Université Paris XII – Val de Marne

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Paris Est

soutenue le **1er décembre 2009** par

Blaise MASSICOT

Étude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène

Thèse dirigée par **Jean-Marc Joubert** et **Michel Latroche**

Jury :

Mme Patricia De Rango	Institut Néel, Grenoble	rapporteur
M. Michel Vilasi	Institut Jean Lamour, Nancy	rapporteur
M. Radovan Černý	Laboratoire de cristallographie, Genève	examinateur
Mme Michèle Gupta	Université Paris Sud, Orsay	présidente
M. Jean-Marc Joubert	ICMPE, Thiais	directeur de thèse
M. Michel Latroche	ICMPE, Thiais	directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs de thèse :
M. Michel Latroche, directeur de l'équipe Chimie Métallurgique des Terres Rares, pour l'encadrement de ce travail, ses précieux conseils sur le stockage de l'hydrogène dans les métaux et la gestion des problèmes administratifs ;
M. Jean-Marc Joubert pour sa disponibilité, sa rigueur et l'aide permanente qu'il m'a apportée au cours de ces trois ans.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se réaliser sans le soutien financier de Veolia environnement, ni M. Alexandre Lima qui en a assuré le suivi.

Je voudrais également adresser mes remerciements à Mme Patricia De Rango et M. Michel Vilasi qui ont bien voulu donner de leur temps en étant rapporteurs de ce mémoire. Je souhaite aussi remercier M. Radovan Černý et Mme Michèle Gupta pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est :
Éric Leroy pour les analyses microsonde de mes échantillons, sa compétence et ses conseils en informatique,
Catherine Droniou qui a réussi à me trouver des publications introuvables,
Audrey Valette pour sa patience lors des observations au microscope électronique à balayage,
Fermin Cuevas, Valérie Paul-Boncourt, Éric Alleno, Jean-Claude Crivello et Stéphane Bastide pour les discussions enrichissantes, Cécile Georges pour son encadrement à l'IUT,
Claude Godart pour m'avoir prêté sa grosse pince et pour le four à arc,
Fabrice Couturas, Valérie Lalanne, Olivier Rouleau et Benjamin Villeroy pour leur disponibilité, leur aide technique et leur bonne humeur,
Christian Vard pour ses éclaircissements sur le diffractomètre du premier étage,
les secrétaires passée et présente du CMTR Brigitte Llobel et Dominique Alain pour la résolution de nombreux problèmes administratifs et pour leur efficacité.

Je remercie par ailleurs les thésards Zineb Edfouf, Lucille Lemort, Mathieu Phejar, et Khedidja Younsi qui ont contribué à créer une ambiance agréable et sympathique, et tout particulièrement Julien Jourdan, avec qui j'ai partagé les bons moments et les moins bons, pour les sorties escalade, les tartes aux poireaux et les galettes des rois.

Je tiens également à remercier les différents post-doctorants qui sont passés par le laboratoire ou y sont encore :

Junxian Cuevas, Aurélie Guéguen pour son aide en anglais, Claudia Zlotea, Yaroslav Tokaichuk et particulièrement Jocelyn Prigent, collègue de bureau pendant deux des trois années passées au laboratoire.

Je m'excuse auprès de ceux que j'ai sans doute oubliés dans cette liste, mais que je remercie également.

Enfin, je tiens à remercier mon amie Katrin, qui a toujours été à mes côtés pendant ces trois ans.

Résumé

Afin d'enrayer le dérèglement climatique actuel dû à l'utilisation à grande échelle de combustibles fossiles comme source d'énergie, une transition vers des énergies non émettrices de dioxyde de carbone est nécessaire. L'hydrogène, vecteur d'énergie neutre en dioxyde de carbone, pourrait y jouer un rôle important. Cependant, ses propriétés thermodynamiques interdisent de le stocker pur à des pressions modérées dans un volume raisonnable pour alimenter un véhicule. Le stockage solide sous forme d'hydrure métallique semble être une solution prometteuse à ce problème. Les alliages de structure cubique centrée à base de vanadium étant légers comparés aux alliages à base de terres rares étudiés depuis les années 1970, cette thèse a pour objet l'étude des propriétés d'hydrogénation (pression d'équilibre et capacité d'absorption notamment) d'alliages du système Fe–Ti–V.

Les composés à étudier devant être de structure cubique centrée et la limite de solubilité du fer dans cette phase du système Fe–Ti–V n'étant pas documentée de manière fiable, la première partie du travail a consisté en l'approfondissement des connaissances sur le diagramme d'équilibre grâce notamment à la détermination des sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C. Pour cela, des échantillons massifs ont été synthétisés par fusion en four à arc puis recuit en four résistif. Les relations de phases ont été systématiquement analysées par diffraction des rayons X sur poudre et microsonde électronique. Grâce à ces techniques, nous avons pu montrer qu'après recuit à 1000 °C, la limite de solubilité du fer dans un alliage Ti–V dépasse 15 at.% pour tout rapport Ti/V. Lorsque la température de recuit est portée à 1200 °C, cette limite de solubilité dépasse 20 at.% de fer quel que soit le rapport Ti/V < 1. Une réaction quasi-péritectique a également pu être mise en évidence à 1140 °C et une projection de la surface liquidus est proposée, basée sur l'analyse de la microstrucure des échantillons.

La seconde partie de notre travail a consisté en l'étude sur banc manométrique des propriétés d'hydrogénation d'échantillons de structure cubique centrée. Il en ressort que la majorité des composés étudiés ont une capacité totale à température ambiante de 1,7 H/M, soit 3,4 wt.%, ou 140 $g \cdot L^{-1}$, la capacité réversible s'élevant à 0,98 H/M, soit 1,93 wt.%, ou 82,5 $g \cdot L^{-1}$ (densité supérieure à celle du dihydrogène liquide) pour l'échantillon de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$. La dépendance entre l'enthalpie d'hydrogénation et la composition des échantillons est linéaire et a été déterminée. On peut ainsi, en fonction de la composition choisie, obtenir des pressions d'équilibre allant de 0,1 bar à plus de 100 bar. Une étude structurale par diffraction des rayons X pour de faibles concentrations en hydrogène a mis en évidence la déformation de la maille cubique en maille quadratique lorsque la quantité d'hydrogène absorbé augmente. La cinétique d'absorption des échantillons de structure cubique centrée est par ailleurs très avantageuse, puisqu'une minute suffit pour que 90 % de la capacité totale soit atteinte. En revanche, on observe un ralentissement de la cinétique en fonction du nombre de cycles appliqués. Toutefois, ce type d'alliage reste prometteur pour des applications de stockage de l'hydrogène.

Abstract

In order to stop the current climatic disturbance due to the large scale use of fossil fuels as a source of energy, a transition towards less carbon dioxide emitting energies is necessary. Hydrogen, a carbon dioxide neutral energy carrier, could play an important role. However, its thermodynamic properties prevent from storing it pure under moderate pressure in a reasonable volume in order to feed a vehicle. Metallic hydride storage seems to be a promising solution to this problem. Vanadium based body centered cubic alloys being light compared to rare earth based alloys used since the 1970s, the purpose of this work is the study of the hydrogenation properties (equilibrium pressure and absorption capacity in particular) of Fe–Ti–V system alloys.

Since the compounds to be investigated have to take the body centered cubic structure, but the solubility limit of iron in this phase of the Fe–Ti–V system is not reliably documented, the first part of this work consisted in deepening the equilibrium diagram knowledge by determining the isothermal sections at 1000 °C and 1200 °C. With this aim in view, bulk samples were synthesized by arc melting followed by an annealing in a resistive furnace. The phase relations were systematically analysed by means of powder X-ray diffraction and electron probe microanalysis. Thanks to these techniques, we showed that after annealing at 1000 °C, the solubility limit of iron in a Ti–V alloy exceeds 15 at.% for any ratio Ti/V < 1. A quasi-peritectic reaction at 1140 °C could also be evidenced and a liquidus surface projection is proposed, based on microstructural analyses.

The second part of this work consisted in the study of the hydrogenation properties of body centered cubic samples. The majority of the studied compounds showed a total capacity at ambient temperature of 1.7 H/M, corresponding to 3.4 wt.%, or 140 $g \cdot L^{-1}$, and the reversible capacity of the sample of composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ amounts to 0.98 H/M, corresponding to 1.93 wt.%, or 82,5 $g \cdot L^{-1}$ (density higher than that of liquid hydrogen). There is a linear relationship, which was determined, between the alloy compositions and the hydrogenation enthalpy. We can thus, depending on the chosen composition, obtain equilibrium pressures ranging from 0.1 bar to more than 100 bar. A structural study by means of X-ray diffraction for low hydrogen concentrations pointed out the unit cell distortion from body centered cubic to body centered tetragonal by increasing hydrogen concentration. Furthermore, absorption kinetics of the body centered cubic samples is interesting, since 90 % of the total capacity is absorbed within one minute. On the other hand, a slowing down of the kinetics is observed when a large number of hydriding – dehydriding cycles is applied. However, this kind of alloy remains promising for hydrogen storage applications.

Table des matières

Introduction **1**

1 Présentation de l'étude **3**
1.1 La filière hydrogène . . . 3
1.1.1 Production . . . 3
1.1.1.1 Reformage à la vapeur . . . 3
1.1.1.2 Oxydation partielle . . . 4
1.1.1.3 Reformage autotherme . . . 4
1.1.1.4 Électrolyse de l'eau . . . 4
1.1.2 Stockage – transport . . . 5
1.1.2.1 Stockage sous pression . . . 5
1.1.2.2 Stockage sous forme liquide . . . 6
1.1.2.3 Stockage sous forme solide . . . 6
1.1.3 Utilisation finale . . . 7
1.2 Le système métal – hydrogène . . . 8
1.2.1 Mécanisme de l'absorption dans les métaux . . . 8
1.2.2 Éléments et composés absorbant l'hydrogène . . . 9
1.2.3 Propriétés thermodynamiques . . . 10
1.2.3.1 Règle des phases de Gibbs . . . 10
1.2.3.2 Isothermes pression – composition . . . 11
Courbes théoriques . . . 11
Comportement réel . . . 12
1.2.3.3 Étude théorique du comportement adiabatique . . . 13
1.2.4 Les batteries nickel – hydrure métallique (Ni–MH) . . . 14
1.2.5 Propriétés structurales des hydrures métalliques . . . 15
1.2.6 Ajustement des propriétés d'absorption . . . 16
1.2.6.1 Effet des substitutions sur la pression d'équilibre . . . 16
1.2.6.2 Effet des substitutions sur la capacité . . . 18
1.2.7 Activation et cinétique . . . 18
1.2.8 Tenue en cyclage des hydrures . . . 20
1.3 Différentes familles de composés métalliques absorbant l'hydrogène . . . 21
1.3.1 Le magnésium . . . 21
1.3.2 Les composés de type AB_5 . . . 22
1.3.3 Les composés de type AB_2 . . . 24
1.3.4 Les composés de type AB . . . 25
1.3.5 Les alliages de structure cubique centrée . . . 26
1.4 Objectifs de l'étude . . . 33

1.4.1 Détermination du diagramme de phases . . . 33
1.4.2 Détermination des propriétés d'hydrogénation . . . 33

2 Techniques expérimentales 35
2.1 Synthèse des composés métalliques . . . 35
2.1.1 Four à arc . . . 35
2.1.2 Four à induction . . . 36
2.1.3 Recuit en four résistif . . . 37
2.1.4 Recuit en four à induction . . . 38
2.2 Caractérisation des composés métalliques . . . 38
2.2.1 Diffraction des rayons X . . . 38
2.2.2 Microsonde électronique . . . 43
2.2.3 Métallographie . . . 44
2.2.4 Analyse thermique différentielle . . . 45
2.3 Synthèse et caractérisation des hydrures métalliques . . . 46
2.3.1 Méthode manométrique de Sieverts . . . 47
2.3.1.1 Description du banc d'hydrogénation . . . 47
2.3.1.2 Équation d'état de l'hydrogène . . . 48
2.3.2 Protocole d'hydrogénation . . . 49
2.3.2.1 Préparation de l'échantillon . . . 49
2.3.2.2 Activation . . . 49
2.3.2.3 Mesures . . . 50
2.3.3 Étude des hydrures par diffraction des rayons X . . . 50
2.3.3.1 Étude à température ambiante . . . 50
2.3.3.2 Thermodésorption suivie par diffraction des rayons X . . . 51
2.4 Conclusion . . . 51

3 Détermination du diagramme de phases du système Fe–Ti–V 53
3.1 Données bibliographiques . . . 53
3.1.1 Systèmes binaires . . . 53
3.1.1.1 Fe–Ti . . . 53
3.1.1.2 Fe–V . . . 55
3.1.1.3 Ti–V . . . 55
3.1.2 Système ternaire Fe–Ti–V . . . 57
3.2 Résultats . . . 58
3.2.1 Le système Fe–Ti–V à 1000 ˚C . . . 58
3.2.2 Le système Fe–Ti–V à 1200 ˚C . . . 66
3.2.3 Analyse thermique différentielle . . . 70
3.3 Discussion . . . 70
3.4 Conclusions . . . 77

4 Propriétés d'hydrogénation de composés de structure non cubique centrée 81
4.1 Phase de structure $C14$ . . . 81
4.1.1 Données bibliographiques . . . 81
4.1.2 Résultats et discussion . . . 82
4.1.3 Conclusion . . . 84
4.2 Phase de structure $B2$ (CsCl) . . . 84

4.2.1 Données bibliographiques . . . 84
4.2.2 Résultats et discussion . . . 87
4.2.2.1 Activation . . . 87
4.2.2.2 Thermodynamique . . . 87
4.2.2.3 Cinétique . . . 89
4.2.2.4 Vieillissement . . . 91
4.2.3 Conclusion . . . 92

5 Étude des propriétés d'hydrogénation des composés de structure *cc* 93
5.1 Données bibliographiques . . . 93
5.2 Choix des compositions . . . 97
5.3 Échantillons n'absorbant pas plus de 1 H/M . . . 99
5.4 Propriétés d'hydrogénation pour $x > 0,8$ H/M . . . 100
5.4.1 Isothermes pression – composition . . . 100
5.4.1.1 Résultats . . . 100
5.4.1.2 Discussion . . . 107
5.4.2 Mesures de cinétique . . . 113
5.4.3 Étude de vieillissement . . . 116
5.4.3.1 Présentation de l'expérience . . . 116
5.4.3.2 Résultats . . . 117
5.4.3.3 Discussion . . . 120
5.4.3.4 Conclusion . . . 122
5.5 Courbes pression – composition à haute température pour $x < 0{,}8$ H/M . . . 122
5.6 Étude structurale . . . 127
5.6.1 Diffraction des rayons X à température ambiante . . . 127
5.6.2 Thermodésorption suivie par diffraction des rayons X . . . 132
5.6.3 Conclusion sur l'étude structurale . . . 135
5.7 Conclusion sur les propriétés d'hydrogénation des composés *cc* . . . 135

6 Synthèse de l'étude et perspectives 137
6.1 Confrontation du travail aux objectifs initiaux . . . 137
6.2 Rappel des principaux résultats . . . 138
6.3 Synthèse des résultats obtenus . . . 140
6.4 Exemples de mise en œuvre . . . 141
6.5 Perspectives . . . 143
6.5.1 Proposition d'études complémentaires . . . 143
6.5.2 Perspectives générales . . . 143

A Index des structures cristallographiques 145
A.1 Structure cubique centrée . . . 145
A.2 Structure *B*2 . . . 146
A.3 Structure cubique faces centrées . . . 147
A.4 Structure CaF_2 . . . 148
A.5 Structure *C*14 . . . 149
A.6 Structure *C*15 . . . 150
A.7 Structure *C*36 . . . 151
A.8 Structure σ-CrFe . . . 153

A.9 Structure $CaCu_5$ 155

B Calcul de l'avancement de la réaction d'hydrogénation 157

C Équation de Hemmes [Hem86] 159

D Algorithme de Newton 161

E Abréviations utilisées 163

Références bibliographiques 165

Liste des figures

1.1 Diagramme de phases de l'hydrogène 5
1.2 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible 7
1.3 Stabilité des hydrures d'éléments purs 9
1.4 Courbe d'hydrogénation idéale 13
1.5 Courbe d'hydrogénation réelle 14
1.6 Relation pression de plateau – volume de maille pour $La_{1-y}Ce_yNi_{5-x}M_x$. 17
1.7 Courbes pression – composition du $LaNi_5$, d'après [Buc95] 23
1.8 Courbes pression – composition en désorption du vanadium [Rei70] . . . 26
1.9 PCT du vanadium pour $x < 1$ H/M 27
1.10 Diagramme de phases du système V–H 28
1.11 Transition cubique centré – cubique faces centrées 29
1.12 Relation pression de plateau – volume de maille cubique centrée 32
1.13 Système Fe–Ti–V d'après la bibliographie 34

2.1 Four à arc 36
2.2 Four à induction 37
2.3 Géométrie $\theta - \theta$ 39
2.4 Diffraction des rayons X par un réseau cristallin 39
2.5 Facteurs de diffusion atomique 41
2.6 Principe physique de la microsonde électronique 43
2.7 Schéma de la microsonde électronique Cameca SX100 45
2.8 Analyse thermique différentielle 46
2.9 Schéma d'un banc de mesure des propriétés d'hydrogénation 47

3.1 Système Fe–Ti 54
3.2 Système Fe–V 55
3.3 Système Ti–V 56
3.4 Pseudobinaire Fe_2Ti–V 57
3.5 Pseudobinaire FeTi–V 57
3.6 Section isotherme Fe–Ti–V à 1000 °C, d'après [Rag87, Cor09] 58
3.7 Tentative de projection liquidus [Rag87] 59
3.8 Projection liquidus calculée [Cor09] 59
3.9 Diagramme de diffraction des rayons X de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 °C . 60
3.10 Pointés microsonde de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 °C 61
3.11 Représentation ternaire microsonde de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 °C . . . 62
3.12 Section isotherme Fe–Ti–V à 1000 °C 64
3.13 Micrographie de $Ti_{10}V_{22}Fe_{68}$ recuit à 1000 °C 64
3.14 Micrographie de $Ti_{15}V_{28}Fe_{57}$ recuit à 1000 °C 64

3.15 Micrographie de $Ti_{20}V_{14}Fe_{66}$ recuit à 1000 °C 65
3.16 Micrographie de $Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$ recuit à 1000 °C 65
3.17 Micrographie de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 °C 65
3.18 Section isotherme Fe–Ti–V à 1200 °C 68
3.19 Micrographie de $Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$ recuit à 1200 °C 69
3.20 Micrographie de l'interface solide/liquide $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1200 °C . . 69
3.21 Micrographie de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1200 °C, zone triphasée 70
3.22 Micrographie de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1200 °C, analyse d'image 70
3.23 ATD de $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ 71
3.24 ATD de $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ 71
3.25 Paramètre de maille *cc* en fonction de la composition 72
3.26 Évolution du paramètre de maille *cc* dans le système Fe–V 73
3.27 Composition des phases de structure cubique centrée 74
3.28 Comparaison sections isothermes à 1000 et 1200 °C 76
3.29 Transformation quasi-péritectique de type U 78
3.30 Projection liquidus du système Fe–Ti–V 79

4.1 Composition des échantillons de structure $C14$ de [Miy97] 82
4.2 Courbes pression – composition de $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ 83
4.3 Comparaison avec PCT de [Miy97] 83
4.4 Courbe pression – composition de TiFe à 40 °C, tirée de [Rei74]. 85
4.5 Diagramme de phases du système FeTi–H, tiré de [Sch80] 86
4.6 Courbes pression – composition de $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ 88
4.7 Cinétique d'absorption totale de $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ 90
4.8 Cinétique d'absorption partielle de $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ 90
4.9 Vieillissement $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ 91

5.1 Comparaison des $\Delta_{\text{dés}}H^\circ$ dans Ti–V 95
5.2 Comparaison des $\Delta_{\text{dés}}H^\circ$ dans $(Ti_{0,1}V_{0,9})_{100-x}Fe_x$ 96
5.3 Influence du fer sur la pression d'équilibre à 0,35 H/M et 1,5 H/M 97
5.4 Compositions pour l'étude des propriétés d'hydrogénation 98
5.5 Thermodésorption de $Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$ 100
5.6 Courbes pression – composition de $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ 101
5.7 Courbes pression – composition de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ 101
5.8 Courbes pression – composition de $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ 102
5.9 Courbes pression – composition de $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$ 102
5.10 Courbes pression – composition de $Ti_{30}V_{60}Fe_{10}$ 103
5.11 Courbes pression – composition de $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$ 103
5.12 Courbes pression – composition de $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ 104
5.13 Pression d'équilibre à 100 °C en fonction de la composition 105
5.14 Pression d'équilibre à 100 °C à taux de fer constant 106
5.15 Tracé de van't Hoff pour $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ 106
5.16 $\Delta_r H^\circ_{\text{dés}}$ en fonction de la composition 109
5.17 Cartographie de l'enthalpie de désorption 110
5.18 Évolution de P_{plateau} en fonction du volume de maille 111
5.19 Capacité totale en fonction du taux de titane 112
5.20 Largeur de plateau en fonction du taux de fer, de titane ou de vanadium . 112
5.21 Capacité totale en fonction du nombre d'électrons 114

5.22 Cinétique d'absorption totale pour $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ 115
5.23 Cinétique de désorption partielle pour $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ 115
5.24 Capacité en fonction du nombre de cycles pour $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ 118
5.25 Cinétique en cours de vieillissement 119
5.26 Évolution de t_{99} en fonction du nombre de cycles 119
5.27 DRX de $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ après vieillissement 120
5.28 PCT vieillissement $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ 121
5.29 Compositions étudiées pour $x < 0{,}8$ H/M 123
5.30 Courbes pression – composition de $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ en température 124
5.31 Courbes pression – composition de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en température 124
5.32 Courbes pression – composition de $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ en température 125
5.33 Comparaison des pressions d'équilibre à 0,6 et 1,1 H/M 126
5.34 Différence des pressions d'équilibre à 0,6 et 1,1 H/M 126
5.35 DRX de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en charge à température ambiante 128
5.36 DRX de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ à 0,60 H/M à température ambiante 129
5.37 Évolution des paramètres de maille de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en fonction de la quantité d'hydrogène absorbé 130
5.38 DRX de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ chargé à 1,76 H/M à température ambiante 131
5.39 Volume de maille de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en fonction de la capacité 131
5.40 Thermodésorption suivie par DRX de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ 133
5.41 Paramètre de maille de $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en thermodésorption 134

6.1 Construction graphique des capacités réversibles de $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ 142
6.2 Composition pour une désorption à 1 bar avec ferrovanadium 142

A.1 Structure cubique centrée 145
A.2 Sites interstitiels structure cubique centrée 146
A.3 Structure $B2$ 146
A.4 Structure cubique faces centrées 147
A.5 Sites interstitiels structure cubique faces centrées 147
A.6 Type structural CaF_2 148
A.7 Structure $C14$ 149
A.8 Structure $C15$ 150
A.9 Structure de la phase $C36$ suivant l'axe c 151
A.10 Structure de la phase $C36$ perpendiculairement à l'axe c 152
A.11 Structure de la phase σ suivant l'axe c 154
A.12 Structure de la phase σ suivant l'axe a 154
A.13 Structure $CaCu_5$ 155

D.1 Représentation graphique de l'algorithme de Newton 161
D.2 Cas où l'algorithme de Newton diverge 162

Liste des tableaux

1.1 Principales caractéristiques d'hydrogénation de composés de type AB . . 26
1.2 Structure des hydrures de vanadium, d'après [Mae64] 27

3.1 Phases binaires du système Fe–Ti–V 56
3.2 Analyse de phases des échantillons recuits à 1000 ˚C 63
3.3 Analyse de phases des échantillons recuits à 1200 ˚C 67
3.4 Paramètres de maille modélisés / calculés des éléments purs 73

4.1 Comparaison avec [Rei74] 89

5.1 $\Delta_{\text{dés}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{dés}}S^\circ$ de composés *cc* du système Fe–Ti–V, littérature 95
5.2 Capacité maximale des échantillons n'absorbant pas plus de 1 H/M 99
5.3 Grandeurs thermodynamiques pour $x > 0,8$ H/M 107
5.4 Capacités, pente et hystérésis des échantillons *cc* 107
5.5 Enthalpies de désorption modélisées / réelles des éléments purs 108
5.6 Enthalpies et pression calculées 111

A.1 Données cristallographiques de la structure cubique centrée 145
A.2 Données cristallographiques du type structural CsCl 146
A.3 Données cristallographiques de la structure cubique faces centrées 147
A.4 Données cristallographiques de la structure CaF_2 148
A.5 Données cristallographiques de la structure $C14$ 149
A.6 Données cristallographiques de la structure $C15$ 150
A.7 Données cristallographiques de la structure $C36$ 151
A.8 Données cristallographiques de la phase σ 153
A.9 Données cristallographiques de la structure $CaCu_5$ 155

Introduction

Il y a 400 000 ans, au paléolithique inférieur, l'homme maîtrisait pour la première fois une énergie autre que celle qu'il absorbait par son alimentation : le feu. S'il constituait alors seulement une source de chaleur, il faudra attendre le XVIII^{ème} siècle et les machines à vapeur pour que le feu soit largement utilisé pour fournir un travail mécanique (même si le principe en était déjà connu à l'époque de la Grèce antique). C'est ensuite l'énergie des rivières qui a été domestiquée, puisque des moulins à eau ont probablement été utilisés pour l'irrigation dès le XI^{ème} siècle avant J.-C. en Mésopotamie. Au VII^{ème} siècle de notre ère, en Perse, des moulins à vents sont utilisés pour l'alimentation en eau des cultures et pour moudre des graines.

À partir des révolutions industrielles, d'abord en Grande-Bretagne au XVIII^{ème} siècle, puis dans le reste de l'Europe et aux États-Unis le siècle suivant, les sources d'énergie utilisées se multiplient (charbon, gaz, pétrole, nucléaire) et leur consommation ne va cesser d'augmenter.

Face, d'une part, à la question de l'épuisement à plus ou moins long terme des ressources énergétiques fossiles, et, d'autre part, au problème actuel de dérèglement du climat causé par les activités humaines, du fait notamment du relâchement massif de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, que plus aucun scientifique sérieux ne conteste, deux solutions complémentaires doivent être envisagées :

- la maîtrise des dépenses énergétiques. Ceci implique une modification des modes de consommation pour éviter l'utilisation inutile d'énergie, la préférence des modes de transport les moins polluants, que ce soit à l'échelle locale ou internationale, et l'amélioration du rendement des procédés de transformation de l'énergie ;
- la relève énergétique. Ainsi, de nombreux pays ont entamé un gros effort de recherche pour rendre économiquement rentables de nouvelles manières de produire de l'énergie. Différents modes de production non émetteurs de dioxyde de carbone sont étudiés, en particulier les énergies renouvelables (éolien, solaire, géothermie, biocarburants,...) et le nucléaire.

Une fois produite, le stockage et la distribution de cette énergie, notamment de l'électricité, posent également des problèmes. En effet, si l'électricité reste un vecteur d'énergie très efficace pour des applications fixes (les moteurs électriques ont un très bon rendement comparé aux autres types de moteurs), elle reste une énergie qui est difficilement stockable à grande échelle. C'est pour cette raison que l'hydrogène est considéré comme un candidat sérieux pour la distribution d'énergie pour les applications mobiles : il peut être fabriqué par électrolyse de l'eau à partir d'énergie électrique, puis à nouveau converti en électricité à l'aide d'une pile à combustible. Par ailleurs, son pouvoir calorifique massique est supérieur à celui des hydrocarbures et sa combustion à l'air ne dégage que de l'eau.

Pour que l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie soit attractive, les étapes de production, stockage – transport et conversion en énergie finale doivent être maîtrisées.

Le stockage est effectué à l'heure actuelle soit par compression, soit par liquéfaction de l'hydrogène. Cependant, les conditions de pression ou de température de ces deux techniques sont contraignantes. Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hôte dans des matériaux solides semble donc prometteur.

Plusieurs types de matériaux solides peuvent emmagasiner l'hydrogène. On peut citer notamment les matériaux nanoporeux, qui nécessitent des températures de l'ordre de $-196\,^{\circ}\mathrm{C}$, ou les hydrures complexes de type $LiAlH_4$, qui ont l'inconvénient de réagir violemment avec l'eau. Le stockage sous forme d'hydrure interstitiel, où les atomes d'hydrogène viennent s'insérer dans les sites interstitiels d'une structure métallique, ne présentent pas ces problèmes. Par ailleurs, si le matériau est choisi convenablement, l'absorption et la désorption peuvent avoir lieu dans des conditions de pression et de température proches des conditions ambiantes.

Parmi les métaux formant des hydrures interstitiels, les alliages de structure cubique centrée du système titane – vanadium sont intéressants du fait de leur masse faible comparée aux matériaux à base de terres rares comme le $LaNi_5$. D'autre part, le titane et le vanadium forment une solution solide, permettant ainsi d'ajuster la composition et donc la pression d'absorption à température donnée.

L'ajout de fer à ce système permet non seulement d'augmenter les pressions d'absorption et de désorption par rapport aux alliages Ti–V, mais également d'utiliser du ferrovanadium (alliage composé en majorité de fer et de vanadium), moins cher que le vanadium pur. De plus, l'activation de la réaction d'absorption est facilitée par la présence de cet élément.

Nous avons donc choisi d'étudier les propriétés d'absorption de l'hydrogène dans les alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V.

Le premier chapitre de cette thèse fera une présentation de la filière hydrogène, de la production à l'utilisation finale, puis s'attachera à décrire les différentes caractéristiques du système métal – hydrogène. Les données bibliographiques sur les principaux systèmes métalliques absorbant l'hydrogène seront ensuite passées en revue et les objectifs de la thèse seront définis.

Le chapitre 2 décrira les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et l'analyse des composés métalliques et de leurs hydrures.

Étant donné que le diagramme de phases du système Fe–Ti–V est mal connu, notamment en ce qui concerne la solubilité du fer dans la solution solide Ti–V de structure cubique centrée, une première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude du diagramme de phases. Les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre 3.

L'étude du diagramme de phases a mis en évidence l'existence d'une extension ternaire des composés FeTi, de type structural CsCl, et Fe_2Ti, de structure $C14$. Des composés de ces structures étant connus pour absorber l'hydrogène, nous avons souhaité étudier les propriétés d'hydrogénation d'un composé du système Fe–Ti–V prenant chacune de ces structures, ce qui fera l'objet du chapitre 4.

À partir des données recueillies lors de l'étude du diagramme de phases, nous avons défini plusieurs compositions d'alliages monophasés de structure cubique centrée dont les propriétés d'hydrogénation (notamment pression d'équilibre, capacité totale et réversible, cinétique) ont été étudiées, et la dépendance entre ces propriétés et la composition du composé métallique a été examinée. Ce travail sera décrit dans le chapitre 5.

Enfin, nous ferons la synthèse des différents résultats que nous avons obtenus et les mettrons en perspective pour tirer des conclusions générales sur notre travail.

Chapitre 1

Présentation de l'étude

1.1 La filière hydrogène

Comme nous l'avons vu en introduction, l'hydrogène est un bon candidat pour remplacer les vecteurs d'énergie actuels, notamment les hydrocarbures. Nous proposons pour commencer de passer en revue les différentes étapes de la filière hydrogène, de la production à l'utilisation finale.

1.1.1 Production

Le dihydrogène n'est pas présent sur terre en quantité suffisante pour être simplement prélevé et utilisé comme source d'énergie. Il faut donc le produire à partir d'autres sources énergétiques et l'utiliser comme vecteur d'énergie.

À l'heure actuelle, 96 % de l'hydrogène produit dans le monde l'est à partir d'hydrocarbures.

1.1.1.1 Reformage à la vapeur

La méthode la plus couramment utilisée est le reformage à la vapeur. Cette réaction s'effectue typiquement vers 900 °C sur un catalyseur de nickel.

$$\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m + n\,\mathrm{H_2O} \xrightarrow[\text{Ni cat.}]{\text{25 bar, 900 °C}} (n+\tfrac{m}{2})\,\mathrm{H_2} + n\,\mathrm{CO} \tag{1.1}$$

Cette réaction est endothermique et nécessite donc de l'énergie pour qu'elle ait lieu. Le gaz produit est un mélange hydrogène – monoxyde de carbone, appelé gaz de synthèse. La concentration en hydrogène est ensuite augmentée grâce à la réaction suivante, dite de conversion :

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow[\mathrm{Fe_3O_4\ cat.}]{\text{350 °C}} \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \tag{1.2}$$

La conversion est légèrement exothermique, mais pas suffisamment pour entretenir la réaction de reformage.

1.1.1.2 Oxydation partielle

Une autre méthode utilisée pour obtenir de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures est l'oxydation partielle :

$$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \xrightarrow[\text{Ni cat.}]{\text{50 bar, 1200 °C}} \frac{m}{2}H_2 + n\,CO \tag{1.3}$$

Cette réaction, exothermique, peut également être réalisée à plus basse température ($\approx$ 850 °C) en présence de catalyseur si le taux de soufre de l'hydrocarbure n'est pas trop élevé.

Comme dans le cas du reformage à la vapeur, on procède ensuite à la conversion du gaz de synthèse (voir équation 1.2).

L'inconvénient de cette technique par rapport au reformage à la vapeur est le coût plus élevé de l'installation.

1.1.1.3 Reformage autotherme

Le reformage à la vapeur est une réaction endothermique et l'oxydation partielle est exothermique. Une technique qui est encore au stade expérimental consiste à combiner ces deux réactions en ajustant la composition du mélange vapeur / oxygène de manière à ce que la réaction s'entretienne d'elle-même. On parle alors de reformage autotherme.

Quelle que soit la méthode de production de l'hydrogène à partir des hydrocarbures, il y a toujours dégagement de dioxyde de carbone, dont le relâchement en masse modifie le climat planétaire. Il convient donc d'utiliser d'autres méthodes de production pour une utilisation à grande échelle de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

1.1.1.4 Électrolyse de l'eau

Nous avons vu précédemment que 96 % de l'hydrogène produit à l'heure actuelle l'est à partir d'hydrocarbures. Les 4 % restant le sont par électrolyse de l'eau, dont voici la réaction :

$$2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + O_2 \tag{1.4}$$

L'électrolyte le plus couramment utilisé est la potasse (KOH) concentrée, à des températures allant de 80 °C à 100 °C et des pressions proches de l'ambiante.

Des électrolyseurs à électrolyte solide existent également. Leur conception est issue de la recherche sur les piles à combustible (voir section 1.1.3), dont ils ont la fonction inverse. L'électrolyte peut être par exemple une membrane polymère conductrice de protons, fonctionnant également à des températures modérées, de l'ordre de 100 °C (pile à combustible de type PEM inversée). Le rendement est alors meilleur que pour l'électrolyse basique, mais le coût plus élevé.

Une voie explorée actuellement est l'électrolyse à haute température (900 – 1000 °C), basée sur une membrane céramique conductrice d'ions O^{2-} (pile de type SOFC inversée). Des rendements supérieurs à 80 % semblent pouvoir être atteints avec cette méthode. L'avantage de l'électrolyse haute température est qu'une partie significative de l'énergie peut être apportée sous forme de chaleur, diminuant ainsi l'apport nécessaire d'électricité, plus coûteuse.

Pratiquement, on pourrait envisager de coupler un tel électrolyseur à une centrale nucléaire, produisant sur site de l'électricité ainsi que de la chaleur.

1.1.2 Stockage – transport

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké et transporté jusqu'à son lieu d'utilisation. L'hydrogène étant un gaz dans les conditions ambiantes de température et de pression, il possède une densité volumique d'énergie très faible comparée à celle des carburants liquides par exemple. Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. Afin de comprendre les problèmes liés au stockage, le diagramme de phases de l'hydrogène est présenté figure 1.1.

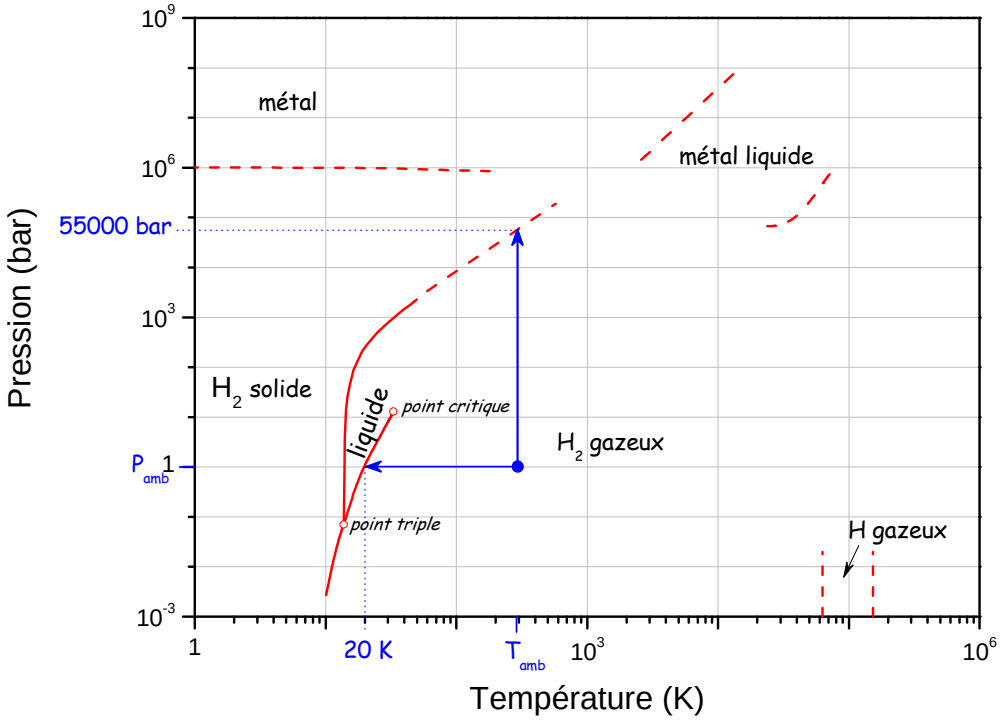


FIGURE 1.1 – *Diagramme de phases de l'hydrogène [Leu76].*

1.1.2.1 Stockage sous pression

La méthode la plus utilisée est le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé, habituellement à 200 bar, mais des réservoirs résistant à des pressions de l'ordre de 700 bar sont disponibles depuis peu, notamment grâce à l'utilisation de matériaux composites à base de fibre de carbone. L'équivalent de 15 % de l'énergie de l'hydrogène ainsi stocké est nécessaire à la compression.

Contrairement au butane par exemple, la compression de l'hydrogène à température ambiante ne s'accompagne pas d'une liquéfaction. Pour former une phase dense, en l'occurrence le solide, il faudrait comprimer l'hydrogène à plusieurs dizaines de milliers bars, ce qui est illusoire pour de grandes quantités. Le stockage sous pression est donc moins efficace en terme de densité volumique que dans le cas du butane.

La densité volumique de stockage reste inférieure à celle de l'hydrogène liquide quelle que soit la pression utilisée, et la capacité massique (rapport masse d'hydrogène stocké /

masse totale du réservoir) diminue lorsque la pression, donc la capacité volumique, augmente [Züt03].

1.1.2.2 Stockage sous forme liquide

D'après la figure 1.1, en maintenant l'hydrogène à pression atmosphérique, on peut former du liquide en le refroidissant à 20 K. Le stockage sous forme liquide est également couramment utilisé à l'heure actuelle. Cependant, il présente deux inconvénients. Le premier est que la liquéfaction demande une quantité non négligeable d'énergie, environ 30 % de l'énergie de l'hydrogène ainsi traité. Le second est qu'il est impossible de réaliser une isolation thermique parfaite du réservoir. Une petite quantité d'hydrogène s'évapore donc en permanence, entraînant une augmentation de la pression dans le réservoir. Pour éviter tout risque d'explosion, une soupape laisse s'échapper l'hydrogène s'évaporant. Lorsque l'hydrogène n'est pas consommé, les réservoirs d'hydrogène liquide ne peuvent donc pas rester parfaitement étanches plus de quelques heures.

1.1.2.3 Stockage sous forme solide

Contrairement aux méthodes précédentes, couramment utilisées, le stockage de l'hydrogène sous forme d'hôte dans des matériaux solides est encore peu répandu. Parmi ces matériaux, on distingue ceux dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (sans dissociation de la liaison H–H), et ceux dans lesquels il est absorbé (la liaison H–H est rompue).

Certains matériaux carbonés sont structurés de telle manière qu'ils présentent de nombreux pores, offrant ainsi une surface spécifique (surface par gramme de matière) élevée, sur laquelle les molécules d'hydrogène pourront venir s'adsorber. Les réseaux organométalliques nanoporeux (MOF, pour Metal-Organic Framework) présentent des propriétés similaires vis-à-vis de l'hydrogène. Ainsi, du fait de la faible masse du matériau hôte, des capacités massiques élevées peuvent être atteintes, mais la densité de l'hydrogène ainsi stocké ne peut dépasser celle de l'hydrogène liquide. Le plus gros inconvénient du stockage par adsorption réside dans la nature des liaisons entre les molécules d'hydrogène et le matériau, puisqu'elles sont dues aux forces de van der Waals, et sont trop faibles pour perdurer à température ambiante du fait de l'agitation thermique. Des températures faibles, de l'ordre de $-196\,^{\circ}\mathrm{C}$, sont donc nécessaires à l'absorption.

L'hydrogène peut également être absorbé dans des matériaux solides, avec rupture de la liaison covalente H–H, et création d'une liaison entre les atomes d'hydrogène et le matériau. Cette nouvelle liaison peut être ionique, comme par exemple dans le composé LiH, que l'on pourrait également écrire Li^+,H^-. Cependant, ce type de composés n'absorbe pas l'hydrogène réversiblement et est très réactif avec l'eau, présentant des problèmes de sécurité. Les hydrures complexes sont dérivés des hydrures ioniques, mais l'ion négatif n'est pas l'ion H^-, très instable, mais un métal complexé par des atomes d'hydrogène. Ainsi, le composé $LiAlH_4$ est constitué du cation Li^+, et du complexe $(AlH_4)^-$, qui fait office d'anion. Des capacités massiques et volumiques élevées peuvent ainsi être atteintes. Toutefois, ces composés posent des problèmes de réversibilité à température ambiante, et peuvent être très réactifs avec l'oxygène et l'eau.

La méthode de stockage de l'hydrogène dont il est question dans la présente thèse est l'absorption sous forme d'hydrure interstitiel : dans des conditions proches des conditions ambiantes, les atomes d'hydrogène viennent s'insérer réversiblement dans les sites

interstitiels d'un cristal métallique. Des capacités volumiques supérieures à celle de l'hydrogène liquide sont alors atteintes.

1.1.3 Utilisation finale

L'énergie contenue dans l'hydrogène peut être transformée en différents types d'énergie finale, en fonction de l'utilisation souhaitée.

Le forme d'énergie la plus facile à obtenir est la chaleur, par simple combustion dans une chaudière.

On peut également transformer l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique dans une pile à combustible, dont le principe de fonctionnement est présenté figure 1.2.

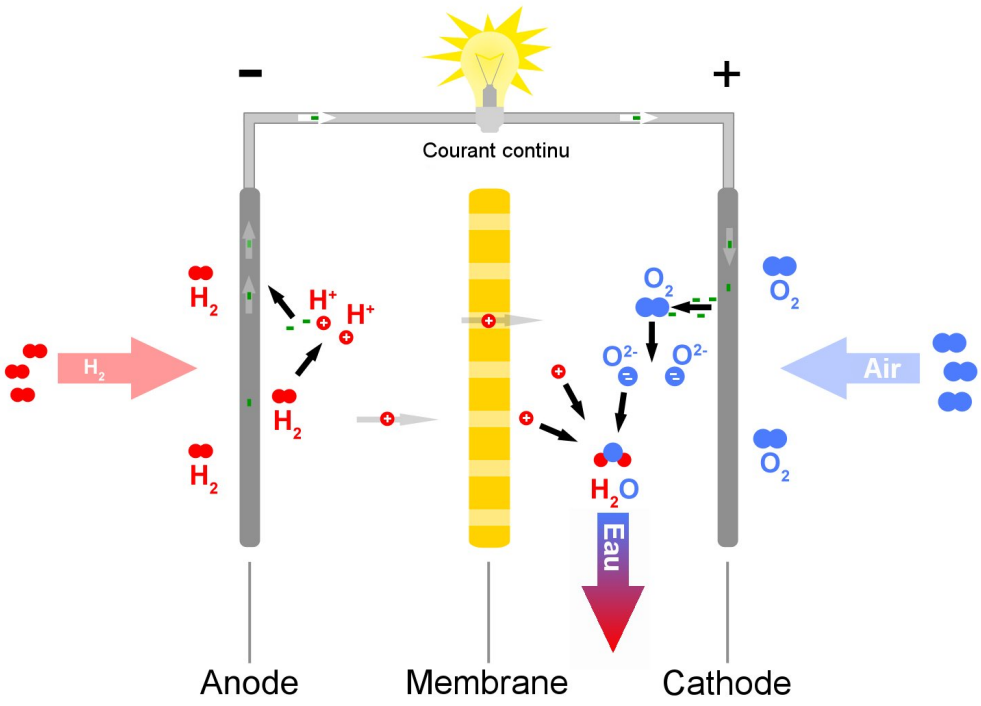


FIGURE 1.2 – *Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane conductrice de proton.*

Le rendement électrique d'une pile à combustible est de l'ordre de 50 %, et promet de s'améliorer grâce à la recherche et au développement.

De l'énergie mécanique peut également être produite à partir d'hydrogène. Pour cela, deux solutions sont envisageables.

La première est la combustion directe de l'hydrogène dans un moteur à explosion, en présence d'oxygène. Bien que le rendement théorique maximum soit de 60 %, le rendement réel de tels moteurs est plutôt de l'ordre de 35 %.

L'autre solution consiste à produire dans un premier temps de l'électricité avec une pile à combustible, puis à convertir cette électricité en énergie mécanique dans un moteur électrique, dont le rendement est proche de 100 %.

En terme de rendement, c'est cette deuxième solution qui est la plus efficace pour la production d'un travail mécanique.

1.2 Le système métal – hydrogène

1.2.1 Mécanisme de l'absorption dans les métaux

Lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère d'hydrogène gazeux, certains métaux ou composés ont la propriété de réagir spontanément avec celui-ci pour former des hydrures. Le proton s'insère dans la structure métallique, l'électron fourni par l'hydrogène se joignant aux électrons du nuage électronique de la phase métallique. Le composé formé conserve son caractère métallique. La liaison formée n'est donc ni ionique, ni covalente.

La réaction globale est exothermique et peut s'écrire sous la forme :

$$M + \tfrac{x}{2} H_2 \longrightarrow MH_x$$

Lorsque le métal est placé sous une pression d'hydrogène suffisante, une très faible quantité d'hydrogène vient s'insérer dans les sites interstitiels. Puis, la saturation d'hydrogène dans la solution solide de la phase métallique étant atteinte, la structure constituée par les atomes métalliques va se réarranger de manière à laisser plus d'espace pour les atomes d'hydrogène, il y a apparition d'une nouvelle phase, beaucoup plus riche en hydrogène. L'apparition de cette nouvelle phase riche en hydrogène s'accompagne d'une augmentation du volume de maille de l'ordre de 20 %. Comme nous le verrons dans la section suivante, cette transformation de phases s'effectue à pression quasiment constante, d'où l'intérêt de ce système : une faible variation de pression entraîne l'absorption d'une grande quantité d'hydrogène.

Lorsque seule la phase riche en hydrogène est présente, celle-ci peut continuer d'absorber de l'hydrogène supplémentaire, au prix d'une forte augmentation de pression.

La phase pauvre en hydrogène est conventionnellement appelée phase α. Pour cette même phase, la composition la plus riche en hydrogène est désignée par α_{max}. La lettre grecque β est utilisée pour la phase la plus riche en hydrogène, sa composition la plus pauvre en hydrogène est alors notée β_{min}. Si plusieurs hydrures se forment, les phases supplémentaires sont notées γ, δ,...

L'absorption de l'hydrogène dans un métal peut être décomposée en six étapes :

1. adsorption de l'hydrogène moléculaire à la surface du métal :

$$H_{2\,g} \rightleftharpoons H_{2\,ads}$$

2. dissociation de la molécule :

$$H_{2\,ads} \rightleftharpoons 2\,H_{ads}$$

3. insertion dans la structure cristalline :

$$2\,H_{ads} \rightleftharpoons 2\,H_{abs}$$

4. diffusion de l'hydrogène atomique d'un site sous-surfacique vers un site profond,
5. formation du premier cristal de phase riche en hydrogène,
6. avancée du front de la phase riche en hydrogène.

1.2.2 Éléments et composés absorbant l'hydrogène

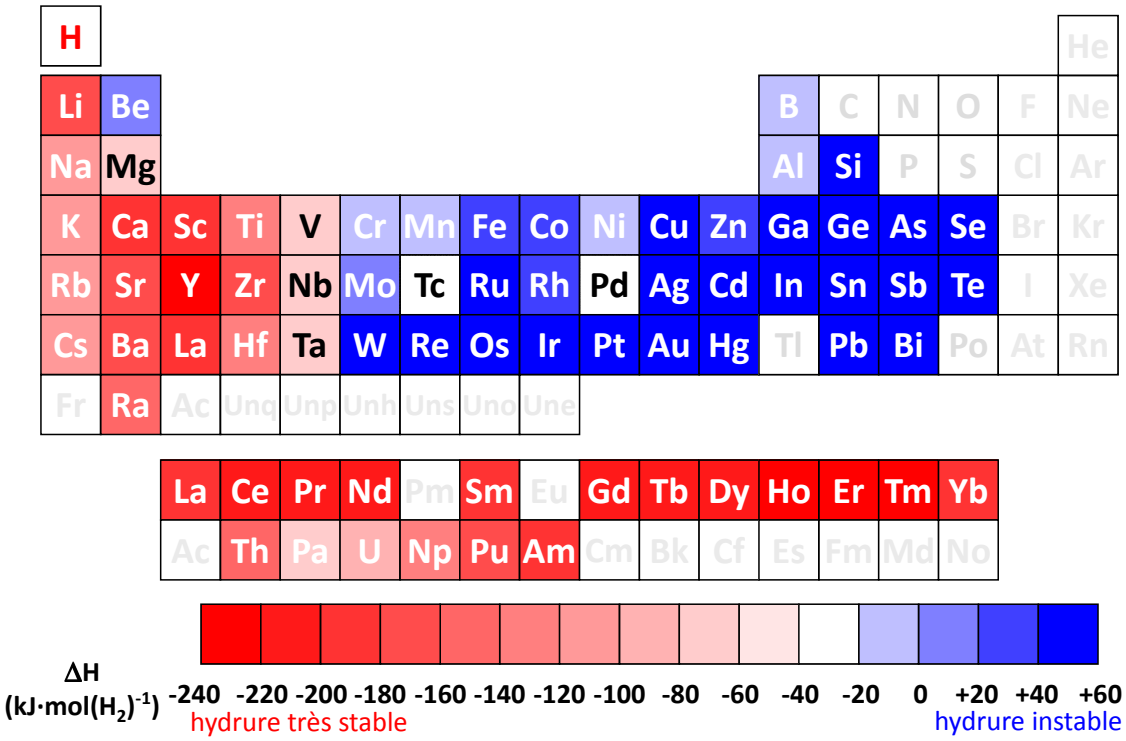


FIGURE 1.3 – *Stabilité des hydrures d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable.*

On peut classer les éléments du tableau périodique quant à la stabilité de leurs hydrures (voir figure 1.3) :

- les éléments dits de type A, symbolisés en rouge, forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes, et il faudrait une pression extrêmement faible et/ou une température élevée pour les désorber. Parmi les éléments de type A, on compte : les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf et dans une moindre mesure Mg
- les éléments dits de type B (en bleu) n'absorbent pas l'hydrogène à température et pression ambiantes. Pour qu'ils absorbent, il faut appliquer des pressions énormes. Des éléments de type B sont entre autres : Mn, Fe, Co, Ni, Cr
- le vanadium présente des propriétés particulières, puisqu'il absorbe dès les très basses pressions un atome d'hydrogène par atome de métal, et en absorbe un deuxième à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le palladium absorbe également dans des conditions proches de l'ambiante.

On observe que des composés constitués d'un mélange d'éléments de types A et B ont des propriétés intermédiaires et peuvent, s'ils sont choisis judicieusement, absorber et désorber dans des conditions proches des conditions ambiantes. C'est le cas par exemple du $LaNi_5$.

1.2.3 Propriétés thermodynamiques

1.2.3.1 Règle des phases de Gibbs

Tout équilibre entre plusieurs phases est influencé par les paramètres intensifs suivants : la fraction molaire ou pression partielle de chaque constituant dans chaque phase, la température et la pression. Si le système est composé de n constituants et ϕ phases, le nombre total de ces paramètres est donc $n\phi + 2$.

Un constituant a une identité chimique unique. De la même manière que de l'alcool dans de l'eau est un système à une phase mais deux constituants, de l'hydrogène gazeux, dissout dans un métal ou partie d'un cristal d'hydrure métallique, est un constituant unique. Un métal pur hydrurable comme le vanadium est clairement un constituant unique. Un composé absorbant l'hydrogène comme $LaNi_5$ est composé de deux types d'éléments, mais agit également comme un constituant unique.

La règle des phases de Gibbs fournit la variance du système : il s'agit du nombre des paramètres intensifs pouvant être modifiés indépendamment les uns des autres sans rompre l'équilibre, c'est-à-dire sans qu'il y ait disparition ou apparition d'une phase.

