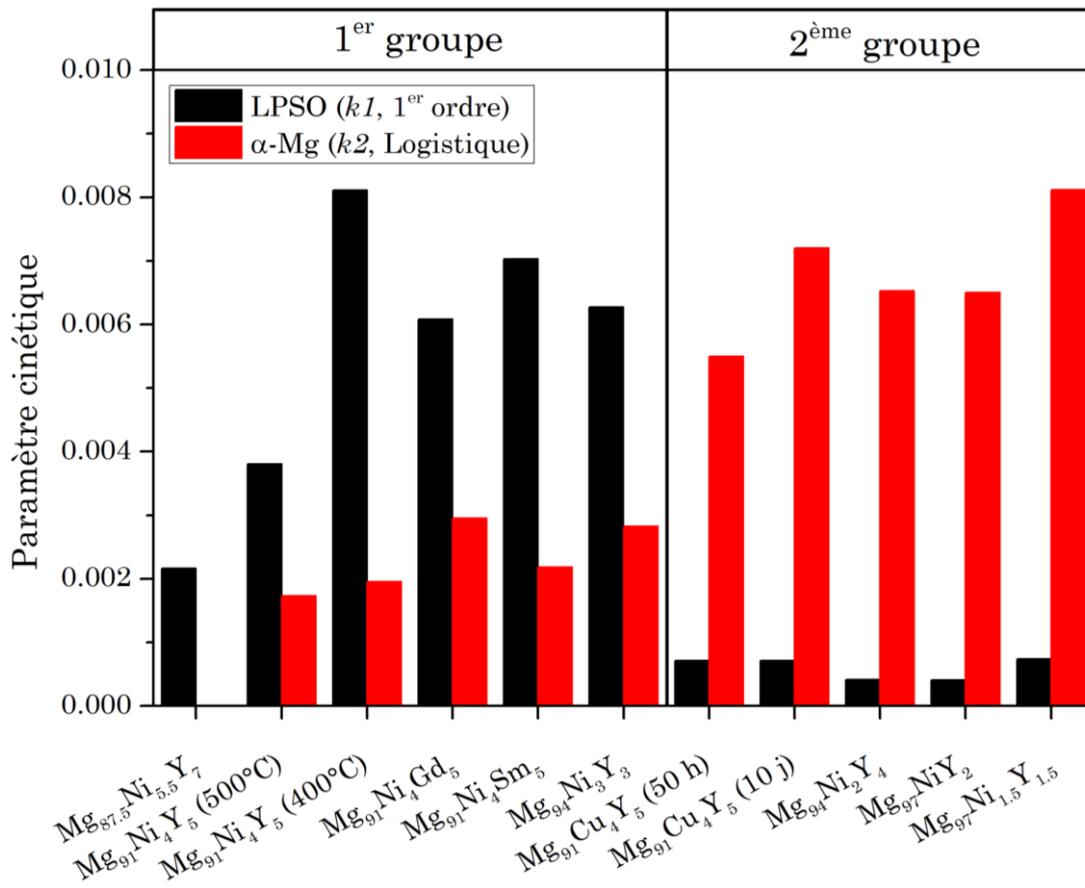


Figure IV-13 : Paramètres cinétiques des phases  $\alpha$ -Mg et LPSO obtenus pour différents alliages.

## IV-VI. Conclusion

Plusieurs stratégies ont été explorées pour modéliser les cinétiques d'hydrolyse avec des alliages Mg-LPSO. Les modèles classiques de transformation chimique des solides se sont avérés inadaptés au problème de la corrosion d'alliages binaires. D'autres types de modèles ont donc été imaginés et testés dans le but de décrire séparément la réaction des différents composants de l'alliage. Le modèle retenu repose sur le principe de couplage galvanique qui impose un ordre chronologique de consommation des différentes parties. Cette approche présente plusieurs avantages :

- i) Elle permet de modéliser des cinétiques de réactions trop complexes pour utiliser un modèle basé sur les mécanismes fondamentaux.
- ii) Les paramètres impliqués sont en nombre réduit et ont chacun un sens physique simple.
- iii) L'ensemble des données (de 0 à 100% de réaction) est ajusté avec une bonne précision.
- iv) Elle peut s'appliquer à d'autres alliages binaires.
- v) Il est possible de distinguer les contributions des différentes phases.

La qualité de ce type de modèle repose sur la connaissance des phases en présence. Ainsi, il est préférable de déterminer les proportions et les lois cinétiques (*i.e.* ordre de réaction) de chaque phase pour pouvoir définir un modèle pertinent. La limite de ce modèle étant la séparation arbitraire de la réaction en deux composantes, une piste d'amélioration se trouve dans une prise en compte de la superposition des contributions (*i.e.* interface) qui nécessiterait une constante cinétique additionnelle. Cependant, ce chapitre a montré qu'il n'est pas trivial d'intégrer cette composante sans « sur-modéliser ». La multiplication des paramètres rendant l'interprétation du modèle plus hasardeuse.

Les cinétiques d'hydrolyse modélisées dans ce chapitre sont obtenues avec des copeaux grossiers et imparfaits. Le modèle retenu n'est pas basé sur la géométrie des particules mais a au contraire été construit de manière à être indépendant des facteurs dimensionnels. Cela constitue un autre avantage important puisque les échantillons considérés peuvent prendre des géométries très variées (*e.g.* rebuts d'alliages en fin de vie). La modification de la morphologie des poudres serait un travail à envisager pour vérifier la robustesse du modèle ou pour effectuer d'autres ajustements. Il faudrait également appliquer ce modèle à d'autres types d'alliages et notamment les plus courants dans l'industrie, qui comprennent souvent une phase  $Mg_{17}Al_{12}$  dans une matrice  $\alpha$ -Mg.

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] J.D. Hancock, J.H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 74–77. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11213.x>.
- [2] M.S. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 1414–1417. <https://doi.org/https://doi.org/10.1246/bcsj.46.1414>.
- [3] S. Slaoui, T. Bounahmidi, *Comptes Rendus Chim.* **7** (2004) 547–557. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.01.010>.
- [4] M. Fanfoni, M. Tomellini, *Nuovo Cim. Della Soc. Ital. Di Fis. D - Condens. Matter, At. Mol. Chem. Physics, Biophys.* **20** (1998) 1171–1182. <https://doi.org/10.1007/BF03185527>.
- [5] S. Perrin, Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et ( ou ) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l' octooxyde de triuranium par l' hydrogène., ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, 2002. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00089160v2>.
- [6] X. Hou, H. Shi, L. Yang, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, Y. Yang, *Int. J. Energy Res.* (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1002/er.5843>.
- [7] L.Z. Ouyang, J.M. Huang, H. Wang, Y.J. Wen, Q.A. Zhang, D.L. Sun, M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy.* **38** (2013) 2973–2978. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.092>.
- [8] P. Liu, H. Wu, C. Wu, Y. Chen, Y. Xu, X. Wang, Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy.* **40** (2015) 3806–3812. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.105>.
- [9] L. Yang, X. Hou, K. Hou, H. Shi, L. Feng, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.210>.
- [10] X. Hou, H. Shi, L. Yang, K. Hou, Y. Wang, L. Feng, G. Suo, X. Ye, L. Zhang, Y. Yang, *J. Magnes. Alloy.* **9** (2021) 1068–1083. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.020>.
- [11] W. Tan, Y. e. Yang, Y. xiong Fang, *J. Alloys Compd.* **826** (2020) 152363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152363>.
- [12] R.F.D. A. Khawam, *J. Phys. Chem. B.* **110** (2006) 17315–17328.
- [13] L. Favergeon, Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides - Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, 2006.
- [14] E.G. Prout, F.G. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* (1944) 488–498. <https://doi.org/DOI> <https://doi.org/10.1039/TF9444000488>.
- [15] L.J. Reed, J. Berksox, *J. Phys. Chem.* **33** (1929) 760–779. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150299a014>.
- [16] Edwin B. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **11** (1925) 451–456. <https://www.jstor.org/stable/84574>.
- [17] A.K. Burnham, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4879-3>.
- [18] I. Avramov, J. Sestak, *Arxiv Chem. Phys.* (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.48550/arXiv.1510.02250>.

- [19] J.S. Cramer, The Origins of Logistic Regression, in: *Logit Model. from Econ. Other Fields*, Cambridge, 2002. <https://doi.org/10.2139/ssrn.360300>.
- [20] J.H. Sharp, G. W. Brindley, B.N. Narahari Hachar, *J. Am. Ceram. Soc.* **19** (1966). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13289.x>.
- [21] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
- [22] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
- [23] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177–184. <https://doi.org/10.1063/1.1750872>.



# **Chapitre V**

## **Génération de dihydrogène à haute pression**

## V-I. Introduction

Dans les conditions ambiantes de température et de pression (25°C et 1 bar), le dihydrogène est gazeux et a une densité de  $9.10^{-2}$  g/L. Cela correspond à une densité énergétique de  $3.10^{-3}$  kWh/L qui est très faible en comparaison de celle du diesel liquide contenant 10 kWh/L. Ainsi, pour avoir une autonomie d'environ 500 km, une voiture alimentée par le dihydrogène nécessiterait un réservoir de  $1.10^5$  L contre 30 L pour une voiture diesel. Un rendement équivalent est supposé dans ce calcul mais même en considérant l'usage d'une pile à combustible avec un bon rendement (70%), 30 000 litres sont tout de même nécessaires pour parcourir 500 km. Il faut donc densifier l'hydrogène en le compressant ou en le liquéfiant par exemple. Naturellement, ces étapes ont un coût énergétique qui abaisse le rendement du cycle de l'hydrogène. La compression de ce gaz à 700 bar consomme jusqu'à 15% de l'énergie contenue dans le volume compressé et il faut en consommer environ 35% pour le liquéfier (à -253°C). Générer le dihydrogène directement sous pression par voie chimique représente donc un potentiel gain énergétique très intéressant. De plus, cela simplifie le processus global en supprimant l'étape de compression physique. Une génération de dihydrogène sous pression est envisageable grâce à la réaction d'hydrolyse avec du magnésium. Un tel procédé n'a, à notre connaissance, pas été reporté dans la littérature. Ce chapitre présente donc les expériences menées dans ce cadre avec un montage spécialement dédié et décrit dans le chapitre II. Le travail exposé ici étant novateur et donc exploratoire, il est parfois exposé de manière « technique » pour être une source d'informations utiles aux futurs travaux d'autres étudiants et chercheurs. Dans un premier temps, les toutes premières expériences sont présentées et les problématiques qu'elles soulèvent sont discutées. Ensuite, l'influence de différents paramètres est étudiée. Les expériences présentées impliquent des réactions avec différentes compositions et quantités de poudres (Mg et/ou  $MgH_2$ ), de l'eau avec différentes concentrations en NaCl et différents additifs (KCl, fluide caloporteur). L'interprétation des courbes pression - temps de réaction et température - temps de réaction obtenues est discutée à l'aide des Diffractogrammes de Rayons X (DRX) sur les poudres après réaction. Ce travail a pour but d'identifier les meilleures conditions d'hydrolyse avec plusieurs grammes de réactif. Enfin, les différentes perspectives envisagées pour procédé sont discutées en conclusion du chapitre.

