



**HAL**  
open science

# Alliages multi-élémentaires comme matériaux innovants pour le stockage solide de l'hydrogène

Kylia Marcus

► **To cite this version:**

Kylia Marcus. Alliages multi-élémentaires comme matériaux innovants pour le stockage solide de l'hydrogène. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI115 . tel-04528879

**HAL Id: tel-04528879**

**<https://theses.hal.science/tel-04528879>**

Submitted on 2 Apr 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité :

Unité de recherche : Institut Néel

**Alliages multi-élémentaires comme matériaux innovants pour le stockage solide de l'hydrogène**

**Multi-element alloys as innovative materials for the solid storage of hydrogen**

Présentée par :

**Kylia MARCUS**

Direction de thèse :

**Laetitia LAVERSENNE**

Chargée de recherches, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

**Patricia DE RANGO**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

**Jean-Louis BOBET**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Bordeaux

**Thierry GROSDIDIER**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine

Thèse soutenue publiquement le **11 décembre 2023**, devant le jury composé de :

**Laetitia LAVERSENNE**

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, CNRS Alpes

Directrice de thèse

**Jean-Louis BOBET**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Bordeaux

Rapporteur

**Thierry GROSDIDIER**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine

Rapporteur

**Céline PASCAL**

MAITRESSE DE CONFÉRENCES, Université Grenoble Alpes

Examinatrice

**Claudia ZLOTEA**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Ile-De-France Villejuif

Examinatrice

Invités :

**Patricia DE RANGO**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Alpes





# Résumé

## **Alliages à multi-éléments principaux comme matériaux innovants pour le stockage solide de l'hydrogène**

Les alliages à multi-éléments principaux (MPEA) constituent une nouvelle catégorie d'alliage intéressante pour le stockage de l'hydrogène. Contrairement à un alliage conventionnel dans lequel un ou deux éléments sont ajoutés en petite quantité à un élément à forte concentration, ici au moins quatre éléments sont mélangés dans des proportions quasi égales. Selon la composition, l'augmentation de l'entropie de mélange permet la formation d'une solution solide monophasée (cubique ou hexagonale), d'un alliage multiphasé ou d'un verre métallique.

Par exemple, le groupe de C.Zlotea (ICMPE) a identifié un alliage multi-élémentaire de composition  $Ti_{27.5} V_{32.5} Nb_{27.5} Zr_{12.5}$ . Cet alliage est monophasé de structure cubique centrée avec une absorption maximale de 1,7 H/M (2,5 wt%). La pression d'équilibre est inférieure à 1 bar, ce qui signifie que l'hydrure présente une grande stabilité thermodynamique. Cette faible valeur de la pression d'équilibre ne convient pas aux applications de stockage, car la réaction de déshydruration nécessite une quantité d'énergie importante.

Le travail effectué a consisté à ajuster le premier plateau de pression d'équilibre au dessus de la pression atmosphérique. Pour ce faire, il a été menée une exploration de nouvelles compositions élaborées sur la base de la classification de type AB usuellement utilisée pour classer les intermétalliques, avec A un élément formant un hydrure stable et B un élément formant un hydrure instable.

Différentes compositions ont été élaborées avec des proportions d'éléments A et B diverses : A(50 %)B(50 %), A(40 %)B(60 %) et A(87,5 %)B(12,5 %). Il a été mis en avant que les propriétés de sorption varient selon la proportion des éléments A et B. Cependant, cette proportion n'est pas le seul paramètre influant sur les propriétés.

Une rationalisation des paramètres thermodynamiques, de la structure cristallographique et les propriétés de sorption a été menée.

La différence de taille atomique, d'électronégativité, la concentration en électron de valence et l'enthalpie de mélange ont été confrontés à nos résultats expérimentaux afin de mieux appréhender les MPEA.





# *Abstract*

## **Multi-principal-element alloys as innovative materials for solid hydrogen storage**

Multi-principal element alloys (MPEAs) are an interesting new class of alloy for hydrogen storage. Unlike a conventional alloy in which one or two elements are added in small quantities to a highly concentrated element, here at least four elements are mixed in almost equal proportions. Depending on the composition, the increase in mixing entropy enables the formation of a single-phase solid solution (cubic or hexagonal), a multi-phase alloy or a metallic glass.

For example, C. Zlotea's group (ICMPE) has identified a multi-element alloy with the composition  $\text{Ti}_{27.5} \text{V}_{32.5} \text{Nb}_{27.5} \text{Zr}_{12.5}$ . This alloy is single-phase with a centered cubic structure and a maximum absorption of 1.7 H/M (2.5 wt%). The equilibrium pressure is less than 1 bar, which means that the hydride is very thermodynamically stable. This low equilibrium pressure is not suitable for storage applications, as the deshydration reaction requires a significant amount of energy.

The work carried out involved adjusting the first equilibrium pressure plateau above atmospheric pressure. To achieve this, new compositions were explored, based on the type AB classification usually used to classify intermetallics, with A an element forming a stable hydride and B an element forming an unstable hydride.

Different compositions were developed with different proportions of elements A and B: A(50 %)B(50 %), A(40 %)B(60 %) and A(87,5 %)B(12,5 %). It has been shown that sorption properties vary according to the proportion of A and B elements. However, this proportion is not the only parameter influencing the properties.

A rationalisation of the thermodynamic parameters, crystallographic structure and sorption properties was carried out.

The difference in atomic size, electronegativity, valence electron concentration and enthalpy of mixing were compared with our experimental results in order to gain a better understanding of MPEAs.



# Remerciements

Je remercie l'Institut Néel dirigé par Madame Laurence MAGAUD de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche d'avoir financé le projet MASSHY (Multi-principal-element Alloys as Solid Stores for HYdrogen) porté par Madame Claudia ZLOTEA qui m'a permis de travailler sur un sujet innovant.

Je remercie Monsieur Jean-Louis BOBET et Monsieur Thierry GROSDIDIER d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mes travaux de thèse et Madame Céline PASCAL d'avoir examiné également mon travail. Je remercie Madame Claudia ZLOTEA d'avoir présidé le jury.

Je remercie mes directrices de thèse Laetitia LAVERSENNE et Patricia DE RANGO, de m'avoir donnée l'opportunité de réaliser cette thèse, de leur accompagnement pendant ces trois années et de leur encouragement sans faille en ma personne. Je tiens à remercier toutes les personnes de l'Institut Néel avec qui j'ai eu la chance de pouvoir collaborer de près comme de loin. Néanmoins, je tiens à remercier personnellement quelques personnes qui m'ont expliqué ce que je ne comprenais pas, qui ont réparé ce que j'ai malencontreusement cassé et qui sans elles, ce doctorat n'aurait sûrement pas pu aboutir :

- Emmanuel VERLOOP, aka SuperManu, merci pour ton aide si précieuse pendant toutes ces manip.
- Richard HAETTEL, merci pour tes blagues, tes conseils et ta bonne humeur.
- Olivier LEYNAUD, merci pour ton incroyable patience.
- Claire COLIN, merci pour tes coups de main.
- Christophe BOUCHARD, merci pour les manip.

Je ne connaissais personne en arrivant à Grenoble. Merci à toutes les personnes qui ont croisé ma route.

Vartika et Julius, merci pour votre accueil dans le meilleur des openspaces. Et pour les randonnées et les voyages avec Valentina, Andrea, Italia, Bruno et Emre.

Mackrine, Hajer, Thibaut et Cathy, merci à vous, pour tous ces délires, on s'est bien marré.

Victor, Coline et Tristan merci à vous pour les petites pauses fous rires.

La team du bâtiment E, Owen, Ed, Ilya, Richard merci pour le Pub et les soirées à bien rigoler.

Anastasia, merci pour ton incroyable gentillesse.

Les « DZ » Baptiste, Maxime, Redouane accompagné de Soufiane, Thibault, Julien et Nathan merci pour tous ces midis au restaurant gastronomique H<sub>2</sub>, ces pauses café interminables et les fous rires.

Javier, merci pour toutes ces soirées où j'ai tant rigolé et dansé. Tu es aussi bon fêtard que tu es à l'écoute.

Léa, merci à ma voisine préférée au bureau comme à la maison ! Pour ces petits restos avec Samyak et notre soirée film.

Floriane, Jeanne, Chloé et Tiphén merci à vous qui êtes toujours là depuis le lycée.

Eva, à nos célèbres pavés, qui depuis le lycée, avec tant d'assiduité, me rendent fière de notre belle amitié.

Au club d'athlétisme de l'USSE, merci à vous pour ces moments de rigolade entre le lactique et... le lactique, Soheil, Naïm, Alexis, Lohan, Mathias, Dia, Maëlle, Marie-Lou, Katia, Lola et tous les autres.

Auriane merci à ton incroyable joie de vivre qui m'a été d'une grande aide et qui j'espère ne s'éteindra jamais.

Simon et Caroline, merci à vous pour tous ces moments sympas et votre soutien !

Merci à vous trois pour cette colocation incroyable.

Colocas, mon trio, merci pour ces moments de pur bonheur (surtout de rigolade).

Mads, tak for din velkomst, din hjælp og dit venskab.

Valentina, una amiga para toda la vida, a pesar de la distancia, siempre estarás cerca.

Et bien évidemment merci à ma famille, qui sans eux, tout serait plus difficile.

A mes oncles, Tonton Rico, Tonton Lulu, Patou merci à vous qui me soutenez depuis ma tendre enfance.

Papa Domi, merci pour tout ce que tu as fait pour moi, je n'oublie pas.

Papa et mes frères Klarel et Kevan, merci pour les visios en famille. Klarel merci d'être venu, j'espère que tu as aimé le froid autant que le bar !

Nicolas, merci ton soutien moral, ton écoute, tes blagues (pas drôles), merci d'avoir été là dans les moments difficiles, dans les moments les plus marrants et les plus beaux.

La distance n'existait pas car je sais que tu es présent pour moi. J'espère l'avoir été et l'être autant pour toi. J'éteins.

Merci à ma belle-famille, à toutes ces belles soirées à rire, à danser et à chanter !

Maman, tu es une source de motivation. Tu m'as toujours soutenu et cru en moi. Ton éducation, ta bienveillance et ton amour pour moi m'ont mené jusqu'ici et j'en suis fière. Merci pour tout Maman.

Mamie, j'espère te rendre fière de là où tu es. Ta petite fille avec ton caractère.

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Remerciements</b>	<b>vii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xxi</b>
<b>I Introduction</b>	<b>7</b>
I Histoire de l'hydrogène et du stockage métallique . . . . .	9
I.1 Découverte de l'hydrogène . . . . .	9
I.2 Premières études de l'absorption de l'hydrogène par du métal	10
I.2.1 Expérience de Thomas Graham . . . . .	10
I.2.2 Les premiers alliages binaires . . . . .	11
I.3 L'hydrogène, un vecteur énergétique . . . . .	12
I.3.1 Potentiel vecteur d'énergie depuis 1977 . . . . .	12
I.4 Les matériaux actuels pour le stockage . . . . .	14
II Propriétés de la liaison Hydrogène-Métal . . . . .	15
II.1 Caractéristiques de l'hydrogène . . . . .	15
II.2 Différents types de liaison Hydrogène-Métal . . . . .	16
II.3 Structure cristallographique du métal . . . . .	17
II.4 Courbes isothermes de Pression - Composition . . . . .	19
II.4.1 Thermodynamique . . . . .	19
II.4.2 Isotherme d'absorption et de désorption . . . . .	21
II.4.3 Isotherme pression-composition réelle . . . . .	22
III Alliages multi-élémentaires (MPEA) et à haute entropie (HEA) . . . .	23
III.1 Prémices . . . . .	23
III.1.1 Découverte de l'alliage de Cantor . . . . .	23

	III.1.2	Début des alliages à haute entropie, les travaux de Yeh . . . . .	25
	III.2	Définition . . . . .	26
	III.3	Propriétés principales . . . . .	27
	III.4	Thermodynamique . . . . .	29
	III.4.1	Description des paramètres thermodynamiques . . . . .	29
	III.4.2	Utilisation des paramètres thermodynamiques . . . . .	31
IV		MPEA et HEA pour le stockage de l'hydrogène . . . . .	33
	IV.1	Premier HEA pour le stockage de l'hydrogène . . . . .	33
	IV.2	Solution solide de structure cubique centrée . . . . .	34
	IV.3	Solution solide de structure hexagonale . . . . .	36
V		Objectifs de la thèse . . . . .	37
<b>II Techniques Expérimentales</b>			<b>49</b>
I		Synthèse des alliages par chauffage à induction . . . . .	50
	I.1	Description . . . . .	50
	I.2	Procédé de synthèse . . . . .	51
II		Caractérisation des alliages . . . . .	52
	II.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	52
	II.2	Diffraction sur poudres . . . . .	53
	II.2.1	Principe de la diffraction . . . . .	53
	II.2.2	Diffraction des rayons X . . . . .	55
	II.2.3	Diffraction des neutrons . . . . .	56
	II.2.4	Affinement du diffractogramme expérimental . . . . .	58
III		Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	63
	III.1	Méthode manométrique dite de Sievert . . . . .	63
	III.2	Protocole d'hydruration . . . . .	66
	III.3	Spectroscopie de masse lors de la désorption thermique . . . . .	66
<b>III Compositions présentant une pression d'équilibre comprise entre 1 et 100 bar</b>			<b>69</b>
I		Echantillon de composition nominale	
		$Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	71
	I.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	71
	I.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	75
	I.3	Diffraction des neutrons in-situ . . . . .	78
	I.4	Conclusion . . . . .	79

II	Echantillon de composition nominale	
	$Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	80
II.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	80
II.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	83
II.3	Conclusion . . . . .	85
III	Echantillon de composition nominale	
	$Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	86
III.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	86
III.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	89
III.3	Diffraction des neutrons in-situ . . . . .	92
III.4	Conclusion . . . . .	93
IV	Discussions . . . . .	94

#### **IV Compositions présentant une pression d'équilibre hors de la gamme[1 :100] bar**

**95**

I	Pression d'équilibre inférieure à 1 bar . . . . .	97
I.1	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	97
I.1.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	97
I.1.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	99
I.2	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	101
I.2.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	101
I.2.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	103
I.2.3	Conclusion . . . . .	106
II	Pression d'équilibre supérieure à 100 bar . . . . .	107
II.1	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	107
II.1.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	107
II.1.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	109
II.1.3	Conclusion . . . . .	111
II.2	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	111
II.2.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	111
II.2.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	114
II.2.3	Conclusion . . . . .	115
II.3	Exploration de l'activation par broyage sous pression d' $H_2$ - $Ti_{25} V_{25} (Mn/Cr)_{25} Al_{25}$ . . . . .	116
II.3.1	Analyse structurale par diffraction des rayons X . . . . .	116
II.3.2	Diagramme de Pression-Composition-Température . . . . .	117
III	Discussions . . . . .	118



<b>V</b>	<b>Synthèse de l'étude exploratoire des MPEA</b>	<b>119</b>
I	Effet de la différence de taille atomique $\delta$ . . . . .	120
II	Effet de la différence d'électronégativité . . . . .	122
III	Effet de la concentration en électron de valence - VEC . . . . .	124
IV	Cohésion dans les métaux : L'enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ . . . . .	125
	IV.1 Enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ . . . . .	125
	IV.2 Enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ avec l'hydrogène . . . . .	127
V	Discussions . . . . .	130

# Table des figures

1	(a) Température de surface globale (moyenne décennale) telle que reconstruite (1-2000) et observée (1850-2020) (b) Température de la surface du globe (moyenne annuelle) observée et simulée en combinant des facteurs humains & naturels et uniquement naturels de 1850 à 1900 [3] . . . . .	2
2	Interactions entre les systèmes couplés que sont le climat, les écosystèmes (y compris leur biodiversité) et la société humaine [5] . . . . .	3
3	Cycle de l'hydrogène [6] . . . . .	5
I.1	Schéma des montages expérimentaux réalisés par Henry Cavendish dans le cadre des expériences avec l'air « fixé et inflammable » [17] .	9
I.2	Schéma du montage expérimental réalisé par Thomas Graham pour "Absorption and detention of Hydrogen by Platinum" [18] . . . . .	11
I.3	Différentes techniques de stockage de l'hydrogène $H_2$ [32] . . . . .	14
I.4	Processus d'absorption de l'hydrogène simplifié sur une courbe en 1D de l'énergie potentielle. [13] . . . . .	17
I.5	Sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans les réseaux cubiques à faces centrées (fcc), hexagonaux compacts (hcp) et cubiques centrés (bcc) [39] . . . . .	18
I.6	(a) Schéma d'une isotherme pression-composition. $\alpha$ est la solution solide d'hydrogène et $\beta$ est la phase hydrure (b) Tracé de Van't Hoff donnant l'enthalpie de formation de l'hydrure $\Delta H$ [39] . . . . .	19
I.7	Diagramme PCT d'un système hypothétique [43] . . . . .	21
I.8	Schéma de la boucle d'hystérèse d'une isotherme pression-composition [44] . . . . .	22
I.9	Isothermes Pression-Composition d'absorption à 298 K et de désorption à 373 K de $Ti_{1.0}V_{1.1}V_{0.9}$ brut de fusion [46] . . . . .	23
I.10	Micrographie optique de l'alliage équimolaire multiphasé de 20 éléments MgAlSiMnCrFeCoNiCuZnGeNbMoAgCdSnSbWPbBi [47] . . . . .	24
I.11	L'entropie de mélange d'alliages équiatomiques en fonction du nombre de composants [61] . . . . .	27

I.12	Représentations de la structure cristalline BCC : (a) réseau « parfait » (Ti) ; (b) réseau légèrement déformé par l'ajout d'un élément (solution solide TiNb) ; (c) réseau fortement déformé par l'ajout de quatre éléments dans le Ti métal (TiNbTaZrHf HEA) [68] . . . . .	28
I.13	Relation entre les paramètres $\delta$ et $\Delta H_{mix}$ (a), $\Omega$ (b), $\Delta\chi$ (c) et VEC (d) pour les HEAs rapportés. ("SS" indique la région où seule la solution solide se formera ; "IC" indique la région où les alliages contiendront principalement des composés intermétalliques et d'autres phases ordonnées ; "S + l" indique la région où les solutions solides et les composés ordonnés pourraient se former) [86] . . . . .	32
I.14	Isothermes de Pression-Composition à 25°C pour les différents alliages CoFeMnTi <sub>x</sub> V <sub>y</sub> Zr <sub>z</sub> [87] . . . . .	34
I.15	(a) Mesures PCI de CrFe <sub>v</sub> MnTiVZr à 25°C [97] et (b) Courbes PCT pour l'alliage TiZrFeMnCrV à 0, 15 et 30 °C [100] . . . . .	37
I.16	Tableau périodique des éléments indiquant l'enthalpie de formation des hydrures métalliques binaires M-H et la classification relative des éléments M de type A (en rouge) ou B (en bleu) [103]. L'enthalpie de formation a été choisie à partir des valeurs de la littérature [104] [105] [106] [107] [108] . . . . .	38
II.1	Schéma d'un creuset métallique refroidi et de ses courants [2] . . . . .	51
II.2	Alliage TiVCrAl après la fusion par induction . . . . .	52
II.3	Schéma du MEB ZEISS Ultra + [3] . . . . .	53
II.4	Principe de la loi de Bragg par une famille de plans équidistants de « $d_{hkl}$ » [4] . . . . .	54
II.5	Facteurs de forme atomique pour les atomes libres [7] . . . . .	55
II.6	Longueurs de diffusion des neutrons en fonction des isotopes [8][9] . . . . .	57
II.7	Schéma du D1B [10] . . . . .	58
II.8	Schéma de l'appareil de Sievert HIDEN ISOHEMA . . . . .	64
II.9	Mesure de la pression au sein d'un appareil de Sievert . . . . .	65
II.10	Isotherme de pression-composition obtenue à partir de dosages successifs à différentes pressions . . . . .	65
III.1	Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale Ti <sub>25</sub> V <sub>25</sub> Cr <sub>25</sub> Mn <sub>25</sub> brut de fusion Ti en orange, V en vert, Cr en bleu et Mn en rose . . . . .	71
III.2	Analyse élémentaire linéaire de l'échantillon de composition nominale Ti <sub>25</sub> V <sub>25</sub> Cr <sub>25</sub> Mn <sub>25</sub> . . . . .	72

III.3	Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ (a) Diffractogramme de rayons X [ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ] et (b) Diffractogramme de neutrons [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ] . . . . .	73
III.4	Affinement de type Rietveld du diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	73
III.5	Représentation des occupations de la maille cubique centrée et de la maille hexagonale issue de l'analyse combinée par diffraction de neutron et rayons X Ti en orange, V en rouge, Mn bleu clair et Cr bleu foncé III.5a Cubique $I m -3 m$ et III.5b Hexagonale $P 6_3 / m m c$	75
III.6	Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ (a) Echelle logarithmique et (b) Echelle linéaire . . . . .	76
III.7	Droites de Van't Hoff en absorption et désorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	77
III.8	Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	78
III.9	Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de $D_2$ à $-3^\circ C$ et profil de température de l'échantillon de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	78
III.10	Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de $D_2$ à $25^\circ C$ de l'échantillon de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . En bleu, le diffractogramme du porte échantillon vide, en vert et rouge les diffractogrammes initiaux et finaux de l'échantillon de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	79
III.11	Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ brut de fusion Ti en rose, V en jaune, Cr en orange et Fe en vert . . . . .	80
III.12	Analyse élémentaire linéaire de l'échantillon de composition nominale de $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	81
III.13	Affinement de type Le Bail du diffractogramme de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	82
III.14	Simulation d'un diffractogramme de neutrons superposée au diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ] . . . . .	82

III.15 Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ (a) Echelle logarithmique et (b) Echelle linéaire . . . . .	84
III.16 Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	85
III.17 Courbe de désorption de l'alliage de composition $Ti_{32} V_{30} Cr_{32} Fe_6$ reporté pour avoir des propriétés de sorption d' $H_2$ remarquables [4] . . . . .	86
III.18 Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ brut de fusion Ti en rose, V en jaune, Mn en orange et Fe en vert . . . . .	87
III.19 Analyse élémentaire linéaire de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	87
III.20 Affinement de type Le Bail du diffractogramme de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ (a) Domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$ et (b) Domaine angulaire $36^\circ < 2\theta < 51^\circ$ . . . . .	88
III.21 Affinement de type Le Bail du diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ (a) Domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ et (b) Domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 50^\circ$ . . . . .	89
III.22 Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	89
III.23 Droites de Van't Hoff en absorption et désorption du premier plateau de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	90
III.24 Droites de Van't Hoff en absorption et désorption du second plateau de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	91
III.25 Courbe de thermodésorption de l'alliage $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	92
III.26 Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de $D_2$ à $25^\circ C$ de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	92
III.27 Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de $D_2$ à $25^\circ C$ de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . Les diffractogrammes enregistrés sur le porte échantillon vide, et avec l'échantillon à 0 bar et 27 bar sont représentés respectivement en bleu, vert et rouge . . . . .	93
IV.1 Micrographie de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ brut de fusion . . . . .	97
IV.2 Affinement de type Le Bail du diffractogramme de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	98

IV.3	Affinement de type Le Bail du diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ (a) Domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ et (b) Domaine angulaire $29^\circ < 2\theta < 86^\circ$ .	98
IV.4	Diagrammes de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5}V_{32,5}Nb_{27,5}Fe_{12,5}$ (a) Echelle logarithmique, (b),(c) Echelle linéaire . . . . .	99
IV.5	Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	101
IV.6	Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ brut de fusion Ti en orange, V en vert, Zr en rose et Fe en bleu . . . . .	102
IV.7	Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$	103
IV.8	Représentation des occupations de la maille hexagonale issue de l'analyse combinée par diffraction de neutrons et rayons X Ti en orange, V en rouge, Zr en jaune et Fe en bleu foncé . . . . .	103
IV.9	Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	105
IV.10	Courbes de désorption de l'intermétallique $ZrV_2$ à différentes températures reportées dans la littérature [6] . . . . .	106
IV.11	Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	106
IV.12	Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ brut de fusion Ti en vert, V en bleu, Cr en rose et Al en orange . . . . .	107
IV.13	Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ (a) Diffractogramme de rayons X [ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ] et (b) Diffractogramme de neutrons [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ] . . . . .	108
IV.14	Représentation des occupations de la maille cubique centrée issue de l'analyse combinée par diffraction de neutrons et rayons X Ti en orange, V en rouge, Cr en bleu clair et Al en bleu foncé . . . . .	109
IV.15	Cinétique de l'absorption de l'hydrogène à 60, 25 et 5°C de l'alliage $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	110
IV.16	Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	111

IV.17	Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ brut de fusion Ti en vert, V en bleu, Cr en rose et Al en orange . . . . .	112
IV.18	Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ (a) Diffractogramme de rayons X [ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ] et (b) Diffractogramme de neutrons [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ] . . . . .	113
IV.19	Représentation des occupations de la maille cubique issue de l'analyse combinée par diffraction de neutrons et rayons X Ti en orange, V en rouge, Cr en bleu clair et Al en bleu foncé . . . . .	114
IV.20	Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	114
IV.21	Cinétique de l'absorption de l'hydrogène à 25 et 5°C de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	115
IV.22	Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	115
IV.23	Affinement de type Rietveld des diffractogrammes de Rietveld des alliages de composition nominale (a) $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$ et (b) $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$	116
IV.24	Diagramme de Pression-Composition-Température des alliages de composition nominale (a) $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$ et (b) $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$ avant et après le broyage mécanique sous 70 bar d' $H_2$ . . . . .	117
IV.25	Diagramme de Pression-Composition-Température des alliages de composition nominale (a) $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$ et (b) $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$ avant et après le broyage mécanique sous 70 bar d' $H_2$ . . . . .	117
V.1	Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d' $H_2$ à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par la différence de taille atomique croissante (%) . . . . .	121
V.2	Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d' $H_2$ à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par la différence d'électronégativité croissante (sans unité) . . . . .	123
V.3	Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d' $H_2$ à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par la concentration en électron de valence croissante . . . . .	124
V.4	Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d' $H_2$ à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par enthalpie de mélange croissante . . . . .	126

V.5	Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d'H <sub>2</sub> à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par enthalpie de mélange croissante . . . . .	128
V.6	Evolution de la capacité H/M déterminée expérimentalement en fonction de l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène des différents alliages	129
V.7	Evolution de la pression d'équilibre déterminée expérimentalement en fonction de l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène des différents alliages	130





# Liste des tableaux

I.1	Tableau des hydrures solides considérés comme prometteurs en 1977 [25] . . . . .	14
I.2	Tableau des propriétés structurales et de sorption d'alliages à haute entropie de structure cubique centrée . . . . .	35
I.3	Tableau des propriétés structurales et de sorption d'alliages à haute entropie de structure hexagonal C14 . . . . .	36
I.4	Famille des intermétalliques classés par leur structure cristallographique et leur nombre d'éléments par maille [13] . . . . .	38
III.1	Paramètres de maille obtenus après l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	72
III.2	Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	74
III.3	Pression d'équilibre de l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ à 5, 25 et 60°C mesurées à l'absorption et à la désorption, en prenant comme critère $H/M = 0,65$ . . . . .	76
III.4	Enthalpie de formation $\Delta H_{formation}$ et entropie de formation $\Delta S_{formation}$ calculées par la loi de Van't Hoff pour l'alliage de composition nominale $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ . . . . .	77
III.5	Paramètres de maille obtenus par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	81
III.6	Longueur de diffusion cohérente théorique calculée pour les différentes compositions de type Ti V Cr Fe [2] . . . . .	83
III.7	Pression d'équilibre de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$ à 5, 15 et 25°C mesurées à l'absorption et à la désorption, en prenant comme critère $H/M = 1,15$ . . . . .	84

III.8	Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	88
III.9	Pression d'équilibre du premier plateau en absorption et en désorption relevée à $H/M = 0,5$ de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ à 5, 25, 60 et 100°C . . . . .	90
III.10	Pression d'équilibre du second plateau en absorption et en désorption relevée à $H/M = 0,85$ de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ à 5, 25 et 60°C . . . . .	90
III.11	Enthalpie de formation $\Delta H_{formation}$ et entropie de formation $\Delta S_{formation}$ calculées par la loi de Van't Hoff pour l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	91
IV.1	Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	98
IV.2	Valeurs de la pression d'équilibre des deux plateaux de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ déterminés en absorption à 25, 60 et 150°C pour $H/M = 0,4$ et $H/M = 1,26$ . . . . .	100
IV.3	Enthalpie de formation $\Delta H_{formation}$ et entropie de formation $\Delta S_{formation}$ calculées par la loi de Van't Hoff pour l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	100
IV.4	Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	102
IV.5	Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	104
IV.6	Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	108
IV.7	Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	109
IV.8	Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	112

IV.9 Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	113
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----



# Préambule

Le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du climat (GIEC) a été constitué en 1988 par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE). Il a pour objectif de communiquer des évaluations détaillées de l'état des connaissances scientifiques, techniques et socio-économiques sur les changements climatiques, leurs causes, leurs incidences, leurs répercussions potentielles ainsi que les stratégies d'adaptation et d'atténuation [1][2].

Le GIEC n'effectue pas de recherches scientifiques, n'exploite pas de modèles et n'effectue pas de relevés relatifs au climat ou à des phénomènes météorologiques. Sa mission est d'analyser la littérature publiée, dans des domaines où les connaissances sont en constante évolution.

Les auteurs des rapports sont répartis au sein de trois groupes de travail :

- Groupe de travail I – Les bases scientifiques physiques
- Groupe de travail II – Conséquences, adaptation et vulnérabilité
- Groupe de travail III – L'atténuation du changement climatique

L'Équipe spéciale chargée des inventaires nationaux de gaz à effet de serre et l'Équipe spéciale pour les données et les scénarios servant à l'analyse du climat et de ses incidences viennent renforcer ces groupes de travail [1][2].

## Human influence has warmed the climate at a rate that is unprecedented in at least the last 2000 years

### Changes in global surface temperature relative to 1850–1900

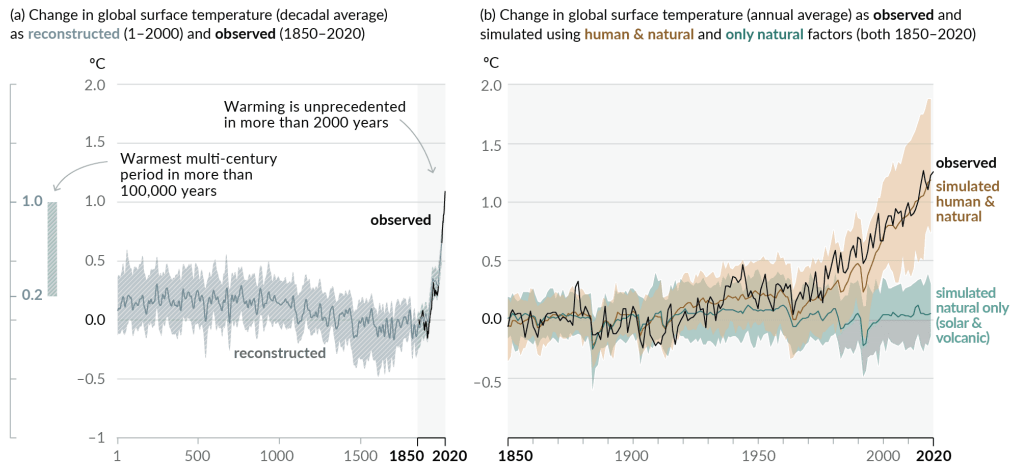


Figure 1 – (a) Température de surface globale (moyenne décennale) telle que reconstruite (1-2000) et observée (1850-2020)  
 (b) Température de la surface du globe (moyenne annuelle) observée et simulée en combinant des facteurs humains & naturels et uniquement naturels de 1850 à 1900 [3]

Le rapport "Changement climatique 2021 - Les bases scientifiques physiques - Résumé à l'intention des décideurs" rédigé par le Groupe de travail I, fournit un état des lieux du climat et de ses changements, et explicite l'impact de l'activité humaine.

La Figure 1 illustre la hausse drastique de la température mesurée à partir de 1850. Ce changement de température corrobore la simulation incluant les facteurs humains et naturels conjugués (ligne marron). La simulation prenant en compte uniquement les facteurs naturels n'engendre au contraire pas de hausse significative de la température. Le point de départ de l'augmentation abrupte de la température est l'amélioration par James Watt de la machine à vapeur de Denis Papin : c'est le début de la révolution industrielle qui mène à l'utilisation accrue de charbon et de pétrole. L'industrie textile, la métallurgie, la construction, le transport, etc. vont en être considérablement modifiés [4]. Ces modifications ont impacté le climat, ce qui a des conséquences sur l'environnement.

From climate risk to climate resilient development: climate, ecosystems (including biodiversity) and human society as coupled systems

(a) Main interactions and trends

(b) Options to reduce climate risks and establish resilience

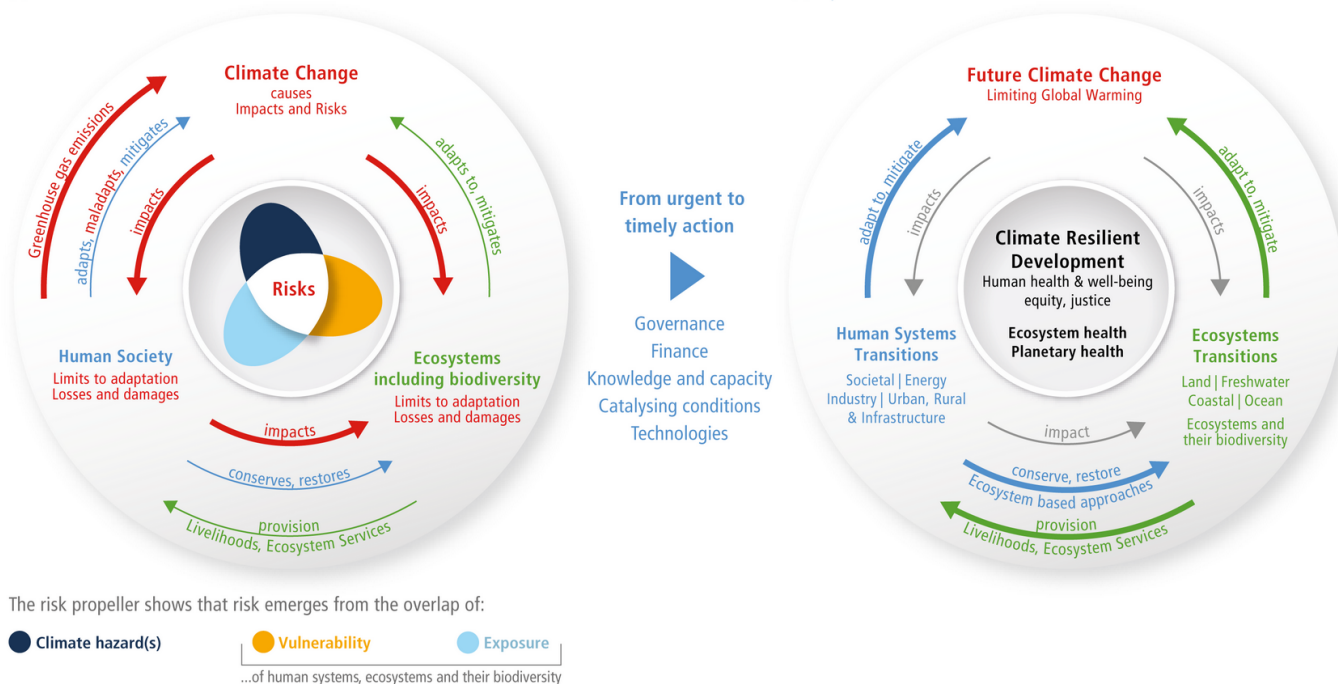


Figure 2 – Interactions entre les systèmes couplés que sont le climat, les écosystèmes (y compris leur biodiversité) et la société humaine [5]

Le rapport "Climate Change 2022 : Impacts, Adaptation and Vulnerability" estime les effets du changement climatique en examinant les écosystèmes, la biodiversité et les communautés humaines aux niveaux mondial et régional. L'adaptation des sociétés humaines et de la nature face au changement climatique est également étudiée. Comme schématisé sur la Figure 2, la société actuelle devra opérer une transition afin de s'adapter, d'atténuer son impact sur le réchauffement climatique, mais également pour conserver et restaurer les écosystèmes.

L'énergie est l'un des domaines à faire évoluer en priorité puisqu'à l'échelle mondiale, l'approvisionnement énergétique est majoritairement d'origine fossile avec le pétrole, le charbon et le gaz naturel. La plupart des énergies fossiles ont une énergie spécifique élevée et peuvent être comme le pétrole, à l'état liquide à température et pression ambiante, ce qui permet une manipulation, un stockage et un transport aisés. Cette polyvalence permet une utilisation dans divers domaines comme le transport, le chauffage, la production d'électricité, les applications industrielles et les matières premières pour l'industrie chimique [6]. Toutefois, les énergies fossiles sont riches en carbone en raison de leur provenance (sédimentation de la matière organique enfouie dans le sol) [7], et il est nécessaire de diminuer leur exploitation au profit des énergies renouvelables afin de limiter le réchauffement climatique.



Dans ce contexte, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique indispensable pour gérer l'intermittence de ces nouvelles énergies.

Il existe différentes techniques qui permettent de produire de l'hydrogène et qui sont catégorisées en fonction de l'énergie à partir de laquelle l'hydrogène est produit [8] :

- l'hydrogène produit par gazéification de charbon ou de résidus pétroliers est catégorisé noir.
- l'hydrogène produit par vaporeformage (dont les principales réactions sont  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  et  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) de gaz naturel, de naphta ou de GPL, est catégorisé gris.
- lorsque le  $\text{CO}_2$  émis lors du processus de gazéification du charbon ou lors du processus de vaporeformage est capté pour être réutilisé ou stocké, l'hydrogène est bleu.
- l'hydrogène produit par pyrolyse du gaz naturel est catégorisé turquoise.
- lorsque l'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau, il est classé rose si l'électricité provient uniquement de l'énergie nucléaire, jaune si l'électricité provient d'un mix électrique et vert si l'électricité provient de l'énergie renouvelable.
- lorsque l'hydrogène est produit à partir de biomasse, biométhane, biodéchets ou encore d'eaux usées, l'hydrogène est vert qu'il s'agisse de gazéification, de vaporeformage (à condition que le  $\text{CO}_2$  émis soit capturé), de pyrolyse ou encore de procédés biologiques.

L'hydrogène produit naturellement a été découvert au sein des dorsales médio-océaniques<sup>1</sup> dans les années 1970 [10]. Par la suite cet hydrogène gazeux naturel a été observé au sein des ophiolites<sup>2</sup> et sur les continents [12].

Une autre terminologie est possible, l'hydrogène « noir », « gris », « bleu » et « turquoise » sont regroupés sous l'appellation hydrogène « carboné ». L'hydrogène jaune et rose sont regroupés sous l'appellation bas-carbone, l'hydrogène « vert » peut être appelé « renouvelable » et l'hydrogène naturel est nommé hydrogène « blanc ».

L'hydrogène peut être converti en énergie par deux voies différentes [6] :

- Par combustion directe avec l'air (turbines à gaz ou moteurs à vapeur) ou de l'oxygène pur (chambres de combustion de type fusée)
- Par conversion électrochimique d'hydrogène et de l'air (pile à combustible)

Dans le cas où l'hydrogène produit est renouvelable et que l'eau générée par sa combustion est à nouveau réutilisable pour la production d'hydrogène, le cycle de l'hydrogène est alors vertueux (Figure 3).

1. chaînes de montagnes sous-marines [9]

2. roches éruptives [11]

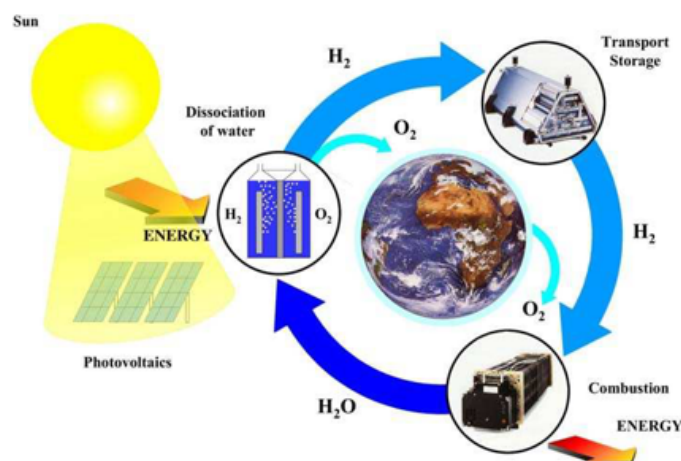


Figure 3 – Cycle de l'hydrogène [6]

Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement au stockage de l'hydrogène.

A pression atmosphérique, le dihydrogène H<sub>2</sub> est sous forme solide en dessous de -262°C et sous forme liquide jusqu'à -253°C, avec une masse volumique de 70,8 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1 bar), la phase gazeuse possède une masse volumique très faible (0,089 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>). Pour un stockage plus dense, il est nécessaire de comprimer l'hydrogène à très haute pression (350 ou 700 bar) ou de le liquéfier.

Une alternative à la compression et à la liquéfaction consiste à l'adsorber ou l'absorber dans un matériau. L'absorption au sein d'un hôte métallique permet d'atteindre jusqu'à 150 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [13], tout en offrant des avantages en terme de sécurité. L'hôte métallique peut être un métal pur, un composé de structure cristallographique bien définie ou une solution solide. Les composés intermétalliques et les solutions solides ont fait l'objet de nombreuses études. Chaque famille présente à la fois des avantages et des inconvénients qui seront explicités au chapitre 1. Une nouvelle catégorie d'alliages, les alliages multi-élémentaires, aux propriétés encore peu connues pourrait présenter certains avantages par rapport aux intermétalliques et aux solutions solides classiques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet ANR "Alliages multi-élémentaires en tant que solides pour le stockage d'hydrogène - MASSHY", porté par C. Zlotea de l'ICMPE, dans le cadre duquel j'ai réalisé ma thèse de doctorat. Ces alliages issus d'un nouveau paradigme, sont composés d'au moins quatre éléments introduits dans des proportions proches de l'équimolarité. Ces alliages ont montré des propriétés mécaniques exceptionnelles mais leurs propriétés fonctionnelles pour des applications

telles que le stockage de l'hydrogène, étaient encore peu étudiées lorsque ma thèse a débuté.

Le manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre retrace l'histoire de l'hydrogène dans les métaux puis aborde la liaison hydrogène-métal avant d'évoquer les alliages à haute entropie pour le stockage de l'hydrogène.

Le deuxième chapitre décrit la méthode de synthèse et les techniques de caractérisation utilisées afin de révéler les propriétés des alliages synthétisés.

Le troisième chapitre présente et discute des résultats obtenus pour les compositions ayant un plateau d'équilibre compris entre 1 et 100 bar à 25°C :  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ ,  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ .

Le quatrième chapitre présente et discute des résultats obtenus pour les compositions ayant un plateau d'équilibre inférieur à 1 bar ( $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ ) ou supérieur à 100 bar ( $Ti_w V_x Cr_y Al_z$  et  $Ti_w V_x Mn_y Al_z$ )

Le cinquième et dernier chapitre confronte nos résultats expérimentaux aux paramètres thermodynamiques usuellement utilisés pour une classification des alliages en fonction de leurs propriétés structurales et fonctionnelles.

Et pour terminer, une conclusion générale afin de mettre en lumière les résultats et discussions de chaque alliage ; avant de proposer des perspectives pour la continuité du projet.

# Chapitre I

## Introduction

---

I	Histoire de l'hydrogène et du stockage métallique . . . . .	9
I.1	Découverte de l'hydrogène . . . . .	9
I.2	Premières études de l'absorption de l'hydrogène par du métal	10
I.2.1	Expérience de Thomas Graham . . . . .	10
I.2.2	Les premiers alliages binaires . . . . .	11
I.3	L'hydrogène, un vecteur énergétique . . . . .	12
I.3.1	Potentiel vecteur d'énergie depuis 1977 . . . . .	12
I.4	Les matériaux actuels pour le stockage . . . . .	14
II	Propriétés de la liaison Hydrogène-Métal . . . . .	15
II.1	Caractéristiques de l'hydrogène . . . . .	15
II.2	Différents types de liaison Hydrogène-Métal . . . . .	16
II.3	Structure cristallographique du métal . . . . .	17
II.4	Courbes isothermes de Pression - Composition . . . . .	19
II.4.1	Thermodynamique . . . . .	19
II.4.2	Isotherme d'absorption et de désorption . . . . .	21
II.4.3	Isotherme pression-composition réelle . . . . .	22
III	Alliages multi-élémentaires (MPEA) et à haute entropie (HEA) . . . . .	23
III.1	Prémices . . . . .	23
III.1.1	Découverte de l'alliage de Cantor . . . . .	23
III.1.2	Début des alliages à haute entropie, les travaux de Yeh . . . . .	25
III.2	Définition . . . . .	26
III.3	Propriétés principales . . . . .	27
III.4	Thermodynamique . . . . .	29
III.4.1	Description des paramètres thermodynamiques . . . . .	29
III.4.2	Utilisation des paramètres thermodynamiques . . . . .	31

IV	MPEA et HEA pour le stockage de l'hydrogène . . . . .	33
IV.1	Premier HEA pour le stockage de l'hydrogène . . . . .	33
IV.2	Solution solide de structure cubique centrée . . . . .	34
IV.3	Solution solide de structure hexagonale . . . . .	36
V	Objectifs de la thèse . . . . .	37

---

# I Histoire de l'hydrogène et du stockage métallique

Plusieurs siècles se sont écoulés entre la découverte de la molécule de dihydrogène  $H_2$  et la maîtrise de son stockage. Différents scientifiques à différentes époques ont apporté, par l'intermédiaire d'expériences, des connaissances sur l'élément chimique le plus petit de l'Univers.