Pour calculer la variance, il faut soustraire aux $n\phi+2$ paramètres le nombre de relations les reliant entre eux :

- pour chaque phase, il y a une relation $\sum x_i = 1$ (x_i étant la fraction molaire du constituant i), ce qui fait un total de ϕ relations de phase
- comme on se trouve à l'équilibre, le potentiel chimique d'un constituant i donné est le même dans toutes les phases du système, ce qui donne $\phi - 1$ relations par constituant, soit $n(\phi - 1)$ relations supplémentaires
- on doit également prendre en compte le nombre r de réactions chimiques entre les constituants
- le nombre de conditions r' imposées par l'expérience doit aussi apparaître, par exemple si la pression ou la température est fixée.

$n' = n - r - r'$ est alors le nombre de constituants indépendants du système.
La règle des phases de Gibbs s'écrit donc de manière générale :

$$v = n\phi + 2 - (\phi + n(\phi - 1) + r + r') = n + 2 - r - r' - \phi$$

S'il n'y a pas de phase gazeuse, la pression n'a que peu d'influence sur le système. On n'ajoute alors pas 2 mais 1 au nombre de constituants, donnant ainsi une variance réduite.

Pour un composé métallique absorbant une faible quantité d'hydrogène, donc sans formation d'une phase solide riche en hydrogène, il y a deux constituants en présence (l'hydrogène et le métal), la pression et la température influencent l'équilibre, aucune constante d'équilibre ne relie les espèces, et il y a deux phases (solide et gaz). La variance est donc égale à :

$$v = 2 + 2 - 0 - 0 - 2 = 2$$

Parmi les paramètres intensifs influençant le système (pression d'hydrogène, température, concentration en hydrogène dans le métal), seuls deux peuvent être choisis librement, le troisième étant alors imposé. À température fixée par exemple, la concentration en hydrogène dans le métal varie en dépendance de la variation de pression.

Pour l'absorption d'une grande quantité d'hydrogène par un métal, avec la présence, en plus de la phase pauvre en hydrogène (α), d'une phase solide riche en hydrogène (β), il y a toujours deux constituants en présence. On peut faire varier la température et la pression, il y a trois phases (H_2, α et β) :
La variance du système s'écrit alors :

$$v = 2 + 2 - 0 - 0 - 3 = 1$$

Si, comme c'est le cas lors de la mesure des courbes pression – composition, la température est fixée, les autres paramètres intensifs sont également fixés, ce qui signifie que tant que les phases α et β coexistent :

- la pression d'équilibre ne peut évoluer,
- la concentration en hydrogène dans chaque phase métallique est fixée.

Seule la proportion globale de chacune des phases peut varier, on observe donc un plateau de pression.

1.2.3.2 Isothermes pression – composition

Courbes théoriques Pour avoir accès aux propriétés thermodynamiques des alliages absorbant l'hydrogène, et donc être à même de prévoir leurs propriétés de stockage d'hydrogène, on trace les isothermes pression – composition : on place le composé métallique dans une atmosphère d'hydrogène et, à une température donnée, on mesure la pression d'équilibre de l'hydrogène gazeux en fonction de la quantité d'hydrogène absorbé. D'après la règle des phases de Gibbs, une courbe présentant un plateau est mesurée. Grâce à l'existence de ce plateau, le système pourra absorber une grande quantité d'hydrogène sur un domaine de pression réduit.

Comme nous l'avons vu précédemment, ce plateau correspond à la réaction :

$$\alpha + H_2 \rightleftharpoons \beta$$

On peut alors écrire la constante d'équilibre K de cette réaction :

$$K = \frac{a_\beta}{a_\alpha \cdot a_{H_2}}$$

les a_i étant les activités des différents constituants.
L'activité des phases condensées valant 1, et d'après la définition de l'activité des constituants en phase gazeuse, on a :

$$K = \frac{1}{1 \cdot \frac{P_{H_2}}{P^\circ}} = \frac{P^\circ}{P_{H_2}}$$

avec P_{H_2} : pression d'hydrogène
P° : pression standard (1 bar = 10^5 Pa)

D'après la loi de Guldberg et Waage, dite loi d'action des masses, le changement d'enthalpie libre $\Delta_r G$ lors de cette réaction est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

avec $\Delta_r G^\circ$: changement d'enthalpie libre à la pression standard.

Or la condition d'équilibre pour toute réaction chimique est $\Delta_r G = 0$, c'est-à-dire :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \Leftrightarrow \ln \frac{P^\circ}{P_{H_2}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

La loi de Guldberg et Waage s'écrit donc dans notre cas :

$$\boxed{\ln \frac{P_{H_2}}{P^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}} \tag{1.5}$$

avec P_{H_2} : pression d'hydrogène
P° : pression standard (1 bar = 10^5 Pa)
$\Delta_r H^\circ$: enthalpie standard de la réaction
$\Delta_r S^\circ$: entropie standard de la réaction
R : constante des gaz parfaits ($\approx 8{,}314\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$)
T : température en kelvins

Comme $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ peuvent être considérés indépendants de la température, on voit que pour un alliage donné, le tracé du logarithme de la pression de plateau en fonction de l'inverse de la température nous donne accès à ces deux grandeurs, qui nous permettront de prédire la pression de plateau à une température quelconque. Ici, il faut remarquer que si $\Delta_r H^\circ$ peut prendre des valeurs très variées, $|\Delta_r S^\circ|$ sera toujours proche de l'entropie standard du dihydrogène gazeux ($130\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol(H_2)^{-1}}$), quel que soit le matériau absorbant. L'entropie de la réaction d'absorption est négative car l'hydrogène passe d'une phase désordonnée (un gaz) à une phase condensée beaucoup plus ordonnée.

Les courbes pression – composition mesurées devraient donc avoir l'allure de celle présentées figure 1.4.

Faisons ici une remarque concernant l'« enveloppe » des plateaux. Cette courbe, dessinée en pointillés dans la figure 1.4, se referme vers le haut, indiquant la disparition du plateau de changement de phase si l'hydrogénation se fait à une température supérieure à la température critique T_c. Ceci implique que dans certaines conditions, on peut passer de la phase α à la phase β de manière continue. C'est le cas par exemple avec le système palladium – hydrogène.

En revanche, dans le cas du vanadium, il n'y a pas de point critique comme décrit ci-dessus (voir section 1.3.5 page 26).

Comportement réel En pratique, les courbes obtenues expérimentalement (figure 1.5) diffèrent en deux points des courbes théoriques :

- le plateau n'est pas parfaitement horizontal, ce qui est généralement attribué à un gradient de concentration dans le composé. Ainsi, pour un composé non recuit, la pente est supérieure à celle d'un composé recuit.
- on observe un phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire que les courbes d'absorption et de désorption ne se superposent pas. Cela est attribué à un excès d'énergie nécessaire

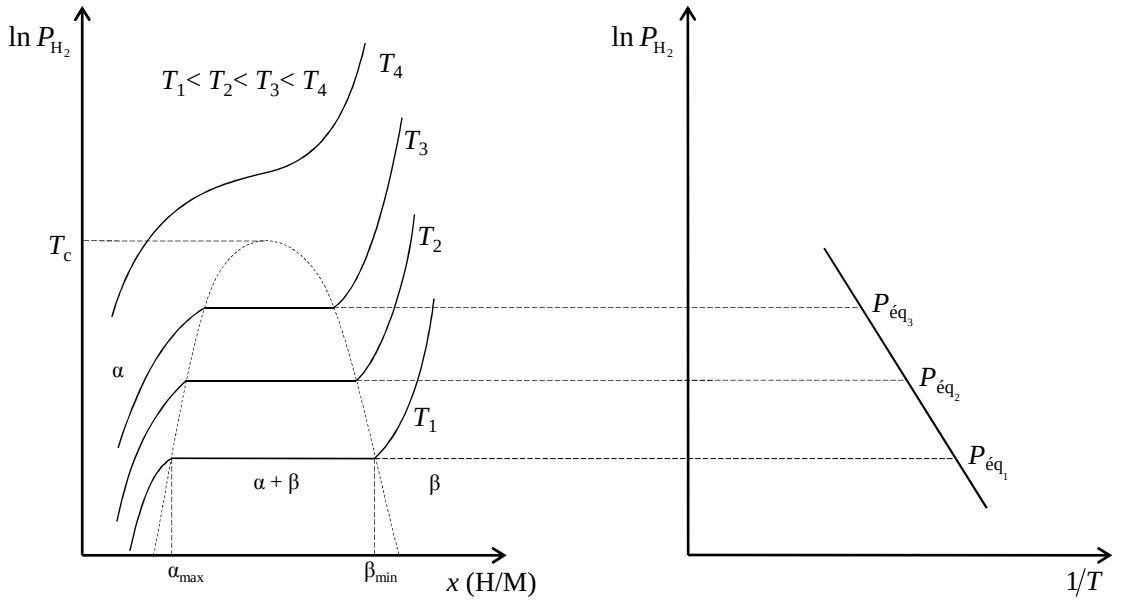


FIGURE 1.4 – *Exemple idéal d'isothermes pression – composition, basé sur le comportement du palladium. À droite : le logarithme des pressions de plateau est tracé en fonction de l'inverse de la température. D'après la loi de Guldberg et Waage (équation (1.5)), la pente de cette droite fournit l'enthalpie de la réaction d'absorption, l'ordonnée à l'origine l'entropie.*

pour vaincre les contraintes dues à l'augmentation de volume durant l'hydrogénation. La valeur de l'hystérésis est exprimée par :

$$Hyst = \ln\left(\frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{dés}}}\right)$$

1.2.3.3 Étude théorique du comportement adiabatique

Le fait qu'on ne puisse pas agir sur la valeur du $\Delta_r S^\circ$ de la réaction d'hydrogénation (voir page 12) a une conséquence importante quant à l'utilisation pratique de réservoirs à hydrures : une pression de plateau comprise entre 1 et 10 bar implique une enthalpie de formation de l'hydrure $\Delta_r H^\circ$ proche de $-38\,\text{kJ}\cdot\text{mol}(\text{H}_2)^{-1}$. Cette valeur étant négative, la réaction est exothermique et la température du réservoir augmente lors de l'absorption, entraînant une augmentation de la pression d'équilibre, celle-ci atteignant la pression d'hydrogène gazeux.

Ceci a pour effet le ralentissement de la réaction, qui est alors pilotée par les transferts de chaleur. La durée d'absorption s'en trouve alors allongée si ces transferts de chaleur sont mauvais, notamment pour de grandes quantités d'hydrure, où le rapport élevé du volume sur la surface externe limite l'évacuation de la chaleur. Le phénomène inverse se produit lors de la désorption, avec une enthalpie de réaction positive entraînant une baisse de la température du système, ce qui entrave également la réaction.

On peut penser à deux solutions pour contrer ce phénomène de ralentissement de l'absorption :

- prévoir une marge de pression suffisante, fonction de la capacité calorifique c_p de l'alliage, pour que le remplissage ou le vidage du réservoir ne soit pas affecté par le déplacement d'équilibre,

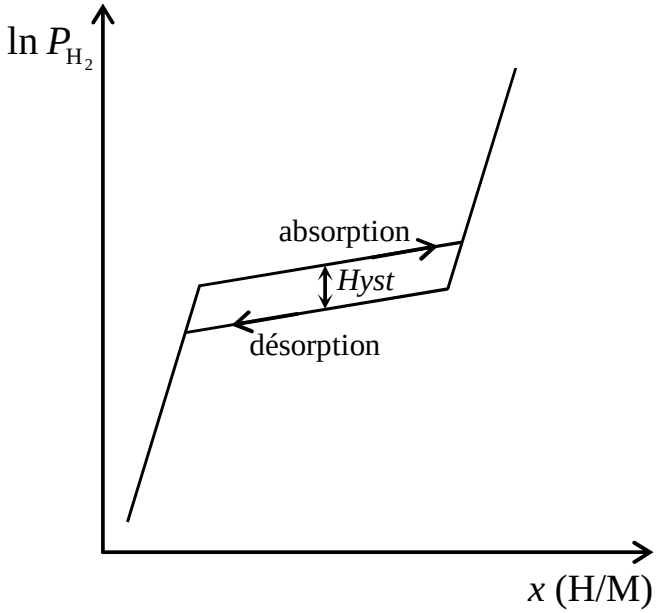


FIGURE 1.5 – *Allure des courbes d'hydrogénation obtenues expérimentalement.*

- ou inclure dans le réservoir un dispositif régulant la température au cours des phases d'absorption – désorption, éventuellement couplé à un système de stockage de chaleur.

Pour avoir une idée des ordres de grandeur impliqués par la première solution, faisons le calcul dans le cas du vanadium où $\Delta_r H^\circ_{298\mathrm{K}} = -40\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$ et $c_p = 25\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$. Pour simplifier, on néglige les transferts thermiques. On fait aussi l'hypothèse que la capacité calorifique du métal n'évolue pas au cours de l'hydrogénation, et qu'un atome d'hydrogène par atome de métal est absorbé. L'augmentation de température au cours d'une absorption vaudrait donc :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{|\Delta_r H^\circ|}{c_p} \approx 1600\,\mathrm{K}$$

En réalité, une telle température ne peut pas être atteinte du fait des transferts thermiques avec le milieu environnant. Lors d'une expérience sur le composé $Nb_{50}V_{50}$, où le porte-échantillon était placé pendant toute la mesure dans un mélange d'azote liquide et d'isopropanol (−50 °C), Maeland et coll. ont tout de même observé que la température de l'échantillon atteignait un maximum de 268 °C en moins de 10 secondes [Mae84a].

Les vitesses d'absorption et de désorption sont donc très influencées par ces changements de température, qui sont importants et ne peuvent pas être contrecarrés par une marge de pression raisonnable. Par conséquent, seul l'ajout d'un thermostat au réservoir est envisageable pour qu'une réaction rapide ait lieu. Des travaux pour optimiser le transfert de chaleur ont été réalisés par Botzung [Bot08] ou Chaise [Cha08].

1.2.4 Les batteries nickel – hydrure métallique (Ni–MH)

Bien que cela ne fasse pas l'objet du présent travail, nous présentons ici brièvement le fonctionnement des accumulateurs électriques nickel – hydrure métallique. Ces batteries

sont constituées de deux électrodes de types différents, plongées dans un électrolyte (KOH à 8 mol·L^{-1}).

L'électrode positive est une électrode à oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel. Le demi-réaction rédox correspondante est la suivante :

$$NiOOH + H_2O + e^- \longleftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^- \qquad E^\circ = +0{,}49\,V$$

En réalité, plusieurs composés intermédiaires sont impliqués dans cette réaction. Ceux-ci sont insolubles dans l'électrolyte, ce qui a pour effet une bonne cyclabilité de cette électrode.

L'électrode négative est constituée d'un métal hydrurable M, qui prend part à la demi-réaction :

$$M + H_2O + e^- \longleftrightarrow MH + OH^-$$

Le potentiel de cette demi-réaction est directement relié à la pression à laquelle s'effectue la réaction d'hydruration en voie solide – gaz. Si cette pression est de 1 bar, le potentiel de la demi-réaction vaut $E^\circ = -0{,}828$ V (potentiel de l'électrode standard à hydrogène en milieu basique). La tension aux bornes de la batterie est alors de l'ordre de 1,3 V.

Pour pouvoir être utilisé comme électrode négative de batterie nickel – hydrure métallique, un métal hydrurable doit être résistant à la corrosion en milieu fortement basique.

1.2.5 Propriétés structurales des hydrures métalliques

Lors de l'absorption de l'hydrogène dans les métaux, les atomes d'hydrogène se placent dans des sites interstitiels de la maille métallique. La capacité maximale de l'hydrure est alors liée au nombre, à la répartition et à la taille des sites interstitiels. Pour des raisons de géométrie et d'environnement électronique, ce sont généralement les sites tétraédriques qui sont occupés [Lun77, Mag80]. La nature et la disposition des sites occupés par un atome d'hydrogène respectent les conditions suivantes :

- Lundin [Lun77] a observé une dépendance entre la taille des sites tétraédriques et la stabilité des hydrures pour des composés de structures $CaCu_5$ et cubique. En se basant sur l'étude de composés de structures $C14$ et $C15$, Westlake [Wes80, Wes82, Wes83] a montré qu'une condition pour qu'un site interstitiel soit occupé par un atome d'hydrogène est que le rayon du site soit supérieur à 40 pm.
- du fait des interactions coulombiennes entre les noyaux d'hydrogène, il existe une distance minimale entre ces derniers. Grâce à des calculs théoriques confirmés par des observations expérimentales, Switendick a montré que cette distance entre deux noyaux d'hydrogène doit être supérieure à 210 pm [Swi79]. Ceci a été confirmé par diffraction de neutrons, où un pic large correspondant à cette distance entre plus proches protons voisins a été observé [Koh02]. Shoemaker a pris en compte ces interactions électrostatiques en proposant la règle suivante pour les structures $C14$ et $C15$: deux tétraèdres interstitiels partageant une face triangulaire ne peuvent pas être occupés simultanément [Sho79].

Toutefois, ce ne sont pas seulement les critères géométriques des sites interstitiels qui déterminent la concentration en hydrogène maximale dans les hydrures métalliques, mais également l'environnement électronique de ces sites.

Malgré la petite taille des atomes d'hydrogène, l'insertion de l'hydrogène dans le réseau cristallin entraîne une augmentation du paramètre de maille, donc une dilatation du

matériau. Cette dilatation peut être faible et accommodée de manière élastique par le matériau, comme c'est le cas du palladium, qui retrouve sa forme initiale après évacuation de l'hydrogène absorbé. Mais dans la majorité des cas, la dilatation entraîne une décrépitation (pulvérisation) du métal [Did79, Iro82, Fru84]. C'est le cas notamment du $LaNi_5$, ou des alliages de structure cubique centrée à base de vanadium, dont l'augmentation en volume atteint 30 %, la taille des particules obtenues en fin d'hydrogénation étant de l'ordre de 5 µm.

1.2.6 Ajustement des propriétés d'absorption

Suivant que l'on veuille utiliser un réservoir à hydrures pour des applications industrielles, pour alimenter une pile à combustible ou un moteur à combustion interne, les propriétés recherchées, notamment en terme de pression d'équilibre, peuvent varier. Or des substitutions d'éléments de rayons atomiques différents dans le composé métallique vont modifier les paramètres de maille du composé, et donc la taille des sites interstitiels. De telles modifications ont un impact sur l'affinité des atomes d'hydrogène avec le matériau, et peuvent entraîner une chute de la concentration maximale en hydrogène dissout dans le matériau si les sites interstitiels sont trop petits (critère de Westlake), ou bien un changement de la stabilité de l'hydrure [Lun77].

La substitution partielle ciblée d'un élément métallique est donc une méthode importante pour l'ajustement des propriétés d'hydruration d'un composé. La nature de l'élément substituant et son taux de substitution maximum dans le composé métallique dépendent du diagramme de phases du système métallique. Si l'élément substituant est ajouté en trop grande quantité lors de la synthèse du composé métallique, on observera la précipitation d'une phase non recherchée, qui en général ne présentera pas d'activité vis-à-vis de l'hydrogène. La connaissance du diagramme de phases du système métallique est donc capitale pour l'étude de l'influence des substitutions sur les propriétés d'hydrogénation.

1.2.6.1 Effet des substitutions sur la pression d'équilibre

Plusieurs modèles ont été développés pour prédire la pression d'équilibre connaissant la composition d'un composé métallique.

À partir de considérations thermodynamiques, Miedema a calculé théoriquement la chaleur de formation de composés intermétalliques [Mie73, Mie75]. Bouten et Miedema se sont basés sur cette théorie pour calculer l'enthalpie de formation d'hydrures de métaux purs, et en ont déduit l'enthalpie de formation de l'hydrure d'un composé intermétallique connaissant les enthalpies de formation des hydrures des éléments purs et de l'intermétallique (équation (1.6) [Bou80].

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n) \tag{1.6}$$

On observe qu'une augmentation de l'enthalpie de formation de l'intermétallique entraîne une diminution de l'enthalpie de formation de l'hydrure de ce composé, et vice versa. D'où la règle dite de stabilité inversée [van74] : plus un composé intermétallique est instable, plus son hydrure sera stable.

Toutefois, l'équation (1.6) reste un modèle et ne rend pas compte fidèlement de la réalité.

La méthode la plus efficace pour prédire la pression d'équilibre consiste à effectuer une corrélation entre le volume de maille et la pression de plateau. Pour un système donné, la courbe du logarithme de cette pression de plateau en fonction du volume de maille du composé métallique est une droite presque toujours décroissante, c'est-à-dire que la pression d'équilibre diminue lorsque le volume de maille augmente.

En effet, une augmentation du paramètre de maille va faciliter l'insertion de l'hydrogène dans la maille, diminuant ainsi la pression d'équilibre. Or, en général, le paramètre de maille varie linéairement avec la taille et la proportion de chaque atome constituant de l'alliage (loi de Vegard [Veg21]). L'ajout ou l'augmentation de la concentration d'un constituant de rayon plus grand que les autres permet donc de diminuer la pression de plateau [Jou03, Gsc82].

La figure 1.6 présente une telle corrélation pour des substitutions du composé $LaNi_5$ [Jou02].

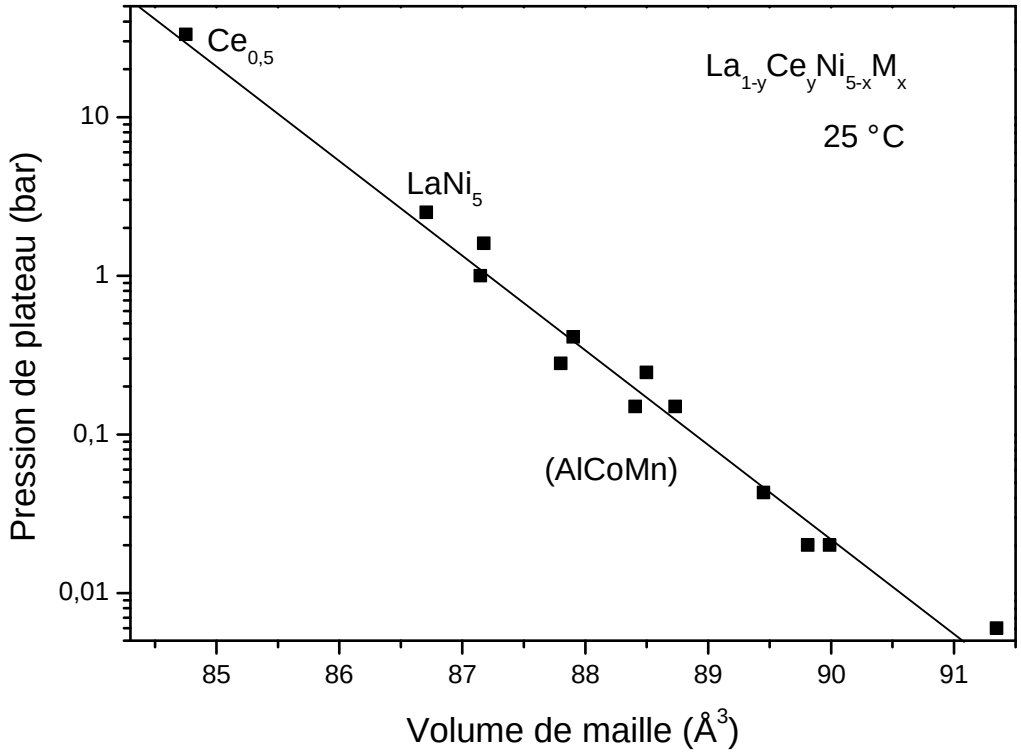


FIGURE 1.6 – *Relation entre la pression de plateau à 25 °C et le volume de maille pour des composés $La_{1-y}Ce_yNi_{5-x}M_x$, M = Al, Co, Mn [Jou02].*

Précisons que cette linéarité n'est en général pas extrapolable d'un système à l'autre, la relation $\ln P = f(V_{\text{maille}})$ peut être différente suivant la nature du substituant notamment du fait d'un environnement électronique des atomes d'hydrogène différent, ce qui n'est pas pris en compte ici.

Le phénomène inverse peut même être observé. Ainsi, contrairement à ce qui est observé dans la majorité des cas avec le système $LaNi_5$, Joubert et coll. [Jou03] ont observé que l'augmentation du taux de platine x dans $LaNi_{5-x}Pt_x$ s'accompagne à la fois d'une augmentation du rayon des sites interstitiels et d'une augmentation de la pression d'équilibre avec l'hydrogène gazeux ; Prigent [Pri08] a observé des résultats similaires avec le système $LaNi_{5-x}Pd_x$. Ceci va à l'encontre de considérations purement géométriques selon

lesquelles plus d'espace disponible dans la maille métallique pour les atomes d'hydrogène devrait entraîner une diminution de la pression d'équilibre.

1.2.6.2 Effet des substitutions sur la capacité

L'environnement électronique des sites d'insertion de l'hydrogène a également une influence sur la quantité totale d'hydrogène que peut absorber un matériau.

La relation entre la nature de l'élément substituant, le taux de substitution et la capacité totale d'un composé absorbant l'hydrogène a été étudiée dans le détail par Shaltiel et coll. [Sha77] sur le système $Zr(M_xM'_{1-x})_2$, avec M = Co, Fe et M′ = V, Cr, Mn. $ZrCr_2$ et $ZrMn_2$ absorbent environ 1 H/M (atome d'hydrogène par atome de métal). Pour ces composés, une substitution de l'élément de transition par Fe ou Co entraîne une faible diminution de la capacité totale pour un taux de substitution x inférieur à environ 0,7, puis on observe un chute brutale de la capacité totale pour des taux de substitution supérieurs. Le même phénomène est observé avec ZrV_2 (qui absorbe 1,7 H/M), une diminution de la capacité étant également observée pour de faibles taux de substitution.

Cette observation est cohérente avec les critères géométriques énoncés plus haut (la distance minimale entre deux sites interstitiels occupés par l'hydrogène est de 210 pm, le rayon du site doit être supérieur à 40 pm). En effet, le fer et le cobalt ont tous deux un rayon atomique inférieur à celui du vanadium, du chrome ou du manganèse. L'ajout de l'un de ces deux éléments s'accompagne donc d'une diminution du paramètre de maille, donc d'un rapprochement des sites interstitiels et une diminution du volume de ceux-ci.

Pour les composés $ZrCr_2$ et ZrV_2, Westlake [Wes83] a calculé le rayon et l'espacement des sites susceptibles d'être occupés par les atomes d'hydrogène, puis il en a déduit la capacité théorique dans chaque cas, obtenant respectivement 1,0 H/M et 1,66 H/M, valeurs proches de la réalité. Le même type de calcul pour $ZrFe_2$ a montré que tous les sites étaient trop petits pour être occupés, traduisant ainsi la chute de capacité observée lors de l'ajout de fer.

Joubert et coll. [Jou98] ont obtenu des résultats similaires avec les composés $LaNi_{3,55}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,75}$ et $CeNi_{3,55}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,75}$, où la capacité d'absorption dépend plus du volume des sites interstitiels que du volume de la maille.

1.2.7 Activation et cinétique

Comme nous l'avons vu section 1.2.1, l'absorption d'hydrogène dans les métaux s'effectue en plusieurs étapes. La molécule de dihydrogène s'adsorbe tout d'abord à la surface du matériau, puis y est dissociée par effet catalytique. Les atomes ainsi formés passent alors d'un site surfacique à un site sous-surfacique, puis migrent dans le cristal jusqu'à un site interstitiel. Pour chacune de ces étapes, les conditions doivent être réunies pour que l'hydrogène suive la transformation correspondante.

Les étapes se déroulant à la surface sont notamment sensibles à la propreté de celle-ci. Ainsi, trop de molécules adsorbées à la surface, ou l'oxydation due à un contact avec l'air ou l'eau peuvent ralentir voire bloquer la réaction d'absorption [Sch92b, Sch95].

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour activer un tel matériau. La plus simple consiste à dégazer la surface en faisant le vide dans l'enceinte. L'efficacité peut être augmentée en chauffant en même temps l'échantillon, ce qui rend les molécules adsorbées plus mobiles et favorise leur désorption. Toutefois, ce procédé n'est pas suffisant si des

oxydes se sont formés à la surface, auquel cas un chauffage sous hydrogène pourra réduire les oxydes.

Pour certains systèmes, ces procédés ne sont pas suffisants pour observer une absorption de l'hydrogène, bien que la thermodynamique soit favorable. Ceci est dû à une énergie d'activation trop élevée, qui peut être abaissée par exemple en introduisant aux joints de grains des précipités connus pour absorber l'hydrogène sans activation, comme cela est le cas pour des composés ZrM_2 (M = mélange de métaux de transition comportant du Ni), ou encore l'ajout d'une petite quantité de terre rare (La ou Ce). La formation aux joints de grains de LaNi ou CeNi, très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène même après une exposition à l'air, facilite l'activation. En effet, les réactions surfaciques auront lieu au niveau du précipité, d'où les atomes d'hydrogène seront ensuite transférés à la phase ZrM_2 principale. D'autre part, la forte dilatation de ce précipité a pour conséquence la fissuration de la phase ZrM_2, y créant ainsi de nouvelles surfaces parfaitement propres [Jou97, Sun97, Kim92].

Des problèmes d'activation sont également observés avec certaines compositions des systèmes de structure cubique centrée [Mae84b, Lib88, Aki02, Ara04, Bas07, Heu07], qui peuvent être résolus soit par désorption sous vide en chauffant à quelques centaines de degrés, soit par ajout d'un élément comme le fer, ou encore une terre rare [Wu08] ou du palladium. Une attaque de la surface à l'acide fluorhydrique a dans certains cas également été utilisée [Bra58] (voir section 1.3.5).

Le composé FeTi présente aussi de gros problèmes d'activation, les méthodes décrites précédemment étant également utilisées avec des résultats mitigés [Fru80, Kat83, Kha83].

La cinétique d'absorption et de désorption est une caractéristique importante pour l'utilisation d'hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène sous forme solide. Les étapes cinétiquement déterminantes peuvent être les différentes étapes du mécanisme d'absorption dans les métaux présentées section 1.2.1. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, l'absorption est exothermique et s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur qui, si elle n'est pas évacuée assez rapidement, va entraîner la chauffe du matériau, ayant pour conséquence le ralentissement voire l'arrêt de la réaction. L'étape d'évacuation de la chaleur est donc capitale et souvent sous-estimée. Elle est d'autant plus difficile à améliorer que la plupart des matériaux décrépitent lorsqu'ils absorbent l'hydrogène, rendant difficiles les transferts de chaleur. En effet, du fait de la dilatation lors de l'hydruration et de la nécessité de conserver un contact avec la phase gazeuse, les particules ne peuvent pas être enrobées dans un matériau bon conducteur de chaleur. Des solutions préférées sont par exemple l'insertion du matériau absorbant dans une mousse d'aluminium [Bot08], ou dans une matrice poreuse de graphite [Cha08].

Un autre élément qui peut avoir une influence importante sur la cinétique d'absorption est la méthode et les conditions d'élaboration de l'alliage absorbant l'hydrogène, qui peuvent avoir un impact sur la microstructure ou le taux d'impuretés de l'échantillon étudié. Pour un même composé, il arrive donc de trouver des données contradictoires dans la littérature [Gér92].

Une méthode pour déterminer l'étape cinétiquement déterminante consiste à mesurer la cinétique d'absorption du composé étudié, à déterminer la loi de vitesse grâce à une régression sur les valeurs obtenues, et à la comparer aux lois des étapes individuelles. Plusieurs modèles théoriques existent dans la littérature quant aux lois globales en fonction de l'étape cinétiquement déterminante [Sha66, Rud83]. Si des molécules autres que l'hydrogène sont adsorbées à la surface de l'échantillon, ce sont en général les réactions qui

ont lieu à la surface qui détermineront la vitesse de réaction.

Dans le cas de composés de type AB_5 [Hua89, Cla90, Ber00] ou AB_2 [Ber89, Shi84], des études ont montré que l'étape la plus lente, donc qui détermine la cinétique de la réaction globale, est la transformation de la phase pauvre à la phase riche en hydrogène, nécessaire comme nous l'avons vu à l'existence d'un plateau de pression. D'autre part, la substitution partielle d'un élément peut avoir un impact sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène. Par exemple, des études menées sur des composés $La_{1-x}R_xNi_5$, (R étant un mélange de terres rares, notamment Ce, Nd ou Pr) [Hua89, Cla90] ont montré que la substitution du lanthane par d'autres terres rares avait non seulement un impact sur la pression d'équilibre en déstabilisant l'hydrure, mais aussi sur la vitesse de réaction, qui était accélérée.

1.2.8 Tenue en cyclage des hydrures

Des études de tenue en cyclage (absorption – désorption répétées) ont montré un vieillissement des hydrures, se manifestant par une diminution de la capacité réversible de stockage.

Dans le cas de composés de type AB_5, le taux de diminution de la capacité réversible augmente lorsque la température et la pression de mesure augmentent. La largeur du plateau de pression diminue, alors que sa pente augmente. Ces phénomènes sont attribués à la disproportionation du matériau. Par exemple, dans le cas du composé $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$, un hydrure de lanthane, donc plus stable et non réversible dans les conditions d'expérience, est formé, s'accompagnant de la formation de nickel métallique, dont l'hydrure relativement instable (voir figure 1.3 page 9) ne se forme pas. Cependant, le matériau est complètement régénéré par un chauffage à 400 °C – 500 °C sous 0,1 bar d'hydrogène [Fri95, Wan97].

Le vieillissement et la disproportionation sont liés à deux processus se déroulant au sein de l'alliage lors de l'hydrogénation. Il s'agit de la création de défauts dans la structure cristalline et de la décrépitation du matériau, toutes deux dues à l'expansion de volume qui accompagne la transition de la phase pauvre à la phase riche en hydrogène. La maille cristalline doit alors accommoder des réarrangements atomiques successifs, tout en étant soumise à de fortes contraintes.

Des indications sur ce phénomène peuvent être obtenues par diffraction des rayons X, puisque l'apparition de certains défauts, comme les dislocations ou les irrégularités d'empilement, ainsi que la création de contraintes, entraînent un élargissement des raies observées en diffraction, du fait de variations locales du paramètre de maille. Une diminution de la taille des domaines diffractant provoque également un élargissement des raies de diffraction.

La décrépitation peut quant à elle être étudiée par microscopie électronique, grâce à une analyse de la taille des particules.

Des études structurales par diffraction des rayons X ou de neutrons sur des composés de type AB_5 ont montré que des substitutions judicieuses sur le site B peuvent améliorer les propriétés en cyclage. Une substitution par Co a pour effet de rendre le matériau résistant à la décrépitation, alors que Al diminue le taux de dislocation. Le composé $LaNi_{3,95}Co_{0,75}Al_{0,25}$ combine quant à lui les deux effets, aucun élargissement des raies de diffraction n'étant observé après cyclage. La substitution par l'étain seul fournit un composé présentant une bonne durée de vie en cyclage, sans élargissement notable des raies de diffraction [Lam92, Jou02, Cer00].

Une étude de cyclage d'un composé de type AB_2, de composition $Ti_{0,98}Zr_{0,02}(V_{0,21}Fe_{0,05}Cr_{0,02}Mn_{0,08})_2$, n'a montré aucune altération de la capacité réversible sur plusieurs dizaines de milliers cycles [Fri95].

Deng et coll. ont étudié l'effet du cyclage sur du vanadium auquel une petite quantité de $LaNi_5$ a été ajoutée par broyage, afin d'améliorer l'activation. Il en ressort qu'après quelques dizaines de cycles, la pression de plateau a augmenté, le plateau étant plus étroit. La cinétique d'absorption diminue lorsque le nombre de cycles appliqués augmente. Des micrographies faites au microscope électronique à balayage avant cyclage, après 8 puis 110 cycles ont montré une augmentation de la densité de fissures sur les particules de vanadium, aucune fissure n'étant présente initialement. La dégradation de la capacité réversible et de la cinétique sont attribuées à l'augmentation du taux de contraintes dans le matériau [Den07].

Sur des alliages Ti–V–Cr de structure cubique centrée, une diminution de la capacité totale est constatée sur les premiers cycles d'hydrogénation, alors qu'aucune modification n'est observée entre le $25^{\text{ème}}$ et le $50^{\text{ème}}$ cycle [Jen08].

Des composés du système Ti–Cr–Mo présentent une diminution constante de la capacité réversible, s'accompagnant d'une augmentation du paramètre de maille de la phase riche en hydrogène. Un recuit de 2 heures à 400 °C sous vide redonne à l'échantillon ses propriétés initiales. Les conditions de vieillissement se sont avérées avoir une grande influence sur la tenue en cyclage du matériau [Kam03].

1.3 Différentes familles de composés métalliques absorbant l'hydrogène

Il existe différents types de composés métalliques connus pour absorber l'hydrogène. Le plus connu est sans doute le $LaNi_5$. Mais $ZrMn_2$ et $TiMn_2$, cristallisant dans la structure $C14$, ou le ZrV_2, de structure $C15$ sont d'autres intermétalliques absorbant l'hydrogène. Le magnésium offre également une capacité de stockage élevée comparée aux autres composés métalliques, mais les conditions nécessaires à l'absorption et à la désorption sont problématiques. Des alliages légers de structure cubique centrée réagissent aussi avec l'hydrogène.

Nous proposons dans cette section de passer en revue les propriétés thermodynamiques, cinétiques et d'activation des principaux types de composés métalliques absorbant l'hydrogène.

1.3.1 Le magnésium

Du fait de leur grande capacité d'absorption de l'hydrogène (jusqu'à 7,6 wt.%), le magnésium et les alliages à base de magnésium sont considérés comme de bons candidats pour des applications de stockage de l'hydrogène, d'autant plus que le magnésium est un élément abondant et relativement bon marché. Cependant, les hydrures de composés à base de magnésium présentent des problèmes pratiques, puisque le magnésium ne réagit pas avec l'hydrogène à température ambiante, et la réaction d'hydrogénation est lente (plusieurs heures) à plus haute température. De plus, les grandeurs thermodynamiques d'hydrogénation du magnésium (voir figure 1.3 page 9) impliquent que la température d'équilibre est d'environ 280 °C pour une pression de plateau de 1 bar.

Les problèmes d'activation sont attribués à la formation spontanée d'oxyde ou hydroxyde de magnésium par simple contact avec l'air. Cette couche inhibe la dissociation de la molécule de dihydrogène, et empêche la diffusion de celui-ci vers la surface métallique, entravant ainsi la première étape de la réaction d'absorption [Man88]. L'activation consiste alors à chauffer l'échantillon au-delà de 400 °C, faisant apparaître des fissures dans la couche d'oxyde du fait de différents coefficients de dilatation entre le magnésium et MgO. L'hydroxyde est quant à lui dégradé à une température de l'ordre de 350 °C [Che93, Lia95].

Une autre cause de la faible activité du magnésium, même propre, vis-à-vis de l'hydrogène, est la faible vitesse de dissociation des molécules de dihydrogène à la surface du métal [Sch92a, Nør81].

Une solution pour s'affranchir de ces problèmes de surface est alors le dépôt d'une fine couche de palladium [Kro89] ou de nickel [Sti93] à la surface du matériau, ce qui favorise la dissociation des molécules de dihydrogène, et offre donc un effet catalytique intéressant.

Une fois nucléé, MgH_2 croît lentement, car cet hydrure contient peu de lacunes permettant aux atomes d'hydrogène de diffuser pour rejoindre la zone non hydrogénée [Luz80, Sel86].

Plusieurs études ont montré que la taille des particules de magnésium a une influence sur les propriétés d'absorption des composés à base de magnésium [Zal99, Ger09], puisque la préparation du composé par mécanosynthèse (broyage à haute énergie), fournit des grains de taille nanométrique, donc de surface spécifique très élevée, qui favorisent la réaction solide–gaz et donc la cinétique. Une légère modification des pressions d'équilibre a également été observée sur de tels matériaux après broyage avec de l'indium ou du cadmium [Lia04], mais les structures métastables ainsi formées disparaissent après quelques cycles d'hydrogénation–déshydrogénation [Lia99, Oel01].

Afin d'améliorer encore la cinétique, des groupes de recherche ont broyé du magnésium en présence de métaux de transition [Lia99], d'oxydes de métaux de transition [Oel01] ou de graphite [Huo03, DT04]. Mais l'ajout de Nb_2O_5 s'est avéré être le catalyseur le plus efficace, l'hydrogène étant absorbé dès 250 °C [Huo03, Mad06].

Compte tenu des problèmes de cinétique et de thermodynamique (stabilité excessive des hydrures), et malgré une capacité d'absorption très intéressante, nous avons jugé les composés à base de magnésium peu propices au stockage de l'hydrogène pour l'alimentation d'une pile à combustible.

1.3.2 Les composés de type AB_5

Les propriétés d'absorption de l'hydrogène d'un composé de type AB_5 ont été découvertes sur $LaNi_5$ aux laboratoires Philips de Eindhoven [van70]. Il absorbe facilement et réversiblement l'hydrogène jusqu'à 1,5 wt.% [Luo02] à température ambiante sous une pression de 2 bar. Lors de l'hydrogénation, la structure de l'intermétallique est conservée, avec une augmentation du volume de maille d'environ 25 % [Per80].

Outre le $LaNi_5$, différents composés de type AB_5, sont connus pour absorber l'hydrogène, notamment $CeNi_5$, $NdNi_5$ et $PrNi_5$. Ils cristallisent comme le $LaNi_5$ dans une structure hexagonale de type $CaCu_5$. Cette structure peut être décrite comme l'alternance de deux plans, le plan $z = 0$ comportant les atomes de terre rare et 2/5 des atomes de nickel, le reste des atomes de nickel se trouvant dans le plan de cote $z = 1/2$ (voir la

description de la structure section A.9 page 155). La substitution par un atome de type A se fait sur le site 1*a* occupé par la terre rare, tandis que la substitution par un atome de type B (comme Al, Co, Mn ou Sn) s'effectue préférentiellement sur les sites occupés par le nickel, le site 3*g*, offrant plus de place, sera occupé en priorité par les atomes plus volumineux.

Le cas de la substitution du lanthane par l'yttrium est intéressant, puisque son plus faible rayon atomique entraîne une diminution du volume de la maille, ayant pour conséquence une augmentation de la pression d'équilibre. De plus, le numéro atomique de l'yttrium étant plus faible que celui du lanthane, cette substitution permet un gain en masse de l'alliage [van74].

Quelle que soit la nature de la terre rare utilisée (à l'exception du cérium), un double plateau est observé en désorption à certaines températures, traduisant l'existence d'un hydrure intermédiaire. Le cas du $LaNi_5$ est présenté figure 1.7. Ceci a un impact sur la durée de vie du matériau, puisque la présence de cette phase hydrure intermédiaire favorise l'accommodation des contraintes par la structure, limitant ainsi la formation de défauts pouvant être à l'origine d'une dégradation des propriétés d'hydrogénation [Cha01, Lat99].

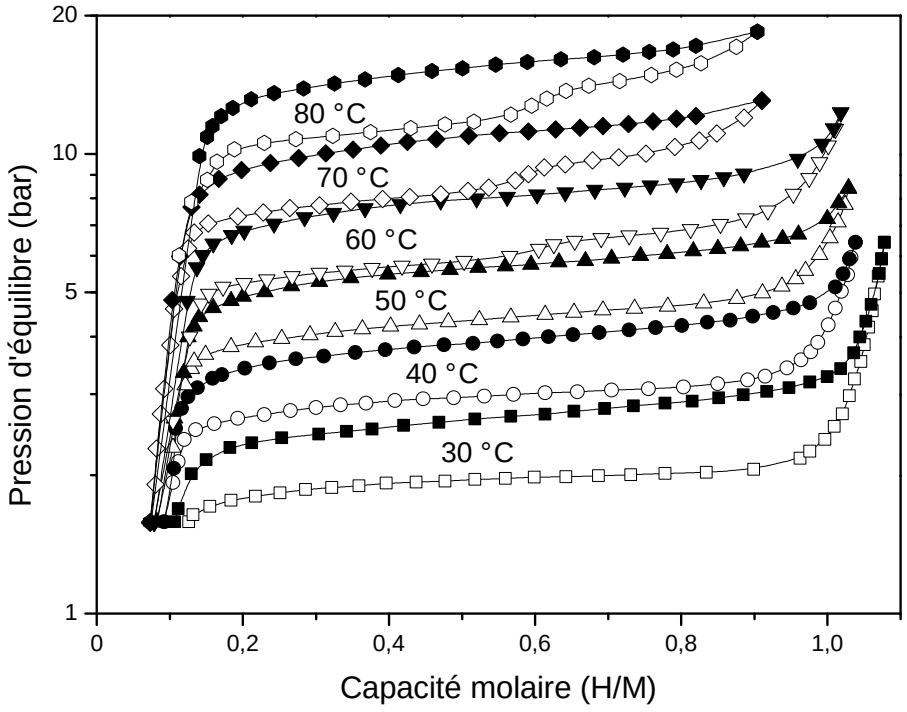


FIGURE 1.7 – *Courbes pression – composition du $LaNi_5$ à 30, 40, 50, 60, 70 et 80 ˚C, d'après [Buc95]. Au-delà de 50 ˚C, l'apparition d'un second plateau est visible en désorption.*

Dans la pratique, le $LaNi_5$ ne présente pas de problème d'activation. Il peut être mis en contact ou même broyé sous air avant hydrogénation, puis absorber l'hydrogène sans traitement particulier. Ceci est dû au fait que l'oxyde de nickel est réduit à température ambiante par simple exposition à de l'hydrogène gazeux [Sel89].

Une hystérésis plus marquée est observée lors du premier cycle [Jou02]. Ceci est dû à l'expansion volumique qui crée des contraintes importantes, ayant des effets irréversibles comme l'apparition de nombreux défauts dans la structure cristalline et la pulvérisation du matériau. l'absorption est également légèrement plus lente au premier cycle [Kis92].

Une autre caractéristique qui rend le $LaNi_5$ relativement facile à étudier est la cinétique d'absorption, puisqu'un avancement de la réaction d'absorption de 90 % est atteint en quelques minutes, à condition que l'échantillon soit parfaitement thermostaté [Bos76, Tan77, Dha07].

Lors du cyclage répété du $LaNi_5$ sur plusieurs milliers de cycles, on observe une diminution de la capacité réversible ainsi qu'une augmentation de la pente du plateau de pression. Ceci est attribué à la disproportionation, c'est-à-dire à la formation d'hydrures de lanthane. Un recuit à plusieurs centaines de degrés permet de retrouver les capacité réversible et pression d'équilibre initiales selon certains auteurs [Fri95] ; lors d'autres études, seulement une partie de la capacité réversible initiale a été retrouvée, avec une augmentation de la pression de plateau [Ahn91]. Ceci est attribué au fait que de l'hydrure de lanthane est conservé malgré le recuit, un composé enrichi en nickel étant ensuite disponible pour l'absorption. Ces différences entre les groupes de recherche semblent venir des différentes conditions expérimentales, notamment la température et la durée du recuit.

La substitution du nickel par un autre élément tel que l'aluminium, le cobalt, le manganèse ou l'étain [Wan97, Suz00] atténue la perte de capacité en vieillissement.

La capacité massique maximale des composés à base de $LaNi_5$ étant limitée par le numéro atomique élevé des terres rares, nous avons décidé de ne pas intégrer ce type de composé dans ce travail de thèse.

1.3.3 Les composés de type AB_2

Certains composés intermétalliques de type AB_2 absorbent facilement l'hydrogène. L'élément A peut être une terre rare (Er, Ho, Dy, Mischmetal) ou un élément de transition formant un hydrure stable, comme Zr ou Ti, l'élément B est un élément de transition comme V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni. La capacité massique d'absorption de ces matériaux peut atteindre 2 wt.% [Gua76, Gua77, Sri07, Li05, Kan07, Kan08]. Compte tenu de leur bonne tenue en cyclage et de leur cinétique avantageuse, ils sont considérés comme des candidats sérieux pour la réalisation d'électrodes négatives pour batteries Ni–MH (voir page 14).

Ces composés adoptent les structures $C14$ (hexagonale), $C15$ (cubique) ou $C36$ (hexagonale), connues également sous le nom de phases de Laves [Lav34, Lav35]. Pour plus de détails sur les structures, voir l'annexe A page 145. Dans la structure $C15$, il y a 12 sites tétraédriques équivalents A_2B_2, 4 sites tétraédriques équivalents AB_3 et 1 site tétraédrique B_4 par unité formulaire AB_2, ce qui impliquerait une capacité de 5,6 H/M si tous ces sites étaient occupés par des atomes d'hydrogène. Cependant, du fait des critères de Westlake et Switendick (voir section 1.2.5 page 15), seuls trois à quatre atomes d'hydrogène par unité formulaire peuvent être absorbés. La structure $C14$ présente le même nombre de sites interstitiels, tous les sites A_2B_2 ou AB_3 ne sont cependant pas équivalents [Mag81].

Ces composés présentent une cinétique relativement rapide, puisqu'un taux d'avancement de la réaction de 90 % est atteint en moins de deux minutes environ lors de la réaction solide – gaz [Kan07, Kan08].

L'étape du mécanisme d'absorption de l'hydrogène qui gouverne la cinétique est la diffusion de l'hydrogène dans la structure cristalline [Kan07]. La diffusion de l'hydrogène peut être étudiée par une large gamme de méthodes macroscopiques [Bei91, Sch89], par des méthodes microscopiques comme la résonance magnétique nucléaire ou la diffusion inélastique des neutrons [Kar80, Bow79, Ric82] ou des méthodes électrochimiques [Cui01, Har98, Nis96].

Comparée à la voie solide – gaz, l'hydrogénation de composés AB_2 par voie électrochimique présente une capacité d'absorption plus faible. Ceci est dû principalement à une réaction entre la surface active et l'électrolyte (KOH concentré), notamment par une passivation ou une corrosion de la surface entraînant une activation difficile, une diminution de la cinétique voire un arrêt de la réaction [Jou96].

Pour remédier à ces problèmes rencontrés en voie électrochimique, différentes modifications de l'intermétallique ont été testées, comme l'attaque de la surface par un acide, l'acide fluorhydrique s'avérant être le plus efficace avec les composés $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$ [Züt94]. La précipitation d'une phase secondaire a également montré un effet catalytique favorable à l'absorption [Not91, Ovs93, Jou96].

En ce qui concerne la tenue en cyclage comme électrode négative de batterie Ni–MH, l'équipe de Xu a montré que dans le cas de composés AB_2 à base de Ti, la diminution de la capacité en fonction du nombre de cycles est due à la ségrégation d'éléments de type B, à une dissolution de certains éléments dans l'électrolyte, ainsi qu'à une oxydation surfacique [Xu02].

1.3.4 Les composés de type AB

ZrNi a été le premier composé intermétallique de type AB dont les propriétés d'absorption de l'hydrogène ont été étudiées [Lib58]. Il absorbe 1,5 H/M, mais avec une pression d'équilibre de 1 bar à 300 °C, l'hydrure est trop stable pour que ZrNi soit utilisé comme matériau de stockage réversible de l'hydrogène.

Du fait que le titane a un rayon atomique et une masse plus faibles que le zirconium, des composés AB à base de Ti ont été également étudiés comme potentiels réservoirs à hydrogène, ayant une pression d'équilibre et une capacité massique supérieures à celles de ZrNi.

Les composés TiNi [Jus70], TiCo [Osu80] et TiFe [Rei74] sont de structure CsCl (voir annexe A page 146). Le composé TiNi a la particularité de prendre une structure monoclinique en-dessous de 52 °C [Ots99, Ots05] (il s'agit d'un alliage à mémoire de forme).

La capacité massique maximale de 1,9 wt.% est atteinte avec le composé TiFe, dont la courbe pression – composition de désorption est composée de deux plateaux à 7 bar et 15 bar à 40 °C, indiquant la présence de deux phases hydrures TiFeH et $TiFeH_2$. De plus amples informations concernant le composé TiFe seront présentées section 4.2.

La courbe pression – composition du composé TiCo présente quant à elle plusieurs plateaux [Bur79], la pression d'équilibre du plateau principal s'élevant à 0,1 bar à 80 °C.

À l'inverse des deux composés précédents, TiNi ne présente pas de plateau de pression au-dessus de 0,2 bar [Bur79]. Ceci a dans un premier temps été interprété par la formation d'une solution solide lors de l'insertion de l'hydrogène, mais des mesures structurales ont montré que l'absorption d'hydrogène s'accompagne d'une distorsion quadratique de la maille initialement cubique [Nor85, Sou93].

Le tableau 1.1 présente les principales caractéristiques d'hydrogénation de quelques composés de type AB.

Le composé TiNi a également été étudié comme électrode négative pour batterie Ni–MH. Il présente une bonne activité électrochimique [Pan03, Kel07], une bonne tenue en cyclage et une bonne tenue à l'environnement KOH concentré [Jus70, Gut73]. Cependant, la cinétique de décharge reste relativement lente.

TABLEAU 1.1 – *Principales caractéristiques d'hydrogénation de quelques composés de type AB.*

Composé	Capacité molaire (H/M)	Capacité massique (wt.%)	Pression d'équilibre (bar)	Température (°C)
TiFe	1	1,92	10	40
TiCo	0,7	1,31	0,1	80
TiNi	0,7	1,31	0,2	130
ZrNi	1,5	2	1	300

1.3.5 Les alliages de structure cubique centrée

Dès 1930, l'absorption de l'hydrogène par le vanadium, de structure cubique centrée, était mentionnée [Kir30]. Le système vanadium – hydrogène a depuis été beaucoup étudié, notamment par Maeland et coll. [Mae61, Mae64] et Reilly et coll. [Rei70]. La réaction du vanadium avec l'hydrogène est typique du comportement des alliages de structure cubique centrée. Le tracé des courbes pression – composition présente deux zones, l'une située entre 0 et ≈ 1 H/M, où les pressions d'équilibre à température ambiante sont trop faibles pour être mesurées sur banc volumétrique, la seconde entre ≈ 1 et ≈ 2 H/M, où la pression d'équilibre est voisine de 1 bar à température ambiante. Le tableau 1.2 résume les résultats de la première étude structurale sur le système V–H [Mae64]. La figure 1.8 présente les pressions d'équilibre pour des concentrations en hydrogène supérieures à 0,8 H/M, en désorption et pour cinq différentes températures [Rei70].