## V-II. Expériences préliminaires

### V-II.1. Hydrolyse avec une poudre d'hydrure de magnésium

L'usage de  $MgH_2$  pour la génération de dihydrogène à haute pression est intéressant puisque ce composé libère deux moles d' $H_2$  par mole de  $Mg$ . Pour obtenir une pression donnée, ce composé permet d'utiliser moins de poudre et d'eau que dans le cas du  $Mg$  métallique. La première expérience d'hydrolyse haute pression a été réalisée avec 0.5 mole de réactifs, soit 12 g de  $MgH_2$  et 20 mL de solution à 0.6 M  $NaCl$ . Les courbes Pression et Température – temps associées sont représentées en figure V-1. La cinétique de montée en pression est plutôt lente et tend à se stabiliser vers 30 bar après 140 minutes de réaction. Avec cette quantité de réactifs dans le montage, une pression de 480 bar est attendue. Le rendement de la réaction semble donc n'être que d'environ 6%. Selon la stœchiométrie de la réaction, 12 g de  $MgH_2$  réagissent avec 18 mL d'eau. Les 20 mL utilisés sont trop faibles pour permettre une mise en contact efficace des réactifs. Ce point est détaillé dans la section V-II.3. Par ailleurs, il est important de noter qu'il n'y a pas de variation très significative de la température qui reste proche de l'ambiante.

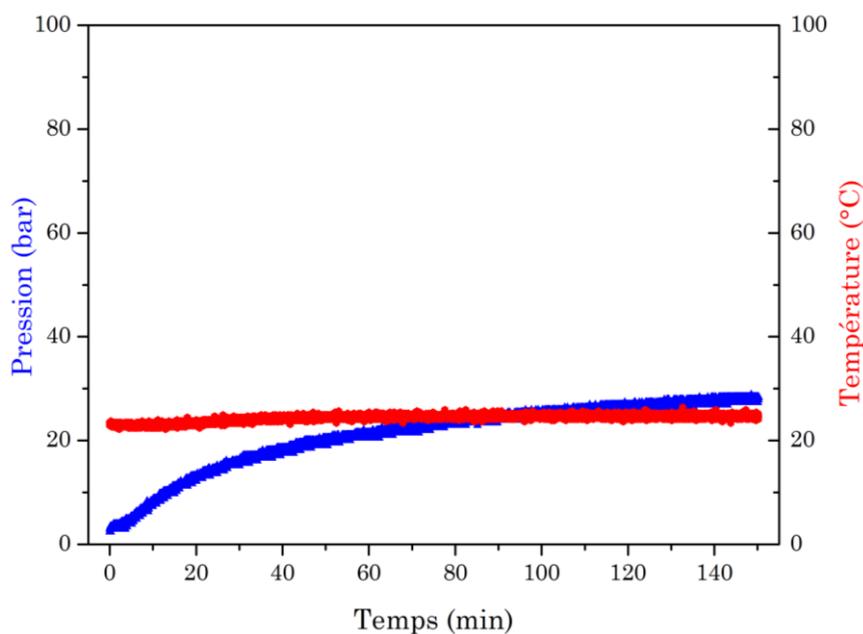


Figure V-1 : Réaction d'hydrolyse de 12 g d'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) dans une solution 0.6 M  $NaCl$ .

## V-II.2. Hydrolyse avec une poudre de magnésium métallique

Sous forme métallique, le magnésium est plus réactif avec l'eau que sous la forme d'hydrure [1,2]. La figure V-2 présente une expérience faisant réagir 5 g de Mg avec 40 mL de solution 0.6 M NaCl. La cinétique de réaction est clairement différente de celle obtenue avec l'hydrure de magnésium puisqu'une élévation très rapide de la température et de la pression est observée à partir de 10 bar générés. Ce phénomène « d'emballement » est attribué à l'exothermicité de la réaction ( $\Delta H_r = -354$  KJ/mol) qui entraîne une importante élévation de la température. L'exothermicité est plus faible ( $\Delta H_r = -277$  KJ/mol) dans le cas de l'hydrure. De plus, la cinétique de la réaction avec l'hydrure étant plus lente, la chaleur est dégagée dans un plus grand laps de temps. Le pic de pression observé est expliqué par l'évolution thermique du réacteur ainsi que par la vaporisation de l'eau n'ayant pas réagi. Quand le système refroidit à température ambiante, l'eau se recondense et la pression tend vers la valeur finale correspondant à la quantité de dihydrogène généré. L'élévation de la température et la présence d'eau sous forme de vapeur semblent donc être des facteurs favorisant la réaction (*i.e.* phénomène auto catalytique). Ces conditions présentent l'avantage d'obtenir un bon rendement. Dans cet exemple, la pression finale enregistrée, de 114 bar, correspond à un rendement d'environ 80%. Il est important de rappeler que la température n'est pas mesurée au cœur du réacteur, elle renseigne sur la brusque élévation mais ne donne pas la température réelle de réaction. De même, le pic de pression atteint lors de l'emballement n'est pas nécessairement le pic réel puisque la variation est très rapide au regard de l'échantillonnage qui n'est sans doute pas suffisant (0.5 s) pour capter la valeur maximale réelle.

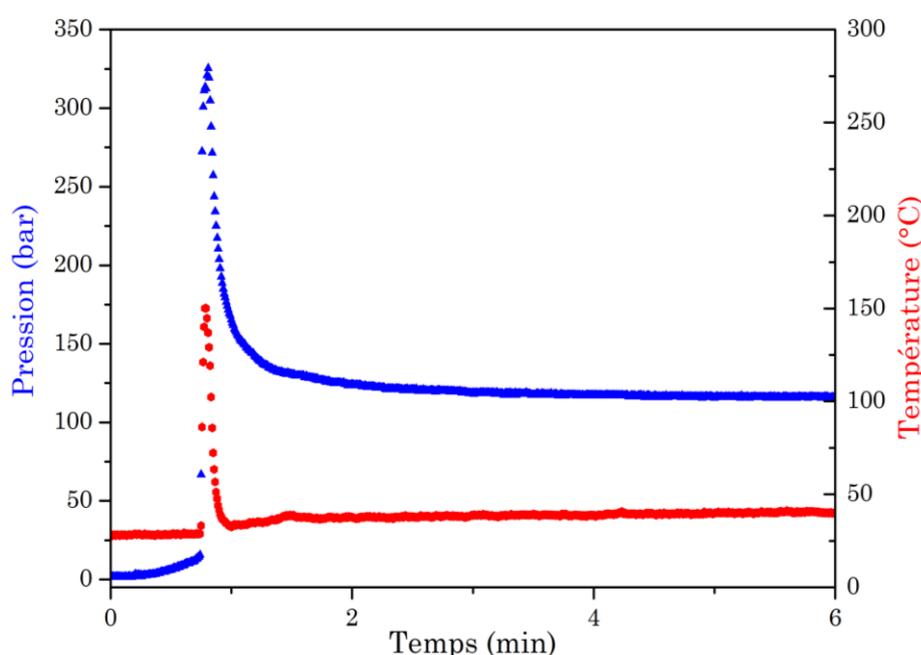


Figure V-2 : Réaction d'hydrolyse de 5g de magnésium dans une solution 0.6 M NaCl.

### V-II.3. Problèmes rencontrés et stratégies de résolution

Le très faible rendement obtenu pour l'expérience avec  $\text{MgH}_2$  peut en partie s'expliquer par la séparation de l'eau et de la poudre au cours de la réaction. Il a en effet été observé après la réaction que la poudre était fixée sous le fritté poreux et qu'elle n'était donc plus en contact avec l'eau au fond de l'autoclave (figure V-3.A). Ceci s'explique par la formation de gaz  $\text{H}_2$  qui pousse la poudre vers le haut jusqu'au fritté. Pour remédier à ce problème, une « toupie » a été fabriquée pour maintenir la poudre dans la partie inférieure de l'autoclave (figure V-3.B). Cette pièce est formée d'une tige supportant deux plaques de mousse de nickel au diamètre de l'autoclave. Le haut de la tige est bloqué contre le fritté et la mousse de nickel retient la poudre dans la partie inférieure du réacteur.

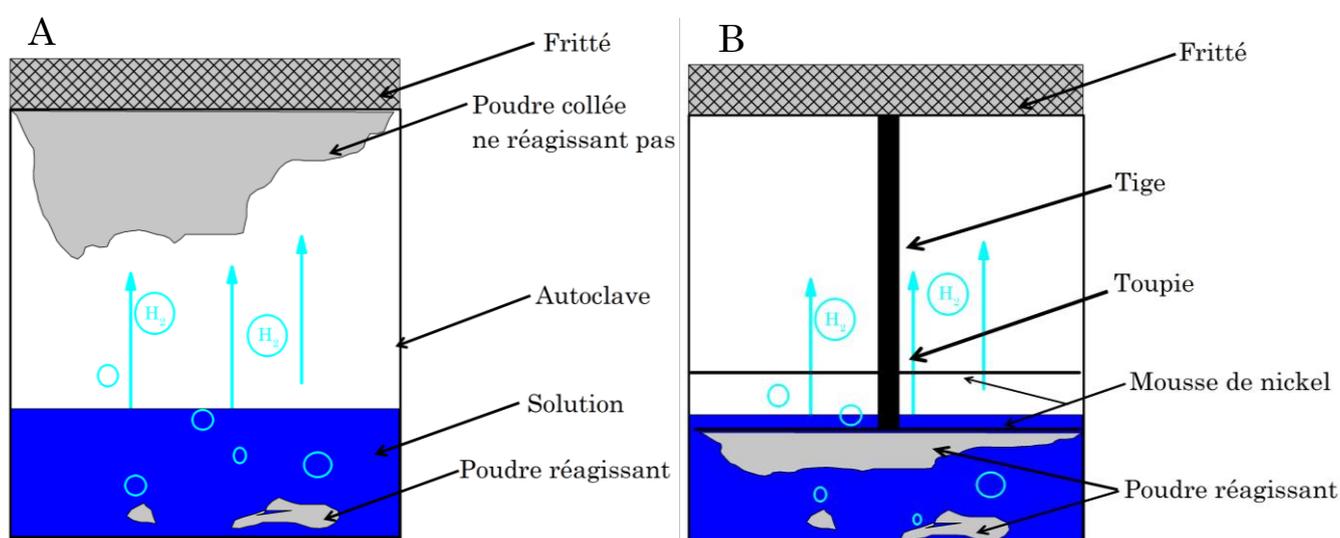


Figure V-3 : Schémas A- de la dissociation eau/poudre et B- du maintien du contact eau/poudre grâce à la toupie.