## I.1 Découverte de l'hydrogène

L'alchimiste et physicien Paracelse (1493-1541) observe un dégagement gazeux lors de la réaction du vitriol<sup>1</sup> sur le fer, et se demande si cet « air » est le même que celui que nous respirons [15]. Ses travaux sont repris par Robert Boyle (1627 – 1691) qui publie *New-experiments, touching the relation betwixt flame and air* [16] dans lequel il isole ce gaz et remarque son inflammabilité. Henry Cavendish (1731 – 1810) reprend également les travaux de Paracelse et publie *Three papers, containing experiments on factitious air*<sup>2</sup> [17]. Pour ces expériences, il utilise également du zinc et de l'étain, ainsi que différents acides et met en avant la faible densité de « l'air inflammable ».

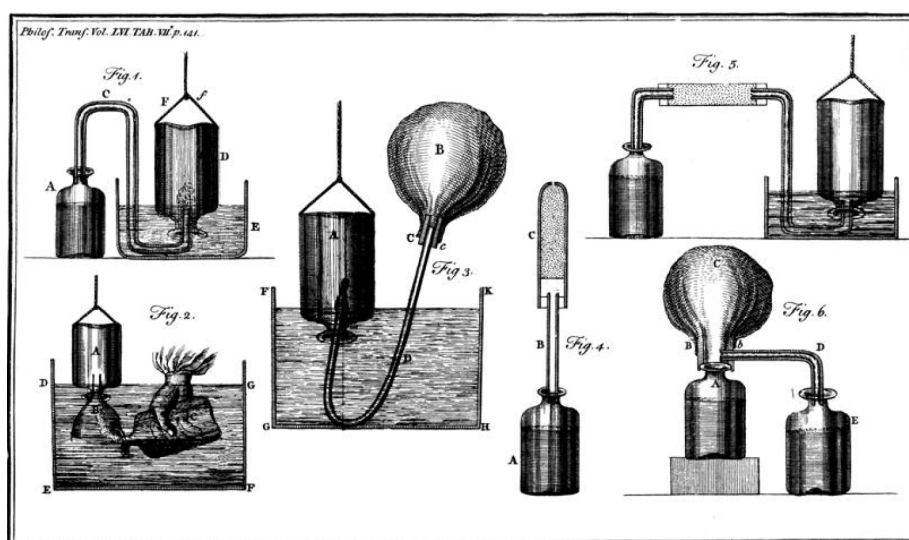
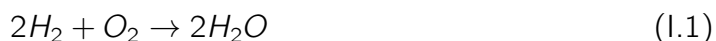


Figure I.1 – Schéma des montages expérimentaux réalisés par Henry Cavendish dans le cadre des expériences avec l'air « fixé et inflammable » [17]

1. Ancien nom de l'acide sulfurique concentré [14]

2. « By factitious air, I mean in general any kind of air which is contained in other bodies in an unelastic state, and is produced from thence by art. By fixed air, I mean that particular species of factitious air, which is separated from alkaline substances by solution in acids or by calcination », H. Cavendish [17]

Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) aidé de Pierre Simon et Jean Baptiste Meusnier de La Place synthétise de l'eau dans un ballon sous vide grâce à de « l'air vital » (oxygène) et de « l'air inflammable » [15]. Cet « air » est inflammable car une réaction de combustion a lieu entre le dihydrogène et le dioxygène pour produire de l'eau (Equation I.1) :



Lavoisier a choisi de s'inspirer du grec ancien avec ὕδωρ, hýdōr (« eau »), qui donna le préfixe hydro- et γεννάω, gennan (« qui génère, forme, engendre ») qui donna le suffixe -gène. Hydrogène signifie qui génère de l'eau.

## I.2 Premières études de l'absorption de l'hydrogène par du métal

### I.2.1 Expérience de Thomas Graham

Thomas Graham expérimente l'absorption de différents gaz dans du platine chauffé. Il en résulte que l'oxygène, l'azote, la vapeur d'eau, le méthane et d'autres gaz ne sont pas capables de pénétrer le platine chauffé. Seul l'hydrogène est absorbé. Dans le paragraphe « *Absorption and detention of Hydrogen by Platinum* », T. Graham explique qu'à l'aide du montage ci-dessous (Figure I.2), il a pu comparer les volumes d'hydrogène absorbés à différentes températures [18].

Grâce à la pompe Sprengel<sup>3</sup>, le platine a été chauffé sous vide pendant une heure. Dès lors que le platine était à une température « rouge cerise », de l'hydrogène produit à partir d'acide sulfurique et de zinc pur était introduit dans le tube de porcelaine. Il a été remarqué que la diminution progressive de la température favorisait l'absorption du gaz. Le tube est laissé à refroidir avant d'y faire passer de l'air ou de l'azote, et d'expulser l'hydrogène de l'appareil. L'air ou l'azote sont évacués à froid mais aucun dégagement d'hydrogène n'est observé à ce stade. Le tube est ensuite chauffé progressivement sous vide. Une heure après l'apparition d'une ignition<sup>4</sup>, 2,12 centimètres cubes de gaz furent recueillis. Le gaz était composé de 1,93 cm<sup>3</sup> d'hydrogène et 0,19 cm<sup>3</sup> d'azote, ce qui correspond à 0,207 cm<sup>3</sup> contenu dans le platine. D'après Thomas Graham, « Le platine n'a pas semblé sensiblement modifié dans son éclat, ou de toute autre manière, par sa relation avec l'hydrogène ».

3. Pompe à mercure : Le passage d'une gouttelette de mercure dans un tube capillaire entraîne des bulles de gaz dans un autre récipient. Le réservoir connecté au tube se vide peu à peu du gaz au fur et à mesure que les gouttelettes tombent [19]

4. État des corps en combustion vive, caractérisé par un dégagement de lumière [20]

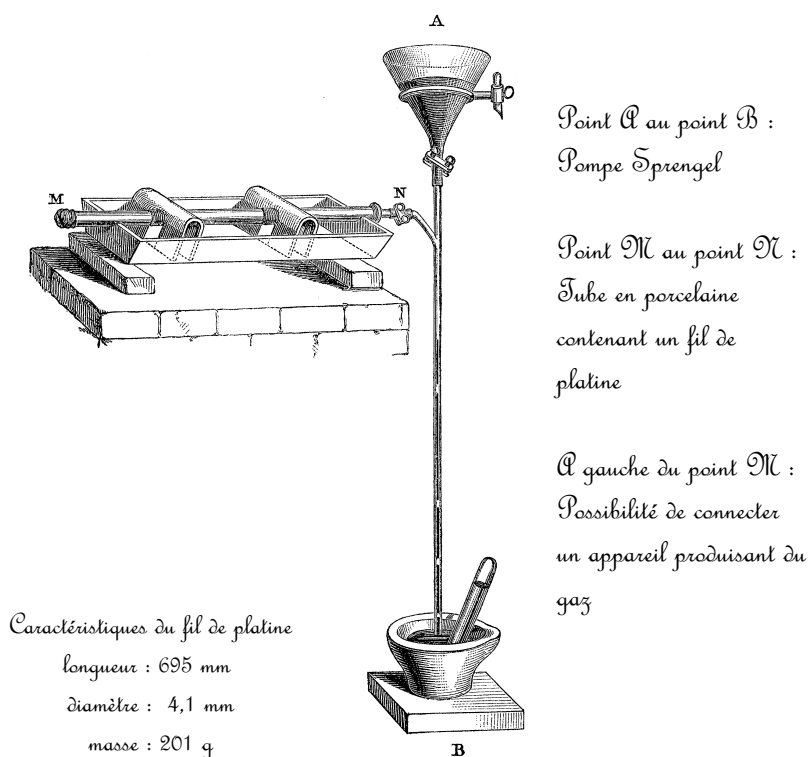


Figure I.2 – Schéma du montage expérimental réalisé par Thomas Graham pour "Absorption and detention of Hydrogen by Platinum" [18]

Ce dernier a également testé l'absorption dans le palladium, le cuivre, l'or, l'argent, les grains d'osmium-iridium et le fer. Seul les grains d'osmium-iridium n'absorbent pas l'hydrogène.

## I.2.2 Les premiers alliages binaires

En 1874, Louis Troost (1825-1911) et Paul Gabriel Hautefeuille (1836-1902) ont mis en évidence les composés  $K_2H_x$  and  $Na_2H_x$  et ont déterminé la composition de l'hydrure de palladium  $Pd_2H_x$  [21]. Par la suite, Clemens Winkler (1839-1904), en chauffant sous hydrogène des oxydes de cérium, de thorium et zirconium avec du magnésium, a synthétisé les hydrures  $CeH_2$ ,  $ThH_2$  et  $ZrH_2$ , ainsi que les monohydrures de calcium  $CaH$ , de strontium  $SrH$  et de baryum  $BaH$  [21].

C'est à partir de 1958 que l'hydrogène au sein des alliages binaires commence à être étudié avec l'alliage  $ZrNi$  [22].

En 1969, il a été mis en évidence que l'hydrogène modifie les propriétés magnétiques du composé  $SmCo_5$  [23].

Enfin, en 1970, l'intermétallique  $LaNi_5$  a montré des propriétés et des conditions d'absorption très intéressantes, avec la formation de son hydrure  $LaNiH_{6-7}$  à température ambiante sous 2-5 atm d'hydrogène [24].



## I.3 L'hydrogène, un vecteur énergétique

### I.3.1 Potentiel vecteur d'énergie depuis 1977

En juin 1972 a lieu le premier congrès international sur l'hydrogène dans les métaux. Les problèmes métallurgiques liés à l'hydrogène, notamment la fragilisation des métaux, sont principalement abordés. La crise énergétique de 1973 a changé la perception de l'hydrogène qui a été depuis considéré comme un potentiel vecteur énergétique. Jacques Galland a rédigé un état des lieux sur le présent et l'avenir de ce gaz en 1977. Il aborde les débouchés, les techniques de production et le stockage de l'hydrogène [25].

En 1976, l'hydrogène était déjà une matière première industrielle primordiale pour la synthèse de l'ammoniac, du méthanol et pour les raffineries. Cette année là, la production mondiale s'élevait à 27 millions de tonnes d'hydrogène (France - 800 000 tonnes ) dont 54 % pour la synthèse de l'ammoniac, 30 % pour le raffinage, 8% pour la production de méthanol et les 8% restants pour d'autres produits et usages divers. Une analyse prévisionnelle avait estimé la part de l'hydrogène dans la consommation énergétique mondiale, à 2,5 % en 1990 et à 5 % en 2000. J. Galland pronostiquait que l'hydrogène pourrait être envisagé comme une « source » d'énergie sur le plan industriel, mais pas avant 2050. L'Agence Internationale de l'Energie Renouvelable (IRENA) estime que l'hydrogène occupera 12 % de la consommation énergétique mondiale d'ici 2050 [26].

Entre 1930 et 1977, la production d'hydrogène par électrolyse avait été réduite de 30 % à 2 % en raison du coût [27]. L'hydrogène était donc produit en majorité à partir d'hydrocarbures, soit par vaporeformage des hydrocarbures légers (méthane, naphta), soit par oxydation partielle de tous les hydrocarbures [28]. De « nouvelles » méthodes sont envisagées comme la décomposition thermique directe de l'eau et la décomposition électrochimique de l'eau couramment appelée électrolyse.

Après avoir fait l'état des lieux sur les débouchés et la production d'hydrogène, J. Galland continue sur le stockage de l'hydrogène. En 1977, plusieurs techniques de stockage étaient déjà envisagées : le stockage cryogénique de l'hydrogène à l'état liquide à 20,3 K, le stockage sous forme de gaz comprimé dans des réservoirs en acier sous 20 MPa à 25°C ou encore le stockage géologique dans des cavités sous-terraines [29]. Cependant, certains alliages présentent des risques importants de fragilisation par l'hydrogène et en particulier avec les aciers lorsque la pression dépasse 7 MPa. De plus, pour des raisons d'optimum économique et énergétique, des densités volumiques plus importantes étaient nécessaires, ce qui a encouragé l'étude des hydrures métalliques [30][31].

Il était déjà connu que l'hydrogène pouvait se combiner de façon réversible à certains éléments dans des conditions définies de température et de pression, pour atteindre des capacités d'absorption très importantes. En 1977, l'hydrure idéal doit répondre aux conditions suivantes :

- Capacités massique et volumique élevées
- Pression et température de stockage modérées
- Cinétiques rapides "d'hydrogénation" et de "déshydrogénation"
- Longue durée de vie (nombre de cycles "d'hydrogénation")
- Durée de stockage illimitée : stabilité à la pression atmosphérique et à la température ambiante
- Simplicité de manutention : matériaux massifs ou poudres
- Sécurité d'emploi
- Coût concurrentiel par rapport aux autres technologies

Les hydrures ayant retenu l'attention en 1977 sont ceux formés à partir d'éléments purs, du lithium (LiH), du magnésium ( $MgH_2$ ), du vanadium ( $VH_2$ ), du niobium ( $NbH_2$ ), du titane ( $TiH_2$ ) ou de composés définis tels que  $Mg_2NiH_4$ ,  $TiFeH_2$  et  $AB_5$  où A est une terre rare et B est l'un de ces métaux : Fe, Co, Ni, Cu.

Le composé  $LaNi_5$  dont l'hydrure est  $LaNi_5H_6$  était le plus étudié. Ce composé peut contenir 140 gH/L ce qui représente le double de la masse volumique de l'hydrogène liquide. Plusieurs substitutions de la composition de base ont été étudiées en vue de faire varier les propriétés structurales et de modifier les propriétés thermodynamiques (pression d'équilibre), les cinétiques d'absorption et de désorption et la capacité volumique [25].

Parmi les hydrures cités ci-dessus, quelques uns présentent des propriétés intéressantes : L'hydrure  $LaNi_5H_6$  se forme et se décompose très rapidement dès  $16^\circ C$  mais le matériau est très cher du fait de la présence de terres rares et sa capacité massique est faible. L'hydrure  $FeTiH_2$  présente un coût modeste et une meilleure capacité massique mais la cinétique d'absorption de l'hydrure est trop lente.  $Mg_2NiH_4$  a une meilleure capacité massique que les deux composés précédents, des cinétiques d'absorption et de désorption rapides et un coût encore raisonnable. Cependant, la température de désorption est beaucoup plus élevée que celle de  $LaNi_5H_6$  et  $FeTiH_2$ . Enfin  $MgH_2$  est l'hydrure qui présente la meilleure capacité massique et un coût très modeste, mais la cinétique d'absorption est très lente et la désorption a lieu à haute température. H]

Les hydrures identifiés en 1977 ont tous des propriétés intéressantes mais aucun ne remplit simultanément tous les critères.

Hydruure Critère	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	FeTiH <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	MgH <sub>2</sub>
Capacité gravimétrique (gH/kg matière) (%)	13,7 1,35	18,5 1,82	37 3,57	77 7,15
T°C décomposition (P = 1 atm)	16	-19	252	285
Coût matériau (FF/kg)	330	16	54	7
Vitesse Formation	Élevée	Lente	Élevée	Très lente
Vitesse Décomposition	Élevée	Élevée	Élevée	Élevée

Tableau I.1 – Tableau des hydrures solides considérés comme prometteurs en 1977 [25]

## I.4 Les matériaux actuels pour le stockage

Depuis 1977, les possibilités de stockage de l'hydrogène ont énormément évolué comme l'indique la Figure I.3.

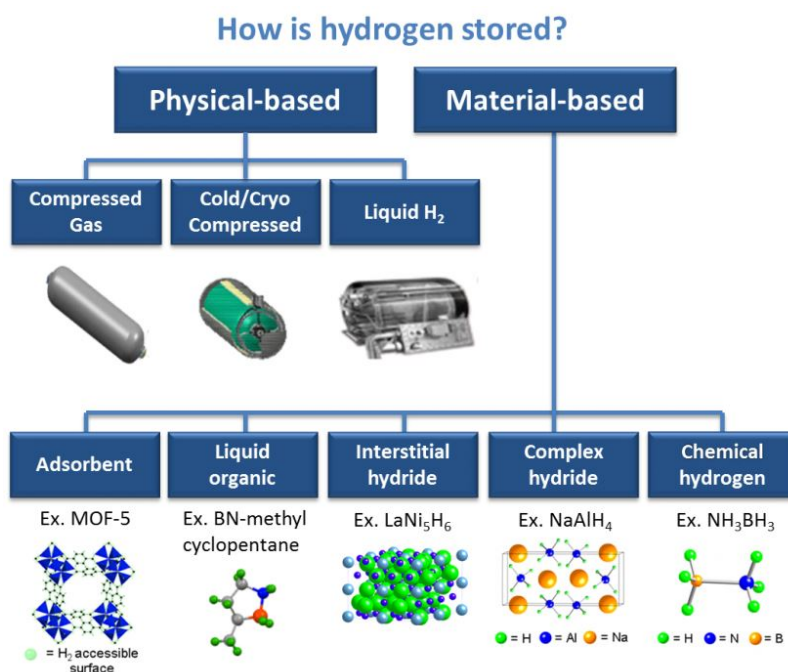


Figure I.3 – Différentes techniques de stockage de l'hydrogène H<sub>2</sub> [32]

La Figure I.3 subdivise les techniques en deux catégories : les techniques basées sur la physique et les techniques basées sur les matériaux.

L'hydrogène comprimé à 800 bar offre une capacité volumétrique de 40 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, l'hydrogène liquide de 71 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [13] et la compression cryogénique de 87 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [33].

En plus des hydrures métalliques explicités précédemment qui peuvent atteindre une capacité volumétrique de 150 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, diverses techniques également basées

sur l'utilisation de matériaux sont aujourd'hui étudiées. Il est possible d'adsorber l'hydrogène au sein de structure poreuse comme les MOFs<sup>5</sup>, les zéolites<sup>6</sup> ou les nanomatériaux de carbone ( $20 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ )[34][13]. Les liquides organiques (LOHC, Liquid Organic Hydrogen Carrier) comme le méthylcyclohexane ( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ) ou perhydro-N-ethylcarbazole ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ ) peuvent stocker au-delà de  $50 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  [35]. Les hydrures complexes des métaux de transition comme  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ,  $\text{BaReH}_9$ , les hydrures complexes des métaux alcalins et autres comme  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  ( $> 100 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ ) ou encore les composés basés sur l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  ( $1100 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ ) sont des solutions qui permettent également d'atteindre une capacité volumétrique importante [34][13].

## II Propriétés de la liaison Hydrogène-Métal

### II.1 Caractéristiques de l'hydrogène

L'énergie de son état électronique fondamental est plus faible que l'énergie de liaison  $E_0 = 4,748 \text{ eV}$  et son rayon à l'équilibre est  $r_0 = 0,7416 \text{ \AA}$ . Avec une énergie de vibration du point-zéro (puits de l'état électronique fondamental)  $E_V^0 = 0,372 \text{ eV}$ , l'énergie de dissociation  $E_d$  est [36]

$$E_d = E_0 - E_V^0 = 4,476 \text{ eV} \quad (1.2)$$

Pour des températures supérieures à  $300 \text{ K}$  et des pressions inférieures à  $10 \text{ MPa}$ , ce qui correspond généralement au domaine d'étude de la liaison hydrogène-métal, le gaz peut être décrit comme un gaz idéal. Néanmoins, à  $T = 300 \text{ K}$  et  $P = 10 \text{ MPa}$ , le volume réel du gaz est supérieur de  $6,6 \%$  au volume du gaz idéal [37].

L'hydrogène est un élément aux caractéristiques uniques qui lui confèrent une réactivité avec de nombreux éléments : une valeur moyenne de l'électronégativité ( $\chi = 2,20$ ), une petite taille atomique ( $r_{Bohr} = 0,529 \text{ \AA}$ ) et une petite masse nucléaire ( $1,008 \text{ uma}^7$ )[37].

Pour rappel, l'électronégativité caractérise le degré de facilité à lier un électron à un atome neutre et/ou de difficulté à en détacher un. L'électronégativité constitue un indicateur du type de liaisons entre deux éléments. Si l'élément A a une électronégativité plus faible que l'élément B ( $\chi_A < \chi_B$ ) alors l'électron de A sera transféré à l'élément B pour former une liaison ionique  $\text{A}^+\text{B}^-$ . Si les électronégativités de A et B sont

5. Metal-Organic Frameworks, structures polymères poreuses constituées d'ions métalliques liés entre eux par des ligands organiques [34]

6. structures tridimensionnelles des silicates [34]

7. unité de masse atomique

semblables ( $\chi_A \approx \chi_B$ ) alors la liaison sera sans transfert de charges et donc covalente ou métallique. L'hydrogène a une électronégativité moyenne (2,20) et va donc former des liaisons chimiques variées avec de nombreux éléments [37].

Les calculs électroniques effectués pour l'hydrogène dans les métaux de transition ont montré que les orbitales de type 1s du proton s'hybrident fortement avec les orbitales d des atomes métalliques environnants pour former des orbitales moléculaires [37].

## II.2 Différents types de liaison Hydrogène-Métal

L'hydrogène réagit avec de nombreux éléments pour former divers composés qui peuvent être classés de manière pratique en fonction du type de liaison chimique impliquée.

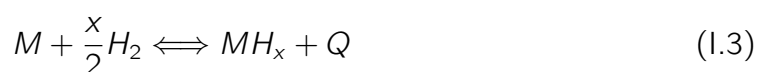
Les éléments d'électronégativité comparable à celle de l'hydrogène forment deux types de liaisons :

- Les éléments non métalliques des groupes III-V et métaux simples légers des groupes I-IV, forment des molécules ou des cristaux liés par covalence
- Les métaux de la bande d, les lanthanides et les actinides, forment des hydrures métalliques.

Les hydrures covalents, en raison des liaisons de Van der Waals entre les molécules sont liquides ou gazeux à température ambiante, et ceux qui sont solides sont thermiquement instables [38] [39]. Par exemple, l'eau ( $H_2O$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le silane ( $SiH_4$ ), le borohydrure d'aluminium ( $Al(BH_4)_3$ ), le méthane ( $CH_4$ ) et d'autres hydrocarbures ne peuvent pas être formés par réaction directe avec l'hydrogène gazeux mais par des réactions chimiques complexes. [40][39].

Les hydrures métalliques peuvent être appelés alliages interstitiels, car les sites interstitiels des réseaux métalliques sont occupés par des atomes d'hydrogène (H), de façon aléatoire à haute température et de façon régulière à basse température. Souvent, les réseaux métalliques eux-mêmes subissent des transitions structurales pour accueillir un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène dans les interstices. Ainsi, une variété de phases peut exister dans les alliages binaires M-H [37].

La plupart des hydrures se forment en contact direct avec l'hydrogène gazeux en suivant cette réaction :



Q étant la chaleur de réaction de l'hydruration. Ce processus peut être illustré selon l'énergie potentielle du dihydrogène (Figure I.4). Lorsque la molécule  $H_2$  est éloignée

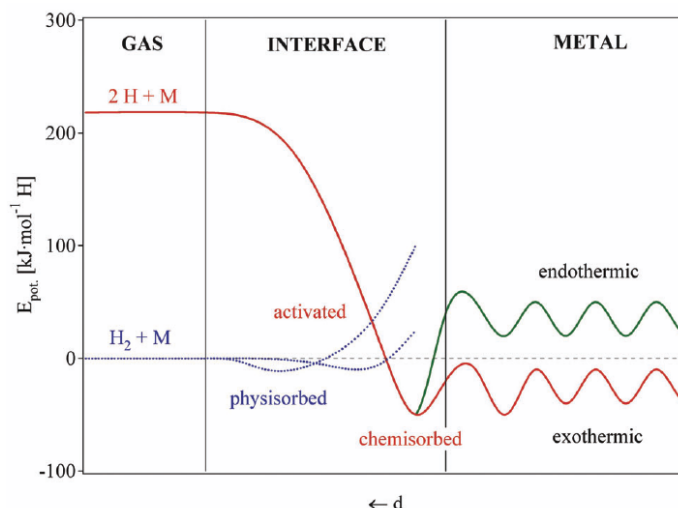


Figure 1.4 – Processus d'absorption de l'hydrogène simplifié sur une courbe en 1D de l'énergie potentielle. [13]

de la surface du métal, l'énergie de dissociation  $E_D$  vaut  $435,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En s'approchant du métal, la force de Van der Waals conduit la molécule à un état physisorbé avec une énergie  $E_{Phys}$  de l'ordre de  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Une barrière d'activation doit être franchie par  $\text{H}_2$ , pour se dissocier et former des liaisons métalliques. Chaque atome H partage son électron avec les atomes de métal de la surface dans un état chimisorbé ( $E_{Chem} \approx 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). L'atome d'hydrogène chimisorbé peut pénétrer sous la surface avant de diffuser dans les sites interstitiels du métal [13].

### II.3 Structure cristallographique du métal

L'hydrogène occupe les sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T). Les sites (O) et (T) de la structure cubique à faces centrées sont localisés dans des octaèdres et tétraèdres réguliers formés par les atomes métalliques contrairement à la structure cubique centrée où les polyèdres sont grandement déformés. Pour les sites (O) d'une structure BCC, deux atomes sont plus proches du site que les quatre autres atomes. Dans la structure hexagonal compact, les sites (O) et (T) sont également déformés lorsque le rapport des paramètres de réseau  $c/a$  s'écarte de la valeur idéale de 1,633 [39].

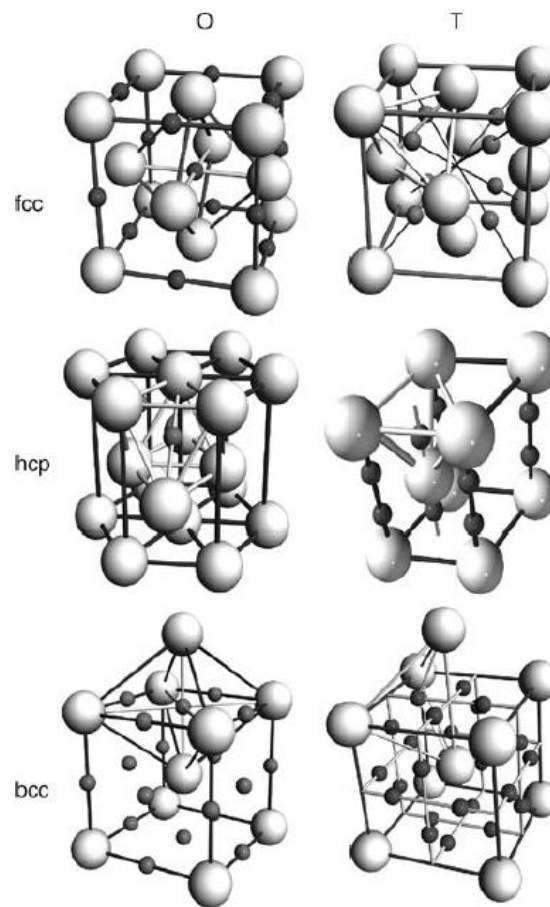


Figure I.5 – Sites interstitiels octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans les réseaux cubiques à faces centrées (fcc), hexagonaux compacts (hcp) et cubiques centrés (bcc) [39]

Pendant le processus d'hydruration, les sites interstitiels se remplissent à partir de l'énergie la plus basse jusqu'à l'énergie la plus élevée. A faible concentration d'hydrogène, les sites (O) sont favorisés dans la structure FCC et les sites (T) dans les structures HCP et BCC. Cependant, d'après le critère empirique de Westlake qui stipule que le diamètre minimum d'un site interstitiel est de  $0,4 \text{ \AA}$  et étant donné que la distance minimum entre deux atomes H est de  $2,1 \text{ \AA}$ , certains sites vont rester vides en raison de la répulsion entre les atomes H [39].

Pour les structures FCC et HCP, en considérant le critère de Westlake, pour chaque atome métallique, un site (O) et deux sites (T) sont disponibles pour l'hydrogène [39].

## II.4 Courbes isothermes de Pression - Composition

### II.4.1 Thermodynamique

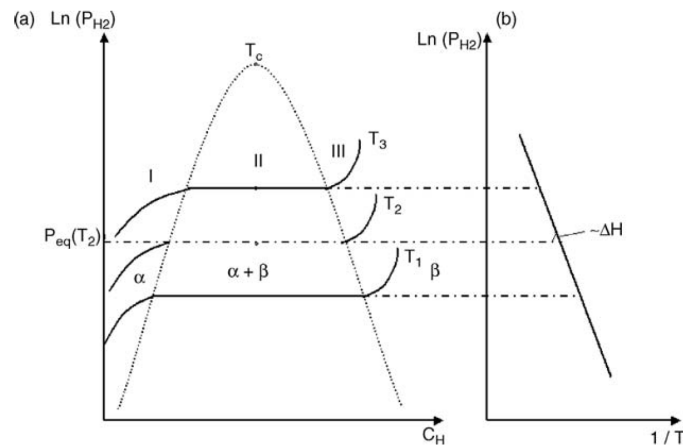


Figure I.6 – (a) Schéma d'une isotherme pression-composition.  $\alpha$  est la solution solide d'hydrogène et  $\beta$  est la phase hydrure  
 (b) Tracé de Van't Hoff donnant l'enthalpie de formation de l'hydrure  $\Delta H$  [39]

La thermodynamique du processus d'absorption peut être décrite par des courbes isothermes de Pression - Composition (Pression Composition Isotherme/Température, PCI/PCT) qui sont schématisées à la Figure I.6. Pour une température donnée (isotherme), la solubilité de l'hydrogène au sein du métal augmente avec la pression du gaz  $H_2$ . Dans ce système, l'équilibre entre les phases est influencé par les paramètres intensifs tels que la concentration d'hydrogène dans le métal, la pression d'hydrogène et la température. La variance est le nombre de paramètres intensifs modifiables sans rompre l'équilibre. C'est-à-dire, sans qu'il y ait l'apparition ou la disparition d'une phase [41].

D'après la règle de Gibbs, la variance  $v$  est :

$$v = C - P + 2 \quad (I.4)$$

$C$  étant le nombre de composants,  $P$  le nombre de phases et le chiffre 2 correspond aux contributions de la température et de la pression [39].

Dans la partie I du schéma d'une isotherme pression-composition (Figure I.6), l'hydrogène se dissout dans le réseau cristallin et forme une solution solide, la phase  $\alpha$ . Il y a 2 composants ( $H_2$  et métal) et 2 phases (phase gazeuse et solution solide  $\alpha$ ), la variance vaut alors 2. Ce qui signifie que deux paramètres intensifs peuvent évoluer librement sans rompre l'équilibre thermodynamique (nouvelle phase). L'hydrogène est



réparti aléatoirement dans le réseau et la température étant fixée, seules la pression et la concentration en hydrogène dans le métal peuvent évoluer. La concentration varie lentement avec la pression [39] et suit la loi de Sievert [37] :

$$x \propto \sqrt{p} \quad (1.5)$$

La concentration d'atomes H dissous dans le métal  $x$ , est le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène H et le nombre d'atomes du métal M :  $x = [H]/[M]$ . La racine carrée provient de la dissociation du dihydrogène  $H_2$ .

Rappelons que la loi de Sievert est valide car le gaz est considéré idéal et que le dihydrogène se dissocie avant de se dissoudre dans le métal. L'équilibre thermodynamique est donné par [39] :

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2}(p, T) = \mu_H(p, T, x) \quad (1.6)$$

Avec  $\mu_{H_2}$  et  $\mu_H$  respectivement le potentiel chimique de  $H_2$  et H.

Avec l'augmentation de la pression de  $H_2$ , la concentration en H augmente jusqu'à ce que l'interaction H-H soit trop importante [39][42]. La nucléation de la phase  $\beta$  plus concentrée en H apparaît (partie II). Le système est composé de 3 phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $H_2$ ) et 2 composants (métal et hydrogène) et a donc une variance de 1. Un seul paramètre intensif peut évoluer librement sans rompre l'équilibre, il y a donc un plateau de pression qui correspond à la coexistence entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Le ratio H/M continue à augmenter pendant la transition de phase. A la pression d'équilibre  $P_{eq}$ , le système suit la loi de Van't Hoff :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{équilibre}}}{P_{\text{atmosphère}}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{formation}}}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_{\text{formation}}}{R} \quad (1.7)$$

Avec  $P_{\text{atmosphère}}$ , la pression atmosphérique,  $\Delta H_{\text{formation}}$ , l'enthalpie de formation,  $\Delta S_{\text{formation}}$ , l'entropie de formation de l'hydrure et R la constante des gaz parfaits. La fin du plateau d'équilibre coïncide avec la disparition de la phase  $\alpha$ . Dans la partie III, le système retrouve une variance de 2 et la pression recommence à augmenter. L'hydrogène s'insère dans la phase  $\beta$  jusqu'à saturation de cette phase en hydrogène.

Pour la plupart des alliages métalliques, la formation d'hydrures entraîne un changement de structure cristallographique tout en gardant la même composition métallique. Les hydrures  $\beta$  et  $\gamma$  ont la même composition métallique mais pas la même structure que la solution solide  $\alpha$ . Pour une température donnée T, l'équilibre entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  se fait à pression constante comme expliqué précédemment (Figure I.7) :

$$\mu_{H_2}^{H_2}(P_{\text{équilibre } 1}) = \mu_H^\alpha(c_{H, \text{équilibre } 1}^\alpha) = \mu_H^\beta(c_{H, \text{équilibre } 1}^\beta) \quad (1.8)$$

$$\mu_M^\alpha(c_{H, \text{équilibre } 1}^\alpha) = \mu_M^\beta(c_{H, \text{équilibre } 1}^\beta) \quad (1.9)$$

Avec  $P_{\text{équilibre } 1}$ , la pression du plateau d'équilibre entre  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $c_{H, \text{équilibre } 1}^\alpha$  et  $c_{H, \text{équilibre } 1}^\beta$ , les compositions respectives de  $\alpha$  et  $\beta$  à la pression  $P_{\text{équilibre } 1}$ .

La thermodynamique reste inchangée pour les alliages pouvant former plusieurs hydrures à différents plateaux d'équilibre. Les équations sont identiques pour le plateau 2, hormis que les phases en équilibre sont  $\beta$  et  $\gamma$ .

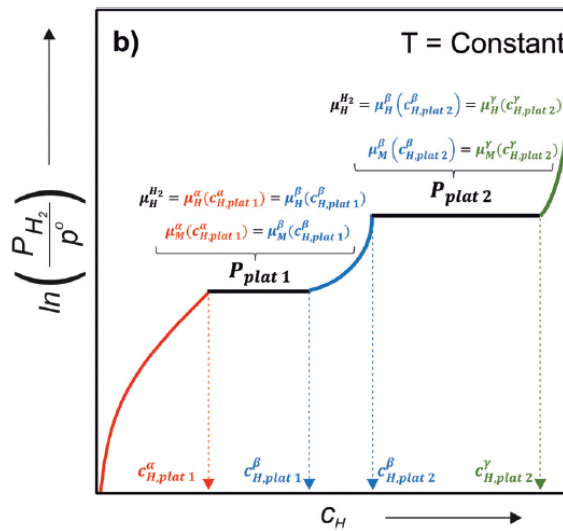


Figure 1.7 – Diagramme PCT d'un système hypothétique [43]

La quantité d'hydrogène absorbée à une température et une pression données est déterminée par les propriétés thermodynamiques, qui dépendent de la composition de l'alliage. Les innombrables possibilités de compositions des HEAs peuvent être explorées pour concevoir de nouveaux alliages avec des propriétés thermodynamiques variées [43].

#### II.4.2 Isotherme d'absorption et de désorption

Les isothermes pression-composition peuvent être mesurées en absorption et en désorption. Le plateau d'équilibre mesuré en absorption présente une pression plus élevée que le plateau d'équilibre mesuré en désorption ce qui crée une hystérèse, schématisée à la Figure 1.8.

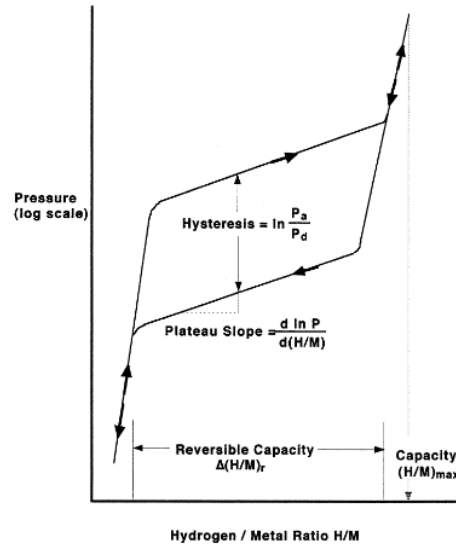


Figure I.8 – Schéma de la boucle d'hystérèse d'une isotherme pression-composition [44]

L'hystérèse est représentée par la différence d'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G_{H_2}(hyst) = RT \ln(P_A/P_D) \quad (I.10)$$

$P_A$  et  $P_D$  étant respectivement les pressions d'équilibre en absorption et en désorption. D'après Flanagan et al., le « véritable » plateau d'équilibre se situe entre  $P_A$  et  $P_D$  [45][39].

La capacité réversible dépend également des conditions expérimentales, ce n'est pas une valeur intrinsèque [44].

La plateau d'équilibre est rarement « plat » comme représenté à la Figure I.6.

### II.4.3 Isotherme pression-composition réelle

Expérimentalement, les isothermes pression-composition ne présentent pas toujours un unique plateau comme à la Figure I.6. A titre d'illustration, le composé  $Ti_{1,0}V_{1,1}V_{0,9}$  de structure BCC forme trois hydrures différents de structure BCC et FCC et a deux plateaux d'équilibre comme le montre la Figure I.9 où le premier plateau est proche de 0,01 MPa et le second est autour de 1 MPa [46].

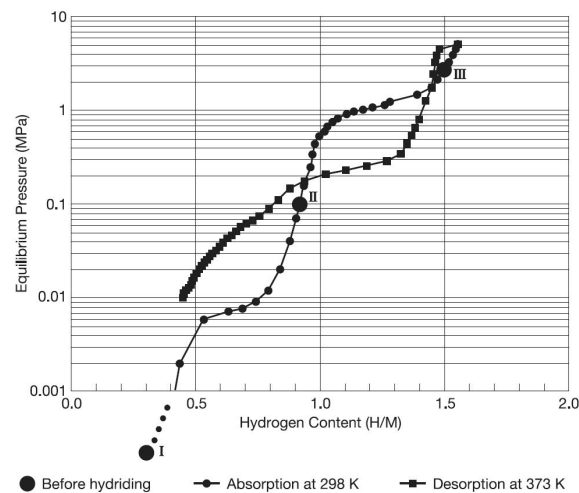


Figure I.9 – Isothermes Pression-Composition d'absorption à 298 K et de désorption à 373 K de  $Ti_{1.0}V_{1.1}V_{0.9}$  brut de fusion [46]

L'hydrure I est de structure BCC avec un ratio H/M inférieur à 0,5. A partir du ratio H/M = 1, les atomes H occupent les sites (O) du réseau devenu FCC (Hydrure II ou Monohydrure) puis les atomes occupent les sites (T) du réseau qui est toujours FCC et de ratio H/M = 2 (Hydrure III ou Dihydrure)[46].

### III Alliages multi-élémentaires (MPEA) et à haute entropie (HEA)

#### III.1 Prémices

Depuis 5000 ans, le développement de matériaux est basé sur la stratégie suivante : sélectionner un composant principal sur la base d'une exigence d'une propriété primaire, et ajouter d'autres composants pour conférer des propriétés secondaires au matériau final. Cette stratégie conventionnelle a conduit au développement de nombreux matériaux fonctionnels [47]. Dès les années 70, deux chercheurs de laboratoires différents vont introduire un nouveau concept pour la synthèse d'alliages indépendamment l'un de l'autre. Mais ce n'est qu'en 2004 que deux publications issus de leur travaux, vont clairement définir une nouvelle stratégie d'élaboration d'alliages.

##### III.1.1 Découverte de l'alliage de Cantor

En 1979, Brian Cantor, de l'université du Sussex (UK), propose une nouvelle approche : réaliser des alliages à partir d'un mélange équiatomique de différents éléments. Cette suggestion n'a pas été jugée réaliste par ses pairs. Malgré cela, des alliages

équimolaires de 16 éléments et de 20 éléments ont été synthétisés par fusion puis refroidis et solidifiés sous air [48]. Les deux matériaux se sont solidifiés avec une micro-structure complexe formée de différentes phases (Figure I.10)



Figure I.10 – Micrographe optique de l'alliage équiolaire multiphasé de 20 éléments MgAlSiMnCrFeCoNiCuZnGeNbMoAgCdSnSbWPbBi [47]

Une analyse par rayons X à dispersion d'énergie dans un microscope électronique à balayage a mis en évidence que l'une de ces phases était principalement constituée de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel, dans des proportions approximativement égales. L'alliage équiolaire de ces cinq éléments a ensuite été synthétisé et le diffractogramme des rayons X a montré que l'alliage était monophasé de structure cubique à face centrée (fcc). Il a été surprenant d'obtenir un alliage monophasé alors que le chrome et le fer sont de structure cubique centrée (bcc), le manganèse de structure cubique centrée complexe, le cobalt de structure hexagonale compact et que seul le nickel possède une structure à faces centrées [49]. L'alliage  $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$  est depuis connu sous le nom d'alliage de Cantor. A partir de 1995, en se basant sur la composition originelle  $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ , différents alliages de cinq éléments ou plus ont été synthétisés en ajoutant du titane, du vanadium, du cuivre, du germanium et du niobium, dans des proportions équiatomiques et non-équiatomiques. Certains alliages étaient monophasés de structure cubique centrée, cubique à faces centrées ou biphasés avec ces deux types de structures [47]. Ces résultats sont d'abord présentés lors d'une conférence à Oxford en 2002 (Rapidly Quenched and Metastable Materials conference, RQ11) avant d'être publiés en 2004 : Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [50].

### III.1.2 Début des alliages à haute entropie, les travaux de Yeh

En 1995, Jien-Wei Yeh développe indépendamment de Brian Cantor, l'idée qu'une haute entropie de mélange peut favoriser le mélange des éléments et réduire le nombre de phases [51]. Avec ses étudiants, ils synthétisent 40 alliages équimolaires par fusion à l'arc électrique. Des analyses ont été menées sur la microstructure, la dureté et la résistance à la corrosion de ces alliages avant et après recuit. A partir de ces données, 20 alliages à base de titane, vanadium, chrome, fer, cobalt, nickel, cuivre, molybdène, zirconium, palladium et aluminium ont été choisis. Ces alliages ont été divisés en trois séries équiatomiques de 6 à 9 éléments chacune : série Cu, série Al et série Mo [52]. Une structure dendritique a été observée dans les alliages sans recuit. Le niveau de dureté reste similaire entre les alliages recuits et non-recuits. Dans chaque série, l'augmentation du nombre d'éléments mène à une augmentation de la dureté mais à partir de 9 éléments une légère diminution est observée. Pour expliquer ce durcissement, les hypothèses d'une plus grande distorsion de réseau et de plus fortes liaisons chimiques ont été proposées. De 1998 à 2003, l'équipe de Yeh a mené de nombreuses études portant sur le comportement à la déformation, le comportement à l'usure et le comportement au recuit de ces alliages à haute entropie (HEA). Des études sur le dépôt de films minces d'alliages à haute entropie par pulvérisation magnétron ont également été menées ainsi que sur les revêtements de HEA obtenus par pulvérisation thermique [52].

En 2004, Jien-Wei Yeh publie un premier article sur les MPEAs « Multi-principal-element alloys », puis quelques mois après, il est le premier à expliciter le concept des High Entropy Alloys (HEAs) avec l'alliage  $\text{CuCoNiCrAl}_3\text{Fe}$  de structure cubique centré et l'alliage  $\text{CuCoNiCrFe}$  de structure cubique faces centrées [53]. Il explique dans cet article que le concept des HEAs n'est pas uniquement une définition de composition mais aussi une zone nouvelle et inexplorée de la métallurgie avec de nombreuses possibilités de nouveaux matériaux, de nouveaux phénomènes, de nouvelles théories et de nouvelles applications [52].

Toujours en 2004, les effets sur la microstructure et les propriétés mécaniques des différentes voies de synthèses et/ou de variation de compositions sont étudiées. Par exemple, sont étudiés des alliages  $\text{AlSiTiCrFeCoNiMo}_{0,5}$  et  $\text{AlSiTiCrFeNiMo}_{0,5}$  pour les revêtements par projection thermique afin d'améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure [54] ; l'effet de l'ajout de bore sur la résistance à l'usure et à la compression sous haute température de  $\text{CuCoNiCrAl}_{0,5}\text{Fe}$  [55] ; la formation de structure cristallographique simple dans les alliages  $\text{CuCoNiCrAlFeTiV}$  [56] ou encore la réalisation de films de nitrure nanostructurés des alliages  $\text{FeCoNiCrCuAlMn}$  et  $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0,5}$  par

pulvérisation réactive en courant continu [57]. Ce dernier article marque le début des céramiques à haute entropie (HEC) comme les nitrures, les carbures, les carbonitrures et les oxydes [52].