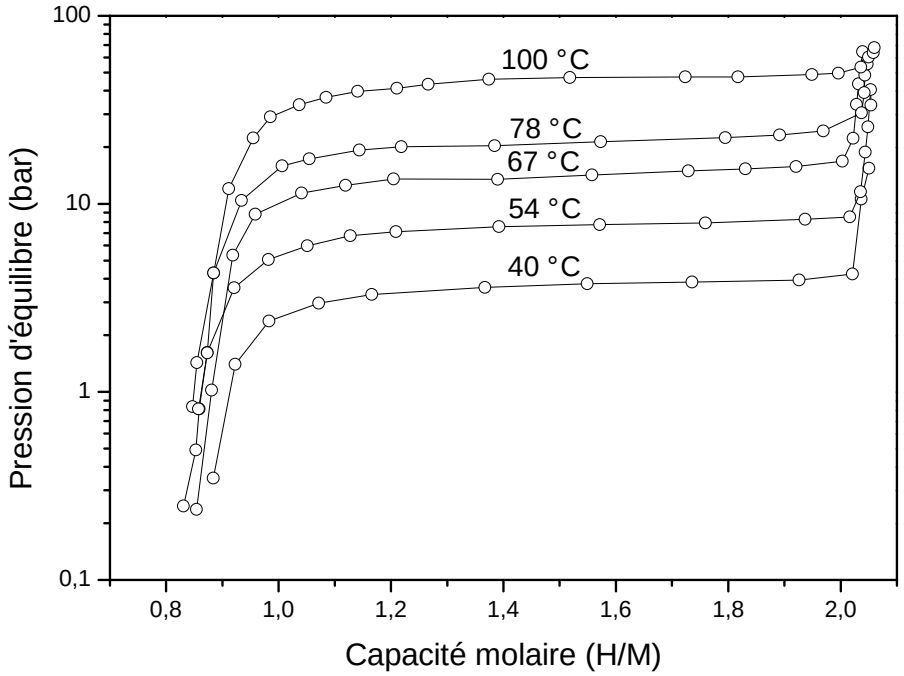


FIGURE 1.8 – *Courbes pression – composition en désorption du vanadium [Rei70].*

Papathanassopoulos et Wenzl ont mesuré, dans une chambre à ultravide, les pressions d'équilibre pour une capacité inférieure à 1 H/M [Pap82], le phénomène d'hystérésis étant alors négligeable. Pour les températures étudiées (41 à 80 °C), un plateau est observé entre 0,05 et 0,45 H/M à une pression de l'ordre de 10^{-8} bar ce qui est caractéristique de la coexistence de deux phases. Entre 0,45 et 0,55 H/M, la courbe devient beaucoup plus

TABLEAU 1.2 – *Structure des hydrures de vanadium en fonction du taux d'hydrogénation, d'après [Mae64]. cc : cubique centré, cfc : cubique faces centrées.*

Concentration en hydrogène	Phases présentes	Nature du système
H/V < 0,05	α (*cc*)	domaine de solution solide
0,05 < H/V < 0,45	α (*cc*) β (quadratique centré)	domaine biphasé
0,45 < H/V < 0,90	β (quadratique centré)	domaine de solution solide
0,90 < H/V < 1,80	β (quadratique centré) γ (*cfc*)	domaine biphasé
1,80 < H/V	γ (*cfc*)	domaine de solution solide

pentue et à 0,55 H/M, pour une pression de l'ordre de 10^{-4} bar, on observe une rupture de pente. Ceci indique qu'il y a passage brusque d'une phase à une autre. La figure 1.9 présente les isothermes à 41, 57 et 80 °C entre 0 et 1 H/M du système V–H.

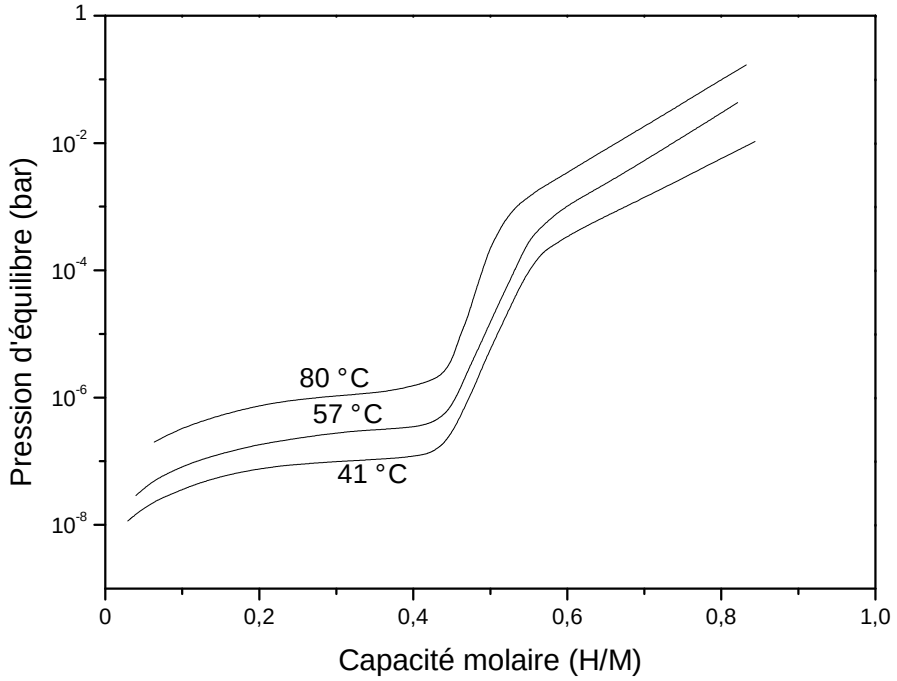


FIGURE 1.9 – *Courbes pression – composition du vanadium à 41, 57 et 80 °C, pour une capacité inférieure à 1 H/M, d'après [Pap82].*

D'autres équipes ont également mesuré les pressions d'équilibre de l'hydrogène gazeux avec le vanadium [Gri72, Fuj79], la nature des phases étant également étudiée. La compilation de ces travaux a conduit à l'élaboration du diagramme de phases du système vanadium–hydrogène présenté figure 1.10.

Les phase présentes dans ce diagramme sont les suivantes :

- α : les atomes d'hydrogène occupent de manière aléatoire les sites tétraédriques de la structure cubique centrée du vanadium [Rus68, Hir80]. La position des sites tétraédriques est représentée en annexe figure A.2 page 146.

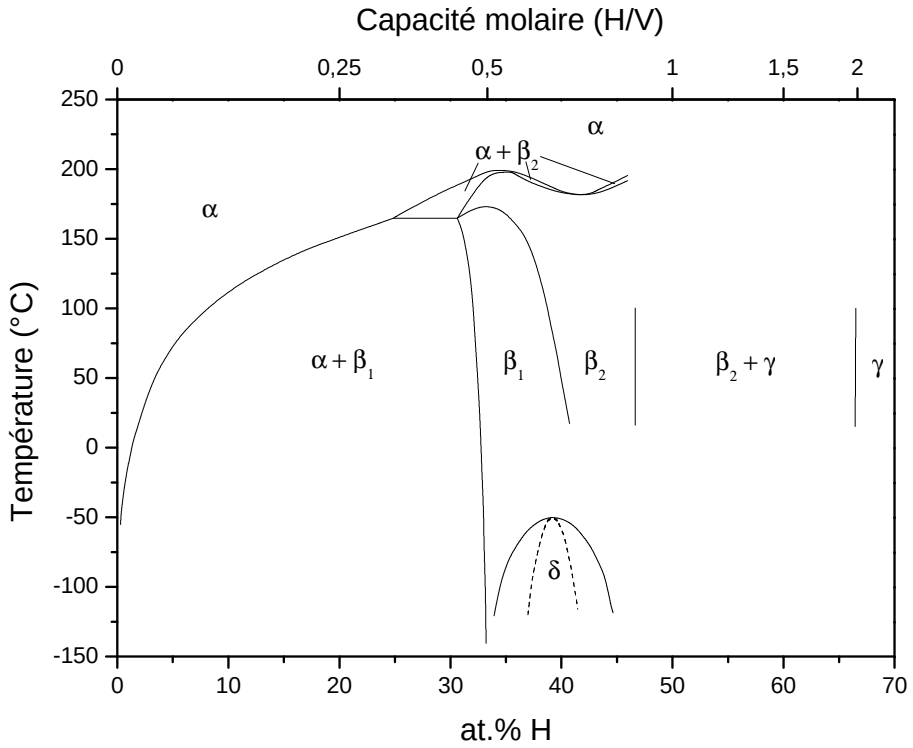


FIGURE 1.10 – *Diagramme de phases du système V–H, d'après [Fag00]. Structure formée par les atomes de métal dans les différentes phases : cubique centré dans la phase α, quadratique centré dans les phases β et δ, cubique faces centrées dans la phase γ.*

- β_1 et β_2 : Les atomes de vanadium forment une structure quadratique centrée avec une légère distorsion monoclinique, $a = b$, $c/a \approx 1{,}1$ et l'angle $\beta \approx 91^\circ$. Les atomes d'hydrogène occupent les sites octaédriques légèrement translatés par rapport à leur position normale, faisant apparaître une maille monoclinique. Dans la phase β_1, les sites Oz_1 sont préférentiellement occupés par les atomes d'hydrogène, la phase β_2 se formant lorsque les atomes d'hydrogène commencent à occuper également les sites Oz_2 [Asa73, Asa76, Hir80, Fag00, Uki08].
- la structure de la phase γ a été déterminée par diffraction des rayons X et de neutrons. Les atomes de vanadium forment la structure cubique faces centrées, dont les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques [Rei70, Can93]. Il s'agit de la structure CaF_2 (voir annexe A page 148).
- δ : cette structure est similaire à celle des phases β, la maille monoclinique formée par les atomes d'hydrogène étant toutefois différente [Wan72, Asa73, Fag00].

La figure 1.10 est cohérente avec les isothermes présentées figure 1.9, puisqu'à 41, 57 et 80 °C, on retrouve bien un domaine biphasé $\alpha + \beta_1$, correspondant au premier plateau, puis une transition $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ correspondant à la rupture de pente observée à 0,55 H/M. Le domaine biphasé $\beta_2 + \gamma$ correspond quant à lui au plateau présenté figure 1.8 pour différentes températures.

La figure 1.11 illustre la déformation de la maille métallique du vanadium accompagnant l'absorption d'hydrogène. L'augmentation du volume de maille s'élève à 30 % pour une absorption de 0 à 2 H/M, et à environ 20 % pour un passage de 1 à 2 H/M, donc lorsqu'on n'utilise que le second plateau [Fag00].

Le système vanadium – deutérium (V–D) a également été beaucoup étudié, du fait

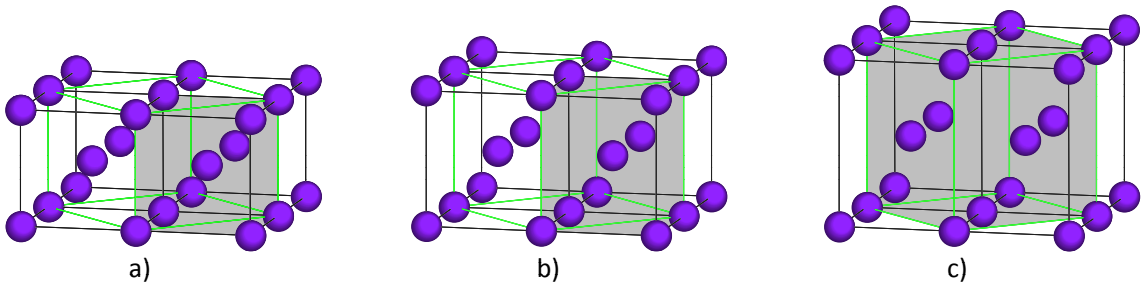


FIGURE 1.11 – *Illustration de l'évolution de la maille métallique du vanadium lors de l'absorption d'hydrogène : a) en l'absence d'hydrogène, structure cubique centrée (maille grisée) ; b) l'absorption d'hydrogène jusqu'à environ 0,8 H/M entraîne l'augmentation du paramètre de maille c, aboutissant à une structure quadratique centrée. Du fait de l'apparition d'une surstructure, la maille réelle est en fait huit fois plus grande que la maille représentée en gris ; c) le paramètre de maille c continue d'augmenter du fait de l'absorption d'hydrogène jusqu'à 2,0 H/M, faisant apparaître une maille cubique faces centrées (grisée).*

de la plus grande facilité d'étudier par diffraction de neutrons la position des atomes de deutérium que celle des atomes d'hydrogène. Contrairement à la plupart des systèmes métal – hydrogène, le diagramme de phases du système V–D diffère substantiellement de celui du système V–H présenté figure 1.10. Les différences sont entre autres des limites d'existence de phases différentes et l'absence de différentiation β_1 – β_2 [Ken72, Wes73, Asa73, Aro74, Ito07, Luo90, Fag00].

Le niobium et le tantale, tous deux éléments de la colonne 5, comme le vanadium, ont des propriétés d'hydrogénation proches de celles de ce dernier. Ces deux métaux réagissent également à température ambiante sous 1 bar d'hydrogène pour former l'hydrure $MH_{0,9}$ (M étant le métal) [Rei70].

Il est apparu que l'hydrogénation du vanadium à des concentrations supérieures à 0,9 H/M est très sensible aux impuretés du vanadium initial, alors que dans le cas du niobium, aucune dépendance n'a été constatée entre le taux d'impuretés et le comportement à l'hydrogénation.

Le second plateau d'absorption du vanadium à 40 °C est observé à une pression de 3 bar environ. Le dihydrure de vanadium est donc instable à pression ambiante, mais se décompose assez lentement, si bien que $VH_{1,73}$ peut être manipulé à l'air pour une courte durée sans perte d'hydrogène, ce qui a permis son étude par diffraction des rayons X ou de neutrons (voir résultats mentionnés plus haut).

Les mêmes expériences ont été menées sur le niobium, le comportement étant très similaire à celui du vanadium. La composition $NbH_{2,081}$ a été atteinte, et $NbH_{1,98}$, composé uniquement de la phase γ, est stable à l'air et a pu être analysé par diffraction des rayons X. La structure des atomes de métal de cette phase dihydrure γ est comme dans le cas du vanadium cubique faces centrées, de paramètre de maille 4,53 Å, contre 4,27 Å pour le vanadium [Rei70]. Notons que les caractéristiques de la phase γ obtenues dans cette publication sont en accord avec celles obtenues par Brauer et Müller, où le dihydrure a été obtenu par traitement du niobium à l'acide fluorhydrique [Bra58].

L'hydrogénation directe du tantale dans les mêmes conditions n'a pas permis d'atteindre une concentration supérieure à $TaH_{0,90}$.

Les éléments de la colonne 5 présentent des problèmes d'activation. En effet, une fois synthétisés, ces composés réagissent très lentement, voire pas du tout au contact de

l'hydrogène, malgré une thermodynamique favorable.

Différentes méthodes d'activation, relativement fastidieuses et coûteuses en énergie, sont donc habituellement employées. Reilly et coll. [Rei70], par exemple, ont dégazé leurs échantillons à 450 °C, les ont ensuite exposés à 7 bar d'hydrogène, laissés une heure à 350 °C, à nouveau dégazés à 450 °C. Ce procédé a été répété plusieurs fois jusqu'à ce qu'une grande quantité d'hydrogène soit absorbée. Plusieurs cycles d'activation ont été réalisés avant toute mesure.

Maeland [Mae64] a attaqué ses échantillons de vanadium avec une solution à 5 % d'acide fluorhydrique et 45 % d'acide nitrique, puis les a rincés deux fois successivement dans de l'eau, de l'isopropanol et de l'éther anhydre. Ensuite, les échantillons ont été dégazés à 700 °C sous 10^{-6} mbar, refroidis à 400 °C sous 1 bar d'hydrogène, refroidis à température ambiante, pulvérisés en boîte à gants, puis à nouveau dégazés à 700 °C sous 10^{-6} mbar.

Ono et coll. [Ono80], qui ont travaillé sur des alliages Ti–V de structure cubique centrée, ont dégazé leurs échantillons à 500 °C pendant 3 heures, puis soumis à la même température sous 100 bar d'hydrogène pendant 2 heures, et refroidi à température ambiante en maintenant la pression constante. Ce procédé a été répété trois fois avant les mesures des isothermes.

Carstens et coll. [Car74] ont activé leurs échantillons de niobium par catalyse au $LaNi_5$.

Si l'hypothèse d'une mauvaise pureté des métaux ou d'une oxydation en surface est souvent avancée pour expliquer ces problèmes d'activation [Pry69, Joh72, Ko74, Ko75, Fro79, Mae84a], elle n'est pas suffisante. En effet, le vanadium et le niobium purifiés par fusion de zone, donc très purs, sont systématiquement plus difficiles à activer que les métaux non purifiés de cette manière, et des expériences menées sous vide poussé sur des films de tantale ou niobium exempts d'oxyde ont montré que des problèmes d'activation subsistent [Pic80, Pic81]. Il y a donc une barrière intrinsèque à l'absorption d'hydrogène du fait de l'état fortement lié de l'hydrogène adsorbé à la surface. Le dépôt d'une couche de métal précieux tel le palladium à la surface permet de s'affranchir de cette barrière.

Une fois activés, le vanadium et le niobium absorbent rapidement au contact de l'hydrogène gazeux, le facteur limitant la vitesse de la réaction étant l'augmentation de température engendrée par l'absorption, du fait du caractère exothermique de la réaction. La pression d'équilibre augmente alors, pour atteindre la pression appliquée [Rei70].

Dans le cas du tantale, qui rappelons-le n'absorbe que 0,9 atome d'hydrogène par atome de métal, la réaction est plus lente, puisqu'il faut plus de 30 minutes à 200 °C pour obtenir un taux d'avancement de 0,9 [Fro79].

Parmi les éléments de la colonne 5, le plus attractif pour le stockage de l'hydrogène est le vanadium, puisqu'il est le plus léger et offre donc la meilleure capacité massique (2,2 wt.% réversibles contre 0,8 wt.% pour le niobium). Cependant, son coût élevé constitue un inconvénient. Afin de diminuer le coût du matériau, Ono et coll. ont eu l'idée d'allier du titane au vanadium, ce qui en outre a l'avantage de permettre d'ajuster les propriétés thermodynamiques d'absorption de l'hydrogène, puisque les enthalpies de formation du vanadium et du titane sont différentes [Ono80].

Ces chercheurs ont mesuré les isothermes pression – composition des alliages $Ti_{20}V_{80}$ et $Ti_{40}V_{60}$ à différentes températures entre 80 °C et 150 °C. Ils ont remarqué que $Ti_{40}V_{60}$, plus riche en titane et qui a un paramètre de maille supérieur, possède une enthalpie de

formation du dihydrure plus négative, celui-ci se formant à une pression inférieure. Si un plateau étroit a bien été observé lors de l'absorption par $Ti_{40}V_{60}$ à 130 °C, avec un rapport H/M maximum de 1,32, aucun plateau n'a été observé lors de la désorption. Ceci est supposé être dû à une très faible cinétique de désorption.

Maeland et coll. ont fait une découverte intéressante permettant de contourner le problème récurrent d'activation des composés de structure cubique centrée (*cc*) de la colonne 5 (V, Nb et Ta) [Mae84a, Mae84b].

Ces chercheurs ont remarqué que si une petite quantité d'atomes de rayon inférieur à 95 % de celui du composé initial est ajoutée, l'hydrogénation s'effectue sans traitement préliminaire et est très rapide. Ils ont également observé un comportement similaire lorsque le métal de départ est le titane allié à un élément lui permettant de conserver une structure cubique centrée à température ambiante [Mae84b]. Dans le cas d'alliages Ti–V, les éléments d'addition Fe, Cr, Mn ou Ni correspondent à cette condition sur le rayon atomique.

Ce phénomène peut être expliqué par un modèle théorique proposé par Lagos et coll. Selon ce modèle, les atomes d'hydrogène sont piégés dans des sites sous-surfaciques, faisant ainsi office de vanne stoppant l'entrée de l'hydrogène dans le matériau. La contrainte induite dans l'alliage par des atomes de rayon plus faible permet alors d'ouvrir cette vanne, libérant ainsi le passage des atomes de l'hydrogène [Lag84a, Lag84b]. L'existence d'états sous-surfaciques dans le niobium a été confirmée par spectrométrie haute résolution de perte d'énergie des électrons (HREELS) [Li86] et par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) [Fan87].

Une autre explication de l'amélioration de la cinétique lors de l'ajout d'un élément de rayon atomique inférieur a été proposée [Lib88], notamment pour les échantillons ayant été manipulés à l'air et présentant une couche d'oxyde. L'ajout de cet élément modifierait la couche d'oxyde, diminuant ainsi son degré d'oxydation. Ceci faciliterait le passage des électrons de la molécule de dihydrogène adsorbée dans un état antiliant, favorisant ainsi la dissociation de la molécule [Fro86].

De nombreuses études ont été menées sur les propriétés d'hydrogénation d'alliages Ti–V–X, où X est un métal de transition. Kagawa et coll. ont passé en revue l'effet de l'addition de Al, Si, Cr, Zr, Fe, Co ou Ni [Kag91]. Ils ont observé que la cinétique est améliorée lorsque le taux de titane augmente. D'autre part, la phase dihydrure est déstabilisé par ajout de l'élément d'addition, sauf dans le cas du chrome. Ceci a été expliqué par une relation de linéarité entre la pression de plateau et le paramètre de maille (voir figure 1.12). L'hystérésis et la pente du plateau de pression sont moins marquées avec Fe, Co et Ni, cet effet tendant à s'estomper lorsque le taux de titane augmente.

Le système Ti–V–Cr a été étudié plus en détail. Cho et coll. ont montré que la pression d'équilibre dépend beaucoup de la composition, pouvant varier de 0,3 mbar à 50 bar, la capacité maximale étant obtenu pour un rapport Ti/Cr de 0,75 [Cho99]. Toutefois, les plateaux de pression présentés dans cette publication ont une forte pente, ce qui est un inconvénient pour une application pratique. La cinétique d'absorption est quant à elle très bonne, la réaction étant achevée en quelques minutes [Cho05].

Par ailleurs, Okada et coll. ont observé sur des alliages Ti–V–Cr une déstabilisation du monohydrure lorsque le taux de vanadium augmente. Toutefois, la pression d'équilibre reste très faible, de l'ordre de 0,1 mbar, et il n'y a pas de plateau [Oka02]. Fuda et coll. ont montré que l'ajout de niobium au système permet de diminuer le pente du plateau de pression et augmente la capacité d'absorption [Fud00].

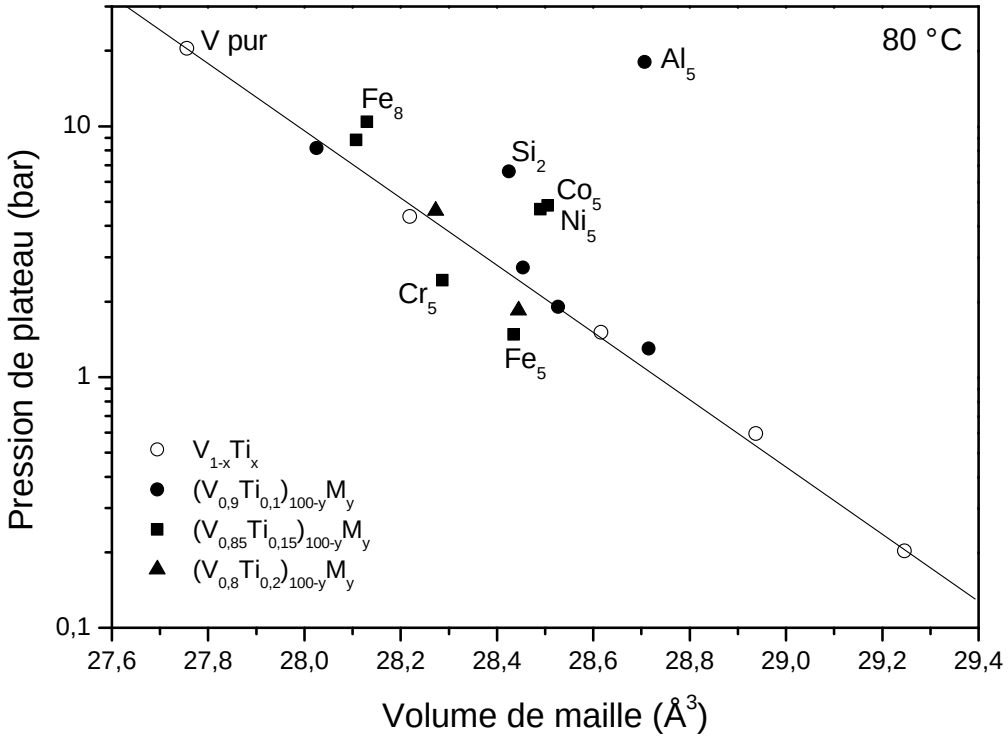


FIGURE 1.12 – *Relation entre la pression de plateau et le volume de maille d'alliages de structure cubique centrée, d'après [Kag91]. On remarque que l'écart à la linéarité le plus significatif a lieu avec l'aluminium, qui n'est pas un métal de transition.*

Des résultats intéressants ont également été obtenus avec le système Ti–Cr–Mo, de structure cubique centrée et qui, remarquons-le, ne contient aucun élément de la colonne 5. Des plateaux de pression horizontaux ont été obtenus, fournissant une capacité réversible de l'ordre de 2,2 wt.%(H), qui tombe à 1,8 wt.%(H) après quelques dizaines de cycles absorption – désorption. La diminution de la capacité massique est dépendante de la durée d'évacuation de l'échantillon entre chaque cycle. Le molybdène ayant une masse atomique élevée, la capacité massique d'absorption diminue lorsque le taux de cet élément augmente [Kam02, Kam03, Oka03].

Cependant, le chrome est plus coûteux que d'autres éléments de transition légers comme Mn, Co, Fe, ou Ni. Des études se sont donc attachées à l'alliage de ces éléments avec le titane et le vanadium [Lyn85, Nom95, Nak00, Nak01, Nak02]. Challet a étudié l'influence de l'ajout des éléments Co, Fe, Mn et Ni sur les propriétés d'hydrogénation d'un alliage Ti–V. Il en est ressorti que les alliages substitués au fer sont les meilleurs candidats en matière de capacité d'absorption et de cinétique [Cha05, Cha07].

De plus, l'utilisation de fer comme élément d'addition permet l'utilisation de ferrovanadium, qui peut contenir jusqu'à 80 % de vanadium et est un ordre de grandeur moins cher que celui-ci. Ceci permettrait donc de diminuer les coûts de matière première pour la fabrication d'un réservoir.

Compte tenu de ces différents facteurs, nous avons donc défini comme but de la présente thèse d'approfondir l'étude des propriétés d'alliages de structure cubique centrée du système Ti–V–Fe, notamment la dépendance entre les propriétés thermodynamiques d'hydruration, la capacité d'absorption et la cinétique de la réaction.

Des données bibliographiques supplémentaires sur les hydrures de Ti–V–Fe seront

présentées chapitre 5.

1.4 Objectifs de l'étude

L'objectif de cette étude est de déterminer la relation entre la composition d'alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V et leurs propriété d'hydrogénation (pression de plateau, capacité, cinétique), afin d'être à même de choisir une composition optimale en fonction de l'application souhaitée. Dans ce but, nous avons classé les travaux à effectuer en deux parties.

1.4.1 Détermination du diagramme de phases

Nous souhaitons étudier les propriétés d'hydrogénation de la phase de structure cubique centrée du système Ti–V–Fe. Pour cela, des données sur les domaines d'existence de cette structure en fonction de la composition sont nécessaires. Des informations sur le diagramme de phases existent bien dans la littérature, mais elles sont partielles, et en contradiction notamment avec des mesures faites par Challet [Cha05] (voir figure 1.13).

Nous avons donc décidé qu'une première partie du travail de thèse serait consacrée à déterminer entièrement le diagramme de phases du système Ti–V–Fe selon deux coupes isothermes, l'une à 1000 °C, et l'autre à 1200 °C, afin notamment d'étudier l'influence de l'augmentation de la température de recuit des échantillons sur la quantité de fer pouvant être ajoutée à la solution solide (Ti,V), de structure cubique centrée, sans qu'il y ait précipitation d'une seconde phase. Si cette quantité était augmentée, cela ouvrirait une plus large gamme de concentration pour l'étude des propriétés d'hydrogénation.

1.4.2 Détermination des propriétés d'hydrogénation

Le deuxième partie de cette thèse a consisté, à partir des informations recueillies grâce à l'étude du diagramme de phases, à étudier les propriétés d'hydrogénation (capacité réversible, pressions d'équilibre) d'échantillons constitués uniquement de la phase de structure cubique centrée, le but étant de relier ces propriétés à la composition métallique des échantillons. Pour obtenir des pressions mesurables sur les appareils de mesure à disposition (supérieures à 0,01 bar), nous nous sommes limités à un rapport Ti/V inférieur à 1.

Outre l'étude du plateau correspondant à la formation du dihydrure, un travail a été mené à la fois sur banc d'hydrogénation et par des méthodes cristallographiques, pour étudier la première partie de l'isotherme pression – composition (pour des concentrations en hydrogène inférieures à 1 H/M), de manière à déterminer si il y a existence d'un plateau à basse pression, et si les pressions d'équilibre correspondantes sont augmentées. Si tel était le cas, cela ouvrirait la voie à une augmentation de la capacité de stockage réversible.

Nous avons vu section 1.3 que les composés de structures $C14$ et $B2$ présentent également des propriétés d'hydrogénation intéressantes. Étant donné que ces structures sont présentes dans le diagramme de phases du système Ti–V–Fe, nous nous sommes également attachés à la mesure des courbes pression – composition de deux composés ternaires présentant ces structures.

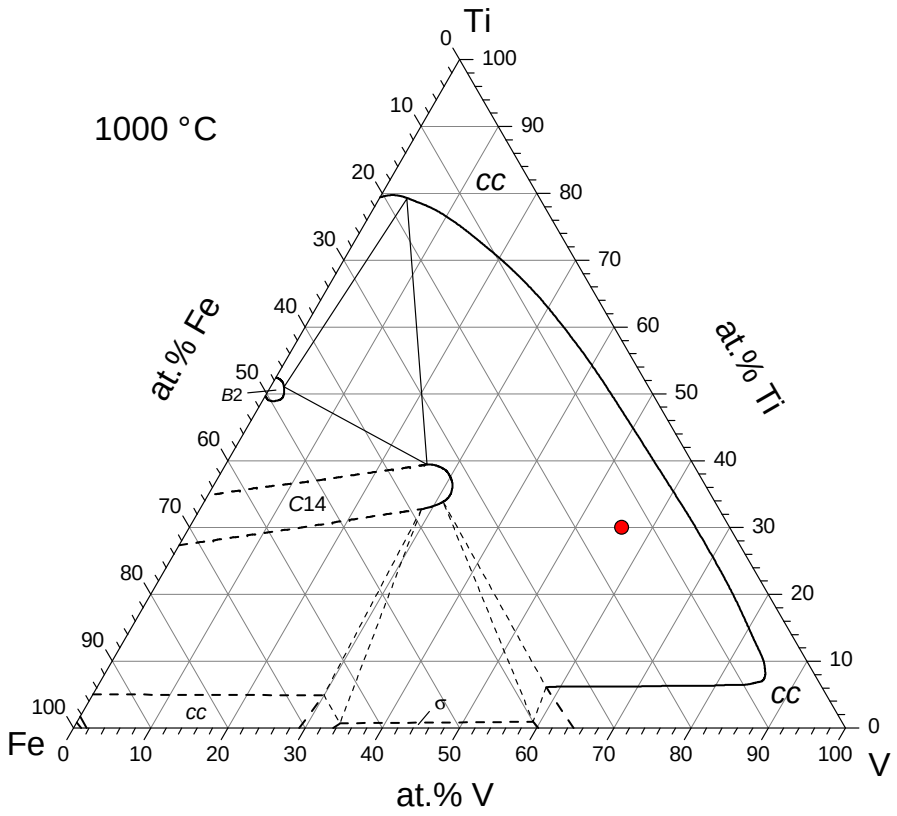


FIGURE 1.13 – *Diagramme de phases le plus récent du système Ti–V–Fe à 1000 ˚C, d'après [Cor09]. Le point rouge représente la composition d'un échantillon synthétisé par Challet [Cha05], recuit à 1000 ˚C et pourtant monophasé, en contradiction avec les informations du diagramme.*

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Pour mener à bien l'étude des alliages du système Ti–V–Fe, nous avons mis en œuvre des techniques de synthèse par fusion puis recuit à haute température, la caractérisation étant basée sur la diffraction des rayons X, ainsi que sur l'analyse par microsonde électronique. Les hydrures ont été synthétisés et caractérisés par réaction directe avec l'hydrogène gazeux sur banc volumétrique.

2.1 Synthèse des composés métalliques

Les métaux massifs (99,98 % Fe de Sigma Aldrich, 99,99 % Ti de Alfa Aesar, 99,9 % V de GoodFellow) sont coupés à la scie à métaux, puis leur surface est limée pour éliminer la couche d'oxydation. À partir de ce moment, ils seront conservés en dessiccateur sous vide primaire, et ne seront exposés à l'air que pour de courtes durées.

2.1.1 Four à arc

Les morceaux de métal sont déposés dans un creuset de cuivre refroidi par une circulation d'eau froide (environ 15 °C), de telle manière que le métal possédant le point de fusion le plus élevé se trouve au-dessus des autres. Il sera touché par l'arc et fondra donc en premier, limitant ainsi le risque d'inclusions infondues. L'enceinte du four est ensuite fermée, et un vide secondaire de $2 \cdot 10^{-9}$ bar est réalisé. Une fois cette valeur atteinte, 0,7 bar d'argon sont introduits afin de permettre la formation de l'arc électrique.

Une différence de potentiel est alors établie entre le creuset et l'électrode de tungstène (également refroidie). L'arc est créé par un court contact entre l'électrode et le bord du creuset de cuivre. Un courant de forte intensité apparaît alors, ionisant les atomes d'argon présents dans l'enceinte. L'électrode est déplacée au-dessus des morceaux de métal qui, comme ils sont en contact avec le creuset, font office de deuxième électrode et sont donc parcourus par le fort courant électrique. Ils fondent alors en quelques secondes, et une température de l'ordre de 2500 °C est rapidement atteinte. Une fois que tout le métal est fondu, l'arc est à nouveau déplacé au-dessus du bord du creuset avant d'être éteint.

Le bouton ainsi obtenu est ensuite retourné avec l'électrode puis refondu afin d'homogénéiser l'alliage au maximum. Cette dernière opération est répétée afin que l'échantillon soit fondu au moins cinq fois.

La figure 2.1 présente le cœur du four à arc utilisé pour la synthèse.



Figure 2.1 – *Enceinte du four à arc utilisé, avec l'électrode et le creuset.*

La fusion à l'arc est plutôt utilisée pour les petits échantillons (masse inférieure à 3 g), elle a l'avantage d'être rapide. Pour les plus gros échantillons, une plus grande surface de l'échantillon sera en contact avec le creuset froid, empêchant une fusion totale du métal, ce qui pose des problèmes d'homogénéité. On préférera alors la fusion par induction magnétique.

2.1.2 Four à induction

Le principe de fonctionnement d'un four à induction est le suivant : un courant haute fréquence (de l'ordre de 10 à 100 kHz) parcourt une bobine en cuivre refroidie à l'eau. L'échantillon métallique est situé à l'intérieur de la bobine, et est donc exposé au champ magnétique créé par celle-ci. Or, une variation du champ magnétique engendre dans l'échantillon un courant induit, aussi appelé courant de Foucault, créant lui-même un champ s'opposant à la variation. C'est le principe de Le Chatelier. L'intensité de ce courant induit est proportionnelle à la dérivée du champ magnétique appliqué, d'où l'intérêt de travailler avec des hautes fréquences.

Comme l'échantillon présente une résistivité électrique non nulle, de l'énergie thermique, dont la puissance est proportionnelle au carré de l'intensité induite, sera dissipée par effet Joule en chaque point de l'échantillon. La température de l'échantillon augmentera donc.

Comme pour la fusion à l'arc, les métaux purs sont utilisés massifs. Ils sont déposés dans un creuset en secteurs (voir figure 2.2), de manière à éviter l'apparition de courant induit dans le creuset, chaque secteur étant refroidi à l'eau. Un tube en silice est placé sur le creuset, puis un vide secondaire de $2 \cdot 10^{-9}$ bar est réalisé. L'échantillon est, dans un premier temps, chauffé sous vide, de manière à désorber les molécules de gaz adsorbées à la surface de l'échantillon, puis la puissance est augmentée. Le vide secondaire est maintenu le plus longtemps possible, puis 0,7 bar d'argon sont introduits pour éviter l'évaporation des métaux. Une fois que l'échantillon est totalement fondu, la puissance de chauffe est maintenue une minute, puis ramenée à zéro. Lorsque l'échantillon est refroidi, l'ampoule est démontée, l'échantillon est retourné et au moins quatre fusions supplémentaires sont effectuées, pour assurer une bonne homogénéité. À l'issue de ces fusions, l'échantillon est coupé en deux pour vérifier l'absence d'infondu.

Les avantages des fours à induction du laboratoire par rapport au four à arc est qu'ils

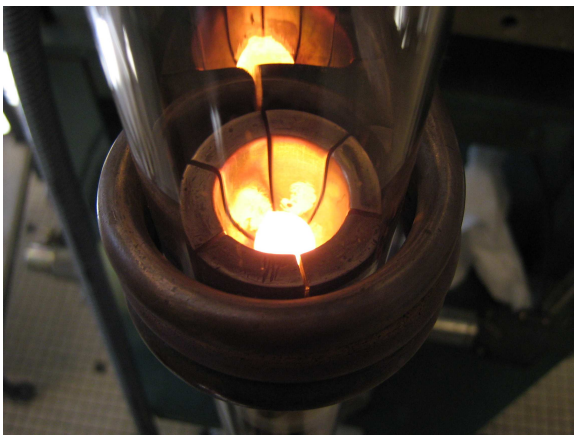


FIGURE 2.2 – *Synthèse d'un échantillon en four à induction. Sont visibles le creuset en secteurs et la bobine inductrice.*

permettent de fondre de plus grandes quantités de matière, de garder le métal très propre grâce au dégazage avant fusion, et de contrôler la puissance de chauffe. L'inconvénient est le temps plus long consacré à chaque échantillon puisque, entre chaque fusion, le système est mis à l'air puis évacué jusqu'à obtenir un vide secondaire, le temps de pompage s'élevant à deux heures environ.

2.1.3 Recuit en four résistif

Après fusion, les échantillons sont recuits pendant trois semaines à 1000 °C ou 1200 °C. Le but du recuit est double. Il s'agit, d'une part, de faire disparaître les gradients de concentration qui sont apparus lors du refroidissement après fusion grâce à la diffusion à l'état solide qui existe aux températures appliquées et, d'autre part, à mettre l'échantillon à l'équilibre thermodynamique à la température de recuit.

Les boutons bruts de fusion sont éventuellement coupés, puis des morceaux sont enveloppés dans des feuilles de tantale, avant d'être introduits dans une ampoule de silice.

Le fait d'envelopper l'échantillon dans le tantale permet d'éviter l'oxydation de l'échantillon par contact avec la silice (SiO_2) pendant le recuit. Le tantale étant un métal réfractaire qui fond à très haute température (3017 °C), il reste solide aux températures qui nous intéressent, ce qui diminue le risque de réaction de ce matériau avec l'échantillon.

L'ampoule de silice est ensuite scellée soit sous vide, soit sous une atmosphère d'argon calculée pour atteindre 1 bar à la température du recuit. L'argon permet, pour les métaux à forte tension de vapeur, de limiter l'évaporation dans l'ampoule et, pour des températures de recuit supérieures à 1200 °C, d'éviter que la silice ramollie ne s'affaisse.

À l'issue du recuit, on s'efforcera de conserver la structure d'équilibre haute température en la figeant grâce à une trempe à l'eau, c'est-à-dire en la plongeant sans la casser dans un seau rempli d'eau. En effet, si on laissait l'échantillon refroidir par simple contact de l'ampoule avec l'air ambiant, ce qui durerait plusieurs dizaines de minutes, ou simplement en coupant l'alimentation électrique du four, ce qui durerait plusieurs heures compte tenu de l'inertie thermique de la masse du four, l'équilibre thermodynamique dans l'échantillon aurait le temps de s'établir à des températures inférieures à celle du recuit. La trempe à l'eau permet, elle, de refroidir l'échantillon de la température du recuit à la température ambiante en quelques secondes, ne laissant ainsi pas le temps à l'équilibre d'être modifié.

La diffusion à l'état solide étant extrêmement lente à température ambiante, la structure de la température du recuit est ainsi conservée à température ambiante. On dit alors que l'échantillon est dans un état métastable.

La perte en masse pendant le recuit à 1000 °C est inférieure à 0,5 %, plus élevée après un recuit à 1200 °C, ce qui a été attribué au fait que la diffusion de gaz à travers la silice devient possible au-dessus de 1150 °C.

2.1.4 Recuit en four à induction

Comme nous le verrons section 3, nous avons utilisé un four à induction pour effectuer le recuit à 1200 °C d'un échantillon comportant du liquide à cette température. L'intérêt de l'utilisation d'un four à induction est d'éviter la contamination de l'échantillon par les matériaux environnants, ce qui avait été observé lors d'une tentative de recuit en four résistif.

La température de l'échantillon a été mesurée grâce à un pyromètre électronique Minolta–Cyclops 152A, qui analyse le spectre d'émission d'un corps chauffé pour en déduire la température. La puissance de chauffe a alors été ajustée manuellement de manière à maintenir l'échantillon à la température souhaitée. La précision de la température mesurée a été évaluée à ±30 °C à partir de la mesure de températures de transformation de phases du zirconium pur.

2.2 Caractérisation des composés métalliques

2.2.1 Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans un échantillon et de déterminer leur structure. Nous nous intéressons ici uniquement à la diffraction sur poudre.

Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé vers l'échantillon, et un détecteur mesure en différents points de l'espace l'intensité diffractée par l'échantillon. Les rayons X incidents, qui constituent un rayonnement électromagnétique, vont créer une oscillation du nuage électronique des atomes qui entraînera l'émission dans toutes les directions d'un nouveau rayonnement de même longueur d'onde (diffusion élastique) et de même phase que le rayonnement incident. Il s'agit de la diffusion de Thomson. Les noyaux atomiques, beaucoup plus lourds que les électrons, ne sont pas perturbés par le rayonnement incident, et ne diffusent pas. Ce sont donc uniquement les électrons, et non les noyaux, qui contribuent à la diffraction des rayons X.

Les rayonnements réémis par les différents atomes vont alors interférer entre eux : il y a diffraction. Les directions dans lesquelles un rayonnement diffracté pourra être observé sont celles où il y a interférence constructive entre les rayons diffusés.

Théoriquement, il y a diffraction quelle que soit la longueur d'onde utilisée. En réalité, la diffraction est la plus significative, donc plus facilement observable, lorsque la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance entre les corps diffusant. C'est pour cette raison qu'on utilise du rayonnement X, dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström, comme la distance interréticulaire (distance entre plans atomiques) des cristaux constituant la matière étudiée. Le présent travail a été réalisé avec la raie double $K\alpha_{1+2}$

du cuivre, de longueur d'onde moyenne 1,5406 Å. Un monochromateur arrière permet de s'affranchir du bruit de fond dû à la fluorescence de certains éléments, comme le fer.

Il y a différentes géométries possibles pour mesurer des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. La plus répandue est la géométrie Bragg – Brentano, dont nous utilisons la configuration $\theta - \theta$: le tube émetteur et le détecteur forment chacun un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon, de part et d'autre de la perpendiculaire à cette surface (voir figure 2.3), la gamme angulaire souhaitée est balayée par l'émetteur et le détecteur. On travaille avec un faisceau divergent, ce qui permet d'une part d'avoir une bonne statistique puisqu'une plus grande surface de l'échantillon est exposée aux rayons X, d'autre part de travailler à volume d'échantillon irradié constant, quel que soit l'angle de mesure.

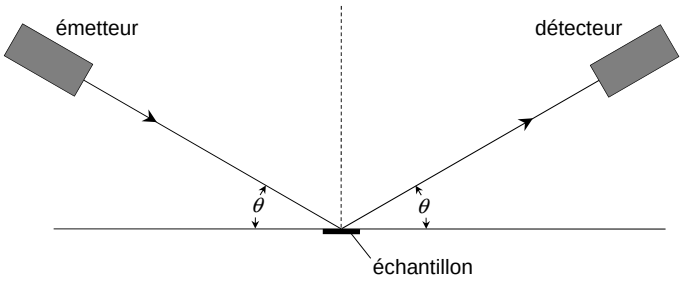


FIGURE 2.3 – *Géométrie $\theta - \theta$: le tube émetteur de rayons X et le détecteur sont chacun situés à l'angle θ par rapport à la surface de l'échantillon, de part et d'autre de la perpendiculaire à cette surface.*

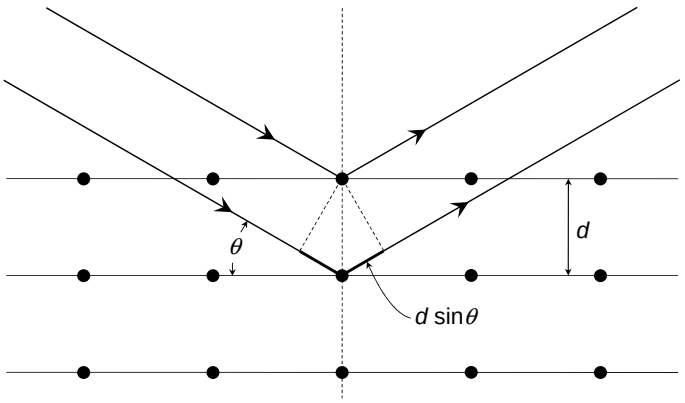


FIGURE 2.4 – *Principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin, dans la géométrie Bragg – Brentano. Les deux rayons incidents, de longueur d'onde λ, sont en phase. Ils sont diffusés par les nuages électroniques d'atomes appartenant à des plans atomiques différents. La condition d'interférence constructive pour les rayons diffusés est qu'ils aient la même phase, donc que $\lambda = 2d\sin\theta$.*

Pour qu'il y ait interférence constructive, il faut que la différence de chemin parcouru entre les rayons diffusés par différents plans atomiques soit égale à un multiple de la longueur d'onde λ du rayonnement. Le cas de la géométrie $\theta - \theta$ est présenté figure 2.4. On obtient alors la loi de Bragg :

$$\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$$

avec λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

h, k et l : indices des plans du réseau cristallin. Ce sont des entiers.

d_{hkl} : distance entre deux plans d'indices h, k et l.
θ_{hkl} : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans $h\,k\,l$.

Dans le cas d'une maille cubique, les distances interréticulaires d_{hkl} (distances entre deux plans parallèles) sont obtenues grâce à la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

avec a : paramètre de la maille cubique.

L'intensité diffractée par un ensemble de plans d'indices hkl est proportionnelle au carré de la norme du facteur de structure F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j\left(\frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda}\right) \mathrm{e}^{2\mathrm{i}\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}\, \mathrm{e}^{-B(T)\left(\frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda}\right)^2} \tag{2.1}$$

avec j : indexe les atomes de la maille cristalline.
λ : longueur d'onde utilisée.
$f_j\left(\frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda}\right)$: facteur de diffusion atomique du j-ième atome (voir plus loin).
x_j, y_j et z_j : coordonnées du j-ième atome.
T : température.
$B(T)$: facteur de Debye–Waller, prenant en compte l'agitation thermique.

Le facteur de diffusion atomique f, dépendant de l'angle d'observation θ, traduit la diminution de l'intensité diffusée par un type d'atome lorsque θ augmente, mais aussi et surtout la dépendance entre l'intensité diffusée et le numéro atomique de l'atome diffusant. La figure 2.5 présente les facteurs de diffusion atomique de l'hydrogène, du titane, du vanadium, du fer, ainsi que celui de l'or à titre de comparaison. Pour $\theta = 0$, f est égal au numéro atomique de l'élément considéré.

Nous avons vu précédemment que seuls les électrons contribuent à la diffraction des rayons X. Ceci implique que la contribution des atomes légers à l'intensité diffractée sera plus faible que celle des atomes lourds, qui possèdent plus d'électrons. Cela permet donc de différencier des atomes de numéros atomiques éloignés. Des éléments de numéros atomiques voisins, comme le titane ($Z = 22$), la vanadium ($Z = 23$) ou le fer ($Z = 26$), seront au contraire difficiles à distinguer les uns des autres (voir figure 2.5).

Une autre conséquence est que la contribution des atomes très légers au rayonnement diffracté sera tellement faible que l'intensité diffractée pourra, en fonction des conditions de mesure, être inférieure au bruit du signal mesuré. Ces atomes pourront donc passer inaperçus en diffraction des rayons X.

Le cas de l'atome d'hydrogène est particulier, puisqu'il ne possède qu'un seul électron. Comme on peut le voir figure 2.5, le facteur de diffusion atomique est plus de 20 fois inférieur à celui du titane, du vanadium ou du fer. Or il intervient à l'ordre deux dans le calcul de l'intensité diffractée (voir équations 2.1 et 2.2), ce qui implique que la contribution des atomes d'hydrogène à l'intensité diffractée est beaucoup plus faible que celle des autres atomes. De plus, il faut prendre en compte le fait que l'électron apporté par l'atome d'hydrogène est délocalisé car impliqué dans des liaisons chimiques avec les atomes voisins ou, si le composé est métallique, qu'il fait partie du nuage électronique réparti sur tout

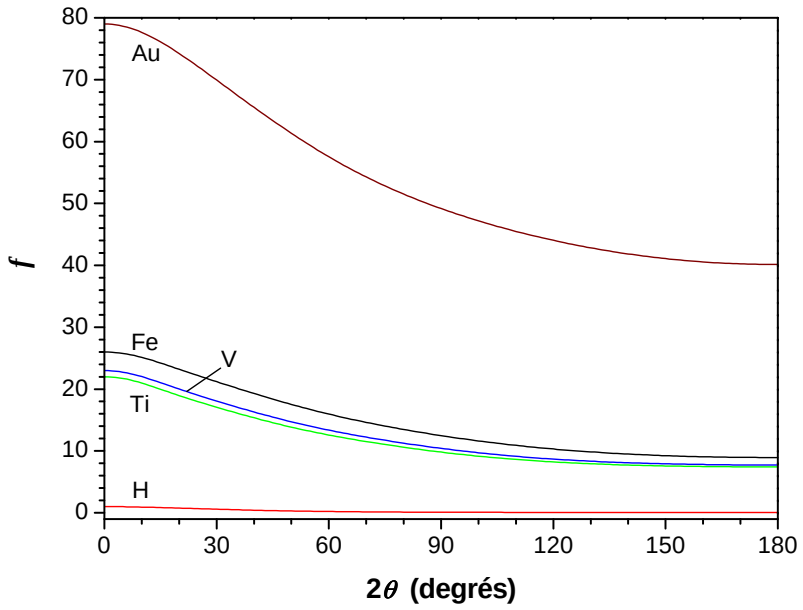


FIGURE 2.5 – *Évolution du facteur de diffusion atomique f en fonction de l'angle d'observation, calculé pour la longueur d'onde du cuivre, pour l'hydrogène, le titane, le vanadium, le fer et, à titre de comparaison, l'or. La diffusion anomale n'est pas prise en compte.*

le cristal. Il ne donnera donc pas d'information sur la position du noyau. L'atome d'hydrogène est donc invisible par diffraction des rayons X. Il convient alors d'utiliser d'autres techniques, comme la diffraction de neutrons, si l'on veut déterminer la position d'atomes d'hydrogène contenus dans un matériau.

À l'issue de la mesure, on obtient un diagramme représentant l'intensité mesurée par le détecteur de rayons X en fonction de sa position angulaire. Ce diagramme présente des pics de différentes intensités, dont l'angle d'apparition est relié à une distance interréticulaire du réseau cristallin par la loi de Bragg.

Dans un premier temps, ce diagramme de diffraction est confronté à une base de données de diagrammes expérimentaux et calculés, ce qui permet, en comparant le nombre, la position et l'intensité des pics, d'identifier la nature et la structure présumées des phases en présence, et d'en approximer les paramètres de maille.

Le diagramme est ensuite analysé par la méthode de Rietveld [Rie69], qui consiste à simuler un diagramme théorique à partir des données recueillies à l'étape précédente, puis, grâce à la méthode des moindres carrés, à optimiser les paramètres entrant dans le calcul (bruit de fond, paramètres de maille, largeur des pics, forme des pics,...) de manière à faire correspondre au plus près le diagramme calculé au diagramme mesuré.

Cela permet de vérifier si la structure trouvée correspond bien au diagramme mesuré, d'en affiner les paramètres de maille, mais également de mettre en évidence une phase qui n'aurait pas été décelée par simple étude de la position des pics. Lorsque le système étudié s'y prête, on peut également affiner les positions atomiques et les taux d'occupation des sites par différents types d'atomes.