Les expériences préliminaires montrent que le principal défi à relever est de réaliser une montée en pression rapide tout en évitant le phénomène d'emballement (par nature mal contrôlé). Comme ce procédé engendre brutalement des conditions de pression et de température extrêmes, il est problématique en termes de sécurité et d'endommagement du montage. De plus, la surpression (*i.e.* écart pic de pression – pression stabilisée) peut empêcher de viser une pression finale désirée. Par exemple, dans un montage limité à 1150 bar par son disque de rupture, un objectif de 1000 bar ne peut pas être atteint. Plusieurs solutions ont été envisagées pour maximiser la quantité d' $\text{H}_2$  produite et limiter le dégagement de chaleur (figure V-4). L'ajout de chlorure de potassium (KCl) solide à la poudre par exemple permettrait d'absorber une partie de la chaleur dégagée par la réaction d'hydrolyse puisque la dissolution de ce sel dans l'eau est endothermique ( $\Delta H_r = 17 \text{ KJ/mol}$ ). Il est plus intéressant d'utiliser du KCl que du NaCl

car l'enthalpie de dissolution de ce dernier est de seulement  $\Delta H_r = 4 \text{ KJ/mol}$ . Une autre idée consiste à utiliser un fluide caloporteur (type R100) en tant qu'électrolyte. Composé à 35% de glycol, l'eau se trouve dilué dans cette solution, ce qui diminue le contact poudre/ $\text{H}_2\text{O}$ . Il est connu que la concentration de la solution en  $\text{NaCl}$  est un élément clé vis-à-vis de la cinétique de corrosion du  $\text{Mg}$  [3,4], cela constitue donc un paramètre fondamental le contrôle de la réaction. Enfin, comme le  $\text{Mg}$  métallique présente des cinétiques rapides (emballement) et que la cinétique avec  $\text{MgH}_2$  est beaucoup plus lente, il semble intéressant de faire réagir un mélange de ces deux poudres. Cela pourrait en effet constituer un bon compromis pour obtenir une cinétique intermédiaire. Toutes ces solutions sont envisagées sans modifications du montage, il existerait certainement d'autres solutions intéressantes comme par exemple de réguler l'arrivée d'eau en fonction de la température et de la pression.

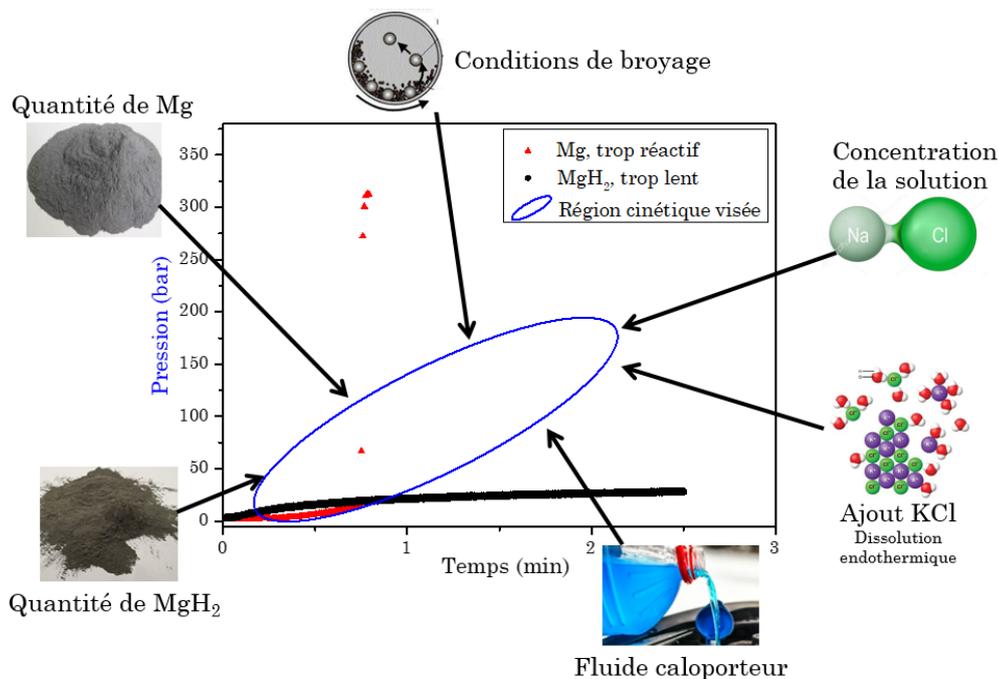


Figure V-4 : Gamme de cinétique visée et stratégies employées.

Les images de la figure V-5 illustrent les endommagements liés à une réaction incontrôlée. Par exemple, le fritté en acier inoxydable qui a une épaisseur de 4 mm a été percé lors d'une expérience (V-5.A). Ce problème est probablement dû à une obturation du fritté par de la poudre. Par ailleurs, la mousse de nickel et la tige en acier de la toupie se sont fortement corrodées (V-5.B). Les disques de sécurité dont la pression de rupture est de 1150 bar se sont brisés au cours de plusieurs réactions (V-5.C). Ces observations démontrent que l'hydrolyse avec du magnésium et du  $\text{MgH}_2$  permet de générer du dihydrogène à une pression supérieure à 1150 bar.

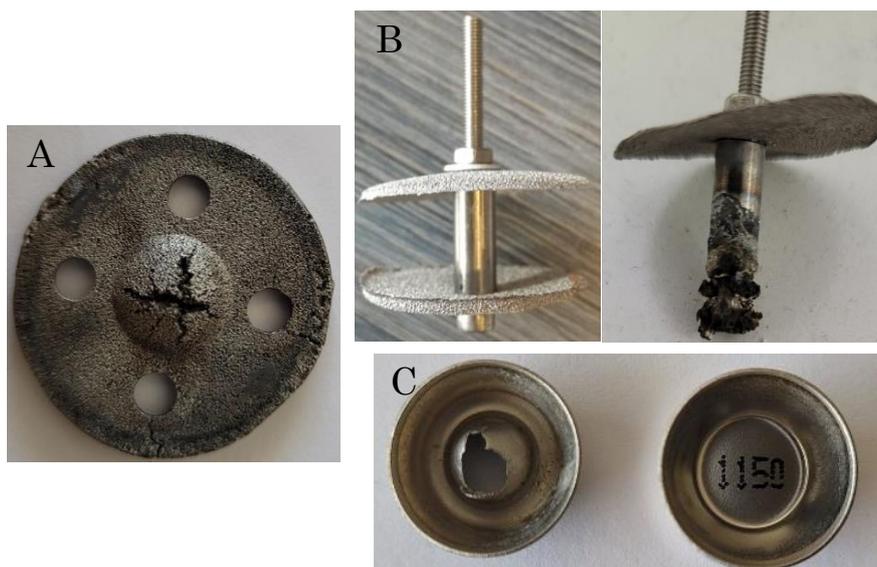


Figure V-5 : Détérioration du matériel lors de l'emballement de la réaction : A- fritté, B- toupie avant/après réaction et C- disque de rupture.

### V-III. Étude des paramètres d'hydrolyse

#### V-III.1. Effet de la quantité de poudres Mg/MgH<sub>2</sub>

L'idée d'activer la réaction du MgH<sub>2</sub> avec la chaleur dégagée par le Mg (qui est très réactif) a été testée en faisant réagir systématiquement 5 g de MgH<sub>2</sub> et différentes proportions de Mg avec une solution 0.06 M NaCl. La figure V-6 présente les résultats obtenus. Comme attendu, ces résultats montrent que la cinétique de réaction augmente bien avec la quantité de poudre de Mg ajoutée. Cette stratégie paraît donc pertinente. La limite entre une réaction « normale » et une réaction avec « emballement » semble se situer pour des mélanges de poudres contenant entre 40% et 50% massiques de magnésium (*i.e.* mélanges de 5g de MgH<sub>2</sub> avec 3.33 g et 5 g de Mg respectivement).

Les deux diagrammes de rayons X de la figure V-7 attestent de la formation de Mg(OH)<sub>2</sub>, le produit de réaction attendu. Dans le cas de la réaction avec 40%*m.* de Mg, les pics de diffraction relatifs à Mg(OH)<sub>2</sub> sont plus larges que pour la réaction avec 50%*m.* de Mg, ce qui témoigne d'une cristallinité plus faible. La taille des cristallites de Mg(OH)<sub>2</sub> a été évaluée par la relation de Scherrer-Laue à 19 (+/- 3) nm pour 40%*m.* et à 31 (+/- 3) nm pour 50%*m.* Cette différence peut être expliquée par la plus haute température atteinte lors de la réaction avec 50%*m.* (mal connue mais supérieure à 200°C contre 25°C pour 40%*m.*) favorisant la cristallisation du composé.

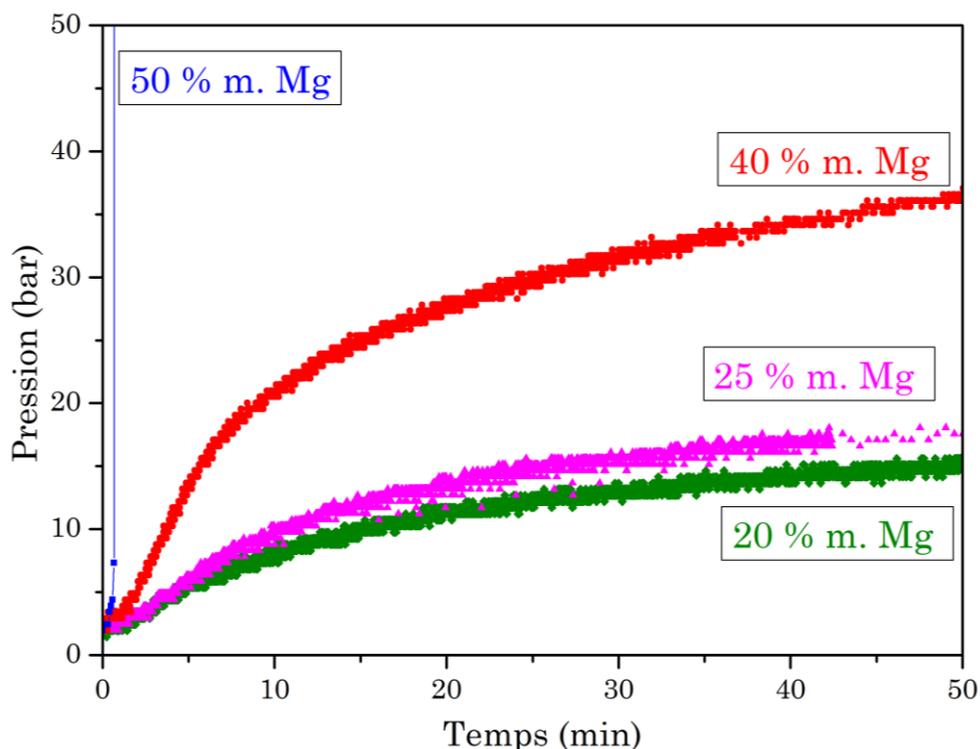


Figure V-6 : Réactions d'hydrolyse de mélanges de poudres contenant 5 g de  $MgH_2$  et différentes proportions massiques de Mg dans une solution 0.06 M NaCl.