### III.2 Définition

Le terme d'alliages à haute entropie a été proposé par Yeh en 2004 [53].

Dans le cas d'un alliage équiatomique à l'état liquide ou à l'état de solution solide régulière, l'entropie configurationnelle par mole se calcule à partir l'expression suivante :

$$\Delta S_{conf} = R \times \ln n \quad (I.11)$$

avec  $n$  qui est le nombre de composants et  $R$  la constante des gaz parfaits (8,314 J/K/mol). Dans cette définition de l'entropie configurationnelle, les atomes sont considérés étant dans une solution idéale et sont donc répartis aléatoirement et ont tous la même taille. Dans le cas d'une solution réelle, un terme configurationnel d'excès vient s'ajouter à l'entropie configurationnelle idéale. En plus de ce terme configurationnel d'excès, d'autres termes prennent part à l'entropie de mélange totale  $\Delta S_{mix}$  qui a donc quatre contributions : configurationnelle totale ( $\Delta S_{conf} + \Delta S_{excès}$ ), vibrationnelle, magnétique et électronique. L'entropie de configuration idéale  $\Delta S_{conf}$  dominant les trois autres contributions et le terme configurationnel d'excès  $\Delta S_{excès}$  est généralement négatif et disparaît lorsque la compacité atomique (atomic packing density) est très faible [58]. C'est pourquoi l'entropie de configuration  $\Delta S_{conf}$  est souvent représentée comme l'entropie de mélange  $\Delta S_{mix}$  [59][52].

L'entropie de configuration diminue la ségrégation et la tendance à s'ordonner des atomes [60][53]. Par conséquent, les alliages contenant de nombreux éléments principaux ont plus de probabilités de former des solutions solides lors de la solidification que les composés intermétalliques.

Pour tirer pleinement profit de l'entropie de mélange maximale, les alliages à haute entropie sont définis comme étant ceux composés de cinq éléments principaux ou plus dans des rapports équimolaires (Figure I.11). Pour étendre le champ de ce concept, la définition a été élargie aux alliages avec des concentrations atomiques comprises entre 5 et 35% [53].

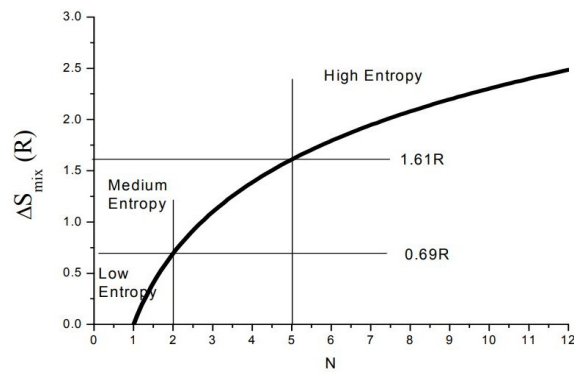


Figure I.11 – L'entropie de mélange d'alliages équiatomiques en fonction du nombre de composants [61]

Cette terminologie a été critiquée par la suite dans la littérature comme l'explique B.Cantor [47] [62] [63] [52] [64] [65] [66], avant d'être complètement acceptée, notamment sur la distinction entre basse, moyenne et haute entropie. Le terme de moyenne entropie concerne les éléments ayant moins de 5 éléments et au-delà il s'agit de haute entropie.

D'autres noms alternatifs ont vu le jour comme les alliages à multi-éléments principaux (multiple-principal-element alloys) ; compositionally-complex et complex concentrated alloys, alliages à compositions complexes et concentrés complexes [47] [62] [63] [52][64] [65] [66].

### III.3 Propriétés principales

Les alliages multi-élémentaires font apparaître quatre caractéristiques principales [67][47][52] : une haute entropie ; une distorsion de réseau importante ; une diffusion lente et complexe ; un effet « cocktail » des éléments.

- La haute entropie peut inhiber la formation de composés stœchiométriques au profit de la formation d'une solution solide puisqu'un alliage ayant plusieurs éléments principaux à une forte probabilité d'avoir un  $\Delta H_{mix}$  moyen en raison de la proportion de paires d'atomes différents au sein de la phase [52].
- La distorsion de réseau résulte de la différence de taille entre les atomes (Figure I.12). Chaque atome est entouré d'atomes différents ce qui engendre des liaisons chimiques et une structure électronique non symétriques. L'atome subit alors une déformation et une contrainte du réseau plus importante que dans les alliages conventionnels.



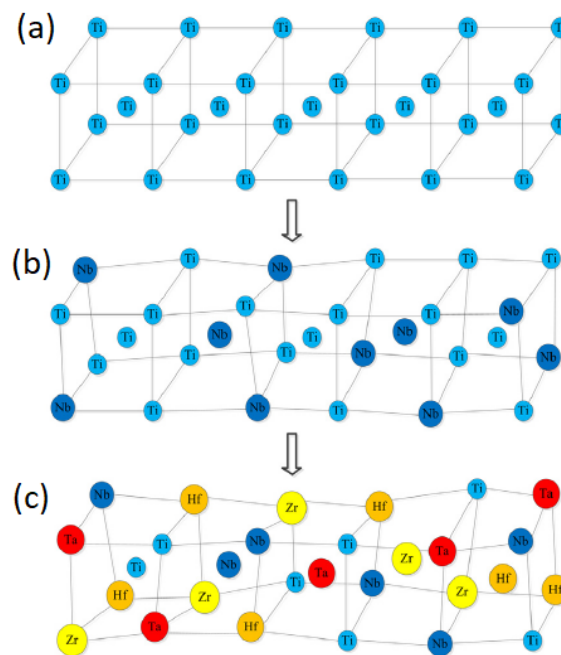


Figure I.12 – Représentations de la structure cristalline BCC : (a) réseau « parfait » (Ti) ; (b) réseau légèrement déformé par l'ajout d'un élément (solution solide TiNb) ; (c) réseau fortement déformé par l'ajout de quatre éléments dans le Ti métal (TiNbTaZrHf HEA) [68]

- La diffusion lente est proposée par Yeh [53] pour expliquer la formation de nanoparticules de structure BCC au sein de l'alliage CuCoNiCrAlFe. Des nanostructures cristallines similaires ne sont que rarement observées dans des alliages conventionnels ou amorphes. La difficulté de diffusion des éléments sur une longue portée dans un alliage multi-élémentaire diminue les vitesses de nucléation et croissance ce qui mène à la formation de cristallites ultrafines. Plusieurs études ont été menées pour mieux comprendre ce phénomène et une divergence subsiste entre ceux qui approuvent [69] et ceux qui s'opposent [70] à ce concept comme étant une des propriétés principales des HEA. Cet effet dépendrait des composants spécifiques de l'alliage, ne serait pas directement proportionnel au nombre de composants et ne serait que « relatif » par rapport aux matériaux conventionnels à une température équivalente [47].
- L'effet cocktail proposé par Ranganathan [71] est relatif à l'effet du nombre d'éléments sur la structure finale. Selon la règle de Gibbs, le nombre de phases en équilibre augmente avec le nombre de constituants et un alliage multi-composant devrait cristalliser en plusieurs intermétalliques. Cependant, les auteurs observent expérimentalement qu'au-delà de 3 composants, le nombre d'intermétalliques diminue.

### III.4 Thermodynamique

La définition des alliages à haute entropie demeure controversée. Notamment en raison de la complexité microstructurale. La composition de l'alliage et la vitesse de refroidissement [72] ont une influence sur la microstructure finale de l'alliage. La définition la plus généralement acceptée consiste à définir les HEAs comme étant des solutions solides monophasées [52]. Cependant une haute entropie configurationnelle supérieure à  $1,5R$ , (où  $R$  est la constante des gaz parfaits [73]) n'empêche pas la formation de plusieurs solutions solides [74], de composés intermétalliques ou d'une solution solide amorphe [75]. Les paramètres physicochimiques tels que la différence de taille atomique, l'enthalpie de mélange, l'entropie de mélange et la température de fusion sont utilisés pour prédire la formation des différentes phases à l'équilibre pour des compositions données [76][77][78][79].

#### III.4.1 Description des paramètres thermodynamiques

La formation des phases est thermodynamiquement contrôlée par l'énergie libre  $G$  :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (I.12)$$

Avec  $\Delta G_{mix}$ , l'énergie libre de Gibbs de mélange,  $\Delta H_{mix}$ , l'enthalpie de mélange,  $\Delta S_{mix}$ , l'entropie de mélange et  $T$  la température de fusion de l'alliage. Le terme  $\Delta S_{mix}$  inclut toutes les sources d'entropie (configurationnelle, vibrationnelle, électronique et magnétique). Une estimation de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  à partir de l'enthalpie de mélange des alliages binaires équiatomiques  $AB$   $\Delta H_{AB}^{mix}$ , a été proposée par Y. Zhang [78] :

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad (I.13)$$

L'entropie de mélange  $\Delta S_{mix}$  est souvent considérée comme étant égale à l'entropie configurationnelle  $\Delta S_{conf}$  :

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (I.14)$$

Cette simplification traduit que les HEAs sont considérés comme étant à l'état liquide ou formant une solution solide idéale. La phase de solution solide est la phase la plus simple à former et la plus stable lorsque que son  $\Delta G_{mix}$  est le plus bas parmi

les  $\Delta G_{mix}$  de toutes les phases possibles. Le calcul de  $\Delta G_{mix}$  de toutes les phases possibles pour un alliage de quatre composants est laborieux, c'est pourquoi une autre stratégie est nécessaire pour prédire la formation de solutions solides. L'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  et le produit de l'entropie de mélange et de la température de fusion de l'alliage  $T\Delta S_{mix}$  n'ont pas la même influence sur la formation de la solution solide.

A.R. Miedema, P.F. de Châtel et F.R. de Boer ont montré expérimentalement que l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  de l'alliage liquide influe sur la formation des phases dans un système binaire. Si  $\Delta H_{mix} < 0$ , un ou plusieurs composés sont stables ; si  $\Delta H_{mix} > 0$ , il y a immiscibilité dans la phase liquide et par conséquent il n'existe pas de composés stables dans la phase solide [80]. Pour un alliage à plusieurs éléments, l'influence de  $\Delta H_{mix}$  est similaire [79] :

- Si  $\Delta H_{mix} < 0$ , la possibilité de former un composé intermétallique est plus importante. Plus la valeur est négative, plus la force des liaisons entre les éléments est grande.
- Si  $\Delta H_{mix} > 0$ , plus la valeur est grande, plus la miscibilité des éléments est faible ce qui engendre une ségrégation des éléments.

En résumé, une valeur absolue  $|\Delta H_{mix}|$  élevée empêche la formation d'une solution solide alors qu'une valeur proche de zéro conduit à une solution solide stable.

Dans le cadre des HEA,  $\Delta S_{mix}$  est élevée et a donc une importante contribution dans la formation d'une solution solide. Une valeur élevée de  $\Delta S_{mix}$  diminue l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_{mix}$  et entraîne une distribution aléatoire des éléments dans le réseau cristallin et une diminution de la ségrégation des éléments. La solution solide est donc plus facile à former et est plus stable que les composés intermétalliques. L'effet de l'entropie est encore plus important lorsque la température augmente. La valeur  $T\Delta S_{mix}$  permet d'évaluer la force motrice de la formation des solutions solides [79].  $\Delta H_{mix}$  et  $T\Delta S_{mix}$  sont donc deux facteurs importants dans la formation de solution solide. La formation de la phase a lieu à une température proche de la température de fusion  $T_m$ , qui est utilisée pour évaluer la contribution entropique  $T\Delta S_{mix}$ . Le paramètre  $\Omega$  caractérise la compétition entre  $T_m\Delta S_{mix}$  et  $\Delta H_{mix}$ , et permet d'estimer la possibilité de formation de la solution solide et sa stabilité [79][81] :

$$\Omega = \frac{T_m\Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1.15)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^N x_i(T_m)_i \quad (1.16)$$

avec  $T_m$  la température moyenne de fusion de l'alliage à N élément et  $(T_m)_i$  la température de fusion du  $i^{eme}$  composant de l'alliage.

La taille des atomes a également un impact sur la formation des phases. Les lois de Hume-Rothery définissent de façon empirique les conditions nécessaires pour obtenir une solution solide de substitution à partir de deux éléments [82][83][84][85].

En s'inspirant des règles de Hume-Rothery, des règles ont été édictées pour prendre en compte un système à N corps. Elles s'ajoutent aux paramètres thermodynamiques pour prédire la formation des phases.

La différence de taille atomique  $\delta$  est définie par [78] :

$$\delta\% = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{d_i}{\sum_{j=1}^n c_j d_j}\right)^2} \quad (1.17)$$

avec N le nombre d'éléments,  $c_i$  et  $c_j$  la composition du  $i^{eme}$  et  $j^{eme}$  élément et  $d_i$  et  $d_j$  le diamètre atomique du  $i^{eme}$  et  $j^{eme}$  élément.

La différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  est définie par [77] :

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(\chi_i - \sum_{i=1}^n c_i \chi_j\right)^2} \quad (1.18)$$

Avec  $\chi_i$  l'électronégativité de Pauling du  $i^{eme}$  élément.

La concentration en électrons de valence (VEC) joue un rôle critique en ce qui concerne la stabilité des phases et les propriétés physiques des alliages. Le nombre total d'électrons incluant les électrons d sur la couche de valence est utilisée [77] :

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i \quad (1.19)$$

Avec  $(VEC)_i$ , la VEC du  $i^{eme}$  élément.

### III.4.2 Utilisation des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques permettent de classer les alliages et d'en déduire des plages caractérisées par une structure multiphasée ou monophasée. X. Yang met en relation sur la Figure I.13, la différence de tailles atomiques  $\delta$  avec l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$ , le paramètre  $\Omega$ , la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  et la VEC à partir des données de la littérature et des équations I.17, I.18, I.19) [86].

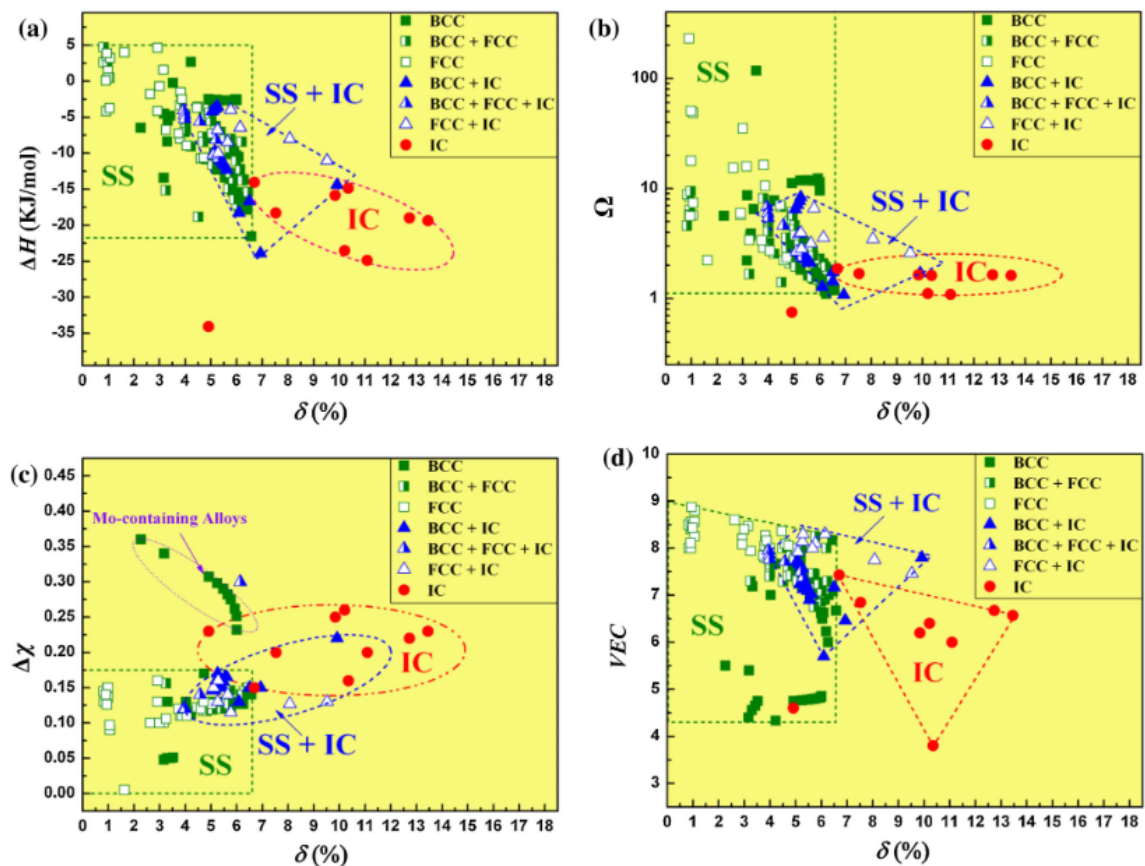


Figure I.13 – Relation entre les paramètres  $\delta$  et  $\Delta H_{mix}$  (a),  $\Omega$  (b),  $\Delta\chi$  (c) et VEC (d) pour les HEAs rapportés. ("SS" indique la région où seule la solution solide se formera ; "IC" indique la région où les alliages contiendront principalement des composés intermétalliques et d'autres phases ordonnées ; "S + I" indique la région où les solutions solides et les composés ordonnés pourraient se former) [86]

La différence de taille atomique  $\delta$  a un rôle déterminant lors de la formation des phases. Une faible valeur de  $\delta$  ( $\delta \leq 6,6$  %) favorise la formation d'une solution solide [78][86]. Parmi les quatre relations proposées par X. Yang,  $\delta - \Delta H_{mix}$ ,  $\delta - \Omega$  et  $\delta - \Delta\chi$  semblent être les plus intéressantes pour expliquer « empiriquement » la formation de solution solide qui est favorisée pour les paramètres suivants :

- $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq -5$  kJ/mol
- $\Omega \geq 1,1$
- $\Delta\chi \leq 0,175$

Cependant, comme illustré sur la Figure I.13, les paramètres  $\delta$ ,  $\Delta H_{mix}$ ,  $\Omega$  et  $\Delta\chi$  sont nécessaires mais ne sont pas des conditions suffisantes pour la formation de solution solide. Il existe des exceptions, par exemple avec les alliages contenant du molybdène. La VEC semble déterminante pour différencier la stabilité entre les

solutions solides de structure cubique centrée (BCC) et cubique à faces centrées (FCC) [86].

## IV MPEA et HEA pour le stockage de l'hydrogène

Les solutions solides BCC ont montré un certain potentiel notamment en terme de capacité gravimétrique [43]. Cependant les composés intermétalliques et les solutions solides BCC ne réunissent pas simultanément tous ces critères :

- Capacité massique réversible supérieure à 2 %
- Plateau d'équilibre unique et supérieur à 1 bar et à température ambiante
- Cinétique d'hydruration et de déshydruration rapide
- Température de déshydruration modérée  $< 200^{\circ}\text{C}$
- Coût du matériau modéré

Cette nouvelle classe d'alliages a ouvert une zone inexplorée de la métallurgie et offre de nombreuses possibilités comme l'a suggéré Jien-Wei Yeh [52]. Les propriétés mécaniques ont été étudiées en premier, mais les possibilités semblent tout aussi grandes pour les propriétés fonctionnelles, notamment pour le stockage de l'hydrogène. Les HEAs et MPEAs élargissent les possibilités dans l'optique d'identifier un composé réunissant ces critères.

### IV.1 Premier HEA pour le stockage de l'hydrogène

Les premiers alliages à haute entropie à avoir été étudiés pour le stockage de l'hydrogène en premier, sont basés sur les compositions  $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$  [87][52]. Ces compositions sont des phases de Laves (C14) de structure hexagonale  $\text{AB}_2$  où les sites A sont occupés par Ti et Zr et les sites B par Co, Fe, Mn et V. La structure reste inchangée après hydruration. La Figure I.14 qui représente des PCT enregistrées à  $25^{\circ}\text{C}$  met en évidence l'influence de la composition sur la pression d'équilibre et la capacité d'absorption [52].

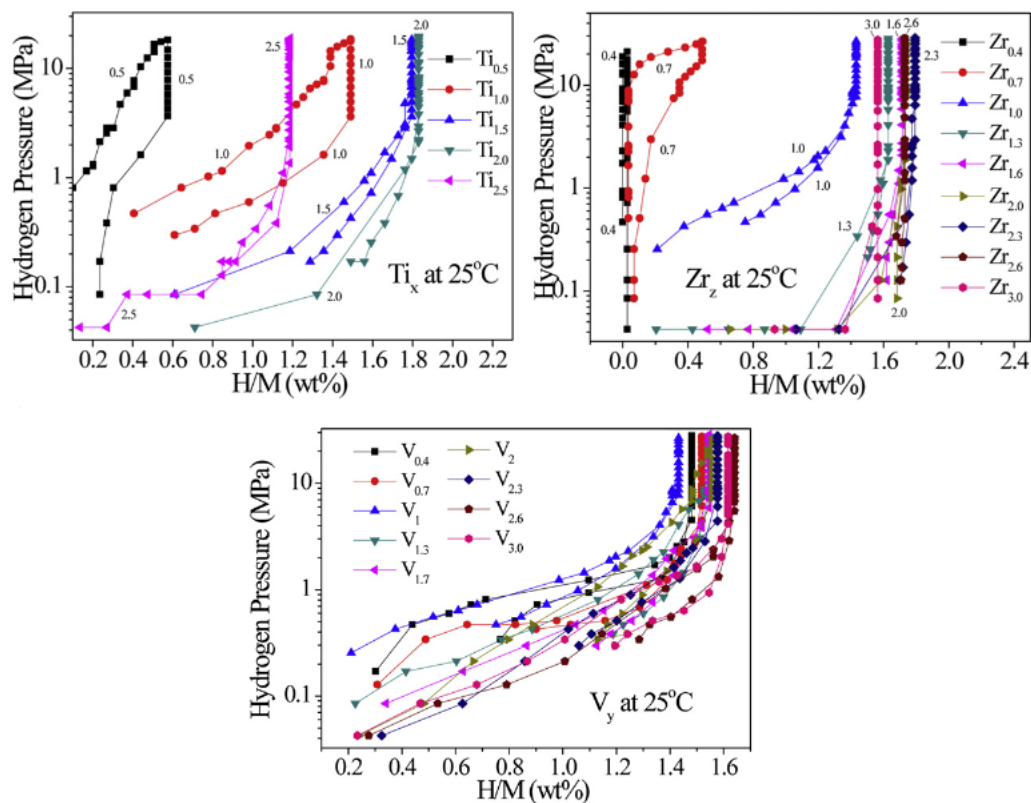


Figure I.14 – Isothermes de Pression-Composition à 25°C pour les différents alliages  $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$  [87]

Par la suite, de nombreuses compositions vont être étudiées. Les alliages à haute entropie les plus prometteurs peuvent être classés en deux catégories : les HEAs de structure cubique centrée et les HEAs de structure hexagonales de Laves C14 [43].

## IV.2 Solution solide de structure cubique centrée

Comme les alliages conventionnels, les HEA/MPEAs ont des sites interstitiels présents dans la structure cubique permettant d'atteindre un rapport H/M égale à 2. Compte tenu de la masse molaire des métaux de transition, une capacité gravimétrique intéressante est attendue (au minimum 1,5 % massique). Les éléments de transition 3d et 4d sont les plus utilisés, notamment les éléments Ti, V et Zr [52].

L'hydruration s'accompagne généralement d'une transition structurale. Les HEA/MPEAs qui cristallisent dans un système cubique centrée (BCC), voient leur structure modifiée en cubique à faces centrées (FCC) ou quadratique (BCT).

Le tableau I.2 présente des HEA/MPEAs de structure BCC ainsi que leurs propriétés de sorption respectives.

Composition nominale	Synthèse	Phase alliage	Phase hydrure	Capacité gra- vimétrique (%)	Réf.
TiZrNbHf	Fusion à l'arc	BCC	BCT	2,7 %	[88]
Ti <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,2</sub> Hf <sub>0,2</sub> Nb <sub>0,4</sub>	Fusion à l'arc	BCC	FCC	1,12 %	[89]
Ti <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,2</sub> Hf <sub>0,2</sub> Mo <sub>0,4</sub>	Fusion à l'arc	BCC	BCT	0,92 %	[89]
Ti <sub>135</sub> V <sub>35</sub> Nb <sub>20</sub> Cr <sub>5</sub> Mn <sub>5</sub>	Fusion à l'arc	BCC	BCC + FCC	2,47 %	[90]
TiZrNbMoV	LENS <sup>8</sup>	BCC + type NbTi <sub>4</sub>	in- + FCC termétallique + phase riche α Zr	2,3 %	[91]
MgAlTiFeNi	Broyage mécanique	BCC	BCC TiH <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>	1%	[92]
Mg <sub>28</sub> V <sub>28</sub> Al <sub>19</sub> Cr <sub>19</sub> Ni <sub>6</sub>	Broyage mécanique	BCC	BCC	0,3 %	[93]
Mg <sub>10</sub> Ti <sub>30</sub> V <sub>25</sub> Zr <sub>10</sub> Nb <sub>25</sub>	Broyage mécanique	BCC	FCC	2,7 %	[94]

Tableau I.2 – Tableau des propriétés structurales et de sorption d'alliages à haute entropie de structure cubique centrée

M.M. Nygård et al. ont étudié la structure et les propriétés de stockage de l'hydrogène d'une série d'alliages quaternaires et quinaires à haute entropie liés au système ternaire TiVNb avec des rapports H/M compris entre 0,5 et 2. Il a été remarqué une corrélation entre la VEC, la capacité en hydrogène et la température de désorption : Les alliages aux capacités les plus importantes ont une faible VEC et une température de désorption comprise entre 200 et 500°C [88].



### IV.3 Solution solide de structure hexagonale

Des structures plus complexes comme les phases de Laves peuvent être intéressantes pour le stockage. Contrairement à la structure BCC, après hydruration la structure C14 reste inchangée et augmente de paramètre de maille. L'alliage TiVCrFeNiZr voit son volume de maille augmenter de 14% après hydruration [95]. L'alliage CoFeMn-TiVZr introduit en début de paragraphe est un premier exemple, avec une structure hexagonale C14 [87][52].

Le tableau I.3 présente des HEA/MPEAs de structure C14 ainsi que leurs propriétés de sorption respectives.

Composition nominale	Synthèse	Phase alliage	Capacité gravimétrique (%)	Pression d'équilibre (bar)	Réf.
TiVCrFeNiZr	LENS	C14 + riche Ti	1,81	< 1 (50°C)	[96]
$Cr_xFe_yMn_wTi_xV_yZr_z$	Fusion à l'arc	C14 + BCC	0,83 < c < 1,92	< 1 (5/25/80°C)	[97]
TiCrMnFeNiZr	Fusion à l'arc	C14 + BCC	1,6	~ 10 (305K)	[98]
TiZrNbFeNi	Fusion à l'arc	C14 + BCC + B2	1,64	~ 3 (305 K)	[99]
$Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}Ni_{15}$	Fusion à l'arc	C14	1,38	~ 3 (305 K)	[99]
TiVCrFeNiZr	Fusion à l'arc	C14	1,6	~ 1 (35°C)	[95]
TiZrFeMnCrV	Fusion à l'arc + broyage mécanique	C14	1,80	< 1 (0/15/25°C)	[100]

Tableau I.3 – Tableau des propriétés structurales et de sorption d'alliages à haute entropie de structure hexagonal C14

Selon la composition de l'alliage  $Cr_uFe_vMn_wTi_xV_yZr_z$  ( $0 \leq u,v,w,x,y,z \leq 2$ ), la capacité gravimétrique varie entre 0,83 et 1,92 % à 25°C. L'alliage CrMnTiVZr a la meilleure capacité mais la pression d'équilibre est très basse (Figure I.15a). La pression d'équilibre est également très basse pour l'alliage TiZrFeMnCrV de 0 à 30°C, ce qui implique une température de désorption élevée (Figure I.15b).

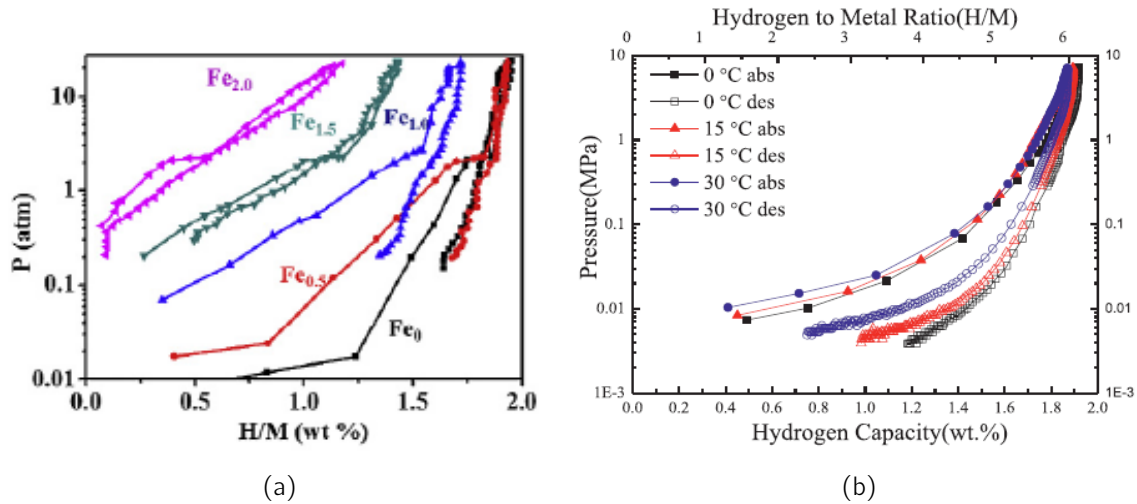


Figure I.15 – (a) Mesures PCI de CrFe<sub>v</sub>MnTiVZr à 25°C [97] et (b) Courbes PCT pour l'alliage TiZrFeMnCrV à 0, 15 et 30 °C [100]

## V Objectifs de la thèse

La plupart des composés intermétalliques ont une faible densité énergétique par unité de masse sous conditions ambiante [101][52] et les alliages ternaires de solutions solides ont une meilleure capacité mais des cinétiques lentes et une activation difficile [102]. La nouvelle classe d'alliages que sont les alliages multi-élémentaires offre l'opportunité de réunir tous ces critères en un seul alliage.

Un des objectifs de ce travail était d'étudier la possibilité de produire un alliage présentant un plateau d'équilibre au delà de 1 bar à température ambiante pour diminuer la température de désorption et satisfaire aux applications. Les éléments du tableau périodique peuvent être présentés selon leur affinité avec l'hydrogène (Figure I.16). Les éléments A en rouge, ont une grande affinité avec l'hydrogène et les éléments B en bleu ont une faible affinité avec l'hydrogène.

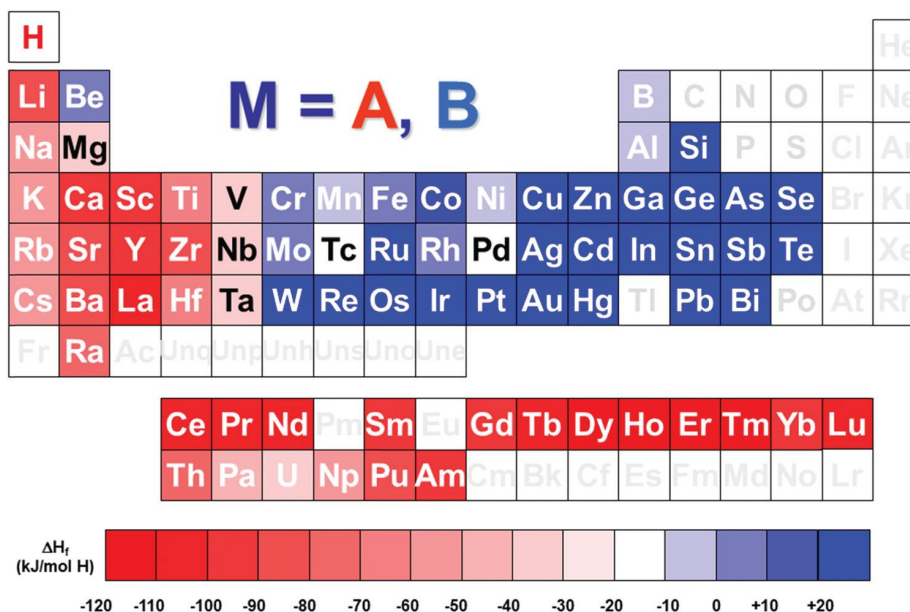


Figure I.16 – Tableau périodique des éléments indiquant l'enthalpie de formation des hydrures métalliques binaires M-H et la classification relative des éléments M de type A (en rouge) ou B (en bleu) [103]. L'enthalpie de formation a été choisie à partir des valeurs de la littérature [104] [105] [106] [107] [108]

Parmi les intermétalliques usuellement mis en oeuvre pour le stockage de  $H_2$ , les phases de Laves et les solutions solides cubiques centrées ont montré des propriétés intéressantes en termes de capacité massique et de tenue en cyclage (Tableau I.4).

	$AB_5$	$AB_3$	$AB_2$	$AB$	$A_2B$
Element dans la maille	6	4	3	2	3
Structure	Haucke phases (hexagonal)	Cubic (MoSi <sub>2</sub> or Ti <sub>2</sub> Ni)	Hexagonal (PuNi <sub>3</sub> type)	Laves phases (hexagonal or cubic)	Cubic (CsCl or CrB type)

Tableau I.4 – Famille des intermétalliques classés par leur structure cristallographique et leur nombre d'éléments par maille [13]

Les éléments les plus présents dans la littérature sur le stockage de l'hydrogène sont :

- le titane, le vanadium, le zirconium et le niobium (Elements A)
- le chrome, le manganèse, le fer et l'aluminium (Eléments B)

A partir de ces éléments de type A et B, plusieurs compositions ont été mises au point afin d'obtenir une pression d'équilibre supérieure à la pression atmosphérique.

Parmi toutes les compositions étudiées durant ce projet, quelques unes seront détaillées dans ce manuscrit.

Les alliages contenant 50 % d'éléments de type A et 50 % d'éléments de type B :

- $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$
- $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Al_{25}$
- $Ti_{25} V_{25} Mn_{25} Al_{25}$

Les alliages contenant 60 % d'éléments de type A et 40 % d'éléments de type B :

- $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

Et les alliages contenant 87,5 % d'éléments de type A et 12,5 % d'éléments de type B :

- $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$

Certains de ces alliages ont montré une pression d'équilibre supérieure à 100 bar. La proportion d'éléments de type A a donc été augmentée de 50 % à 60 % et 87,5 % afin de diminuer la pression d'équilibre. Néanmoins, certaines compositions ont toujours une pression d'équilibre supérieure à 100 bar malgré 60 % d'éléments de type A.

Dans la suite de ce manuscrit, la méthode de synthèse et les techniques de caractérisation utilisées afin de révéler les propriétés des alliages synthétisés vont être décrites.

Le troisième chapitre présente et discute des résultats obtenus pour les compositions ayant un plateau d'équilibre compris entre 1 et 100 bar à 25°C :  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ ,  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ .

Le quatrième chapitre présente et discute des résultats obtenus pour les compositions ayant un plateau d'équilibre inférieur à 1 bar ( $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ ) ou supérieur à 100 bar ( $Ti_w V_x Cr_y Al_z$  et  $Ti_w V_x Mn_y Al_z$ )

Le cinquième et dernier chapitre met en évidence les paramètres thermodynamiques déterminants pour une classification des alliages pertinentes en fonction de leur propriétés structurales et fonctionnelles.

Et pour terminer, une conclusion générale permettra de mettre en lumière les résultats et discussions de chaque alliage ; avant de proposer des perspectives pour la continuité du projet.



## Bibliographie

- [1] A. b. s. d. l. m. m. Le Secrétariat du GIEC, Fiche d'information sur le GIEC : Sur quels documents le GIEC se fonde-t-il ?, **2013**.
- [2] A. b. s. d. l. m. m. Le Secrétariat du GIEC, Fiche d'information sur le GIEC : Qu'est-ce que le GIEC ?, **2013**.
- [3] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. Matthews, T. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, B. Zhou, *Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for Policymakers*, Cambridge University Press, **2021**, 3-32.
- [4] GEO, Qu'est-ce que la révolution industrielle ?, <https://www.geo.fr/histoire/quest-ce-que-la-revolution-industrielle-208173>.
- [5] H. O. Pörtner, D. C. Roberts, M. Tignor, E. S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama, *Climate Change 2022 : Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for Policymakers*, Cambridge University Press, **2022**.
- [6] A. Züttel in *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, **2008**, chap. 1, p. 1-6.
- [7] C. des Energies, Énergies fossiles, [https://www.connaissancedesenergies.org/classement/energies-fossiles#fiche\\_pedagogique](https://www.connaissancedesenergies.org/classement/energies-fossiles#fiche_pedagogique).
- [8] É. T. I, *Techniques de l'ingénieur Hydrogène 2022*, base documentaire : TIP220WEB. fre, DOI [10.51257/a-v1-ihy200](https://doi.org/10.51257/a-v1-ihy200).
- [9] LAROUSSE, Définition dorsale médio-océanique, [https://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/dorsale\\_oc%C3%A9anique/44490](https://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/dorsale_oc%C3%A9anique/44490).
- [10] J. A. Welhan, H. Craig, *Geophysical Research Letters* **1979**, 6, 829-831.
- [11] LAROUSSE, Définition ophiolite, <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/ophiolite/56164>.

- [12] A. Prinzhofer, C. S. Tahara Cissé, A. B. Diallo, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43, 19315-19326.
- [13] A. Züttel, *Materials Today* **2003**, 6, 24-33.
- [14] Larousse, <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/vitriol/82282#definition>.
- [15] P. Malbrunot, Mémento de l'hydrogène FICHE 1.1 - Historique de l'hydrogène, rapp. tech., Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, **2018**.
- [16] R. Boyle, *Tracts written by the Honourable Robert Boyle, containing New experiments, touching the relation betwixt flame and air. And about explosions. An hydrostatical discourse occasion'd by some objections of Dr. Henry More, against some explications of new experiments made by the author of these tracts. To which is annex't, an hydrostatical letter ... New experiments, of the positive or relative levity of bodies under water. Of the air's spring on bodies under water. About the differing pressure of heavy solids and fluids.* printed for Richard Davis, London, **1672**.
- [17] H. Cavendish, *Philosophical transactions (Royal Society (Great Britain) : 1683)* **1766**, 56, 141-.
- [18] T. Graham, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1866**, 156, 399-439.
- [19] H. Sprengel, *J. Chem. Soc.* **1865**, 18, 9b-21.
- [20] LAROUSSE, Définition ignition, <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/ignition/41493>.
- [21] E. Farber, *Chymia* **1962**, 8, 165-180.
- [22] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62, 76-79.
- [23] H. Zijlstra, F. Westendorp, *Solid State Communications* **1969**, 7, 857-859.
- [24] J. H. van Vucht, F. A. Kuijpers, H. C. Bruning, *Philips Res. Rep.* 25 : 133-40(Apr 1970). **1970**.
- [25] J. Galland in **1977**.
- [26] I. R. E. Agency, [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Press-Release/2022/Jan/Geo-Hydrogen/Press-Release---Geopolitics\\_FR.pdf?la=en&hash=7DA6EB10E56048028BD6595BE22A91BF15E37F80](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Press-Release/2022/Jan/Geo-Hydrogen/Press-Release---Geopolitics_FR.pdf?la=en&hash=7DA6EB10E56048028BD6595BE22A91BF15E37F80).

- [27] J. Sohm, R. Graziotti in **1976**.
- [28] C. Derive, B. Esteve in **1976**.
- [29] C. Gales, P. Perroud, *Sciences et Techniques n°19* **1975**.
- [30] G. Donat, J. Colonna in **1976**.
- [31] S. J.W., **1975**.
- [32] Hydrogen, F. C. T. O. -. U. D. of Energy, Hydrogen Storage, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [33] H. W. Langmi, N. Engelbrecht, P. M. Modisha, D. Bessarabov in *Electrochemical Power Sources : Fundamentals, Systems, and Applications*, (éd. : T. Smolinka, J. Garche), Elsevier, **2022**, p. 455-486.
- [34] A. Züttel, M. Hirscher, B. Panella, K. Yvon, S.-i. Orimo, B. Bogdanović, M. Felderhoff, F. Schüth, A. Borgschulte, S. Goetze, S. Suda, M. T. Kelly in *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, John Wiley & Sons, Ltd, **2008**, chap. 6, p. 165-263.
- [35] P. M. Modisha, C. N. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, D. G. Bessarabov, *Energy & Fuels* **2019**.
- [36] J. Van Kranendonk, J. Kranendonk, *Solid Hydrogen : Theory of the Properties of Solid H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>*, Springer US, **1983**.
- [37] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system : basic bulk properties*, 2nd rev. and updated ed, OCLC : ocm61320394, Springer, Berlin ; New York, **2005**.
- [38] A. J. Maeland in *Hydrides for Energy Storage*, (éd. : A. ANDRESEN, A. MAELAND), Pergamon, **1978**, p. 19-31.
- [39] J. Huot in *Handbook of Hydrogen Storage*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, chap. 4, p. 81-116.
- [40] G. Libowitz, D. A. Corrigan, S. Srinivasan, **1992**.
- [41] Academic, <https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/1696645>.
- [42] L. Schlapbach, I. Anderson, J. Burger, *Hydrogen in metals, t. 3B*, **1994**, p. 271.
- [43] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, M. Felderhoff, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 5191-5227.
- [44] G. Sandrock, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293-295, 877-888.
- [45] T. B. Flanagan, W. A. Oates in **1988**.
- [46] E. Akiba, M. Okada, *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 699-703.



- [47] B. Cantor, *Progress in Materials Science* **2021**, *120*, 100754.
- [48] A. Vincent, *University of Sussex* **1981**.
- [49] C. S. Barrett et al., **1943**.
- [50] B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent, *Materials Science and Engineering : A* **2004**, *375-377*, 213-218.
- [51] K. Huang, J. ( Yeh, *National Tsing Hua University* **1995**.
- [52] M. Gao, J. .-. Yeh, P. Liaw, Y. Zhang, **2018**, *8*, DOI [10.3390/met8020108](https://doi.org/10.3390/met8020108).
- [53] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Advanced Engineering Materials* **2004**, *6*, 299-303.
- [54] P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, *Advanced Engineering Materials* **2004**, *6*, 74-78.
- [55] C.-Y. Hsu, J.-W. Yeh, P.-H. Lee, T.-T. Shun, *Metallurgical and Materials Transactions A-physical Metallurgy and Materials Science - METALL MATER TRANS A* **2004**, *35*, 1465-1469.
- [56] J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C. H. Tsau, S. Chou, *Metallurgical and Materials Transactions A* **2004**, *35*, 2533-2536.
- [57] T. Chen, T. Shun, J. Yeh, M. Wong, *Surface and Coatings Technology* **2004**, *188-189*, Proceedings of the 31st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 193-200.
- [58] Y. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. Liu, Y. Yang, *Materials Today* **2016**, *19*, 349-362.
- [59] D. Miracle, O. Senkov, *Acta Materialia* **2017**, *122*, 448-511.
- [60] F. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. Miedema, A. Niessen, *Cohesion in Metals : Transition Metal Alloys*, North-Holland, **1988**.
- [61] Y. Zhang, Y. J. Zhou, *Materials Science Forum* **2007**, *561-565*, 1337-1339.
- [62] B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan in *High Entropy Alloys*, (éd. : B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan), Butterworth-Heinemann, Boston, **2014**.
- [63] B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan in *High-Entropy Alloys (Second Edition)*, (éd. : B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan, P. Bhattacharjee), Elsevier, **2019**.
- [64] B. Cantor, *Entropy* **2014**, *16*, 4749-4768.
- [65] M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, *Materials Research Letters* **2014**, *2*, 107-123.