Le programme FullProf a été utilisé pour les affinements par la méthode de Rietveld. Pour chaque point i mesuré (i variant entre 1 et le nombre total de points mesurés), et à partir de paramètres initiaux donnés par l'utilisateur, le programme calcule une intensité $y_{\mathrm{calc},i}$, grâce à la formule suivante :

$$y_{\mathrm{calc},i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\mathbf{h}} L_{\phi,\mathbf{h}}\, A_{\phi,\mathbf{h}}\, P_{\phi,\mathbf{h}}\, |F_{\phi,\mathbf{h}}|^2\, \Omega_{\phi,\mathbf{h}} \left(\theta_i - \theta_{\phi,\mathbf{h}}\right) + b_i \tag{2.2}$$

- ϕ : indexe les différentes phases présentes et varie entre 1 et le nombre total de phases.
- S_ϕ : facteur d'échelle de la phase ϕ. Il permet notamment le calcul des proportions massiques des différentes phases.
- $\mathbf{h}$: indexe les réflexions $h\,k\,l$. h, k et l sont des entiers positifs ou nuls.
- $L_{\phi,\mathbf{h}}$: facteur de Lorentz. Il corrige la polarisation due au monochromateur.
- $A_{\phi,\mathbf{h}}$: paramètre prenant en compte la microabsorption de l'échantillon.
- $P_{\phi,\mathbf{h}}$: décrit l'orientation préférentielle, pouvant apparaître lorsqu'au cours de la préparation de l'échantillon, les particules de poudre ont pris une forme non symétrique, suivant une direction particulière du cristal.
- $F_{\phi,\mathbf{h}}$: facteur de structure. Il prend en compte en particulier la position des sites, leur taux d'occupation, et un facteur d'agitation thermique (voir équation 2.1 page 40).
- θ_i : angle correspondant au point i.
- $\theta_{\phi,\mathbf{h}}$: angle de la réflexion d'indice $\mathbf{h}$ de la phase ϕ.
- $\Omega_{\phi,\mathbf{h}}\left(\theta_i - \theta_{\phi,\mathbf{h}}\right)$: il s'agit de la fonction de profil des réflexions, décrivant la forme des pics, et modélisant aussi bien des effets dus à l'instrument que provenant de l'échantillon.
- b_i est l'intensité du bruit de fond. Celui-ci peut être modélisé soit sous forme d'un polynôme de degré six, soit sous forme d'une liste de points reliés par des segments.

L'affinement consiste pour le programme à modifier par itérations successives les paramètres entrant dans le calcul de $y_{\mathrm{calc},i}$ de manière à minimiser la fonction :

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i \left(y_{\mathrm{obs},i} - y_{\mathrm{calc},i}\right)^2 \tag{2.3}$$

où $y_{\mathrm{obs},i}$ est l'intensité observée et $y_{\mathrm{calc},i}$ l'intensité calculée au point i. ω_i est la pondération assignée à chaque intensité. Elle est égale à l'inverse de la variance de $y_{\mathrm{obs},i}$, qui elle-même est égale au carré de l'écart type. Or la mesure de chaque point du diagramme de diffraction obéit à la statistique de Poisson. D'après cette loi, l'écart type (l'incertitude) sur chaque valeur $y_{\mathrm{obs},i}$ mesurée vaut $\sqrt{y_{\mathrm{obs},i}}$, donc lorsque la mesure a été effectuée en une seule fois, $\omega_i = 1/y_{\mathrm{obs},i}$.

Pour plus de détails sur le fonctionnement du programme FullProf, on pourra se rapporter au manuel du programme [Rod01].

L'échantillon est préparé de la manière suivante : il est broyé dans un mortier en agate puis tamisé pour atteindre une taille de grains de l'ordre de la dizaine de microns. La poudre obtenue est placée sur une plaquette en PMMA (polyméthacrylate de méthyle), qui ne diffracte pas les rayons X, la surface de la poudre étant arasée pour être la plus plane possible.

L'intérêt du broyage par rapport à l'utilisation directe de l'échantillon polycristallin est d'obtenir une orientation aléatoire des grains. En effet, lors de la formation des cristaux dans l'échantillon massif, les conditions ne sont pas toujours isotropes, ce qui peut conduire à une orientation préférentielle des cristaux exposés au faisceau. Les intensités

de certains pics de diffraction pourront alors se trouver anormalement élevées par rapport à la structure cristalline, faussant ainsi l'exploitation du diagramme de diffraction.

2.2.2 Microsonde électronique

Elle est également appelée microsonde de Castaing, du nom du chercheur français qui en réalisa le premier prototype en 1949, ou EPMA (pour *electron probe microanalysis*). Il s'agit d'une méthode non destructive permettant de mesurer la concentration élémentaire locale (à l'échelle du micromètre) d'un échantillon plan.

Le principe de fonctionnement est le suivant : des électrons sont bombardés sur une zone de l'échantillon, et cèdent une partie de leur énergie cinétique en arrachant des électrons des atomes de l'échantillon, qui se retrouvent alors dans un état excité. Après un temps très court (de l'ordre de la nanoseconde), un électron d'une couche supérieure vient prendre la place de l'électron manquant, redonnant à l'atome son état énergétique initial. La conservation de l'énergie se traduit par l'émission d'un photon d'énergie égale à la transition, donc dans le domaine des rayons X.

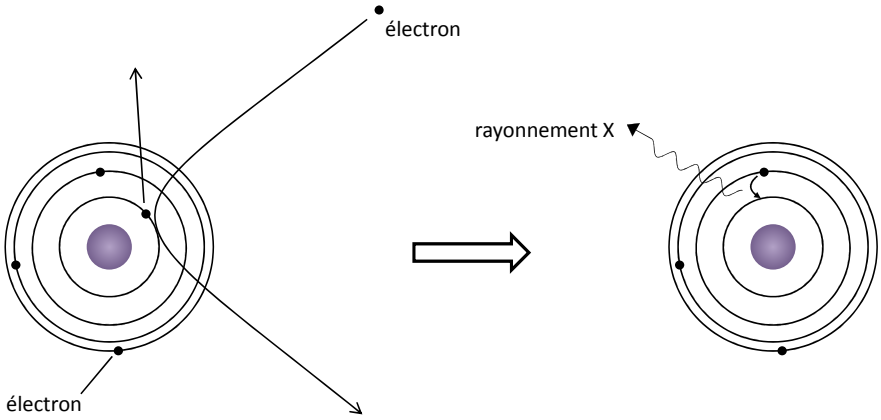


FIGURE 2.6 – *Phénomène physique à la base du fonctionnement de la microsonde électronique.*

Pour que la mesure soit caractéristique d'un élément, mais indépendante de l'environnement chimique des atomes, c'est-à-dire du réarrangement des orbitales externes, on s'intéresse aux transitions où une lacune de la couche électronique la plus profonde est comblée par un électron d'une couche supérieure, donc aux transitions de type K (notation de Siegbahn). En cas de problème de recouvrement des raies K de plusieurs éléments, on pourra s'intéresser à une transition de type L (un électron de la deuxième couche la plus profonde est arraché). La longueur d'onde analysée est choisie au maximum du pic considéré.

L'analyse du rayonnement émis par l'échantillon se fait par dispersion de longueur d'onde (*wavelength dispersive spectroscopy*, WDS ou WDX) : le rayonnement est collimaté par des lames de cuivre très fines et parallèles, et irradie un monocristal placé sur un goniomètre (en général du fluorure de lithium, du germanium, ou des cristaux multicouche sont utilisés). Ce cristal diffracte les photons X suivant la loi de Bragg, ne renvoyant vers le détecteur qu'une seule longueur d'onde. Le cristal utilisé, ainsi que son orientation angulaire par rapport à l'échantillon et à la cible étant parfaitement connus, cette longueur d'onde est également connue. Les photons sont collectés par un compteur à scintillation

(le photon X frappe un écran en NaI dopé au thallium, qui émet par effet Compton un photon lumineux, lui-même détecté par un photomultiplicateur) ou un compteur proportionnel (plutôt pour les faibles énergies : dans un récipient contenant un mélange argon – méthane, une tension est créée entre la paroi et un fil. Le passage d'un photon X provoque une ionisation locale du gaz, les particules chargées vont alors migrer du fait de la tension, engendrant des pics de courant qui sont mesurés). Le tout est placé sous vide pour éviter l'absorption ou la fluorescence par les atomes de l'air.

L'intensité du pic obtenu étant proportionnelle à la concentration massique de l'élément considéré, l'analyse microsonde permet, après un pointé étalon sur le métal pur, de faire une analyse quantitative de l'élément. Les déviations systématiques suivantes doivent être prises en compte (correction ZAF) : interaction des électrons incidents avec les électrons de la matrice (numéro atomique Z), absorption par la matrice des photons émis (coefficient d'absorption A) et fluorescence de la matrice (coefficient F). La taille du domaine analysé étant d'environ 1 μm^3, si les domaines d'homogénéité chimique sont plus petits, les résultats des pointés sont erronés.

Tous les éléments du béryllium à l'uranium peuvent être détectés, les éléments plus légers émettent des photons X de faible énergie, absorbés par la fenêtre de béryllium protégeant le détecteur. D'autre part, les éléments légers du béryllium au fluor ont plutôt tendance à se désexciter en émettant un électron Auger : le rayonnement X émis est intercepté par un autre électron de l'atome, qui est arraché. Ces éléments sont donc très difficilement quantifiables à la microsonde.

Un schéma de la microsonde utilisée au laboratoire (Cameca SX100) est présenté figure 2.7.

L'échantillon doit être parfaitement plan, sinon les reliefs interagissent avec le rayonnement réémis, par exemple par fluorescence, ce qui fausse la mesure.

La préparation des échantillons à analyser se déroule de la manière suivante : un morceau d'échantillon, dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre, est enrobé dans de l'alliage de Wood, composé de bismuth (50 % massique), plomb (25 % massique), étain (12,5 % massique) et cadmium (12,5 % massique). Sa température de fusion est de 70 °C. Le tout est ensuite poli sur des papiers au carbure de silicium de taille de grains décroissante, puis sur un feutre imbibé de poudre de diamant. La taille des particules utilisée pour le dernier polissage est 0,25 µm, l'échantillon ayant alors l'aspect d'un miroir.

2.2.3 Métallographie

En complément à la mesure des compositions des phases constitutives faite par microsonde électronique, les échantillons ont été observés par microscopie électronique à balayage.

Un microscope électronique à balayage permet d'effectuer des clichés de deux types :

- lorsqu'un électron primaire, provenant du canon à électron, vient frapper l'échantillon, des électrons peu liés de la surface sont arrachés. De tels électrons sont appelés électrons secondaires, ils ont une énergie relativement faible, de l'ordre de 50 eV. Comme ils proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres, leur analyse permet de visualiser la topographie de l'échantillon.
- les électrons primaires peuvent aussi être réémis de manière quasiélastique, c'est-à-dire presque sans perte d'énergie. On les appelle électrons rétrodiffusés, leur énergie est de l'ordre de 10 keV. Plus un atome a un numéro atomique élevé, plus il va

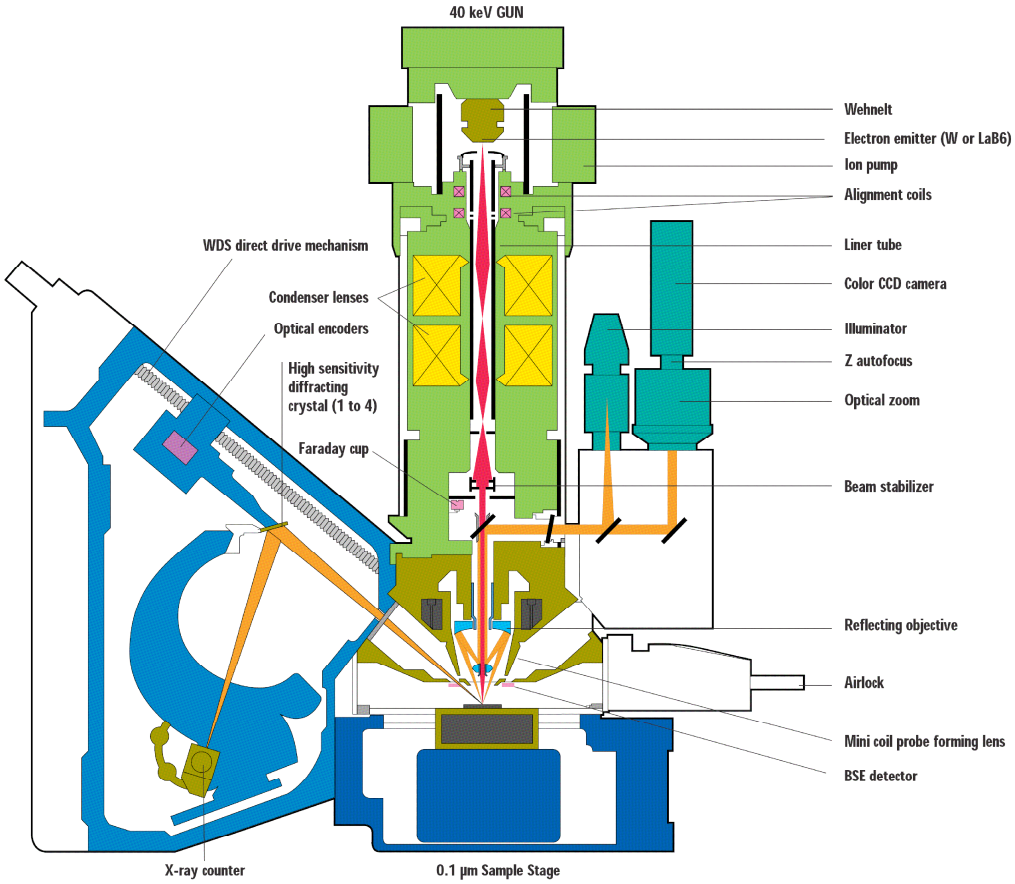


FIGURE 2.7 – *Schéma de la microsonde électronique Cameca SX100, utilisée au laboratoire.*

renvoyer d'électrons rétrodiffusés. Ce phénomène permet de différencier des zones de l'échantillon ayant des compositions chimiques différentes.

Si les clichés aux électrons secondaires ne fournissent pas beaucoup d'informations lors de l'étude des équilibres entre phases de composés métalliques massifs, les clichés aux électrons rétrodiffusés sont très utiles puisqu'ils permettent, sans attaque chimique, d'observer la répartition des différentes phases dans l'échantillon et d'en étudier la microstructure. Nous avons donc réalisé des micrographies aux électrons rétrodiffusés pour tous nos échantillons à l'issue du recuit.

Les photos présentées dans ce mémoire ont été prises soit avec le microscope électronique à balayage intégré à la microsonde électronique décrite plus haut, soit avec un microscope électronique à balayage Gemini Leo 1530, qui offre une meilleure résolution.

2.2.4 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de détecter les transitions de phases d'une substance en fonction de la température, et de déterminer leur caractère exothermique ou endothermique.

L'échantillon (de l'ordre de 10 mg) est placé dans un creuset fait d'une substance ne possédant pas de transition de phase sur le domaine de température étudié. Nous avons utilisé des creusets en alumine ou en graphite. Le creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de même nature (creuset de référence) sont placés dans une enceinte hermé-

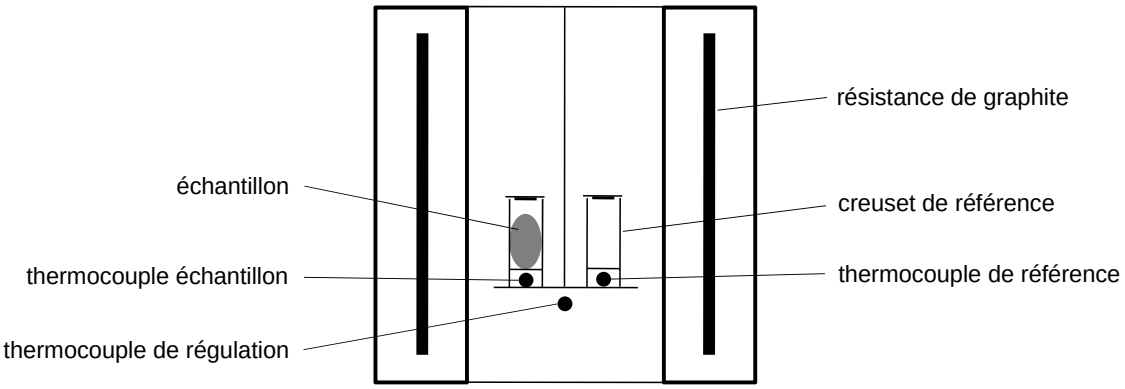


FIGURE 2.8 – *Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique différentielle.*

tique, permettant de travailler sous différents gaz. Cette enceinte est entourée d'un four à résistance de graphite permettant de monter à 2050 °C. La résistance de graphite est maintenue sous atmosphère d'argon, afin d'éviter sa combustion.

Un schéma de principe de l'appareil est présenté figure 2.8.

Trois thermocouples sont situés dans l'enceinte :

- le thermocouple de régulation est situé sous le porte-creusets, c'est le signal fourni par ce thermocouple qui sera utilisé pour ajuster la température de la chambre
- un thermocouple placé au contact du creuset échantillon
- un thermocouple placé au contact du creuset de référence, de même nature que le thermocouple échantillon.

On rappelle qu'un thermocouple fournit une différence de potentiel dont la valeur est fonction de la température mesurée. À l'aide de la relation d'étalonnage, on peut alors connaître la température mesurée.

On fait suivre à l'enceinte un cycle de température, et à chaque temps t, sont enregistrées la température T donnée par le thermocouple de régulation, et la différence ΔU, en μV, des signaux fournis par les thermocouples échantillon et de référence.

Le tracé de ΔU en fonction de T fera alors apparaître des pics aux températures où l'échantillon subit une transition de phase. Un pic pointant vers le bas sera caractéristique d'une transformation endothermique (par exemple une fusion), un pic pointant vers le haut révélera lui une transformation exothermique.

Étant donné que les transformations se produisant au refroidissement ont souvent lieu avec un certain retard, l'échantillon restant dans un premier temps dans un état métastable (principe de la surfusion), les températures de transformation retenues sont celles observées lors de la chauffe.

Les vitesses de chauffe et de refroidissement appliquées sont de $10\,^{\circ}\mathrm{C}\cdot\mathrm{min}^{-1}$, un palier de 30 min étant respecté entre chauffe et refroidissement. L'appareil utilisé est un SETARAM DTA 92-16.18.

2.3 Synthèse et caractérisation des hydrures métalliques

Les échantillons métalliques sont hydrogénés en les exposant à une atmosphère d'hydrogène pur à 99,9999 % (Alphagaz), les autres gaz ayant préalablement été évacués en applicant un vide primaire.

2.3.1 Méthode manométrique de Sieverts

Afin de caractériser les propriétés d'hydrogénation d'un alliage, on cherche à connaître la pression d'hydrogène gazeux en équilibre avec l'échantillon en fonction de la quantité d'hydrogène inséré dans le métal (voir section 1.2.3.2 page 11). Pour cela, nous avons utilisé une méthode manométrique, dite méthode de Sieverts [Sie07].

2.3.1.1 Description du banc d'hydrogénation

La figure 2.9 présente le schéma d'un banc utilisé pour les mesures d'hydrogénation. Les différents volumes sont immergés dans un bain d'eau thermostaté à 25 °C, sauf le porte-échantillon, qui peut être soumis à des températures allant de −30 °C à +600 °C en fonction des besoins.

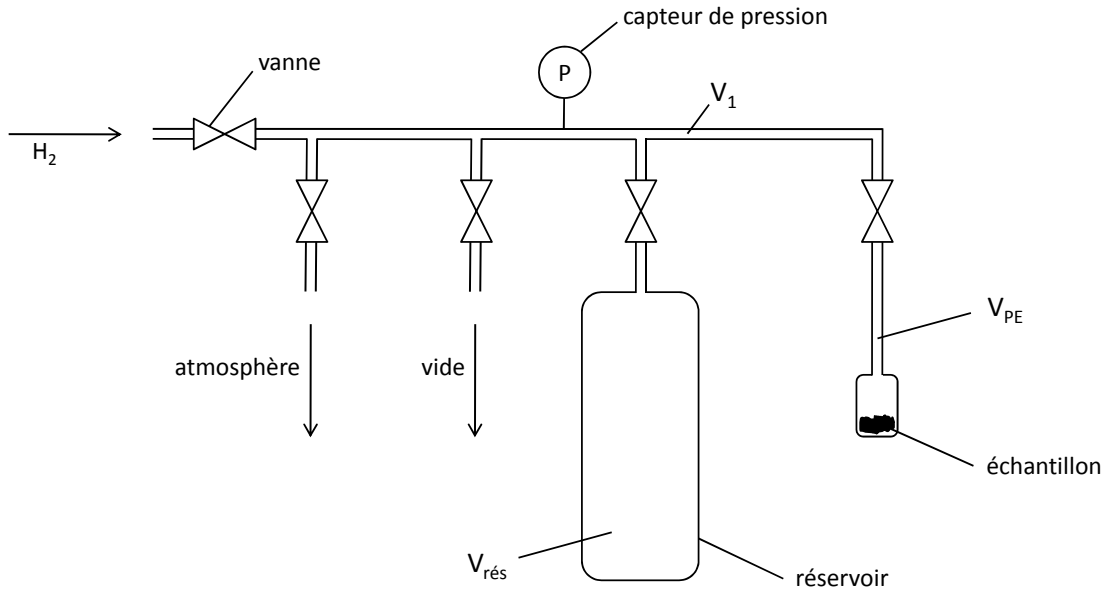


FIGURE 2.9 – *Schéma d'un banc de mesure des propriétés d'hydrogénation.*

Tous les bancs d'hydrogénation n'étant pas équipés des mêmes capteurs, il convient de choisir le banc adéquat suivant que l'on veuille mesurer de faibles pressions ou des pressions élevées. La pression la plus faible mesurable est de l'ordre de $5{\cdot}10^{-4}$ bar et la pression maximale s'élève à 100 bar.

La mesure d'une courbe isotherme pression – composition se déroule de la manière suivante :

Dans un premier temps, le vide est effectué dans les volumes V_1, V_{PE} et $V_{rés}$ afin d'évacuer les gaz présents (comme de l'air, ou de l'argon si la mise en porte-échantillon a été effectuée en boîte à gants).

Toutes les vannes sont ensuite fermées et la vanne d'arrivée de l'hydrogène est ouverte jusqu'à ce que la pression souhaitée soit atteinte dans le volume V_1, puis la vanne est à nouveau fermée. La vanne séparant V_1 de V_{PE} est ensuite ouverte. On observe alors deux phénomènes : une baisse de pression due à la détente, et une baisse de pression due à l'absorption d'hydrogène par l'échantillon. Si l'échantillon absorbe très rapidement, comme c'est le cas des composés de structure cubique centrée étudiés dans le présent

travail, le tracé de la pression en fonction du temps ne permettra pas de départager ces deux phénomènes. Une fois l'équilibre atteint, c'est-à-dire une fois que la pression n'évolue plus, on en relève la valeur finale.

Connaissant les volumes V_1 et V_{PE}, les températures auxquelles ils se trouvent et les pressions initiale et finale, on pourra, grâce à l'équation d'état du gaz, calculer la quantité d'hydrogène absorbée par l'échantillon. On aura donc un point de l'isotherme pression – composition.

L'opération pourra ensuite être reproduite pour obtenir d'autres points. Cette méthode est également valable en désorption. Si besoin, le volume $V_{rés}$ du réservoir pourra être utilisé pour avoir un plus grand nombre de moles d'hydrogène en absorption, ou un plus grand volume en désorption.

La précision sur la mesure des capacités est de l'ordre de 0,02 H/M et la précision des pressions mesurées s'élève à 0,05 % de la pression maximale d'utilisation du capteur (1, 10, 25 ou 100 bar suivant le banc utilisé). Pour chaque mesure, le banc d'hydrogénation a été choisi de manière à avoir la meilleure précision sur la mesure de la pression.

2.3.1.2 Équation d'état de l'hydrogène

Comme nous l'avons vu précédemment, la connaissance de l'équation d'état de l'hydrogène gazeux est nécessaire pour la mesure de courbes pression – composition par méthode volumétrique. Cette équation donne la relation entre la pression du gaz, sa température, le volume qu'il occupe et son nombre de moles.

L'équation la plus simple est la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

avec P : pression (Pa)
V : volume (m^3)
n : nombre de moles (mol)
R : constante des gaz parfaits ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
T : température (K)

Cette équation est basée sur l'hypothèse que les molécules de gaz occupent un volume nul, et qu'il n'y a aucune interaction entre ces molécules. Ceci est une bonne approximation pour des pressions inférieures à 1 bar à température ambiante, mais s'éloigne du comportement réel pour des pressions plus élevées.

L'équation de van der Waals est une modification de la loi des gaz parfaits, dans laquelle on introduit un volume incompressible occupé par les molécules, et un paramètre traduisant l'interaction entre particules :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

avec $a = 2{,}74 \cdot 10^{-2}\ Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$: paramètre d'interaction
$b = 2{,}66 \cdot 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1}$: traduit le volume exclu des particules

Les paramètres a et b dépendant de la nature du gaz, les valeurs ci-dessus sont données pour l'hydrogène.

Si l'équation de van der Waals est plus proche de la réalité que la loi des gaz parfaits, l'écart au comportement réel est encore non négligeable pour des pressions supérieures à quelques bars.

Hemmes et coll. [Hem86] ont proposé une équation d'état de l'hydrogène gazeux en se basant sur l'équation de van der Waals, les paramètres d'interaction et de volume étant rendus dépendant de la pression et de la température, de sorte que l'écart aux valeurs mesurées soit inférieur à 0,5 % et que l'équation représente une extrapolation réaliste aux hautes pressions et températures.

L'expression générale de la loi de Hemmes est la suivante :

$$\left(P + a(P)\frac{n^{\alpha(T)}}{V^{\alpha(T)}}\right)(V - nb(P)) = nRT$$

Pour plus de précisions quant au détail des paramètres, on pourra se reporter à l'annexe C.

Cette équation traduit fidèlement les propriétés de l'hydrogène gazeux aux températures et pressions étudiées au cours du présent travail. C'est donc ce modèle qui a été utilisé.

L'équation de Hemmes est une fonction implicite du nombre de moles n, c'est-à-dire qu'on ne peut pas la récrire sous la forme : $n = f(P,V,T)$. Pour le calcul, la méthode de Newton, détaillée dans l'annexe D, a donc été utilisée.

2.3.2 Protocole d'hydrogénation

Dans la pratique, les étapes qui suivent ont été mises en œuvre pour l'étude des échantillons sur banc d'hydrogénation.

2.3.2.1 Préparation de l'échantillon

L'échantillon, d'environ 0,5 g, est initialement sous forme massive. Si il est assez fragile pour être cassé au mortier d'Abich, les morceaux ainsi obtenus, dont les surfaces sont fraîches, sont introduits dans le porte-échantillon, un cylindre de diamètre intérieur 4,75 mm pesant environ 70 g. Si l'échantillon n'est pas assez fragile, c'est-à-dire dans la plupart des cas, il est coupé à la tronçonneuse de manière à entrer dans le porte-échantillon, puis il est limé afin d'obtenir des surfaces fraîches, et mis en porte-échantillon, celui-ci est ensuite fermé. Toutes ces opérations sont réalisées soit en boîte à gants (atmosphère d'argon), soit à l'air.

2.3.2.2 Activation

Le porte-échantillon est ensuite connecté au banc d'hydrogénation, dans lequel le vide est effectué afin d'évacuer l'air résiduel. Puis l'échantillon est exposé à une pression de 25 bar d'hydrogène, à température ambiante. Pour certains échantillons préparés sous atmosphère d'argon, une absorption partielle a alors lieu, après un temps de latence de deux minutes environ, les autres échantillons étant inactifs.

Que l'échantillon ait absorbé ou non, il est ensuite chauffé sous vide à 500 °C pendant une heure, puis refroidi à température ambiante. À l'issue de ce traitement, la majorité des échantillons a absorbé l'hydrogène jusqu'à la capacité totale. Si tel n'était pas le cas, une nouvelle chauffe a été effectuée, puis l'hydrogène a été introduit dans le porte-échantillon encore chaud, l'absorption étant alors obtenue dans tous les cas.

Les échantillons étudiés quant à leurs propriétés d'hydrogénation dans le cadre de cette thèse sont, à deux exceptions près, de structure cubique centrée avant hydrogénation. Comme nous le verrons chapitre 5, de tels matériaux absorbent environ deux atomes d'hydrogène par atome de métal, le monohydrure étant très stable. Ainsi, il est nécessaire de chauffer l'échantillon à plusieurs centaines de degrés Celsius pour décomposer totalement l'hydrure. Une mesure sur certains de nos échantillons a montré que 350 °C étaient suffisants. Cependant, afin de s'assurer que tout l'hydrogène a bien été évacué, nous avons choisi une température de désorption de 500 °C.

L'activation est considérée comme effective lorsque trois cycles absorption – désorption à 500 °C ont été réalisés à 25 bar, la capacité maximale étant obtenue.

2.3.2.3 Mesures

Les mesures de courbes pression – composition sont alors effectuées, en commençant par un point à pression maximale, puis la banche de désorption est ensuite mesurée, et enfin la branche d'absorption. L'échantillon est désorbé à 500 °C sous vide primaire entre chaque mesure.

Notons que lorsque l'échantillon est récupéré après que toutes les mesures ont été effectuées, on observe qu'il a décrépité : des morceaux de métal massifs initiaux ne reste qu'une poudre à gros grains, facile à broyer.

2.3.3 Étude des hydrures par diffraction des rayons X

Outre la mesure des courbes pression – composition, certains des hydrures ont également été caractérisés par diffraction des rayons X (voir section 2.2.1 page 38). Cependant, étant donné que le nombre d'électrons par atome d'hydrogène est très faible comparé au nombre d'électrons des atomes métalliques voisins, l'intensité diffractée par ces atomes d'hydrogène est inférieure au bruit de fond de la mesure. Les atomes d'hydrogène sont donc indétectables par diffraction des rayons X. Ce que l'on observe est donc le signal de diffraction par la structure métallique, qui est modifiée par l'insertion d'hydrogène dans la maille.

2.3.3.1 Étude à température ambiante

Pour certains échantillons, une étude structurale par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante. Il a été procédé comme suit : l'échantillon a été chargé sur banc d'hydrogénation à une capacité en hydrogène connue, la pression d'équilibre correspondante à température ambiante étant inférieure à 1 bar.

Le porte-échantillon a alors été ouvert à l'air, et l'échantillon, décrépité par l'hydrogénation, a été broyé légèrement afin de rendre la poudre plus fine, sans toutefois créer d'échauffement trop important qui pourrait entraîner un dégagement d'hydrogène et modifier la concentration de celui-ci dans l'échantillon.

La poudre obtenue a ensuite été analysée par diffraction des rayons X sous air à température ambiante.

2.3.3.2 Thermodésorption suivie par diffraction des rayons X

Un autre type de mesure a également été effectué, pour lequel on choisit un échantillon dont la charge maximale peut être atteinte à 1 bar à température ambiante. Sur banc d'hydrogénation, on charge cet échantillon en hydrogène à sa capacité maximale, puis on ouvre le porte-échantillon à l'air et on broie légèrement l'échantillon pour obtenir une poudre relativement fine (tamis de maille environ 100 µm).

La poudre est ensuite déposée sur un porte-échantillon en cuivre muni d'un thermocouple. Le tout est placé dans une chambre étanche munie de fenêtres en Kapton (polyimide), qui est purgée plusieurs fois à l'argon, et un balayage d'argon est mis en place.

L'échantillon est chauffé à 50 °C, et un premier diagramme de diffraction est mesuré à température ambiante, sur un domaine angulaire limité mais englobant des réflexions caractéristiques, de manière à ce que la mesure soit courte, tout en ayant un rapport signal sur bruit correct. Dix-sept diagrammes de diffraction sont ainsi mesurés tous les 25 °C jusqu'à 450 °C.

Cette mesure permet de suivre l'évolution de la structure métallique lors de la désorption de l'hydrogène.

Elle présente toutefois un défaut lié à la présence de fer dans l'échantillon. En effet, le diffractomètre utilisé est muni d'un détecteur de rayons X linéaire afin d'améliorer la vitesse de la mesure. Or un tel détecteur est incompatible avec l'utilisation d'un monochromateur arrière, filtrant les longueurs d'onde émises par l'échantillon qui ne sont pas égales à celle de la source. Mais le fer est un élément qui fluoresce à la longueur d'onde utilisée, correspondant à la raie Kα du cuivre, c'est-à-dire qu'il réémet dans toutes les directions des rayons X de longueurs d'onde différentes. Ce rayonnement étant également compté par le détecteur, il vient s'ajouter au signal diffracté, ce qui se traduit sur les diagrammes obtenus par un bruit de fond particulièrement élevé.

2.4 Conclusion

Les techniques utilisées pour la synthèse des alliages permettent l'élaboration d'échantillons de composition précise grâce à des fusions successives en four à arc ou à induction, suivies d'un recuit de plusieurs semaines à haute température, assurant non seulement une bonne homogénéité, mais aussi la mise à l'équilibre thermodynamique à la température du recuit, nécessaire à l'étude d'un diagramme de phases.

Les méthodes de caractérisation permettent une identification fine des phases constitutives des échantillons, notamment de déterminer leur composition (microsonde électronique) et leur structure (diffraction des rayons X).

L'utilisation de bancs d'hydrogénation volumétriques nous a également permis de mesurer des isothermes pression – composition de nos composés, fournissant ainsi les caractéristiques importantes que sont les capacités d'absorption, les propriétés thermodynamiques et cinétiques de nos échantillons.

Les méthodes mises en œuvre permettent de contrôler toutes les étapes de la synthèse à l'application des alliages étudiés.

Chapitre 3

Détermination du diagramme de phases du système Fe–Ti–V

Comme nous l'avons vu dans la présentation de l'étude, les données bibliographiques sur le diagramme de phases du système Fe–Ti–V sont imprécises, notamment en ce qui concerne la solubilité du fer dans la solution solide (Ti,V) de structure cubique centrée. Préalablement à l'étude des propriétés d'hydrogénation des alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V, nous avons donc étudié les sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C de ce système, le but principal étant de déterminer l'extension du domaine de structure cubique centrée pour des compositions riches en vanadium. Des informations sur les équilibres entre phases ont également été recueillies, et la nature d'une transformation invariante a été déterminée. Nous allons commencer le présent chapitre par une brève description des diagrammes binaires, ainsi que par une revue des données disponibles concernant le système ternaire. Nous présenterons et discuterons ensuite nos résultats.

3.1 Données bibliographiques

3.1.1 Systèmes binaires

3.1.1.1 Fe–Ti

La revue la plus récente trouvée sur le système Fe–Ti a été faite par Cacciamani [Cac06] et est largement basée sur le travail de Murray [Mur87a], qui a présenté une évaluation thermodynamique du système Fe–Ti, ainsi qu'une revue des données expérimentales antérieures. Le diagramme de Okamoto [Oka00], en accord avec ces données, est présenté figure 3.1.

Deux composés intermétalliques existent dans ce système. FeTi est de structure $B2$, type structural CsCl, et se forme à partir du liquide à 1317 °C par une transformation péritectique. Fe_2Ti est de structure $C14$, type structural $MgZn_2$, et fond de manière congruente à 1427 °C. On observe une transformation eutectique à 1085 °C à la composition $Fe_{29,5}Ti_{70,5}$, ce qui implique la présence de liquide à 1200 °C. Des calculs thermodynamiques du système Fe–Ti ont été proposés par Hari Kumar et coll. [Har94] et Balun [Bal04]. La forme générale des diagrammes obtenus est en accord avec [Mur87a], la différence principale étant que [Har94] a fait l'approximation que FeTi est un composé stœchiométrique, ce qui est une pratique habituelle pour le calcul de diagrammes de phases,

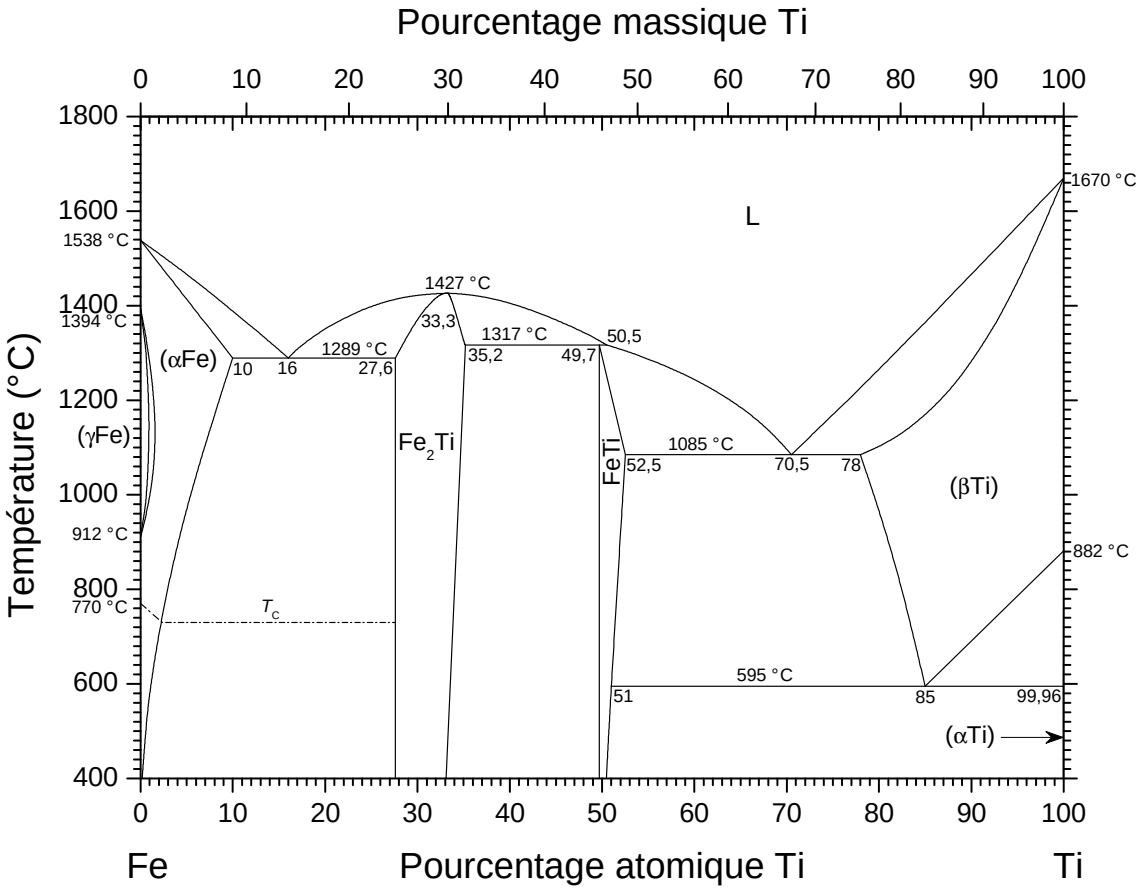


FIGURE 3.1 – *Diagramme de phases du système Fe–Ti, d'après [Oka00].*

pour simplifier la définition du système [Oka96].

3.1.1.2 Fe–V

Smith a présenté un diagramme calculé du système Fe–V [Smi84, Smi89]. Il est constitué d'une solution solide continue de la phase de structure cubique centrée, avec une fusion azéotrope ayant un minimum à 1468 °C, une boucle gamma dans la région riche en fer, et une phase intermédiaire σ de type structural CrFe (quadratique), se formant de manière congruente à partir de la solution solide de structure cubique centrée à 1252 °C. Le diagramme de [Smi89], repris par [Oka00], est présenté figure 3.2.

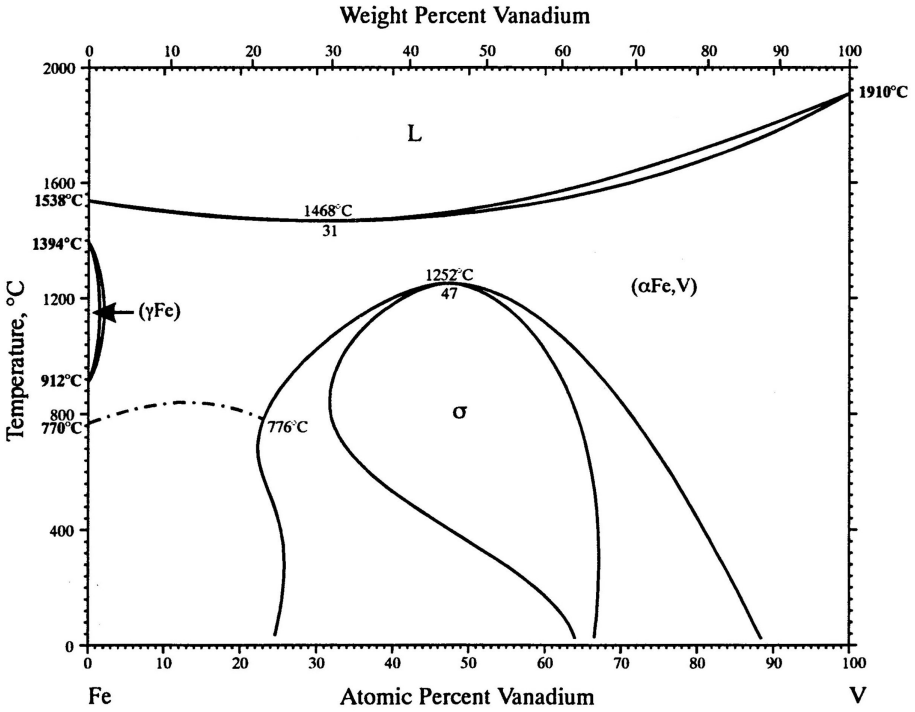


FIGURE 3.2 – *Diagramme de phases du système Fe–V, tiré de [Oka00].*

3.1.1.3 Ti–V

Le diagramme de phases du système Ti–V proposé par Murray [Mur81] est relativement simple. À des températures inférieures à 882 °C, il consiste en un domaine biphasé, où le titane α, de structure hexagonale compacte, coexiste avec la solution solide de structure cubique centrée riche en vanadium. Entre 882 °C et 1594 °C, le titane et le vanadium de structure cubique centrée sont totalement miscibles l'un dans l'autre, et cette solution solide fond de manière congruente à 1594 °C. Murray [Mur89] a proposé un diagramme caractérisé par une lacune de miscibilité dans la solution solide (βTi,V), mais Fuming et Flower [Fum89] ont montré que ceci est dû à la présence d'oxygène dans les échantillons étudiés [Oka93, Oka95]. La figure 3.3 montre le diagramme publié par [Oka00], prenant en compte les informations précédentes.

Le tableau 3.1 résume les données de la littérature concernant les phases binaires du système.

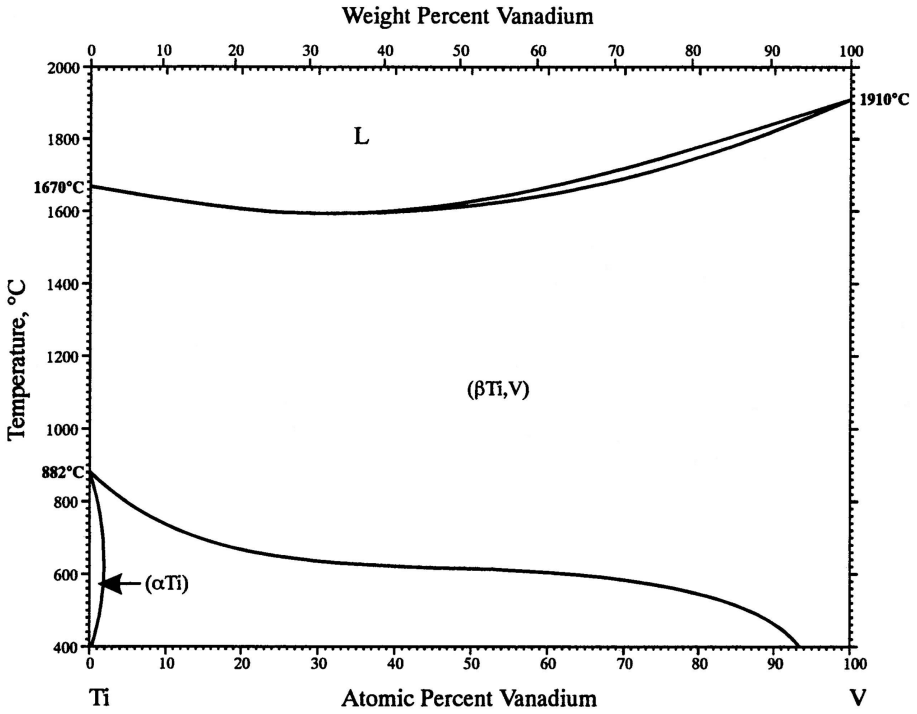


FIGURE 3.3 – *Diagramme de phases du système Ti–V, tiré de [Oka00].*

TABLEAU 3.1 – *Phases présentes dans les diagrammes binaires du système Fe–Ti–V. Si rien n'est mentionné, les paramètres de maille sont donnés pour la température ambiante.*

Phase	Température (˚C)	Groupe d'espace	Symbole de Pearson	Type structural	Struktur-bericht	Paramètres de maille (nm) a	c	Référence
α-Fe	< 912 et 1394 à 1538	$Im\bar{3}m$	$cI2$	W	$A2$	0,2867	—	[Koh67]
γ-Fe	912 à 1394	$Fm\bar{3}m$	$cF4$	Cu	$A1$	0,3660*	—	[Koh67]
α-Ti	< 882	$P6_3/mmc$	$hP2$	Mg	$A3$	0,2951	0,4684	[Woo62]
β-Ti	882 à 1670	$Im\bar{3}m$	$cI2$	W	$A2$	0,3276†	—	[Mur87b]
V	< 1910	$Im\bar{3}m$	$cI2$	W	$A2$	0,3027	—	[Jan98]
FeTi	< 1317	$Pm\bar{3}m$	$cP2$	CsCl	$B2$	0,2976‡	—	[Ray72]
Fe_2Ti	< 1427	$P6_3/mmc$	$hP12$	$MgZn_2$	$C14$	0,480‡	0,783‡	[Mur59]
σ-FeV	< 1252	$P4_2/mnm$	$tP30$	σ-CrFe	$D8_b$	0,8956‡	0,4627‡	[Han64]

∗ Mesuré à 1076 ˚C.
† Extrapolé à température ambiante à partir de mesures faites entre 900 ˚C et 1500 ˚C.
‡ Valeurs données pour les compositions stœchiométriques.

3.1.2 Système ternaire Fe–Ti–V

La plupart des travaux expérimentaux sur le système Fe–Ti–V ont été réalisés par Tsin-Khua et Kornilov. Ils ont proposé une section pseudobinaire Fe_2Ti–V de type eutectique simple avec un plateau horizontal [Tsi59] (voir figure 3.4). Une section pseudobinaire FeTi–V a également été publiée dans [Tsi60], reproduite figure 3.5, montrant la présence d'une phase intermédiaire (dénotée λ) de composition $Fe_{33}Ti_{33}V_{33}$ et de structure $C14$. Prima et Tretyachenko [Pri87] ont suggéré qu'il s'agissait de l'extension ternaire du composé Fe_2Ti. Ce diagramme est aussi caractérisé par deux plateaux horizontaux, l'un à 1365 °C correspondant à la transformation eutectique Liquide → (FeTi) + λ, l'autre à 1390 °C correspondant à la transformation péritectique Liquide + (V) → λ. On peut remarquer que les températures de fusion de FeTi (1520 °C) et Fe_2Ti (1500 °C) sont tirées de données anciennes et sont beaucoup plus élevées que celles du diagramme Fe–Ti de [Mur87a].

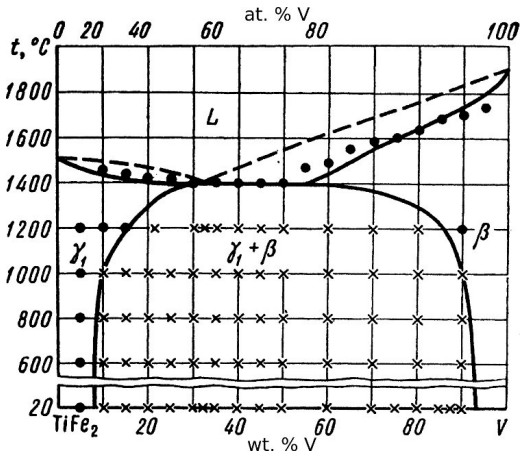


FIGURE 3.4 – *Pseudobinaire Fe_2Ti–V, tiré de [Tsi59].*

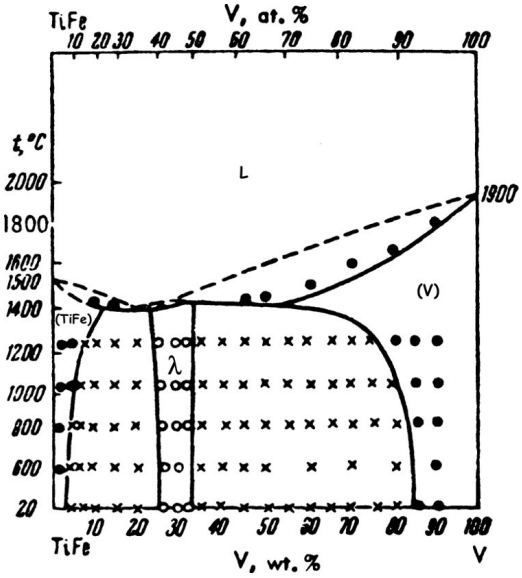


FIGURE 3.5 – *Pseudobinaire FeTi–V, tiré de [Tsi60].*

Tsin-Khua et Kornilov ont également déterminé des sections isothermes de la région Ti–V–FeTi du système à 800 °C et 1000 °C [Tsi61a]. Aucune autre phase que celles présentes dans les diagrammes binaires ou pseudobinaires n'a été trouvée. Les auteurs ont également construit une section à 25 °C de la même région [Tsi61b], mais on peut se demander comment ils peuvent prétendre avoir atteint l'équilibre, étant donné que la diffusion à température ambiante est très lente.

Raghavan [Rag87] et Cornish et Watson [Cor09] ont utilisé les données de [Tsi59, Tsi60, Tsi61a] pour tracer des sections isothermes du système Fe–V–Ti à 800 °C et 1000 °C couvrant toute la gamme de composition. La section isotherme à 1000 °C de Cornish et Watson est reproduite figure 3.6.

Toutefois, la limite d'extension ternaire de la solution solide (Ti,V) de structure cubique centrée présentée par Raghavan [Rag87] et Cornish et Watson [Cor09] est en désaccord avec les observations faites par Challet [Cha05], qui a synthétisé plusieurs échantillons de compositions nominales $(Ti_{35}V_{65})_{100-x}Fe_x$ (x = 7, 14, 21), recuits à 1000 °C. Si

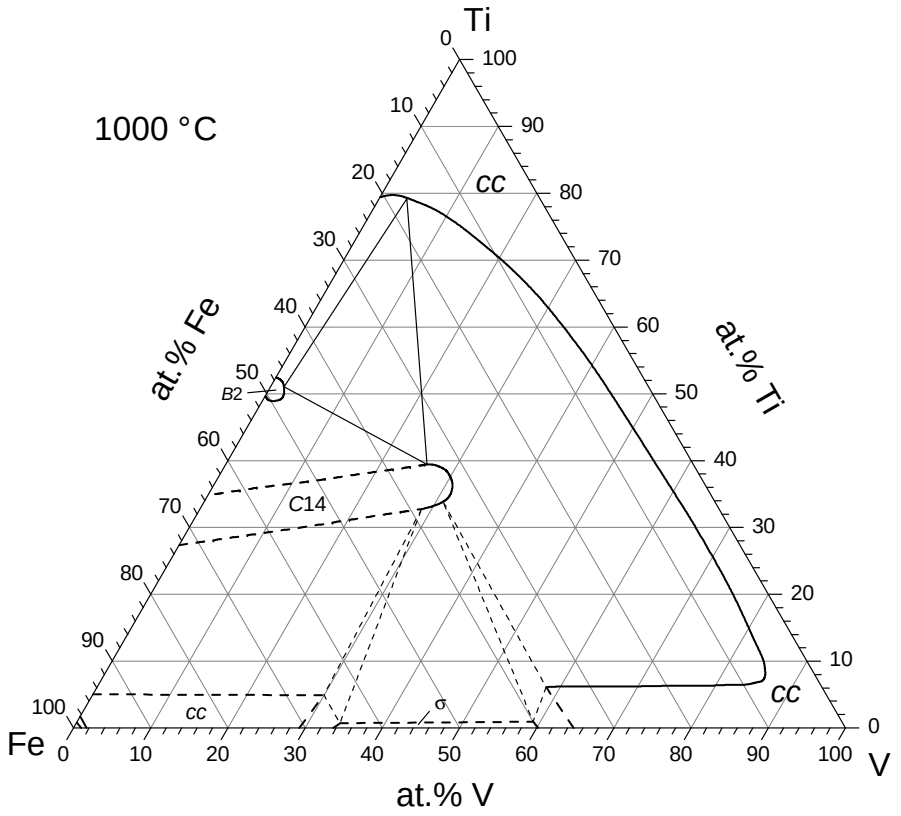


FIGURE 3.6 – *Section isotherme du système Fe–Ti–V à 1000 ˚C, d'après [Rag87, Cor09].*

l'échantillon comportant 21 at.% de fer est bien biphasé, les deux autres, qui devraient l'être également d'après la figure 3.6, sont en réalité monophasés.

En se basant sur les données de Tsin-Khua et Kornilov, Raghavan a proposé une ébauche de surface de liquidus, reproduite figure 3.7, caractérisée par la présence d'une transformation eutectique ternaire. Cornish et Watson ont quant à eux utilisé les descriptions thermodynamiques des systèmes binaires pour calculer la surface liquidus (figure 3.8), qui ne présente alors pas d'eutectique ternaire mais une transformation quasi-péritectique de type U.