Pour la réaction avec 50% m., aucun pic associé aux composés Mg ou  $MgH_2$  n'est visible (figure V-7.B), ce qui atteste de la réaction complète de la poudre lors de l'emballement. Cela permet de déduire que le rendement de la réaction est proche de 100%. La pression finale dans l'enceinte est de 360 bar, ce qui correspond à un rendement de 95%. L'écart de 5% entre les rendements trouvés par DRX et à partir de la pression (loi de Boyle-Mariotte :  $P_1V_1 = P_2V_2$ ) est dû à l'erreur sur le volume réel disponible pour le gaz. Ce dernier dépend du volume total interne (connu précisément) mais aussi du volume occupé par l'eau n'ayant pas réagi et de la poudre ayant réagi (mélange Mg,  $Mg(OH)_2$ , MgO, ...) qui sont connus plus approximativement. En comparant les rendements calculés à partir de la DRX (déduits des proportions de phases obtenues par affinement Rietveld) et de la pression pour plusieurs essais, l'erreur sur le volume déduite est de 2.5 mL, sur un volume disponible de 35 mL cela correspond à une erreur de 7%. Pour la réaction avec 40% m., qui est arrêtée à 170 bar, la présence de Mg et  $MgH_2$  est identifiée (figure V-7.A). L'affinement Rietveld effectué sur ce diffractogramme donne les proportions de phases suivantes : 77% m.  $Mg(OH)_2$ , 17.5 % m. Mg et 5.5 % m. de  $MgH_2$ . Il est surprenant d'observer une plus grande proportion de Mg que de  $MgH_2$ . Le métal étant plus réactif que l'hydrure il serait attendu qu'il soit présent en proportions plus faible que  $MgH_2$ . D'après ces valeurs de proportions de phases, le rendement de la réaction est de 60 % m. de Mg converti. À

nouveau, un écart de 5% est observé entre les rendements déduits de la DRX et de la mesure de pression (170 bar pour 306 bar théoriques = 55%).

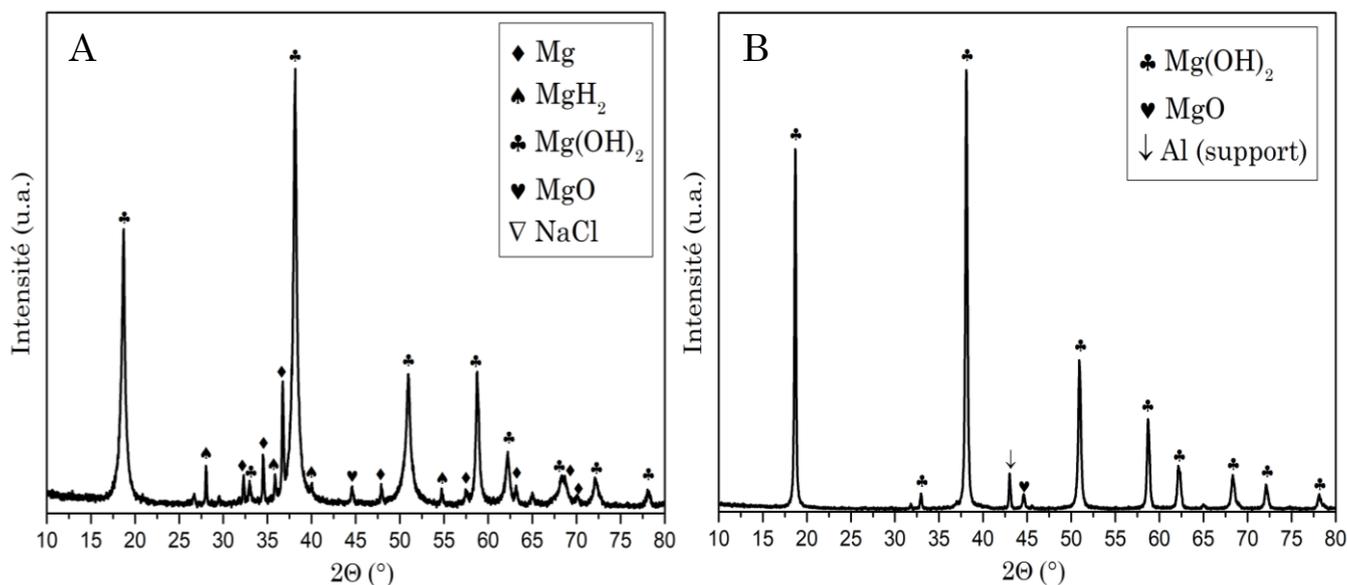


Figure V-7 : Diffractogrammes de rayons X sur les poudres après réaction d'hydrolyse dans une solution 0.06 M NaCl avec A- 5g MgH<sub>2</sub> + 3.33 g Mg (40% m. Mg) et B- 5g MgH<sub>2</sub> + 5 g Mg (50% m. Mg).

### V-III.2. Effet des conditions de broyage

Différentes conditions de broyage ont été appliquées à une poudre de 5 g de Mg pour estimer dans quelles conditions l'emballement a lieu. Des vitesses de rotation de 100 rpm (rotation par minute) et 250 rpm ainsi que des temps de broyage de 30, 60 et 90 minutes ont été testés. Dans certains cas, 1% m. de carbone est ajouté. Les résultats d'hydrolyse de ces poudres dans une solution 0.6 M NaCl sont présentés en figure V-8. Toutes les poudres broyées à 250 rpm réagissent avec emballement alors que les poudres broyées à 100 rpm n'entraînent pas ce phénomène. La poudre broyée 90 minutes a cependant un comportement hybride avec 2 minutes d'évolution « lente » avant de s'emballer. Cela semble intéressant pour l'objectif visé. Il est fréquent que de plus longs temps de broyages mènent à une oxydation de surface et une agglomération de particules plus importante, en particulier sans carbone [1,2,5–7]. Cela pourrait expliquer une cinétique plus faible en début de réaction. La différence de durée de broyage de 30 minutes semble cependant faible. Cette observation devrait être vérifiée par des expériences d'hydrolyse avec des poudres ayant subi de plus longs temps de broyage couplées à des analyses MEB.

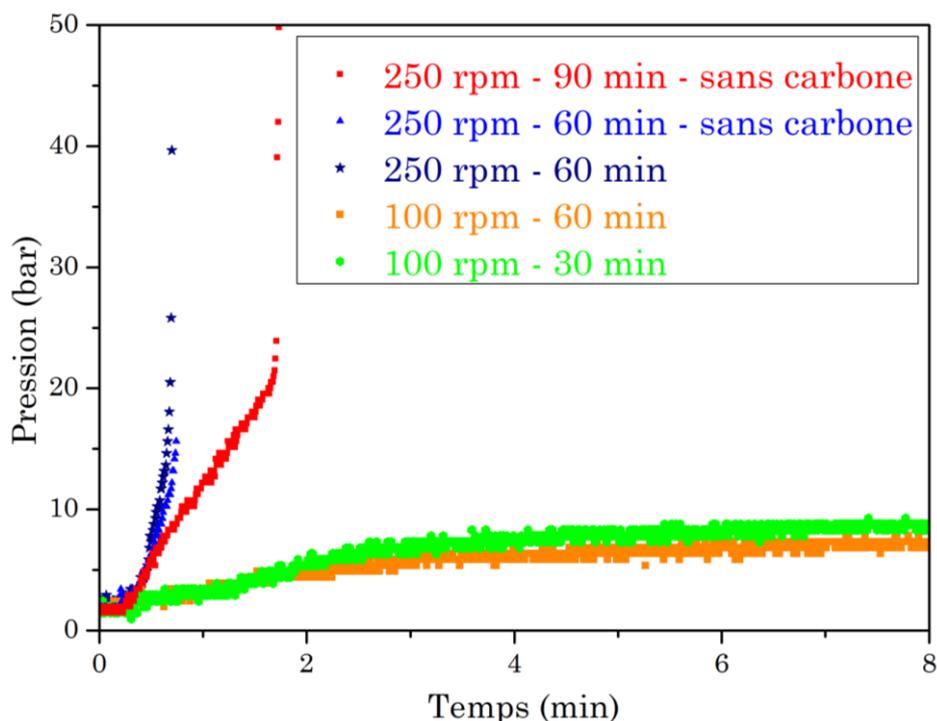


Figure V-8 : Réactions d'hydrolyse dans une solution 0.6 M NaCl avec 5 g de Mg broyés dans différentes conditions.

Les diffractogrammes de rayons X mesurés sur les poudres broyées 90 minutes sans carbone et 60 minutes avec carbone sont présentées en figures V-9.A et V-9.B respectivement. Bien qu'avec ces poudres, les deux réactions se soient emballées, des pics de DRX indiquent la présence de Mg métallique non réagi pour la première (V-9.A, 90 minutes) mais pas pour la seconde (V-9.B, 60 minutes). Une cristallinité moindre est observée pour le  $Mg(OH)_2$  de la réaction avec la poudre broyée 90 minutes en comparaison de celle avec la poudre broyée 60 minutes. Cela semble indiquer que la réaction B a atteint une température supérieure à la réaction A. De plus, les affinements Rietveld donnent une majorité d'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  (80% m.) pour le diffractogramme de la réaction A (broyage de 90 minutes) et d'oxyde de magnésium  $MgO$  (84% m.) pour la réaction B (broyage de 60 minutes). La présence de  $MgO$  suggère que la réaction de déshydratation du produit d'hydrolyse  $Mg(OH)_2$  a eu lieu. Cette réaction intervient entre  $300^\circ C$  et  $400^\circ C$  en fonction des conditions expérimentales (humidité, pureté,...) [8]. Tout comme les courbes pression-temps, l'analyse DRX indique que la réactivité de la poudre broyée 90 minutes est plus faible que celle de la poudre broyée 60 minutes. D'une part le début de réaction est plus lent avec la poudre broyée 90 minutes et d'autre part, la température maximale atteinte par cette réaction est plus faible.