- [66] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, *Progress in Materials Science* **2014**, *61*, 1-93.
- [67] J.-W. Yeh, *JOM* **2013**, *65*, DOI [10.1007/s11837-013-0761-6](https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6).
- [68] Z. Wang, Q. Fang, J. Li, B. Liu, Y. Liu, *Journal of Materials Science & Technology* **2018**, *34*, 349-354.
- [69] J. Dabrowa, W. Kucza, G. Cieslak, T. Kulik, M. Danielewski, J.-W. Yeh, *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *674*, 455-462.
- [70] J. Dabrowa, M. Zajusz, W. Kucza, G. Cieslak, K. Berent, T. Czeppe, T. Kulik, M. Danielewski, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *783*, 193-207.
- [71] S. Ranganathan, *Current Science* **2003**, *85*.
- [72] S. Singh, N. Wanderka, B. Murty, U. Glatzel, J. Banhart, *Acta Materialia* **2011**, *59*, 182-190.
- [73] D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, J. Tiley, *Entropy* **2014**, *16*, 494-525.
- [74] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E. George, *Acta Materialia* **2013**, *61*, 2628-2638.
- [75] W. H. Wang, *JOM - Journal of the Minerals Metals and Materials Society* **2014**, *66*, 2067-2077.
- [76] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, C. Liu, *Intermetallics* **2013**, *41*, 96-103.
- [77] S. GUO, C. LIU, *Progress in Natural Science : Materials International* **2011**, *21*, 433-446.
- [78] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw, *Advanced Engineering Materials* **2008**, *10*, 534-538.
- [79] X. Yang, Y. Zhang, *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 233-238.
- [80] A. Miedema, P. de Châtel, F. de Boer, *Physica B+C* **1980**, *100*, 1-28.
- [81] Y. Zhang, X. Yang, P. K. Liaw, *JOM - Journal of the Minerals Metals and Materials Society* **2012**, *64*, 830-838.
- [82] U. Mizutani, *MRS Bulletin* **2012**, *37*, 169-169.
- [83] M. Science, E. Student, <https://mstudent.com/the-hume-rothery-rules-for-solid-solution/>.
- [84] W. Hume-Rothery, W. Mabbott, Gilbert, K. M. Channel Evans, H. C. H. Carpenter, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1934**, *233*, 1-97.

- [85] W. Rothery, *Researches on the Nature, Properties, and Conditions of Formation of Intermetallic Compounds, with Special Reference to Certain Compounds of Tin*, University of London, **1926**.
- [86] X. Yang, S. Chen, J. Cotton, Y. Zhang, *JOM* **2014**, *66*, 2009-2020.
- [87] Y.-F. Kao, S.-K. Chen, J.-H. Sheu, J.-T. Lin, W.-E. Lin, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-H. Liou, C.-W. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9046-9059.
- [88] M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sørby, M. Sahlberg, B. Hauback, *Acta Materialia* **2019**, *175*, 121-129.
- [89] H. Shen, J. Hu, P. Li, G. Huang, J. Zhang, J. Zhang, Y. Mao, H. Xiao, X. Zhou, X. Zu, X. Long, S. Peng, *Journal of Materials Science & Technology* **2020**, *55*, SI : Energy Conversion & Storage Materials Design, Fabrication and Functionality, 116-125.
- [90] L. Serrano, M. Moussa, J. Yao, G. Silva, J. Bobet, S. Santos, K. Cardoso, *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *945*, DOI <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169289>.
- [91] I. Kunce, M. Polanski, J. Bystrzycki, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9904-9910.
- [92] K. R. Cardoso, V. Roche, A. M. Jorge, F. J. Antiquiera, G. Zepon, Y. Champion, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 158357.
- [93] R. Strozi, D. Leiva, J. Huot, W. Botta, G. Zepon, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 2351-2361.
- [94] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, *Scripta Materialia* **2021**, *194*, 113699.
- [95] V. Zadorozhnyy, B. Sarac, E. Berdonosova, T. Karazehir, A. Lassnig, C. Gammer, M. Zadorozhnyy, S. Ketov, S. Klyamkin, J. Eckert, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 22nd World Hydrogen Energy Conference, 5347-5355.
- [96] I. Kunce, M. Polanski, J. Bystrzycki, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 12180-12189.
- [97] S.-K. Chen, P.-H. Lee, H. Lee, H.-T. Su, *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *210*, High-Entropy Materials, 336-347.
- [98] P. Edalati, R. Floriano, A. Mohammadi, Y. Li, G. Zepon, H.-W. Li, K. Edalati, *Scripta Materialia* **2020**, *178*, 387-390.

- [99] R. Floriano, G. Zepon, K. Edalati, G. L. Fontana, A. Mohammadi, Z. Ma, H.-W. Li, R. J. Contieri, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 33759-33770.
- [100] J. Chen, Z. Li, H. Huang, Y. Lv, B. Liu, Y. Li, Y. Wu, J. Yuan, Y. Wang, *Scripta Materialia* **2022**, *212*, 114548.
- [101] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121-1140.
- [102] E. Akiba in **2016**, p. 191-206.
- [103] E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche, M. Baricco, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 2524-2560.
- [104] M. Louthan, *MRS Bulletin* **1989**, *14*, 56-56.
- [105] A. Driessen, R. Griessen, *Physical Review B* **1984**, *30*, 4372-4381.
- [106] R. Griessen, T. Riesterer in **1988**.
- [107] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Advanced Engineering Materials* **2006**, *8*.
- [108] B. Łosiewicz, M. Popczyk, I. Napłoszek, A. Budniok, *Solid State Phenomena* **2015**, *228*, 16-22.



# Chapitre II

## Techniques Expérimentales

---

I	Synthèse des alliages par chauffage à induction . . . . .	50
I.1	Description . . . . .	50
I.2	Procédé de synthèse . . . . .	51
II	Caractérisation des alliages . . . . .	52
II.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	52
II.2	Diffraction sur poudres . . . . .	53
II.2.1	Principe de la diffraction . . . . .	53
II.2.2	Diffraction des rayons X . . . . .	55
II.2.3	Diffraction des neutrons . . . . .	56
II.2.4	Affinement du diffractogramme expérimental . . . . .	58
III	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	63
III.1	Méthode manométrique dite de Sievert . . . . .	63
III.2	Protocole d'hydruration . . . . .	66
III.3	Spectroscopie de masse lors de la désorption thermique . . . . .	66

---

Les alliages ont été synthétisés par fusion par induction. Un diffractomètre à rayons X et un microscope électronique à balayage ont permis de caractériser les alliages. L'hydruration et la caractérisation des propriétés de sorption ont été réalisés à l'aide d'un appareil de Sievert.

## I Synthèse des alliages par chauffage à induction

Le titane (Alfa Aesar, > 99 %) est sous forme d'éponge, le vanadium (Alfa Aesar, > 99 %) est sous forme de paillettes, le niobium (JMC, > 99 %) est sous forme de poudres et le zirconium (Alfa Aesar, > 99 %) est sous forme de granulés ; ils sont stockés en boîte à gants pour éviter toute oxydation. Le fer (Aldrich, > 99 %), l'aluminium (JMC, > 99 %), le manganèse (Ventron, > 99%) et le chrome (Ventron, > 99 %) sont des morceaux plus grossiers et sont stockés à l'air libre. Avant de procéder à la fusion, le titane et le vanadium sont pastillés pour limiter la surface en contact avec l'oxygène. Les autres éléments sont directement mis dans le creuset du four à induction.

### I.1 Description

Le chauffage par induction électromagnétique est une technique électrothermique permettant de chauffer un matériau avec une source d'énergie électrique sans contact direct. Le matériau à chauffer est soumis à un champ électromagnétique variable dans le temps, ce qui génère des courants de Foucault qui se dissipent sous forme de chaleur. Cette technique s'applique uniquement aux matériaux conducteurs de l'électricité, autrement dit les matériaux ayant une résistivité électrique comprise entre  $10^{-8} \Omega.m$  (cuivre) et  $10^{-1} \Omega.m$  (verres fondus). Le matériau peut être chauffé jusqu'à la fusion, selon la bande de fréquence employée, qui est comprise entre 50 Hz et quelques mégahertz [1].

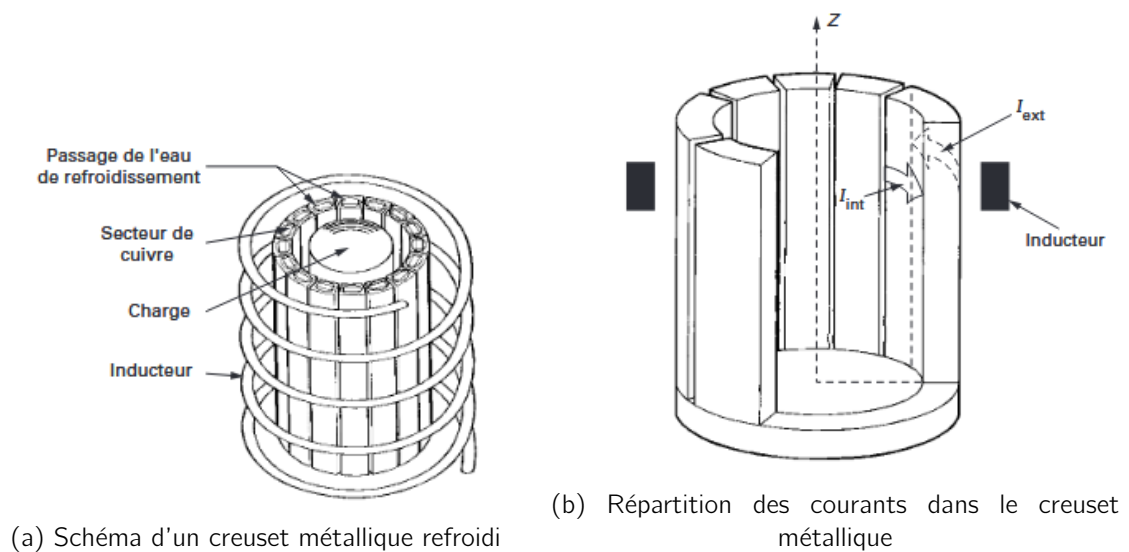


Figure II.1 – Schéma d'un creuset métallique refroidi et de ses courants [2]

Le matériau à fondre est placé au sein d'un creuset constitué de secteurs métalliques (cuivre dans notre cas) séparés les uns des autres par un intervalle de l'ordre du millimètre pour ne pas écranter le champ de l'inducteur [2]. L'eau de refroidissement traverse chaque secteur métallique (Figure II.1a). Chaque secteur est parcouru par des courants induits qui se développent sur sa périphérie. En admettant que le courant inducteur ( $I_{ind}$ ) et le courant circulant sur la partie externe des secteurs ( $I_{ext}$ ) se compense, la charge placée dans le creuset est principalement sensible au courant induit ( $I_{int}$ ) parcourant la face interne du secteur. Le courant induit interne agit directement sur la charge conductrice et provoque sa fusion (Figure II.1b).

## I.2 Procédé de synthèse

Les éléments sont insérés dans le creuset et soumis à un vide dynamique dans le four au minimum deux heures. Les éléments sont chauffés à très basse tension et sous vide dynamique, pour éliminer les couches d'oxydes superficielles. Les alliages sont fondus 3 à 5 fois sous une pression d'argon proche de 1 bar. Les alliages obtenus sont sous forme de lingots d'environ 10 g (Figure II.2).



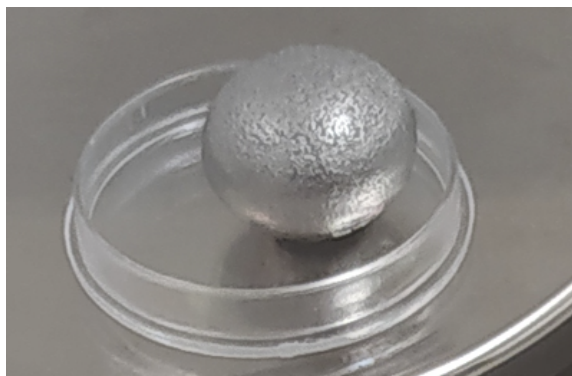


Figure II.2 – Alliage TiVCrAl après la fusion par induction

Les lingots sont ensuite cassés à l'aide d'un marteau ou d'une presse mécanique afin d'obtenir des morceaux de tailles inférieures (de l'ordre du mm) qui pourront être caractérisés.

## II Caractérisation des alliages

### II.1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage ZEISS Ultra + de l'Institut Néel a été utilisé pour obtenir des images de la surface de l'échantillon et des cartographies élémentaires.

Cet instrument est composé d'une colonne qui utilise la source d'émission de champ thermique Schottky (SFE). L'émetteur Schottky permet une faible dispersion d'énergie, une grande luminosité et un faible bruit du faisceau.

Les produits de diffusion émergeant de l'échantillon sont analysés par différents détecteurs et donnent différents types d'information :

- une haute résolution et la topographie de l'échantillon sont obtenues par les électrons secondaires (SE) qui peuvent être détectés par le détecteur In-Lens (très bonne résolution spatiale, bonne sensibilité à la charge) et le détecteur SE2 (bonne résolution spatiale, plus sensible à la texture du matériau qu'à la charge)
- le contraste chimique est obtenu par les électrons rétrodiffusés (BSE) qui peuvent être détectés par le détecteur EsB (Energy-selective BSE, détecte à basse tension) et le détecteur AsB (Angle-selective BSE, détecte à haute tension et utilisé pour microanalyse de rayons X); les éléments lourds apparaissent plus clairs que les éléments légers

- les éléments sont identifiés spatialement grâce à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie qui permet d'obtenir une cartographie élémentaire

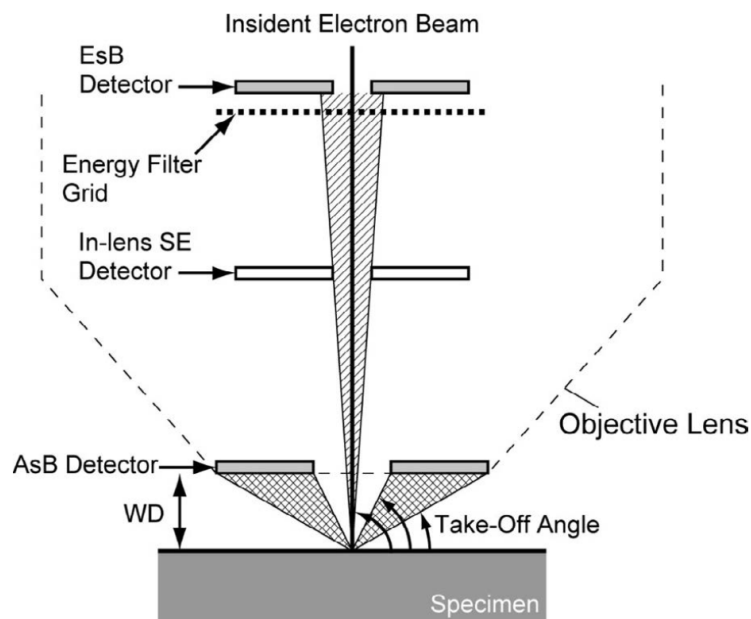


Figure II.3 – Schéma du MEB ZEISS Ultra + [3]

Un morceau de lingot de l'ordre de 0,5 cm est choisi pour la microscopie. L'échantillon est enrobé dans une résine à froid (Presi - Dibenzoyl peroxide / Méthyl méthacrylate). L'échantillon enrobé est ensuite poli à l'éthanol avec plusieurs papiers abrasifs de différents grains (320, 480, 1200, 4000) avec une vitesse relative entre le plateau et la tête du polisseur de 50 rpm. Pour la finition, un tissu de satin de soie en acétate, plastifié et contrecollé sur support semi-rigide a été utilisé avec une solution d'alumine à 1  $\mu\text{m}$  et avec une vitesse relative de 125 rpm.

## II.2 Diffraction sur poudres

Dans cette étude, la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons ont été utilisées pour caractériser la structure cristallographique des échantillons.

Les morceaux les plus petits (de l'ordre du mm) obtenus après fragmentation du lingot brut sont sélectionnés pour réaliser l'analyse par rayons X. Dans le cas des neutrons, le volume de l'échantillon étant plus important, une partie importante du lingot a été analysée.

### II.2.1 Principe de la diffraction

Le phénomène de diffraction provient des interférences constructives des rayons diffusés par l'échantillon irradié par une source de radiation. L'interférence constructive

a lieu si la différence de marche entre les rayons diffusés est un multiple de la longueur d'onde du rayon incident  $\lambda$ , c'est la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (\text{II.1})$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance entre les plans  $hkl$  et  $\theta_{hkl}$  l'angle entre le rayon incident et le plan  $hkl$ . Le faisceau incident polychromatique, le faisceau diffusé de longueur d'onde  $\lambda$  et une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) sont représentés sur la Figure II.4 :

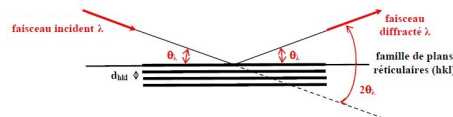


Figure II.4 – Principe de la loi de Bragg par une famille de plans équidistants de «  $d_{hkl}$  » [4]

La longueur d'onde des rayons X dépend du matériau source utilisé alors que la longueur d'onde du rayonnement neutronique dépend de la vitesse des neutrons et donc de leur température. Les photons interagissent avec les électrons de l'atome alors que neutrons interagissent avec le noyau de l'atome.

Dans le cas des rayons X, la diffusion cohérente (diffusion de Thomson) provient du mouvement des électrons de l'atome principalement entraînés par la composante électrique du rayon incident. Les électrons accélérés produisent un rayonnement de même longueur d'onde que le rayonnement incident.

Dans le cas des neutrons, la diffusion est le résultat de l'interaction nucléaire de l'atome avec le neutron incident dont la trajectoire, l'énergie et l'orientation de spin sont modifiés.

Les particules diffractées (photons ou neutrons) sont collectés par un détecteur qui constitue les extrémités d'un angle solide  $\Omega$ .

Le nombre de particules  $dn$  diffusées dans l'angle solide  $\Omega$  comptabilisées par unité de temps sur toute la surface  $S$  de l'échantillon est :

$$dn = f(\theta)Ndx\phi Sd\Omega \quad (\text{II.2})$$

avec  $Ndx$  le nombre de sites diffuseurs par unité de surface de l'échantillon,  $\phi$  le flux de particules incidentes,  $d\Omega$  l'élément d'angle solide correspondant au cône élémentaire d'ouverture  $d\theta$  à l'angle  $\theta$  et  $f(\theta)$  le coefficient de proportionnalité dépendant de l'angle  $\theta$  [5].

En se basant sur l'équation II.2, la section efficace de diffusion différentielle  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est définie comme la probabilité d'observer une particule diffusée dans un angle solide

donné par une particule incidente sur l'échantillon :

$$\frac{dn}{Ndx\phi Sd\Omega} = f(\theta) \iff \frac{d\sigma}{d\Omega} = f(\theta) \quad (II.3)$$

L'origine du phénomène de diffusion et la section efficace de diffusion diffèrent entre les neutrons et les photons. C'est une des raisons pour lesquelles ces deux techniques sont complémentaires.

## II.2.2 Diffraction des rayons X

### II.2.2.1 Section efficace de diffusion

La section efficace différentielle de diffusion cohérente est égale à [6] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 P(\theta) ||f(\sin\theta/\lambda)||^2 \quad (II.4)$$

$r_e$  est le rayon classique de l'électron,  $P(\theta)$  est la polarisation du rayon incident et  $f(\sin\theta/\lambda)$  est le facteur de diffusion atomique. C'est un nombre complexe dont le module représente le nombre d'électrons de l'atome participant à la diffusion du rayonnement incident dans la direction d'angle  $2\theta$  avec le faisceau incident [6] :

$$f(\sin\theta/\lambda) = f_0(\sin\theta/\lambda) + f'(\lambda) + if''(\lambda) \quad (II.5)$$

Avec  $f_0(\sin\theta/\lambda)$  le facteur de forme atomique qui est calculé en considérant l'atome sphérique,  $f'(\lambda)$  et  $f''(\lambda)$  qui sont les termes de diffusion anormale.

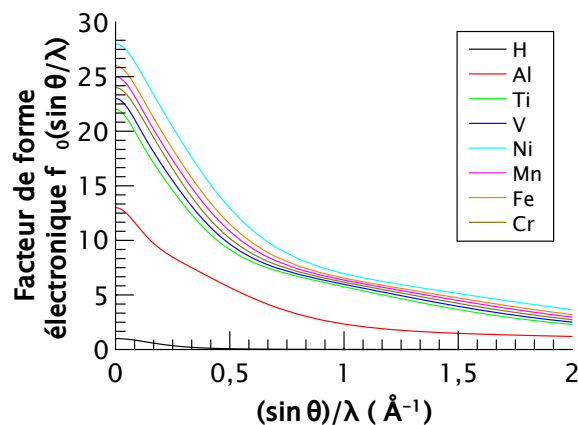


Figure II.5 – Facteurs de forme atomique pour les atomes libres [7]

Le facteur de forme est égale au nombre d'électrons de l'atome considéré  $Z$  dans la direction du faisceau incident ( $\theta = 0$ ) et décroît aux grands angles de diffusion

et/ou petites longueurs d'onde. Les atomes légers comme l'hydrogène ont un faible facteur de diffusion atomique comparé aux atomes comme l'aluminium, le titane ou le nickel (Figure II.5).

### II.2.2.2 Description du montage expérimental

Le diffractomètre D8 ENDEAVOR - Bruker de l'Institut Néel a été utilisé pour obtenir des diffractogrammes de l'échantillon afin d'identifier les phases cristallisées en présence ainsi que leur structure cristallographique, pour les matériaux non hydruré, hydruré et déshydruré. La longueur d'onde  $\lambda$  utilisée est de 1,5406 Å et correspond à la raie  $K_{\alpha_1}$  du cuivre.

C'est un diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano avec une source fixe. L'échantillon effectue une rotation en continue et le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$ .

### II.2.2.3 Protocole de mesure

L'enregistrement est configuré en mode "pas à pas" depuis la valeur initiale  $2\theta_i = 25^\circ$  à la valeur finale  $2\theta_f = 110^\circ$  pendant 130 minutes. Chaque pas dure 0,5 seconde

## II.2.3 Diffraction des neutrons

### II.2.3.1 Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion est égale à [6] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (II.6)$$

$b$  est l'amplitude de diffusion nucléaire et est indépendante de l'énergie des neutrons et de l'angle de diffusion. Elle est composée d'une partie due à la diffusion cohérente et une autre partie due à la diffusion incohérente qui sont différentes d'un atome à l'autre (Figure II.6).

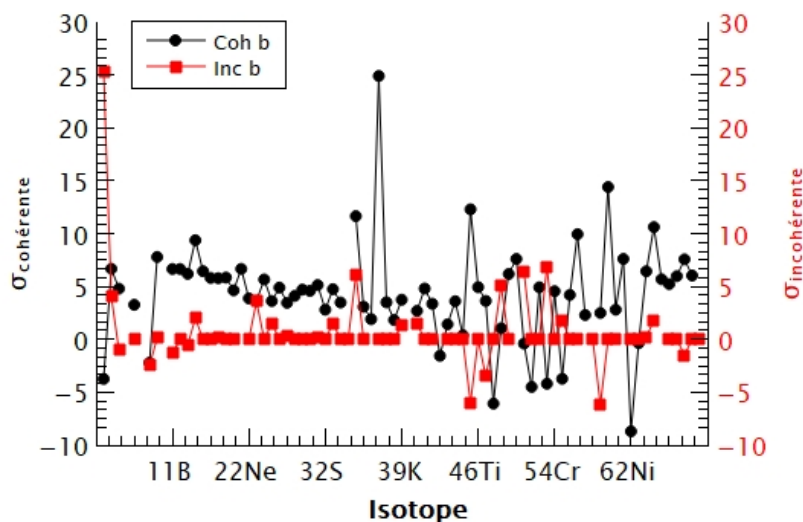


Figure II.6 – Longueurs de diffusion des neutrons en fonction des isotopes [8][9]

Le deutérium a une longueur de diffusion incohérente beaucoup plus petite que celle de l'hydrogène et une plus grande longueur de diffusion cohérente ( $\sigma_{D_{coh}} > \sigma_{H_{coh}}$  et  $\sigma_{H_{incoh}} > \sigma_{D_{incoh}}$ ) [6]. L'hydrogène génère plus de bruit de fond que le deutérium. L'expérience menée a consisté à suivre l'évaluation structurale lors de l'absorption de deutérium.

### II.2.3.2 Description du montage expérimental

Le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin de Grenoble a été utilisé pour obtenir l'évolution de la structure cristallographique durant une deutération.

C'est un diffractomètre de poudre à haute intensité avec un détecteur sensible à la position couvrant la plage angulaire de 1 à 129°.

Le faisceau polychromatique est diffracté par le monochromateur avec un angle de 44,22°, vers l'échantillon qui diffracte par la suite le faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  de 2,52/1,28 Å. Le multidétecteur 3He/CF<sub>4</sub> composé de 1280 cellules avec une séparation de 0,1°, couvrant la plage angulaire de 1 à 129° mesure les réflexions de Bragg. Le collimateur oscillant radial élimine les faisceaux de diffraction parasites provenant des dispositifs environnant l'échantillon.

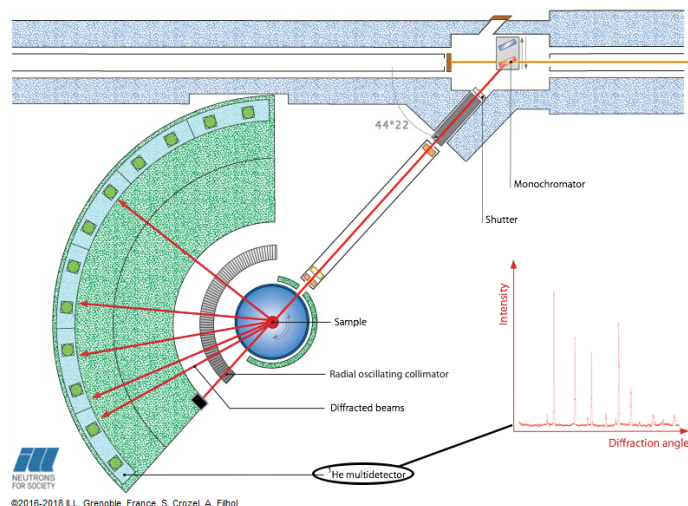


Figure II.7 – Schéma du D1B [10]

### II.2.3.3 Protocole de mesure

Une première expérience a été réalisée afin de collecter des diffractogrammes à une température et pression ambiante dans un porte-échantillon en vanadium. La seconde expérience a été réalisée in-situ à une température fixe (dans la gamme -10°C - 60°C), pendant que l'échantillon était soumis à des doses incrémentielles de pression de deutérium (5, 10, 15 et 20 bar de D<sub>2</sub>).

L'évolution séquentielle de l'échantillon depuis l'état d'alliage jusqu'à la phase complètement deutérée a pu être étudiée. Le mécanisme de désorption a été étudié en soumettant l'échantillon à une augmentation de température (jusqu'à 250°C) sous vide secondaire et en mesurant la libération de deutérium à l'aide de la jauge Penning de la pompe.

### II.2.4 Affinement du diffractogramme expérimental

Pour analyser les diffractogrammes obtenus, un diffractogramme est simulé et ajusté au diffractogramme expérimental correspondant. Dans notre étude, le logiciel FullProf a été utilisé.

Les raies de diffraction sont caractérisées par leurs positions, leurs intensités et leurs formes [4].

Pour un échantillon cristallin, le fond continu est dû majoritairement à l'électronique de comptage, à la diffusion par l'air pour les rayons X et à la diffusion incohérente pour les neutrons. La diffusion inélastique (Compton), la fluorescence des rayons X, la présence d'une phase amorphe et d'autres phénomènes dus à l'échantillon contribuent au bruit de fond.

### II.2.4.1 Position des raies

La position des raies dépend de la longueur d'onde utilisée, du groupe d'espace et des paramètres de la maille.

La différence de position  $\Delta 2\theta$  entre le diffractogramme expérimental  $2\theta_{exp}$  et le diffractogramme simulé  $2\theta_{sim}$  a plusieurs sources possibles

$$\Delta 2\theta = 2\theta_{exp} - 2\theta_{sim} \quad (II.7)$$

Un mauvais réglage du cercle goniométrique est simulable avec une constante algébrique  $(\Delta 2\theta)_0$ . Un déplacement de la surface plane de l'échantillon par rapport à l'axe du diffractomètre est simulable avec l'expression :

$$\Delta 2\theta = -\frac{2s\cos\theta}{R} \quad (II.8)$$

s est l'origine sur l'axe du goniomètre qui est perpendiculaire à la surface plane de la poudre et orienté vers le fond du porte-échantillon et R est le rayon du goniomètre.

Si l'échantillon permet de considérer un coefficient de transmission constant, le déplacement est simulable selon l'expression :

$$\Delta 2\theta = -\frac{\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (II.9)$$

$\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon et R le rayon du goniomètre.

### II.2.4.2 Intensité des raies

L'intensité des raies  $I_k$  dépend principalement du facteur de structure mais aussi d'autres paramètres :

$$I_k = K_0 L_k P_k T_k T_{s_k} m_k Pr_k |F_k|^2 \quad (II.10)$$

$K_0$  est un facteur d'échelle commun à toutes les raies du diffractogramme englobant les caractéristiques du montage expérimental et les caractéristiques de l'échantillon.

$L_k$  est le facteur de Lorentz et dépend de la géométrie du montage expérimental.  $P_k$  est le terme de polarisation globale. Le faisceau de rayons X se polarise partiellement en raison de la réflexion sur l'échantillon.  $T_k$  est le facteur de transmission.

$T_{s_k}$  est le facteur de simulation de la microabsorption de rugosité de surface.

$m_k$  est le facteur de multiplicité de la classe de Laue de l'échantillon.

$Pr_k$  est le coefficient de simulation des orientations préférentielles.



$|F_k| = |F_{hkl}|$  est le module du facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j F_j \cdot e^{B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{II.11})$$

$N_j$  est le nombre d'atomes de « type j » dans le réseau de translations,  $f_j$  est le facteur de diffusion de l'atome j,  $B_j$  est le coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j et  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées réduites de l'atome j.

### II.2.4.3 Forme des raies

La forme des raies est un produit de convolution de trois fonctions :

- fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident
- fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé
- fonction échantillon liée principalement à la taille des grains et des microcontraintes

La fonction instrumentale accentue la forme « gaussienne » du pic alors que la fonction échantillon accentue la forme « lorentzienne » du pic. Pour représenter une raie de diffraction, il est possible d'utiliser différentes fonctions :

- fonction de Voigt, produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne
- fonction pseudo-Voigt, combinaison linéaire simple d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne
- fonction de Thompson-Cox-Hastings, combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne permettant d'accéder à la taille de cristallites ou au microcontraintes

### II.2.4.4 Ajustement du diffractogramme expérimental

L'ajustement ou affinement d'un diffractogramme expérimental consiste à comparer le diffractogramme observé avec le diffractogramme calculé.

Un ajustement par moindres carrés permet d'obtenir le meilleur accord possible. La méthode de RIETVELD et la méthode de LE BAIL sont deux algorithmes qui permettent un ajustement global en utilisant ou non les paramètres atomiques.

#### L'affinement par moindres carrés

L'objectif est d'obtenir des variables ajustées en minimisant la fonction de coût  $\chi^2$  ou S qui représente la somme des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées :

$$S = \chi^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2 \quad \text{avec} \quad \omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (II.12)$$

$n$  est le nombre d'observations,  $i$  le numéro du pas de mesure,  $y_{i,obs}$  le nombre de coups observés au pas  $i$ ,  $y_{i,c}$  le nombre de coups calculés au pas  $i$ ,  $\sigma_i$  l'écart type sur  $y_i$ .

La qualité de la minimisation est estimée avec des « facteurs de désaccord » :

Facteur de profil  $R_p$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i y_{i,obs}} \quad cR_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|}$$

Facteur de profil pondéré  $R_{wp}$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{S}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2}} \quad cR_{wp} = \sqrt{\frac{S}{\sum_i \omega_i |y_{i,obs} - y_{i,f}|^2}}$$

Facteur de Bragg  $R_B$

Facteur de Bragg cristallographique  $R_F$

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{k,obs} - I_{k,calc}|}{\sum_k I_{k,obs}} \quad R_F = \frac{\sum_k |F_{k,obs} - F_{k,calc}|}{\sum_k F_{k,obs}}$$

Facteur de profil pondéré attendu  $R_{exp}$

$\chi_v^2$  réduit

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2}} \quad S^2 = \chi_v^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$$

$y_{i,f}$  est le nombre de coups de fond calculé au pas  $i$

$k$  est le numéro de la réflexion considérée

$I_{k,c}$  est l'intensité calculée de la raie  $k$  (surface du pic théorique  $k$ )

$I_{k,obs}$  est l'intensité observée estimée de la raie  $k$

$F_{k,c}$  est le module du facteur de structure calculé de la raie  $k$

$F_{k,obs}$  est le module du facteur de structure observé estimé à la raie  $k$

$n$  est le nombre de points de relevé

$p$  le nombre de paramètres affinés

Les facteurs conventionnels  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  sont calculés en utilisant des comptages corrigés du bruit de fond et sont plus élevées que  $R_p$  et  $R_{wp}$  mais plus significatifs de la validité des paramètres.

### La méthode de RIETVELD

L'algorithme de H.M. RIETVELD permet de réaliser un ajustement global avec les paramètres atomiques (facteurs de structure  $F_k$ ) en définissant une partition  $y_{i,obs}^k$  de la valeur globale observée  $y_{i,obs}$  en fonction des valeurs calculées  $y_{i,c}^k$  pour les différentes raies  $k$  qui  $y$  contribuent :

$$y_{i,obs}^k = (y_{i,obs} - y_{i,f}) \left( \frac{y_{i,c}^k}{\sum_k y_{i,c}^k} \right) \quad (II.13)$$

$$y_{i,c}^k = S_0 \cdot L.P.T \cdot m_k \cdot |F_H|^2 \phi \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right) \quad (II.14)$$

L'estimation de l'intensité observée  $I_{obs}^k$  pour la raie  $k$  est obtenue par la relation :

$$I_{obs}^k = \sum_i y_{i,obs}^k = (y_{i,obs} - y_{i,f}) \left( \frac{y_{i,c}^k}{\sum_k y_{i,c}^k} \right) \quad (II.15)$$

$i$  est le numéro du pas de mesure ( $i$  varie de 1 à  $n$  = nombre total d'observations)

$k$  est le numéro de la "réflexion (hkl)" considérée

$y_{i,obs}$  est le nombre de coups observés au pas " $i$ "

$y_{i,obs}^k$  est le nombre de coups observés attribué à la raie " $k$ " au pas " $i$ "

$y_{i,c}^k$  est le nombre de coups calculés pour la raie " $k$ " au pas " $i$ "

$y_{i,c}$  est le nombre de coups total calculé au pas " $i$ "

$y_{i,f}$  est le nombre de coups de fond calculés au pas " $i$ "

$S_0$  est le facteur d'échelle

$\phi$  est la valeur en  $2\theta$  de la fonction de forme normalisée considérée pour la raie  $k$  (pseudo-Voigt ou Thompson-Cox-Hastings)

$H_k$  est la largeur à mi-hauteur de la raie  $k$

$As_k$  est le coefficient d'asymétrie de la raie  $k$

$I_{obs}^k$  est l'intensité observée estimée de la raie  $k$

### Par la méthode de LE BAIL

La méthode de LE BAIL est un ajustement sans les paramètres atomiques, les facteurs de structure ne sont donc pas utilisés pour calculer l'intensité des raies :

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k I_{hkl} \cdot \phi \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right) \quad (II.16)$$

### III Propriétés de sorption de l'hydrogène

Il existe 3 méthodes pour mesurer les propriétés de sorption d'un gaz :

- les méthodes gravimétriques
- les méthodes volumétriques
- les méthodes spectroscopiques

Ces techniques sont employées pour mesurer les isothermes pression-composition (PCI), les cinétiques de réaction ou les températures de désorption.

Dans notre étude, nous avons utilisé une technique volumétrique, la méthode de Sievert et la spectroscopie de masse lors de la désorption thermique.

#### III.1 Méthode manométrique dite de Sievert

La méthode manométrique également appelée méthode de Sievert est une technique de sorption de gaz très répandue. La quantité de gaz absorbée par un matériau est calculée selon la loi des gaz réels :

$$PV = nZRT \quad (\text{II.17})$$

P est la pression, V le volume, n le nombre de moles, Z le facteur de compressibilité, R la constante des gaz parfaits et T la température [11].

Le facteur de compressibilité est le rapport entre le volume molaire d'un fluide  $v_m$  et le volume molaire du gaz parfait  $v^* = \frac{P}{RT}$  correspondant aux mêmes pression, température et composition [12] :

$$Z = \frac{Pv_m}{RT} \quad (\text{II.18})$$

L'appareil de Sievert utilisé est de la marque HIDEN ISOHEMA.

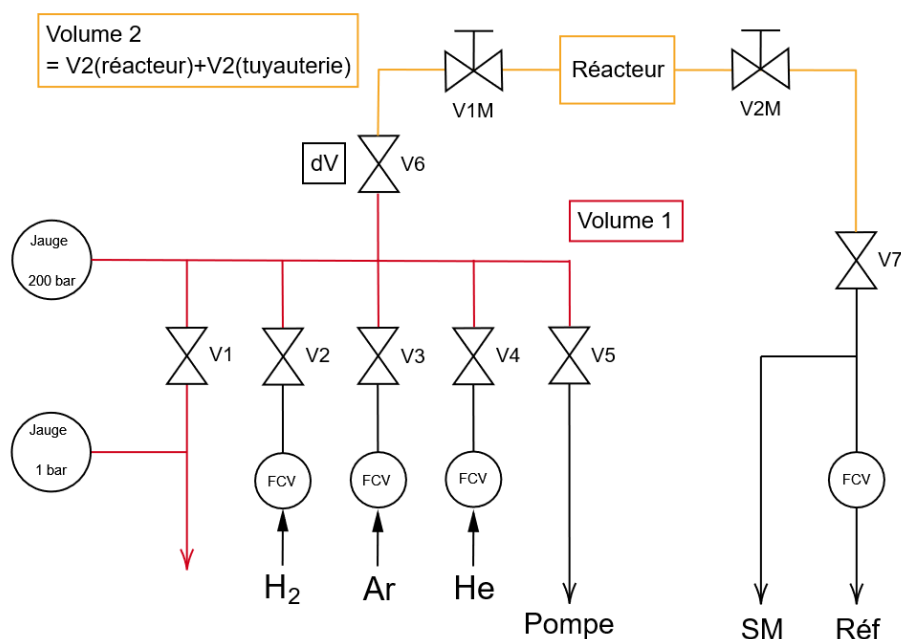


Figure II.8 – Schéma de l'appareil de Sievert HIDDEN ISOICHEMA

Le dispositif de Sievert est schématisé en Figure II.8. Les vannes FCV permettent de contrôler le flux de gaz injecté ou évacué du système. Les vannes V1, V2, V3, V4, V5, V6 et V7 sont des vannes automatiques et les vannes V1M et V2M sont des vannes manuelles. Le spectromètre de masse est situé après la vanne V7. La pompe située après la vanne V5 permet d'obtenir un niveau de vide secondaire. La jauge 200 bar permet de réaliser des isothermes de pression jusqu'à 200 bar et la jauge 1 bar qui se situe après la vanne V1 permet une meilleure précision à basse pression ( $< 1$  bar). Pour réaliser une hydruration, l'échantillon est mis en contact avec le dihydrogène en suivant ce processus appelé dosage :

La pression est établie dans un réservoir de volume calibré (Volume 1 en rouge) et régulé en température. Puis, la vanne V6 s'ouvre pour que le gaz soit en contact avec l'échantillon placé au sein du réacteur. Le gaz occupe désormais le volume 1, le volume de la vanne V6 et le volume réacteur. Par conséquent, une diminution abrupte de la pression est observée. La diminution progressive de la pression jusqu'à sa stabilisation correspond à l'absorption de  $H_2$  par l'échantillon (Figure II.9).

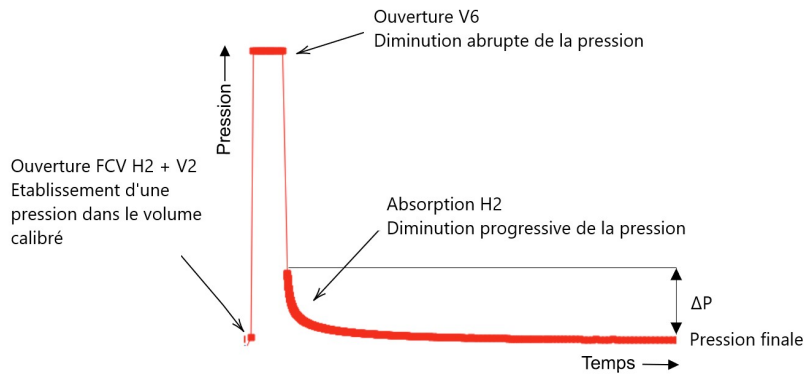


Figure II.9 – Mesure de la pression au sein d'un appareil de Sievert

La différence de pression  $\Delta P$  permet de calculer le nombre de moles  $n$  (uptake) de H<sub>2</sub> absorbé. Le logiciel tient compte des variations de température et de la dépendance en température de la compressibilité de H<sub>2</sub>.

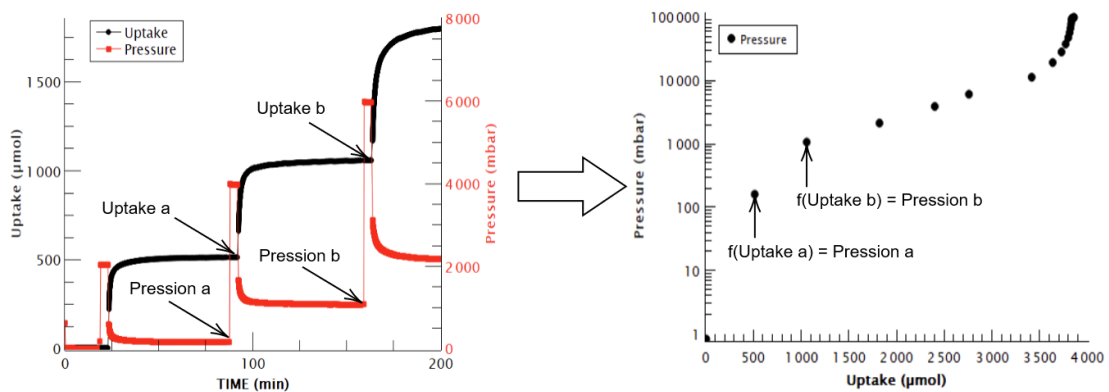


Figure II.10 – Isotherme de pression-composition obtenue à partir de dosages successifs à différentes pressions

Pour obtenir une isotherme de pression-composition, il faut réaliser plusieurs dosages successifs des pressions croissantes. Chaque point du graphique  $f(\text{Uptake}) = \text{pression}$  correspond à la pression et à l'uptake stabilisés à chaque dosage. La quantité d'H<sub>2</sub> totale absorbée par l'échantillon après plusieurs dosages successifs est la somme de tous les uptakes calculés à chaque dosage.

La masse de chaque échantillon est de  $400 \pm 10$  mg, ce qui permet une bonne gestion des échanges thermiques lors des processus de sorption.

### Données caractéristiques de l'hydrure

La méthode manométrique de Sievert permet à partir de la quantité de mole totale absorbée ( $\text{Uptake}_{\text{totale}}$ ), de la masse de l'alliage  $m_{\text{HEA}}$  et de sa masse molaire  $M_{\text{HEA}}$

de calculer la capacité molaire H/M de l'alliage :

$$H/M = \frac{Uptake_{totale} \times 2}{m_{HEA} \times M_{HEA}} \quad (II.19)$$

Et la capacité gravimétrique de l'alliage :

$$c_g = \left( \frac{Uptake_{totale} \times 1,008 \times 2}{(Uptake_{totale} \times 1,008 \times 2 + m_{HEA})} \right) \quad (II.20)$$

### III.2 Protocole d'hydruration

Une pycnométrie hélium au sein de l'appareil de Sievert est réalisée pour déterminer le volume exact de l'échantillon  $V_e$ .

Le matériau est ensuite chauffé à 545°C (15°C/min) sous vide dynamique pendant 2 heures 30 pour tenter d'éliminer l'oxydation superficielle du matériau. Une isotherme de pression-composition à 25°C à 1 bar est réalisée avec un temps de 30 minutes à chaque dosage afin d'activer le matériau. Les isothermes de pression-composition à 5, 15, 25, 60 et 100°C sont réalisées en absorption et en désorption avec un temps de 60 minutes à chaque dosage. Entre chaque isotherme (absorption/désorption) à différentes températures, le matériau est désorbé en étant chauffé à 545°C (15°C/min) sous vide dynamique pendant 2 heures 30.

Une pycnométrie hélium est réalisée lors du changement de jauge.

### III.3 Spectroscopie de masse lors de la désorption thermique

La spectrométrie de masse permet le suivi de l'évolution de la quantité d'hydrogène libérée en fonction de la température pour tracer des courbes de thermodésorption. L'échantillon est chauffé dans le réacteur sous un flux d'hélium faisant circuler le gaz désorbé jusqu'au spectromètre de masse [11]. La spectrométrie de masse est une technique d'analyse fondée sur la séparation et la détection d'ions formés dans une source d'ionisation ou dans une chambre de collision [13].

Dans notre étude, le spectromètre de masse est relié à notre appareil de sorption via la vanne V7. Le maximum détectable est de 200 unités de masse atomique. Le spectromètre de masse n'est pas calibré, il nous fournit une information quantitative sur la température de désorption et non quantitative sur la quantité d'hydrogène désorbée. Lors d'une désorption, le matériau est chauffé jusqu'à 545°C (15°C/min) et un flux d'hélium à une pression de 1300 mbar transporte l'hydrogène libéré jusqu'au spectromètre de masse.