Deux études ont également été faites sur l'extension ternaire de la boucle γ dans la région riche en fer [Luc54, Gho85], mais la boucle γ du système Fe–V présentée par [Luc54] ne correspond pas au diagramme calculé de [Smi89].

Prima et Tretyachenko [Pri87] ont montré qu'à 1200 ˚C, le domaine d'homogénéité de la phase à base de Fe_2Ti s'étend selon la ligne isoconcentration du titane jusqu'à la concentration $Ti_{33}V_{30}Fe_{37}$.

3.2 Résultats

3.2.1 Le système Fe–Ti–V à 1000 ˚C

Afin de déterminer la section isotherme du système Fe–Ti–V à 1000 ˚C, les métaux massifs ont été fondus en four à arc, les échantillons obtenus ont ensuite été recuits sous argon pendant trois semaines à 1000 ˚C, puis analysés par microsonde électronique et

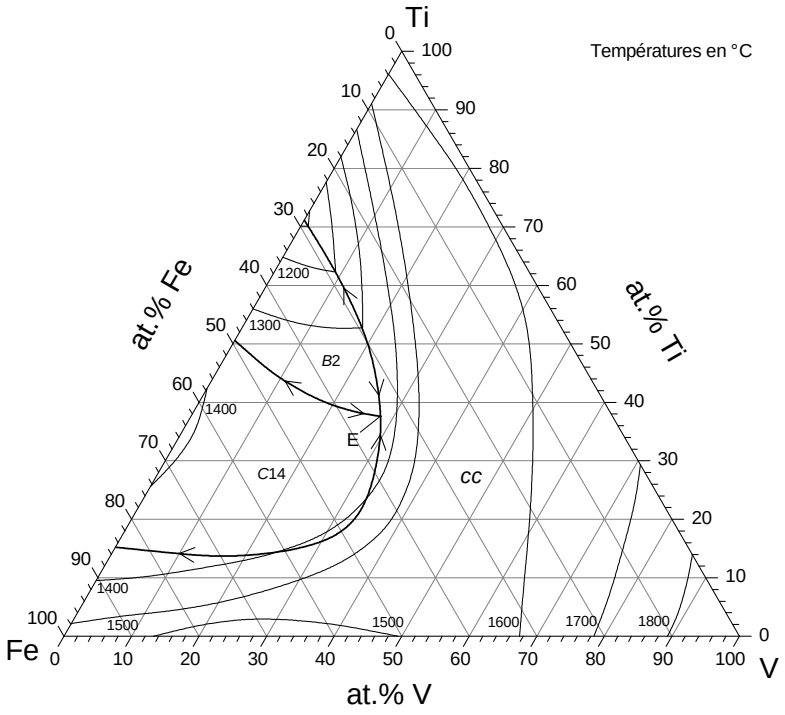


FIGURE 3.7 – *Tentative de projection liquidus proposée par [Rag87].*

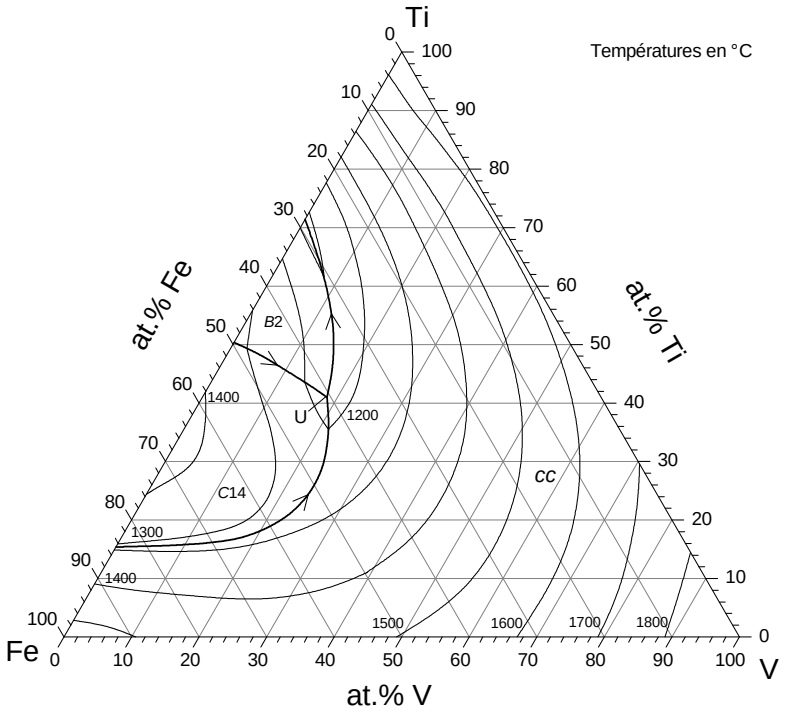


FIGURE 3.8 – *Projection liquidus proposée par [Cor09], calculée à partir des descriptions thermodynamiques des systèmes binaires.*

diffraction des rayons X (voir chapitre 2).

Un exemple de diagramme de diffraction des rayons X est présenté avec le résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld figure 3.9. L'intensité mesurée est symbolisée par les cercles rouges, tandis que l'intensité calculée est représentée par la ligne noire. Les bâtons verts correspondent à la position angulaire des réflexions des différentes phases présentes. Ces positions ont été calculées par le programme à partir des données structurales, qui ont été affinées afin d'obtenir le meilleur accord entre les diagrammes mesuré et calculé. La ligne bleue située dans la partie inférieure du graphique représente la différence entre les intensités mesurée et calculée, et fournit une représentation visuelle de la qualité de l'affinement.

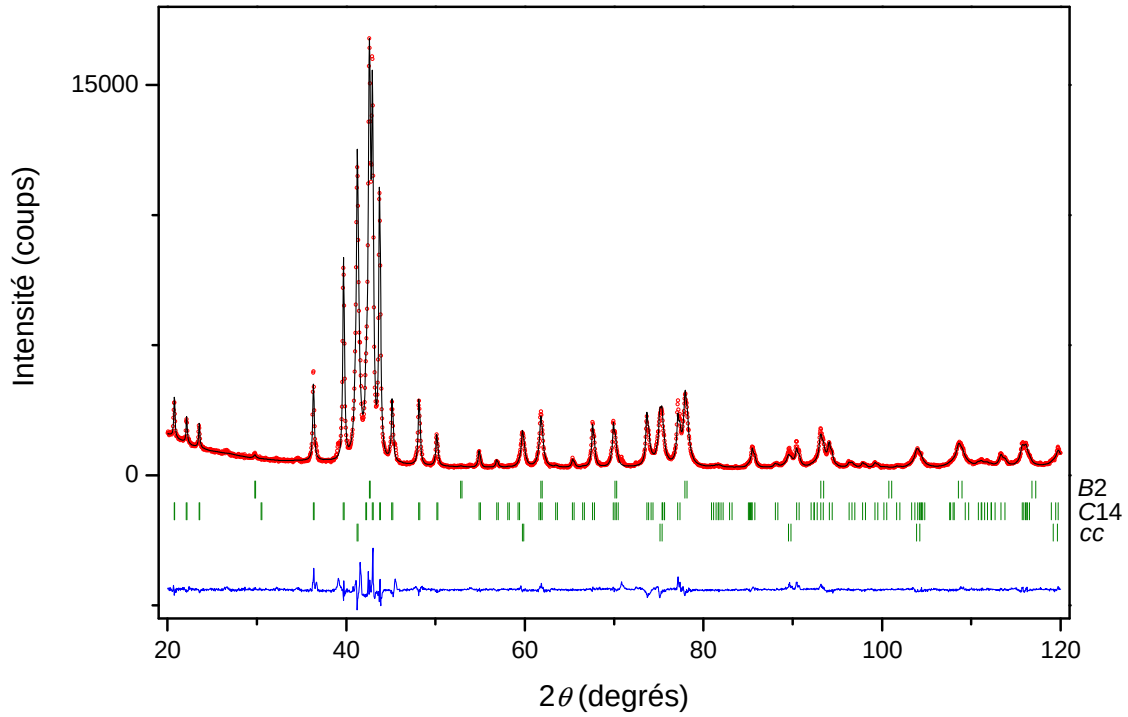


Figure 3.9 – *Résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de composition $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 °C. Cercles rouges : intensité mesurée ; ligne noire : intensité calculée ; bâtons verts : position angulaire des réflexions des différentes phases présentes ; ligne bleue située dans la partie inférieure du graphique : différence entre intensités mesurée et calculée. cc : cubique centré.*

Les informations fournies par le diagramme de diffraction qui nous intéressent particulièrement sont la structure des phases constitutives de l'échantillon ainsi que leurs paramètres de maille, notamment pour la phase de structure cubique centrée.

Les compositions fournies par les pointés microsonde ont dans un premier temps été classées suivant la composition croissante d'un élément, puis placées dans cet ordre sur un graphique, qui présente alors des paliers. Les points constituant les paliers correspondent à des pointés effectués sur un domaine monophasé, alors que ceux situés entre les paliers correspondent à des pointés effectués sur une zone se trouvant à l'interface de plusieurs phases. Un exemple de graphique de ce type est présenté figure 3.10.

Toutefois, si une phase forme des domaines de taille inférieure à la zone irradiée par le faisceau d'électrons (environ 1 μm^3), il ne sera pas possible de trouver des pointés ef-

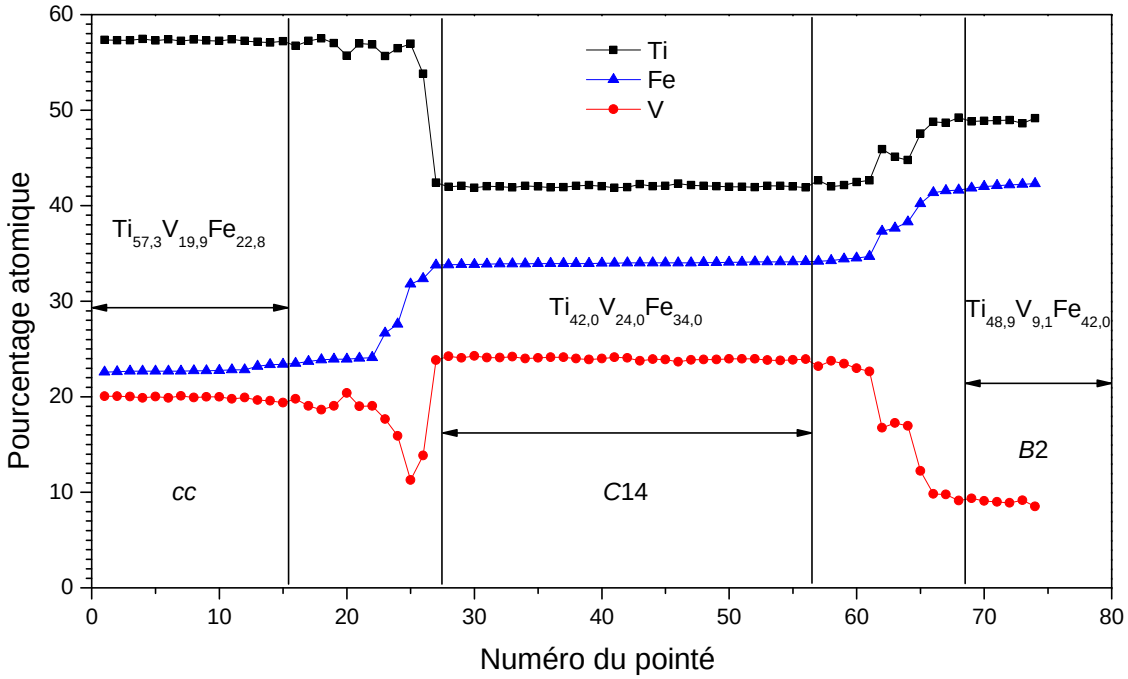


FIGURE 3.10 – *Données microsonde de l'échantillon de composition $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 ˚C (numéro 30 tableau 3.2). Les traits verticaux délimitent les domaines sur lesquels ont été calculées les compositions des phases constitutives, dont la structure est précisée.*

fectués uniquement sur cette phase. Une telle phase peut alors passer inaperçue à l'étude du graphique décrit précédemment. Dans le cas d'un système ternaire, on peut placer les compositions fournies par chacun des pointés sur une section ternaire. À partir des mesures présentées figure 3.10, nous avons construit un tel graphique (figure 3.11).

Les compositions correspondant aux trois paliers de la figure 3.10 se concentrent en trois points sur la figure 3.11, symbolisant la composition des trois phases constitutives de l'échantillon. Les compositions situées entre les paliers se retrouvent (à une exception près) sur les arêtes ou à l'intérieur du triangle formé par les compositions des phases constitutives.

Le tableau 3.2 résume les caractéristiques des phases constitutives des échantillons recuits à 1000 ˚C. À partir de ces résultats, une section isotherme à 1000 ˚C du système Fe–Ti–V est proposée figure 3.12.

Du fait de la microstructure très fine de certaines phases, leur composition n'a pas pu être mesurée très précisément à la microsonde électronique. C'est notamment le cas de la phase *C*14 des échantillons 3 et 10, et de la phase σ des échantillons 10 et 12. Si les données obtenues des échantillons 3 et 12 se complètent pour donner des compositions de limites de phases fiables, les données obtenues de l'échantillon 10 sont trop imprécises. Lors du tracé des limites de phases de la figure 3.12, nous nous sommes basé sur les compositions connues avec le plus de précision. Les autres y sont toutefois reportées à titre indicatif.

Les figures 3.13 à 3.16 présentent les images aux électrons rétrodiffusés de quatre échantillons comportant des équilibres biphasés, observés lors de l'étude du diagramme de phases.

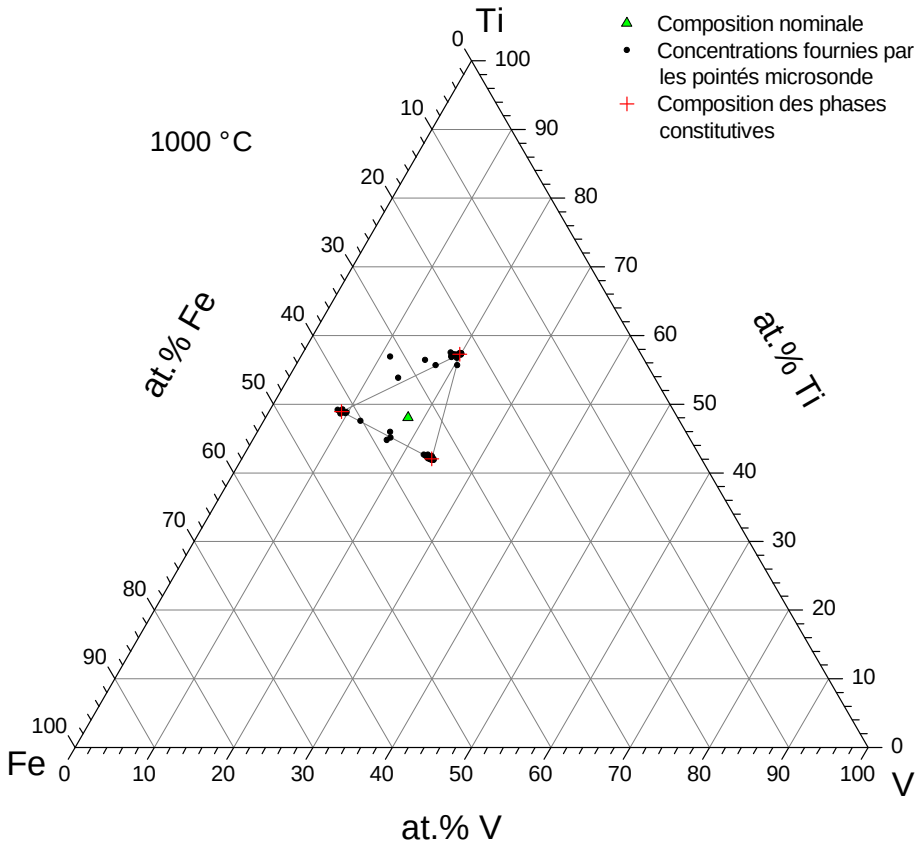


FIGURE 3.11 – *Données microsonde de l'échantillon de composition $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 °C (numéro 30 tableau 3.2), représentées dans un diagramme ternaire.*

TABLEAU 3.2 – *Analyse de phases des échantillons recuits à 1000 ˚C pendant trois semaines. La composition des phases constitutives a été mesurée par microsonde électronique, la structure et les paramètres de maille à 25 ˚C ont été déterminés par diffraction des rayons X. cc : cubique centré.*

Échantillon numéro	Composition atomique nominale	Phase	Compositions mesurées (at.%) Ti	V	Fe	Paramètres de maille (nm) *a*	*c*
1	$Ti_7V_{56}Fe_{37}$	*cc*	5,53(8)	59,5(2)	35,0(2)	0,29451(3)	—
		*C*14*	25,6(3)	26,6(4)	47,8(4)	*	*
2	$Ti_8V_{36}Fe_{56}$	σ	4,6(2)	41,6(1)	53,8(2)	0,89537(3)	0,46266(2)
		*C*14†	24(2)	18(2)	58(2)	0,47973(4)	0,7799(1)
3	$Ti_{10}V_{22}Fe_{68}$	σ	4,9(2)	27,8(2)	67,3(2)	0,88907(5)	0,46179(3)
		*C*14†	22(2)	13(2)	65(2)	0,47739(4)	0,77782(9)
4	$Ti_{10}V_{44}Fe_{46}$	σ	5,2(1)	52,0(1)	42,7(1)	0,90233(5)	0,46558(3)
		*C*14	24,7(5)	25,3(5)	50,0(2)	0,48282(5)	0,7851(2)
5	$Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$	*cc*	10,2(7)	80,2(2)	9,6(6)	0,30223(4)	—
6	$Ti_{10}V_{88}Fe_2$	*cc*	9,8(3)	88,3(4)	1,9(1)	0,30447(3)	—
7	$Ti_{12}V_{70}Fe_{18}$	*cc*	11,7(2)	71,2(3)	17,2(2)	0,30017(7)	—
8	$Ti_{13}V_{67}Fe_{20}$	*cc*	12,2(1)	68,9(2)	18,9(1)	0,29928(6)	—
9	$Ti_{14}V_8Fe_{78}$	*cc*	4,0(5)	11,7(2)	84,3(4)	0,28873(3)	—
		*C*14	26,5(2)	4,5(2)	68,9(2)	0,47749(8)	0,7789(1)
10	$Ti_{15}V_{28}Fe_{57}$	σ†	7(2)	39(2)	54(2)	0,89578(4)	0,46303(3)
		*C*14†	23(2)	21(2)	56(2)	0,48003(2)	0,78015(5)
11	$Ti_{20}V_{10}Fe_{70}$	*cc*	4,3(2)	17,3(2)	78,4(2)	0,28923(4)	—
		*C*14	26,6(2)	6,9(1)	66,5(2)	0,47710(4)	0,77792(9)
12	$Ti_{20}V_{14}Fe_{66}$	σ†	7(1)	27(1)	66,7(5)	0,88933(7)	0,46180(7)
		*C*14	25,4(2)	10,5(1)	64,2(3)	0,47755(2)	0,77798(4)
13	$Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$	*cc*	20,4(3)	69,8(4)	9,7(2)	0,30479(3)	—
14	$Ti_{20}V_{78}Fe_2$	*cc*	20,6(7)	77,4(7)	2,0(1)	0,30720(3)	—
15	$Ti_{22}V_{21}Fe_{57}$	σ†	10(2)	38(2)	53(2)	0,89691(8)	0,46373(9)
		*C*14	25,8(1)	17,8(2)	56,4(2)	0,48062(2)	0,78098(3)
16	$Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$	*cc*	13,3(1)	68,7(2)	17,9(2)	0,30022(3)	—
		*C*14	32,0(2)	33,2(2)	34,8(2)	0,49005(6)	0,7992(2)
17	$Ti_{30}V_{45}Fe_{25}$	*cc*	25,0(2)	59,1(1)	15,9(1)	0,30365(2)	—
		*C*14	35,0(2)	33,6(2)	31,4(1)	0,49208(3)	0,80191(7)
18	$Ti_{30}V_{60}Fe_{10}$	*cc*	31,1(2)	58,9(2)	10,0(1)	0,30738(7)	—
19	$Ti_{30}V_{68}Fe_2$	*cc*	31,2(3)	66,7(3)	2,0(1)	0,30975(4)	—
20	$Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$	*C*14	34,6(2)	30,8(2)	34,7(3)	0,49125(5)	0,80054(7)
21	$Ti_{35}V_{65}$	*cc*	34,0(9)	66,0(9)	—	0,31161(5)	—
22	$Ti_{36}V_{42}Fe_{22}$	*cc*	38,5(2)	44,2(2)	17,3(1)	0,30663(7)	—
		*C*14	36,7(2)	31,7(2)	31,6(2)	0,4928(1)	0,8020(3)
23	$Ti_{39}V_{35}Fe_{26}$	*cc*	45,1(2)	36,4(1)	18,6(2)	0,30828(8)	—
		*C*14	37,8(1)	30,0(1)	32,2(1)	0,4937(1)	0,8031(2)
24	$Ti_{40}V_{10}Fe_{50}$	*B*2	44,6(3)	6,0(2)	49,4(2)	0,29705(4)	—
		*C*14	34,4(1)	14,8(2)	50,8(2)	0,48522(6)	0,7894(2)
25	$Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$	*cc*	40,9(1)	48,9(1)	10,2(1)	0,30980(4)	—
26	$Ti_{40}V_{58}Fe_2$	*cc*	40,3(7)	57,7(8)	2,0(1)	0,31211(4)	—
27	$Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$	*cc*	42,1(1)	41,0(1)	16,9(1)	0,30808(5)	—
28	$Ti_{45}V_{45}Fe_{10}$	*cc*	44,1(1)	46,5(1)	9,4(1)	0,31092(8)	—
29	$Ti_{47}V_5Fe_{48}$	*B*2	47,0(6)	5,1(4)	47,9(8)	0,29794(3)	—
30	$Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$	*cc*	57,3(3)	19,9(2)	22,8(3)	0,30940(4)	—
		*C*14	42,0(1)	24,0(2)	34,0(1)	0,49424(4)	0,80319(9)
		*B*2	48,9(3)	9,1(4)	42,0(3)	0,29998(3)	—
31	$Ti_{50}V_{30}Fe_{20}$	*cc*	50,9(1)	28,9(1)	20,2(1)	0,30893(6)	—
32	$Ti_{60}V_{10}Fe_{30}$	*cc*	63,7(5)	12,9(2)	23,3(4)	0,31170(5)	—
		*B*2	50,3(6)	5,2(1)	44,6(6)	0,29994(5)	—
33	$V_{90}Fe_{10}$	*cc*	—	90,8(8)	9,2(8)	0,29981(4)	—

L'incertitude relative au dernier chiffre significatif est donnée entre parenthèses.

∗ Cette phase n'a pas été détectée par diffraction des rayons X ; les paramètres de maille n'ont en conséquence pas pu être mesurés. La structure est supposée être la même que celle de la phase de composition la plus proche.

† Du fait de la microstructure fine de cette phase, sa composition n'a pas pu être mesurée précisément par microsonde électronique.

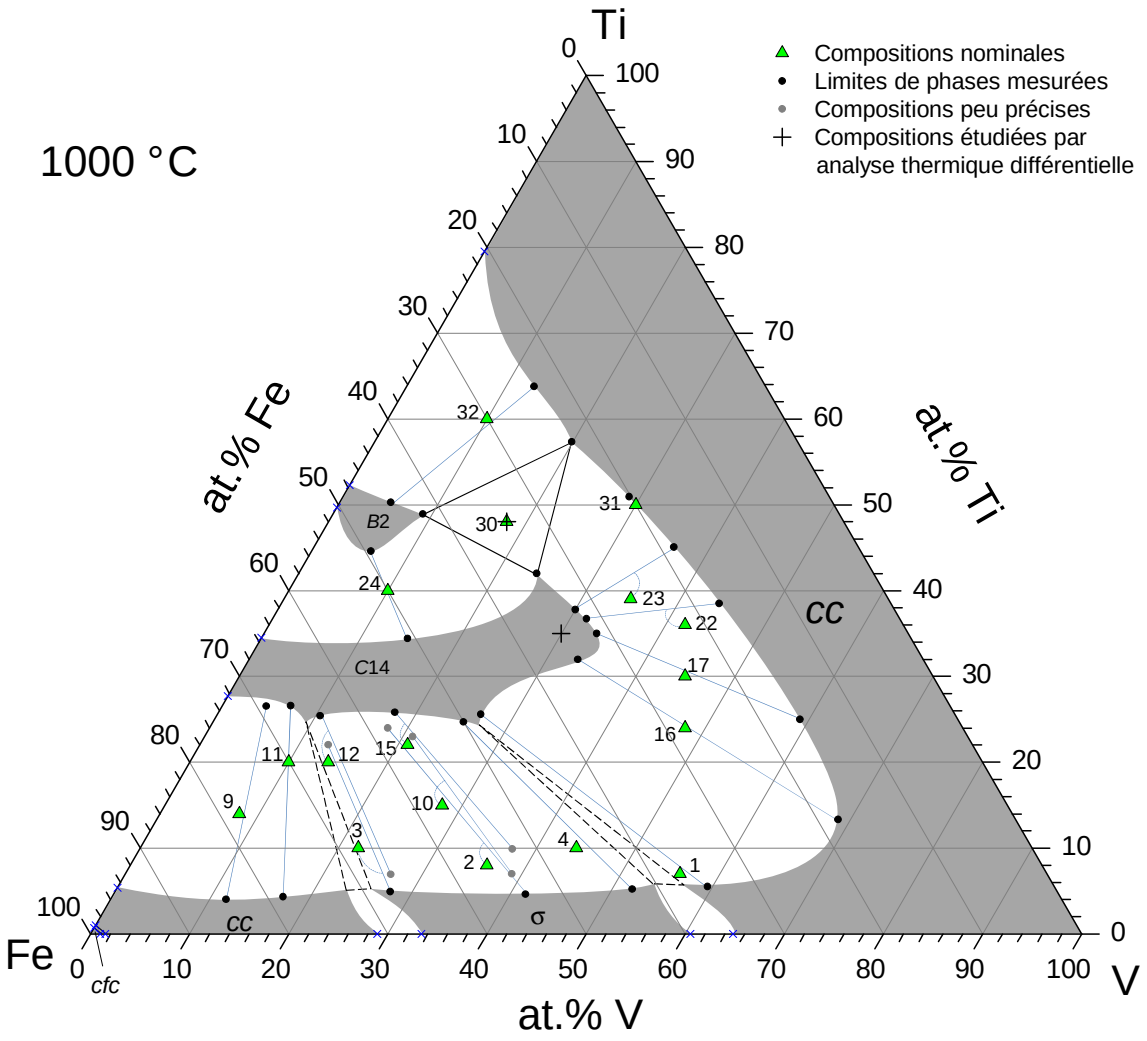


FIGURE 3.12 – *Section isotherme à 1000 °C du diagramme de phases du système Fe–Ti–V . Les limites de phases ont été tracées pour respecter les données expérimentales présentées tableau 3.2. Les pointillés représentent des limites de domaines spéculatives ; les compositions étudiées par analyse thermique différentielle sont également indiquées (voir section 3.2.3), ainsi que la numérotation utilisée dans le tableau 3.2.*

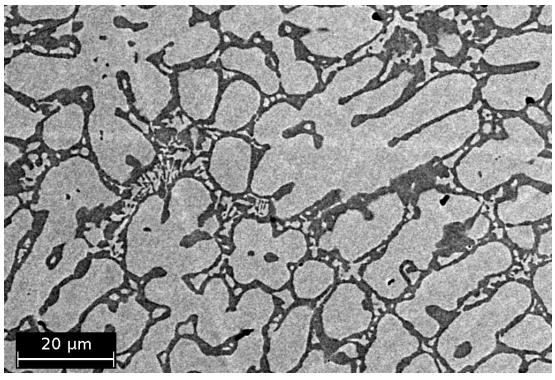


FIGURE 3.13 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 3 de composition nominale $Ti_{10}V_{22}Fe_{68}$ recuit à 1000 °C. Phase claire : σ ; phase foncée : C14.*

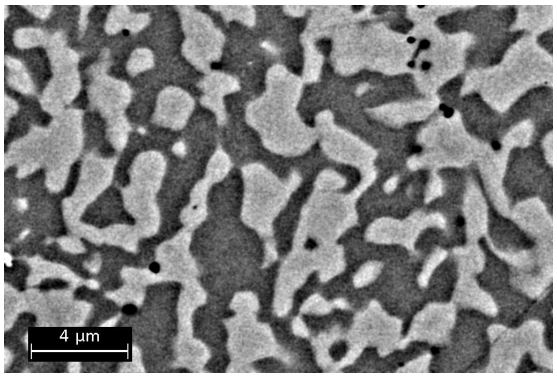


FIGURE 3.14 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 10 de composition nominale $Ti_{15}V_{28}Fe_{57}$ recuit à 1000 °C. Phase claire : σ ; phase foncée : C14.*

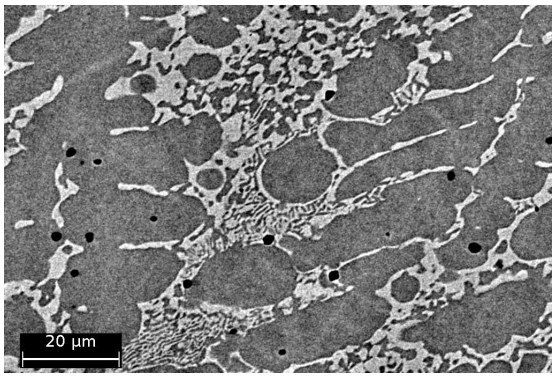


FIGURE 3.15 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 12 de composition nominale $Ti_{20}V_{14}Fe_{66}$ recuit à 1000 ˚C. Phase claire : σ ; phase foncée : C14. Les points noirs sont des trous.*

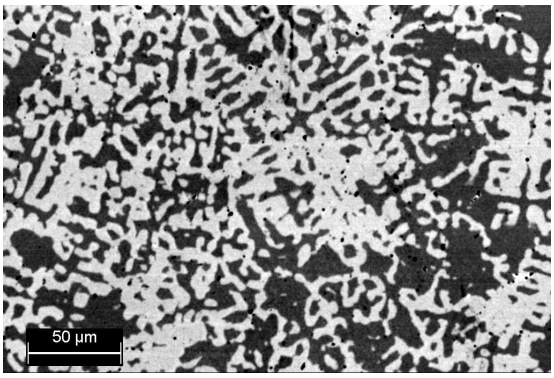


FIGURE 3.16 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 16 de composition nominale $Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$ recuit à 1000 ˚C. Phase claire : C14 ; phase foncée : cubique centrée.*

Une micrographie de l'échantillon triphasé constitué des phases cubique centrée, $C14$ et $B2$ (échantillon numéro 30 du tableau 3.2) est également présentée figure 3.17. Cependant, les phases $C14$ et $B2$ sont quasiment impossibles à distinguer l'une de l'autre sur cette figure du fait de la faible différence de densité électronique entre ces phases. L'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon a été présenté figure 3.9 page 60.

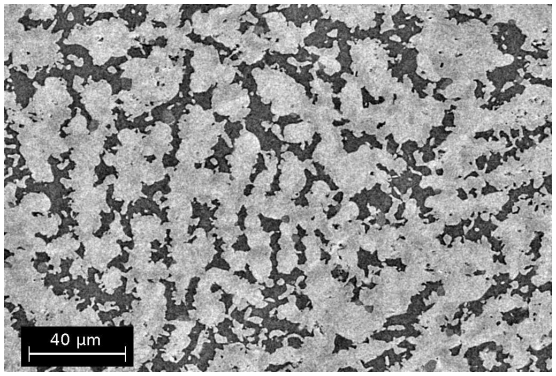


FIGURE 3.17 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 30 de composition nominale $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ recuit à 1000 ˚C. Phase claire : B2 ; phase foncée : cubique centrée ; phase de couleur intermédiaire : C14 (quasiment impossible à distinguer de la phase B2).*

La forme générale de la section isotherme à 1000 ˚C (figure 3.12) est en accord avec celle tracée par Cornish et Watson [Cor09], présentée figure 3.6. Aucune phase autre que celles présentes dans les systèmes binaires n'a été trouvée.

La solubilité du fer dans la solution solide (Ti,V) de structure cubique centrée (*cc*) atteint au moins 15 at.% pour tout rapport Ti/V, alors que la solubilité maximale rapportée par [Tsi61a] pour un rapport Ti/V de 1 est 5 at.% Fe.

La solubilité du titane dans la phase σ et dans la phase *cc* riche en fer est d'environ 4 at%. L'étude de la boucle gamma du domaine riche en fer ne faisait pas partie du présent travail.

Le domaine de stabilité de la structure $C14$ s'étend de Fe_2Ti à la composition

$Ti_{33}V_{33}Fe_{33}$, ce qui est en accord avec l'observation faite par Tsin-Khua et Kornilov [Tsi60], selon laquelle cette dernière composition présente la même structure que Fe_2Ti. De plus, si l'on considère la ligne FeTi–V, la solubilité de cette phase de $Ti_{39}V_{22}Fe_{39}$ à $Ti_{33}V_{34}Fe_{33}$ correspond aux valeurs rapportées dans la section pseudobinaire de [Tsi60] (voir figure 3.5 page 57).

La solubilité du vanadium dans la phase de structure *B*2, extension ternaire de la phase FeTi, atteint 9,1 at.%, alors que 5 at.% ont été mesurés par Tsin-Khua et Kornilov [Tsi60].

La synthèse de l'échantillon numéro 30 de composition nominale $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ a permis de déterminer un équilibre triphasé entre les phases *B*2 et *C*14. Si la composition de la phase *C*14 mesurée dans cet échantillon est en accord avec celle rapportée par Tsin-Khua et Kornilov [Tsi61a], la composition de la phase *B*2 de notre composé est 7 at.% plus riche en vanadium. Mais la plus grande différence a été trouvée sur la composition de la phase cubique centrée, $Ti_{57,3}V_{19,9}Fe_{22,8}$, qui diffère fortement de celle observée par Tsin-Khua et Kornilov [Tsi61a], qui ont rapporté $Ti_{79}V_4Fe_{17}$.

Deux autres équilibres triphasés impliquant les phases *C*14, *cc* et σ ont pu être délimités, bien que les compositions exactes des phases coexistantes n'aient pas pu être déterminées du fait de l'extension trop étroite de ces deux domaines triphasés. L'existence de ces équilibres avait également été prédite par Raghavan [Rag87].

3.2.2 Le système Fe–Ti–V à 1200 °C

Afin d'étudier les relations de phases à 1200 °C, quatorze échantillons ont été recuits à cette température. La figure 3.18 présente la section isotherme correspondante, et les caractéristiques des phases constitutives des différents échantillons sont détaillées dans le tableau 3.3.

Pour tous les échantillons recuits à 1200 °C exceptés ceux qui sont monophasés de structure cubique centrée contiennent une petite quantité de phase oxyde (environ 1 % en volume).

Par ailleurs, l'analyse microsonde de l'échantillon numéro 44 a montré la présence de tantale dans la phase *C*14 (type structural $MgZn_2$), due à une contamination par la feuille métallique enveloppant le matériau pendant le recuit. Les informations fournies par cette phase n'ont donc pas été prises en compte lors du tracé de la figure 3.18.

La figure 3.19 présente une micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 41 de composition $Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$.

Toutes les phases rencontrées dans la section isotherme à 1000 °C sont également observées à 1200 °C, ainsi que le liquide, comme le prévoit le diagramme binaire Fe–Ti.

La solubilité du fer dans la phase de structure cubique centrée atteint au moins 22 at.% pour des rapports Ti/V inférieurs à 1, ce qui est plus de 5 at.% supérieur aux valeurs observées à 1000 °C.

L'équilibre entre les phases *C*14 et σ est toujours présent à 1200 °C, la solubilité du titane dans la phase σ (6,9 at.%) étant légèrement supérieure à celle à 1000 °C (4,6 at.%).

Lors de la synthèse des échantillons destinés à être recuits à 1200 °C, deux échantillons, de compositions nominales $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ et $Ti_{60}V_{10}Fe_{30}$, ont également été préparés et recuits à 1200 °C en four résistif comme les autres échantillons. Cependant, contrairement à ces derniers, ces deux échantillons étaient inexploitables à la sortie du four de recuit. En effet, ils avaient réagi avec la feuille de tantale les enveloppant initialement et

TABLEAU 3.3 – *Analyse de phases des échantillons recuits à 1200 ˚C pendant trois semaines. La composition des phases constitutives a été mesurée par microsonde électronique, la structure et les paramètres de maille à 25 ˚C ont été déterminés par diffraction des rayons X. cc : cubique centré.*

Échantillon numéro	Composition atomique nominale	Phase	Compositions mesurées (at.%) Ti	V	Fe	Paramètres de maille (nm) a	c
34	$Ti_8V_{36}Fe_{56}$	σ	6,9(1)	38,6(1)	54,5(1)	0,89662(5)	0,46329(3)
		$C14^{\dagger}$	24(1)	19(1)	57(1)	0,4800(2)	0,7803(4)
35	$Ti_{10}V_{22}Fe_{68}$	*cc*	5,5(2)	25,9(3)	68,6(2)	0,2909(1)	—
		$C14^{\dagger}$	23(2)	12(2)	65(1)	0,4778(5)	0,779(2)
36	$Ti_{10}V_{44}Fe_{46}$	*cc*	7,7(1)	48,2(1)	44,1(1)	0,29334(6)	—
		$C14^{\dagger}$	25(1)	24(1)	51(1)	0,4819(5)	0,784(1)
37	$Ti_{13}V_{67}Fe_{20}$	*cc*	12,4(2)	68,4(3)	19,2(1)	0,29919(7)	—
38	$Ti_{20}V_{10}Fe_{70}$	*cc*	6,1(1)	18,1(1)	75,9(2)	0,28983(4)	—
		*C*14	25,6(1)	7,6(1)	66,7(1)	0,47724(2)	0,77810(4)
39	$Ti_{20}V_{14}Fe_{66}$	$cc^{\dagger}$	6(1)	24(1)	70(1)	0,29034(4)	—
		*C*14	25,4(1)	10,9(2)	63,8(1)	0,47779(2)	0,77828(4)
40	$Ti_{22}V_{21}Fe_{57}$	$\sigma^{\dagger}$	7(1)	39(1)	53,2(5)	0,89722(9)	0,4637(1)
		*C*14	25,0(1)	19,1(2)	55,9(2)	0,48049(2)	0,78076(4)
41	$Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$	*cc*	21,1(1)	54,6(2)	24,3(1)	0,29924(4)	—
		*C*14	32,1(1)	30,0(2)	38,0(2)	0,48844(8)	0,7963(2)
42	$Ti_{30}V_{45}Fe_{25}$	*cc*	29,4(1)	48,5(2)	22,1(1)	0,30229(3)	—
		*C*14	35,0(1)	30,0(3)	35,1(2)	0,49046(8)	0,7994(2)
43	$Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$	*cc*	29,2(1)	50,7(2)	20,1(1)	0,30379(9)	—
44	$Ti_{36}V_{42}Fe_{22}$	*cc*	36,8(2)	40,6(3)	22,3(2)	0,30508(3)	—
		$C14^{*}$	35,7(2)	28,9(2)	35,5(2)	0,49194(6)	0,8020(2)
45	$Ti_{40}V_{10}Fe_{50}$	*B*2	45,0(2)	5,6(2)	49,4(2)	0,29719(4)	—
		*C*14	35,4(2)	13,7(2)	50,9(2)	0,48574(4)	0,7902(1)
46	$Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$	*C*14	37,7(2)	22,2(2)	40,1(2)	—	—
		Liquide	49(1)	18(1)	33(1)	—	—
47	$Ti_{50}V_{30}Fe_{20}$	*cc*	50,6(1)	28,7(2)	20,7(2)	0,30885(4)	—

L'incertitude relative au dernier chiffre significatif est donnée entre parenthèses.
Tous les échantillons exceptés les monophasés de structure *cc* contiennent une petite quantité de phase oxyde (environ 1 % en volume).
$*$ Cette phase a été contaminée par du tantale (taux inférieur à 1 at.%).
† Du fait de la microstructure fine de cette phase, sa composition n'a pas pu être mesurée précisément par microsonde électronique.

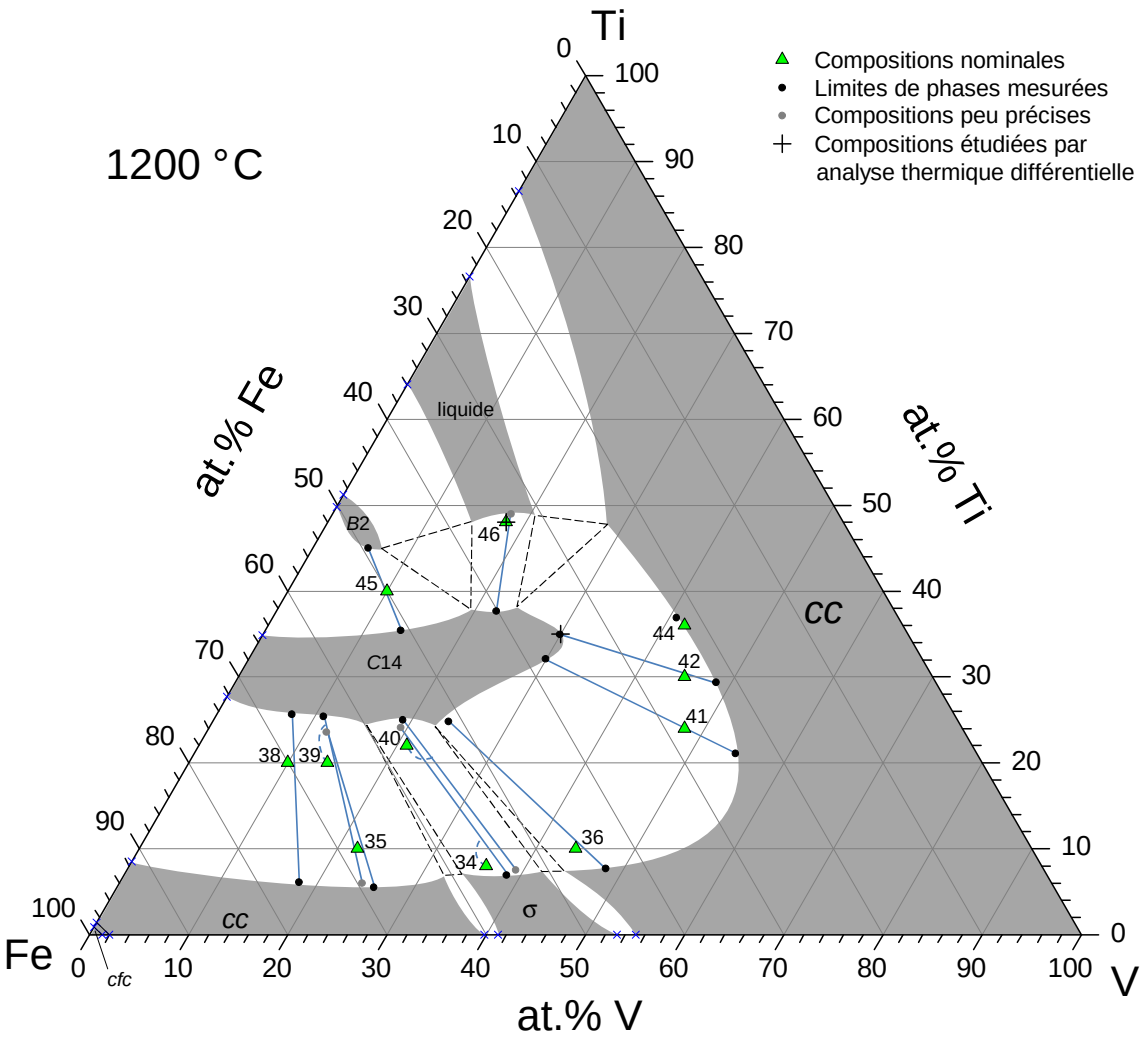


FIGURE 3.18 – *Section isotherme à 1200 ˚C du diagramme de phases du système Fe–Ti–V. Les limites de phases ont été tracées pour respecter les données expérimentales présentées tableau 3.3. Les pointillés représentent des limites de domaines spéculatives. cc : cubique centré, C14 : type structural $MgZn_2$ (hexagonal), B2 : type structural CsCl. Les compositions étudiées par analyse thermique différentielle sont également indiquées (voir section 3.2.3).*

ne formaient plus qu'un amas noirâtre avec lequel le tantale avait fusionné. Compte tenu de la présence de liquide dans le système binaire Fe–Ti à cette température et pour une composition proche (voir section 3.1), nous en avons déduit que du liquide s'était formé dans ces échantillons, ayant entraîné la réaction avec le tantale.

Dans l'échantillon de composition $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$, une structure solide semblait avoir subsisté, laissant penser qu'un équilibre solide–liquide était présent à 1200 ˚C. Nous avons souhaité étudier plus précisément les caractéristiques de cet équilibre, notamment les compositions des phases solide et liquide. Étant donné qu'un recuit en four résistif entraîne une réaction de l'échantillon avec le tantale lorsque du liquide est présent, nous avons opté pour un recuit court d'une journée en four à induction.

L'échantillon numéro 46, de composition nominale $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$, a donc été recuit à 1200 ˚C en four à induction, la température étant contrôlée par un pyromètre. Pendant le recuit, la présence d'une phase liquide a été observée visuellement, alors qu'une partie de l'échantillon est restée solide. La figure 3.20 montre l'interface solide – liquide après

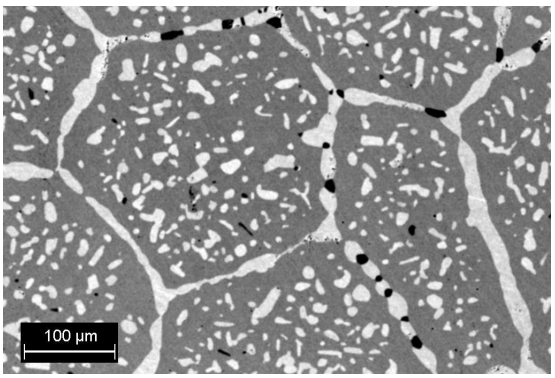


FIGURE 3.19 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 41 de composition nominale $Ti_{24}V_{48}Fe_{28}$ recuit à 1200 ˚C. Phase claire : C14 ; phase intermédiaire : cc ; phase foncée : phase oxyde.*

refroidissement. L'analyse de l'échantillon trempé a révélé que le solide était la phase $C14$ de composition $Ti_{37,7}V_{22,2}Fe_{40,1}$. Le liquide s'est décomposé en trois phases de structures cubique centrée, $C14$ et $B2$ de compositions respectives $Ti_{54,1}V_{18,0}Fe_{27,9}$, $Ti_{39,7}V_{21,8}Fe_{38,6}$ et $Ti_{48,0}V_{9,7}Fe_{42,3}$. La composition du liquide a alors été déterminée en combinant les mesures de microsonde électronique des phases constitutives avec l'analyse d'images de microscopie à balayage en utilisant le programme ImageJ [Abr04] (figures 3.21 et 3.22). Nous avons ainsi pu calculer la fraction volumique de chaque phase, puis, grâce aux paramètres de maille mesurés par diffraction des rayons X, la fraction molaire. Cette analyse nous a fourni la composition du liquide présent à 1200 ˚C : $Ti_{49}V_{18}Fe_{33}$.

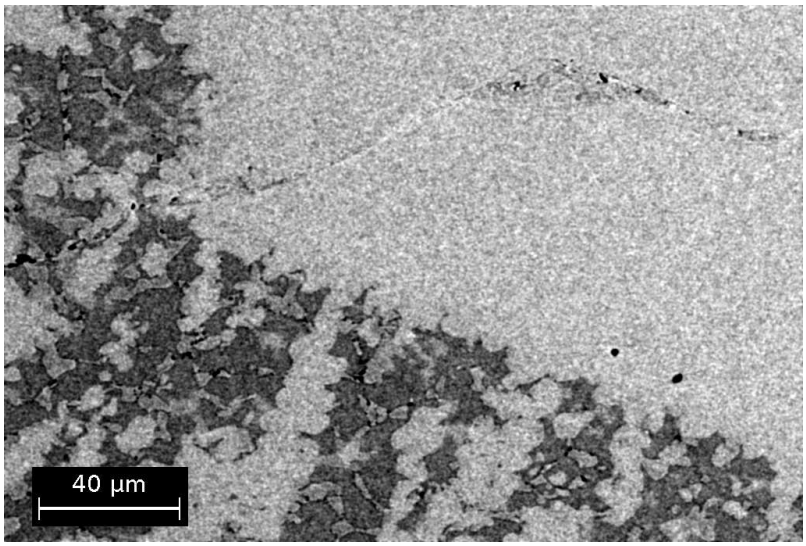


FIGURE 3.20 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de l'échantillon numéro 46 de composition nominale $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$, recuit à 1200 ˚C. Zone monophasée : phase C14 restée à l'état solide à 1200 ˚C. Zone triphasée : correspond à la phase qui était liquide à 1200 ˚C, et qui s'est décomposée en cc (foncé) + C14 (clair) + B2 (intermédiaire) au refroidissement.*

L'existence de cet équilibre Liquide + $C14$ à 1200 ˚C implique l'existence à cette température des deux équilibres triphasés situés de part et d'autre de ce domaine biphasé : *cc* + Liquide + $C14$ et $B2$ + Liquide + $C14$ (voir figure 3.18).

Par ailleurs, deux équilibres triphasés *cc* + $C14$ + σ sont attendus comme à 1000 ˚C,

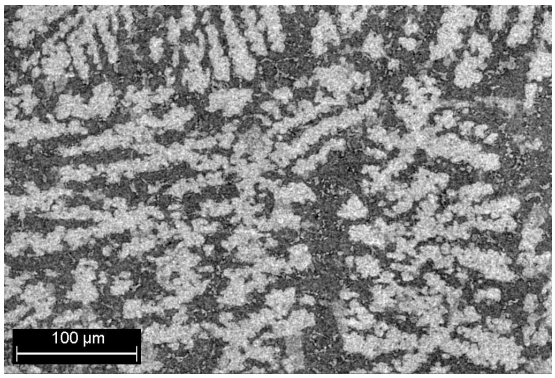


FIGURE 3.21 – *Micrographie aux électrons rétrodiffusés de la zone triphasée issue du liquide pour l'échantillon numéro 46 de composition nominale $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$, recuit à 1200 ˚C.*

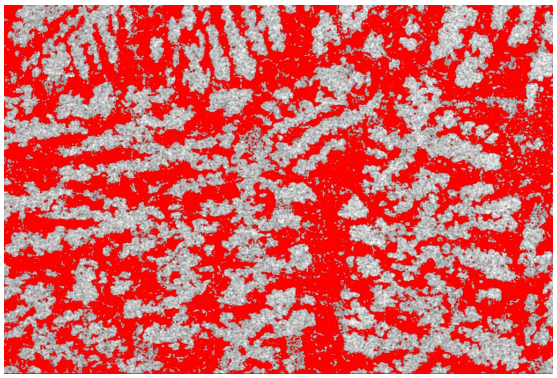


FIGURE 3.22 – *Analyse d'image de la figure 3.21. Un seuil de luminosité a été fixé, permettant de calculer la surface occupée par la phase claire (structure C14).*

mais du fait de l'étroitesse de ces domaines, leurs limites n'ont pas pu être déterminées, et sont donc symbolisées par des pointillés sur la figure 3.18.

3.2.3 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle de deux échantillons de compositions nominales $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ (figure 3.23) et $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$ (fig 3.24) a été effectuée. Leurs compositions sont représentées par des croix sur les figures 3.12 et 3.18.

Comme on peut le voir sur la figure 3.12, l'échantillon de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ recuit à 1000 ˚C est constitué uniquement de la phase de structure $C14$. Sur la figure 3.23, aucune transformation n'est observée à une température inférieure à 1250 ˚C. À la fin de la mesure, l'échantillon avait complètement fondu, indiquant l'apparition de la phase liquide entre 1250 ˚C et 1300 ˚C.

La figure 3.24 montre un pic endothermique marqué à 1140 ˚C lors de la chauffe, caractéristique d'une transformation invariante. Un épaulement est observé à 1160 ˚C, pouvant être attribué à la disparition d'une phase présente en petite quantité dans l'échantillon. À des températures plus élevées, une transformation endothermique s'étend jusqu'à 1270 ˚C, puis à des températures supérieures à 1270 ˚C, aucune transformation n'est observée, puisque l'échantillon est totalement liquide, comme cela a été observé à la fin de la mesure.

Une interprétation plus approfondie de cette mesure, basée sur l'analyse des autres résultats, sera proposée section suivante page 77.