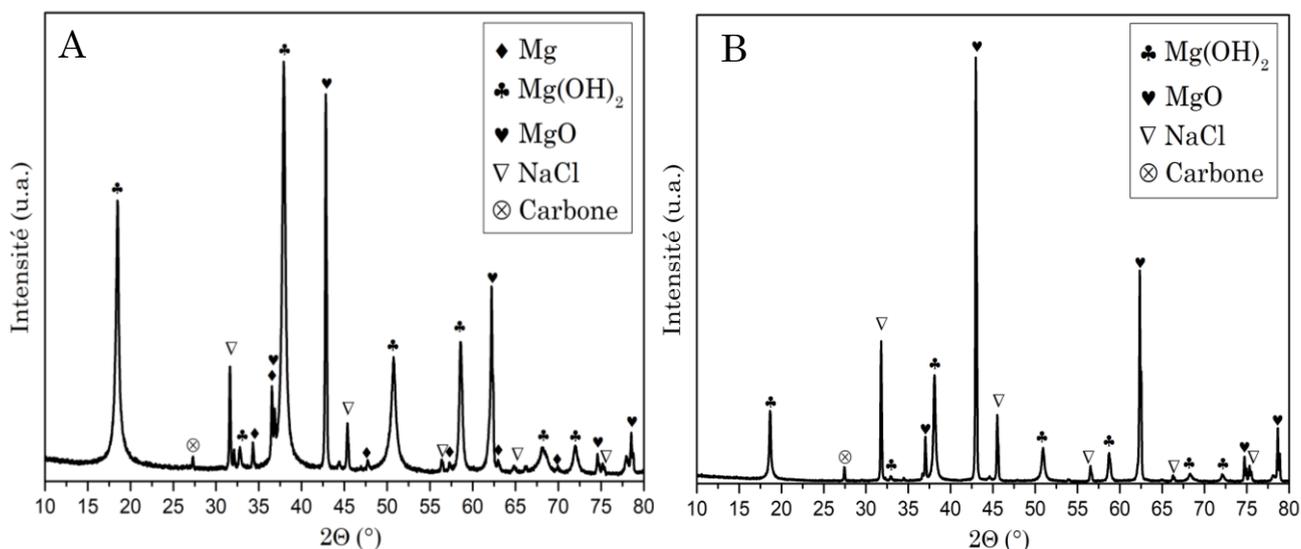


Figure V-9 : Diffractogrammes de rayons X sur les poudres après deux réactions d'hydrolyse dans une solution 0.6 M NaCl avec 5g de magnésium broyés A- 90 minutes à 250 rpm sans ajout de carbone et B- 60 minutes à 250 rpm avec 1% de carbone.

### V-III.3. Effet de la concentration en NaCl de la solution

La figure V-10 présente les premières minutes de réaction de 5 g de Mg avec différentes solutions ayant des concentrations en NaCl différentes. Les solutions à 0.6 M et 0.2 M semblent provoquer un emballement mais pas les solutions à 0.15 M, 0.1 M et 0.06 M. Il est intéressant de noter que les cinétiques de réaction avec les solutions 0.1 M et 0.2 M sont initialement équivalentes mais que la seconde subit l'emballement et la première non. Il semble donc difficile de prévoir si une réaction va s'emballer à partir de l'observation de la cinétique en début de réaction (jusqu'à 10 bar). Il peut paraître surprenant de voir la courbe relative à la réaction dans 0.15 M démarrer avec un retard vis-à-vis des réactions dans 0.1 M et 0.06 M. Cependant, il faut rappeler ici les conditions expérimentales : l'eau est insérée dans l'autoclave contenant la toupie et la poudre scellée dans un sachet soluble. Les étapes d'insertion de l'eau, de la traversée de la mousse de nickel et de la dissolution du sac contenant la poudre peuvent prendre des temps variables et amorcer la réaction différemment. Ainsi, le « temps de latence » initial dépend fortement des événements menant à la mise en contact des réactifs. Toutefois, d'après la figure V-10, l'importance de la concentration en NaCl est confirmée. Il pourrait être judicieux d'étudier la concentration maximale sans emballement pour différentes quantités de Mg car les ions  $\text{Cl}^-$  et la chaleur dégagée semblent être les deux paramètres influençant le plus la cinétique de réaction.

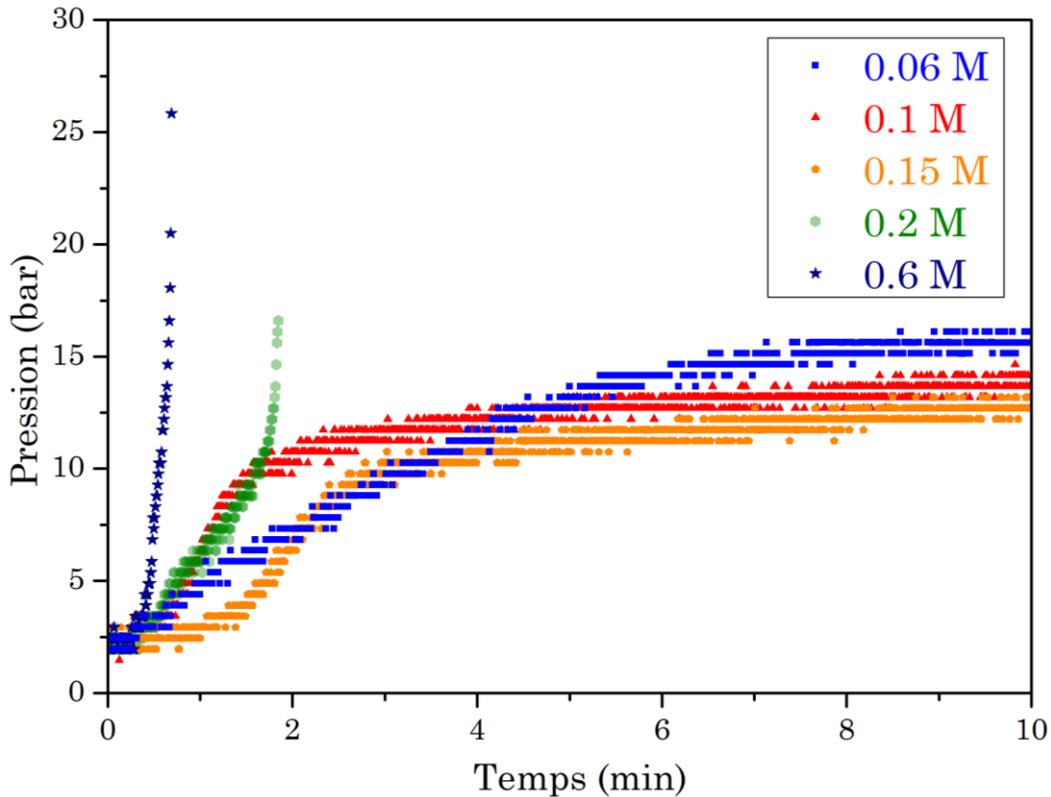


Figure V-10 : Réactions d'hydrolyse avec 5 g de Mg dans des solutions de différentes concentrations en NaCl.

#### V-III.4. Effet de l'ajout de KCl

La figure V-11 montre que l'usage de KCl est une stratégie efficace pour absorber une partie de la chaleur dégagée par la réaction du Mg. En effet, la réaction de 5 g de Mg avec 40 mL d'eau à 0.6 M NaCl conduit normalement à un emballement (Cf. V-II.2), ce qui n'est pas le cas dans les expériences où 2 g et 2.5 g de KCl ont été ajoutés. Il n'est cependant pas possible d'empêcher l'emballement de la réaction avec 7.5 g de poudre de Mg avec cet ajout de 2 g de KCl (figure V-11). Ces résultats sont encourageants mais le ratio Mg/KCl idéal reste à déterminer ainsi que l'éventuelle variation de ce ratio avec la quantité de Mg en jeu.

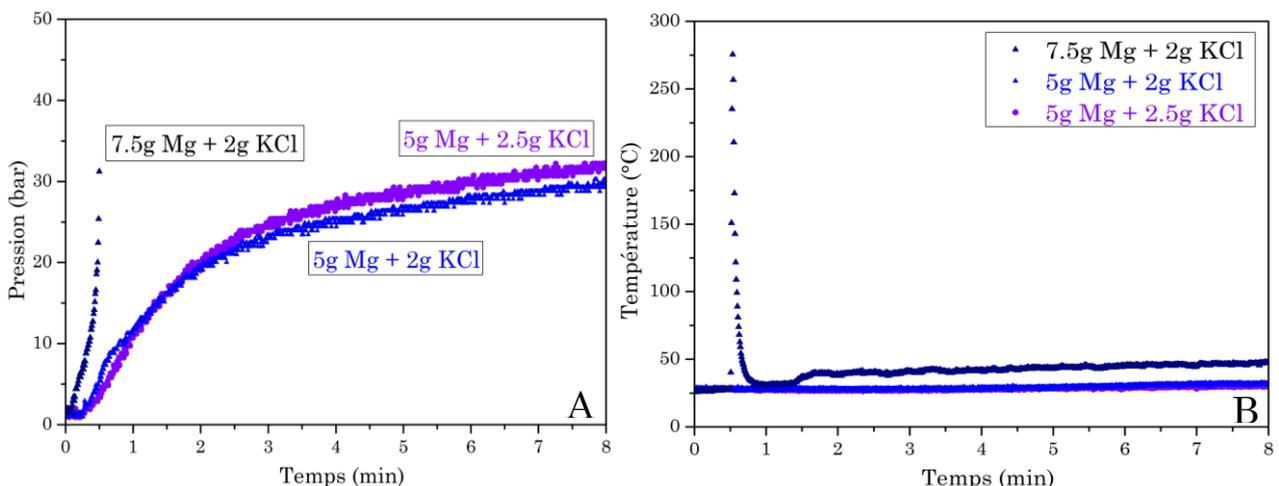


Figure V-11 : A- Pressions et B- températures enregistrées au cours de réactions d'hydrolyse dans une solution 0.06 M NaCl avec différentes masses de Mg et KCl.

### V-III-5. Effet du liquide caloporteur

Les courbes présentées à la figure V-12 correspondent à la réaction de 5 g de Mg dans des solutions à 0.6 M NaCl. Le fluide caloporteur utilisé est un produit commercial nommé R100 composé à 35% m. de glycol. Réaliser la réaction d'hydrolyse dans un liquide caloporteur permet d'éviter l'emballement de la réaction (figure V-12). L'emballement n'est cependant pas évité lorsque la solution utilisée est 50% eau + 50% R100, ce qui correspond à une concentration en glycol de 17.5% m. Le délai entre les emballements des réactions avec eau et avec 50% eau + 50% R100 est probablement dû à une dissolution moins rapide du sac soluble dans une solution contenant moins d'eau. La courbe avec R100 présente une forme particulière avec une augmentation de la pression par « paliers ». Ces expériences ayant été réalisées sans toupie, cela pourrait être dû à un décrochement de poudre s'étant précédemment collée sous le fritté au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, hors de la solution.