## Bibliographie

- [1] G. DEVELEY, *Techniques de l'ingénieur Réseaux électriques et applications* **2000**, base documentaire : TIP302WEB. fre, DOI [10.51257/a-v1-d5935](https://doi.org/10.51257/a-v1-d5935).
- [2] G. DEVELEY, *Techniques de l'ingénieur Réseaux électriques et applications* **2000**, base documentaire : TIP302WEB. fre, DOI [10.51257/a-v1-d5936](https://doi.org/10.51257/a-v1-d5936).
- [3] T. Aoyama, M. Nagoshi, H. Nagano, K. Sato, S. Tachibana, *ISIJ International* **2011**, 51, 1487-1491.
- [4] P. Gravereau in **2011**.
- [5] C. M. DIOP, *Techniques de l'ingénieur Génie nucléaire* **2016**, base documentaire : TIP180WEB. fre, DOI [10.51257/a-v2-bn3011](https://doi.org/10.51257/a-v2-bn3011).
- [6] J.-P. Lauriat, *J. Phys. IV France* **2003**, 103, 67-100.
- [7] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, B. T. M. Willis in *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables*, (éd. : E. Prince), Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**, p. 554-595.
- [8] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26-37.
- [9] A. Munter, Neutron Scattering Lengths List, <https://www.nist.gov/ncnr/neutron-scattering-lengths-list>.
- [10] I. L. Langevin, D1B (CRG) High intensity two-axis powder diffractometer, <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d1b/description/instrument-layout>.
- [11] D. Broom in *t. 27*, **2011**.
- [12] R. SOLIMANDO, L. SCHUFFENECKER, J.-N. JAUBERT, *Techniques de l'ingénieur Physique Chimie* **2000**, base documentaire : TIP053WEB. fre, DOI [10.51257/a-v1-af4050](https://doi.org/10.51257/a-v1-af4050).
- [13] M.-C. Menet, *Revue Francophone des Laboratoires* **2011**, 2011, Spectrométrie de masse, 41-53.





## Chapitre III

# Compositions présentant une pression d'équilibre comprise entre 1 et 100 bar

---

I	Echantillon de composition nominale	
	Ti <sub>25</sub> V <sub>25</sub> Cr <sub>25</sub> Mn <sub>25</sub> . . . . .	71
I.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	71
I.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	75
I.3	Diffraction des neutrons in-situ . . . . .	78
I.4	Conclusion . . . . .	79
II	Echantillon de composition nominale	
	Ti <sub>27,5</sub> V <sub>32,5</sub> Cr <sub>27,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> . . . . .	80
II.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	80
II.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	83
II.3	Conclusion . . . . .	85
III	Echantillon de composition nominale	
	Ti <sub>27,5</sub> V <sub>32,5</sub> Mn <sub>27,5</sub> Fe <sub>12,5</sub> . . . . .	86
III.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	86
III.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	89
III.3	Diffraction des neutrons in-situ . . . . .	92
III.4	Conclusion . . . . .	93
IV	Discussions . . . . .	94

---

Dans ce chapitre III sont présentées les caractérisations des alliages TiVCrMn (AB), TiVCrFe ( $A_{60}B_{40}$ ) et TiVMnFe ( $A_{60}B_{40}$ ) qui présentent au moins 1 plateau d'équilibre avec  $H_2$  dans la gamme de pression exploitable 1-100 bar. Ces compositions contiennent des éléments de type A et B déjà connus pour le stockage de l'hydrogène et le ratio A/B permet d'assurer un plateau d'équilibre supérieur à la pression atmosphérique.

L'étude microstructurale de l'alliage brut de fusion a été réalisée par MEB couplée à une analyse élémentaire sous forme de cartographie EDSX permettant une première identification des phases en présence. L'analyse des diffractogrammes sur poudres par rayons X et/ou neutrons en utilisant la méthode d'affinement de Rietveld lorsque la qualité des diagrammes le permet, nous permet de proposer des modèles structuraux des phases en présence.

Enfin les propriétés de sorption sont déterminées par le tracé des courbes Pression-Composition-Température et lorsque le modèle de Van't Hoff est applicable, les données thermodynamiques en sont extraites.

# I Echantillon de composition nominale



## I.1 Analyse microstructurale et structurale

### Microscopie électronique à balayage

### & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'observation de la micrographie et de la cartographie élémentaire indiquent que l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$  contient une phase principale et une phase minoritaire qui se présente sous la forme de précipités.

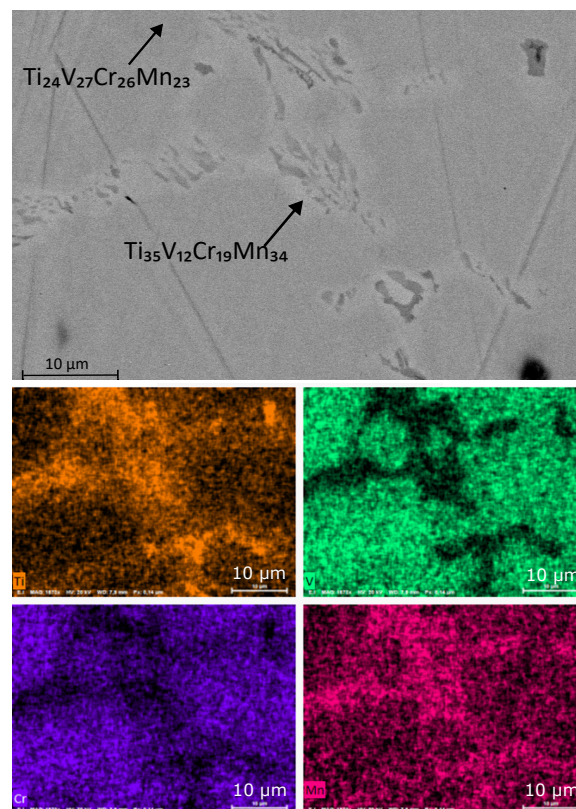


Figure III.1 – Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$  brut de fusion  
Ti en orange, V en vert, Cr en bleu et Mn en rose

La stoechiométrie mesurée de la phase principale est très proche de la composition nominale, chaque élément représentant environ 1/4 de la stoechiométrie. Le précipité semble appauvri en V et Cr, sa composition s'apparente à celle d'un intermétallique de type AB (Ti,V)(Cr,Mn) ou d'un intermétallique de type  $AB_2$  Ti(V,Cr)Mn.

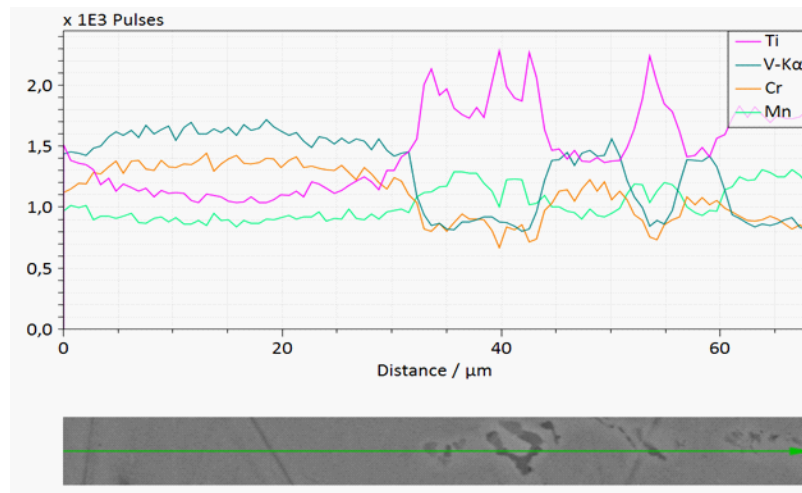


Figure III.2 – Analyse élémentaire linéaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$

La composition de la matrice  $Ti_{24} V_{27} Cr_{26} Mn_{23}$  reste proche de la composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ .

### Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

L'alliage  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$  est multiphasé. Il est composé d'une phase majoritaire cristallisant dans le système cubique centré et d'une phase de structure hexagonale. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X de la phase cubique centrée est de  $a = 2,989 \text{ \AA}$  et de la phase hexagonale sont  $a = 4,886 \text{ \AA}$  et  $c = 8,005 \text{ \AA}$ . Le tableau III.1 reporte les résultats d'affinement des diagrammes de neutrons et de RX pour les 2 phases identifiées. Les positions atomiques ont été obtenues en réalisant un affinement de Rietveld combiné des données de neutrons et rayons X.

Groupe d'Espace	Diffractionogramme de neutron	Diffractionogramme de rayons X
I m -3 m	$a = 2,974 \text{ \AA}$	$a = 2,989 \text{ \AA}$
P 6 <sub>3</sub> / m m c	$a = 4,859 \text{ \AA}$ $c = 7,934 \text{ \AA}$	$a = 4,886 \text{ \AA}$ $c = 8,005 \text{ \AA}$

Tableau III.1 – Paramètres de maille obtenus après l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$

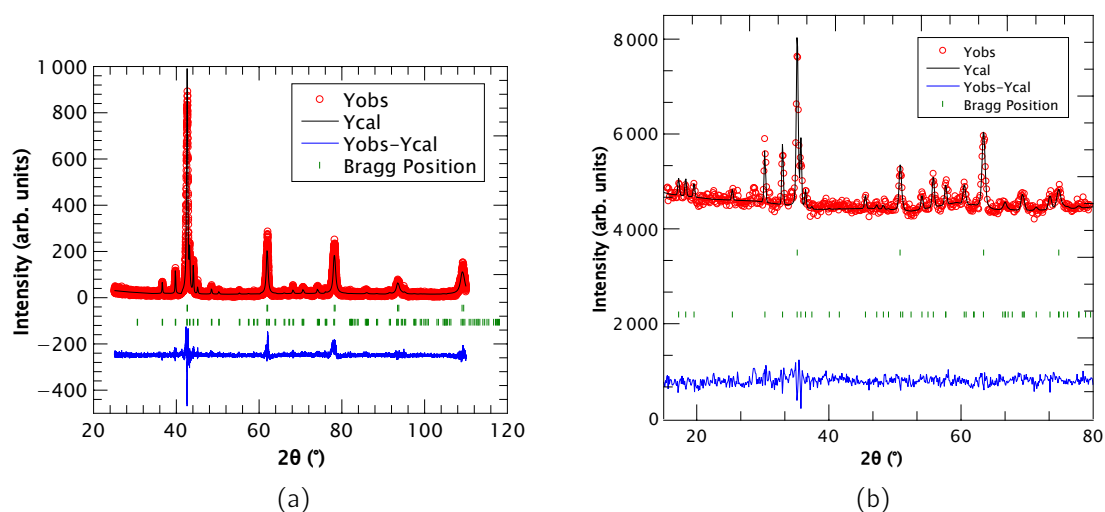


Figure III.3 – Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$   
 (a) Diffractogramme de rayons X [ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ] et (b) Diffractogramme de neutrons [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ]

La phase cubique est de type solution solide caractérisée par une occupation partagée du site 2a par les 4 atomes selon la composition moyenne  $Ti_{24} V_{27} Cr_{26} Mn_{23}$ . Le diffractogramme de neutrons apporte une information supplémentaire par rapport au diffractogramme de rayons X, à savoir la possible présence d'une seconde phase minoritaire riche en Ti. La Figure III.4 met en évidence la présence de pics non décrits par le modèle proposé. Cependant, sa proportion dans l'échantillon est trop faible pour que sa structure cristallographique puisse être déterminée.

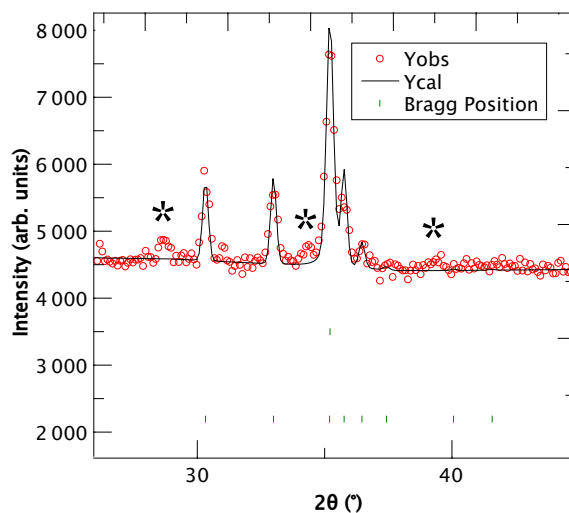


Figure III.4 – Affinement de type Rietveld du diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$

Groupe d'Espace	Elément	Occupation	Position atomique
$I m -3 m$	Ti	$\frac{2}{96} \times 0,25$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$I m -3 m$	V	$\frac{2}{96} \times 0,25$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$I m -3 m$	Cr	$\frac{2}{96} \times 0,25$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$I m -3 m$	Mn	$\frac{2}{96} \times 0,25$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$P 6_3 / m m c$	Mn	$\frac{2}{24} \times 0,52$	2a - (0,0,0)+(0,0,1/2)
$P 6_3 / m m c$	Cr	$\frac{2}{24} \times 0,37$	2a - (0,0,0)+(0,0,1/2)
$P 6_3 / m m c$	V	$\frac{2}{24} \times 0,11$	2a - (0,0,0)+(0,0,1/2)
$P 6_3 / m m c$	Ti	$\frac{4}{24} \times 0,9$	4f - (0,33 , 0,67 , 0,44)
$P 6_3 / m m c$	Mn	$\frac{4}{24} \times 0,1$	4f - (0,33 , 0,67 , 0,44)
$P 6_3 / m m c$	Mn	$\frac{6}{24} \times 0,54$	6h - (0,83 , 0,66 ,1/4)
$P 6_3 / m m c$	Cr	$\frac{6}{24} \times 0,46$	6h - (0,83 , 0,66 ,1/4)

Diffractogramme de neutron	Diffractogramme de rayons X
cRp = 56,2	cRp = 45,6
cR $\omega$ p = 32,0	cR $\omega$ p = 42,1
R <sub>Bragg</sub> (Im-3m) = 17,4	R <sub>Bragg</sub> (Im-3m) = 21,4
R <sub>Bragg</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc) = 34,9	R <sub>Bragg</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc) = 26,8
Fraction massique Im-3m = 62 %	Fraction massique Im-3m = 53 %
Fraction massique P6 <sub>3</sub> /mmc = 38 %	Fraction massique P6 <sub>3</sub> /mmc = 47 %

Tableau III.2 – Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> Mn<sub>25</sub>

Les occupations présentés donnent le meilleur facteur d'accord. Dans le cas d'une occupation unique des sites 4f par le Ti, le facteur d'accord est moins optimal. Les taux d'occupations ont été fixés sur la base de l'analyse EDX pour le groupe d'espace  $I m -3 m$  et ont été affinés pour le groupe d'espace  $P \bar{6}_3 / m m c$ . La composition affinée de la structure hexagonale est  $Ti_{30} V_4 Cr_{32} Mn_{35}$  que l'on peut écrire  $(Ti_{0,9} Mn_{0,1})(Mn_{1,06} Cr_{0,83} V_{0,11})$  selon la classe d'intermétallique  $AB_2$ . L'affinement avec le site 2a occupé par les 4 atomes est plus correct pour le diffractogramme de neutrons que pour le diffractogramme des rayons X puisque la diffusion neutronique des atomes Ti, V, Cr, Mn est plus discernable que leur diffusion des rayons X respectives. De plus, la diffraction des neutrons permet de sonder un volume échantillon plus grand.

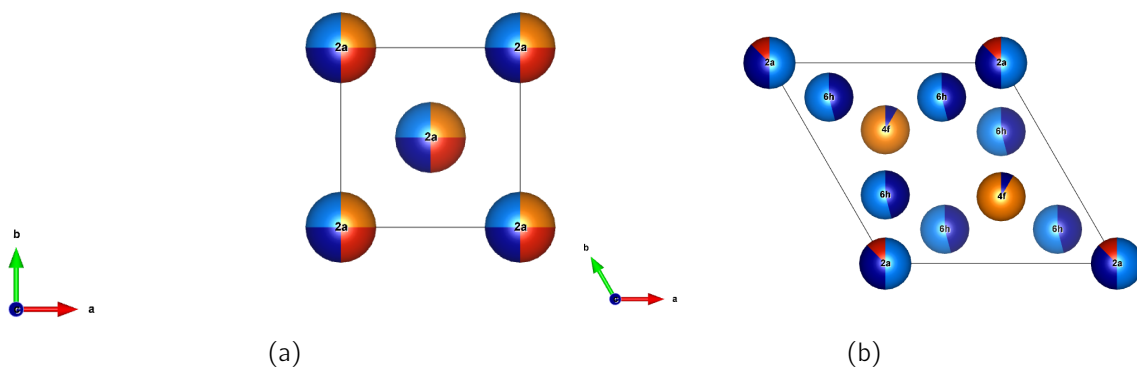


Figure III.5 – Représentation des occupations de la maille cubique centrée et de la maille hexagonale issue de l'analyse combinée par diffraction de neutron et rayons X

Ti en orange, V en rouge, Mn bleu clair et Cr bleu foncé

III.5a Cubique  $I m -3 m$  et III.5b Hexagonale  $P \bar{6}_3 / m m c$

## I.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### Diagramme de Pression-Composition-Température

Des isothermes de pression-composition ont été réalisées sur l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ , avec la jauge 200 bar en absorption et désorption à 5, 25 et 60°C. Elles sont présentées sur la Figure III.6 en échelle logarithmique III.6a et échelle linéaire III.6b.



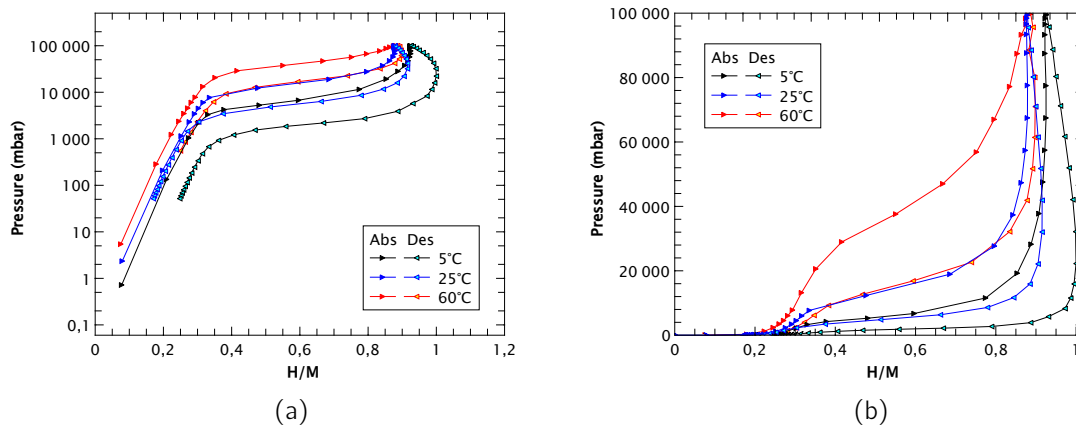


Figure III.6 – Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$   
 (a) Echelle logarithmique et (b) Echelle linéaire

Une hystérèse est présente entre les courbes d'absorption et de désorption à toutes les températures (Table III.3). Lors de l'absorption, quel que soit la température, le matériau n'avait pas atteint son équilibre thermodynamique avec l'hydrogène. C'est pourquoi, lors de la désorption, le matériau continue d'absorber de l'hydrogène au lieu de le désorber ce qui explique le profil des courbes observées.

Le tableau III.3 présente les valeurs des plateaux d'équilibre relevés à  $H/M = 0,65$  et utilisés pour l'extrapolation des propriétés thermodynamiques.

Température (°C)	Absorption - Pression (bar)	Désorption - Pression (bar)
5	8,2	2,1
25	17,8	6,2
60	45,6	19,1

Tableau III.3 – Pression d'équilibre de l'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$  à 5, 25 et 60°C mesurées à l'absorption et à la désorption, en prenant comme critère  $H/M = 0,65$

Lors de la désorption à 5, 25 et 60°C, le matériau continue d'absorber de l'hydrogène car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Le plateau d'équilibre se situe à environ 18 bar en absorption et 6 bar en désorption à 25°C ce qui est tout à fait compatible avec des applications pour le stockage de  $H_2$ . L'identification de la phase responsable de l'absorption d'hydrogène n'est pas résolue : le MPEA cubique équimolaire ou l'intermétallique du type phase de Laves [1] ou les deux. Une expérience de diffraction in-situ sous pression de  $D_2$  permettrait de résoudre cette question.

### Thermodynamique d'hydruration

La loi de Van't Hoff permet de calculer l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure. Etant donné que la pression d'équilibre n'est pas la même entre la courbe d'absorption et de désorption, les valeurs d'enthalpie et d'entropie calculées sont différentes (Table III.4).

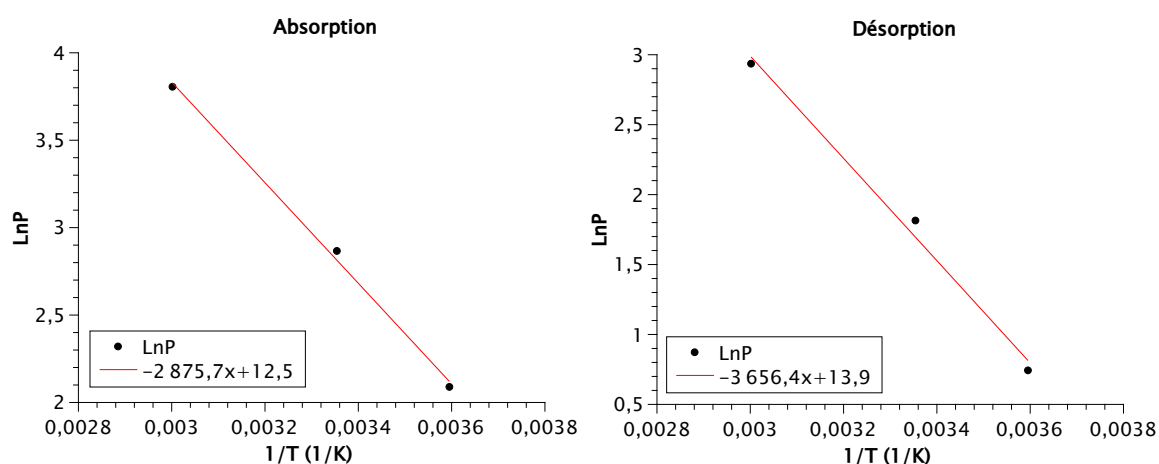


Figure III.7 – Droites de Van't Hoff en absorption et désorption de l'alliage de composition nominale Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> Mn<sub>25</sub>

L'enthalpie et l'entropie de formation mesurées à l'absorption sont respectivement de -24 kJ/mol H<sub>2</sub> et de -104 J/mol H<sub>2</sub>. L'enthalpie et l'entropie de désorption sont respectivement de 30 kJ/mol H<sub>2</sub> et de 116 J/mol H<sub>2</sub>.

	$\Delta H_{formation}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{formation}$ (J/mol)
Absorption	-23,9	104
Désorption	-30,4	116

Tableau III.4 – Enthalpie de formation  $\Delta H_{formation}$  et entropie de formation  $\Delta S_{formation}$  calculées par la loi de Van't Hoff pour l'alliage de composition nominale Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> Mn<sub>25</sub>

### Thermodésorption par spectrométrie de masse

Dans les conditions de mesure (chauffe à 15°C/min), l'hydrogène est libéré à partir de 100°C et le maximum du pic de désorption est à 237°C pour l'alliage de composition Ti<sub>25</sub>V<sub>25</sub>Cr<sub>25</sub>Mn<sub>25</sub> (Figure III.8).

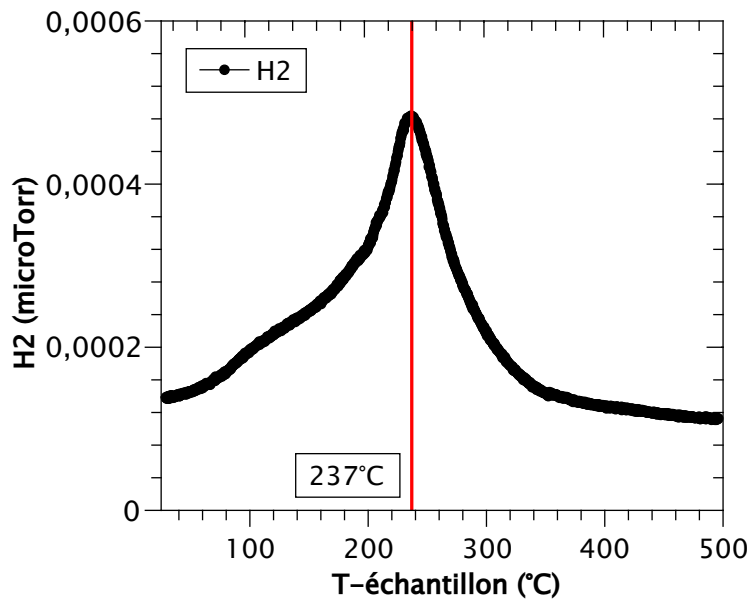


Figure III.8 – Courbe de thermodesorption de l’alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$

### I.3 Diffraction des neutrons in-situ

L’expérience de diffraction des neutrons in-situ illustre la transformation cristallo-graphique qui s’opère lors de l’absorption du  $D_2$  (Figure III.9).

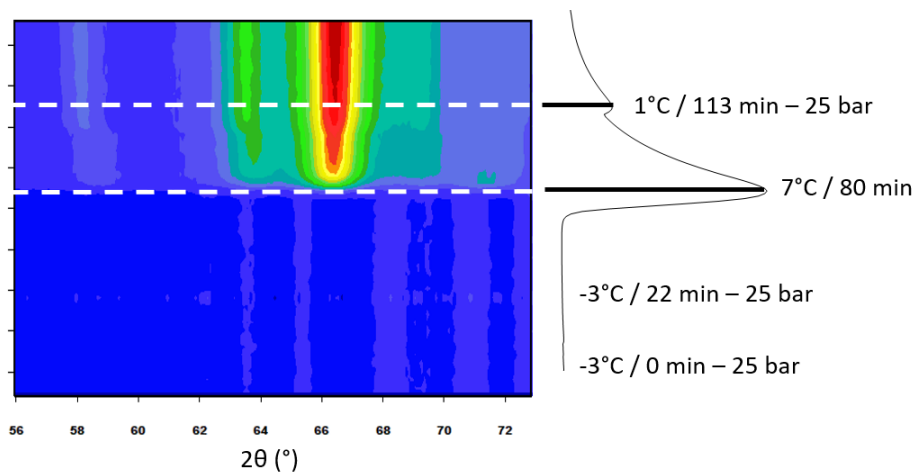


Figure III.9 – Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l’absorption de  $D_2$  à  $-3^\circ C$  et profil de température de l’échantillon de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$

Une pression de 25 bar de deutérium est appliquée plusieurs fois sur l’échantillon. Un pic exothermique avec une variation de température de  $+10^\circ C$  est observé lors de la première évolution cristallo-graphique. Un second pic est observé lors de l’augmentation de l’intensité du pic de diffraction à  $66,5^\circ$ .

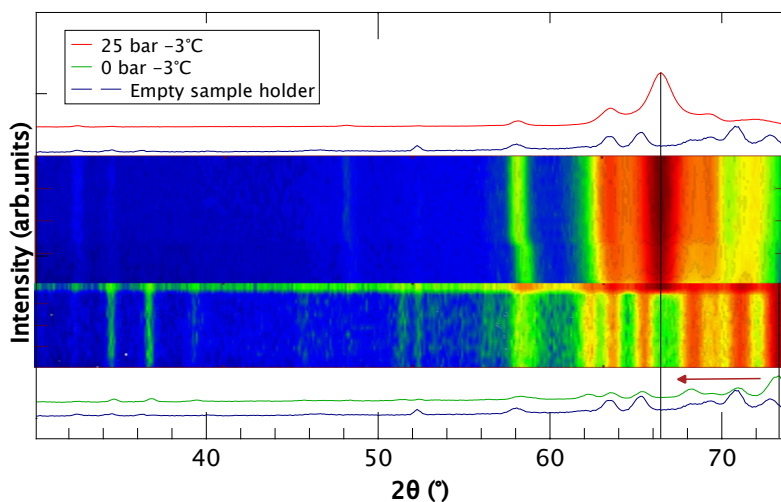


Figure III.10 – Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de D<sub>2</sub> à 25°C de l'échantillon de composition nominale Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> Mn<sub>25</sub>. En bleu, le diffractogramme du porte échantillon vide, en vert et rouge les diffractogrammes initiaux et finaux de l'échantillon de composition nominale Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> Mn<sub>25</sub>

La Figure III.10 permet de comparer le premier et le dernier diffractogramme de neutrons. Le diffractogramme du porte-échantillon vide permet d'observer que certains de ses pics de diffraction sont en commun avec quelques pics de diffraction de l'échantillon. L'absorption de deutérium par le réseau cubique centré se manifeste notamment par l'évolution du paramètre de maille de 2,99 Å (à P = 0 bar) à 3,25 Å (à P = 20 bar).

## I.4 Conclusion

L'alliage de composition nominale Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> Mn<sub>25</sub> est multiphasé dans les conditions de synthèse utilisées avec une phase principale de structure cubique centrée de composition proche de la composition équimolaire nominale. Cette phase majoritaire peut être qualifiée de MPEA. La composition de la phase intermétallique minoritaire de type TiMn<sub>2</sub> (structure hexagonale) n'a pas pu être déterminée précisément en raison de sa faible proportion volumique et de la mauvaise statistique du diagramme de neutrons. Par ailleurs, la présence d'une seconde phase minoritaire riche en Ti est suspectée.

La capacité maximale d'absorption est de 0,88 H/M soit 1,69 % en masse. Sur la gamme de pression comprise entre 1 et 40 bar (H/M = 0,252, P = 1147,69 mbar ; H/M = 0,843, P = 37361 mbar), la capacité réversible est de 0,59 H/M à 25°C.

Les valeurs d'enthalpie calculées par la loi de Van't Hoff sont cohérentes puisque le matériau s'hydrure au delà de la pression atmosphérique à 25°C ( $\Delta H_{\text{absorption}} = -24$  kJ/mol H<sub>2</sub> et  $\Delta H_{\text{desorption}} = 30$  kJ/mol H<sub>2</sub>).

L'expérience de diffraction de neutrons in-situ permet de caractériser l'insertion de deutérium dans la phase cubique centrée.

## II Echantillon de composition nominale



### II.1 Analyse microstructurale et structurale

#### Microscopie électronique à balayage

#### & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'observation de la micrographie électronique ainsi que la cartographie élémentaire indiquent que l'alliage de composition nominale Ti<sub>27,5</sub> V<sub>32,5</sub> Cr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub> contient une phase principale et une phase minoritaire.

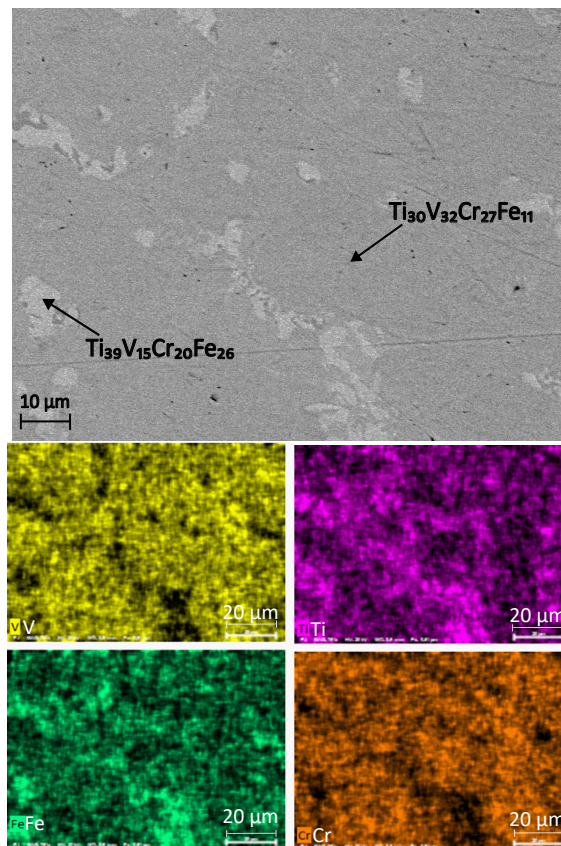


Figure III.11 – Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale Ti<sub>27,5</sub> V<sub>32,5</sub> Cr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub> brut de fusion  
Ti en rose, V en jaune, Cr en orange et Fe en vert



La matrice possède une composition très proche de la stoechiométrie nominale avec un très léger enrichissement en Ti. La phase minoritaire quant à elle se distingue par un fort enrichissement en Ti et Fe au dépens du V et du Cr.

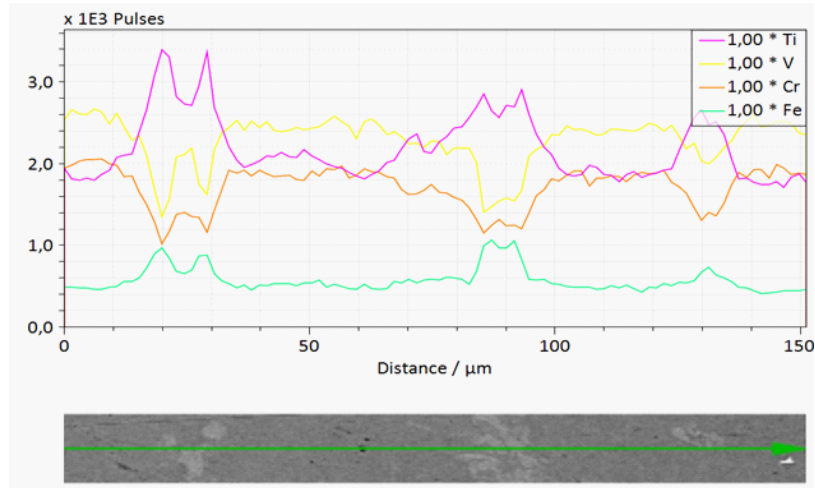


Figure III.12 – Analyse élémentaire linéaire de l'échantillon de composition nominale de  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$

La composition de la phase principale reste proche de la composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  contrairement à la seconde phase de composition  $Ti_{39} V_{15} Cr_{20} Fe_{26}$ .

### Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

A partir de son diffractogramme de rayons X, l'échantillon peut être indexé par une phase cubique centrée majoritaire et une phase de structure hexagonale. Les paramètres de maille extraits des 2 jeux de données sont présentés au Tableau III.5. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X sont, pour la phase cubique centrée  $a = 3,023 \text{ \AA}$  et pour la phase hexagonale sont  $a = 4,917 \text{ \AA}$  et  $c = 8,048 \text{ \AA}$ .

Groupe d'Espace	Diffractogramme de rayons X
I m -3 m	$a = 3,023 \text{ \AA}$
P $6_3 / m m c$	$a = 4,917 \text{ \AA}$ $c = 8,048 \text{ \AA}$

Tableau III.5 – Paramètres de maille obtenus par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$

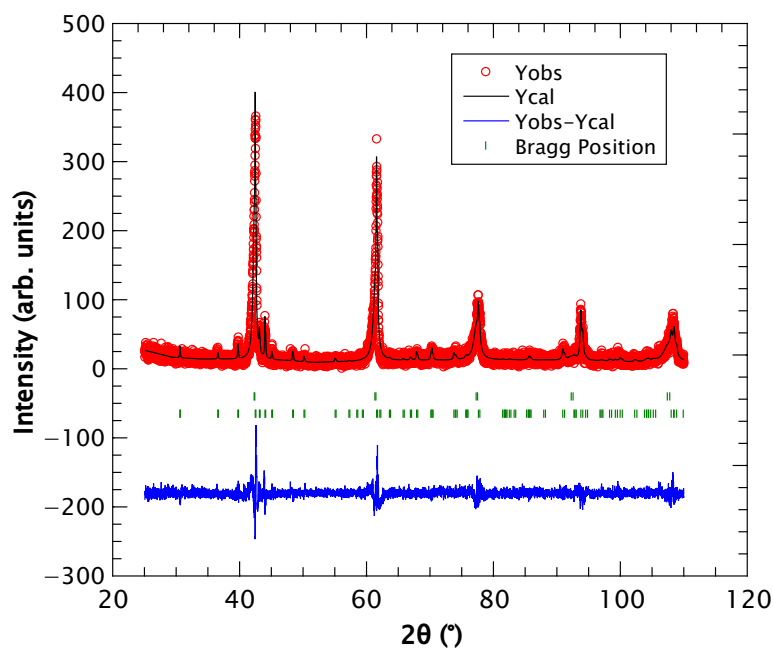


Figure III.13 – Affinement de type Le Bail du diffractogramme de rayons X de l’alliage de composition nominale  $Ti_{27,5}V_{32,5}Cr_{27,5}Fe_{12,5}$

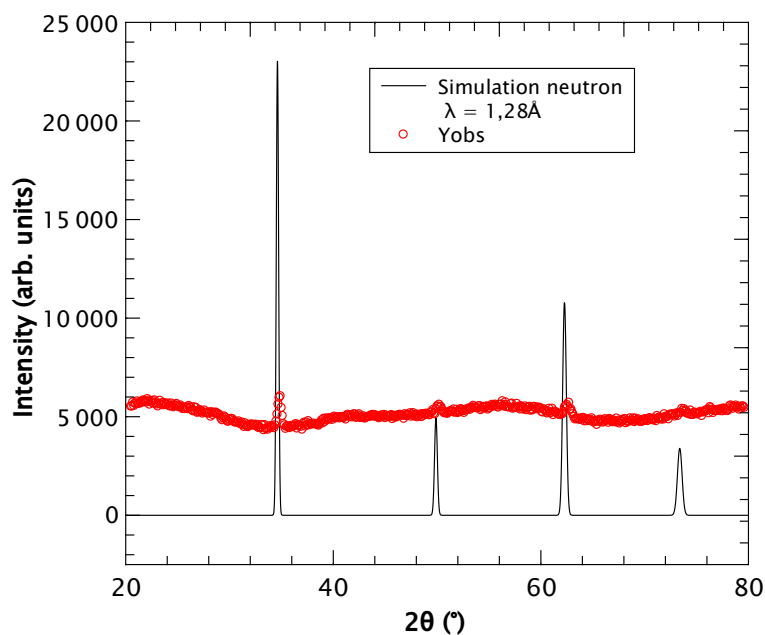


Figure III.14 – Simulation d’un diffractogramme de neutrons superposée au diffractogramme de neutrons de l’alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ]

Les Figures III.13 et III.14 confirment la présence majoritaire d’une phase de structure cubique centrée. Sur la Figure III.13, la seconde phase de structure hexagonale diffracte beaucoup moins que la phase majoritaire mais reste détectable. Cependant,

comme le montre la Figure III.14, le diffractogramme de neutrons présente un bruit de fond important. Ce bruit de fond peut être dû à la présence d'une phase amorphe ou à la diffusion incohérente. Le calcul des longueurs de diffusion cohérente et incohérente (Tableau III.6) de la composition nominale montre une contribution très prépondérante de la diffusion incohérente, ce qui se traduit par l'intensité élevée du fond continu du diffractogramme de neutrons. La composition de la phase hexagonale secondaire  $Ti_{39} V_{15} Cr_{20} Fe_{26}$  correspond à la phase qui diffracte le plus mais le diagramme de neutrons traduit la présence de la phase cubique (très majoritaire) en dépit de son pouvoir de diffusion faible.

Composition	$b_{coh}$ (fm)	$b_{incoh}$ (fm)	$b_{coh} - b_{incoh}$
$Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$	1,11	5,49	-4,38
$Ti_{30} V_{32} Cr_{27} Fe_{11}$	1,11	5,46	-4,59
$Ti_{39} V_{15} Cr_{20} Fe_{26}$	1,79	1,09	0,69

Tableau III.6 – Longueur de diffusion cohérente théorique calculée pour les différentes compositions de type Ti V Cr Fe [2]

En superposant une simulation d'un diffractogramme de neutrons au diffractogramme expérimentale, la présence de la phase cubique centrée de paramètre  $a = 3,023 \text{ \AA}$  est confirmée.

La phase majoritaire de symétrie cubique centrée est proche d'alliages dit "BCC" de composition TiVCr [3], en particulier de l'alliage  $Ti_{32} V_{30} Cr_{32} Fe_6$  reporté pour avoir des propriétés de sorption d' $H_2$  remarquables [4].

## II.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### Diagramme de Pression-Composition-Température

Plusieurs isothermes de pression-composition ont été réalisées sur l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  avec la jauge 200 bar en absorption et désorption à 5, 15 et 25°C. Elles sont présentées en Figure III.15.



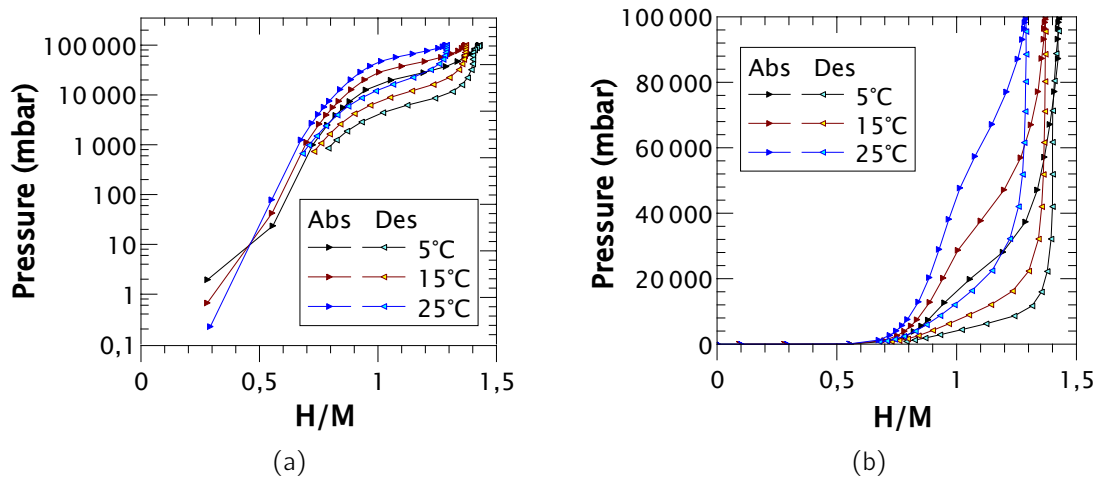


Figure III.15 – Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$   
 (a) Echelle logarithmique et (b) Echelle linéaire

La quantité maximum de H absorbé est  $H/M = 1,19$  soit 2,49 % massique. Cependant les courbes de sorption très pentues ne permettent pas un usage de ce type d'hydruure pour le stockage de  $H_2$ . Le premier plateau d'équilibre qui se trouve à très basse pression, est clairement visible lorsque le graphe est en échelle linéaire. Les valeurs de pression pour  $H/M = 1,15$  sont reportées dans le tableau III.7. Il y a une hystérèse entre les courbes d'absorption et de désorption à toutes les températures (Table III.7).

Température (C)	Absorption - Pression (bar)	Désorption - Pression (bar)
5	25,5	6,8
15	42,5	12,4
25	67,6	22,7

Tableau III.7 – Pression d'équilibre de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  à 5, 15 et 25°C mesurées à l'absorption et à la désorption, en prenant comme critère  $H/M = 1,15$

Au vue du diagramme de PCT, avec l'absence de plateau d'équilibre suffisamment horizontal en échelle linéaire, comme illustré en III.15a, les valeurs calculées d'enthalpie et d'entropie de formation de l'hydruure par la loi de Van't Hoff ne sont pas cohérentes ( $\Delta H_{formation_{abs}} = -34 \text{ kJ/mol } H_2$ ,  $\Delta S_{formation_{abs}} = -147 \text{ J/mol } H_2$  /  $\Delta H_{formation_{des}} = 42 \text{ kJ/mol } H_2$ ,  $\Delta S_{formation_{des}} = -166 \text{ J/mol } H_2$ ).

### Thermodésorption par spectrométrie de masse

Dans les conditions de mesure (chauffe à 15°C/min), l'hydrogène est libéré à partir de 133°C et le maximum du pic de désorption est à 215°C pour l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  (Figure III.16).

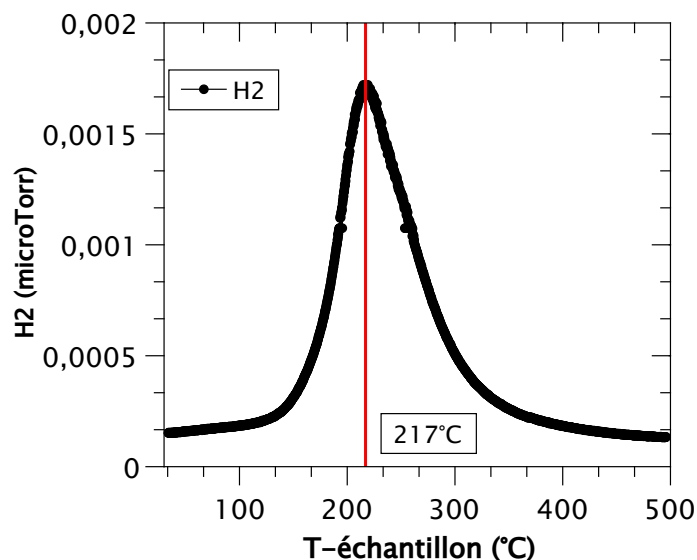


Figure III.16 – Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$

### II.3 Conclusion

L'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  est multiphasé avec une phase principale cristallisant dans la structure cubique centrée, de composition très proche de la composition nominale et évaluée par EDX comme étant  $Ti_{30} V_{31} Cr_{27} Fe_{11}$ .