3.3 Discussion

Lors de l'étude des propriétés de stockage de l'hydrogène d'un composé métallique, une relation entre la pression d'équilibre à une température donnée et les paramètres de maille de l'échantillon non hydrogéné est souvent observée (voir figures 1.6 page 17 et 1.12 page 32). Afin de faciliter l'étude de la dépendance entre la composition et les propriétés d'hydrogénation des alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V,

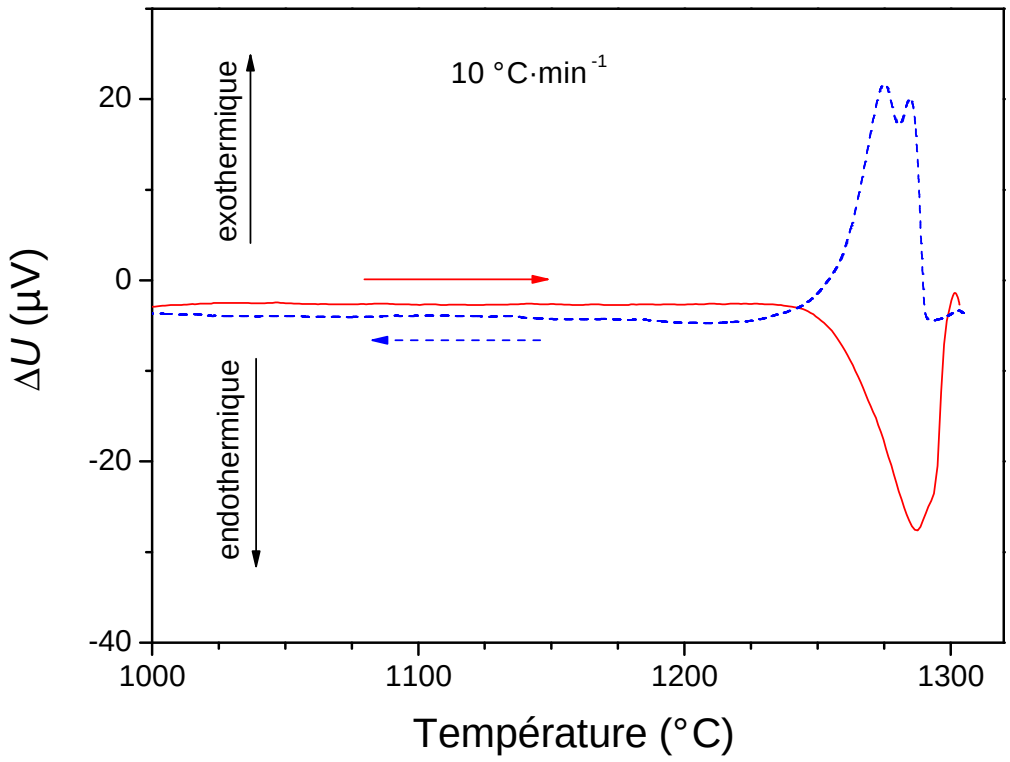


FIGURE 3.23 – *Analyse thermique différentielle de l'échantillon de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$.*

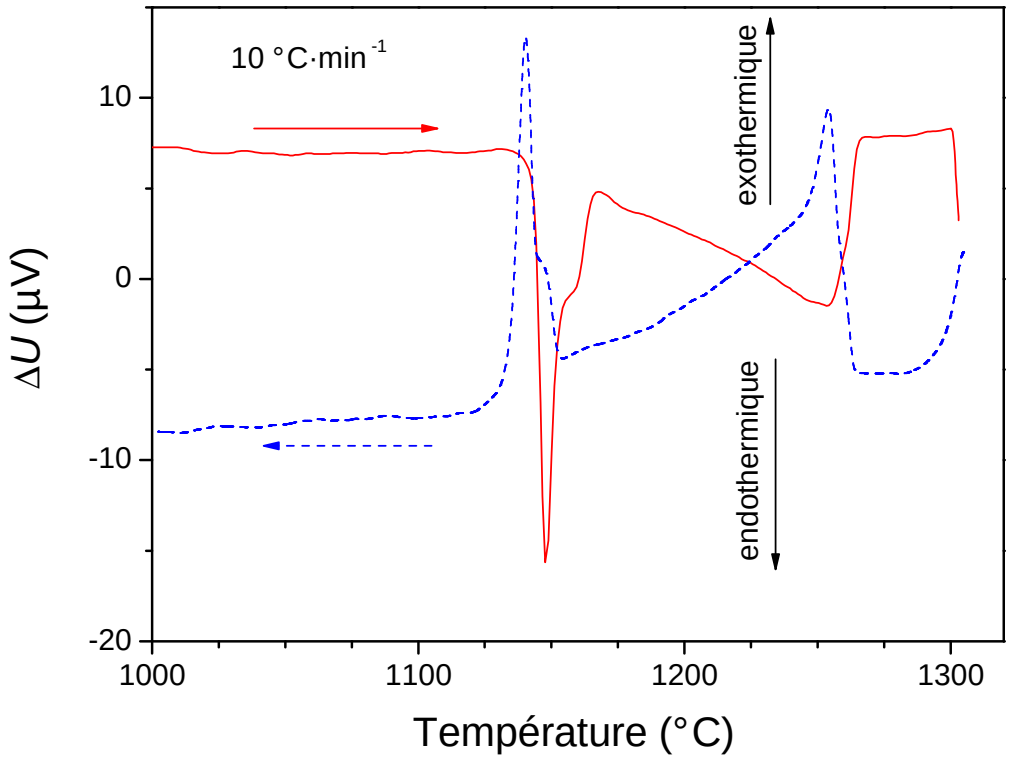


FIGURE 3.24 – *Analyse thermique différentielle de l'échantillon de composition $Ti_{48}V_{18}Fe_{34}$.*

nous proposons ici de déterminer une relation entre le paramètre de maille et la composition dans cette phase.

Nous avons pour cela considéré toutes les phases de structure cubique centrée des tableaux 3.2 et 3.3 pour lesquelles le taux de fer est inférieur à 30 at.%, ainsi que les données de la littérature pour les métaux purs Ti [Mur87b] et V [Jan98] (voir tableau 3.1 page 56), tous les paramètres de maille ayant été mesurés à température ambiante.

Une relation linéaire a été observée entre le paramètre de maille et les concentrations en Ti, V et Fe. Ceci est visible sur la figure 3.25, où le paramètre de maille a été tracé en fonction de la composition des phases de structure cubique centrée. Si, pour un angle quelconque, on observe un nuage de points, il existe un angle pour lequel les points semblent alignés. Ceci signifie que les points sont dans un plan, qui pour cet angle d'observation précis est vu par la tranche. La régression linéaire a fourni l'équation (3.1) :

$$a = 0{,}3281 \cdot x_{\mathrm{Ti}} + 0{,}3027 \cdot x_{\mathrm{V}} + 0{,}2703 \cdot x_{\mathrm{Fe}} \tag{3.1}$$

où a est le paramètre de maille en nm, x_{Ti}, x_{V} et x_{Fe} sont respectivement les fractions molaires de titane, vanadium et fer dans la phase de structure cubique centrée.

Le coefficient de détermination de cette régression vaut $R^2 = 0{,}999998$, l'écart entre le paramètre modélisé et le paramètre réel étant de l'ordre du $10\,000^{\text{ème}}$ de nanomètre.

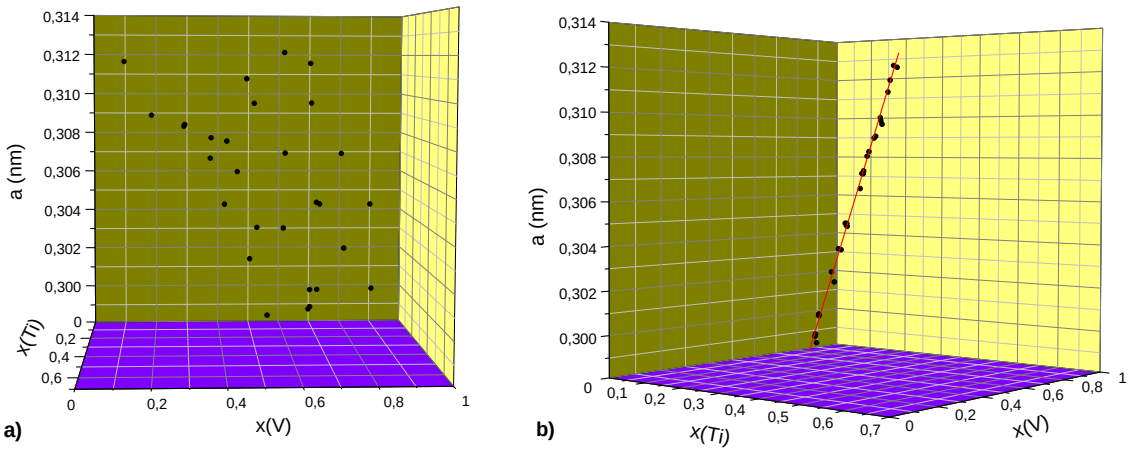


Figure 3.25 – *Tracé en trois dimensions du paramètre de maille à température ambiante des phases de structure cubique centrée en fonction de la composition. a) Angle d'observation quelconque. b) Pour cet angle d'observation, les points semblent alignés. Ceci signifie que les points sont dans un plan, qui est ici vu par la tranche.*

L'équation (3.1) est en accord avec la régression des paramètres de maille dans le système Ti–V proposée par Murray [Mur89], et avec les valeurs mesurées par Nomura [Nom95] et Lynch [Lyn85]. Cette linéarité entre paramètre de maille et composition, souvent appelée loi de Vegard [Veg21], est observée dans beaucoup d'autres solutions solides. Elle indique que sur cette gamme de composition, les atomes peuvent être considérés comme des sphères dures.

En ce qui concerne les phases de structure cubique centrée contenant plus de 30 at.% de fer, et qui contiennent également moins de 10 at.% de titane, un écart à la linéarité a été observé. Ceci est cohérent avec la non-linéarité du paramètre de maille de cette phase dans le système binaire Fe–V [Smi89] (voir figure 3.26), où une déviation négative par

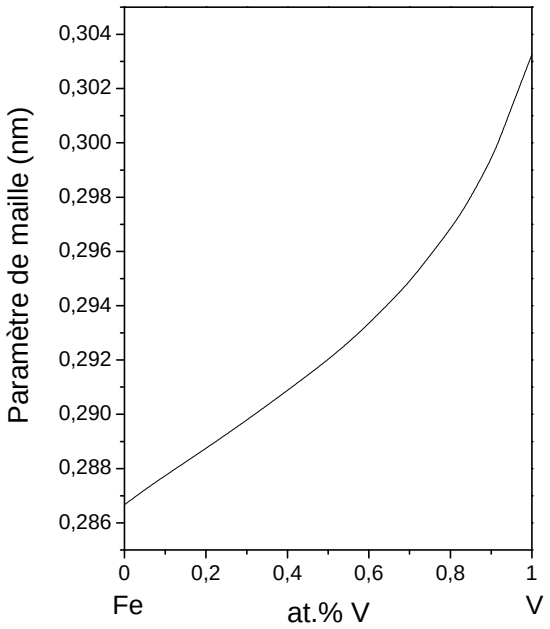


FIGURE 3.26 – *Évolution du paramètre de maille à 25 ˚C de la phase de structure cubique centrée dans le système Fe–V, d'après [Smi89].*

rapport à la loi de Vegard est observée. Cette déviation a été attribuée à un ordre à courte distance [Sed78, Mir82, Bok79].

La figure 3.27 présente les compositions des phases de structure cubique centrée considérées dans ce travail.

Les coefficients des différentes fractions molaires dans l'équation (3.1) peuvent en première approximation être considérés comme les paramètres de maille à 25 ˚C des éléments purs. Le tableau 3.4 propose une comparaison de ces valeurs avec les valeurs réelles tirées du tableau 3.1.

TABLEAU 3.4 – *Comparaison des paramètres de maille à 25 ˚C des éléments purs modélisés par l'équation (3.1) et réels (valeurs tirées du tableau 3.1).*

	Ti	V	Fe
Paramètre de maille modélisé (nm)	0,3281	0,3027	0,2703
Paramètre de maille réel (nm)	0,3276	0,3027	0,2867

On constate que le paramètre de maille modélisé du vanadium pur est identique au paramètre de maille mesuré, ce qui est logique puisque le vanadium est l'élément majoritaire dans la plupart des compositions utilisées pour réaliser la régression. L'erreur effectuée sur le paramètre de maille du titane est de 0,1 %, alors qu'elle est de 6 % pour le fer, ce à quoi on pouvait s'attendre du fait de la non linéarité entre le paramètre de maille et la composition dans le système Fe–V (voir figure 3.26). Le coefficient relatif à la fraction molaire de fer dans l'équation (3.1) doit donc être considéré comme un paramètre décrivant la modification du paramètre de maille d'un alliage Fe–Ti–V contenant moins de 30 at.% de fer lorsqu'on lui ajoute une petite quantité de fer, et non comme le paramètre de maille du fer pur.

Grâce à cette analyse du paramètre de maille de la phase de structure cubique centrée, nous sommes maintenant en mesure de prédire le paramètre de maille d'une phase cubique

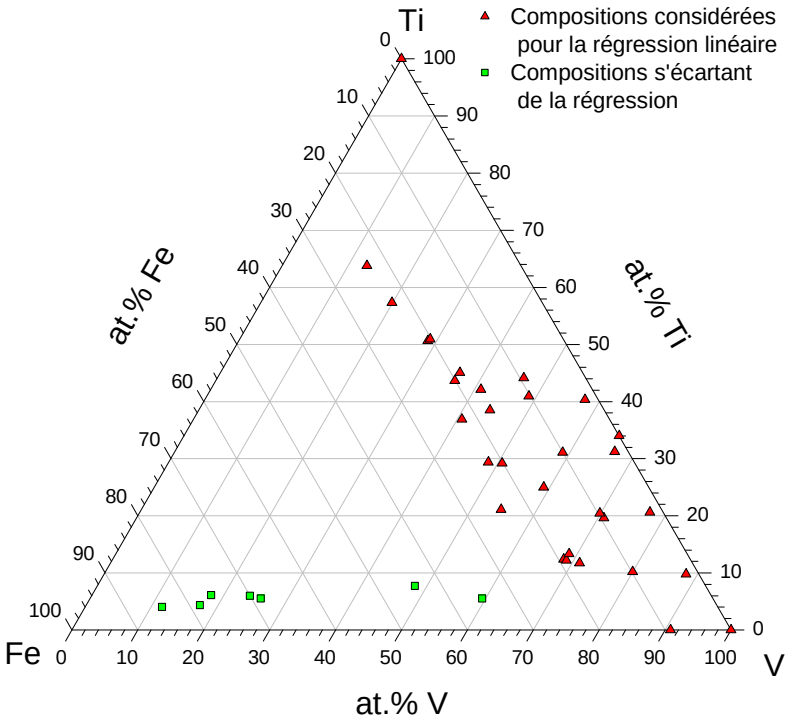


FIGURE 3.27 – *Composition des phases de structure cubique centrée. Les triangles représentent les compositions utilisées pour la régression multilinéaire du paramètre de maille (équition (3.1)), les carrés représentent les compositions s'écartant de la régression.*

centrée connaissant sa composition.

Comme nous l'avons vu section 3.2, certains de nos résultats diffèrent de ceux obtenus par Tsin-Chua et Kornilov. Ces différences peuvent être attribuées à la mise en œuvre de procédures expérimentales différentes. Le principal atout que nous avons par rapport à ce groupe de recherche est l'utilisation systématique de la microsonde électronique, qui fournit une mesure fiable de la composition des phases constituant l'échantillon. Il n'est notamment pas nécessaire de synthétiser plusieurs échantillons de compositions nominales différentes et observer pour quelle composition on passe d'un échantillon monophasé à un échantillon biphasé pour déterminer la limite de solubilité d'une phase. Nous avons également utilisé la microscopie aux électrons rétrodiffusés pour l'observation des échantillons, ce qui a l'avantage d'apporter un bon contraste entre les phases, sans avoir besoin de recourir à une attaque chimique de la surface à observer, et offre un grossissement supérieur à la métallographie optique, méthode sur laquelle Tsin-Chua et Kornilov ont basé leurs observations.

D'autre part, nos mesures de diffraction des rayons X ont bénéficié de l'utilisation de la méthode de Rietveld (voir section 2.2.1 page 38), qui permet de détecter la présence de phases très minoritaires et de déterminer précisément les paramètres de maille, ainsi que du perfectionnement des appareillages depuis les travaux de Tsin-Chua et Kornilov. Les résultats que nous avons obtenus par diffraction des rayons X sont donc plus précis que ceux réalisés par ces chercheurs.

On peut également se demander si la durée de recuit qu'ils ont mise en œuvre (48 h pour les recuits à 1000 °C) était suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique, alors que nos recuits à cette température ont duré trois semaines. Enfin, la pureté des

métaux que nous avons utilisés est supérieure à celle de ce groupe, qui étaient : 99,7 %Ti, 98,7 %V, et du fer apporté par un alliage FeTi de pureté non précisée [Tsi61a, Tsi61b]. Les impuretés ont pu modifier les équilibres, donnant ainsi des données erronées sur le diagramme de phases. La pureté des métaux de départ que nous avons mis en œuvre est beaucoup plus élevée, avec un taux d'impureté dix fois plus faible pour le vanadium (99,9 %V) et trois cent fois plus faible pour le titane (99,99 %Ti), la pureté du fer s'élevant à 99,98 %Fe.

Que ce soit au niveau de la pureté des métaux de départ utilisés pour la synthèse des échantillons, du temps de recuit ou des techniques d'analyse mises en œuvre, notre travail a donc fourni des résultats d'une plus grande précision que ceux de Tsin-Chua et Kornilov, réalisés dans les années 1950 et 1960.

Le présent travail démontre qu'à 1000 °C ainsi qu'à 1200 °C, la phase $C14$ s'étend de manière continue de Fe_2Ti jusqu'au centre de la section ternaire, en très bon accord avec les mesures de Prima et Tretyachenko [Pri87] : ces chercheurs ont en effet étudié l'équilibre entre phases à 1200 °C selon la ligne isoconcentration pour laquelle la fraction molaire de titane vaut 33,3 at.%. Ils en ont déduit que la limite du domaine d'homogénéité de la phase de structure $C14$ est située entre 30 et 33 at.% de vanadium.

Ce domaine d'homogénéité de la phase $C14$ présente une forme inhabituelle et peut s'extrapoler comme une courbe reliant Fe_2Ti à Ti_2V. Ceci suggère que des atomes non seulement de vanadium, mais également de titane se substituent aux atomes de fer dans cette phase.

Aucune modification significative de la forme de la phase $C14$ n'a été observée entre les deux sections. La différence la plus sensible se situe au niveau de la zone la plus riche en vanadium, qui contient 3 at.% de moins de vanadium à 1200 °C qu'à 1000 °C.

Si on compare les sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C (figure 3.28), on constate qu'une augmentation de la température conduit à une extension du domaine de structure cubique centrée pour des rapports Ti/V inférieurs à 1. Cette observation est très intéressante pour l'étude des propriétés d'hydrogénation des alliages de structure cubique centrée, puisqu'elle montre que la synthèse d'échantillons de cette structure avec un taux de fer de 20 at.% ou plus peut être réalisée simplement en augmentant la température de 1000 °C à 1200 °C.

D'après le diagramme binaire Fe–V, on s'attend à ce que les deux domaines cubique centré, celui basé sur le fer α et celui basé sur la solution solide (Ti,V), fusionnent à 1252 °C avec la disparition la phase σ, aboutissant à un domaine cubique centré s'étendant du titane β jusqu'au fer α.

Les micrographies des échantillons recuits à 1000 °C ont été étudiées afin de déterminer, pour chaque échantillon, la phase qui a cristallisé en premier (phase primaire). Par exemple, nous avons identifié la phase cubique centrée, qui s'est ensuite transformée en phase σ (claire) figure 3.13, la phase $C14$ (foncée) figure 3.15, et la phase cubique centrée (foncée) figure 3.16 comme les phases s'étant solidifiées en premier, car elles présentent une forme dendritique. La structure fine observée figure 3.14 indique que la composition nominale correspond à une composition eutectique, les deux phases se formant simultanément lors du refroidissement du liquide.

Ces observations indiquent que le liquidus (ensemble des couples composition – température pour lesquels, lors du refroidissement, le premier cristal de solide se forme) est composé de trois sous-surfaces, où soit la phase cubique centrée, soit la phase $C14$, soit

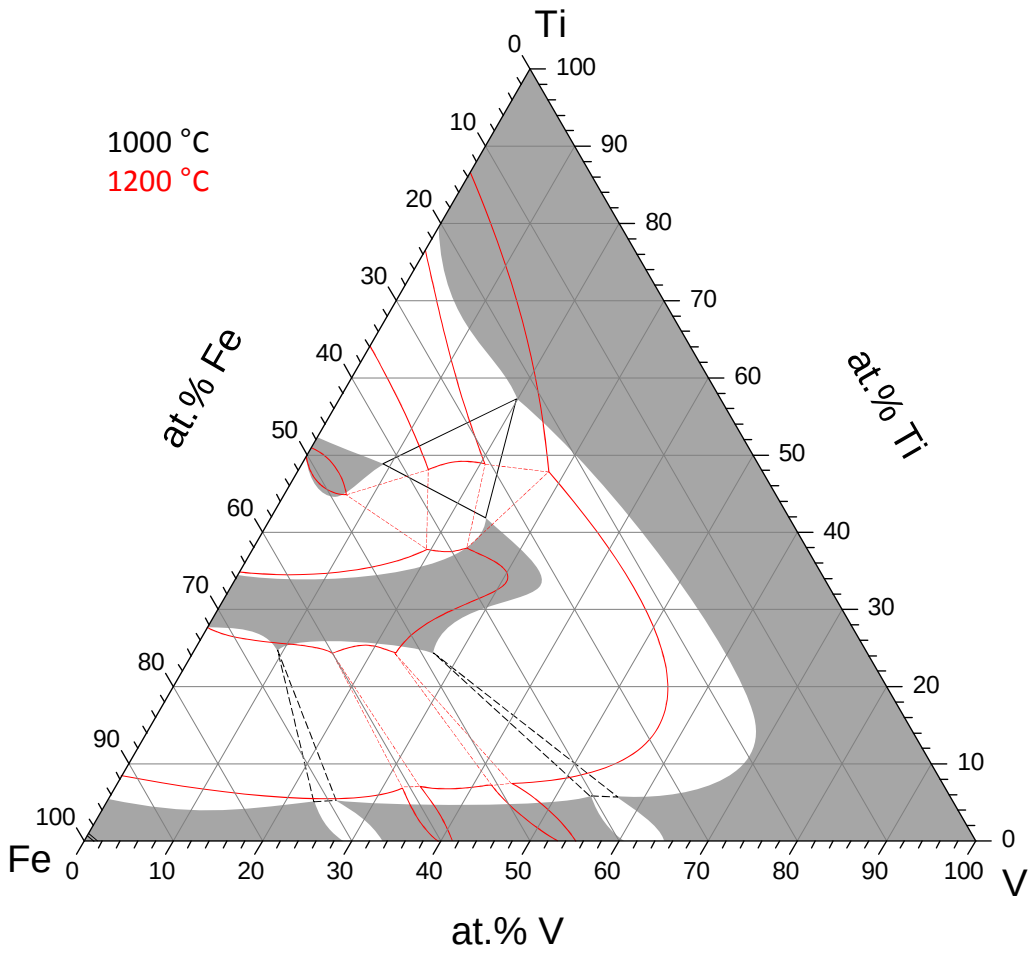


FIGURE 3.28 – *Superposition des sections isothermes à 1000 °C (figure 3.12) et 1200 °C (figure 3.18).*

la phase $B2$ se forme en premier lors du refroidissement. Le point d'intersection de ces trois sous-surfaces correspond alors à la composition du liquide en équilibre avec les trois phases solides. À cette température, il y aura donc un équilibre entre quatre phases dont une liquide.

Plus d'informations sur la nature de cette transformation invariante sont obtenues grâce à l'étude de l'évolution des équilibres entre les phases cubique centrée (cc), $B2$, $C14$ et liquide entre 1000 °C et 1200 °C. À 1000 °C, l'équilibre $C14$ + $B2$ + cc est observé (figure 3.12). Au-dessus de 1085 °C, l'apparition du liquide (voir figure 3.1) implique en plus l'existence d'un équilibre cc + $B2$ + Liquide. À 1200 °C, l'équilibre Liquide + $C14$ observé implique l'existence des équilibres triphasés cc + $C14$ + Liquide d'une part, et $C14$ + $B2$ + Liquide d'autre part (figure 3.18).

On peut donc en déduire qu'entre 1085 °C et 1200 °C, il y a une transformation invariante où les phases cc, $C14$, $B2$ et Liquide coexistent, ce qui est en accord avec les considérations faites plus haut sur les nappes liquidus. Légèrement en-dessous de la température de cette transformation, les équilibres cc + $B2$ + $C14$ et cc + $B2$ + Liquide sont présents, alors que les équilibres légèrement au-dessus de cette température sont $C14$ + $B2$ + Liquide et $C14$ + cc + Liquide. La figure 3.29 décrit l'évolution des différents équilibres en jeu dans cette transformation invariante.

Grâce à ces considérations, nous pouvons proposer une interprétation de la mesure d'analyse thermique différentielle présentée figure 3.24. Le pic endothermique marqué à 1140 °C lors de la chauffe correspond à la transformation invariante décrite ci-dessus, où se produit la réaction cc + $B2$ → $C14$ + Liquide (voir figure 3.29). L'épaulement observé à 1160 °C est attribué à la disparition d'un reste de phase cc ou $B2$. À des températures plus élevées, une transformation endothermique s'étend jusqu'à 1270 °C, ce qui peut être interprété comme un enrichissement du système en liquide, la quantité de phase $C14$ diminuant. À des températures supérieures à 1270 °C, l'échantillon ne serait constitué que de liquide, ce qui est en accord avec l'observation faite en fin de mesure que l'échantillon avait totalement fondu.

L'ensemble de ces observations peut être expliqué simplement par la présence d'une transformation quasi-péritectique U à 1140 °C. Ceci est en bon accord avec les calculs thermodynamiques réalisées par Cornish et Watson en combinant les informations des systèmes binaires, qui ont conduit à une transformation de type U à 1164 °C [Cor09] (voir figure 3.8 page 59). Le point eutectique proposé par Raghavan [Rag87] (figure 3.7 page 59) n'a pas été pris en compte ici, car il impliquerait la présence d'au moins deux équilibres cc + $B2$ + Liquide supplémentaires. De plus, la température de l'invariant avancée par cet auteur (1350 °C) est beaucoup plus élevée que celle observée lors de nos mesures d'analyse thermique différentielle.

En rassemblant les informations recueillies sur la transformation invariante et les études des micrographies, nous proposons figure 3.30 une projection de la surface liquidus du système Fe–Ti–V.

3.4 Conclusions

Une étude complète du système Fe–Ti–V a été effectuée. Nous avons notamment déterminé les sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C, étudié la relation entre la composition et le paramètre de maille de la phase de structure cubique centrée, et observé la présence

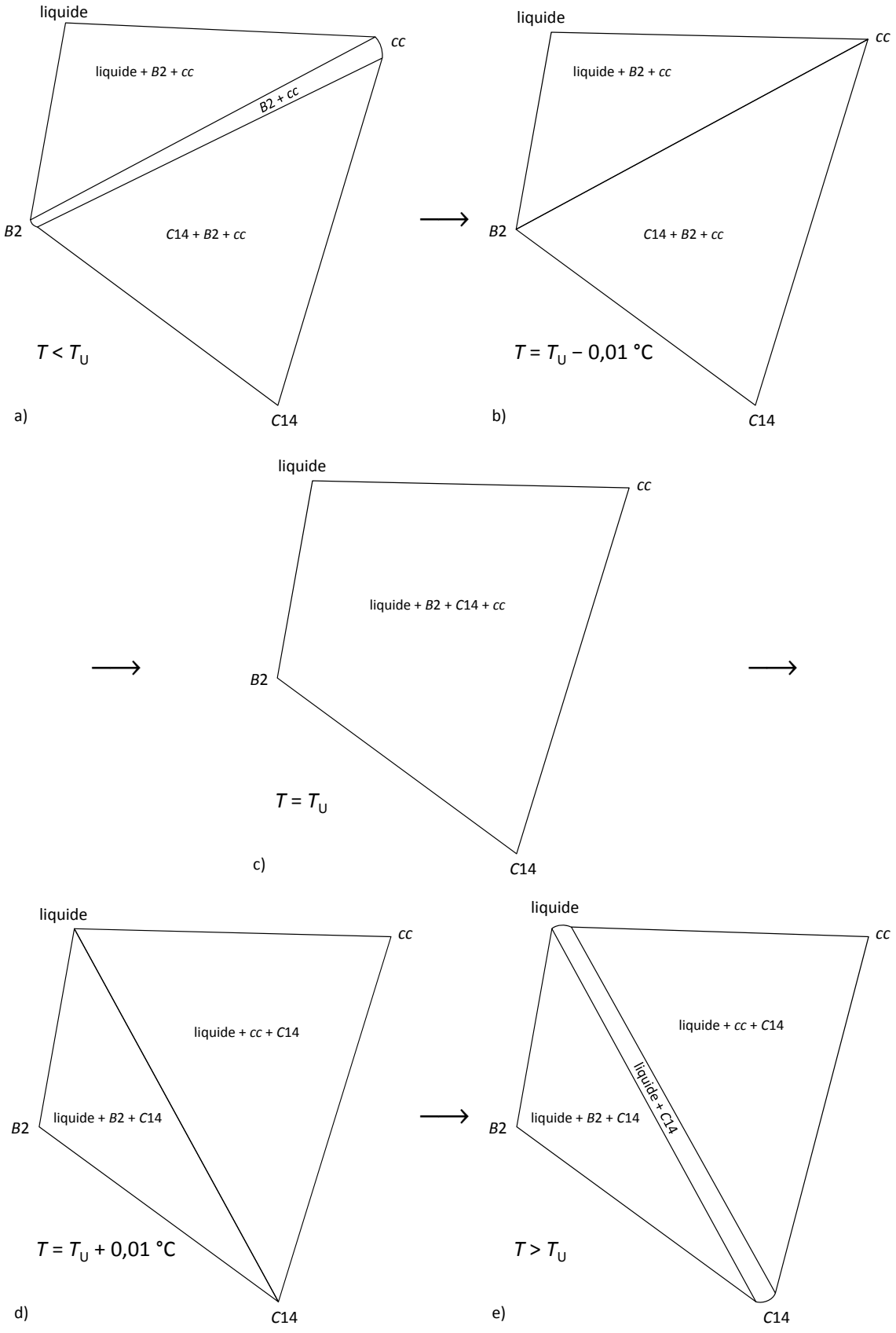


FIGURE 3.29 – *Évolution des équilibres de phases lors de la transformation quasi-péritectique de type U. T_U : température de la transformation, cc : cubique centré.*

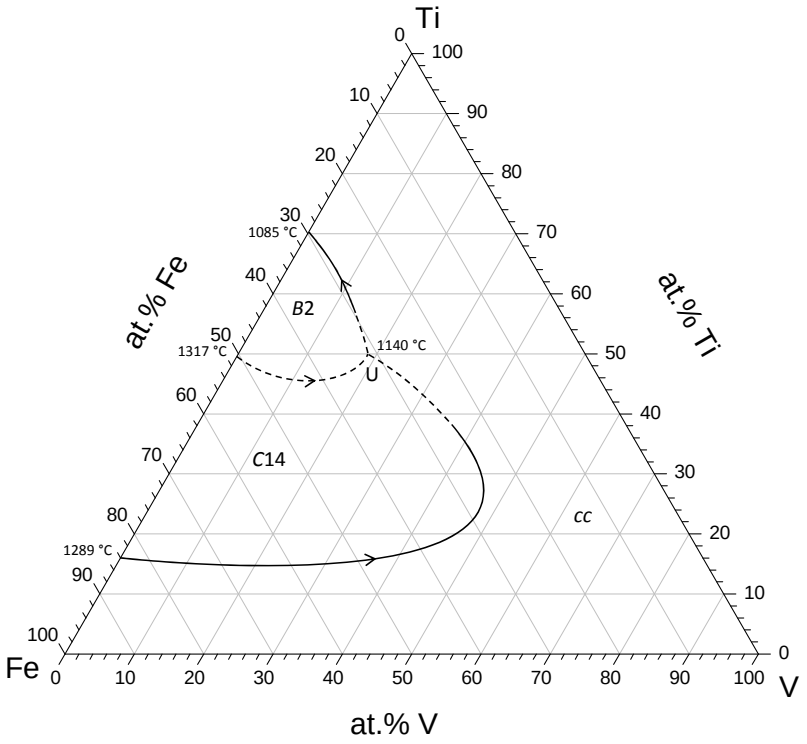


FIGURE 3.30 – *Projection de la ligne de rencontre des surfaces liquidus du système Fe–Ti–V.*

d'une transformation invariante de type U à 1140 ˚C. Nous avons également pu proposer, grâce à l'analyse des micrographies aux électrons rétrodiffusés de nos échantillons et à l'observation de la cristallisation primaire, une projection des nappes liquidus du système.

Aucune autre phase que celles présentes dans les systèmes binaires n'a été détectée. La solubilité du fer dans la phase de structure cubique centrée dépend de la température de recuit, et dépasse 20 at.% à 1200 ˚C pour un rapport Ti/V de 1. Ceci est très intéressant pour l'étude des propriétés d'hydrogénation des alliages de structure cubique centrée de ce système, puisque cela ouvre une plus large gamme de composition que celle obtenue par des recuits à 1000 ˚C. Cette limite de solubilité du fer dans la phase de structure cubique centrée est très différente de celle rapportée dans la littérature, ce qui est attribué en particulier à la meilleure pureté de nos métaux, et aux méthodes d'analyse plus précises que nous avons mises en œuvre.

Cette nouvelle détermination du diagramme de phases était nécessaire en préalable à l'étude des propriétés d'hydrogénation de la phase de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V, puisqu'un écart de plus de 10 at.% Fe existe sur la limite de solubilité du fer dans cette phase entre nos valeurs et celles de la littérature, qui étaient donc trop imprécises.

Chapitre 4

Étude des propriétés d'hydrogénation de composés de structure non cubique centrée

Nous avons déterminé dans le chapitre précédent le diagramme de phases du système Fe–Ti–V. Ce travail nous a fourni des informations sur les limites de solubilité des différentes phases du système, notamment concernant la phase de structure cubique centrée, dont l'étude des propriétés d'hydrogénation est au cœur de notre travail. Cependant, l'étude du diagramme de phases a mis en évidence l'existence d'une extension ternaire des composés Fe_2Ti, de structure $C14$, qui s'étend jusqu'à la composition $Ti_{33}V_{33}Fe_{33}$, et FeTi, de structure $B2$, qui peut contenir jusqu'à 9 at.% de vanadium. Or des composés de ces deux structures sont connus pour absorber l'hydrogène.

Nous avons donc jugé intéressant d'étudier les propriétés d'hydrogénation d'un composé monophasé de chacune de ces deux phases, les compositions étant choisies les plus proches possible de la limite du domaine d'existence.

4.1 Phase de structure $C14$

4.1.1 Données bibliographiques

Les données bibliographiques générales sur l'absorption d'hydrogène par la phase de structure $C14$ ont été présentées section 1.3.3 page 24. Nous décrivons ici les données relatives à la phase de structure $C14$ du système Fe–Ti–V.

Reilly et Wiswall [Rei74] ont étudié les propriétés d'hydrogénation d'échantillons de plusieurs compositions nominales, allant de Fe_2Ti à $FeTi_2$. Dans cette étude, ils ont observé que le composé Fe_2Ti n'absorbe pas l'hydrogène.

Miyamura et coll. [Miy97] ont eux étudié trois échantillons de structure $C14$ du système Fe–Ti–V, à savoir les concentrations $Ti_{30}V_{10}Fe_{60}$, $Ti_{20}V_{20}Fe_{60}$ et $Ti_{37}V_{26}Fe_{37}$ (les compositions sont représentées figure 4.1). Notons que les échantillons sont étudiés bruts de fusion, ce qui explique que l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{20}Fe_{60}$ soit monophasé de structure $C14$, comme cela a été observé par diffraction des rayons X. Ceci est en accord avec la projection liquidus que nous avons proposée figure 3.30. Ces trois échantillons absorbent l'hydrogène, mais les courbes pression – composition présentent une pente forte et aucun plateau de pression, ce qui signifie que les hydrures formés sont une solution solide

de l'hydrogène dans le métal. L'isotherme pression – composition à −40 °C de l'échantillon de composition $Ti_{37}V_{26}Fe_{37}$ présente une asymptote verticale à 1 H/M lorsque la pression augmente jusqu'à 15 bar, indiquant qu'il s'agit de la capacité maximale que l'on puisse atteindre dans ce domaine de pression.

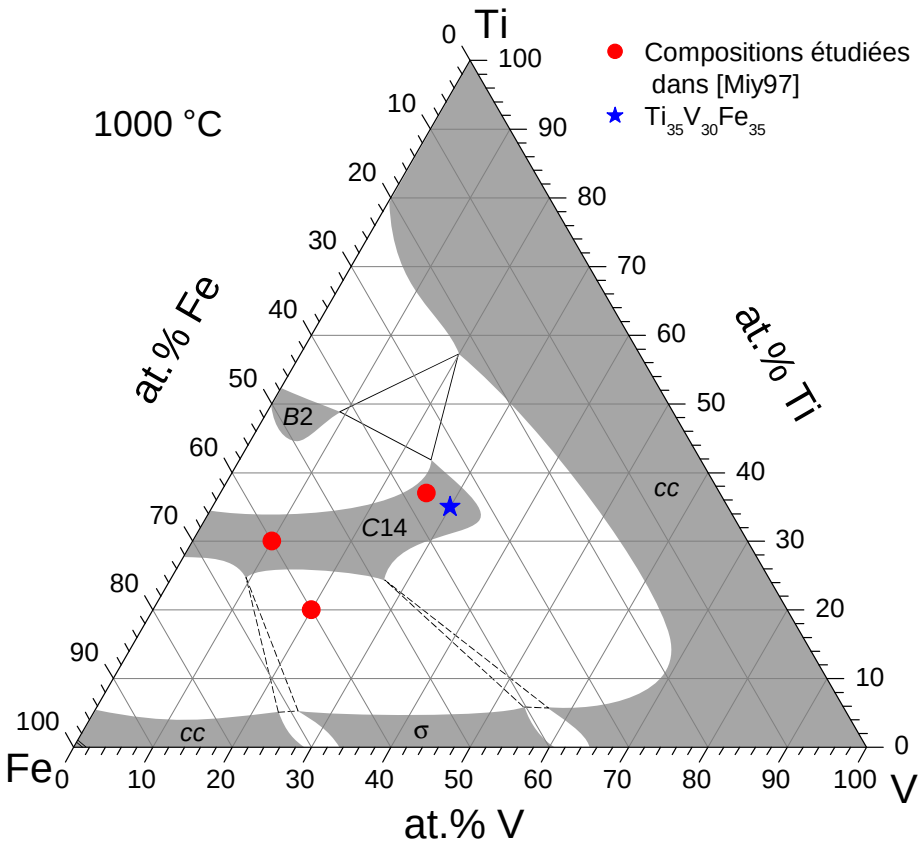


FIGURE 4.1 – *Coupe isotherme à 1000 °C sur laquelle ont été reportées les compositions étudiées par Miyamura et coll. [Miy97], ainsi que $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ étudié ici.*

4.1.2 Résultats et discussion

Nous avons étudié les propriétés d'hydrogénation de l'échantillon numéro 20, de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ recuit à 1000 °C. Cet échantillon est constitué d'une seule phase de structure *C*14 (hexagonale), dont les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau 3.2. Les courbes d'hydrogénation à 25 °C, 100 °C et 200 °C, mesurées pour des pressions comprises entre 0,01 bar et 25 bar, sont présentées figure 4.2.

On constate que les courbes pression – composition de cet échantillon ne présentent pas de plateau de pression mais une branche pentue, la capacité restant inférieure à 1 H/M. Ces propriétés sont identiques à celles observées par Miyamura et coll. sur leurs échantillons de structure *C*14. Par ailleurs, les courbes que nous avons obtenues ne présentent pas d'hystérésis.

Nous avons calculé les enthalpies de désorption pour une concentration de 0,4 H/M :

$$\Delta_{\text{dés}}H^\circ = 31{,}5(3)\,\text{kJ}\cdot\text{mol}(H_2)^{-1},\ \Delta_{\text{dés}}S^\circ = 92{,}1(8)\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}(H_2)^{-1}$$

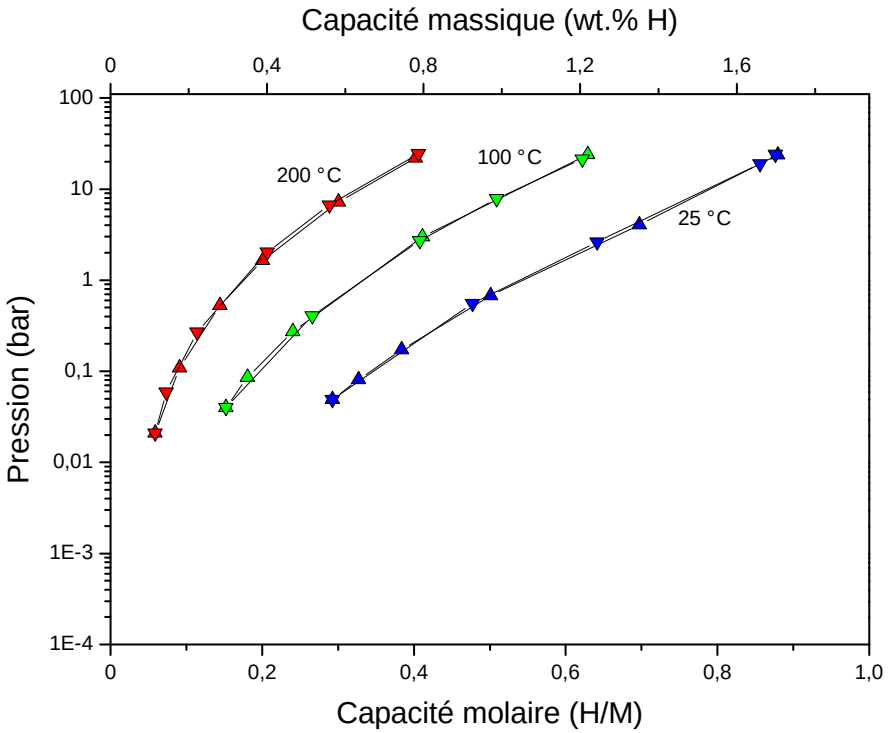


FIGURE 4.2 – *Courbes pression – composition à 25, 100 et 200 °C de l'échantillon numéro 20, de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$.*

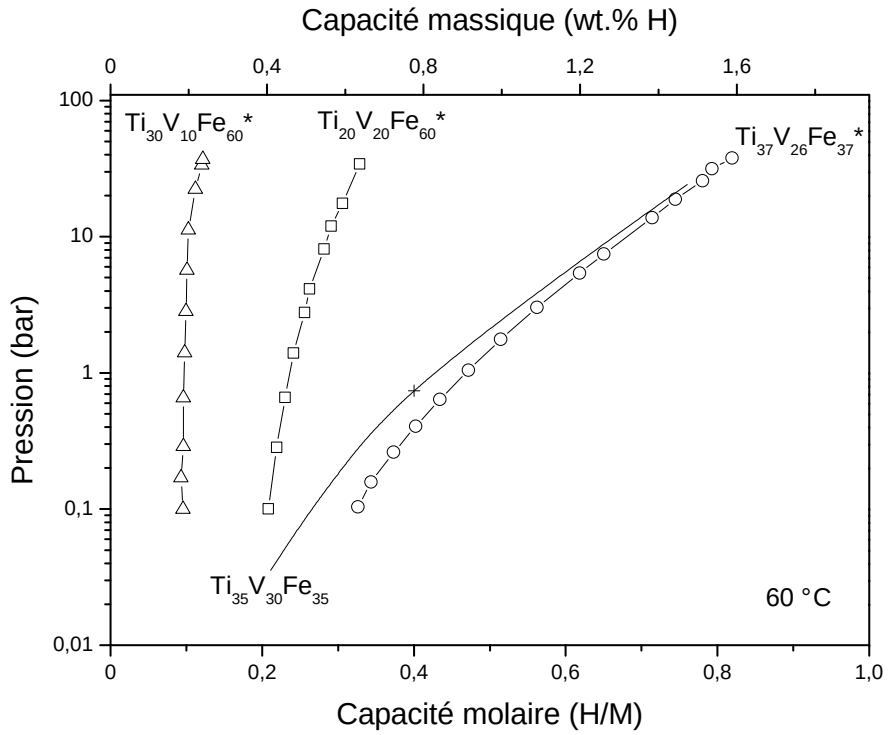


FIGURE 4.3 – *Comparaison de nos mesures avec celles réalisées par Miyamura et coll. [Miy97]. La courbe de l'échantillon de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ a été extrapolée à partir de mesures faites à d'autres températures. * Courbes issues de [Miy97].*

Compte tenu de l'absence d'hystérésis, les valeurs pour l'absorption sont identiques. On constate que l'entropie de la réaction est relativement éloignée de l'entropie du dihydrogène gazeux. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas de plateau de pression, donc pas coexistence de deux phases solides clairement distinctes. La relation de van't Hoff ne peut donc en toute rigueur pas s'appliquer. En revanche, les valeurs de $\Delta_{\text{dés}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{dés}}S^\circ$ calculées permettent de prévoir l'allure des courbes à d'autres températures que celles auxquelles les mesures ont été effectuées.

Nous avons utilisé les grandeurs thermodynamiques ci-dessus pour calculer la pression d'équilibre à 0,4 H/M à 60 °C. À partir de ce point, nous avons tracé par extrapolation l'isotherme à 60 °C, que nous avons reportée sur la figure 4.3 avec les courbes de désorption de [Miy97].

Les courbes de notre échantillon et celle de $Ti_{37}V_{26}Fe_{37}$ de [Miy97], dont la composition est très proche, se superposent quasiment, ce qui signifie que nos données sont concordantes.

4.1.3 Conclusion

Nos mesures des propriétés d'hydrogénation du composé de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$, de structure $C14$, on montré que l'ajout de vanadium au composé Fe_2Ti entraîne une activité vis-à-vis de l'hydrogène. Nous rejoignons en cela les observations faites par Miyamura et coll. [Miy97].

Si nos mesures ont montré que les courbes pression – composition de notre échantillon de composition $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$ ne présentent pas de plateau de pression, la quantité d'hydrogène absorbé n'est pas négligeable puisqu'une capacité réversible de 0,44 H/M soit 0,86 wt.% est atteinte à température ambiante pour une charge à 10 bar et une désorption à 0,1 bar. Cette capacité peut être augmentée à 0,80 H/M soit 1,54 wt.% si la charge est effectuée à 25 °C sous 25 bar, la désorption étant réalisé à 200 °C sous 0,1 bar. Une capacité proche de 1 H/M soit 1,94 wt.% est même envisageable si l'absorption est effectuée à 100 bar à 25 °C.

4.2 Phase de structure *B*2 (CsCl)

Grâce à l'étude du diagramme de phases du système Fe–Ti–V, nous savons qu'il est possible d'ajouter 5 at.% de vanadium à FeTi, tout en conservant le type structural CsCl. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'effet d'un tel ajout de vanadium à FeTi sur les propriétés d'hydrogénation. Une brève revue des données de la littérature concernant les propriétés d'hydrogénation des composés de structure CsCl a été présentée section 1.3.4. Nous commençons la présente section par un résumé des données bibliographiques sur les propriétés d'hydrogénation du composé FeTi, puis nous présenterons et discuterons nos résultats.

4.2.1 Données bibliographiques

Les propriétés d'absorption du composé FeTi ont été largement étudiées depuis la publication par Reilly et Wiswall de courbes pression – composition en 1974 [Rei74]. S'il

n'est pas possible dans le cadre de la présente thèse de détailler tous les résultats obtenus sur le système FeTi–H, nous allons en faire un résumé.

Le composé FeTi est de structure *B*2, type structural CsCl (cubique), totalement ordonnée, comme cela a été montré par diffraction de neutrons [Fis78], le paramètre de maille valant 0,2976 nm [Dwi59, Pic77, Rei80]. Il absorbe l'hydrogène jusqu'à une capacité de 1 H/M. Les courbes d'absorption – désorption à 40 °C présentées par Reilly et Wiswall [Rei74] sont reproduites figure 4.4, une courbe similaire ayant également été obtenue par Goodell et coll. [Goo80].

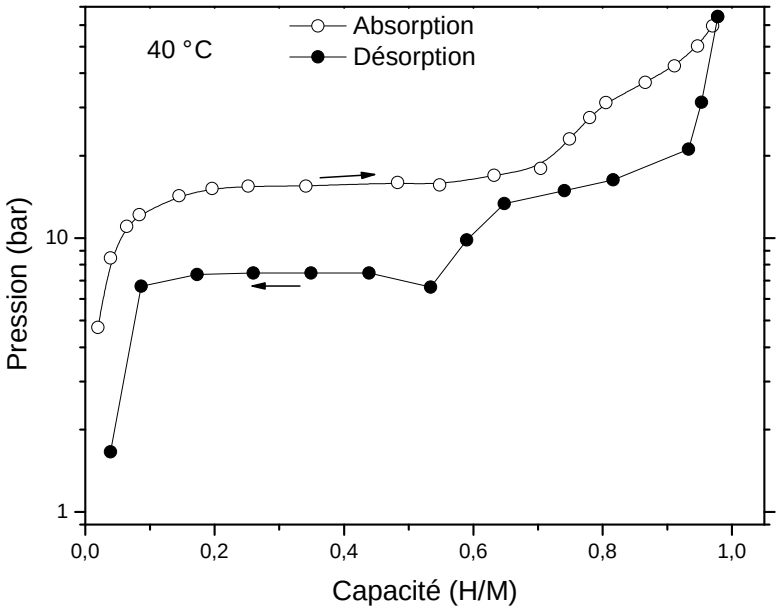


Figure 4.4 – *Courbe pression – composition de TiFe à 40 °C, tirée de [Rei74].*

Ces courbes ne présentent pas un simple plateau entre 0 et 1 H/M, mais plutôt une succession de plateaux. Cette caractéristique a été beaucoup étudiée, notamment par la détermination des différentes structures du composé en cours d'hydrogénation, que ce soit par diffraction des rayons X [Rei82a], diffraction électronique [Sch80] ou diffraction de neutrons [Sch79, Rei82a, Tho80, Tho78, Tho79].

Si un effet isotopique assez fort sur les courbes d'hydrogénation a été observé [Sch79], les pressions d'équilibre en présence de deutérium étant supérieures à celles observées avec l'hydrogène, les structures dans les deux systèmes sont très proches [Rei82a].

Le premier plateau (entre 0 et 0,5 H/M) est attribué à la coexistence de la phase α (structure CsCl, pauvre en hydrogène) et de la phase β_1, de composition FeTiH et de structure orthorhombique [Sch79, Fis78, Rei82a]. Apparaît ensuite la phase β_2, de composition $FeTiH_{1,4}$, également orthorhombique mais de paramètres de maille légèrement différents [Rei82a, Tho78, Sch79]. Enfin, pour une concentration en hydrogène supérieure à 0,95 H/M, seule la phase γ est présente, de structure monoclinique [Tho79, Sch79, Rei82a].

Suite à ces observations, un diagramme de phases FeTi–H a été proposé par Schober et Schäfer [Sch80]. Il est reproduit figure 4.5, et ne fait pas de différence entre les phases β_1 et β_2.

Cependant, la mauvaise reproductibilité de l'obtention des phases β_1 et β_2 suggère une influence de l'histoire du matériau sur la formation de ces phases [Rei82a, Sch79, Rei83].

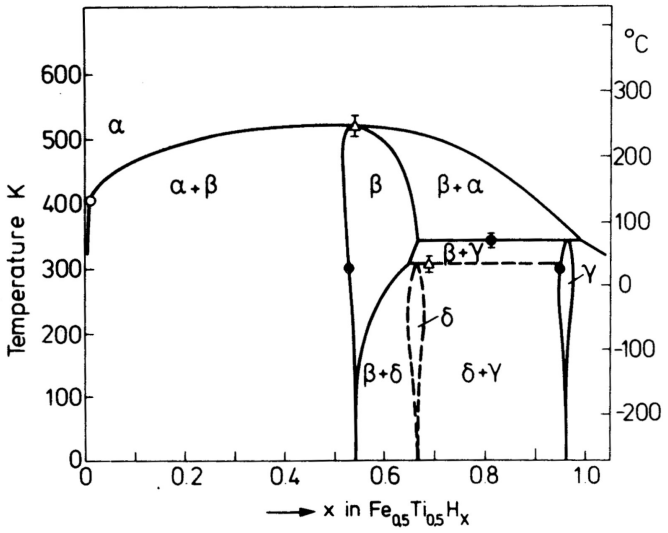


FIGURE 4.5 – *Diagramme de phases du système FeTi–H, tiré de [Sch80].*

Ainsi, Reilly et coll. [Rei83] ont mesuré une courbe pression – composition – température à 40 °C (il s'agit de la première hydrogénation), où la branche d'absorption n'est constituée que d'un seul plateau, s'étendant de 0,1 à 0,9 H/M, ce qu'ils ont interprété par une transition directe de la phase α à la phase γ. La branche de désorption est, quant à elle, similaire à celle de [Rei74] figure 4.4, le second plateau étant toutefois moins pentu. Des mesures ont été effectuées sur le même échantillon après 1500 cycles d'absorption – désorption, où le second plateau (H/M > 0,5) s'est transformé en une branche pentue, que ce soit pour l'absorption ou la désorption. L'absence de phase β est observée si l'échantillon ne présente pas de contrainte, par exemple après un recuit à une température supérieure à 800 °C [Rei83].

FeTi n'absorbe pas l'hydrogène spontanément lors de la première exposition à ce gaz [Rei74, Fis78, Wan06]. Le traitement habituellement appliqué est le suivant : chauffage sous vide à 400 °C, refroidissement à température ambiante, exposition à l'hydrogène. Une dizaine de cycles d'absorption – désorption est nécessaire pour que l'échantillon absorbe à la pleine capacité de 1 H/M [Fis78].