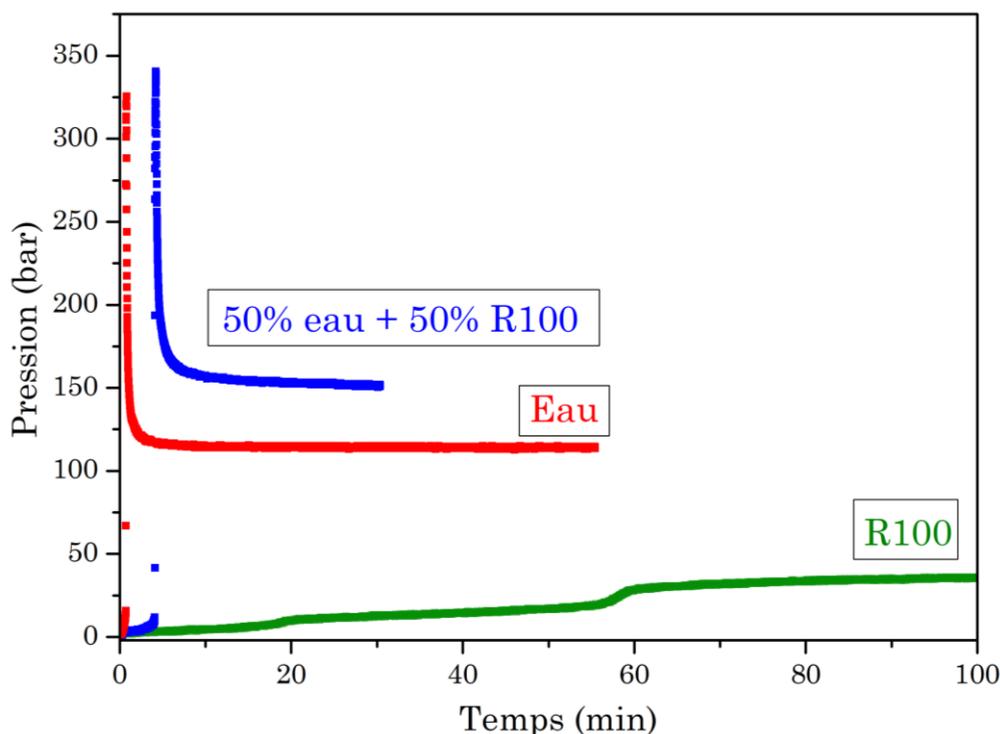


Figure V-12 : Réactions d'hydrolyse avec 5 g de Mg dans des solutions 0.06 M NaCl avec R100 ou non (R100 = 35% m. et 50% R100 = 17.5% m. en glycol).

Le diffractogramme de la figure V-13 montre que la poudre issue d'une réaction avec emballement peut être presque entièrement composée de MgO, ce qui confirme le dépassement de la température nécessaire pour déshydrater l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ . En effet, la température au cœur de la réaction doit au moins être de l'ordre de 400°C.

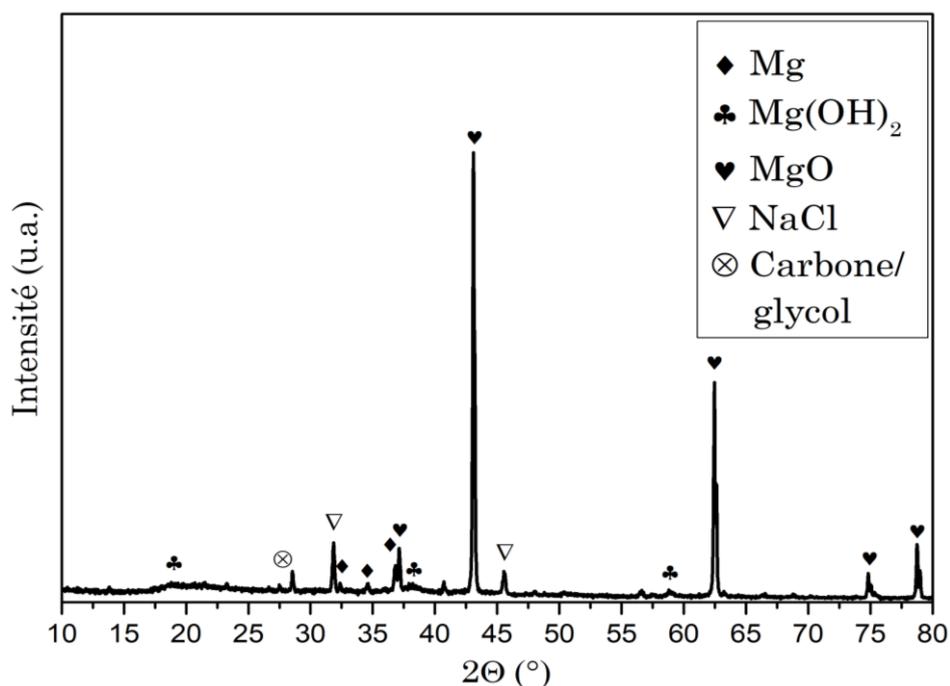


Figure V-13 : Diffractogramme de rayons X sur les poudres après réaction d'hydrolyse dans une solution R100 (35% m. de glycol) à 0.06 M NaCl.

#### V-III-6. Autres paramètres

D'après les expériences précédentes (V-III.1.), le mélange de poudre permettant une cinétique optimisée sans phénomène d'emballlement implique un mélange de 5 g de  $\text{MgH}_2$  et 3.33 g de Mg (40% m.) dans une solution 0.06 M NaCl. Cependant, une seule expérience supplémentaire, avec 50% m. de Mg, a été réalisée et a mené à un emballlement. Il reste donc à vérifier que le taux de 40% m. de Mg ne conduira jamais à un emballlement. Trois expériences ont été réalisées avec 40% m. de Mg et la figure V-14 montre qu'une réaction lente est obtenue dans un cas et un emballlement dans les deux autres. Ce résultat peut sembler a priori étonnant et il serait aisé de conclure que les résultats ne sont pas reproductibles. Toutefois, il s'avère que la quantité d'eau injectée ainsi que la température de réaction n'étaient pas rigoureusement les mêmes dans les trois expériences. Ces paramètres varient facilement de quelques degrés ou millilitres puisqu'il s'agit de la température ambiante et que le poussoir utilisé ne permet pas toujours d'injecter la totalité de la solution. Les hydrolyses à 22°C et 27°C se sont emballées mais pas celle à 20°C. Deux degrés d'écart représentent une grande sensibilité mais du fait de l'aspect auto catalytique de la réaction, il suffit d'une « amorce » pour changer radicalement le comportement cinétique de la réaction.

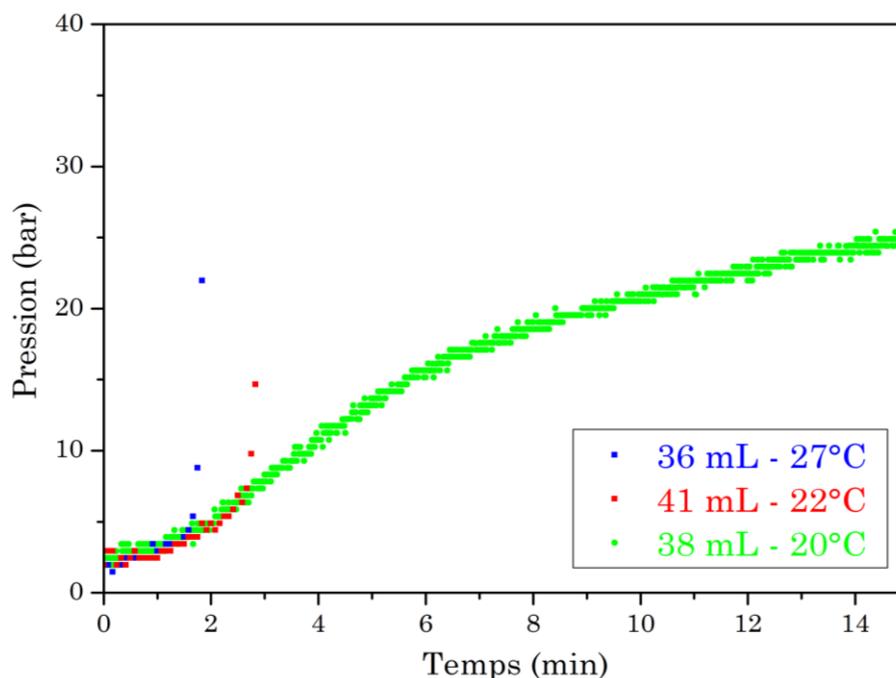


Figure V-14: Réaction d'hydrolyse avec 5 g de  $MgH_2$  et 3.33 g de Mg (40%*m.*) dans une solution 0.06 M NaCl avec différentes quantités d'eau et températures de réaction.

Pour que la réaction s'emballe il faut que certaines conditions de température et de quantité de réactifs soient réunies dans une zone donnée. Cela peut être traduit par une température critique à partir de laquelle la réactivité est suffisamment grande pour que tous les grains présents dans cette zone de température réagissent et dégagent à leur tour de la chaleur. Il existe donc un jeu de paramètres pour lequel l'emballement est un événement quasi « aléatoire » puisqu'il dépend de la manière dont la chaleur dégagée par la réaction va se propager : si elle se communique directement à un autre grain de Mg pour le faire réagir ou si elle se dissipe dans l'eau par exemple. Ainsi, la température en début de réaction (ambiante) est très critique dans ces conditions.

La quantité d'eau peut également influencer l'amorce de l'emballement, une plus grande quantité d'eau peut absorber plus de chaleur mais favorise le contact eau / poudre. Toutefois, 5 mL d'eau représentent une absorption de chaleur assez faible de 21 J/K, soit seulement 1.6 KJ absorbés pour une élévation de 25°C à 100°C (avant vaporisation). Ce facteur a un rôle plus important sur la surpression (*i.e.* élévation de pression qui s'ajoute au dégagement d' $H_2$  voulu) provoquée par l'emballement et qui est le résultat de la montée en température et de la vaporisation de l'eau. La vaporisation de 5 mL entraîne une augmentation de pression de 140 bar dans le volume d'étude. Ainsi, dans les deux réactions avec emballement, celle avec 41 mL d'eau a provoqué la rupture du disque de sécurité à 1150 bar mais pas la réaction avec 36 mL. La quantité d'eau est donc un facteur très important et les prochains travaux devront porter sur l'étude de ce paramètre.

## V-IV. Conclusion

Il a été démontré que la réaction d'hydrolyse avec du magnésium ou de l'hydrure de magnésium permet une montée en pression supérieure à 1150 bar. Cependant, la réaction étant très exothermique, elle entraîne une élévation de pression et de température extrêmement rapide lorsque trop de réactifs sont mis en contact (appelé ici « emballement »). Les expériences présentées dans ce chapitre ont donc montré l'importance d'une maîtrise précise des paramètres de réaction pour réaliser une production d'hydrogène sous pression sans endommagement du montage. Notamment, les rôles critiques de la nature de la solution, de sa concentration en NaCl, de la quantité de poudre, du ratio Mg/MgH<sub>2</sub> et de l'ajout d'additifs (KCl) ont été mis en avant.

De nombreux travaux peuvent être imaginés pour compléter cette recherche exploratoire. Premièrement, les paramètres identifiés comme étant clés doivent encore être ajustés pour mieux définir le domaine dans lequel la réaction a lieu sans phénomène d'emballement. D'autres explorations importantes concerneraient l'analyse du gaz produit pour avoir une idée du taux d'humidité ou de la présence d'éventuels polluants. Enfin, le design du montage réactionnel pourrait être optimisé en intégrant notamment un réservoir interne permettant un ajout progressif de solution et donc un contrôle précis de la réaction. Un volume tampon avec un seuil de pression défini serait également très utile pour « absorber » les surpressions.