Certes la capacité maximale d'absorption est de 1,29 H/M soit 2,5 % en masse, mais la capacité réversible est de 0,29 H/M à 25°C, sur une gamme comprise entre 1 et 40 bar ( $H/M = 0,675$ ,  $P = 1259$  mbar;  $H/M = 0,967$ ,  $P = 38187$  mbar). Le premier plateau d'équilibre est à 68 bar en absorption et à 23 bar en désorption à 25°C.

Les plateaux d'équilibre étant très pentus, ces matériaux ne sont a priori pas intéressants pour le stockage de l'hydrogène.

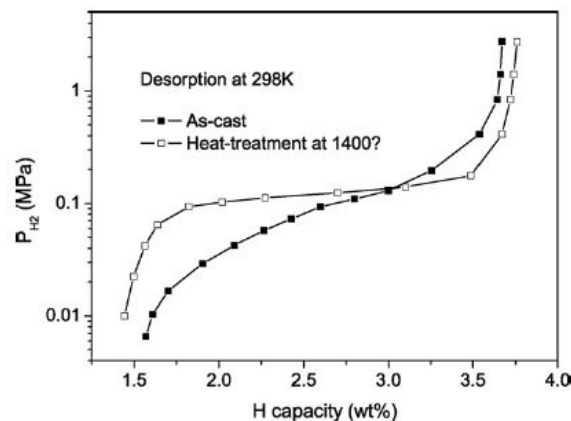


Figure III.17 – Courbe de désorption de l'alliage de composition  $Ti_{32} V_{30} Cr_{32} Fe_6$  reporté pour avoir des propriétés de sorption d' $H_2$  remarquables [4]

La Figure III.17 (extraite de la littérature) présente le diagramme PCT en désorption à 298 K, de l'alliage  $Ti_{32} V_{30} Cr_{32} Fe_6$  brut de fusion [4]. Cette composition a des propriétés intéressantes mais également un plateau d'équilibre pentu. Un recuit à haute température a permis de diminuer la pente du plateau et d'obtenir une pression d'équilibre de 0,13 MPa (1,3 bar). La pression d'équilibre de cette composition est inférieure à celle de notre échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  avec une pression d'équilibre en désorption de 22,7 bar. Notre échantillon plus riche en fer présente un plateau d'équilibre plus élevé mais une diminution de la capacité maximale est également observée. En effet, l'alliage  $Ti_{32} V_{30} Cr_{32} Fe_6$  a une capacité maximale de 3,67 %.

### III Echantillon de composition nominale



#### III.1 Analyse microstructurale et structurale

##### Microscopie électronique à balayage

##### & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'observation par MEB d'une surface polie de l'échantillon présente un contraste de composition. La cartographie élémentaire indique que l'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  contient deux phases. Lors de la solidification, la matrice s'est appauvrie en V par rapport à la composition nominale. La phase de température de solidification plus basse est donc plus riche en V.

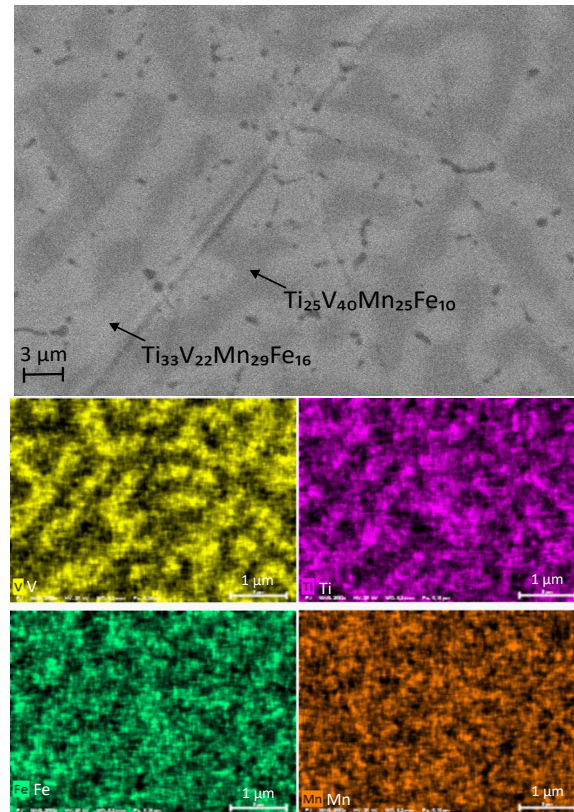


Figure III.18 – Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  brut de fusion  
Ti en rose, V en jaune, Mn en orange et Fe en vert

Une phase de composition  $Ti_{25} V_{40} Mn_{25} Fe_{10}$  reste proche de la composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  et la seconde phase plus claire est de composition  $Ti_{33} V_{22} Mn_{29} Fe_{16}$ .

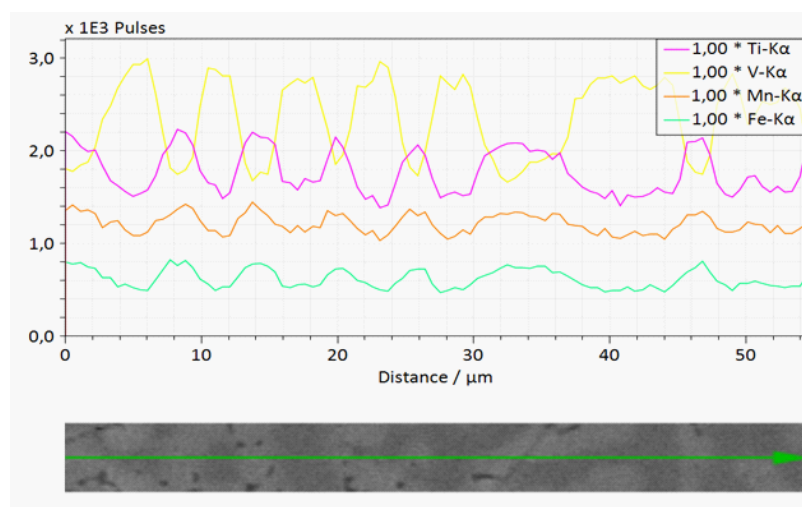


Figure III.19 – Analyse élémentaire linéaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$

### Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

L'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  est multiphasé. Il est composé d'une phase cristallisant dans le système hexagonale dont les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X sont  $a = 4,886 \text{ \AA}$  et  $c = 8,005 \text{ \AA}$ ; et d'une autre phase dont la structure n'a pas été déterminée. Les affinements de Le Bail des données de neutrons et de rayons X ont été réalisés séparément.

Groupe d'Espace	Diffraction de neutron	Diffraction de rayons X
$P 6_3 / m m c$	$a = 4,879 \text{ \AA}$ $c = 7,982 \text{ \AA}$	$a = 4,877 \text{ \AA}$ $c = 7,985 \text{ \AA}$

Tableau III.8 – Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$

Les Figures III.20b et III.21b confirment la présence d'une autre phase dont la structure n'est pas identifiée. La base de données ICSD indique que les éléments Ti, V, Mn et Fe cristallisent généralement ensemble dans un système cubique ( $I m -3 m$ ), hexagonale ( $P 6_3 / m m c$ ) ou quadratique ( $P4_2/mnm$ ,  $I4/mmm$ ). Les pics non indexés indiqués par un astérisque, ne sont pas assez nombreux pour affiner la seconde phase malgré les informations de la base donnée. Il est possible d'en déduire que la seconde phase est minoritaire au sein de l'échantillon.

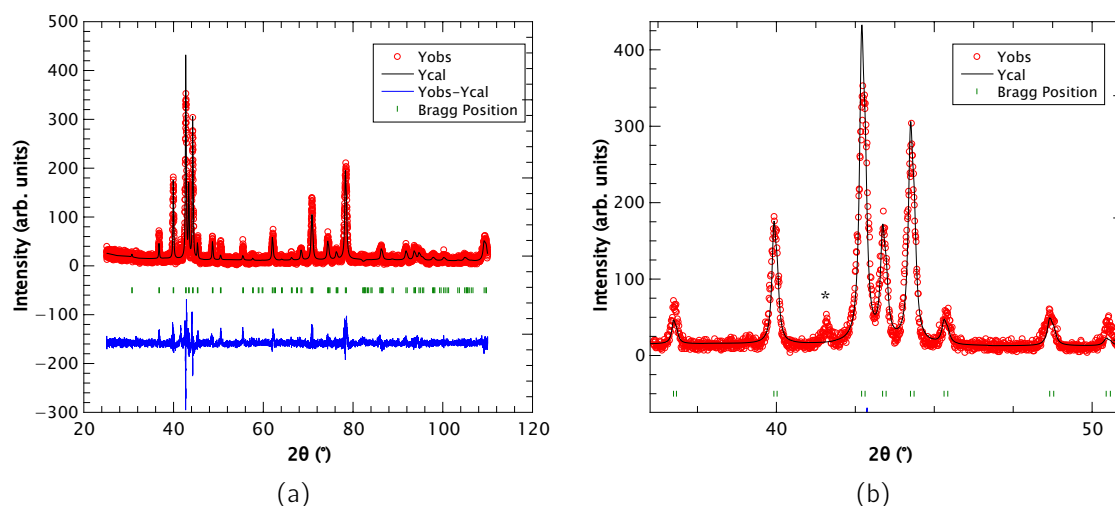


Figure III.20 – Affinement de type Le Bail du diffractogramme de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$   
 (a) Domaine angulaire  $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$  et (b) Domaine angulaire  $36^\circ < 2\theta < 51^\circ$

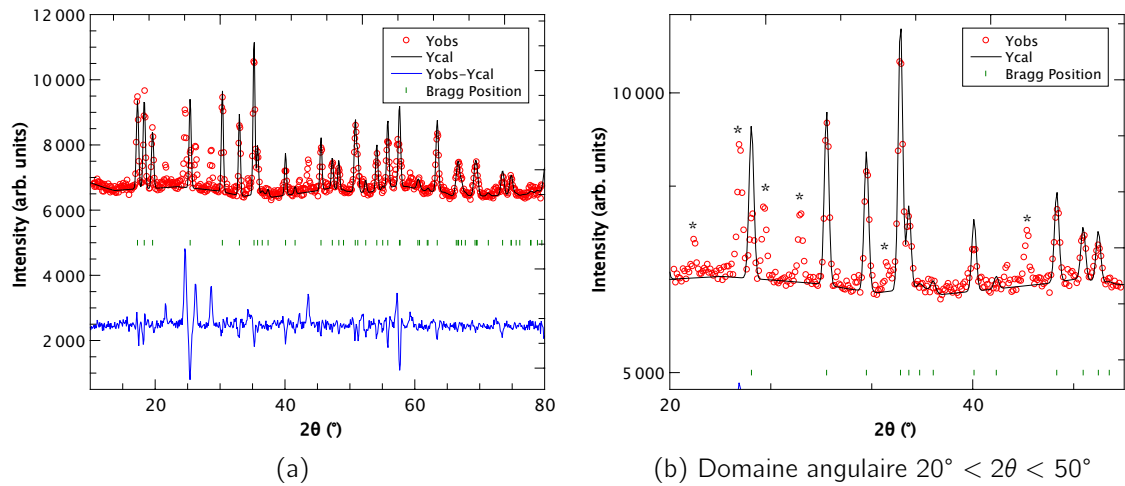


Figure III.21 – Affinement de type Le Bail du diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  (a) Domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  et (b) Domaine angulaire  $20^\circ < 2\theta < 50^\circ$

## III.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### Diagramme de Pression-Composition-Température

Des isothermes de pression-composition ont été réalisées sur l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$ , avec la jauge 200 bar en absorption et désorption à 5, 60, 25 et 100°C.

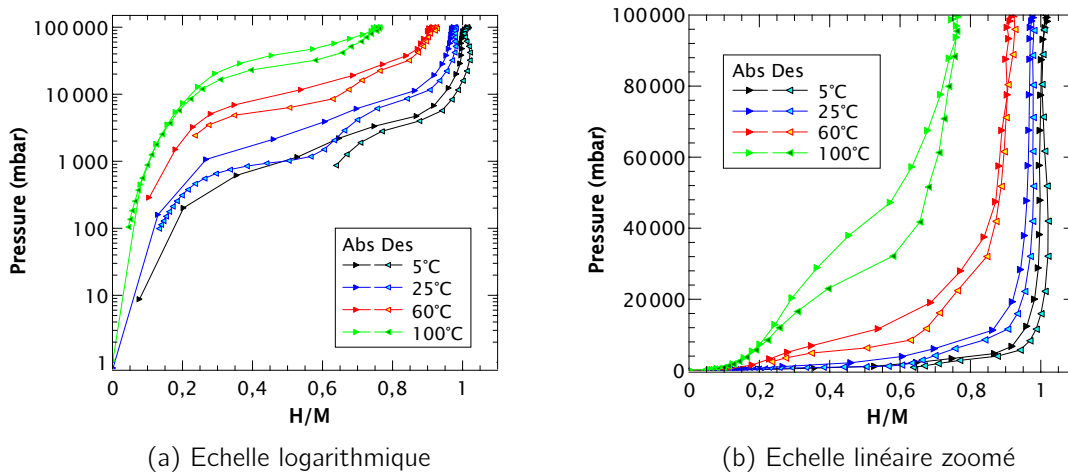


Figure III.22 – Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$

Les résultats révèlent la présence de 2 plateaux d'équilibre bien visibles sur les courbes de désorption à 25 et 60°C. Les pressions d'équilibre relevées à  $H/M = 0,5$  et  $H/M = 0,85$  sont reportées dans les tableaux III.9 et III.10. Il y a une hystérèse entre

la courbe d'absorption et désorption à toutes les températures. L'hystérèse semble plus importante au premier plateau qu'au second plateau. La différence de pression d'équilibre  $P_A-P_D$  du premier plateau et du second plateau sont respectivement de :

- 1,6 bar à 25°C, de 4,4 bar à 60°C et de 13,3 bar à 100°C
- 0,8 bar à 5°C, de 1,9 bar à 25°C et de 7,4 bar à 60°C

Température (C)	Absorption 1 - Pression (bar)	Désorption 1 - Pression (bar)
5	1,1	.
25	2,6	1,0
60	10,7	6,3
100	41,5	28,2

Tableau III.9 – Pression d'équilibre du premier plateau en absorption et en désorption relevée à  $H/M = 0,5$  de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  à 5, 25, 60 et 100°C

Température (C)	Absorption 2 - Pression (bar)	Désorption 2 - Pression (bar)
5	4,5	3,7
25	10,9	9,0
60	40,8	33,4

Tableau III.10 – Pression d'équilibre du second plateau en absorption et en désorption relevée à  $H/M = 0,85$  de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  à 5, 25 et 60°C

Les valeurs ont été utilisées pour calculer les propriétés thermodynamique en utilisant la loi de Van't Hoff. Les régressions linéaires sont présentées en Figure III.23 et III.24 respectivement pour chacun des 2 plateaux.

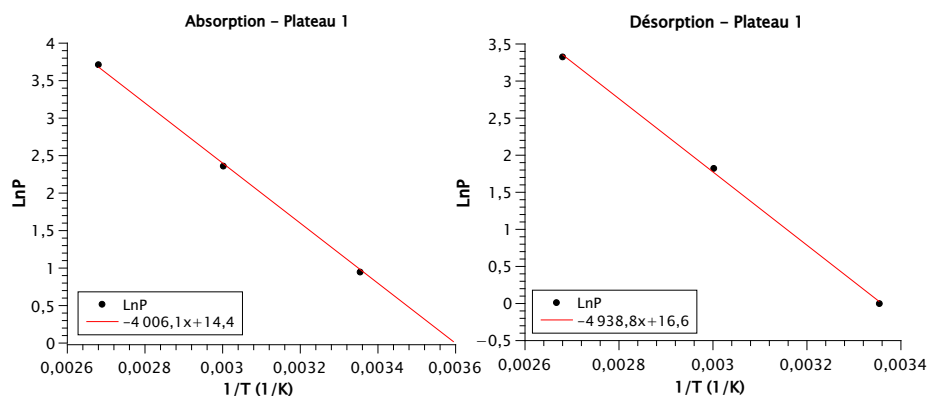


Figure III.23 – Droites de Van't Hoff en absorption et désorption du premier plateau de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$

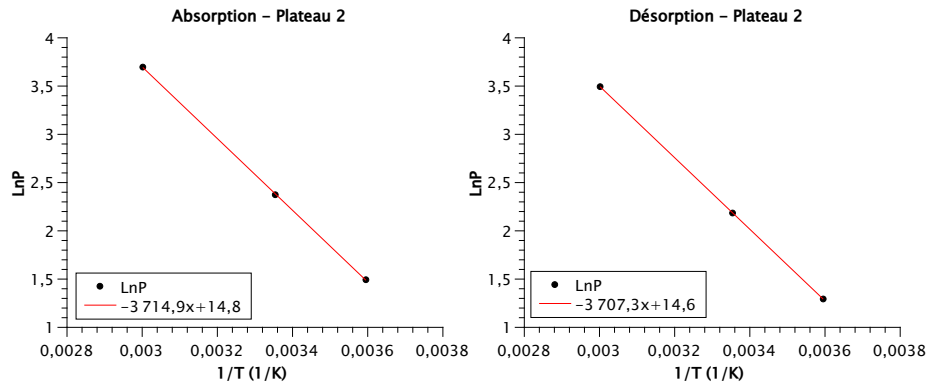


Figure III.24 – Droites de Van't Hoff en absorption et désorption du second plateau de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$

L'enthalpie et l'entropie de formation du premier plateau sont respectivement de -33 kJ/mol  $H_2$  et -120 J/mol  $H_2$ . L'enthalpie et l'entropie de désorption du premier plateau sont respectivement de 41 kJ/mol  $H_2$  et de 138 J/mol  $H_2$  (Table III.23). L'enthalpie et l'entropie de formation du second plateau sont respectivement de -31 kJ/mol  $H_2$  et de -138 J/mol  $H_2$ . L'enthalpie et l'entropie de désorption du premier plateau sont respectivement de 31 kJ/mol  $H_2$  et de 122 J/mol  $H_2$  (Table III.24).

	$\Delta H_{formation}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{formation}$ (J/mol)
Absorption 1	-33,3	119,9
Désorption 1	-41,1	137,9
Absorption 2	-30,9	123,4
Désorption 2	-30,8	121,6

Tableau III.11 – Enthalpie de formation  $\Delta H_{formation}$  et entropie de formation  $\Delta S_{formation}$  calculées par la loi de Van't Hoff pour l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$

Les valeurs d'enthalpie sont cohérentes puisque les plateaux d'équilibre sont supérieures à la pression atmosphérique. Les valeurs d'entropie s'éloignent légèrement de la valeur de l'entropie molaire standard à 298,15 K ( $130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) ce qui pourrait s'expliquer par le diagramme PCT à 100°C qui montre à l'échelle linéaire une pente importante qui éloigne la courbe du modèle de Van't Hoff.

### Thermodésorption par spectrométrie de masse

Dans les conditions de mesure (chauffe à 15°C/min), l'hydrogène est libéré à partir de 250°C et le maximum du pic de désorption est à 304°C pour l'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  (Figure III.25).



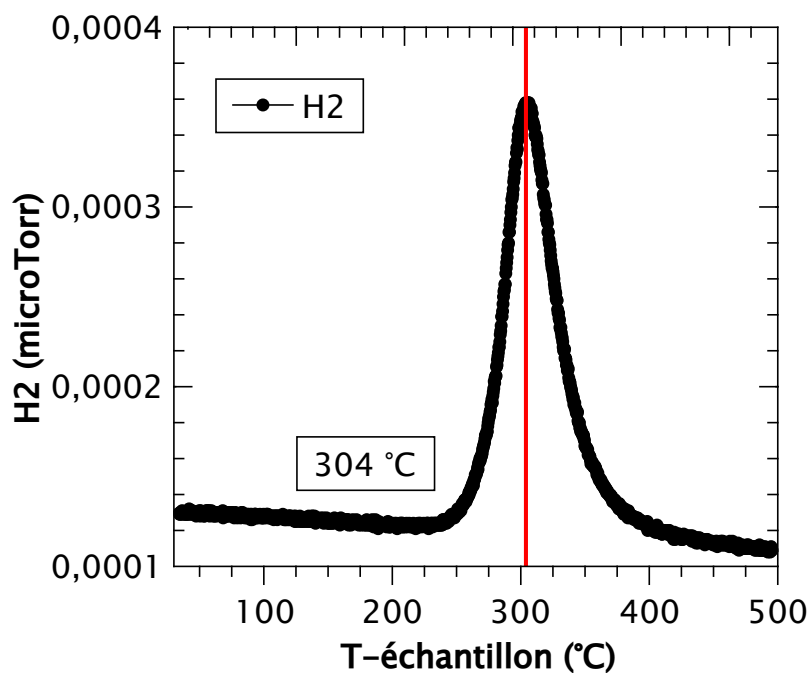


Figure III.25 – Courbe de thermodesorption de l'alliage  $\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{32,5}\text{Mn}_{27,5}\text{Fe}_{12,5}$

### III.3 Diffraction des neutrons in-situ

L'expérience de diffraction des neutrons in-situ illustre la transformation cristallographique qui s'opère lors de l'absorption du  $\text{D}_2$  (Figure III.26).

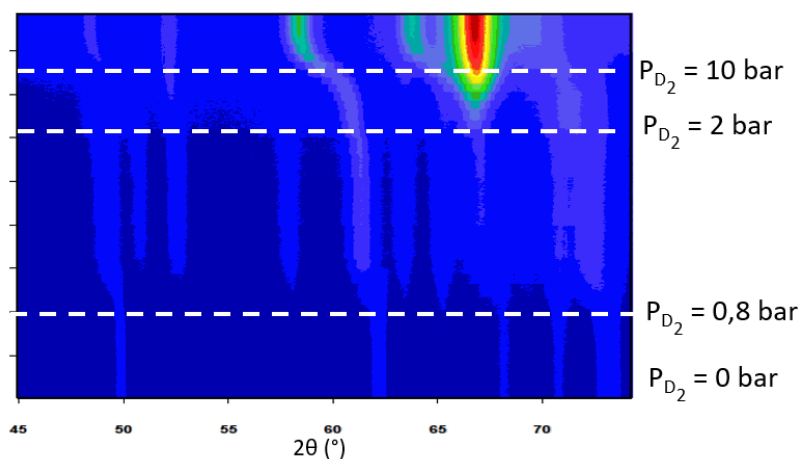


Figure III.26 – Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de  $\text{D}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  de l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{32,5}\text{Mn}_{27,5}\text{Fe}_{12,5}$

L'augmentation successive de la pression de deutérium entre 0 et 27 bar engendre des transformations structurales visibles à 0,8, 2 et 10 bar.

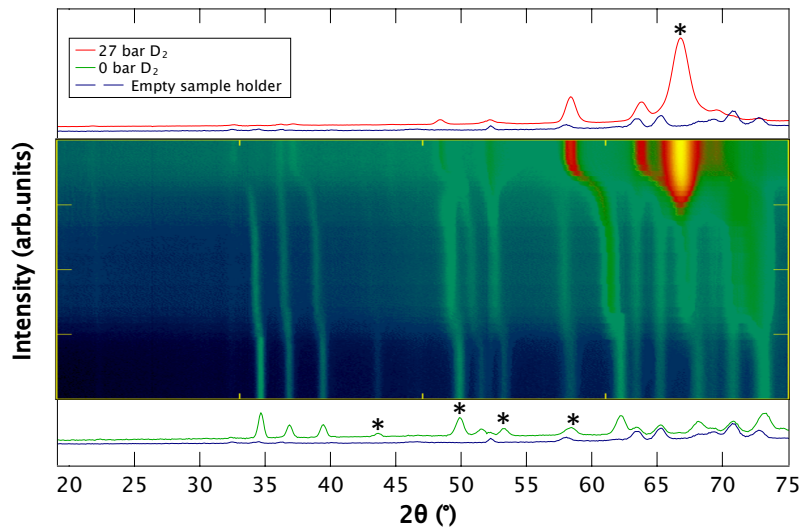


Figure III.27 – Diffractogrammes de neutrons cumulés lors de l'absorption de  $D_2$  à  $25^\circ C$  de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5}V_{32,5}Mn_{27,5}Fe_{12,5}$ . Les diffractogrammes enregistrés sur le porte échantillon vide, et avec l'échantillon à 0 bar et 27 bar sont représentés respectivement en bleu, vert et rouge

La Figure III.27 permet de comparer le premier et le dernier diffractogramme de neutrons. Le diffractogramme du porte-échantillon vide permet d'observer que certains de ses pics de diffraction sont en commun avec quelques pics de diffraction de l'échantillon.

Les paramètres de maille de la phase hexagonale ont augmenté en passant de  $a = 4,88$  à  $5,17 \text{ \AA}$  et  $c = 7,98$  à  $8,45 \text{ \AA}$ . Les pics non indexés correspondent à la seconde phase. Un pic non indexé de très forte intensité à  $67^\circ$  témoigne de l'absorption de la seconde phase.

### III.4 Conclusion

L'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  est multiphasé avec une phase majoritaire de composition  $Ti_{25}V_{40}Mn_{25}Fe_{10}$  et une autre phase de composition  $Ti_{33}V_{22}Mn_{29}Fe_{16}$ . La structure principale est hexagonale.

La capacité maximale d'absorption est de  $0,98 \text{ H/M}$  soit  $1,86 \%$  en masse et la capacité réversible est de  $0,69 \text{ H/M}$  à  $25^\circ C$  sur une gamme comprise entre 1 et 40 bar ( $H/M = 0,268$ ,  $P = 1067,35 \text{ mbar}$ ;  $H/M = 0,954$ ,  $P = 37940 \text{ mbar}$ ).

Le premier plateau d'équilibre est à 2,6 bar en absorption et à 1 bar en désorption à  $25^\circ C$ . Toujours à la même température, le second plateau est à 10,8 bar en absorption et 9 bar en désorption. L'enthalpie et l'entropie de formation du premier plateau sont respectivement de  $-33 \text{ kJ/mol H}_2$  et de  $-120 \text{ J/mol H}_2$ . L'enthalpie et l'entropie de

désorption du premier plateau sont respectivement de 41 kJ/mol H<sub>2</sub> et de 138 J/mol H<sub>2</sub>. L'enthalpie et l'entropie de formation du second plateau sont respectivement de -31 kJ/mol H<sub>2</sub> et de -104 J/mol H<sub>2</sub>. L'enthalpie et l'entropie de désorption du second plateau sont respectivement de 31 kJ/mol H<sub>2</sub> et de 122 J/mol H<sub>2</sub>.

Les valeurs d'enthalpie calculées par la loi de Van't Hoff sont cohérentes puisque le matériau s'hydrure au delà de la pression atmosphérique à 25°C.

L'expérience de diffraction de neutrons in-situ révèle que les deux phases absorbent du deutérium D<sub>2</sub>. La phase hexagonale voit ses paramètres de maille augmenter et la seconde phase n'a pas pu être indexée mais son évolution cristallographique a pu être observée.

## IV Discussions

Dans ce chapitre III, l'étude approfondie des alliages TiVCrMn (AB), TiVCrFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) et TiVMnFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) dont les propriétés de sorption sont exploitables à la pression atmosphérique, a été présentée.

Parmi ces trois échantillons, TiVCrMn (AB) et TiVCrFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) contiennent une phase solution de type solide de structure cubique centrée, un MPEA, accompagné d'un intermétallique de structure hexagonale. La composition TiVMnFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) contient possiblement 2 MPEA dont un de structure hexagonale.

Les échantillons TiVCrMn (AB) et TiVMnFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) ont des capacités d'absorption maximale inférieures à 1 H/M, ce qui peut traduire la présence d'un deuxième plateau d'équilibre à plus haute pression. L'échantillon TiVCrFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) ayant une capacité maximale de 1,29 H/M avec un plateau d'équilibre très pentu et donc une très faible capacité réversible (0,3 H/M) n'est pas exploitable à pression atmosphérique. Les valeurs d'enthalpie calculées par la loi de Van't Hoff pour les échantillons TiVCrMn (AB) et TiVMnFe (A<sub>60</sub>B<sub>40</sub>) sont cohérentes puisque les 2 matériaux s'hydrurent au delà de la pression atmosphérique à 25°C.

L'expérience de diffraction de neutrons in-situ réalisée sur les alliages TiVCrMn et TiVMnFe a montré que l'absorption se produit par insertion du deutérium dans le réseau hexagonal sans transformation structurale. Cependant, pour l'alliage TiVMnFe, certains pics de forte intensité ne sont pas indexés avant et après deutération; ce qui suppose un changement de structure en plus de l'agrandissement de la structure hexagonale.

## Chapitre IV

# Compositions présentant une pression d'équilibre hors de la gamme[1 :100] bar

---

I	Pression d'équilibre inférieure à 1 bar . . . . .	97
I.1	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	97
I.1.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	97
I.1.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	99
I.2	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ . . . . .	101
I.2.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	101
I.2.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	103
I.2.3	Conclusion . . . . .	106
II	Pression d'équilibre supérieure à 100 bar . . . . .	107
II.1	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	107
II.1.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	107
II.1.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	109
II.1.3	Conclusion . . . . .	111
II.2	Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ . . . . .	111
II.2.1	Analyse microstructurale et structurale . . . . .	111
II.2.2	Propriétés de sorption de l'hydrogène . . . . .	114
II.2.3	Conclusion . . . . .	115
II.3	Exploration de l'activation par broyage sous pression d' $H_2$ - $Ti_{25} V_{25} (Mn/Cr)_{25} Al_{25}$ . . . . .	116
II.3.1	Analyse structurale par diffraction des rayons X . . . . .	116
II.3.2	Diagramme de Pression-Composition-Température . . . . .	117
III	Discussions . . . . .	118

Le chapitre IV regroupe les résultats de caractérisations de six matériaux étudiés dans ce travail d'exploration dans le but de l'identification de MPEA présentant des performances remarquables pour le stockage réversible de l'hydrogène. Les caractérisations de ces matériaux ont été moins poussées que celles des matériaux présentés dans le chapitre III car les propriétés de sorption ne sont pas compatibles avec les applications visées.

La première partie regroupe les échantillons présentant une pression d'équilibre inférieure à 1 bar tandis que la seconde partie regroupe les caractérisations des alliages s'hydrurant au delà de 100 bar à température ambiante.

## I Pression d'équilibre inférieure à 1 bar

### I.1 Echantillon de composition nominale $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Nb}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$

#### I.1.1 Analyse microstructurale et structurale

##### I.1.1.1 Microscopie électronique à balayage & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

Des dosages ponctuels par spectroscopie EDS indiquent que l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Nb}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$  contient une phase principale de composition  $\text{Ti}_{30} \text{V}_{39} \text{Nb}_{21} \text{Fe}_{10}$  et une phase minoritaire de composition  $\text{Ti}_{38} \text{V}_{32} \text{Nb}_{14} \text{Fe}_{16}$  (Figure IV.1).

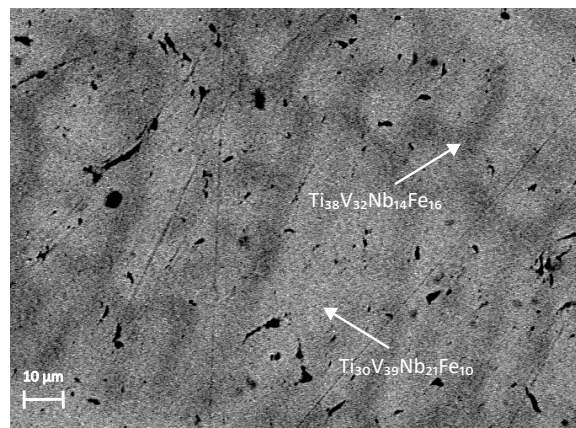


Figure IV.1 – Micrographie de l'échantillon de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Nb}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$  brut de fusion

##### I.1.1.2 Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

Le diffractogramme de l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Nb}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$  indique que l'échantillon est multiphasé. Il peut être indexé avec une phase cubique centrée et une phase de structure hexagonale. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X de la phase cubique centrée est de  $a = 3,126 \text{ \AA}$  et de la phase hexagonale sont  $a = 4,972 \text{ \AA}$  et  $c = 8,004 \text{ \AA}$ . Les paramètres de maille ont été obtenus en réalisant un affinement de Le Bail combiné des données de neutrons et rayons X. La phase hexagonale n'a pas contribué au diffractogramme de neutrons lors de l'affinement combiné (Table IV.1).

Groupe d'Espace	Diffractogramme de neutrons	Diffractogramme de rayons X
I m -3 m	$a = 3,278 \text{ \AA}$	$a = 3,126 \text{ \AA}$
P $6_3 / m m c$	-	$a = 4,972 \text{ \AA}$
	-	$c = 8,004 \text{ \AA}$

Tableau IV.1 – Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$

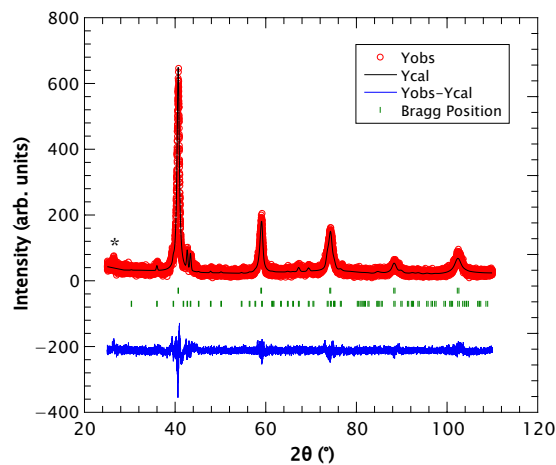


Figure IV.2 – Affinement de type Le Bail du diffractogramme de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$

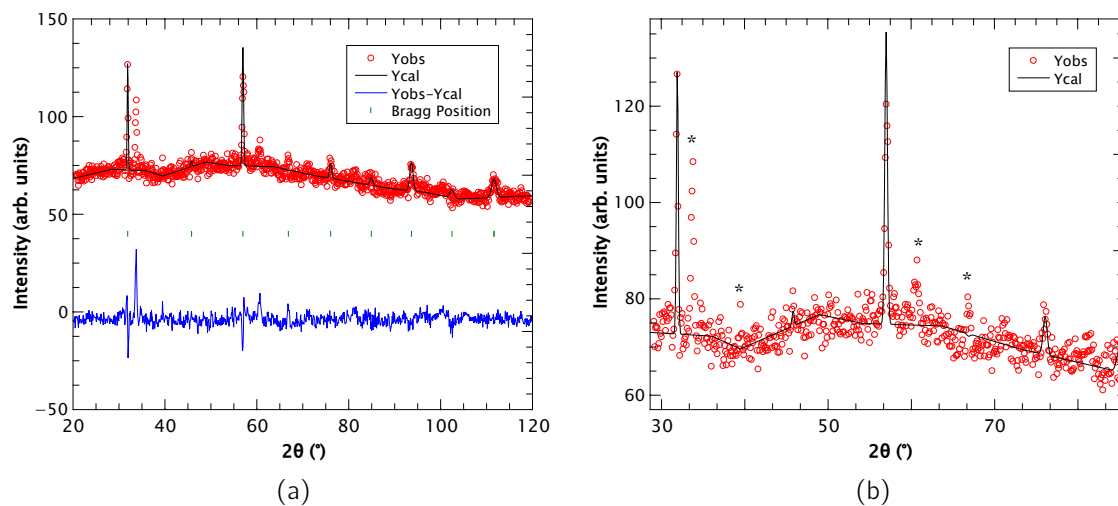


Figure IV.3 – Affinement de type Le Bail du diffractogramme de neutrons de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$   
(a) Domaine angulaire  $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$  et (b) Domaine angulaire  $29^\circ < 2\theta < 86^\circ$

Le diffractogramme de neutrons confirme la présence de la phase cubique. Cependant, le niveau élevé du fond continu et la mauvaise statistique de comptage ne permettent pas de confirmer que la seconde phase soit bien hexagonale. Des pics indiqués par un astérisque ne sont pas identifiés. Il est possible d'en déduire que la proportion de la phase secondaire au sein de l'échantillon est très faible.

## I.1.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### I.1.2.1 Diagramme de Pression-Composition-Température

Plusieurs isothermes de pression-composition ont été réalisées en absorption sur l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{32,5}\text{Nb}_{27,5}\text{Fe}_{12,5}$ , avec les jauges 1 et 200 bar à 25, 60 et 150°C.

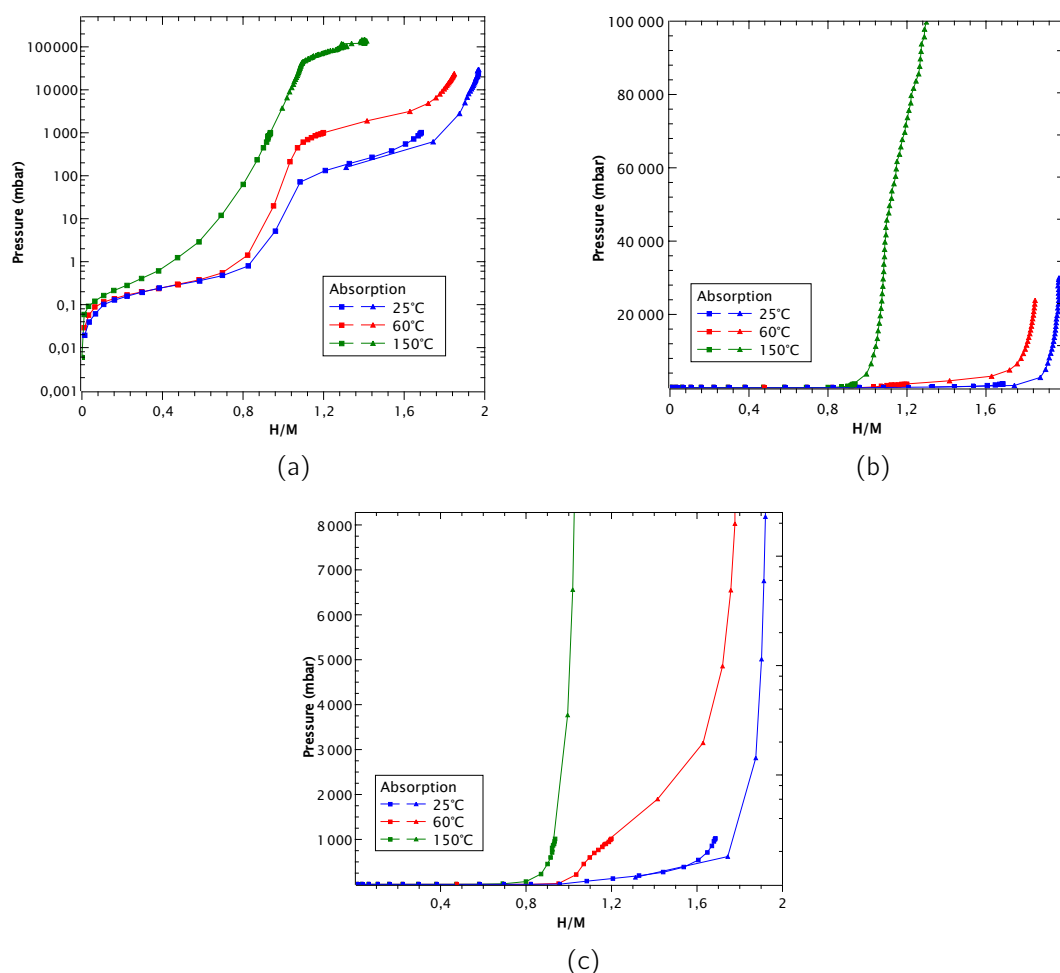


Figure IV.4 – Diagrammes de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5}\text{V}_{32,5}\text{Nb}_{27,5}\text{Fe}_{12,5}$   
(a) Echelle logarithmique, (b), (c) Echelle linéaire



La Figure IV.4 illustre les diagrammes de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$  à 25, 60 et 150°C en échelle linéaire et logarithmique. Ils traduisent une absorption en 2 plateaux dont les pressions d'équilibres sont reportées dans le tableau IV.2.

Température (°C)	Pression 1 (mbar)	Pression 2 (mbar)
25	0,3	264,8
60	0,3	1 887
150	0,7	139 109

Tableau IV.2 – Valeurs de la pression d'équilibre des deux plateaux de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$  déterminés en absorption à 25, 60 et 150°C pour  $H/M = 0,4$  et  $H/M = 1,26$

### I.1.2.2 Thermodynamique d'hydruration

Le premier plateau d'équilibre se situe à une pression inférieure à 1 mbar de pression pour les trois températures étudiées. Ces pressions étant proches de la limite basse de la jauge (2,5% de 1000 mbar), la précision sur la mesure n'est pas suffisante pour déterminer les propriétés thermodynamiques du premier plateau (les plateaux à 25 et 60°C sont confondus).

Le second plateau d'équilibre varie avec la température et les pressions d'équilibre à 25 et 60°C nous permettent de donner une estimation par la loi de Van't Hoff les propriétés thermodynamiques.

$\Delta H_{formation}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{formation}$ (J/mol)
-46,3	-145,6

Tableau IV.3 – Enthalpie de formation  $\Delta H_{formation}$  et entropie de formation  $\Delta S_{formation}$  calculées par la loi de Van't Hoff pour l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$

### I.1.2.3 Thermodésorption par spectrométrie de masse

La thermodésorption complète de l'alliage s'étale sur une large gamme de température, de 100 à 400°C avec deux pics de désorption à 160 et 310°C (Figure IV.5), ce qui semble traduire les 2 équilibres présents sur le diagramme de PCT.

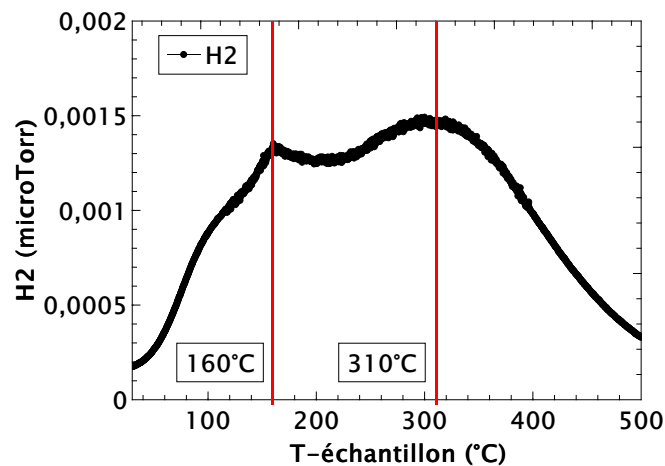


Figure IV.5 – Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Nb}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$

## Conclusion

L'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Nb}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$  présente une phase majoritaire cristallisant dans le système  $\text{I m} -3 \text{ m}$ . La phase secondaire peut être modélisée comme un intermétallique de structure hexagonale  $\text{P } \bar{6}_3 / \text{m m c}$ . Les isothermes d'absorption présentent un profil à 2 plateaux :

- le premier plateau se situe à une pression inférieure à 1 mbar entre 25 et 150°C.
- le second plateau montre une grande variation en température, la pression d'équilibre évolue entre 2 et 140 bar entre 60 et 150°C

La capacité maximale d'absorption est de 1,97 H/M soit 3,09 % en masse, mais la capacité réversible est seulement de 0,10 H/M à 25°C, sur une gamme comprise entre 1 et 30 bar ( $\text{H/M} = 1,88$ ,  $P = 2814 \text{ mbar}$ ;  $\text{H/M} = 1,97$ ,  $P = 29975 \text{ mbar}$ ).

## I.2 Echantillon de composition nominale $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Zr}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$

### I.2.1 Analyse microstructurale et structurale

#### I.2.1.1 Microscopie électronique à balayage & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La Figure IV.7a montre que l'échantillon de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Zr}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$  a une microstructure typique d'une solidification hypoeutectique (ou hypereutectique) avec une phase primaire de composition  $\text{Ti}_{18} \text{V}_{39} \text{Zr}_{26} \text{Fe}_{18}$  accompagnée des phases de l'eutectique de composition  $\text{Ti}_{27} \text{V}_{34} \text{Zr}_{26} \text{Fe}_{13}$  et  $\text{Ti}_{41} \text{V}_{26} \text{Zr}_8 \text{Fe}_{25}$ . La composition  $\text{Ti}_{27} \text{V}_{34} \text{Zr}_{26} \text{Fe}_{13}$  est proche de la composition nominale. La phase primaire est appauvrie en Ti.