De nombreuses études ont été menées sur les causes des difficultés rencontrées pour l'activation de FeTi, une compilation en a été faite par Schlapbach et Riesterer [Sch83] : le procédé d'activation de FeTi entraîne une expansion puis contraction de 20 % en volume, donc une forte fracturation du solide, dans lequel le rapport surface/volume augmente considérablement [Rei82b]. FeTi est alors extrêmement réactif, non seulement à l'hydrogène mais aussi aux autres gaz, en particulier l'oxygène. Ainsi, une exposition de FeTi à l'air se solde par une réaction de surface immédiate, détruisant l'activité vis-à-vis de l'hydrogène. Des analyses par spectroscopie Auger, XPS et microscopie électronique ont indiqué la présence d'une couche d'oxyde sur FeTi après exposition à l'air [San76, Bus79, Pan80]. Une fois l'oxyde formé, il agit comme barrière à la réaction entre l'hydrogène et le substrat métallique.

Les problèmes rencontrés lors de l'activation de FeTi ultrapur (synthétisé en l'absence totale d'oxygène) sont eux attribués à une mauvaise diffusion dans le métal massif. Si l'hy-

drogène parvient bien aux états sous-surfaciques, la diffusion vers des sites plus profonds dans le matériau ne se fait que lentement, ralentissant ainsi tout le processus d'absorption [Sch83]. L'activation consiste alors en la création de nouvelles surfaces, augmentant ainsi le rapport surface sur volume. Si la diffusion n'est pas accélérée, elle se fait depuis une surface beaucoup plus importante, la vitesse d'absorption étant alors globalement plus élevée.

FeTi, une fois activé, présente également des problèmes de cinétique, puisqu'il faut plusieurs heures pour que l'équilibre soit atteint [Rei74].

Wang et coll. [Wan06] ont étudié l'effet de l'ajout de lanthane et de titane, qui ne présentent pas de problème d'activation, à FeTi. Des échantillons de composition $FeTi_x + y$ wt.%La, $x = 1{,}0 - 1{,}2$; $y = 0 - 5$ ont été exposés à 60 bar d'hydrogène (première exposition). Il en ressort que tous les échantillons, à l'exception de celui de composition FeTi, ont absorbé, après une période de latence plus ou moins longue (une à trois heures). Ces mêmes échantillons ont commencé à absorber immédiatement au deuxième cycle, l'équilibre étant atteint en trois minutes à partir du dixième cycle.

Ces propriétés ont été attribuées à la présence de phases secondaires riches en titane, respectivement en lanthane. Lors de l'exposition à l'hydrogène, la phase secondaire seule commence par absorber, se traduisant par une augmentation de volume, qui crée des fissures dans la matrice de FeTi. Les atomes d'hydrogène sont ensuite transférés à la phase FeTi à travers les nouvelles surfaces créées. L'effet d'une exposition à l'air sur l'activité du métal vis-à-vis de l'hydrogène n'a toutefois pas été étudié.

La capacité totale mesurée par [Wan06] s'élève à environ 0,93 H/M.

4.2.2 Résultats et discussion

L'échantillon de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ a été synthétisé puis recuit à 1000 °C. Une analyse par diffraction des rayons X a montré que cet échantillon est bien monophasé, de structure CsCl, les paramètres de maille et la composition mesurée à la microsonde électronique sont indiquées dans le tableau 3.2.

4.2.2.1 Activation

L'activation de cet échantillon a été assez difficile. Elle a consisté à chauffer à 500 °C le métal sous vide primaire puis à l'exposer à 25 bar d'hydrogène, ceci dix fois de suite, une augmentation de la capacité d'absorption étant observée à chaque nouveau cycle.

L'activation de notre échantillon a donc été aussi difficile que pour le composé FeTi, l'ajout de vanadium n'a pas amélioré ce problème d'activation. Wang et coll. ont observé que l'activation de FeTi était facilitée par l'ajout de lanthane ou de titane, ces éléments formant des précipités dans la matrice [Wan06]. Il pourrait être intéressant, de la même manière, d'étudier l'influence d'un excès de titane ou d'un ajout de lanthane sur l'activation de notre échantillon. Par manque de temps, ceci n'a pas pu être effectué dans le cadre du présent travail.

4.2.2.2 Thermodynamique

Nous avons procédé à la mesure des courbes pression – composition – température mesurées à 25 °C, 65 °C et 100 °C, qui sont présentées figure 4.6.

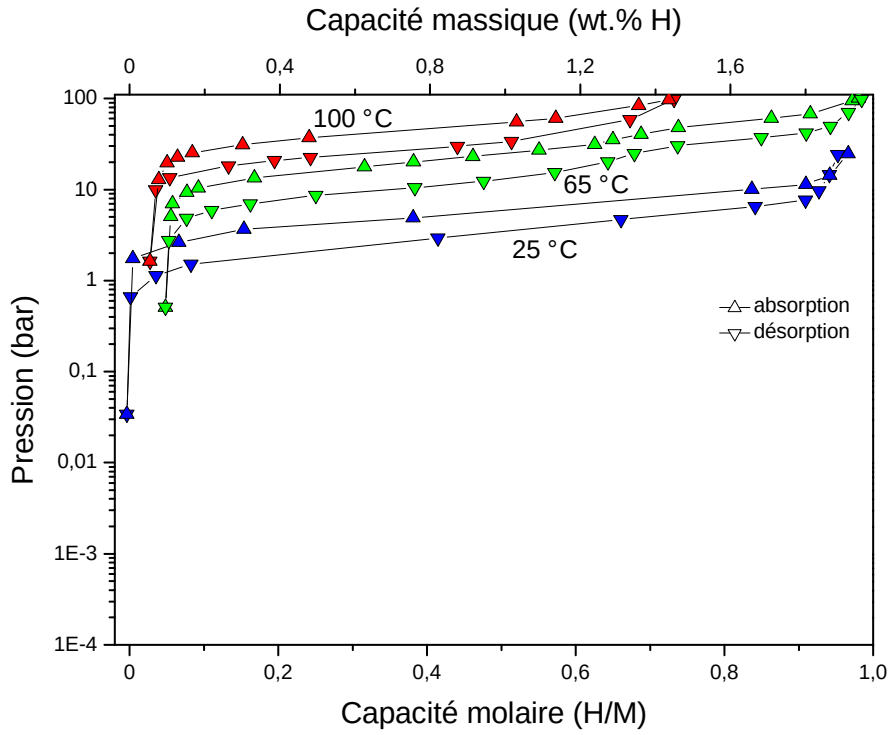


FIGURE 4.6 – *Courbes pression – composition à 25, 65 et 100 °C de l'échantillon numéro 29, de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$.*

On observe des plateaux de pression peu pentus ($d(\log P)/d(\mathrm{H/M}) = 0{,}81$), et un facteur d'hystérésis faible ($\log(P_{abs}/P_{dés}) = 0{,}25$).

La courbe mesurée à 25 °C ne présente qu'un seul plateau, s'étendant de 0 à 0,93 H/M. Ceci diffère du comportement observé lors de l'hydrogénation de FeTi à 40 °C, ce qui laisse supposer que lors de l'absorption, il y a passage direct de la phase α à la phase γ sans formation de la phase intermédiaire β.

À 65 °C, la capacité maximale observée est la même qu'à 25 °C. En revanche, les isothermes d'absorption et de désorption sont décomposées en deux plateaux à des pressions voisines, la séparation entre les deux plateaux se faisant à une capacité de 0,7 H/M. On peut alors faire le parallèle avec la mesure d'isotherme faite par Reilly et coll. sur le composé FeTi à 40 °C (figure 4.4), où le premier plateau en absorption s'étend jusqu'à une concentration en hydrogène similaire. Cependant, le deuxième plateau que nous observons est beaucoup moins pentu que celui observé sur la figure 4.4.

Il est donc probable que lors de l'hydrogénation de notre échantillon à 65 °C, il y ait formation de la phase intermédiaire β. Il n'est cependant pas possible de faire de différence entre les formes β_1 et β_2 uniquement sur la base de l'isotherme mesurée. Pour cela, des analyses structurales, par exemple par diffraction de neutrons sous hydrogène, seraient nécessaires, mais cela sort du cadre du présent travail.

La courbe pression – composition à 100 °C présentée figure 4.6 n'a pas pu être mesurée dans son intégralité, car nous nous sommes heurtés à la limite de pression maximale accessible avec notre matériel expérimental. On observe toutefois une légère inflexion vers les hautes pressions lorsque la concentration en hydrogène est voisine de 0,7 H/M. On peut donc supposer que si la courbe avait pu être mesurée en entier, un second plateau aurait été observé, comme à 65 °C.

En relevant les pressions d'équilibre pour 0,5 H/M, nous avons pu calculer les grandeurs thermodynamiques d'absorption et de désorption d'hydrogène pour notre composé :

$$\Delta_{abs}H^\circ = -29{,}1(5)\,\mathrm{kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}},\ \Delta_{abs}S^\circ = -111(1)\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol(H_2)^{-1}}$$
$$\Delta_{dés}H^\circ = 27{,}0(1)\,\mathrm{kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}},\ \Delta_{dés}S^\circ = 99{,}4(3)\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol(H_2)^{-1}}$$

Nous avons alors pu calculer les pressions d'équilibre attendues à 0,5 H/M à 40 °C en absorption et en désorption. Ces valeurs sont comparées dans le tableau 4.1 à celles observées par Reilly et coll. sur le composé FeTi [Rei74]. Le facteur d'hystérésis $\log(P_{abs}/P_{dés})$ est également reporté.

Tableau 4.1 – *Comparaison des pressions d'équilibre à 0,5 H/M à 40 °C de FeTi [Rei74] et de l'échantillon numéro 29, de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$. Les facteurs d'hystérésis ont également été reportés, ainsi que le paramètre de maille a à 25 °C des composés déshydrogénés.*

a (nm)	P_{abs} (bar)	$P_{dés}(bar)$	Hystérésis	Source
0,2976	15,7	7,4	0,33	[Rei74]
0,2979	8,7	4,9	0,25	présent travail

On constate que l'ajout de 5 at.% de vanadium à FeTi stabilise la phase hydrure, puisque la pression de plateau à une température donnée est légèrement diminuée. Ceci est cohérent avec l'augmentation du paramètre de maille du composé déshydrogéné qui accompagne cet ajout, entraînant une augmentation du volume de la maille métallique. La taille des sites interstitiels est alors augmentée, diminuant la pression à appliquer pour l'insertion des atomes d'hydrogène. Par ailleurs, on observe que cet ajout de vanadium réduit le facteur d'hystérésis.

4.2.2.3 Cinétique

La vitesse d'absorption et de désorption de l'échantillon numéro 29, de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, est relativement lente, puisque l'hydrogène est absorbé en plusieurs heures. Nous avons mesuré les cinétiques d'absorption de deux manières différentes.

Dans un premier temps, la cinétique a été mesurée lors d'une absorption totale, c'est-à-dire en exposant à 25 °C l'échantillon exempt d'hydrogène à une pression supérieure à la pression de plateau (en l'occurrence 25 bar) dans un grand volume, de manière à ce que l'absorption ait peu d'impact sur la pression régnant dans l'enceinte, puisque la pression finale vaut 23,9 bar. La figure 4.7 présente l'évolution de la pression de l'enceinte au cours de la mesure. En supposant la réaction totale, nous avons également calculé l'avancement de la réaction en fonction du temps (voir annexe B). On constate qu'un avancement de 90 % est atteint en 20 minutes.

Le même type de mesure a été effectué lors d'une charge partielle, l'échantillon étant initialement chargé en hydrogène à 0,19 H/M, et 0,83 H/M en fin de mesure. Contrairement à ce qui a été fait lors de la charge totale, la pression régnant dans l'enceinte n'a pas pu être maintenue à une valeur supérieure à la pression de plateau. Le suivi de la réaction est présenté figure 4.8. On constate alors que le temps nécessaire à l'obtention d'un avancement de 90 % est de 52 minutes, soit deux fois et demi plus que dans le cas

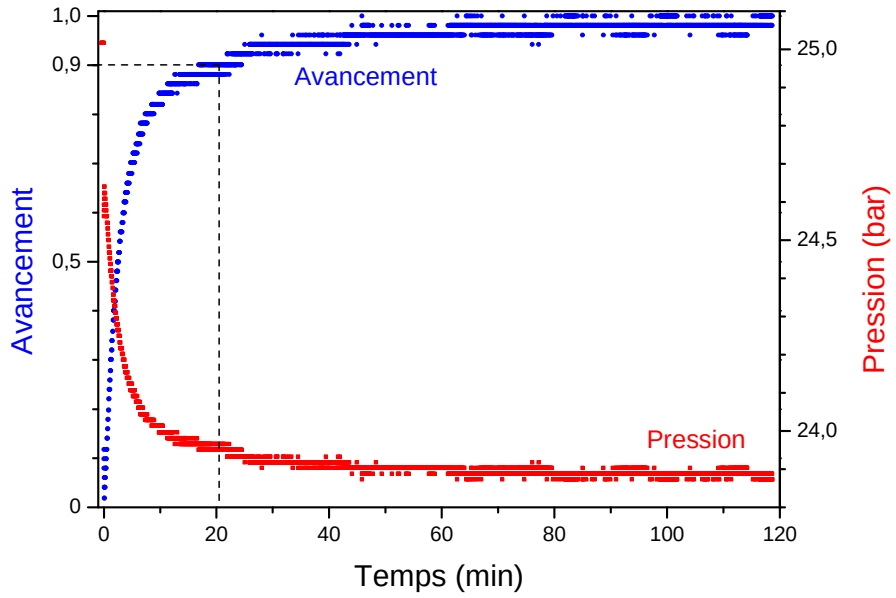


FIGURE 4.7 – *Cinétique d'absorption totale de l'échantillon numéro 29, de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, à 25 °C. L'échantillon est initialement chargé en hydrogène à 0 H/M, en fin de mesure à 0,93 H/M (charge maximale).*

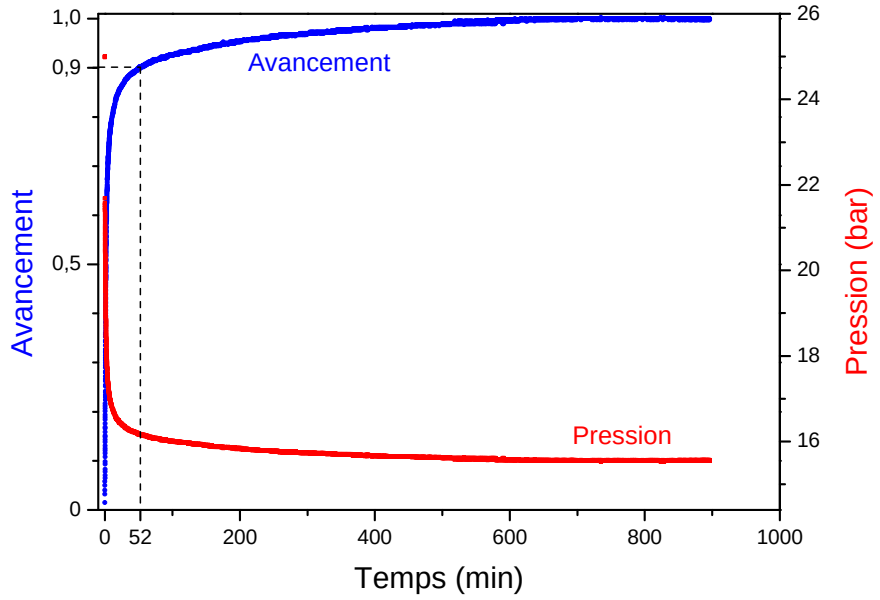


FIGURE 4.8 – *Cinétique d'absorption partielle de l'échantillon numéro 29, de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, à 25 °C. L'échantillon est initialement chargé en hydrogène à 0,19 H/M, en fin de mesure à 0,83 H/M.*

d'une réaction totale. Des temps de réaction très proches ont été observés lors de désorptions partielles. Cette différence entre cinétique de réaction totale et cinétique de réaction partielle peut s'expliquer par le plus grand écart entre la pression régnant dans l'enceinte en fin de réaction et la pression de plateau dans le cas de la réaction totale. Des résultats similaires ont été obtenus par Goodell et coll. [Goo80], qui ont mesuré les cinétiques de demi-réaction lors d'expériences où la pression appliquée reste constante.

La cinétique d'absorption de notre échantillon de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ est du même ordre de grandeur que celle observée pour le composé FeTi en l'absence de catalyseur tel que Ti ou La [Goo80]. Il s'agit d'une cinétique trop lente pour pouvoir envisager de charger complètement un réservoir en quelques minutes. Il serait toutefois intéressant d'étudier l'influence de la précipitation d'une petite quantité de phase secondaire, comme par exemple la phase de structure $C14$. Nous avons vu en effet dans le chapitre 3 que ceci est réalisable assez facilement en modifiant légèrement la composition nominale de l'échantillon. À l'instar de ce qui a été fait sur FeTi, on pourrait également étudier l'influence d'un ajout de titane ou de lanthane.

4.2.2.4 Vieillissement

Afin d'étudier l'impact du cyclage sur les propriétés d'hydrogénation de l'échantillon de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, une mesure de courbe pression – composition à 25 °C a été effectuée après vingt cycles d'absorption (sans compter les dix cycles d'activation). Cette courbe est présentée figure 4.9, ainsi que la première courbe mesurée à titre de comparaison.

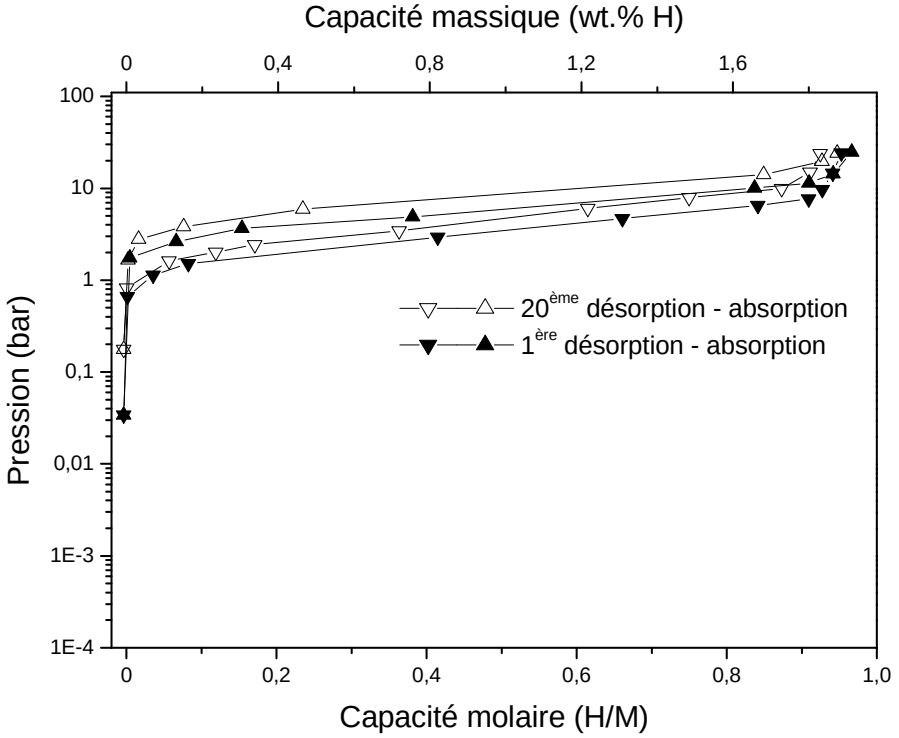


FIGURE 4.9 – *Comparaison de la première et de la vingtième hydrogénation de l'échantillon numéro 29, de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, à 25 °C. Les dix cycles d'activation n'ont pas été pris en compte.*

Les courbes obtenues sont quasiment superposées. On observe toutefois une légère augmentation des pressions d'équilibre d'absorption et de désorption après les vingt cycles. On constate également une très légère perte de capacité, puisque la capacité maximale après vingt cycles vaut 0,92 H/M contre 0,95 H/M initialement. On en déduit donc qu'à l'échelle de vingt cycles, le vieillissement ne modifie pas sensiblement les propriétés d'hydrogénation de l'échantillon. Cependant, pour étudier le vieillissement dans des conditions d'applications réelles, il serait intéressant d'effectuer une centaine voire un millier de cycles d'absorption – désorption et de suivre l'évolution des isothermes pression – composition pour détecter une modification éventuelle des propriétés d'hydrogénation.

4.2.3 Conclusion

L'échantillon que nous avons synthétisé a comme composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ et est de structure *B*2 (type structural CsCl), comme FeTi. L'ajout de 5 at.% de vanadium à ce composé engendre les différences suivantes sur les isothermes d'absorption – désorption :

- il n'y a qu'un seul plateau à 25 °C, l'hystérésis étant plus faible que pour le composé FeTi,
- le second plateau observé à 65 °C a une pente plus faible que sur les courbes mesurées sur FeTi par Reilly et coll. [Rei74].
- la pression de plateau à une température donnée est plus basse pour notre échantillon, ce qui est attribué à un paramètre de maille plus élevé.

En revanche, les capacités d'absorption atteintes avec notre échantillon (0,97 H/M soit 1,92 wt.%) et avec FeTi sont similaires, de même que les propriétés cinétiques.

Les caractéristiques des courbes pression – composition semblent très attrayantes pour une application comme le stockage d'hydrogène. De plus, du fait du faible taux de vanadium dans cet échantillon, les matières premières sont relativement peu coûteuses.

Cependant, la cinétique relativement lente reste un handicap pour des applications pratiques, de même que l'activation, qui consiste à chauffer le métal à 500 °C plusieurs fois.

Des études sur l'influence de la précipitation d'une seconde phase, comme la phase *C*14, du lanthane ou du titane, pourraient être menées, pour déterminer si, comme dans le cas de FeTi, ces deux problèmes peuvent être contournés.

Chapitre 5

Étude des propriétés d'hydrogénation des composés de structure cubique centrée

Le travail présenté dans le chapitre 3 nous a permis de déterminer avec une bonne précision la limite de solubilité du fer dans la solution solide (Ti,V) de structure cubique centrée en fonction de la température, délimitant ainsi un domaine de composition pour l'étude des propriétés d'hydrogénation d'alliages de cette structure. Nous allons exposer dans ce chapitre nos résultats relatifs à l'étude des propriétés d'hydrogénation de cette phase. Le but principal est de déterminer une relation entre les différentes caractéristiques d'absorption et la composition des alliages métalliques. Des résultats relatifs à la cinétique, au comportement en cyclage et à l'évolution de la structure en fonction de la concentration en hydrogène seront également présentés.

5.1 Données bibliographiques

Plusieurs communications ont été faites sur l'absorption d'hydrogène par les alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V.

Comme nous l'avons vu section 1.3.5, Ono et coll. [Ono80] ont été les premiers à mesurer des isothermes d'absorption – désorption d'alliages du système binaire Ti–V. Les courbes obtenues avec le composé $Ti_{20}V_{80}$ montrent un plateau relativement pentu, la capacité maximale atteinte s'élevant à 1,6 H/M. Des mesures ont également été réalisées sur $Ti_{40}V_{60}$, mais des problèmes d'activation de l'échantillon ont rendu les courbes inexploitables.

Maeland, Libowitz, Lynch et coll. [Mae84a, Mae84b] ont observé que l'addition de petites quantités d'un élément comme le fer, dont le rayon atomique est inférieur à 95 % du rayon atomique moyen des atomes de l'alliage, a pour effet une première hydrogénation rapide du vanadium et du composé $Ti_{70}V_{30}$, sans activation préalable. Un taux d'avancement de la réaction de 0,9 est atteint en dix minutes environ, alors que la réaction n'a pas lieu ou dure plus de dix heures en l'absence de l'ajout.

Suite à ces premiers résultats, ces chercheurs se sont attachés à élargir la gamme de composition des alliages étudiés [Lyn84, Lib85, Lyn85, Lib88]. Ainsi les données thermodynamiques de la transition $\gamma \rightarrow \beta$ ont été recueillies pour les compositions $(Ti_{0,1}V_{0,9})_{1-x}Fe_x$,

$0 < x < 0{,}075$ et $(V_{1-y}Ti_y)_{0,98}Fe_{0,02}$, $y = 0{,}1$, 0,2 et 0,25. La capacité molaire de ces échantillons atteint 2 H/M, la capacité réversible 1 H/M.

Kagawa et coll. ont également mesuré les propriétés thermodynamiques de cette transformation pour des taux de fer similaires et un taux de titane légèrement plus élevé. Challet [Cha05, Cha07] a mesuré les isothermes d'équilibre de $(Ti_{0,35}V_{0,65})_{1-x}Fe_x$, $x = 0{,}07$ et 0,14. Des mesures de cinétique ont montré qu'un taux d'avancement de 0,9 était atteint en vingt secondes.

Mis à part les résultats de Challet, aucune donnée thermodynamique fiable n'a été trouvée dans la littérature pour un taux de fer supérieur à 7,5 at.%.

L'influence du nombre de cycles absorption – désorption sur les courbes d'hydrogénation a été étudiée sur le composé $V_{85,5}Ti_{9,5}Fe_5$ [Kag91], montrant une diminution de moitié de la largeur du plateau correspondant à la transformation $\beta \leftrightarrow \gamma$ après 300 cycles. Lynch et coll. ont mené la même étude sur le composé $Ti_{11}V_{83}Fe_6$ [Lyn84]. Aucune diminution significative de la largeur du plateau n'est alors observée, mais une légère diminution de la pression de celui-ci a pu être mise en évidence, de même qu'une légère augmentation de la pente.

Nomura et coll. [Nom95] ont constaté que les alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V exposés à l'air retrouvent leur activité après chauffage à 500 °C si ils étaient chargés en hydrogène avant l'exposition à l'air. En revanche, les composés exempts d'hydrogène exposés à l'air ne récupèrent pas leur activité d'absorption de l'hydrogène.

Le tableau 5.1 récapitule les grandeurs thermodynamiques de la bibliographie relatives à la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ (désorption), pour les hydrures formés à partir d'alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V. À titre de comparaison, on rappelle qu'un hydrure désorbant à 1 bar à température ambiante a une enthalpie de désorption de 38 $kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}$. Plus la valeur de cette enthalpie est élevée, plus l'hydrure est stable. Par ailleurs, la valeur absolue de l'entropie reste voisine de 130 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol(H_2)^{-1}$.

La figure 5.1 présente l'enthalpie de dissociation en fonction du taux de titane pour les composés du tableau 5.1 ne comportant pas de fer. Si on ne tient pas compte de la valeur issue de [Ono80] obtenue pour le composé $Ti_{20}V_{80}$, on obtient des points à peu près alignés, l'enthalpie de désorption, donc la stabilité, augmentant lorsque le taux de titane augmente. Le point issu de [Ono80] sort complètement de cette tendance, puisque l'enthalpie de désorption (47,1 $kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}$) est très inférieure à celle qui serait attendue (59 $kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}$) si on suivait la tendance des autres valeurs. On peut supposer que les pressions mesurées par ce groupe de recherche étaient supérieures aux pressions d'équilibre réelles, mais que des problèmes de cinétique auraient empêché que cet équilibre soit atteint. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que Ono et coll. décrivent dans le même article des problèmes de cinétique sur un autre échantillon, de composition $Ti_{40}V_{60}$, qui les ont empêchés de mesurer les courbes pression – composition.

Nous avons représenté figure 5.2 l'évolution de $\Delta_{dés}H^\circ$ en fonction du taux de fer pour les composés $(Ti_{0,1}V_{0,9})_{1-x}Fe_x$ du tableau 5.1. Là encore, on obtient des points à peu près alignés sur une droite de pente décroissante, indiquant qu'une augmentation du taux de fer déstabilise l'hydrure. Les résultats de Challet [Cha05, Cha07], obtenus pour deux concentrations en fer différentes pour un rapport Ti/V de 0,54, vont dans le même sens.

Ces tendances observées quant à l'influence de l'ajout de fer ou de titane sont en accord avec la stabilité des hydrures des métaux purs, puisque le dihydrure de titane est plus stable que le dihydrure de vanadium, qui lui-même est plus stable que le dihydrure de fer (voir figure 1.3 page 9).

Tableau 5.1 – *Enthalpies et entropies de décomposition du dihydrure de différents alliages du système Fe–Ti–V de structure cubique centrée.*

Composition de l'échantillon	$\Delta_{\text{dés}}H°$ (kJ·mol$(H_2)^{-1}$)	$\Delta_{\text{dés}}S°$ (J·K^{-1}·mol$(H_2)^{-1}$)	Source
V	40,2	140,0	[Rei70]
V	40	142	[Kag91]
Ti_5V_{95}	45	140	[Kag91]
$Ti_{10}V_{90}$	51,8	149,4	[Lyn85]
$Ti_{15}V_{85}$	54	146	[Kag91]
$Ti_{20}V_{80}$	47,1	141,0	[Ono80]
$Ti_{9,25}V_{83,25}Fe_{7,5}$	40,0	136,0	[Lyn85]
$Ti_{9,5}V_{85,5}Fe_5$	43,2	139,6	[Lyn85]
$Ti_{9,5}V_{85,5}Fe_5$	41,2	135,0	[Lib85]
$Ti_{9,5}V_{85,5}Fe_5$	40	131	[Kag91]
$Ti_{9,8}V_{88,2}Fe_2$	47,9	145,1	[Lyn85]
$Ti_{9,8}V_{88,2}Fe_2$	48,6	147,0	[Lib85]
$Ti_{9,9}V_{89,1}Fe_1$	49,2	146,7	[Lyn85]
$Ti_{13,8}V_{78,2}Fe_8$	46	149	[Kag91]
$Ti_{14,25}V_{80,75}Fe_5$	49	143	[Kag91]
$Ti_{18}V_{72}Fe_{10}$	49,9	151,6	[Lib85]
$Ti_{19,6}V_{78,4}Fe_2$	55,1	140,4	[Lyn85]
$Ti_{24,5}V_{73,5}Fe_2$	63,5	153,0	[Lyn85]
$Ti_{30,5}V_{55,5}Fe_{14}$	46	129	[Cha05]
$Ti_{33}V_{60}Fe_7$	63	142	[Cha05]

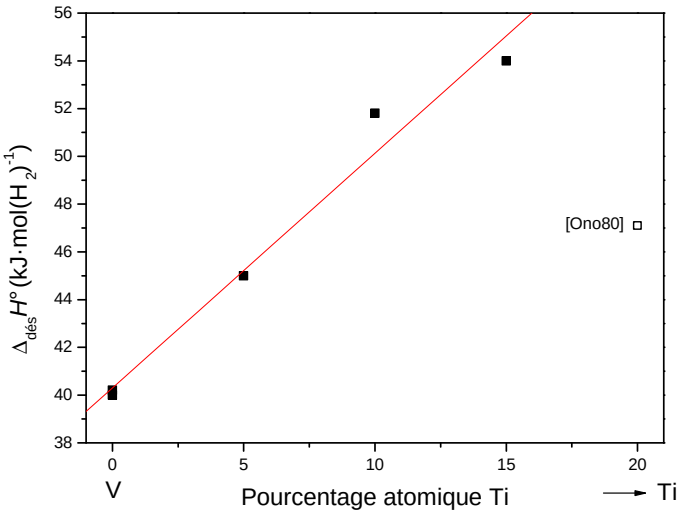


Figure 5.1 – *Enthalpie de dissociation du dihydrure de différents composés du système Ti–V en fonction du taux de titane dans le composé déshydrogéné. Les valeurs sont tirées du tableau 5.1.*

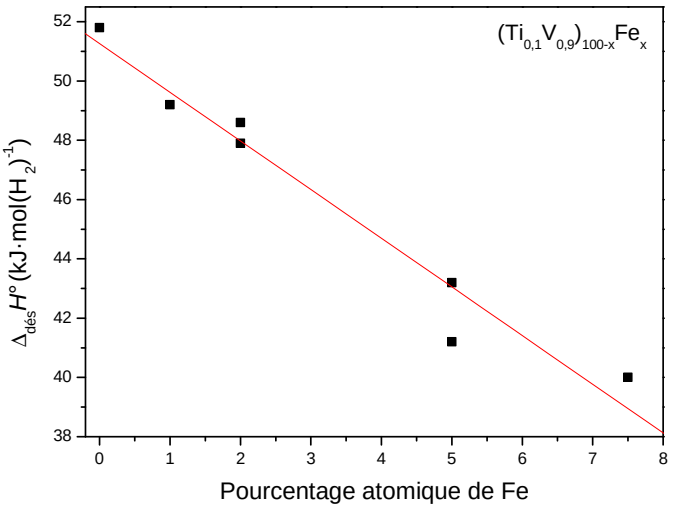


FIGURE 5.2 – *Enthalpie de dissociation du dihydrure de différents composés $(Ti_{0,1}V_{0,9})_{100-x}Fe_x$ en fonction du taux de fer dans le composé déshydrogéné. Les valeurs sont tirées du tableau 5.1.*

Les propriétés d'hydrogénation pour une concentration en hydrogène inférieure à 1 H/M ont été étudiées par Libowitz, Maeland et Lynch [Lib85]. Contrairement à ce qui est observé lors de l'absorption d'hydrogène dans le vanadium (voir figure 1.10 page 28), pour une concentration en hydrogène de 0,4 H/M à température ambiante dans les alliages Ti–V dont le taux de titane est supérieur à 20 at.%, seule la phase α, de structure cubique centrée, est présente. Ceci indique que dans ces conditions, la courbe pression – composition ne présente pas de plateau de pression autour de cette concentration en hydrogène.

Les auteurs ont suivi l'effet de l'addition de fer à $Ti_{10}V_{90}$ sur la pression d'équilibre pour des concentrations en hydrogène inférieures à 1 H/M. Les courbes pression – composition aux concentrations en hydrogène inférieures à 0,8 H/M et à des températures supérieures à 270 °C (les températures inférieures n'ont pas été mesurées), ne présentent pas de plateau de pression mais une branche pentue. La figure 5.3 présente, en fonction du taux de fer, l'évolution de la pression d'équilibre à 325 °C pour 0,35 H/M, ainsi que la même courbe à 40 °C pour 1,5 H/M.

Cette comparaison montre que lorsque le taux de fer augmente, l'hydrure à 325 °C pour de faibles concentrations en hydrogène est déstabilisé autant que pour une concentration en hydrogène de 1,5 H/M à 40 °C.

Cette étude bibliographique sur les propriétés d'hydrogénation de la phase de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V nous a donné plusieurs informations sur l'influence de la composition des composés métalliques sur leurs propriétés thermodynamiques d'absorption de l'hydrogène. L'ajout de fer au vanadium augmente la pression d'équilibre, alors qu'une augmentation du taux de titane la diminue. Toutefois, les compositions étudiées ne couvrent qu'une partie du domaine de stabilité de la phase de structure cubique centrée déterminé dans le chapitre 3. Le taux de fer reste notamment relativement réduit, puisqu'une seule donnée est fournie pour une concentration en fer supérieure à 7,5 at.%. Nous avons donc souhaité étudier la relation entre composition et propriétés thermodynamiques pour un plus large domaine de composition, notamment avec des taux de fer

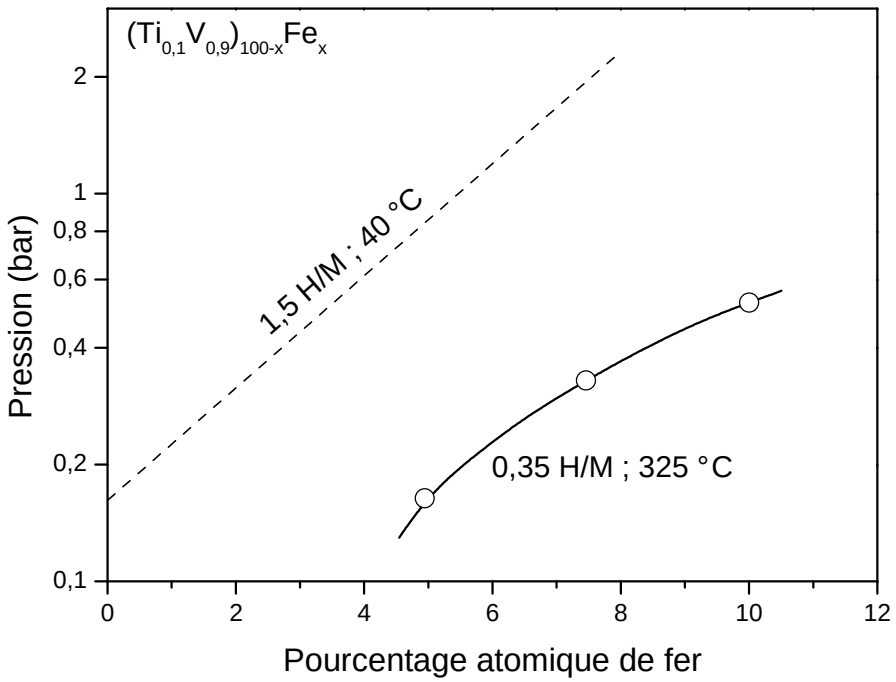


FIGURE 5.3 – *Étude de l'influence du taux de fer ajouté à $Ti_{10}V_{90}$ sur la pression d'équilibre à 0,35 H/M et 1,5 H/M, d'après [Lib85].*

supérieurs. D'autre part, très peu de données sont fournies concernant l'influence de la composition sur la capacité d'absorption de l'hydrogène. Ce point fera donc également partie de notre étude.

5.2 Choix des compositions

Afin d'étudier les propriétés d'hydrogénation de la phase de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V, des échantillons de plusieurs compositions ont été synthétisés. Le choix des compositions a été fait de manière à respecter les contraintes suivantes :

- la pression d'équilibre à température ambiante doit être mesurable sur les bancs d'hydrogénation dont nous disposons. Elle doit donc être comprise entre 0,01 bar et 100 bar, pour des températures allant de la température ambiante à 200 °C. Nous nous sommes donc limité à des compositions pour lesquelles le rapport Ti/V est inférieur à 1. En effet, l'ajout de titane stabilise l'hydrure, diminuant ainsi la pression de plateau, qui serait alors trop faible pour mesurer des courbes pression – composition dans de bonnes conditions. Inversement, pour des concentrations élevées en vanadium, l'ajout de fer déstabilise l'hydrure, conduisant à une pression de plateau supérieure à 100 bar ;
- tous les échantillons doivent être monophasés, de structure cubique centrée. On devra donc se référer aux sections isothermes présentées au chapitre 3. Ainsi, en tenant compte de la première condition, un taux maximum de 22 at.% de fer est acceptable ;
- un taux minimum de fer de 2 at.% a été respecté, puisqu'il facilite l'activation de l'hydrure (voir section 5.1).

Nous avons donc choisi les compositions suivantes pour l'étude des propriétés d'hydrogénation (la numérotation employée dans les tableaux 3.2 page 63 et 3.3 page 67 est

donnée entre parenthèses) :
$Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$ (5), $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ (6), $Ti_{12}V_{70}Fe_{18}$ (7), $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ (13), $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ (14), $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$ (43), $Ti_{30}V_{60}Fe_{10}$ (18), $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$ (25), $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ (27), $V_{90}Fe_{10}$ (33).

Ces compositions sont représentées figure 5.4 sur la superposition des sections isothermes du diagramme Fe–Ti–V à 1000 °C et 1200 °C.

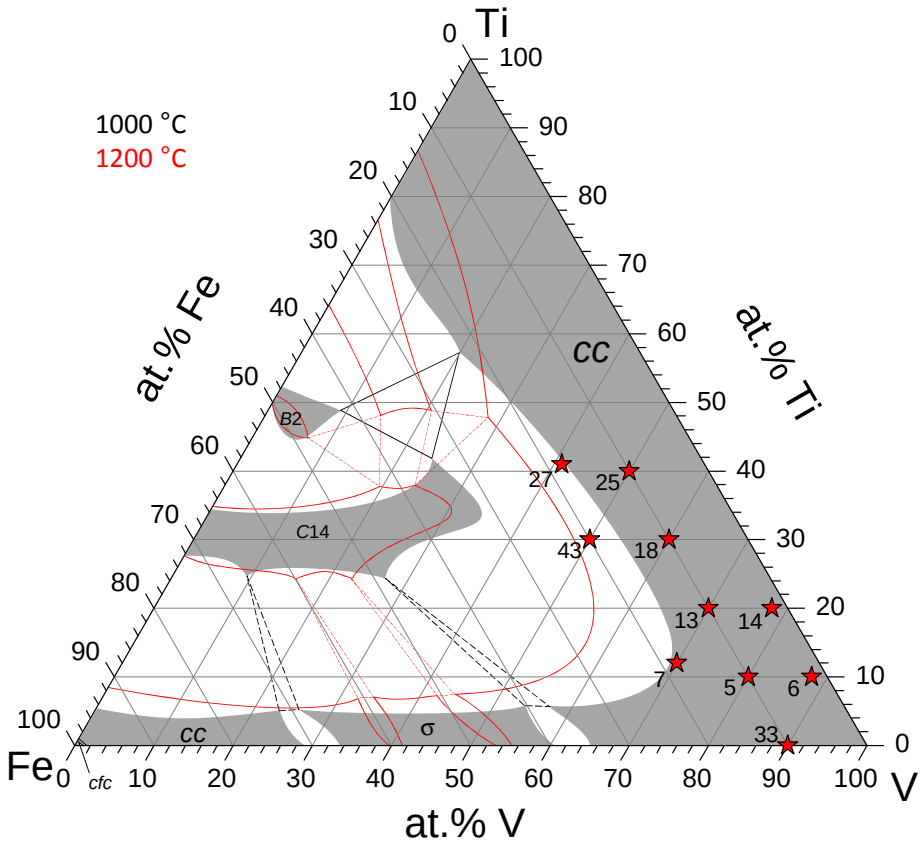


FIGURE 5.4 – *Compositions des échantillons étudiés quant à leurs propriétés d'hydrogénation, représentées sur la superposition des sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C du diagramme Fe–Ti–V. La numérotation appliquée est celle des tableaux 3.12 et 3.18.*

Les composés ont été synthétisés à partir des métaux purs massifs par fusion en four à induction sous atmosphère d'argon, recuits en four résistif sous atmosphère d'argon également, puis trempés à l'eau (voir section 2.1 page 35).

Comme on le voit figure 5.4, où les données issues du travail sur le diagramme de phases (voir chapitre 3) sont indiquées, tous les échantillons à l'exception de celui contenant 20 at.% de fer peuvent être recuits à 1000 °C sans qu'il y ait formation d'une autre phase que la phase de structure cubique centrée. L'échantillon contenant 20 at.% de fer aurait en revanche été constitué de phase *C*14 à hauteur de 10 % environ s'il avait été recuit à 1000 °C, ce qui aurait faussé la mesure des propriétés d'absorption de la phase de structure cubique centrée. Nous avons donc choisi de le recuire à 1200 °C pendant une semaine, ce qui a donné comme attendu un composé monophasé.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X et par microsonde électronique faites sur les échantillons avant hydrogénation sont reportés dans les tableaux 3.2 page 63 et 3.3 page 67.

5.3 Échantillons n'absorbant pas plus de 1 H/M

Parmi les échantillons synthétisés, ceux de compositions $Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$, $Ti_{12}V_{70}Fe_{18}$ et $V_{90}Fe_{10}$ n'ont pas pu être chargés à une concentration en hydrogène supérieure à 1 H/M, malgré des tentatives d'activation répétées puis l'utilisation de nouveaux échantillons. Les capacités maximales atteintes sont reportées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 – *Capacité maximale mesurée lors de l'activation sous 25 bar à 25 °C des échantillons pour lesquels cette capacité totale ne dépasse pas 1 H/M.*

Éch. n°	Composition	Capacité maximale (H/M)
5	$Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$	0,97
7	$Ti_{12}V_{70}Fe_{18}$	0,95
33	$V_{90}Fe_{10}$	0,95

D'après la relation de Guldberg et Waage (équation 1.5 page 12), une diminution de la température de l'échantillon entraîne une baisse de la pression de plateau. Des essais de charge à une capacité supérieure ont donc été effectués en exposant l'échantillon de composition $Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$ à 100 bar d'hydrogène dans un premier temps à température ambiante, puis dans un second temps à −32 °C, mais la capacité n'a pas pu être augmentée au-delà des 0,97 H/M mesurés à 25 °C sous 25 bar.

Ces échantillons étant relativement pauvres en titane, cette capacité maximale limitée a été attribuée au fait que l'ajout de fer a suffisamment déstabilisé le dihydrure pour faire passer le plateau d'équilibre à 25 °C au-dessus de la pression appliquée lors de l'activation. Cette hypothèse sera discutée section 5.4.1.2 page 110.

D'autre part, à l'issue de l'activation, des tentatives de mesure de courbes d'absorption – désorption à 25 °C sur la gamme 0 – 1 H/M ont été effectuées pour chacun de ces échantillons.

Ces mesures ne sont malheureusement pas reproductibles. Il a en effet été impossible de mesurer deux fois la même courbe, la capacité maximale diminuant assez rapidement de mesure en mesure, pour chuter à 0 H/M après cinq essais. Ce problème s'est également présenté lorsque de nouveaux échantillons de même composition ont été utilisés.

À l'issue des trois charges totales d'activation, l'échantillon de composition $Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$ n'absorbait plus que 0,65 H/M pour une pression appliquée de 100 bar. Partant de ce point, la pression a été diminuée pas à pas afin de mesurer la courbe de désorption. Une branche de désorption verticale à 0,65 H/M a alors été observée sur tout le domaine de pression étudié, soit jusqu'à 10^{-4} bar.

Ceci indique que l'hydrogène stocké à des concentrations inférieures à 0,65 H/M est fortement lié au métal. Afin de déterminer les conditions nécessaires à la désorption de cet hydrogène, un vide primaire dynamique a été mis en place dans l'enceinte, puis la température de l'échantillon a été augmentée à une vitesse de 2 °C·min^{-1} jusqu'à 500 °C. Pendant cette rampe de chauffage, la température ainsi que le signal de la jauge à vide ont été enregistrés. Nous avons donc pu tracer la pression régnant dans l'enceinte, qui traduit la désorption d'hydrogène par l'échantillon, en fonction de la température. Le graphique obtenu est présenté figure 5.5.

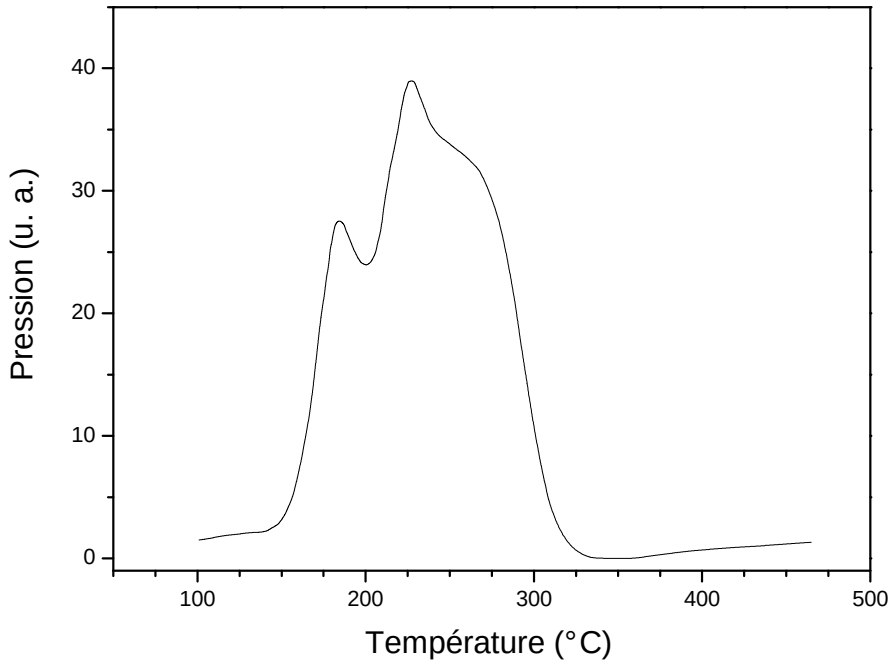


FIGURE 5.5 – *Thermodésorption sous vide primaire de l'échantillon de composition $Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$. Vitesse de chauffe : 2 °C·min^{-1}.*

La courbe obtenue présente deux pics de désorption à 184 °C et 227 °C, ainsi qu'une bosse plus large vers 260 °C. Au-delà de 350 °C, aucune désorption n'est observée.

Cette mesure confirme que la température que nous avons choisie pour désorber l'hydrogène entre chaque mesure d'isotherme pression – composition (500 °C) est suffisante pour désorber tout l'hydrogène présent dans le métal.

Compte tenu des difficultés rencontrées avec ces échantillons qui n'absorbent pas plus de 1 H/M, et afin de ne pas entraver l'étude des autres compositions, dont beaucoup plus d'informations peuvent être recueillies, les mesures sur ces échantillons n'ont pas été poursuivies.

5.4 Propriétés d'hydrogénation pour $x > 0{,}8$ H/M

Les procédures de préparation des échantillons pour l'hydrogénation, ainsi que leur activation et la méthode de mesure des courbes pression – composition, ont été décrites dans le chapitre 2.

5.4.1 Isothermes pression – composition

5.4.1.1 Résultats

Parmi les dix compositions définies section 5.2, sept ont pu être hydrogénées jusqu'à une concentration d'hydrogène supérieure à 1 H/M, atteignant au moins 1,7 H/M à une exception près. Les isothermes pression – composition de ces échantillons ont été mesurées à différentes températures et sont présentées figures 5.6 à 5.12.