Penser l'application d'un tel système à un usage concret nécessite la considération de l'importante quantité de chaleur dégagée. Cette énergie doit en effet être valorisée en servant entre autres à chauffer une pile à combustible, une « Proton Exchange Membrane Fuel Cell » (PEMFC) par exemple, à température de fonctionnement (située entre 80 et 100°C). Il serait aussi possible de stocker la chaleur dans un matériau à changement de phase. Les produits d'hydrolyse MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> peuvent d'ailleurs être utilisés à cette fin [8]. Les expériences réalisées avec le Mg étant encourageantes, il serait intéressant de faire réagir des alliages de magnésium en fin de vie (AZ, WE, ...). Ces derniers permettraient d'inscrire le procédé dans une démarche de revalorisation de déchets.

## Références bibliographiques du chapitre V

- [1] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.Y. Huot, *Int. J. Hydrogen Energy*. **31** (2006) 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.01.001>.
- [2] M.H. Grosjean, L. Roué, J. Alloys Compd. **416** (2006) 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.008>.
- [3] S.H. Yu, J.Y. Uan, T.L. Hsu, *Int. J. Hydrogen Energy*. **37** (2012) 3033–3040. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.040>.
- [4] O. V. Kravchenko, L.G. Sevastyanova, V.K. Genchel, B.M. Bulychev, *Int. J. Hydrogen Energy*. **40** (2015) 12072–12077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.141>.
- [5] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J. Alloys Compd. **404–406** (2005) 712–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.098>.
- [6] A.S. Awad, E. El-Asmar, T. Tayeh, F. Mauvy, M. Nakhl, M. Zakhour, J.L. Bobet, *Energy*. **95** (2016) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.004>.
- [7] S. Al Bacha, S.A. Pighin, G. Urretavizcaya, M. Zakhour, M. Nakhl, F.J. Castro, J.L. Bobet, *Int. J. Hydrogen Energy*. **45** (2020) 20883–20893. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.214>.
- [8] J. Yan, Z.H. Pan, C.Y. Zhao, *Appl. Energy*. **275** (2020) 115356. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115356>.



# Conclusion générale

La génération de dihydrogène par hydrolyse en présence de magnésium a été abordée sous plusieurs aspects au cours de cette thèse. Tout d'abord, l'étude bibliographique a souligné que les domaines de l'hydrolyse et de la corrosion du magnésium étaient bien documentés et qu'ils suscitent toujours d'actives recherches. Par ailleurs, la génération d'hydrogène par hydrolyse est étudiée avec d'autres composés chimiques (borohydrures, silicium, ...). Notamment, des travaux ont présenté une génération d'hydrogène sous pression en utilisant de l'aluminium. Il n'a pas été possible de trouver un travail similaire avec le magnésium. Ensuite, les phases LPSO ont été introduites en présentant leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés mécaniques, thermodynamiques et électrochimiques. Aucun travail reportant les propriétés de génération d'hydrogène par hydrolyse de LPSO n'a été trouvé. Enfin, des difficultés liées à la modélisation des cinétiques d'hydrolyse ont été identifiées dans la littérature. À partir de cet état de l'art, les objectifs de la thèse ont été introduits. Ils se divisent en trois axes auxquels trois chapitres sont dédiés (les chapitres III, IV et V).

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées lors de l'étude. Les montages d'hydrolyse haute et basse pression élaborés lors de la thèse sont également exposés.

Le troisième chapitre présente l'étude des phases LPSO en tant que matériaux pour la génération de dihydrogène par hydrolyse. De nombreux alliages ont été synthétisés et leurs performances en hydrolyse mesurées. Certains d'entre eux ont présenté des cinétiques et des taux de réaction élevés, ce qui en fait des matériaux efficaces pour la génération de dihydrogène par hydrolyse. Les résultats ont été discutés sur la base de la composition chimique (EDXS) et de la microstructure (MEB) des alliages étudiés. Les expériences d'hydrolyse sont corroborées par des caractérisations électrochimiques qui impliquent les mesures de potentiels libres et des courants de corrosion ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, les mécanismes de réaction sont étudiés plus en détail avec diverses techniques (MEB, SKPFM, SECM) qui ont permis de révéler les interactions entre les phases  $\alpha$ -Mg et LPSO, en particulier la corrosion par couplage galvanique. Une étude APT est présentée en fin de chapitre et constitue une approche intéressante pour caractériser les phases LPSO, cette méthode complète les techniques MET habituellement employées.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation des cinétiques obtenues au chapitre III. Dans un premier temps, les modèles cinétiques classiques sont présentés et leur pertinence pour représenter les données est discutée. Les limites inhérentes à ces modèles ont conduit à la proposition de modèles « composites » considérant une contribution indépendante de chaque phase et de leur interface. Après avoir présenté quelques modèles envisagés et une analyse des données d'hydrolyse obtenues avec les différents alliages, le modèle retenu est présenté. Enfin, la robustesse du modèle est démontrée en présentant sa capacité à représenter fidèlement les données de l'ensemble des alliages ainsi que la pertinence des paramètres obtenus (en particulier la cohérence avec les observations MEB).

Le cinquième chapitre expose les travaux menés dans le cadre de la génération de dihydrogène à haute pression. Les expériences effectuées ont mis en avant la différence de réactivité entre Mg et MgH<sub>2</sub> ainsi que l'intérêt de combiner ces deux composés pour influencer la cinétique de réaction. Il est montré que ce procédé permet d'atteindre de très hautes pressions (>1150 bar) dans un laps de temps très court. Des défis techniques se sont présentés pour réaliser cette réaction dans de bonnes conditions. Plusieurs pistes ont été explorées pour limiter le fort dégagement de chaleur qui provoque un emballement incontrôlé de la réaction. Certaines se sont avérées pertinentes et efficaces et invitent à être approfondies.

La recherche scientifique au XXI<sup>ème</sup> siècle est située entre description objective du monde et réponse à des enjeux sociétaux. Des projets scientifiques tels que celui-ci s'inscrivent dans ce double propos. Tout en proposant une solution de gestion de l'énergie intéressante, il est l'occasion d'un approfondissement de notre compréhension des mécanismes fondamentaux régissant la corrosion des alliages de magnésium. Ces projets apportent d'honnêtes contributions à la société et n'ont pas vocation à gommer ses excès. Aussi fascinantes les découvertes scientifiques soient-elles, il n'en reste pas moins dangereux de les ériger en héroïnes de bande dessinée qui nous porteraient vers un monde meilleur sur leurs ailes dorées.

# Communications scientifiques

## I. Écrites

- [1] Legrée M, Sabatier J, Mauvy F, Awad A salam, Matthieu F, Bos F, Bobet J-L. Autonomous Hydrogen Production for Proton Exchange Membrane Fuel Cells PEMFC. J Energy Power Technol 2020. <https://doi.org/10.21926/jept.2002004>.
- [2] Legrée M, Charbonnier V, Al Bacha S, Asano K, Sakaki K, Aubert I, Mauvy F, Bobet J-L. Hydrogen generation by hydrolysis reaction using magnesium alloys with long period stacking ordered structure. Int J Hydrogen Energy 2021;6:2–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.087>.
- [3] Legrée M, Bobet J-L, Mauvy F, Sabatier J. Modeling hydrolysis kinetics of dual phase Mg/LPSO alloys. Int J Hydrogen Energy 2022:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.001>.
- [4] Legrée M, Charbonnier V, Al Bacha S, Asano K, Sakaki K, Aubert I, Mauvy F, Bobet J-L. Hydrogen generation performances and electrochemical properties of Mg alloys with 14H-LPSO structure. J Alloys Compd 2022
- [5] Legrée M, Bobet J-L, Mauvy F, Sabatier J. Génération d'hydrogène par hydrolyse en présence de magnésium. Techniques de l'ingénieur – en rédaction

## II. Orales

### « Étude de « superstructures » de magnésium pour la génération d'hydrogène par hydrolyse »

Manuel Legrée, Jocelyn Sabatier, Fabrice Mauvy, Jean-Louis Bobet

Présenté aux :

- Avril 2021 – Cahiers du chercheur (ICMCB) – Bordeaux, France
- Juin 2021 - Plénières de la fédération hydrogène de France (FRH2) – En ligne
- Mai-Juin 2022 - Plénières de la fédération hydrogène de France (FRH2) – Aussois, France
- Juin 2022 – International conference on solid compounds of solid-state elements (SCTE) – Bordeaux, France

### « Structural Change of MgNiY Long Period Stacking Order Investigated with Atom Probe »

Yimeng Chen, Katherine Rice, Peter Clifton, Manuel Legrée, Jean-Louis Bobet

Présenté à :