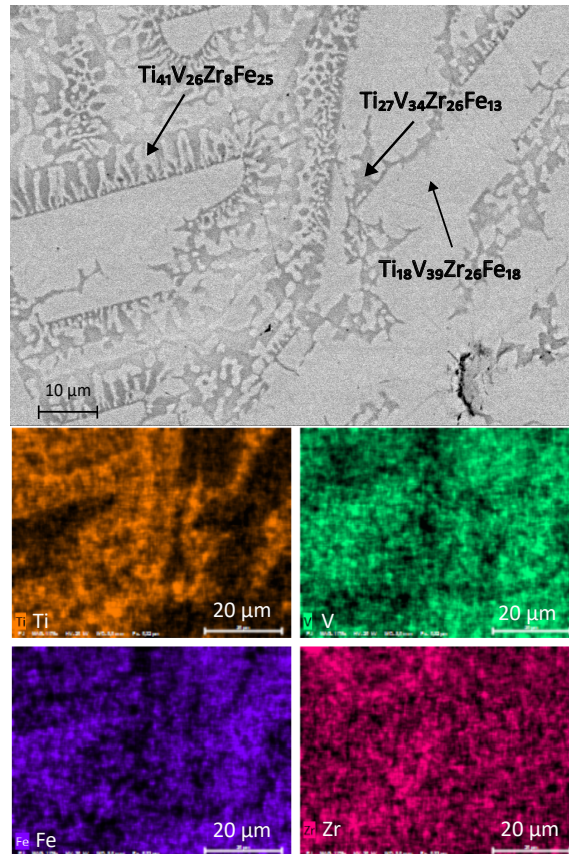


Figure IV.6 – Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  brut de fusion  
Ti en orange, V en vert, Zr en rose et Fe en bleu

### I.2.1.2 Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  est multiphasé avec une phase hexagonale majoritaire et une phase de structure cubique centrée minoritaire. Les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X de la phase hexagonale sont  $a = 5,200 \text{ \AA}$  et  $c = 8,401 \text{ \AA}$  et de la phase cubique centrée est de  $3,336 \text{ \AA}$ . Les positions atomiques ont été obtenues en réalisant un affinement de Rietveld combiné des données de neutrons et rayons X (Table IV.4).

Groupe d'Espace	Diffractogramme de neutron	Diffractogramme de rayons X
P $6_3 / m m c$	$a = 5,171 \text{ \AA}$	$a = 5,200 \text{ \AA}$
	$c = 8,364 \text{ \AA}$	$c = 8,401 \text{ \AA}$
I $m -3 m$	$3,367 \text{ \AA}$	$3,336 \text{ \AA}$

Tableau IV.4 – Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$

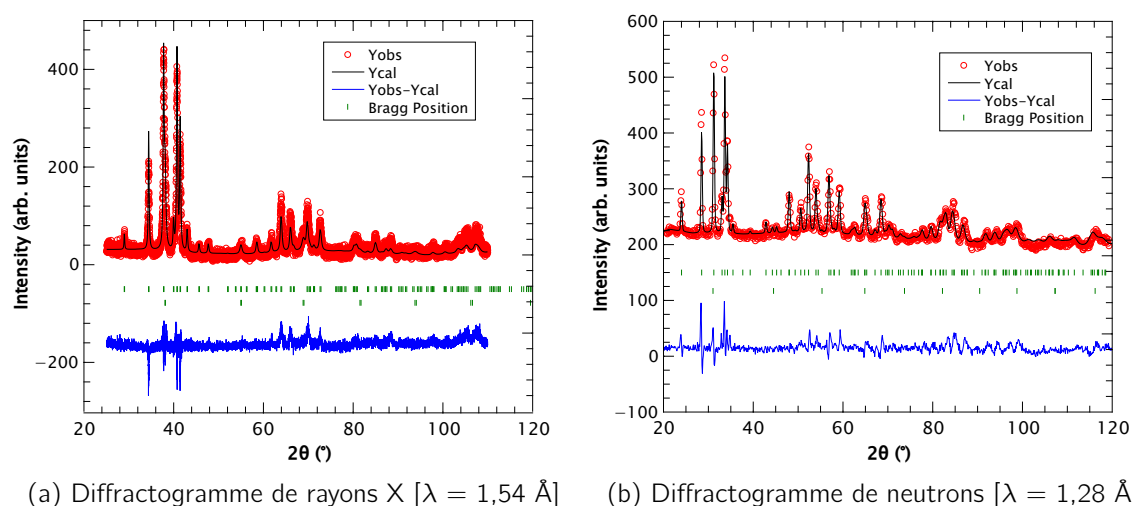


Figure IV.7 – Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Zr}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$

Les taux d'occupations ont été fixés pour le groupe d'espace  $I m \bar{3} m$  et ont été affinés pour le groupe d'espace  $P 6_3 / m m c$ . La phase hexagonale majoritaire est une phase de Laves de composition  $\text{Ti}_{0,8} \text{V}_{50} \text{Zr}_{32,6} \text{Fe}_{16,7}$  que l'on peut écrire  $(\text{Zr}_{0,97} \text{Ti}_{0,03})(\text{V}_{1,5} \text{Fe}_{0,5})$ . Cette phase du type  $\text{ZrV}_2$  qui est une structure typique de Laves déjà connue pour ses capacités d'absorption importante [5][6].

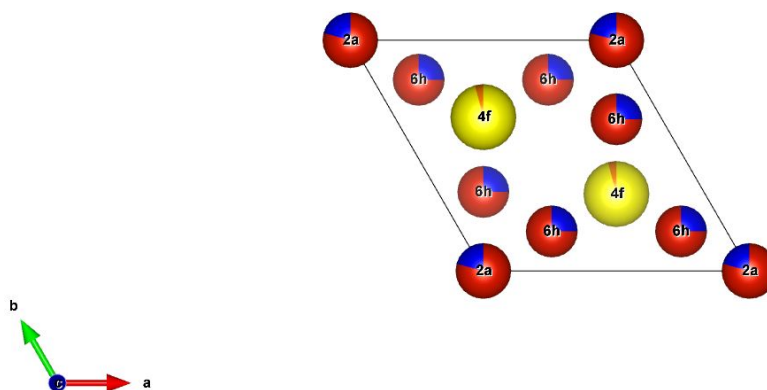


Figure IV.8 – Représentation des occupations de la maille hexagonale issue de l'analyse combinée par diffraction de neutrons et rayons X  
Ti en orange, V en rouge, Zr en jaune et Fe en bleu foncé

## I.2.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### I.2.2.1 Diagramme de Pression-Composition-Température

Groupe d'Espace	Elément	Occupation	Position atomique
$P 6_3 / m m c$	V	$\frac{2}{24} \times 0,80$	2a - (0,0,0)+(0,0,1/2)
$P 6_3 / m m c$	Fe	$\frac{2}{24} \times 0,20$	2a - (0,0,0)+(0,0,1/2)
$P 6_3 / m m c$	Zr	$\frac{4}{24} \times 0,97$	4f - (0,33 , 0,67 , 0,56)
$P 6_3 / m m c$	Ti	$\frac{4}{24} \times 0,03$	4f - (0,33 , 0,67 , 0,56)
$P 6_3 / m m c$	V	$\frac{6}{24} \times 0,73$	6h - (0,83 , 0,34 , 1/4)
$P 6_3 / m m c$	Fe	$\frac{6}{24} \times 0,27$	6h - (0,17 , 0,34 , 1/4)
$I m -3 m$	Ti	$\frac{2}{96} \times 0,24$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$I m -3 m$	V	$\frac{2}{96} \times 0,27$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$I m -3 m$	Zr	$\frac{2}{96} \times 0,26$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
$I m -3 m$	Fe	$\frac{2}{96} \times 0,23$	2a - (0,0,0)+(1/2,1/2,1/2)
Diffractogramme de neutron		Diffractogramme de rayons X	
cRp = 49,8		cRp = 50,1	
cR $\omega$ p = 35,1		cR $\omega$ p = 45,6	
$R_{Bragg}$ (P6 <sub>3</sub> /mmc) = 27,6		$R_{Bragg}$ (P6 <sub>3</sub> /mmc) = 27,8	
$R_{Bragg}$ (Im-3m) = 51,3		$R_{Bragg}$ (Im-3m) = 21,8	
Fraction Phase P6 <sub>3</sub> /mmc = 96 %		Fraction Phase P6 <sub>3</sub> /mmc = 72 %	
Fraction Phase Im-3m = 4 %		Fraction Phase Im-3m = 28 %	

Tableau IV.5 – Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale  
Ti<sub>27,5</sub> V<sub>32,5</sub> Zr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub>

Les isothermes de pression-composition ont été mesurées sur l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5}V_{32,5}Zr_{27,5}Fe_{12,5}$  en absorption et désorption à 25, 60 et 100°C (jauge 1 et 200 bar). Les résultats sont présentés en Figure IV.9.

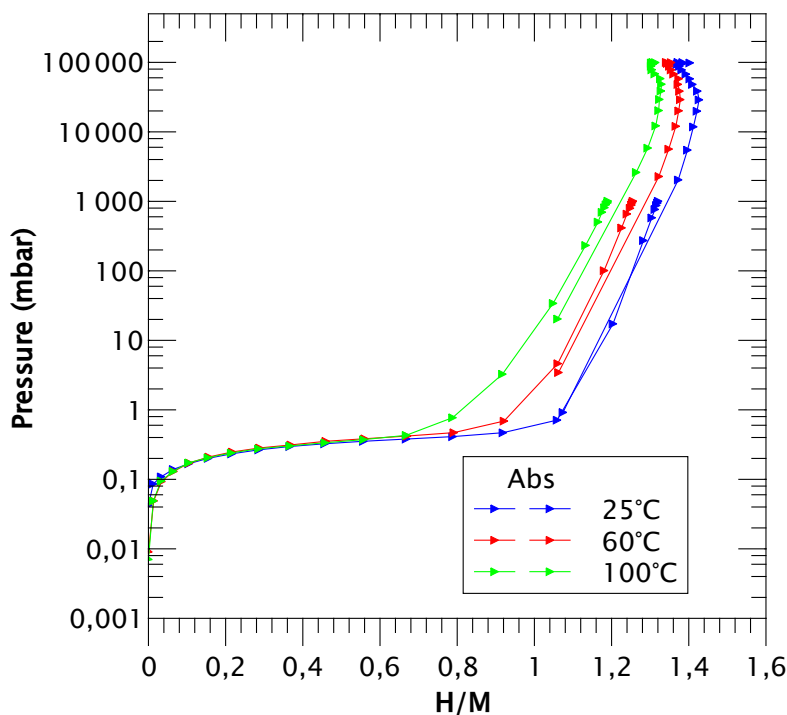


Figure IV.9 – Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$

Les diagrammes de PCT présentent un seul plateau d'équilibre qui se trouve à très basse pression ( $P < 1\text{mbar}$ ). La jauge utilisée ne permet pas de différencier les pressions aux 3 températures. La loi de Van't Hoff n'est pas applicable.

Le comportement de l'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  est très similaire à celui de l'intermétallique  $ZrV_2$  à 35°C dans la gamme de pression  $[0,001 ; 1]$  bar comme le montre la Figure IV.10 extraite de la littérature. Cela confirme la présence d'un intermétallique de structure de Laves qui participe à l'absorption de l'hydrogène.

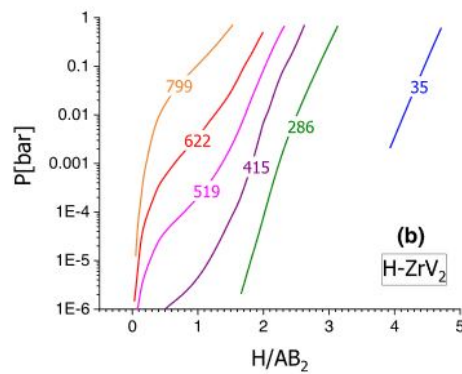


Figure IV.10 – Courbes de désorption de l'intermétallique  $ZrV_2$  à différentes températures reportées dans la littérature [6]

### I.2.2.2 Thermodésorption par spectrométrie de masse

La courbe de désorption ( $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) présente un pic de désorption centré à  $240^\circ\text{C}$  (Figure IV.11).

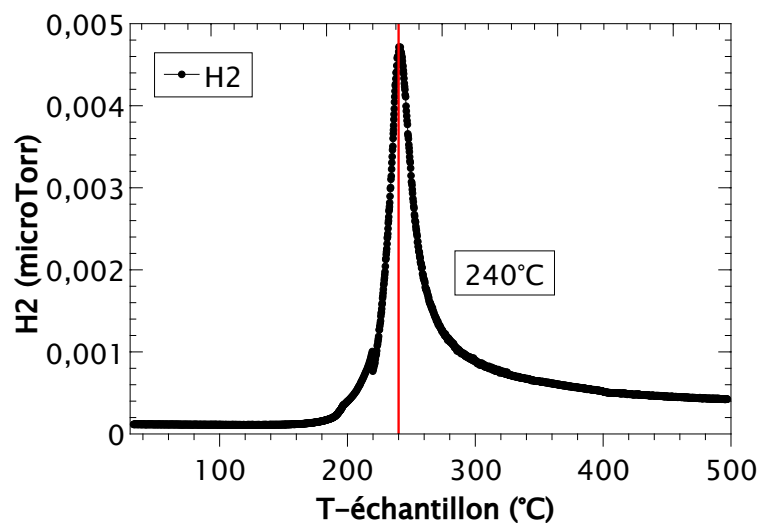


Figure IV.11 – Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$

### I.2.3 Conclusion

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  a une microstructure typique d'une solidification hypoeutectique (ou hypereutectique) avec une phase primaire de composition  $Ti_{18} V_{39} Zr_{26} Fe_{18}$  accompagné des phases de l'eutectique de composition  $Ti_{27} V_{34} Zr_{26} Fe_{13}$  et  $Ti_{41} V_{26} Zr_8 Fe_{25}$ . La phase principale cristallise sous la forme d'une structure hexagonale de type  $ZrV_2$  (structure de Laves). Les courbes PCT témoignent de l'existence d'un seul plateau d'équilibre. La capacité maximale



est de 1,4 H/M cependant la valeur de la pression d'équilibre ( $P < 1$  mbar entre 25 et 100°C) ne rend pas l'alliage utilisable. La thermodynamique d'absorption de cette échantillon est très semblable à la thermodynamique d'absorption de la composition  $ZrV_2$ , avec une très faible pression d'équilibre à température ambiante [5][6].

## II Pression d'équilibre supérieure à 100 bar

### II.1 Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$

#### II.1.1 Analyse microstructurale et structurale

##### II.1.1.1 Microscopie électronique à balayage & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La cartographie élémentaire confirme que l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$  est monophasé et de composition  $Ti_{30} V_{31} Cr_{27} Al_{12}$  (Figure IV.12).

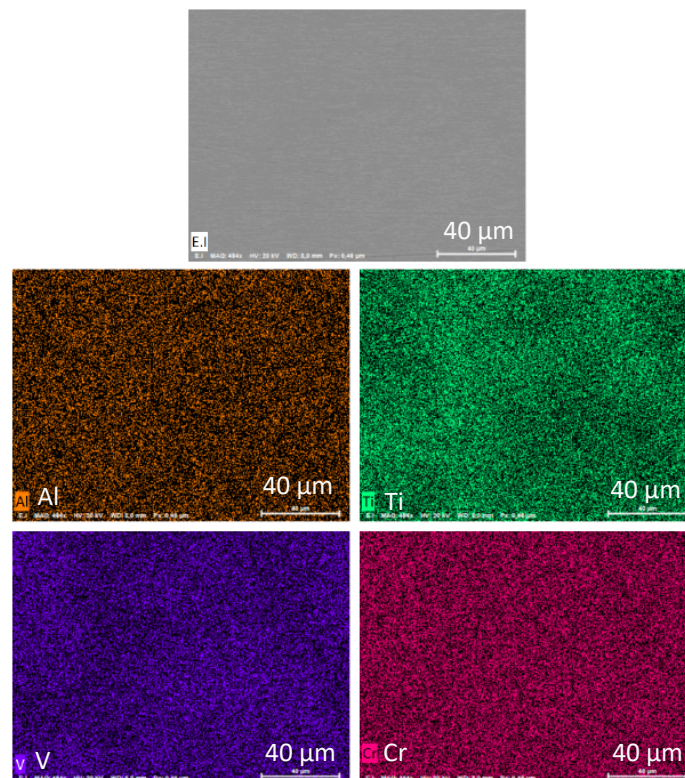


Figure IV.12 – Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$  brut de fusion  
Ti en vert, V en bleu, Cr en rose et Al en orange

#### Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons



L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$  est monophasé de structure cubique centrée. Le diffractogramme peut être indexé dans un système de type P. Les paramètres de maille extraits des diffractogramme de rayons X et de neutrons sont reportés dans le tableau IV.6. L'affinement de Rietveld combiné des données de neutrons et de rayons X sur la phase cubique a été réalisé afin de déterminer les taux d'occupation. Ce premier affinement conduit à un alliage de composition  $Ti_{34} V_{16} Cr_{33} Al_{17}$ .

Groupe d'Espace	Diffractogramme de neutrons	Diffractogramme de rayons X
P m -3 m	a = 3,045 Å	a = 3,062 Å

Tableau IV.6 – Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$

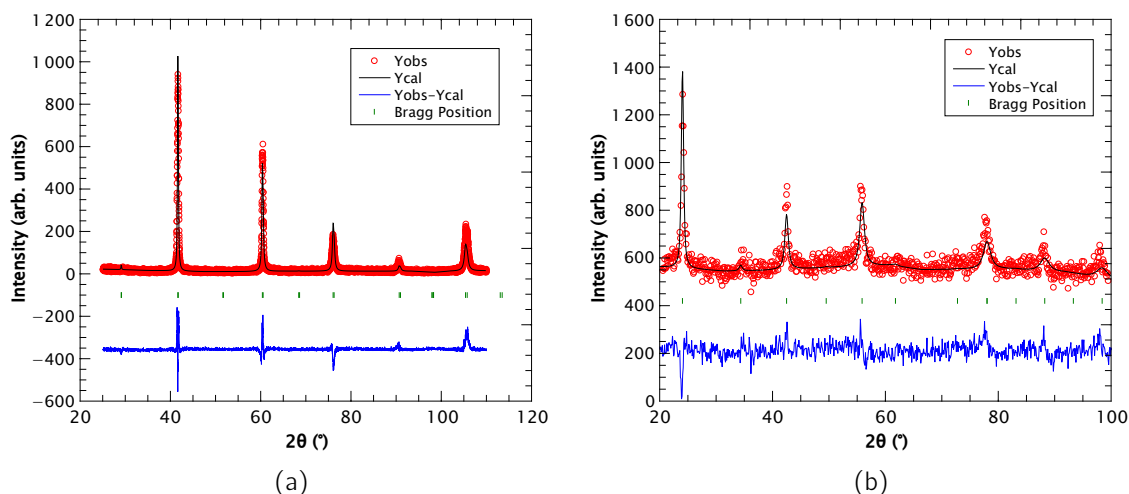


Figure IV.13 – Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$   
 (a) Diffractogramme de rayons X [ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ] et (b) Diffractogramme de neutrons [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ]

Groupe d'Espace	Elément	Occupation	Position atomique
$P m -3 m$	Cr	$\frac{1}{48} \times 0,33$	1a - (0,0,0)
$P m -3 m$	Al	$\frac{1}{48} \times 0,67$	1a - (0,0,0)
$P m -3 m$	V	$\frac{1}{48} \times 0,33$	1b - (0,5, 0,5, 0,5)
$P m -3 m$	Ti	$\frac{1}{48} \times 0,67$	1b - (0,5, 0,5, 0,5)

Diffractogramme de neutron	Diffractogramme de rayons X
cRp = 93,1	cRp = 44,2
cRwp = 52,7	cRwp = 42,5
$R_{Bragg} (Im-3m) = 25,7$	$R_{Bragg} (Im-3m) = 15,5$

Tableau IV.7 – Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$

L'analyse de Rietveld modélise un alliage de composition  $Ti_{34} V_{16} Cr_{33} Al_{17}$ . La stoechiométrie en V est divisée par 2 par rapport à la composition déterminée par EDX qui était proche de la composition nominale. Cela s'explique par la faible valeur de diffusion de longueur cohérente du V (-0,3824 fm). Sa proportion au sein de la phase est sous estimée.

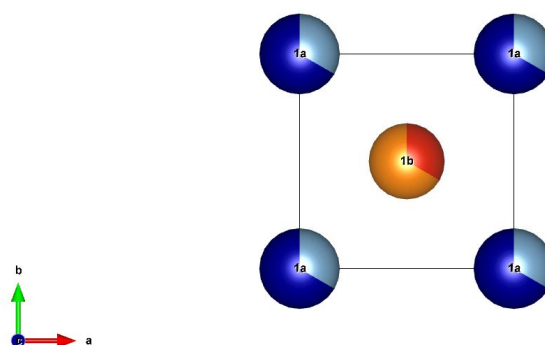


Figure IV.14 – Représentation des occupations de la maille cubique centrée issue de l'analyse combinée par diffraction de neutrons et rayons X

Ti en orange, V en rouge, Cr en bleu clair et Al en bleu foncé

## II.1.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### II.1.2.1 Cinétique très lente

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$  a une très lente cinétique d'absorption comme l'illustre la Figure IV.15. Les propriétés de sorption n'ont pas pu être étudiées en raison de la cinétique d'absorption trop lente qui ne permet pas à l'échantillon d'atteindre l'équilibre thermodynamique avec l'hydrogène lors de l'absorption.

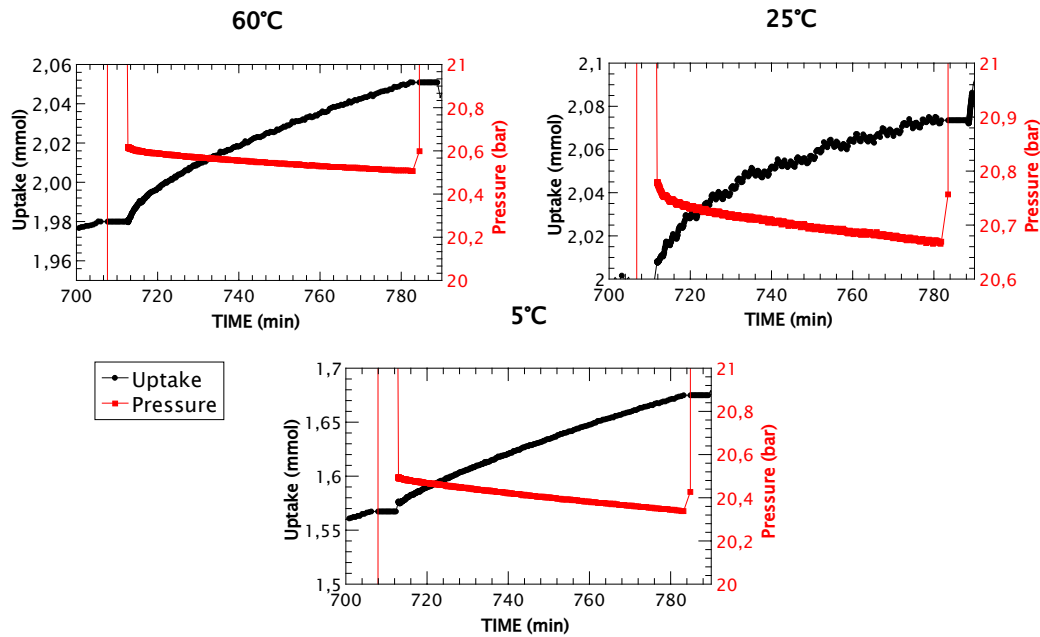


Figure IV.15 – Cinétique de l'absorption de l'hydrogène à 60, 25 et 5°C de l'alliage  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$

### II.1.2.2 Thermodésorption par spectrométrie de masse

Dans les conditions de mesure (15°C/min), l'hydrogène est libéré à partir de 235°C et le pic de désorption est à 295°C pour l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$  (Figure IV.16).

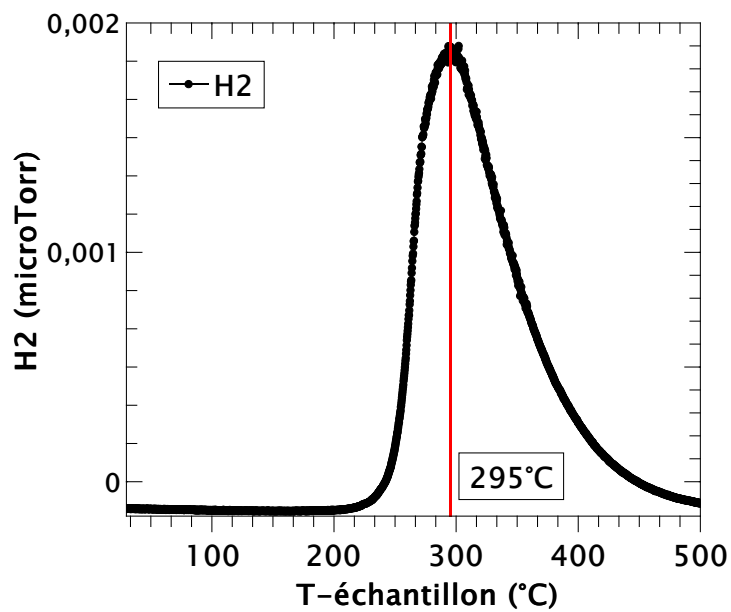


Figure IV.16 – Courbe de thermodesorption de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$

### II.1.3 Conclusion

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$  cristallise dans un système cubique. Les affinements combinés de diffraction de neutrons et de rayons X convergent vers une description avec une répartition préférentielle des atomes Cr et Al sur les sites 1a et des atomes Ti et V sur les sites 1b. Cet alliage a une cinétique d'absorption très lente entre 5 et 60°C. Il n'a pas été possible de tracer les diagrammes de PCT.

## II.2 Echantillon de composition nominale $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

### II.2.1 Analyse microstructurale et structurale

#### II.2.1.1 Microscopie électronique à balayage & spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La cartographie élémentaire confirme que l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$  est monophasé de composition  $Ti_{30} V_{32} Mn_{26} Al_{12}$  (Figure IV.17).

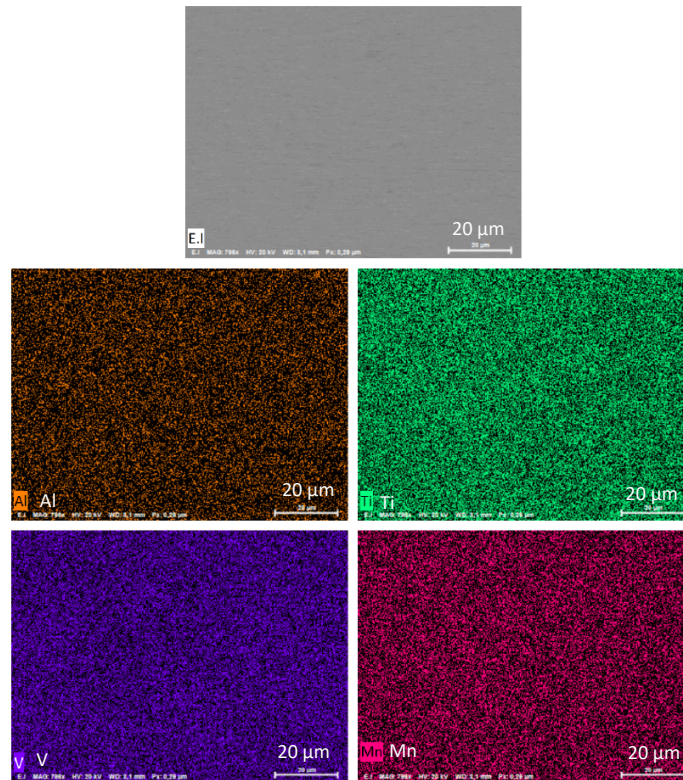


Figure IV.17 – Micrographie et cartographie élémentaire de l'échantillon de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$  brut de fusion  
Ti en vert, V en bleu, Cr en rose et Al en orange

### Analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$  est monophasé, son diffractogramme peut être indexé dans un système cubique simple. Les paramètres de maille extraits des diffractogramme de rayons X et de neutrons sont reportés dans le tableau IV.8. L'affinement de Rietveld combiné des données de neutrons et de rayons X sur la phase cubique a été réalisé afin de déterminer les taux d'occupation.

Groupe d'Espace	Diffractogramme de neutrons	Diffractogramme de rayons X
P m -3 m	$a = 3,024 \text{ \AA}$	$a = 3,041 \text{ \AA}$

Tableau IV.8 – Paramètres de maille obtenus par l'affinement des données de neutrons et de rayons X de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

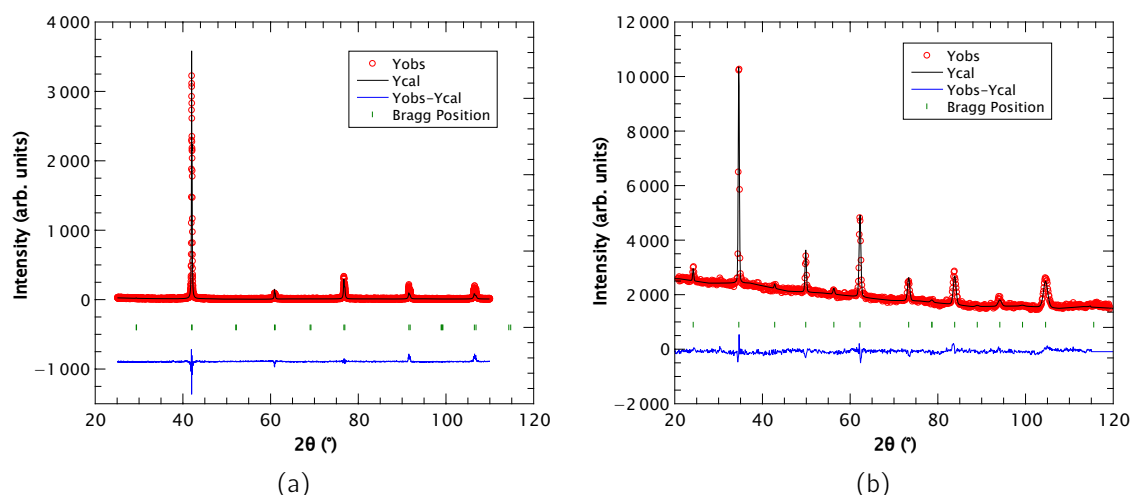


Figure IV.18 – Affinement de type Rietveld du diffractogramme de rayons X et de neutrons de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$   
 (a) Diffractogramme de rayons X [ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ] et (b) Diffractogramme de neutrons [ $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ]

Groupe d'Espace	Elément	Occupation	Position atomique
$P m -3 m$	Mn	$\frac{1}{48} \times 0,33$	1a - (0,0,0)
$P m -3 m$	Al	$\frac{1}{48} \times 0,67$	1a - (0,0,0)
$P m -3 m$	V	$\frac{1}{48} \times 0,33$	1b - (0,5 , 0,5 ,0,5)
$P m -3 m$	Ti	$\frac{1}{48} \times 0,67$	1b - (0,5 , 0,5 ,0,5)

Diffractogramme de neutron	Diffractogramme de rayons X
cRp = 52,1	cRp = 35,0
cRwp = 24,0	cRwp = 39,4
$R_{Bragg} (Im-3m) = 26,4$	$R_{Bragg} (Im-3m) = 22,7$

Tableau IV.9 – Résultats et facteurs de désaccord de l'affinement combiné par la méthode de Rietveld de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

L'analyse de Rietveld modélise un alliage de composition  $Ti_{25} V_{25} Mn_{32} Al_{18}$  avec une occupation préférentielle des éléments Al et Mn en site 1a et des éléments V et Ti en site 1b.

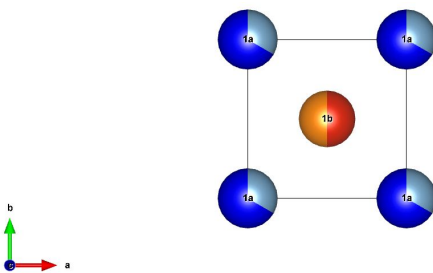


Figure IV.19 – Représentation des occupations de la maille cubique issue de l'analyse combinée par diffraction de neutrons et rayons X Ti en orange, V en rouge, Cr en bleu clair et Al en bleu foncé

La Figure IV.19 schématise la maille cubique de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$  avec le titane en orange, le vanadium en rouge, le manganèse en bleu foncé et l'aluminium en bleu clair.

## II.2.2 Propriétés de sorption de l'hydrogène

### II.2.2.1 Diagramme de Pression-Composition-Température

Les isothermes de pression-composition ont été réalisées sur l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$ , avec la jauge 200 bar en absorption et désorption à 25 et 60°C.

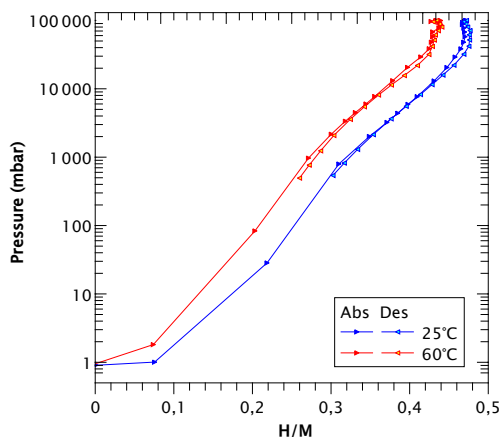


Figure IV.20 – Diagramme de Pression-Composition-Température de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

Nous n'avons pas pu déterminer les propriétés de sorption en raison de la cinétique d'absorption très lente de l'alliage (pourtant activé). La Figure IV.21 illustre la grande différence de cinétique observée entre 5 et 25°C.

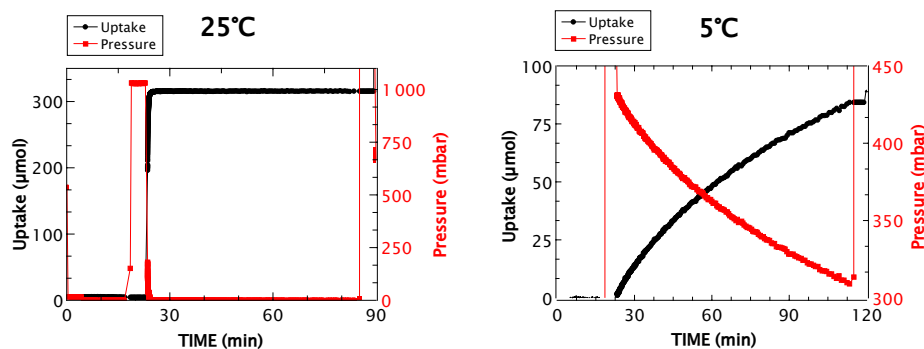


Figure IV.21 – Cinétique de l'absorption de l'hydrogène à 25 et 5°C de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

### II.2.2.2 Thermodésorption par spectrométrie de masse

Dans les conditions de mesure (chauffe à 15°C/min), l'hydrogène est libéré à partir de 270°C et le pic de désorption est à 350°C pour l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$  (Figure IV.22).

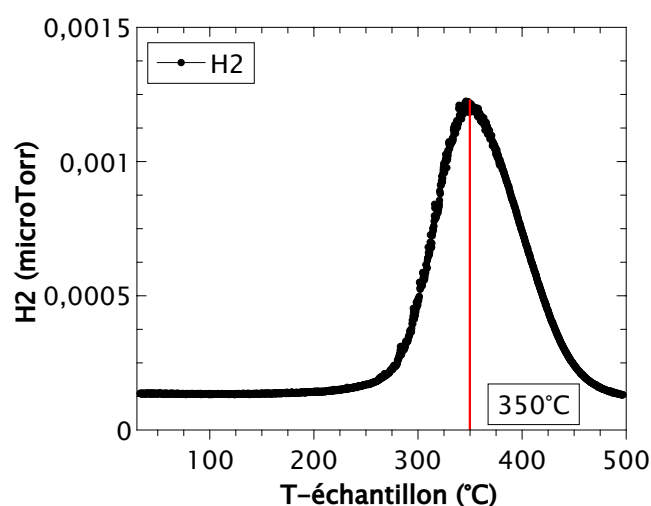


Figure IV.22 – Courbe de thermodésorption de l'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

### II.2.3 Conclusion

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$  cristallise dans un système cubique. Les affinements combinés de diffraction de neutrons et de rayons X convergent vers une description avec une répartition préférentielle des atomes Mn et Al sur les sites 1a et des atomes Ti et V sur les sites 1b. Les courbes PCT enregistrées à 25 et 60°C témoignent d'un taux d'insertion de H faible ( $H/M < 0,5$ ) et de l'absence d'un plateau d'équilibre.



## II.3 Exploration de l'activation par broyage sous pression d' $H_2$ - $Ti_{25}V_{25}(Mn/Cr)_{25}Al_{25}$

Des expériences de broyage mécanique ont été réalisées au sein de l'ICMPE dans le cadre de la collaboration avec Claudia Zlotea. Le broyage mécanique à haute énergie est habituellement utilisé pour la synthèse d'alliage à partir de poudre métallique [7]. Le broyeur utilisé est de la marque EvicoMagnetics. Les billes de broyage sont en acier de 12 mm de diamètre. Le broyeur permet de suivre l'évolution de la pression et la température d'hydrogène au sein du broyeur. La vitesse du disque est 400 rpm et la vitesse totale est de 800 rpm. Le temps de broyage est de 5 minutes. La pression d'hydrogène fixée au démarrage de l'expérience est de 70 bar. Dans notre étude, le broyage est une autre technique d'activation du matériau. Cette technique d'activation a été utilisée pour les alliages qui absorbaient très peu voire pas du tout d'hydrogène après plusieurs séquences d'activation de 25 à 300°C jusqu'à 150 bar d'hydrogène.

Ces matériaux synthétisés par fusion par induction, ont été broyés sous  $H_2$  puis déshydrurés sous vide dynamique à 500°C pendant 2 heures avant de procéder à une hydruration à 25°C.

### II.3.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les alliages de composition nominale  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$  et  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$  sont tous les deux monophasés de structure cubique centrée respectivement de paramètre de maille  $a = 3,051 \text{ \AA}$  et  $a = 3,074 \text{ \AA}$ .

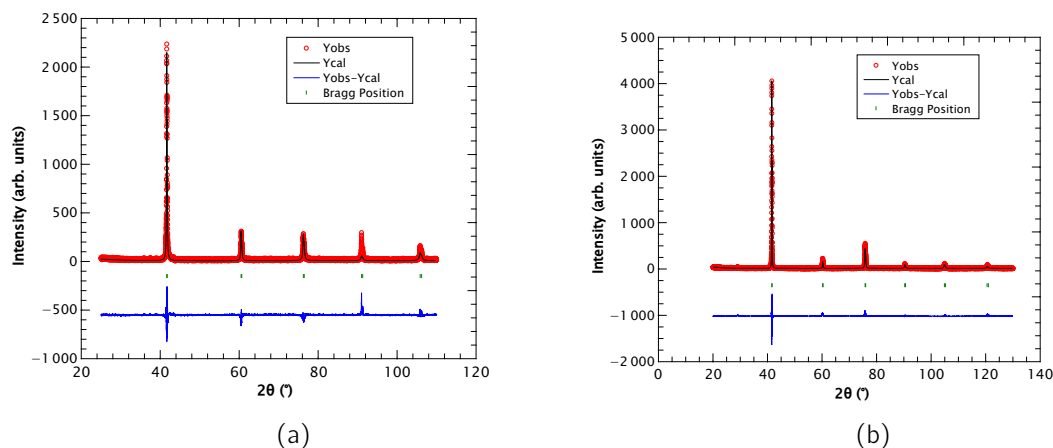


Figure IV.23 – Affinement de type Rietveld des diffractogrammes de Rietveld des alliages de composition nominale (a)  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$  et (b)  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$

### II.3.2 Diagramme de Pression-Composition-Température

Les alliages  $Ti_{25}V_{25}Mn_{25}Al_{25}$  et  $Ti_{25}V_{25}Cr_{25}Al_{25}$  contiennent 50 % d'éléments ayant une affinité forte avec l'hydrogène. Ils absorbent de l'hydrogène après un broyage mécanique à haute énergie sous 70 bar d'hydrogène (Figure IV.25a et IV.25b). Après cette activation mécanique, ils absorbent à 25°C sous 100 bar d'hydrogène, respectivement 0,446 H/M et 0,255 H/M ce qui correspond à une capacité gravimétrique de 0,985 % et 0,565 %. Les deux alliages sont monophasés de structure cubique centrée.

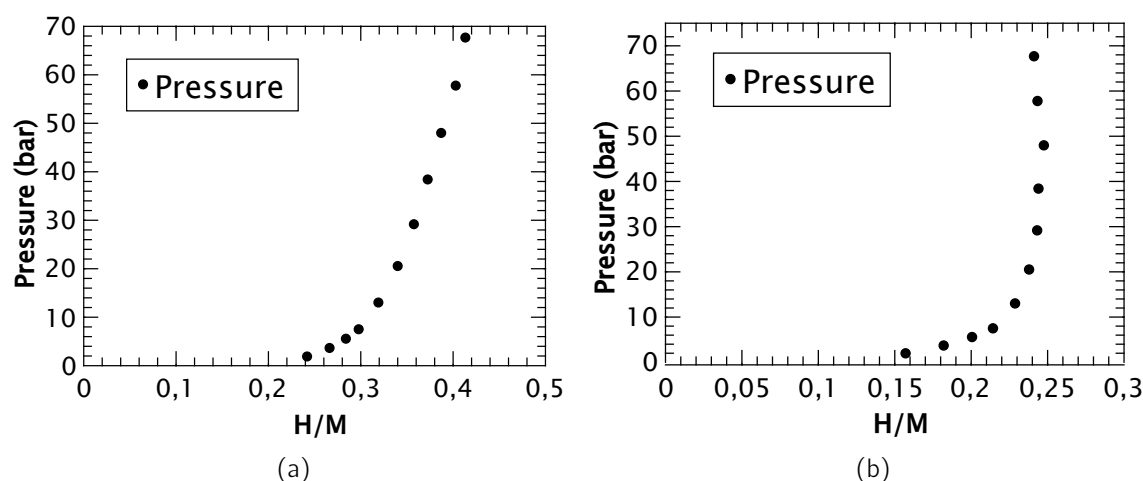


Figure IV.24 – Diagramme de Pression-Composition-Température des alliages de composition nominale (a)  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$  et (b)  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$  avant et après le broyage mécanique sous 70 bar d' $H_2$

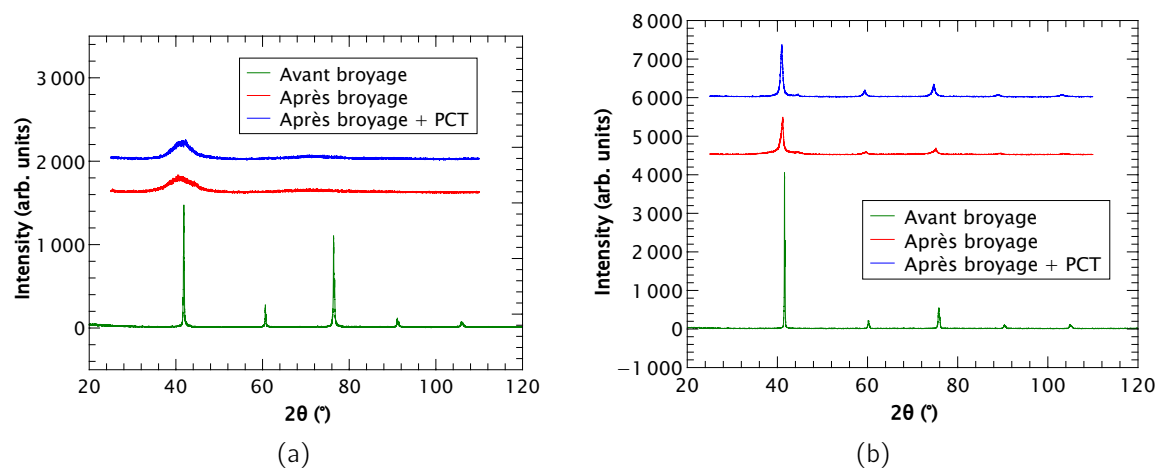


Figure IV.25 – Diagramme de Pression-Composition-Température des alliages de composition nominale (a)  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$  et (b)  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$  avant et après le broyage mécanique sous 70 bar d' $H_2$

Cette différence de capacité pourrait s'expliquer avec l'évolution de la cristallinité de chaque alliage après le broyage présenté en Figure IV.25. Le diffractogramme de

l'alliage  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Mn_{25}$  indique une modification microstructurale plus importante que pour l'alliage  $Ti_{25}V_{25}Al_{25}Cr_{25}$ . Une augmentation de la surface spécifique et/ou une amorphisation du matériau pourrait être à l'origine de la différence de capacité observé.

### III Discussions

Dans ce chapitre IV, les résultats de caractérisations de 6 matériaux présentant une pression d'équilibre inférieure à 1 bar ou au delà de 100 bar ont été reportés.

Les compositions  $Ti_{27,5}V_{32,5}Nb_{27,5}Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5}V_{32,5}Zr_{27,5}Fe_{12,5}$  ont des capacités d'absorption de  $H_2$  intéressantes (respectivement 1,97 H/M et 1,4 H/M) mais ne sont pas exploitables dans la gamme de pression et température usuelle.

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5}V_{32,5}Nb_{27,5}Fe_{12,5}$  est multiphasé avec une phase majoritaire cristallisant dans le système  $I m -3 m$  et une phase secondaire modélisée comme un intermétallique de structure hexagonale  $P 6_3 / m m c$ .