- Août 2022 – Microscopy and microanalysis (M&M) – Portland, États-Unis

# Annexe I

Tableau résumé des synthèses et caractérisations

Laboratoire (synthèse)	Composition	Recuit	Type de LPSO, identifié par DRX	Composition du LPSO, estimé par EDX	Pourcentage surfacique de $\alpha$ -Mg, estimé par imageJ (erreur)	Autres phases identifiées, par MEB et/ou DRX	Pourcentage surfacique des autres phases, estimé par imageJ
ICMCB	Mg <sub>97</sub> CuY <sub>2</sub>	Aucun	14H +18R	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4.1</sub> Y <sub>4.9</sub>	78 (4)	-	-
ICMCB	Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub>	Aucun	18R	Mg <sub>91.8</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5.2</sub>	80 (2)	-	-
ICMCB	Mg <sub>97</sub> CuY <sub>2</sub>	500°C 48h	14H +18R	Mg <sub>97</sub> CuY <sub>2</sub>	88 (1)	-	-
ICMCB	Mg <sub>97</sub> NiY <sub>2</sub>	500°C 48h	18R	Mg <sub>91.5</sub> Ni <sub>3.25</sub> Y <sub>5.25</sub>	73 (1)	-	-
ICMCB	Mg <sub>94</sub> Cu <sub>2</sub> Y <sub>4</sub>	500°C 10j	14H +18R	Mg <sub>90.4</sub> Cu <sub>4.3</sub> Y <sub>5.3</sub> (14H)- Mg <sub>87.1</sub> Cu <sub>5.8</sub> Y <sub>7.1</sub> (18R)	35 (2)	-	-
ICMCB	Mg <sub>94</sub> Ni <sub>2</sub> Y <sub>4</sub>	500°C 10j	18R	Mg <sub>90.3</sub> Ni <sub>3.7</sub> Y <sub>6</sub>	50 (2)	-	-
ICMCB	Mg <sub>97</sub> Ni <sub>1.5</sub> Y <sub>1.5</sub>	500°C 10j	14H	Mg <sub>93</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>4</sub>	92 (1)	-	-
ICMCB	Mg <sub>94</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>3</sub>	500°C 10j	14H	Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3.2</sub> Y <sub>4.8</sub>	37 (1)	Mg <sub>2</sub> Ni	2
AIST	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	500°C 10j	14H	Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5</sub>	15 (1)	Mg <sub>2</sub> Ni, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8
AIST	Mg <sub>92</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>5</sub>	500°C 10j	18R	Mg <sub>90.5</sub> Ni <sub>3.5</sub> Y <sub>6</sub>	36 (2)	Mg <sub>2</sub> Ni	1
AIST	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	500°C 10j	14H	Mg <sub>90</sub> Cu <sub>4.5</sub> Y <sub>5.5</sub>	27 (2)	Mg <sub>2</sub> Cu, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5
AIST	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub>	500°C 10j	14H	Mg <sub>91.2</sub> Ni <sub>3.9</sub> Gd <sub>4.9</sub>	21 (1)	Mg <sub>2</sub> Ni	<1
AIST	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub>	500°C 10j	14H	Mg <sub>91.4</sub> Ni <sub>4.5</sub> Sm <sub>4.1</sub>	16 (2)	Mg <sub>2</sub> Ni, Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
AIST	Mg <sub>91</sub> Cu <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	500°C 50h	14H	Mg <sub>90</sub> Cu <sub>4.5</sub> Y <sub>5.5</sub>	41 (8)	Mg <sub>2</sub> Cu, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5
AIST	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Gd <sub>5</sub>	500°C 50h	14H	Mg <sub>91.5</sub> Ni <sub>3.8</sub> Gd <sub>4.7</sub>	20 (1)	Ni <sub>4</sub> Gd	0.5
AIST	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Sm <sub>5</sub>	500°C 50h	14H	Mg <sub>91.8</sub> Ni <sub>3.5</sub> Sm <sub>5</sub>	23 (1)	Mg <sub>3</sub> Sm	1
AIST	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	400°C 50h	18R	Mg <sub>91</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>5</sub>	18 (2)	Mg <sub>2</sub> Ni	1
AIST	Mg <sub>87.5</sub> Ni <sub>5.5</sub> Y <sub>7</sub>	400°C 50h	18R	Mg <sub>90</sub> Ni <sub>4</sub> Y <sub>6</sub>	0	Mg <sub>2</sub> Ni, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
AIST	Mg <sub>80.6</sub> Ni <sub>8.3</sub> Y <sub>11.2</sub>	400°C 50h	10H	Mg <sub>83</sub> Ni <sub>6.3</sub> Y <sub>11</sub>	0	Mg <sub>2</sub> Ni, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4

# **Annexe II**

**Manuel d'utilisation du montage d'hydrolyse basse pression**

**Par Simon Caillaud**

## Principe

Le montage consiste à faire réagir un échantillon (pulvérulent ou massif) dans un ballon fermé et relié par un tuyau à une burette remplie d'eau. La variation de la masse d'eau (donc du volume de gaz généré) dans la burette est mesurée par une balance, reliée en temps réel à un logiciel d'acquisition.

## Préparation préalable

Pour les réactions en milieu chloré, une fiole est dédiée à la préparation d'eau salée 3,5%<sub>m</sub> (proportion de l'eau de mer). Sinon, utilisez le milieu réactif souhaité.

Pour connaître le rendement expérimental total, il est possible d'ajouter de l'acide chlorhydrique en fin de réaction afin de forcer l'hydrolyse (ajout d'ions chlorure + milieu acide). Une fiole contenant du HCl (2M) est à disposition ainsi qu'un bécher. L'introduction de l'acide se fera à l'aide d'une seringue.

## Matériel nécessaire

Le montage est normalement déjà complet et tout le matériel annexe se situe dans un carton à côté de celui-ci. Cela comprend :

Un ballon tricol

Un gros bouchon pour l'ouverture centrale

Un embout adaptateur relié à une sortie d'air

Un embout terminé par une membrane en plastique percée

Une éprouvette graduée

Un barreau aimanté

Une coupelle métallique

Un aimant

Une longue pince à épiler

Une seringue

Un bécher de 150mL.

## Préparation de la manipulation

Introduire le milieu réactif (eau salée) ainsi que le barreau aimanté dans le ballon, positionné dans le bain-marie. Régler ce dernier à la température souhaitée.

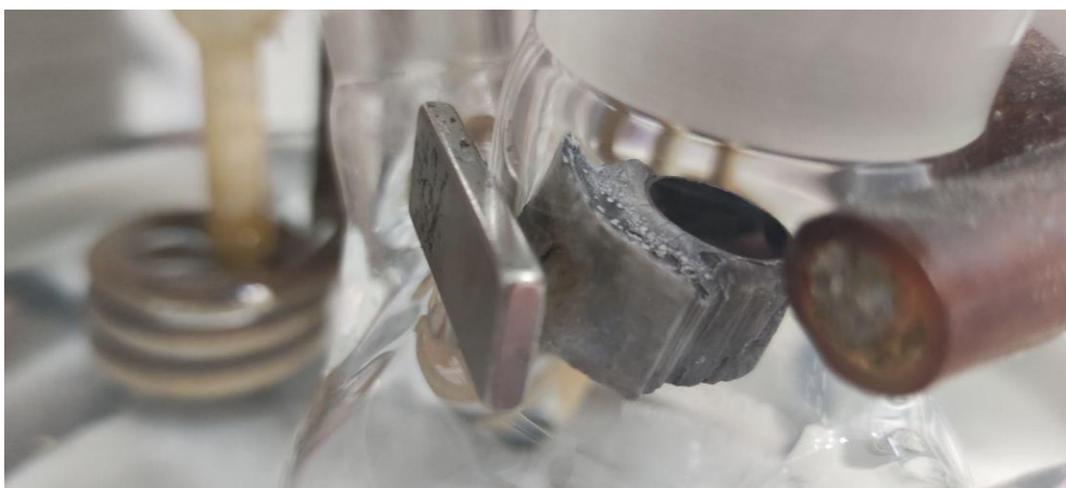
Démarrer l'agitation du bain-marie ainsi que celle du ballon (*i.e.* du barreau aimanté).

Une fois votre échantillon pesé, versez-le dans la coupelle métallique puis munissez-vous de l'aimant et de la pince à épiler.

C'est maintenant à votre dextérité de parler : tenez fermement la coupelle avec la pince pour l'introduire dans le ballon et la plaquer contre la paroi de celui-ci grâce à l'aimant (comme sur la photo).



Ne relâchez que lorsque vous êtes sûr.e que la coupelle est maintenue en place !



Boucher les 3 ouvertures du ballon en prenant soin de diriger l'embout dédié à la seringue vers vous (cela facilitera l'introduction de l'acide). Ne pas hésiter à utiliser une légère pointe de graisse : l'embout

connectant au tuyau est très fragile et se dilate avec la température !

Ouvrir le robinet d'arrivée d'air (vert) puis utiliser la poire afin de faire le vide dans le système pour pomper l'eau jusqu'à la première graduation (50mL). Une fois le robinet fermé, vérifier que le niveau d'eau est (très) stable.

## Conseils pour stabiliser au maximum le niveau d'eau

- Ne pas utiliser trop de graisse : les embouts doivent être juste assez graissés afin de pouvoir les retirer sans souci.

- Mettre une pointe de graisse dans la vis de l'embout à seringue et une autre sur le trou de la membrane.



- En dernier recours et avec précaution, revisser les serre-joints tenant les tuyaux du montage.



# Préparation de l'acquisition

L'acquisition se fait grâce à LabVIEW, accessible au chemin suivant :

Montage hydrolyse 2.0 > LabVIEW > Balance2 > essai\_balance > Ni-myRIO-IMS-JS > Lit et sauve valeur.vi

Remplacer « essai0 » par le nom de l'échantillon dans le chemin d'accès, et fixer la période d'acquisition en ms.

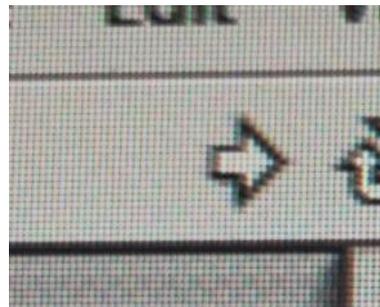
**ATTENTION** : une période d'acquisition trop faible engendrera un grand nombre de données pour des acquisitions longues, et l'exploitation du fichier résultant sera impossible par l'ordinateur. Dans l'idéal, celui-ci ne doit pas dépasser 100ko.

Valeurs minimales à utiliser :

1-2min	→100ms
2-5min	→500ms
5-30min	→1000ms

## Lancement de l'acquisition

Cliquez sur cette flèche



Refaites parler votre dextérité et retournez la coupelle avec l'aimant. Certains échantillons sont magnétiques et attirés par l'aimant : agitez la coupelle le long de la courbure du col du ballon, sans faire tomber la coupelle, pour s'assurer que toute la poudre est bien versée.



Si votre hydrolyse se passe bien, une courbe se dessine sur LabVIEW et le niveau d'eau dans la burette commence à baisser.

# Récupération des données

Dans Internet Explorer, tapez simplement l'IP **172.22.11.2**. Celle-ci correspond à l'adresse du Rio qui enregistre les valeurs de la balance et est accessible sans réseau : elle sert simplement de boîte de dialogue avec celui-ci. Ouvrez une session avec les logs suivants :

User : admin

Mdp : help2016

Dans le chemin **/ > C > Users > jsabatie > balance** se trouvent tous les fichiers enregistrés sur le Rio, sous format .txt. Un rapide copier/coller permet ensuite de les transférer directement sur le PC.

Si possible, supprimer les valeurs du Rio une fois qu'elles ont été transférées sur le PC : un espace de stockage peu encombré permet de s'y retrouver plus facilement lors des prochaines acquisitions.

## Traitement des données

Le fichier `.txt` ainsi récupéré est inexploitable directement, différentes données étant rangées dans une seule colonne. Deux solutions s'offrent alors à vous pour extraire les données de masse et de temps :

- recopier à la main les 5000 valeurs (difficile)
- utiliser un script python qui le fait à votre place (facile)

Si vous ne souhaitez pas de crampes au poignet, copiez le dossier "Traitement data" compris dans le dossier "Montage hydrolyse 2.0" et transférez-le sur un PC sur lequel Python est installé.

Sur ce PC, collez le `.txt` dans le Excel "testremptytus".

Seulement après avoir fermé cet Excel, lancez le script Python "balance\_balance\_toi.py".

Vos données se trouvent maintenant classées dans le Excel "tableau\_final" : la colonne de gauche donne le temps en secondes et celle de droite la masse mesurée en grammes.

Attention : 1 mL de gaz rejeté ne correspond pas exactement à 1 g sur la balance. La correction à appliquer pour passer de la masse au volume peut se trouver via :

$$\frac{V(\textit{burette remplie}) - V(\textit{burette vide})}{m(\textit{burette remplie}) - m(\textit{burette vide})}$$