L'alliage de composition nominale  $Ti_{27,5}V_{32,5}Zr_{27,5}Fe_{12,5}$  a une microstructure typique d'une solidification hypoeutectique (ou hypereutectique) avec une phase primaire de composition  $Ti_{18}V_{39}Zr_{26}Fe_{18}$  qui cristallise sous la forme d'une structure hexagonale de type  $ZrV_2$  (structure de Laves). En plus de partager la même structure cristallographique que  $ZrV_2$ , leur thermodynamique d'absorption sont très semblables (très faible pression d'équilibre à température ambiante) [5][6].

Les alliages de compositions  $Ti_{27,5}V_{32,5}Cr_{27,5}Al_{12,5}$  et  $Ti_{27,5}V_{32,5}Mn_{27,5}Al_{12,5}$  sont monophasés et de structure  $I m -3 m$ . Cependant, ils n'absorbent quasiment pas d'hydrogène à 25°C en deçà de 100 bar de pression.

Il est possible d'émettre l'hypothèse de la présence d'un plateau d'équilibre à très haute pression et que les conditions de mesure que nous avons appliquées se situent au début de la phase  $\alpha$  de l'hydrure.

Les compositions  $Ti_{25}V_{25}Cr_{25}Al_{25}$  et  $Ti_{25}V_{25}Mn_{25}Al_{25}$  qui n'absorbent pas de  $H_2$ , permettent de mettre en lumière le broyage mécanique comme une étape d'activation.

# Chapitre V

## Synthèse de l'étude exploratoire des MPEA

---

I	Effet de la différence de taille atomique $\delta$ . . . . .	120
II	Effet de la différence d'électronégativité . . . . .	122
III	Effet de la concentration en électron de valence - VEC . . . . .	124
IV	Cohésion dans les métaux : L'enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ . . . . .	125
	IV.1 Enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ . . . . .	125
	IV.2 Enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ avec l'hydrogène . . . . .	127
V	Discussions . . . . .	130

---

L'étude que nous avons conduite visait la recherche de compositions multiélémentaires présentant des propriétés de sorption de H<sub>2</sub> exploitables à température ambiante avec une capacité d'absorption réversible de H<sub>2</sub> relativement importante (> 1,5 % mas-sique) et un plateau d'équilibre compris entre 1 et 100 bar.

Nous avons synthétisé plus de 40 compositions, certaines ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie, pour d'autres uniquement la détermination des phases en présence dans le lingot et un test d'absorption de H<sub>2</sub> à température ambiante sous 100 bar d'hydrogène après activation.

Dans ce dernier chapitre, nous allons tenter de proposer une analyse synthétique de l'ensemble de nos résultats en considérant les paramètres suivants : la capacité d'absorption, la structure cristalline et le nombre de phases en regard des paramètres usuellement utilisés pour classer les HEA.

Dans l'objectif de rationaliser les propriétés des MPEA afin de les prédire, plusieurs paramètres thermodynamiques sont usuellement utilisés. Concernant les propriétés structurales, il s'agit de la différence de taille atomique  $\delta$ , la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$ , la concentration en électron de valence VEC, l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$ . En ce qui concerne les propriétés d'absorption de H<sub>2</sub>, un autre paramètre va être présenté, l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène  $\Delta H_{mix-H}$ .

Une des limites de notre analyse est que les compositions étudiées n'ont pas toutes donné lieu à la formation d'un alliage monophasé.

## I Effet de la différence de taille atomique $\delta$

La différence de taille atomique inspirée des règles Hume-Rothery, permet une première classification des alliages. La différence est exprimée en pourcentage, avec N le nombre d'éléments,  $x_i$  et  $x_j$  la composition du  $i^{eme}$  et  $j^{eme}$  élément et  $r_i$  et  $r_j$  le rayon atomique du  $i^{eme}$  et  $j^{eme}$  élément [8].

$$\delta\% = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}\right)^2} \quad (V.1)$$

La figure V.1 représente en ordonnée la structure cristallographique de l'échantillon :

- monophasé de structure cubique centrée
- multiphasé avec une structure cubique centrée majoritaire
- multiphasé avec une structure hexagonale majoritaire
- autre que BCC ou hexagonale mais non indexé

Les alliages en abscisse sont ordonnés par ordre croissant de la valeur de la différence de taille atomique. Les valeurs correspondantes sont reportées sur l'axe supérieure. Après le traitement d'activation, les alliages identifiés par un point rouge n'absorbent pas l'hydrogène sous une pression de 100 bar à 25°C. Ceux identifiés par un point jaune absorbent moins de 0,5 H/M dans les mêmes conditions et ceux identifiés par un point vert absorbent plus de 0,5 H/M. Les alliages identifiés par un point noir n'ont pas été testés.

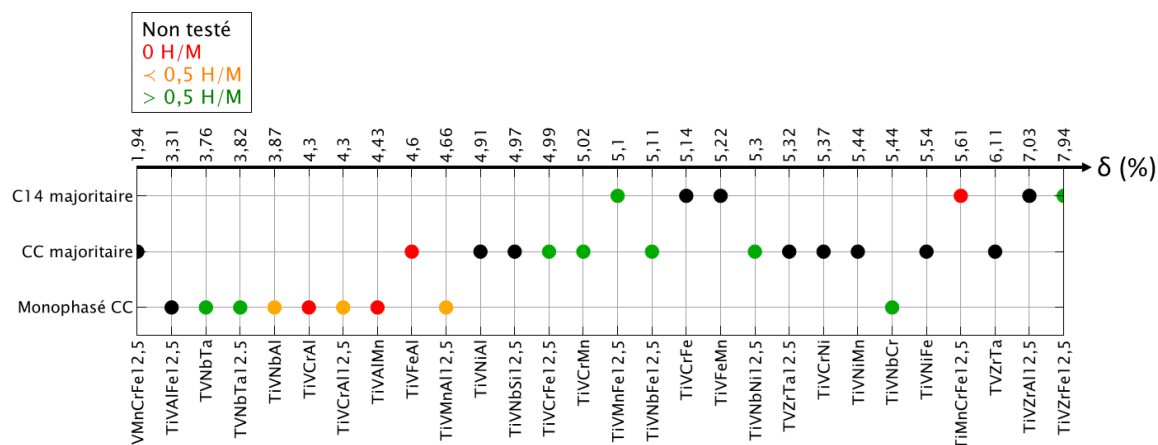


Figure V.1 – Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d'H<sub>2</sub> à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par la différence de taille atomique croissante (%)

Les alliages monophasés cubiques centrés (BCC) se situent en majorité dans une gamme de différence de taille atomique comprise entre 3 et 5,5 %. Parmi ces 9 compositions monophasées, 8 d'entre elles ont une différence inférieure à 5 %. Parmi les compositions testées, 2 n'absorbent pas de l'hydrogène et 3 en absorbent au delà de 0,5 H/M.

Les alliages multiphasés avec une phase cubique centrée majoritaire se situent dans une gamme comprise entre 4,5 et 5,5 % (hormis la composition V<sub>32,5</sub> Mn<sub>27,5</sub> Cr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub> avec  $\delta = 1,94$  %). Parmi les 5 compositions testées sous hydrogène, 4 absorbent au-delà de 0,5 H/M. Ces compositions ont au minimum 5 % de différence de taille atomique.

Les alliages multiphasés avec une phase hexagonale majoritaire se situent dans une gamme comprise en 5 et 8 %. Les deux alliages qui absorbent de l'hydrogène ont des différences de taille atomique de 5,1 % (V<sub>32,5</sub> Ti<sub>27,5</sub> Mn<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub>) et de 7,94 % (V<sub>32,5</sub> Ti<sub>27,5</sub> Zr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub>); et celui qui n'absorbe pas d'hydrogène de 5,61 % (V<sub>32,5</sub> Mn<sub>27,5</sub> Cr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub>).

Parmi les alliages absorbant plus de 0,5 H/M (vert), la majorité ont une différence de taille atomique proche de 5 %.

Les alliages monophasés ont majoritairement une plus faible différence de taille atomique que les multiphasés, cependant la distinction n'est pas suffisante pour considérer la différence de taille atomique comme un paramètre prédictif de la structure cristallographique. En ce qui concerne l'absorption de l'hydrogène, la majorité a une différence de taille de 5 % mais comme précédemment, la distinction entre les compositions qui absorbent et celles qui n'absorbent pas n'est pas suffisante.

## II Effet de la différence d'électronégativité

Egalement inspiré des règles de Hume-Rothery, la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  est un paramètre sans unité [8].

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left( \chi_i - \sum_{i=1}^n c_i \chi_j \right)^2} \quad (\text{V.2})$$

Avec  $\chi_i$  l'électronégativité de Pauling du  $i^{\text{eme}}$  élément.

La figure V.2 représente en ordonnée la nature cristalline de l'échantillon :

- monophasé de structure cubique centrée
- multiphasé avec une structure cubique centrée majoritaire
- multiphasé avec une structure hexagonale majoritaire
- autre que BCC ou hexagonale mais non indexé

Les alliages en abscisse sont ordonnés par ordre croissant de la valeur de la différence d'électronégativité. Les valeurs correspondantes sont reportées sur l'axe supérieure.

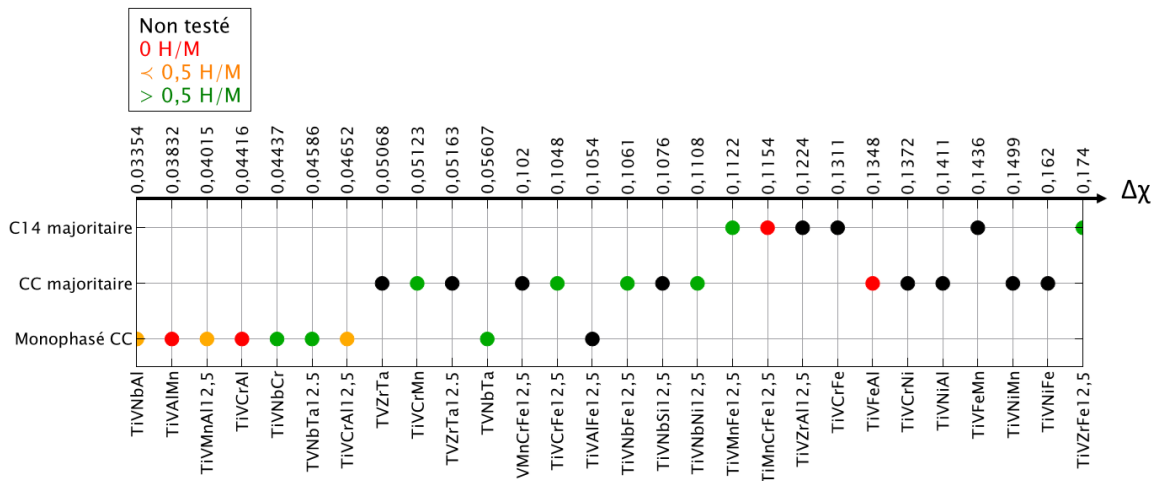


Figure V.2 – Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d'H<sub>2</sub> à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par la différence d'électronégativité croissante (sans unité)

Les alliages monophasés de structure cubique centré se situent dans une gamme de  $\Delta\chi$  comprise entre 0,03 et 0,05 (hormis les compositions Ti<sub>27,5</sub> V<sub>32,5</sub> Al<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub> avec  $\Delta\chi = 0,105$  et Ti<sub>27,5</sub> V<sub>32,5</sub> Nb<sub>27,5</sub> Ta<sub>12,5</sub> avec  $\Delta\chi = 0,0561$ ). La majorité des compositions monophasées absorbent peu voire pas d'hydrogène à 25°C. Les compositions de type TiVNb(Cr/Ta) avec des valeurs de différence d'électronégativité respectivement de 0,044, 0,046 et 0,056, absorbent plus de 0,5 H/M.

Les alliages multiphasés avec une phase cubique centrée majoritaire, se situent dans une gamme de  $\Delta\chi$  comprise entre 0,0507 et 0,162. Parmi les cinq compositions testées sous hydrogène, quatre absorbent au-delà de 0,5 H/M, et trois d'entre elles ont une différence d'électronégativité avoisinant la valeur de 0,10.

Les alliages multiphasés avec une phase hexagonale majoritaire, se situent dans une gamme de  $\Delta\chi$  comprise entre 0,112 et 0,174. Les deux alliages qui absorbent de l'hydrogène ont des différences d'électronégativité de 0,121 et 0,174 (respectivement V<sub>32,5</sub> Ti<sub>27,5</sub> Mn<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub> et V<sub>32,5</sub> Ti<sub>27,5</sub> Zr<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub>).

Les alliages qui n'absorbent pas d'hydrogène ont des différences d'électronégativité allant de 0,04 à 0,14.

Le paramètre  $\Delta\chi$  est intéressant en ce qui concerne la nature cristalline puisqu'il y a une distinction entre les monophasés ( $< 0,06$ ) et les multiphasés ( $> 0,1$ ). Cependant, ce paramètre ne suffit pas puisqu'il y a des exceptions (Ti<sub>27,5</sub> V<sub>32,5</sub> Al<sub>27,5</sub> Fe<sub>12,5</sub> et Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Nb<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub>). En ce qui concerne la capacité d'absorption,  $\Delta\chi$  ne s'avère pas être pertinent en raison de la disparité des valeurs entre un matériau qui absorbe et un qui n'absorbe pas.



### III Effet de la concentration en électron de valence - VEC

La concentration en électron de valence concerne la couche 3d et la couche 4s dans les cas où elle contient un ou plusieurs électrons [8].

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i \quad (V.3)$$

Avec  $(VEC)_i$ , la VEC du  $i^{eme}$  élément.

La figure V.3 représente en ordonnée la structure cristallographique de l'échantillon :

- monophasé de structure cubique centrée
- multiphasé avec une structure cubique centrée majoritaire
- multiphasé avec une structure hexagonale majoritaire
- autre que BCC ou hexagonale mais non indexé

Les alliages en abscisse sont ordonnés par ordre croissant de la valeur de la concentration en électron de valence VEC. Les valeurs correspondantes sont reportées sur l'axe supérieure.

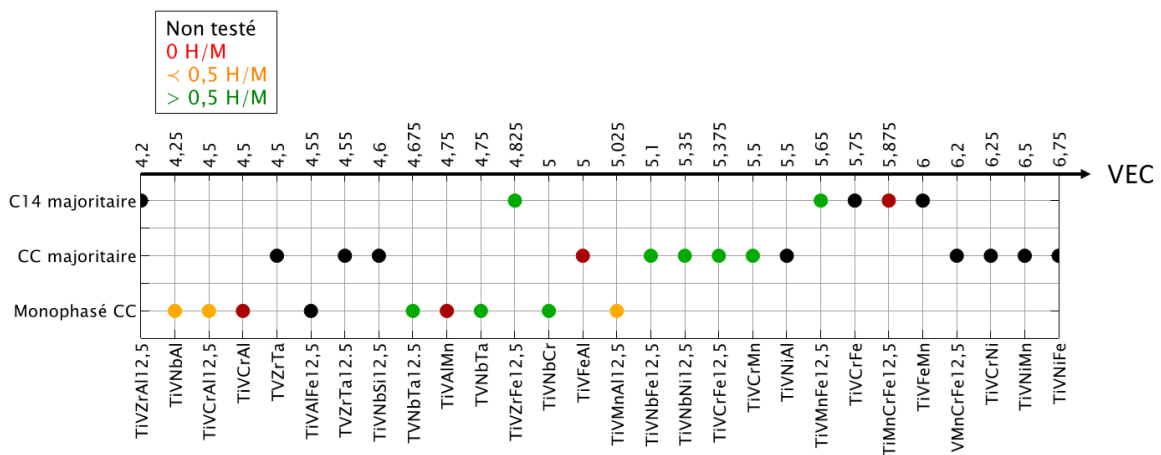


Figure V.3 – Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d'H<sub>2</sub> à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par la concentration en électron de valence croissante

Les alliages monophasés cubiques centrés ont une VEC inférieure ou égale à 5 mais ce n'est pas une condition suffisante. La composition Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Nb<sub>25</sub> Cr<sub>25</sub> absorbe plus de 0,5 H/M et a une concentration en électron de valence de 5. La composition Ti<sub>25</sub> V<sub>25</sub> Fe<sub>25</sub> Al<sub>25</sub> a également une concentration en électron de valence de 5, mais absorbe moins de 0,5 H/M.

Les alliages multiphasés avec une phase BCC en majorité ont une VEC comprise entre 4,5 et 7. Parmi les compositions testées, les compositions qui absorbent l'hydrogène se situent dans l'étroite gamme de 5 et 5,5.

Les alliages multiphasés avec une phase hexagonale majoritaire se situent dans une gamme comprise en 4 et 6,2. Les deux alliages qui absorbent de l'hydrogène ont des concentrations en électron de valence assez éloignées de 5,65 et de 4,825 (respectivement  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$ ).

En considérant nos résultats, il me semble que la concentration en électron de valence n'est pas un paramètre suffisamment distinctif pour prédire la nature cristalline. En effet, même si les alliages monophasés ont une VEC comprise entre 4 et 5, et que la majorité des multiphasés a une VEC supérieure à 5, il subsiste 5 compositions multiphasés avec les mêmes valeurs que les compositions monophasées. Les alliages absorbant plus de 0,5 H/M (vert), ont une VEC comprise entre 5 et 6, excepté  $Ti_{27,5}V_{32,5}Zr_{27,5}Fe_{12,5}$  qui a une VEC de 4,825.

## IV Cohésion dans les métaux : L'enthalpie de mélange

### $\Delta H^{mix}$

Le modèle de "l'atome macroscopique" (The "macroscopic atom" picture), est un modèle pour décrire l'enthalpie de formation des alliages basé sur deux propriétés des métaux purs : la densité électronique à la limite de la maille atomique de Wigner-Seitz,  $n_{ws}$  et le potentiel chimique de la charge électronique  $\phi^*$ . Des constantes (P, Q et R) viennent s'ajouter au modèle pour décrire le signe de l'enthalpie de formation. Ces constantes varient selon l'élément (éléments de transition ou non). Le modèle inclue le concept d'énergie interfaciale entre deux blocs de métal A et B. L'enthalpie de formation est aussi appelée enthalpie de mélange dans le cas des alliages liquides [9].

### IV.1 Enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$

En se basant sur le modèle de Miedema (The "macroscopic atom" picture), A.Takeuchi et A.Inoue ont calculé l'enthalpie de mélange du liquide binaire A-B de composition équiatomique  $\Delta H_{AB}^{mix}$  pour 1053 paires atomiques [10]. L'enthalpie de mélange  $\Delta H^{mix}$  de l'alliage élémentaire est donc calculé à partir de cette base de données.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad (V.4)$$

avec  $\Delta H_{AB}^{mix}$ , l'enthalpie de mélange de l'alliage binaire équiatomique AB.

La figure V.4 représente en ordonnée la structure cristallographique de l'échantillon :

- monophasé de structure cubique centrée
- multiphasé avec une structure cubique centrée majoritaire
- multiphasé avec une structure hexagonale majoritaire
- autre que BCC ou hexagonale mais non indexé

Les alliages en abscisse sont ordonnés par ordre croissant de la valeur de l'enthalpie de mélange. Les valeurs correspondantes sont reportées sur l'axe supérieure.

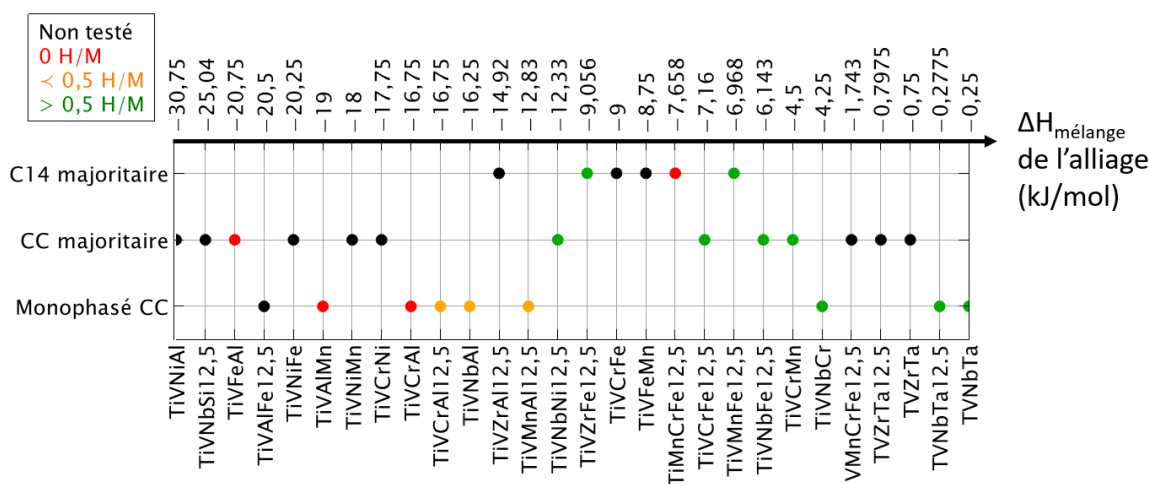


Figure V.4 – Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d' $H_2$  à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par enthalpie de mélange croissante

A partir de nos résultats partiels, il est observé que les alliages monophasés cubiques centrés (BCC) ont une enthalpie de mélange comprise entre -20 et 0 kJ/mol. Les compositions  $Ti_{25}V_{25}Nb_{25}(Cr/Ta)_{25}$  absorbent plus de 0,5 H/M et ont une enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  supérieure ou égale à -4,25 kJ/mol.

Les alliages multiphasés avec une phase BCC majoritaire ont une enthalpie comprise entre -30 et 0 kJ/mol. Les compositions qui absorbent de l'hydrogène ont eu une enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  comprise entre -10 et -4 kJ/mol.

Les alliages multiphasés avec une phase BCC en minorité et les alliages ne contenant pas de phase BCC se situent dans une large gamme comprise entre -55 et -5 kJ/mol. Les alliages absorbant plus de 0,5 H/M (vert), ont également une enthalpie de mélange proche de -10 kJ/mol.

En prenant toutes les précautions nécessaires dues au caractère non exhaustif de notre étude, nous pouvons avancer que l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  est un paramètre intéressant qui distingue approximativement les alliages monophasés qui ont tous une enthalpie supérieure à -20 kJ/mol et les alliages multiphasés qui peuvent avoir une

enthalpie de -55 kJ/mol. Cependant, ce n'est pas systématique puisque certains alliages multiphasés et monophasés partagent les mêmes valeurs d'enthalpie. En ce qui concerne l'absorption de l'hydrogène, les compositions absorbant plus de 0,5 H/M sont comprises entre -4 et -12 kJ/mol alors que les compositions n'absorbant pas d'hydrogène sont plus proches de -20 kJ/mol hormis  $V_{32,5}Mn_{27,5}Cr_{27,5}Fe_{12,5}$  avec une enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  de -7,66 kJ/mol.

## IV.2 Enthalpie de mélange $\Delta H^{mix}$ avec l'hydrogène

L'enthalpie de mélange avec l'hydrogène a été calculée en utilisant la même base de données d'A.Takeuchi et A.Inoue [10]. L'enthalpie de mélange des paires atomiques contenant les éléments H, B, C, N, P, Si et Ge, est modifiée par rapport aux paires contenant uniquement des éléments de transitions en raison du terme  $\Delta H^{trans}$ , qui transforme l'élément non métallique en métal. Pour l'hydrogène,  $\Delta H^{trans} = 100$  kJ/mol. L'enthalpie de mélange calculée considère l'hydrogène comme un métal.

$$\Delta H_{mix-H} = \sum_{i=1, i \neq j}^N \Delta H_{AH}^{mix} x_A \quad (V.5)$$

La figure V.5 représente en ordonnée la structure cristallographique de l'échantillon :

- monophasé de structure cubique centrée
- multiphasé avec une structure cubique centrée majoritaire
- multiphasé avec une structure hexagonale majoritaire
- autre que BCC ou hexagonale mais non indexé

Les alliages en abscisse sont ordonnés par ordre croissant de la valeur de l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène. Les valeurs correspondantes sont reportées sur l'axe supérieure.

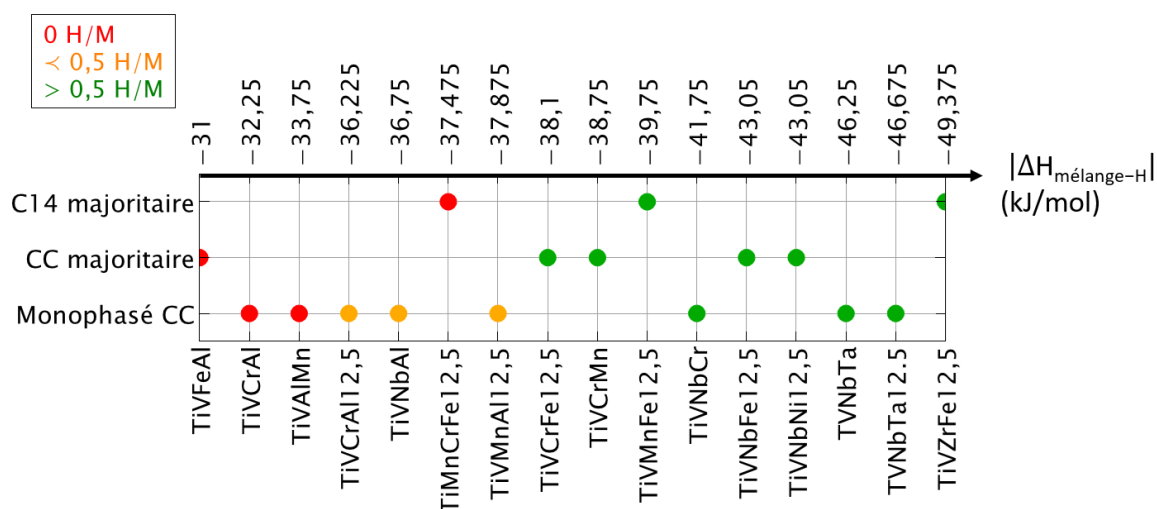


Figure V.5 – Représentation des résultats de caractérisation structurale et de capacités de sorption d'H<sub>2</sub> à 25°C sous 100 bars, des alliages étudiés classés par enthalpie de mélange croissante

Parmi ces trois groupes de nature cristalline, il y a des alliages qui absorbent et qui n'absorbent pas l'hydrogène.

Les alliages qui absorbent peu ( $H/M < 0,5$ ) ou pas l'hydrogène ont une enthalpie de mélange avec ce dernier comprise supérieure  $-38$  kJ/mol.

Dans la cohorte de compositions étudiées, il est observé que les alliages qui absorbent plus de  $0,5$  H/M ont une enthalpie de mélange comprise entre  $-50$  et  $-38$  kJ/mol.

Il y a une nette séparation entre les alliages qui absorbent l'hydrogène et ceux qui n'absorbent pas. Ce paramètre semble être une voie intéressante pour l'exploration des MPEA.

La Figure V.6 trace l'évolution de la capacité H/M expérimentale en fonction de l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène calculée. Cette représentation est à considérer avec précaution car les échantillons ne sont pas strictement monophasés et  $\Delta H_{mix}$  est calculé pour la composition nominale.

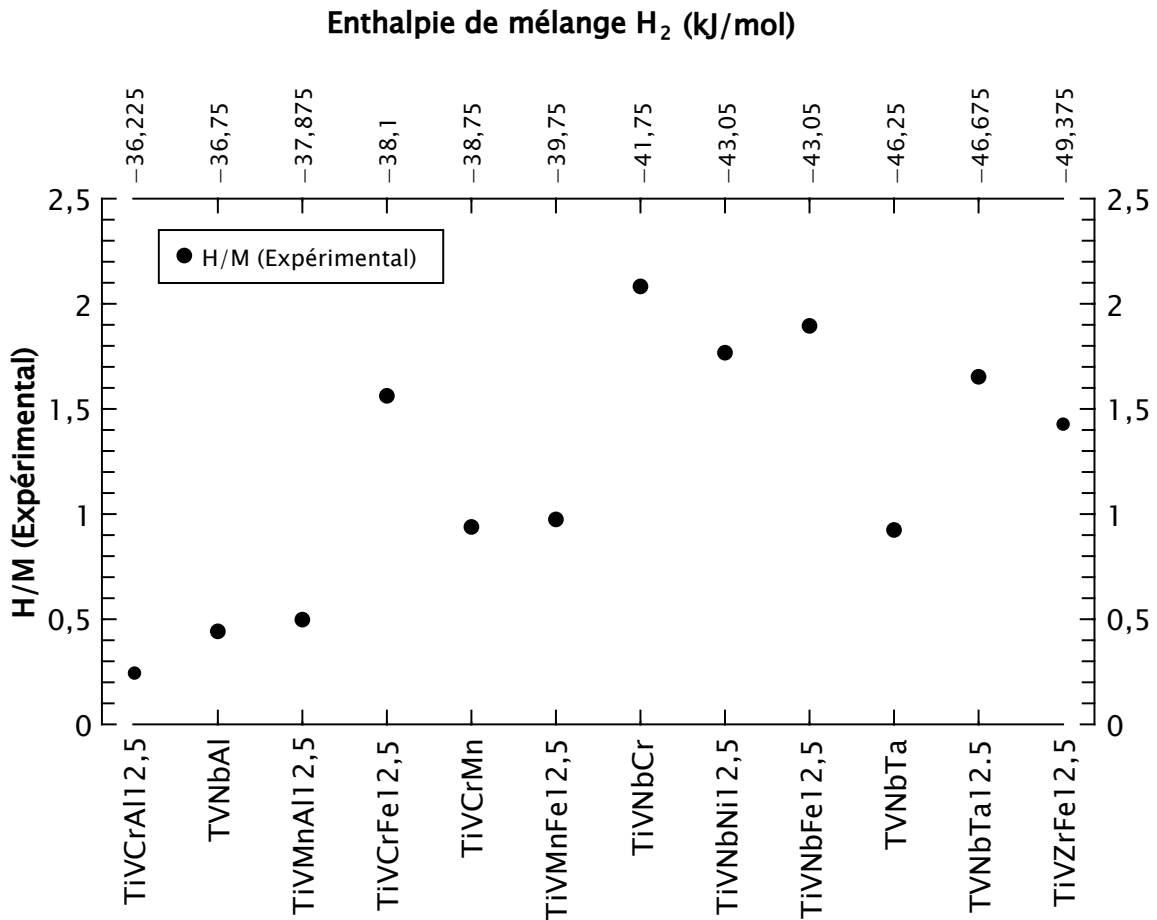


Figure V.6 – Evolution de la capacité H/M déterminée expérimentalement en fonction de l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène des différents alliages

Les compositions qui absorbent moins de 1 H/M ont une enthalpie de mélange supérieure ou égale à -40 kJ/mol tandis que qu'au delà de 1,5 H/M, l'enthalpie de mélange est inférieure à -40 kJ/mol. Il subsiste deux paires d'exceptions :

- les compositions  $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$  qui ont respectivement une enthalpie de mélange de -49,4 kJ/mol et -38,1 kJ/mol, avec une capacité assez proche de 1,43 H/M et 1,56 H/M
- les compositions  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$ ,  $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$  et  $Ti_{25} V_{25} Nb_{25} Ta_{25}$  qui ont toutes approximativement la même capacité (respectivement 0,94, 0,97 et 0,92 H/M) mais des enthalpies de mélange différentes (respectivement -38,75, -39,75 et -43,05 kJ/mol)

La Figure V.6 indique que l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène pourrait constituer un indicateur pour identifier des compositions susceptibles d'absorber de l'hydrogène.

La Figure V.7 trace l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de l'enthalpie

de mélange avec l'hydrogène calculée. Cette représentation est également à considérer avec précaution car les échantillons ne sont pas strictement monophasés et  $\Delta H_{mix}$  est calculé pour la composition nominale.

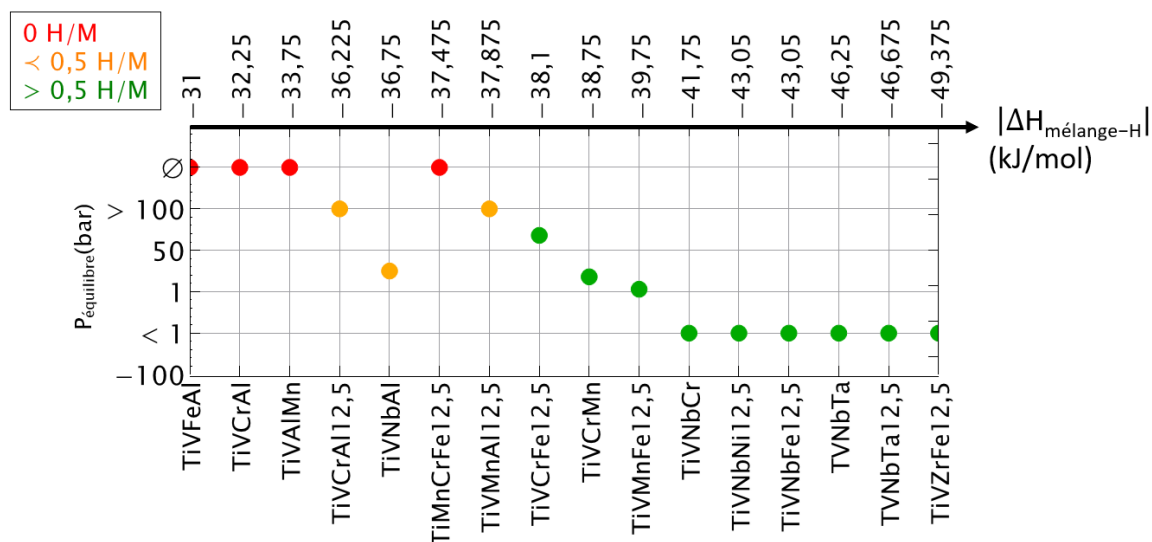


Figure V.7 – Evolution de la pression d'équilibre déterminée expérimentalement en fonction de l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène des différents alliages

Les compositions qui ont une pression d'équilibre inférieure à 1 bar ont une enthalpie de mélange inférieure ou égale à -40 kJ/mol. La majorité des compositions qui n'absorbent pas d'hydrogène ont une enthalpie de mélange supérieure à -35 kJ/mol. La pression d'équilibre augmente linéairement entre -37 et -40 kJ/mol. Cependant, cette tendance ne concerne pas toutes les compositions : les compositions  $\text{Ti}_{27,5} \text{V}_{32,5} \text{Cr}_{27,5} \text{Al}_{12,5}$  et  $\text{Ti}_{25} \text{V}_{25} \text{Nb}_{25} \text{Al}_{25}$  qui ont respectivement une enthalpie de mélange de -36,23 kJ/mol et -36,75 kJ/mol ont une pression d'équilibre respectivement proche de 100 bar et de 1 bar ; alors que la composition  $\text{Ti}_{27,5} \text{Mn}_{32,5} \text{Cr}_{27,5} \text{Fe}_{12,5}$  d'enthalpie inférieure (-37,48 kJ/mol) n'absorbe pas d'hydrogène.

La Figure V.7 indique que l'enthalpie de mélange avec l'hydrogène pourrait constituer un indicateur pour prédire la pression d'équilibre, notamment si elle se situe sous la pression d'équilibre.

## V Discussions

Dans ce chapitre, différentes compositions réalisées durant la thèse ont été classifiées selon leur structure et propriété d'absorption de l'hydrogène.

Les alliages monophasés ont majoritairement une plus faible différence de taille atomique que les multiphasés, et la majorité des alliages absorbant plus de 0,5 H/M

ont une différence de taille avoisinant les 5 %. Cependant, la différence de taille atomique  $\delta$  n'est pas un paramètre suffisamment distinctif entre les différentes structures cristallographiques et les capacités d'absorption de l'hydrogène.

La différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  est un paramètre intéressant pour prédire la nature mono- ou poly-cristalline, puisqu'il y a une différence de valeur entre les composés monophasés de structure cubique centré ( $< 0,06$ ) et les composés multiphasés ( $> 0,1$ ). Néanmoins, il subsiste des exceptions qui ne permettent pas au paramètre  $\Delta\chi$  d'être un paramètre qualitatif. Il n'y a pas de distinction entre les matériaux absorbants l'hydrogène et les matériaux imperméables à l'hydrogène.

La concentration en électron de valence VEC n'est suffisamment pas révélatrice des différences de structure cristallographique des échantillons étudiés. Les alliages monophasés ont une concentration comprise entre 4 et 5, et la majorité des multiphasés a une concentration supérieure à 5. Cependant, il subsiste cinq compositions multiphasées avec les mêmes valeurs de VEC que les compositions monophasées. La majorité des alliages absorbant plus de 0,5 H/M (vert), ont une VEC comprise entre 5 et 6.

L'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  est un paramètre intéressant qui peut permettre d'orienter les choix des compositions pour l'obtention d'un alliage monophasé. Les alliages monophasés cubiques centrés (BCC) ont une enthalpie de mélange comprise entre -20 et 0 kJ/mol et les alliages multiphasés entre -55 et 0 kJ/mol. Les compositions absorbant plus de 0,5 H/M ont une enthalpie de mélange comprise entre -4 et -12 kJ/mol alors que la majorité des compositions n'absorbant pas d'hydrogène ont une enthalpie de mélange proche de -20 kJ/mol.

L'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix} - H$  avec l'hydrogène est un bon indicateur des capacités d'absorptions des alliages et de leur pression d'équilibre. Les alliages qui n'absorbent pas l'hydrogène ont une enthalpie de mélange avec ce dernier comprise entre -35 et -30 kJ/mol (hormis une composition), ceux qui absorbent moins de 0,5 H/M ont une enthalpie de mélange comprise entre -38 et -35 kJ/mol et ceux qui absorbent plus de 0,5 H/M ont une enthalpie de mélange comprise entre -50 et -38 kJ/mol. Plus cette valeur est proche de 0, plus la composition est susceptible de ne pas absorber de l'hydrogène comme nous le confirme la Figure V.6. La Figure V.7 indique que les alliages ayant une enthalpie de mélange avec l'hydrogène inférieure à -40 kJ/mol ont une pression d'équilibre sous la pression atmosphérique.





## Bibliographie

- [1] J.-L. Bobet, B. Chevalier, B. Darriet, *Intermetallics* **2000**, 8, 359-363.
- [2] N. C. for Neutron Research, Neutron scattering lengths and cross sections, <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [3] D. dos Santos, M. Bououdina, D. Fruchart, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 340, 101-107.
- [4] Y. Yan, Y. Chen, C. Wu, M. Tao, H. Liang, *Journal of Power Sources* **2007**, 164, 799-802.
- [5] V. Yartys, V. Burnasheva, K. Semenenko, *Zh. Neor. Khim.* **1984**, 29, 615-621.
- [6] V. A. Yartys, M. V. Lototsky, *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 916, 165219.
- [7] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J.-C. Crivello, L. Laversenne, M. Sahlberg, *Molecules* **2019**, 24, DOI [10.3390/molecules24152799](https://doi.org/10.3390/molecules24152799).
- [8] B. VALEUR, *Techniques de l'ingénieur Introduction aux constantes physico-chimiques* **2003**, base documentaire : TIB342DUO. fre, DOI [10.51257/a-v2-k80](https://doi.org/10.51257/a-v2-k80).
- [9] F. R. de Boer, W. Mattens, R. Boom, A. R. Miedema, A. K. Niessen in **1988**.
- [10] A. Takeuchi, A. Inoue, *MATERIALS TRANSACTIONS* **2005**, 46, 2817-2829.



## Conclusion

Un des objectifs de ce travail était d'étudier la possibilité de produire un alliage issu du nouveau paradigme MPEA, présentant un plateau d'équilibre au delà de 1 bar à température ambiante pour diminuer la température de désorption et satisfaire aux applications. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet ANR "Alliages multi-élémentaires en tant que solides pour le stockage d'hydrogène - MASSHY" dans le cadre duquel j'ai réalisé ma thèse de doctorat. Ces alliages, sont composés d'au moins quatre éléments introduits dans des proportions proches de l'équimolarité.

Durant cette thèse, plusieurs compositions ont été mises au point, à partir des éléments de type A et B pour obtenir une pression d'équilibre supérieure à la pression atmosphérique. Les compositions présentées dans ce manuscrit sont les suivantes :

Les alliages contenant 50 % d'éléments de type A et 50 % d'éléments de type B :

- $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$
- $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Al_{25}$
- $Ti_{25} V_{25} Mn_{25} Al_{25}$

Les alliages contenant 60 % d'éléments de type A et 40 % d'éléments de type B :

- $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Fe_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Fe_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Cr_{27,5} Al_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Mn_{27,5} Al_{12,5}$

Et les alliages contenant 87,5 % d'éléments de type A et 12,5 % d'éléments de type B :

- $Ti_{27,5} V_{32,5} Zr_{27,5} Fe_{12,5}$
- $Ti_{27,5} V_{32,5} Nb_{27,5} Fe_{12,5}$

Le chapitre III, a mis en lumière trois compositions : TiVCrMn (AB), TiVCrFe ( $A_{60}B_{40}$ ) et TiVMnFe ( $A_{60}B_{40}$ ) dont les plateaux d'équilibres sont compris dans la gamme de pression [1 ;100] bar d'hydrogène. TiVCrMn (AB) et TiVCrFe ( $A_{60}B_{40}$ ) contiennent un MPEA de structure cubique centrée et un intermétallique de structure hexagonale. La composition TiVMnFe ( $A_{60}B_{40}$ ) contient possiblement 2 MPEA dont un de structure hexagonale. L'alliage de composition nominale  $Ti_{25} V_{25} Cr_{25} Mn_{25}$  est multiphasé avec une phase principale de structure cubique centrée de composition

proche de la composition équimolaire nominale. Cette phase majoritaire peut être qualifiée de MPEA. La phase intermétallique minoritaire est de type  $\text{TiMn}_2$  (structure hexagonale). La composition n'a pas pu être déterminée précisément en raison de sa faible proportion volumique et de la mauvaise statistique du diagramme de neutrons. Par ailleurs, la présence d'une seconde phase minoritaire riche en Ti est suspectée.

Le chapitre IV, a révélé quatre compositions élémentaires différentes :  $\text{TiV}(\text{Cr}/\text{Mn})\text{Al}$  (AB),  $\text{TiV}(\text{Zr}/\text{Nb})\text{Fe}$  ( $\text{A}_{87,5}\text{B}_{12,5}$ ) dont les pressions d'équilibre sont inférieures à 1 bar ou supérieures à 100 bar d'hydrogène. Les compositions  $\text{TiV}(\text{Cr}/\text{Mn})\text{Al}$  (AB) sont des MPEAs avec des pressions d'équilibres probablement très élevées. Les compositions  $\text{TiV}(\text{Zr}/\text{Nb})\text{Fe}$  ( $\text{A}_{87,5}\text{B}_{12,5}$ ) contiennent un MPEA qui n'est pas majoritaire dans la composition contenant du zirconium. Ces compositions ont de bonnes capacités d'absorption mais une très basse pression d'équilibre.

Dans le chapitre V, les différents paramètres usuellement utilisés pour définir les HEA ont été calculés afin d'essayer une classification des différentes compositions réalisées pendant la thèse selon leur structure et propriété d'absorption de l'hydrogène à l'aide de paramètres thermodynamiques.

En ce qui concerne la structure cristallographique, la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  et l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  sont des paramètres intéressants qui ont pu correctement ségréger les échantillons.

L'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix} - H$  avec l'hydrogène s'est avérée être un concept efficace pour prédire les propriétés de sorption des différents alliages.

## Perspectives

Ce travail de thèse fut enrichissant puisqu'il a permis l'exploration de diverses compositions. Les perspectives de ce projet seraient d'approfondir les recherches cristallographiques des composés identifiés à l'aide de grands instruments notamment. Mais aussi de développer l'activation par broyage mécanique sous pression d'hydrogène qui permet d'élargir le champ de nouvelles compositions possibles.

Pour simplifier l'étude et prendre en considération l'affinité des éléments avec l'hydrogène, nous avons considéré des MPEA à 4 éléments. Cela a pu s'avérer être contre-productif lorsque certains alliages se révélaient être des intermétalliques. Mais un paramètre important, complémentaire de la composition n'a pas été pris en considération dans ce travail : il s'agit du processus de solidification (nous avons mis en évidence une variété de microstructures) qui pourrait être optimisé dans le but d'obtenir un MPEA monophasé. Il serait intéressant par la suite de caractériser de manière approfondie l'ordre local par Pair Diffusion Function (PDF). Il serait également intéressant d'étudier les effets de la microstructure sur les propriétés de sorption en effectuant un recuit, une trempe ou du broyage.

Lorsque un MPEA monophasé sera bien identifié, il pourra servir de base pour un HEA. L'utilisation de nouveaux outils en collaboration avec l'ICMPE comme la génération de mailles aléatoires (SQS - Special Quasi-random Structures), le calcul de structure électronique (DFT - Density Functional Theory) ou encore la création d'une base de données thermodynamique de HEA (CALPHAD - CALculation of PHase Diagrams), permettront de mettre au point de nouveaux HEA pour le stockage solide de l'hydrogène.