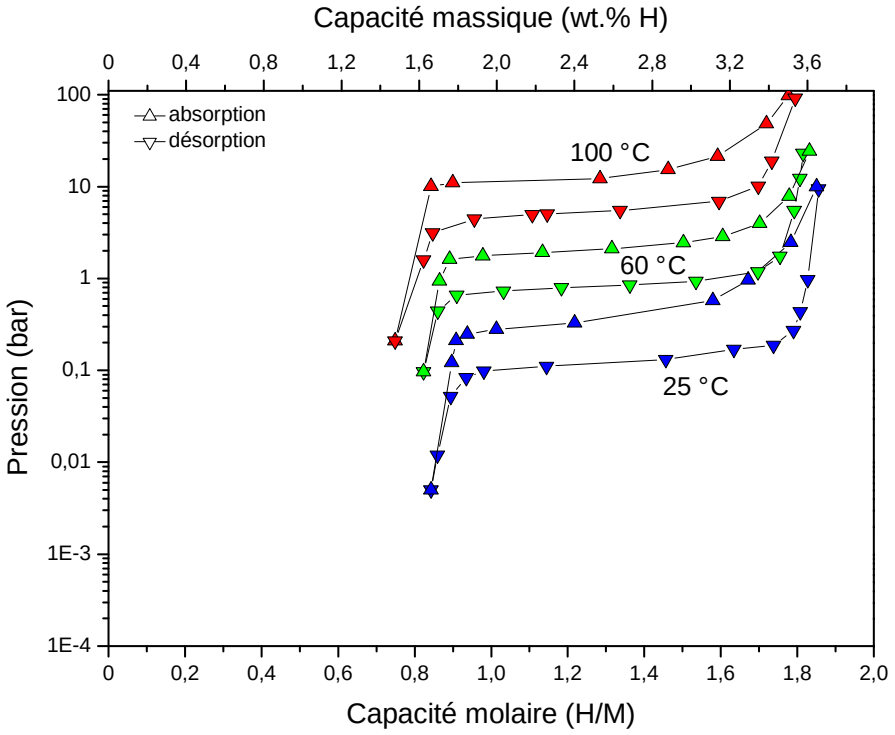


FIGURE 5.6 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 6, de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$, à 25 °C, 60 °C et 100 °C.*

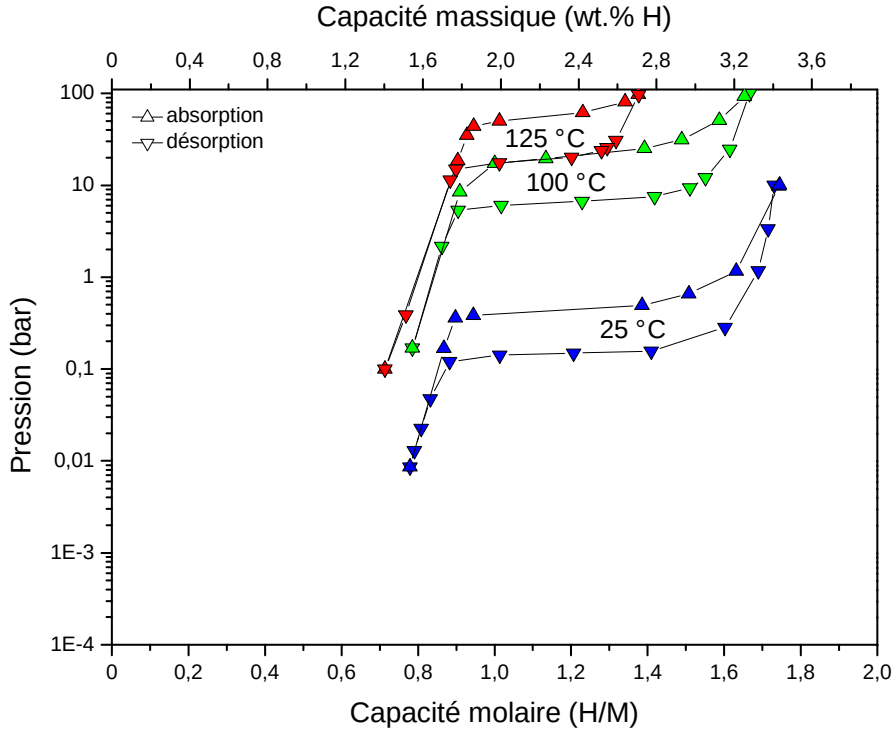


FIGURE 5.7 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 13, de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, à 25 °C, 100 °C et 125 °C.*

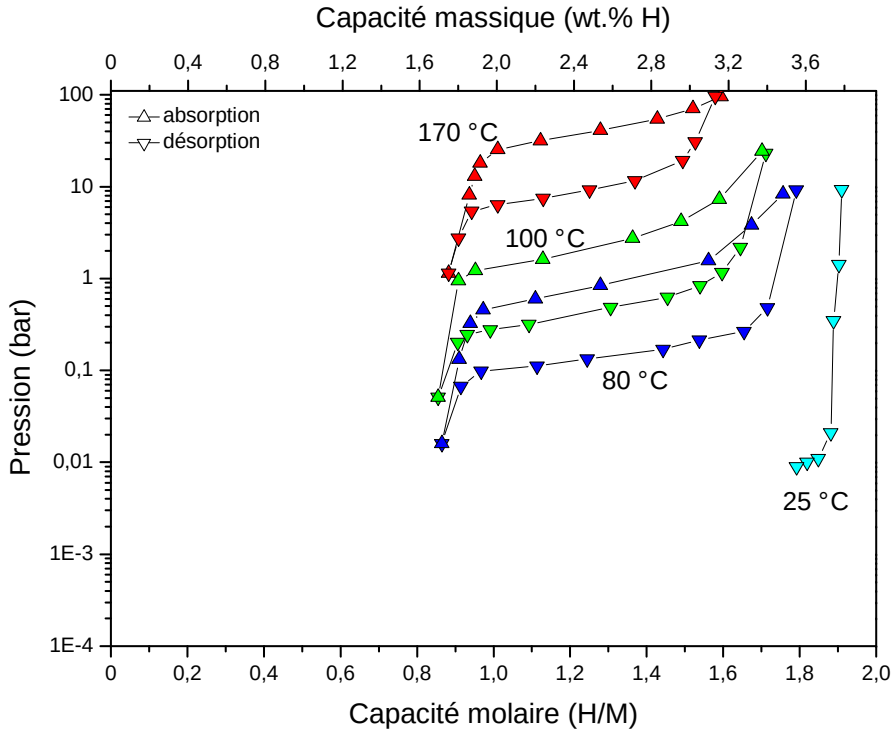


FIGURE 5.8 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 14, de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$, à 80 °C, 100 °C et 170 °C. Une ébauche de désorption à 25 °C est également présentée, mais du fait des faibles pressions d'équilibre à cette température, cette courbe n'a pas pu être mesurée dans son intégralité.*

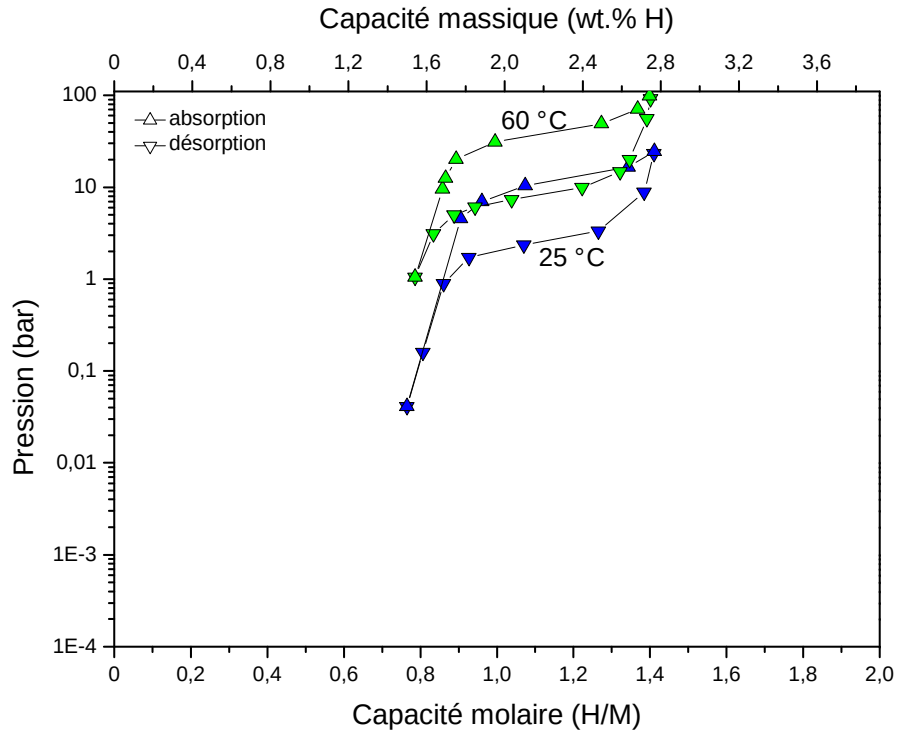


FIGURE 5.9 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 43, de composition $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$, à 25 °C et 60 °C.*

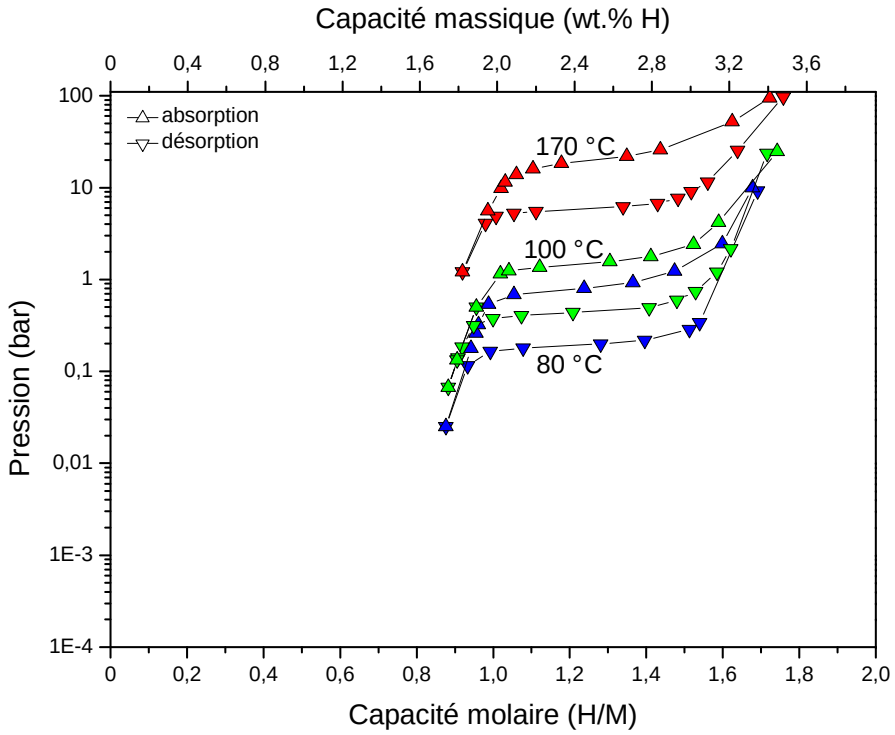


FIGURE 5.10 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 18, de composition $Ti_{30}V_{60}Fe_{10}$, à 80 °C, 100 °C et 170 °C.*

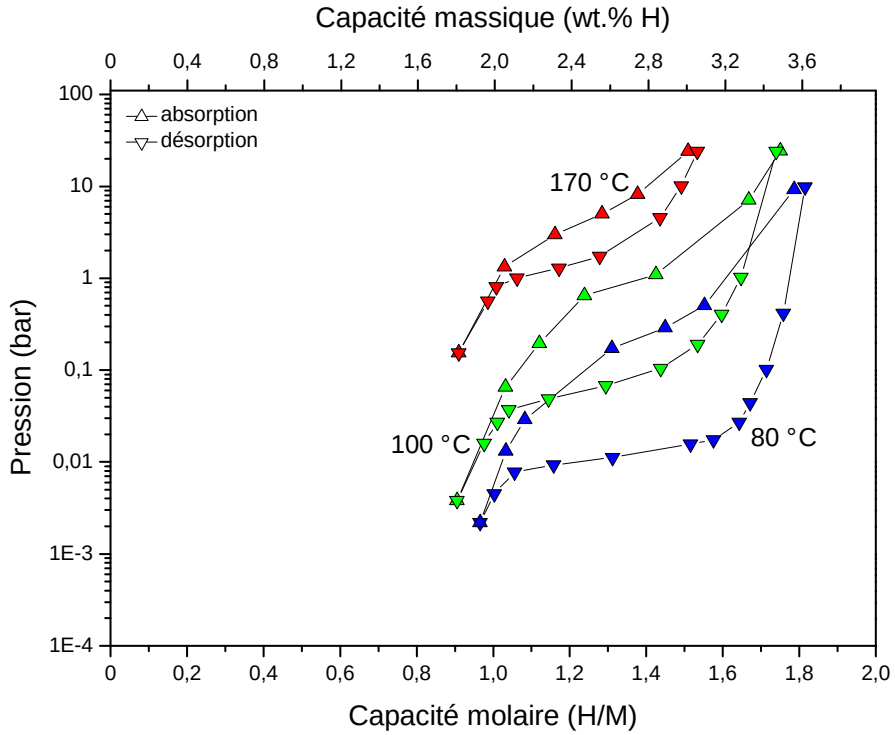


FIGURE 5.11 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 25, de composition $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$, à 80 °C, 100 °C et 170 °C. Les points en absorption à 80 et 100 °C ont été obtenus par charge directe depuis 0 H/M.*

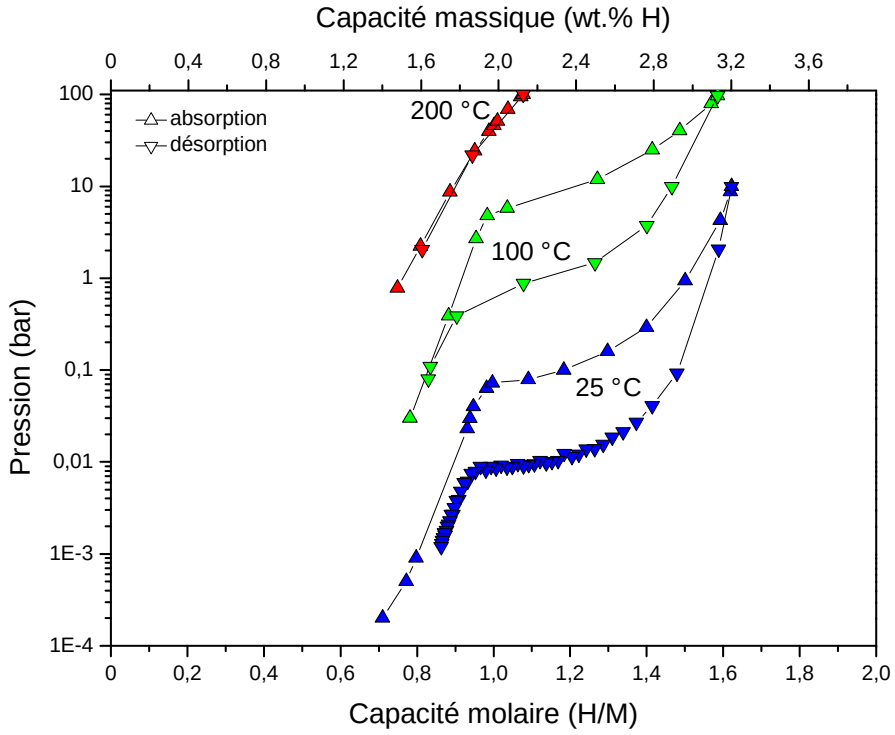


FIGURE 5.12 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 27, de composition $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$, à 25 ˚C, 100 ˚C et 200 ˚C.*

L'échantillon de composition $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$ (figure 5.11) a présenté des problèmes particuliers lors de l'hydrogénation. En effet, si, une fois activé, l'absorption directe jusqu'à la capacité maximale puis la désorption point par point s'est déroulée normalement, l'absorption point par point n'a pas pu être effectuée pour des températures inférieures ou égales à 100 ˚C, l'échantillon n'absorbant plus malgré une augmentation de la pression appliquée.

La méthode suivante a alors été utilisée : l'échantillon a été désorbé complètement par chauffage à 500 ˚C sous vide, puis une absorption directe jusqu'à la concentration en hydrogène visée a été effectuée, avec succès, permettant ainsi de mesurer les points manquants. À 170 ˚C, le problème ne s'est pas posé.

Pour cet échantillon, le fait que la réaction se produise dans certains cas, notamment à température plus élevée, et pas dans d'autres indique que le problème d'inactivité rencontré est un problème de cinétique et ne traduit pas le comportement thermodynamique de l'échantillon.

La figure 5.13 présente, pour chaque composition, la pression de plateau en désorption à 100 ˚C. Comme nous le verrons plus loin, cette valeur, qui n'a pas pu être mesurée pour l'échantillon de composition $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$ du fait d'une pression d'absorption supérieure à 100 bar, a été extrapolée pour cette composition. On constate que sur le domaine de composition étudié, la pression d'équilibre à cette température varie beaucoup, puisqu'il y a notamment près de trois décades entre les compositions $Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$ (0,069 bar) et $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$ (24 bar).

L'évolution de la pression de plateau en désorption à 100 ˚C en fonction du taux de titane pour différentes concentrations en fer est présentée figure 5.14. On observe que les pentes des droites obtenues sont parallèles, ce qui indique qu'il y a probablement une

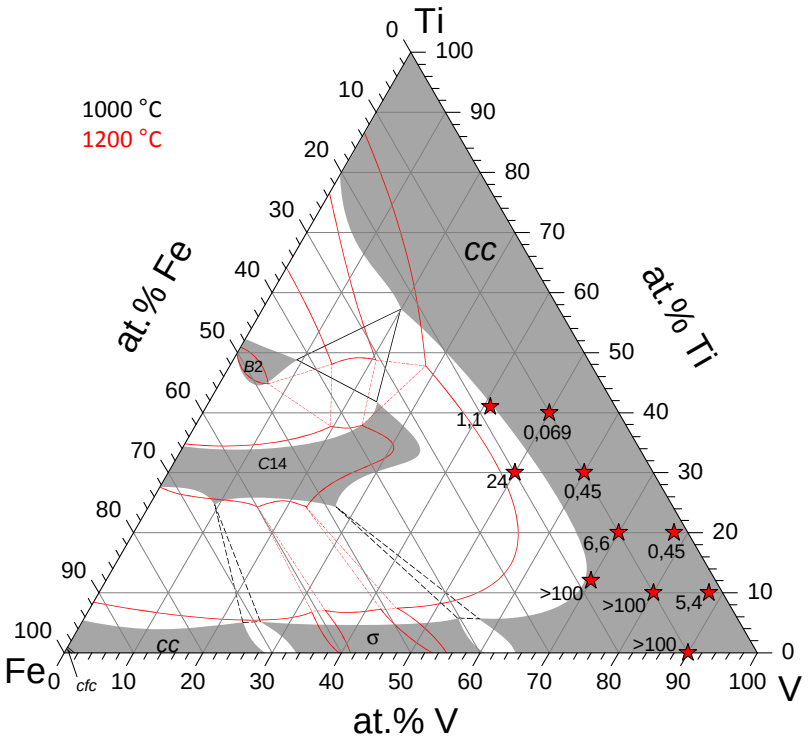


FIGURE 5.13 – *Pression de désorption à 100 °C en fonction de la composition.*

relation de linéarité entre le logarithme de la pression de plateau et la composition de l'alliage.

Connaissant les pressions de plateau à plusieurs températures, nous avons pu tracer pour chaque échantillon le logarithme de la pression de plateau en fonction de l'inverse de la température, ce qui fournit, à l'aide d'une régression linéaire, l'enthalpie et l'entropie de formation / décomposition de la phase hydrure de structure cubique faces centrées (voir section 1.2.3.2 page 11). Ce tracé, généralement appelé tracé de van't Hoff, est présenté Figure 5.15 pour la composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$ (échantillon numéro 14).

Le tableau 5.3 présente les données thermodynamiques d'absorption et de désorption pour tous les échantillons dont les courbes pression – composition ont pu être mesurées. Nous avons tout d'abord utilisé le tracé de van't Hoff pour calculer à la fois l'enthalpie et l'entropie de la réaction, dont les valeurs sont reportées dans les première et deuxième double-colonnes. Cependant, les valeurs d'entropie obtenues de cette manière s'étendent de 101 à 170 $J \cdot K^{-1} \cdot mol(H_2)^{-1}$ et sont donc éloignées de manière non systématique de la valeur théorique de 130 $J \cdot K^{-1} \cdot mol(H_2)^{-1}$, correspondant à l'entropie du dihydrogène gazeux. Si les valeurs d'entropie obtenues permettent de prévoir, pour un échantillon donné, les pressions de plateau à une température donnée, elles n'ont pas de sens physique et ne sont donc pas considérées comme des caractéristiques fiables de notre système. Nous avons donc réalisé un nouveau calcul de l'enthalpie de désorption de nos échantillons en fixant l'entropie à 130 $J \cdot K^{-1} \cdot mol(H_2)^{-1}$ (troisième double-colonne). La pression du plateau d'équilibre à 100 °C a également été reportée dans le tableau 5.3.

On observe que les valeurs d'enthalpie de désorption que nous avons mesurées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature (tableau 5.1). Par la suite, seules les valeurs d'enthalpie obtenues en fixant l'entropie (troisième double-colonne) seront considérées.

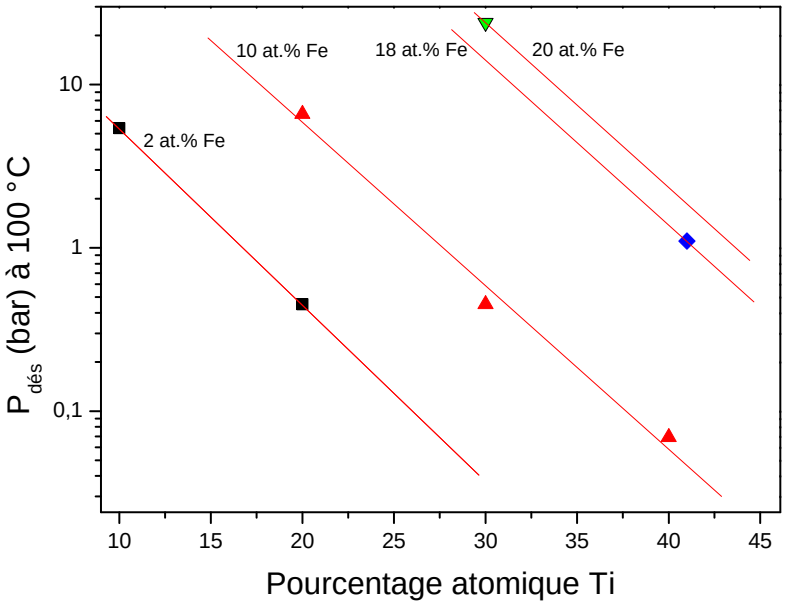


FIGURE 5.14 – *Pression de désorption à 100 °C en fonction du taux de titane pour différentes concentrations en fer.*

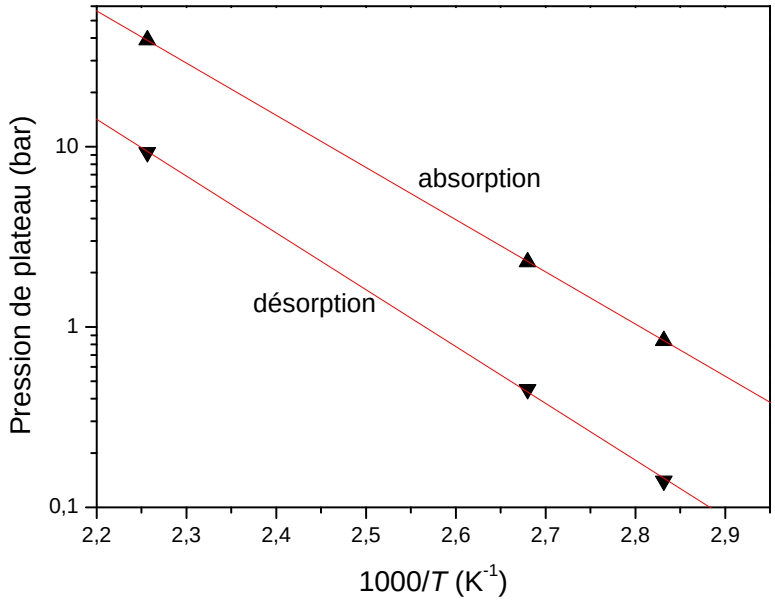


FIGURE 5.15 – *Logarithme de la pression de plateau en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon numéro 14, de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$.*

Tableau 5.3 – *Grandeurs thermodynamiques d'absorption et de désorption des échantillons de structure cubique centrée. Les valeurs des première et deuxième double-colonnes ont été obtenues en laissant libre ΔH° et ΔS° lors de la régression linéaire. La troisième double-colonne a été obtenue en fixant ΔS° à 130 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol(H_2)^{-1}$ lors de la régression. La pression du plateau d'équilibre à 100 °C est également reportée. abs : absorption ; dés : désorption.*

Éch. nº	Composition	ΔH° ($kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}$)		ΔS° ($J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol(H_2)^{-1}$)		ΔH° à ΔS° fixé ($kJ{\cdot}mol(H_2)^{-1}$)		$P_{éq}$ à 100 °C (bar)	
		abs	dés	abs	dés	abs	dés	abs	dés
6	$Ti_{10}V_{88}Fe_2$	−45	47	−142	139	−41	44	13	5,4
13	$Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$	−48	48	−155	145	−40	43	22	6,6
14	$Ti_{20}V_{78}Fe_2$	−55	60	−156	155	−46	51	2,3	0,45
43	$Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$	−29	28	−117	101	−33	37	112*	24*
18	$Ti_{30}V_{60}Fe_{10}$	−48	49	−132	126	−47	51	1,5	0,45
25	$Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$	−51	71	−128	166	−52	57	0,48	0,069
27	$Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$	−57	58	−170	156	−44	50	8,1	1,1

∗ Extrapolé à 100 °C à partir des grandeurs thermodynamiques avec ΔS° non fixé.

Le tableau 5.4 présente les autres caractéristiques des isothermes mesurées, à savoir la capacité maximale, la largeur du plateau, le facteur d'hystérésis $\log(P_{abs}/P_{dés})$ et le facteur de pente du plateau $d(\log P)/d(\mathrm{H/M})$ (mesuré sur la partie la moins pentue du plateau de pression).

Tableau 5.4 – *Capacité totale, largeur de plateau, facteur d'hystérésis et facteur de pente des échantillons de structure cubique centrée.*

Éch. nº	Composition	Capacité maximale (H/M)	Largeur de plateau (H/M)	Facteur d'hystérésis	Facteur de pente
6	$Ti_{10}V_{88}Fe_2$	1,86	0,83	0,39	0,24
13	$Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$	1,74	0,70	0,52	0,26
14	$Ti_{20}V_{78}Fe_2$	1,91	0,72	0,71	0,77
43	$Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$	1,41	0,43	0,65	0,76
18	$Ti_{30}V_{60}Fe_{10}$	1,69	0,58	0,51	0,27
25	$Ti_{40}V_{50}Fe_{10}$	1,81	0,60	0,84	1,20
27	$Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$	1,62	0,38	0,89	—

5.4.1.2 Discussion

Afin de pouvoir déterminer une composition convenable d'alliage de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V à partir d'une pression de plateau visée à une température donnée, nous avons modélisé l'enthalpie de formation / décomposition du dihydrure, qui fournit une relation entre la température et la pression de plateau en fonction de la composition de l'alliage en l'absence d'hydrogène.

Un tracé en trois dimensions de l'enthalpie en fonction des compositions en titane et en vanadium a montré que pour une orientation donnée, les points paraissent alignés. Ceci montre que la dépendance entre les grandeurs étudiées peut être modélisée par l'équation d'un plan.

Des régressions linéaires multiples à partir des données présentées dans le tableau 5.3

fournissent les équations 5.1 et 5.2 :

$$\Delta_{\text{abs}}H^\circ = -102 \cdot x_{\text{Ti}} - 36 \cdot x_{\text{V}} + 73 \cdot x_{\text{Fe}} \tag{5.1}$$

$$\Delta_{\text{dés}}H^\circ = 117 \cdot x_{\text{Ti}} + 38 \cdot x_{\text{V}} - 80 \cdot x_{\text{Fe}} \tag{5.2}$$

où $\Delta_{\text{abs}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{dés}}H^\circ$ sont respectivement l'enthalpie de formation et de décomposition, en $\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$, du dihydrure, x_{Ti}, x_{V} et x_{Fe} sont les fractions molaires de titane, de vanadium et de fer dans le composé exempt d'hydrogène.

Les coefficients de détermination de ces régressions valent $R^2 = 0{,}9994$ pour l'absorption et $R^2 = 0{,}9997$ pour la désorption. L'écart moyen entre nos données et la régression s'élève à $0{,}8\,\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$, contre $4\,\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$ entre les données issues de la littérature et notre régression. Si les régressions sont effectuées avec les valeurs d'enthalpie obtenues sans fixer l'entropie à $130\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}(H_2)^{-1}$, les coefficients de détermination sont de $R^2 = 0{,}993$, donc plus mauvais que lorsque l'entropie est fixée.

Les coefficients des fractions molaires dans l'équation (5.2) peuvent être considérés comme les enthalpies partielles de désorption des éléments purs dans le système Fe–Ti–V pour la réaction monohydrure ↔ dihydrure. Le tableau 5.5 propose une comparaison de ces valeurs avec les enthalpies de désorption des éléments purs.

Tableau 5.5 – *Comparaison des enthalpies de désorption des éléments purs réelle et partielle (modélisée par l'équation (5.2)). Les valeurs réelles se rapportent aux réactions TiH ↔ TiH_2 [Gri88], VH ↔ VH_2 [Kag91] et Fe ↔ $FeH_{0,5}$ [Gri88].*

	Ti	V	Fe
Enthalpie partielle modélisée ($\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$)	117	38	−80
Enthalpie des éléments purs ($\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$)	136	40	−20

On observe que les deux valeurs obtenues pour le vanadium sont très proches, ce qui n'est pas surprenant compte tenu du fait que cet élément est le constituant majoritaire de nos échantillons. Les valeurs obtenues pour le titane restent relativement proches, avec un écart de $20\,\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$, alors qu'un écart de $60\,\text{kJ·mol}(H_2)^{-1}$ est obtenu pour le fer entre l'enthalpie partielle et l'enthalpie de désorption du métal pur. Cette grande différence pour le fer peut s'expliquer par le fait que la valeur issue de la littérature correspond à la réaction Fe ↔ $FeH_{0,5}$ et ne fait pas intervenir le dihydrure, comme c'est le cas pour nos valeurs.

L'ajout de fer au vanadium déstabilise l'hydrure, et l'ajout de titane le stabilise. Or l'hydrure de fer pur est instable, et le dihydrure de titane est plus stable que le dihydrure de vanadium. Malgré les différences entre enthalpies de désorption des éléments purs modélisées et mesurées, on constate donc que l'influence de l'ajout des différents éléments est en accord avec les propriétés d'hydrogénation relatives des éléments purs.

La figure 5.16 montre une représentation en trois dimensions des enthalpies de désorption en fonction de la composition. La figure 5.17 présente quant à elle une cartographie de l'enthalpie de désorption sur une section ternaire. Seul un domaine voisin des compositions utilisées pour la régression linéaire a été représenté, puisqu'il est possible qu'en s'écartant de ce domaine, la linéarité ne soit plus respectée.

Si on compare sur la figure 5.17 les lignes iso-paramètre de maille et iso-enthalpie, on constate qu'elles ont des directions similaires. Ceci indique qu'il y a une bonne corrélation

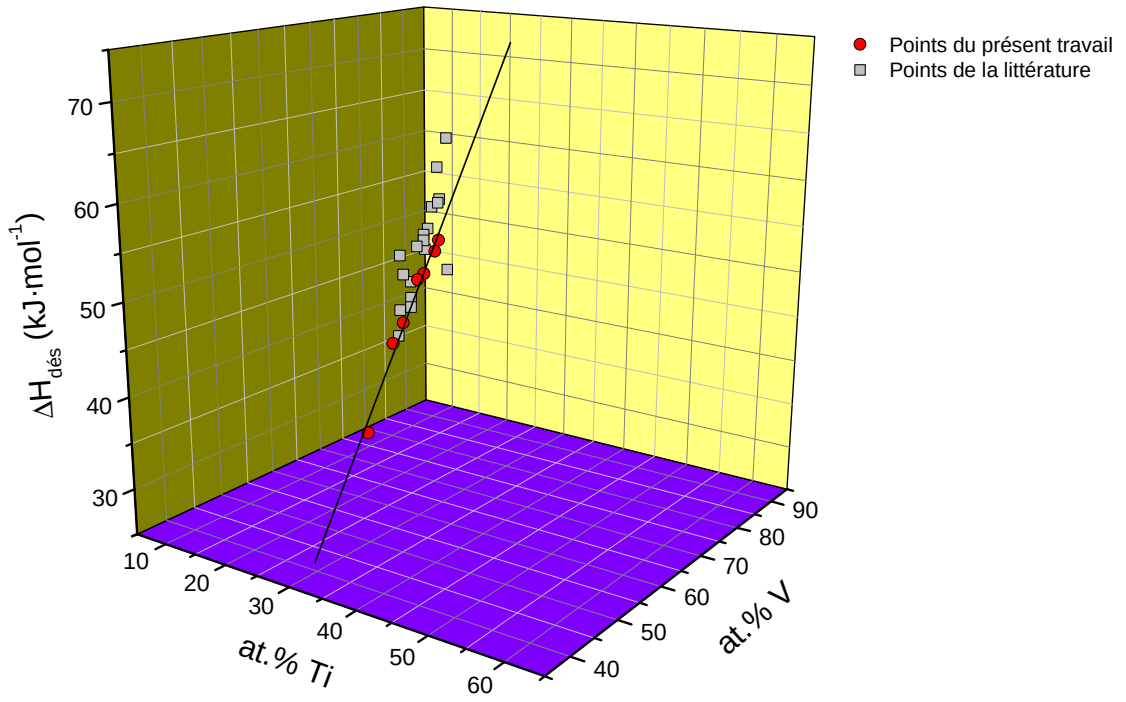


Figure 5.16 – *Tracé en trois dimensions de l'enthalpie de dissociation du dihydrure en fonction de la composition de l'alliage métallique de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V. L'orientation a été choisie telle que le plan correspondant à la régression soit vu par la tranche. Les points de la littérature présentés dans le tableau 5.1 ont également été reportés à titre indicatif. La ligne représente le plan défini par l'équation (5.2) vu par la tranche.*

entre le volume de maille des alliages de structure cubique centrée étudiés et l'enthalpie de dissociation du dihydrure. À volume de maille constant, l'enthalpie, donc la pression de plateau à une température donnée, varie très peu.

Comme on peut également le voir sur la figure 5.18, il y a une relation de linéarité entre le volume de maille et la logarithme de la pression d'équilibre à température donnée, donc avec l'enthalpie de désorption, une augmentation de l'un s'accompagnant d'une augmentation de l'autre. Ceci peut s'expliquer par des considérations stériques. En effet, plus le volume de la maille métallique est grand, plus les sites interstitiels entre atomes métalliques sont volumineux et plus les atomes d'hydrogène pourront s'y insérer facilement. Une pression d'hydrogène gazeux plus faible est alors suffisante pour l'absorption.

Une relation de linéarité entre composition et enthalpie d'hydrogénation a également été observée dans le cas d'alliages Ti–V pour différents rapports Ti/V (figure 1.12 page 32), mais aussi dans le cas du $LaNi_5$ substitué (figure 1.6 page 17).

Toutefois, comme on peut le voir sur la figure 5.17, les lignes iso-paramètre de maille et iso-enthalpie ne sont pas rigoureusement parallèles dans notre système. Ainsi, si, tout en restant à paramètre de maille constant, on diminue le taux de vanadium, on observe une légère diminution de l'enthalpie de désorption, donc une déstabilisation du dihydrure. Cette déviation peut être attribuée à une modification de l'environnement électronique des sites tétraédriques occupés par les atomes d'hydrogène.

Cette étude de l'évolution de l'enthalpie de dissociation du dihydrure de nos alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V en fonction de leur composition en ab-

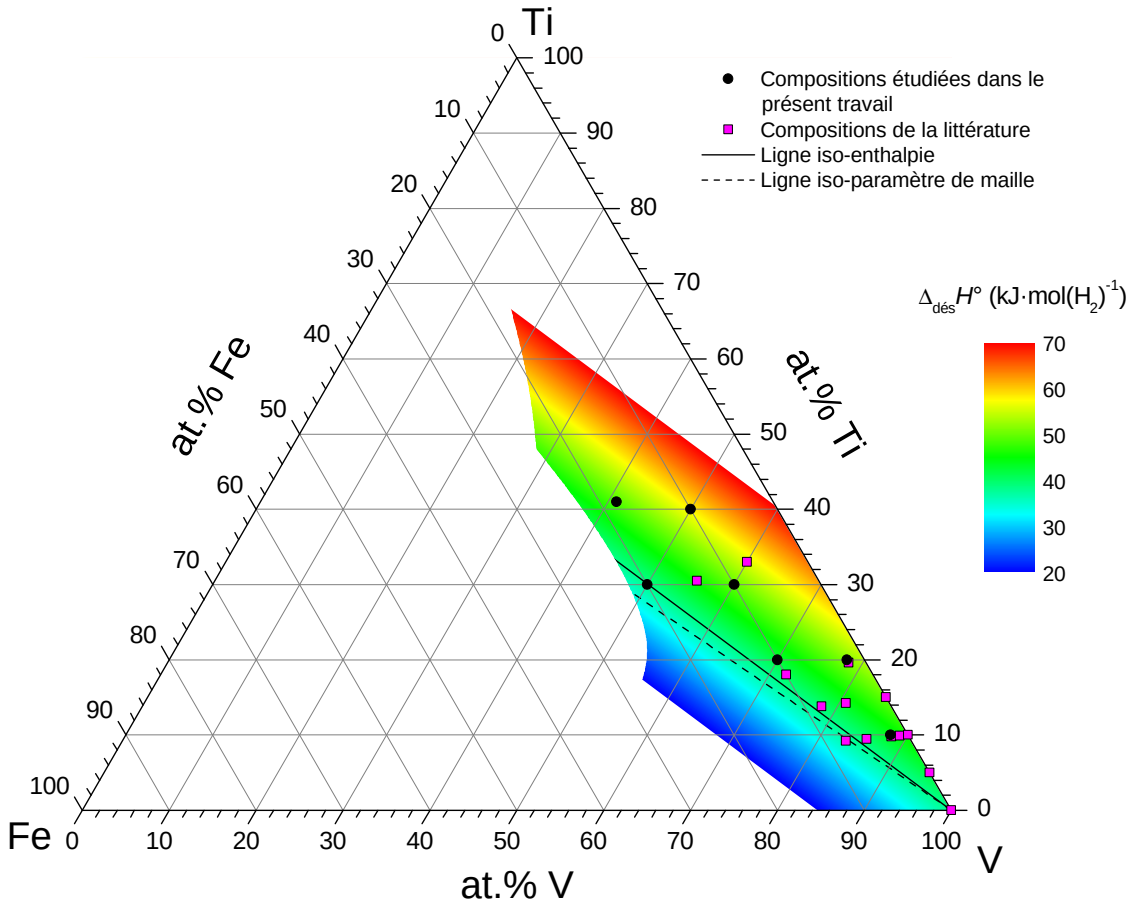


FIGURE 5.17 – *Cartographie réalisée à l'aide de l'équation (5.2) de l'enthalpie de dissociation du dihydrure en fonction de la composition. Une ligne iso-paramètre de maille issue de l'équation 3.1 page 72 est également présentée.*

sence d'hydrogène montre qu'une augmentation du taux de fer déstabilise le dihydrure, alors que l'ajout de titane le stabilise. Nous avons notamment pu déterminer une équation reliant l'enthalpie de désorption à la composition de l'alliage. Étant donné que l'enthalpie d'hydrogénation permet de prévoir la pression de plateau pour une température donnée (voir équation (1.5) page 12), nous sommes donc en mesure de déterminer les compositions métalliques adéquates pour une application donnée, c'est-à-dire pour une pression d'absorption/désorption, la température ayant été définie.

Nous nous sommes servi de ce travail pour calculer les pressions de plateau à 25 °C des trois échantillons n'ayant pas absorbé à plus de 1 H/M (voir section 5.3 page 99), de manière à vérifier si l'hypothèse que nous avons faite est valable. En effet, nous avons supposé que la capacité maximale inférieure à 1 H/M observée était due au fait que la pression de plateau était supérieure à 25 bar à 25 °C. Le tableau 5.6 présente les résultats obtenus.

Pour les échantillons de composition $Ti_{12}V_{70}Fe_{18}$ et $V_{90}Fe_{10}$, notre hypothèse est confirmée, puisque les pressions calculées sont largement supérieures à 100 bar à 25 °C. Il est donc logique qu'une tentative d'absorption sous 25 bar à cette température n'ait pas conduit à une concentration en hydrogène supérieure à 1 H/M. Pour l'échantillon de com-

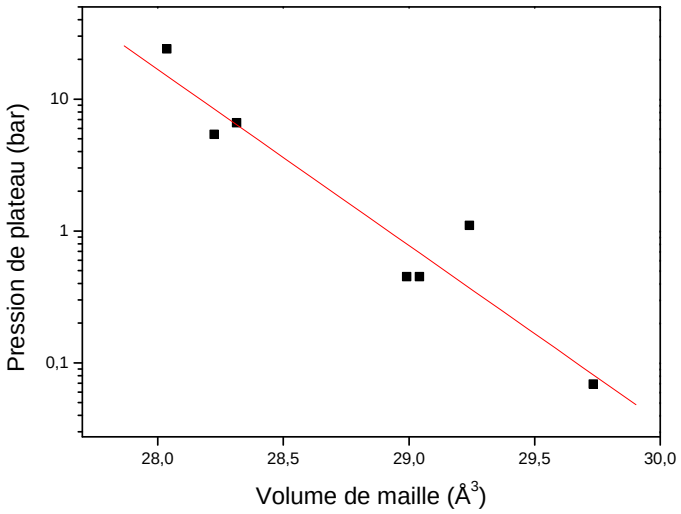


Figure 5.18 – *Évolution de la pression de décomposition à 100 °C du dihydrure de nos échantillons en fonction du volume de maille à 25 °C des composés en l'absence d'hydrogène.*

Tableau 5.6 – *Enthalpie d'absorption et pression de plateau en absorption à 25 °C, calculées grâce à l'équation (5.1), pour les échantillons n'ayant pas absorbé à une capacité supérieure à 1 H/M.*

Éch. n°	Composition	$\Delta_{abs}H°$ (kJ·mol$(H_2)^{-1}$)	$P_{éq}$ à 25 °C (bar)
5	$Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$	−32	17
7	$Ti_{12}V_{70}Fe_{18}$	−24	340
33	$V_{90}Fe_{10}$	−25	250

position $Ti_{10}V_{80}Fe_{10}$, la pression calculée est inférieure à 100 bar, l'essai effectué à cette pression aurait donc dû conduire à une concentration en hydrogène supérieure à 1 H/M. Le fait que tel n'ait pas été le cas peut être attribué à une déviation de la valeur d'enthalpie réelle par rapport à la valeur calculée. En effet, une augmentation de 4 kJ·mol$(H_2)^{-1}$ de la valeur calculée se traduit par une pression supérieure à 100 bar à 25 °C.

Les échantillons dont les isothermes pression – composition ont été présentées figures 5.6 à 5.12 absorbent tous, à deux exceptions près, à une concentration d'hydrogène maximale comprise entre 1,7 et 1,9 H/M. La figure 5.19 présente l'évolution de la capacité totale en fonction de la teneur en titane de nos échantillons pour différents taux de fer.

À taux de fer constant, on constate que lorsque le taux de titane augmente, la capacité totale des échantillons augmente légèrement, mais cette variation est considérée comme peu significative compte tenu du peu de données disponibles. Pour un taux de titane donné, une augmentation de la concentration en fer se traduit par une nette diminution de la capacité totale.

Quel que soit l'échantillon, le plateau débute entre 0,8 et 1,0 H/M. La figure 5.20 présente l'évolution de la largeur de plateau en fonction de la teneur en fer, titane et vanadium.

L'augmentation de la teneur en fer ou en titane s'accompagne d'une diminution de la largeur de plateau, cette diminution étant moins nette pour des concentrations en titane supérieures à 25 at.%. Par ailleurs, la largeur de plateau augmente linéairement lorsque le taux de vanadium augmente.

On en déduit donc que la substitution du vanadium par du fer ou du titane, si elle

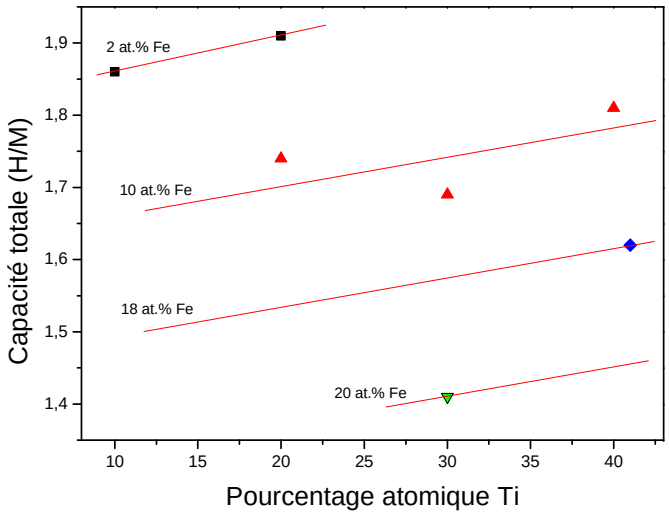


FIGURE 5.19 – *Évolution de la capacité totale d'absorption en fonction du taux de titane pour différentes concentrations en fer. Les données sont tirées du tableau 5.4.*

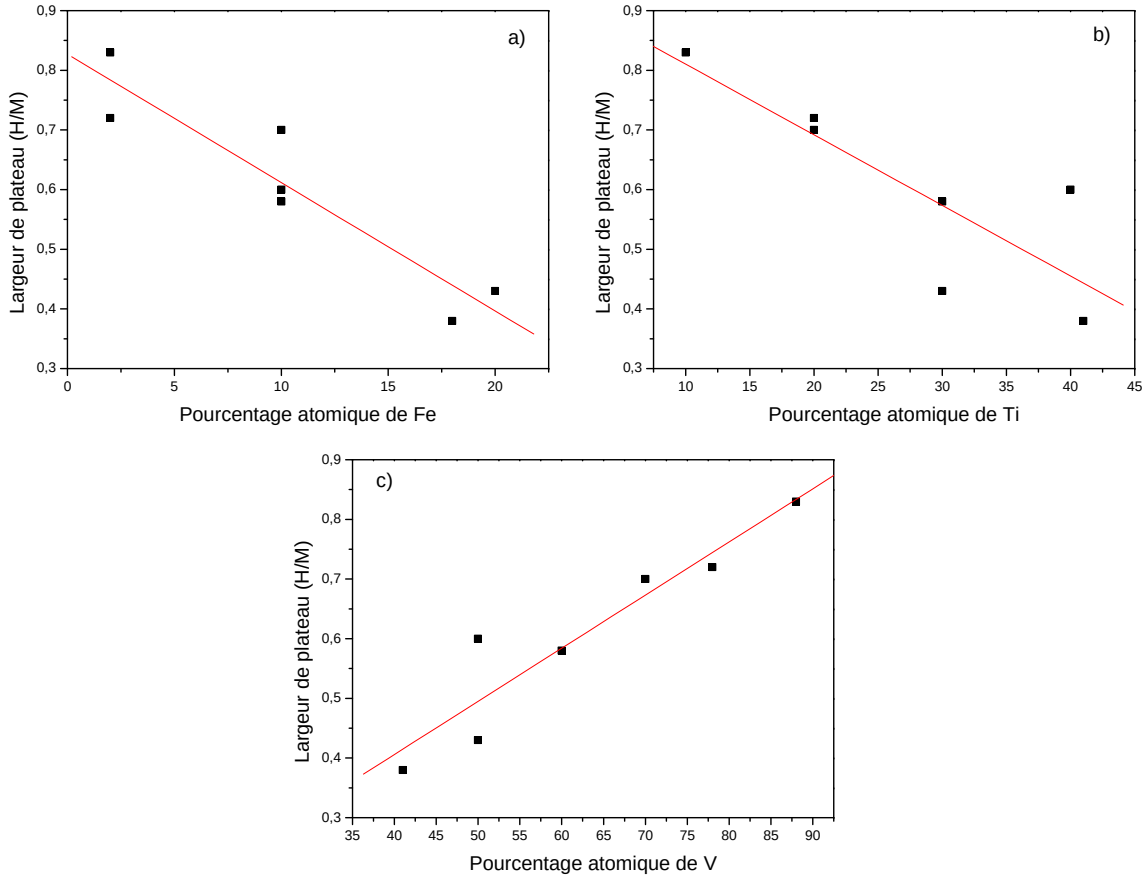


FIGURE 5.20 – *Évolution de la largeur des plateaux de pression en fonction a) du taux de fer b) du taux de titane c) du taux de vanadium. Les données sont tirées du tableau 5.4.*

permet de modifier la pression de plateau à une température donnée, diminue la largeur du plateau, donc la capacité réversible.

Nous avons mentionné page 15 les critères de Westlake et Switendick, selon lesquels le nombre de sites occupés par les atomes d'hydrogène, donc la capacité, dépendent du rayon des sites interstitiels, qui doit être supérieur à 0,040 nm, et de la distance entre ces sites, qui doit être plus grande que 0,21 nm. Comme nous l'avons vu dans le chapitre de présentation de l'étude, l'hydrogénation des composés de structure cubique centrée à base de vanadium forme une phase de structure quadratique pour une concentration voisine de 1 H/M, et une phase de structure cubique faces centrées pour une concentration voisine de 2 H/M, tous les sites tétraédriques, et seulement eux, étant occupés. Dans cette phase, le rayon des sites interstitiels et la distance entre eux est proportionnelle au paramètre de la maille cubique faces centrées.

Pour l'échantillon numéro 13 de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, nous avons pu mesurer le paramètre de maille (0,42765 nm) à 25 °C par diffraction des rayons X (voir figure 5.38 page 131) pour une concentration de 1,76 H/M, puisque la pression d'équilibre à cette température est inférieure à 1 bar. Nous avons alors calculé l'espacement des sites tétraédriques (0,2138 nm) et leur rayon (0,05418 nm). On observe que si l'espacement des sites tétraédriques est très proche mais supérieur aux 0,21 nm mentionnés ci-dessus, la valeur du rayon est largement supérieure à 0,040 nm.

Nous n'avons pas pu mesurer le paramètre de maille de la phase dihydrure des autres échantillons, mais nous l'avons calculé en supposant qu'il est relié au paramètre de maille du composé déshydrogéné. Il ne sort des critères de Westlake et Switendick pour aucun des échantillons. Nous n'avons donc pu mettre en évidence aucune relation entre ce paramètre de maille de la phase dihydrure et la largeur de plateau ou la capacité totale.

En revanche, si on trace la capacité totale d'absorption des composés en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome, (figure 5.21), on observe dans un premier temps une valeur constante, puis, pour un nombre d'électrons supérieur à environ 5,05, une baisse de la capacité. Ceci est en accord avec l'observation faite par Kagawa et coll. [Kag91], et montre que les interactions électroniques ont une influence sur la capacité d'absorption de l'hydrogène par nos métaux. Il serait intéressant de pouvoir étudier ce comportement plus en détail, notamment grâce à des calculs ab initio, mais ceci sort du cadre de cette thèse.

Pour tous les échantillons étudiés, le facteur d'hystérésis est inférieur à 1, c'est-à-dire que la pression d'absorption est moins d'une décade de pression plus élevée que la pression de désorption. Le facteur de pente peut varier d'un facteur cinq d'un échantillon à l'autre.

Contrairement au cas des caractéristiques étudiées précédemment, aucune relation tangible n'a pu être mise en évidence entre la composition, le paramètre de maille ou le nombre d'électrons par atomes de l'alliage métallique et le facteur d'hystérésis ou le facteur de pente.

5.4.2 Mesures de cinétique

Une fois activés, les échantillons de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V étudiés ont tous absorbé rapidement l'hydrogène. Nous avons mesuré la cinétique d'absorption dans différentes conditions pour l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$, au dixième

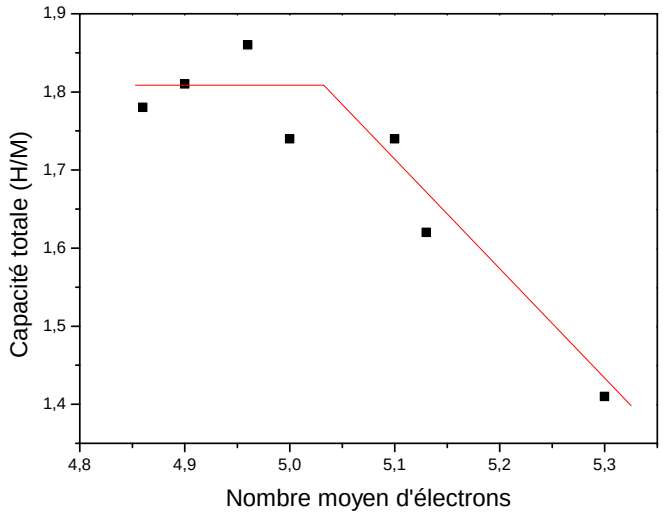


FIGURE 5.21 – *Évolution de la capacité totale d'absorption en fonction du nombre moyen d'électrons par atome.*

cycle. La figure 5.22 présente l'évolution de l'avancement de la réaction d'absorption et de la pression dans le banc d'hydrogénation pour une charge totale, c'est-à-dire que l'échantillon est initialement exempt d'hydrogène, la concentration en hydrogène maximale de 1,78 H/M étant atteinte en fin de réaction.

Le calcul de l'avancement de la réaction en fonction des pressions mesurées est détaillé en annexe B.

La durée nécessaire pour que la réaction atteigne un taux d'avancement de 90 % est de 38 secondes, donc très courte.

La figure 5.23 présente l'évolution de l'avancement de la réaction d'absorption et de la pression dans le banc d'hydrogénation pour une désorption partielle. L'échantillon contient initialement 1,58 H/M d'hydrogène, la concentration finale étant de 1,23 H/M. On constate que la réaction partielle est plus lente que la réaction totale, puisqu'un taux d'avancement de 90 % est atteint en 5 minutes. Ceci est en accord avec les calculs réalisés par Ron [Ron99] selon lesquels plus la différence entre la pression appliquée au composé et la pression d'équilibre est élevée, plus la cinétique d'absorption / désorption est rapide.

Pour chacune de ces deux mesures de cinétique, nous avons essayé de trouver la loi de vitesse la régissant. Cependant, aucune loi satisfaisante ne permet de décrire le comportement d'absorption. Nous avons attribué ceci au fait que ce sont les transferts thermiques qui gouvernent la cinétique de la réaction, au moins au début de celle-ci. En effet, nous avons pu mesurer à la surface extérieure du porte-échantillon un échauffement de plusieurs degrés Celsius en cours d'absorption, malgré l'utilisation d'un thermostat (bain liquide ou four suivant la température de mesure), ce qui signifie que l'augmentation de température était encore plus marquée au niveau de l'échantillon lui-même. Afin d'étudier de manière approfondie la cinétique d'absorption des composés de structure cubique centrée, il conviendrait donc d'optimiser le contrôle de la température au niveau de l'échantillon.

Si seul cet échantillon a fait l'objet d'une étude précise, un comportement cinétique similaire, c'est-à-dire une cinétique très rapide lors d'une absorption complète et un peu plus lente pour une réaction partielle, a été observé pour tous les échantillons de structure cubique centrée étudiés quant à leurs propriétés d'hydrogénation. Des durées d'absorption du même ordre de grandeur ont été obtenues par Challet [Cha05] sur des alliages de

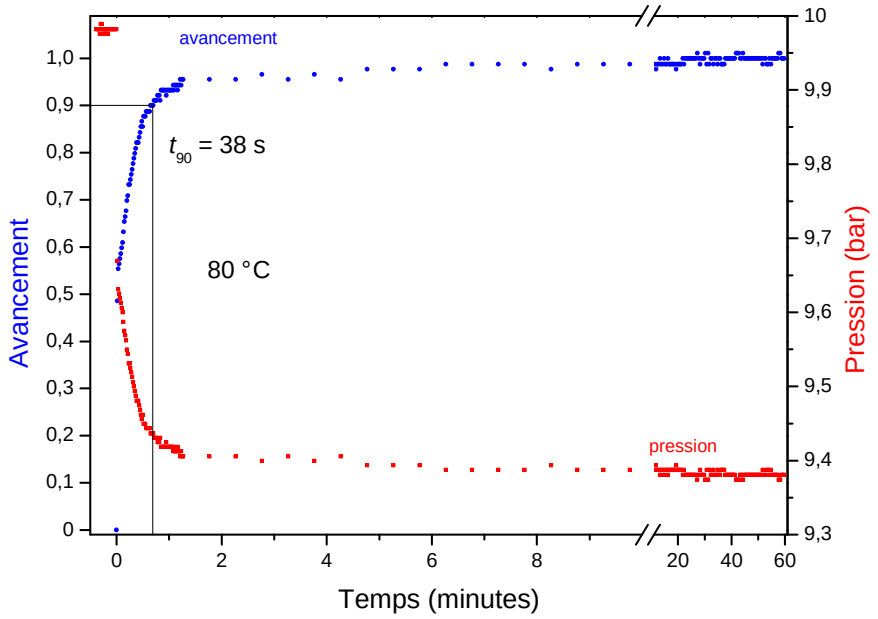


FIGURE 5.22 – *Évolution de l'avancement de la réaction d'absorption et de la pression dans le banc d'hydrogénation pour une charge totale de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$. L'échantillon est initialement exempt d'hydrogène, la concentration en hydrogène maximale de 1,78 H/M étant atteinte en fin de réaction.*

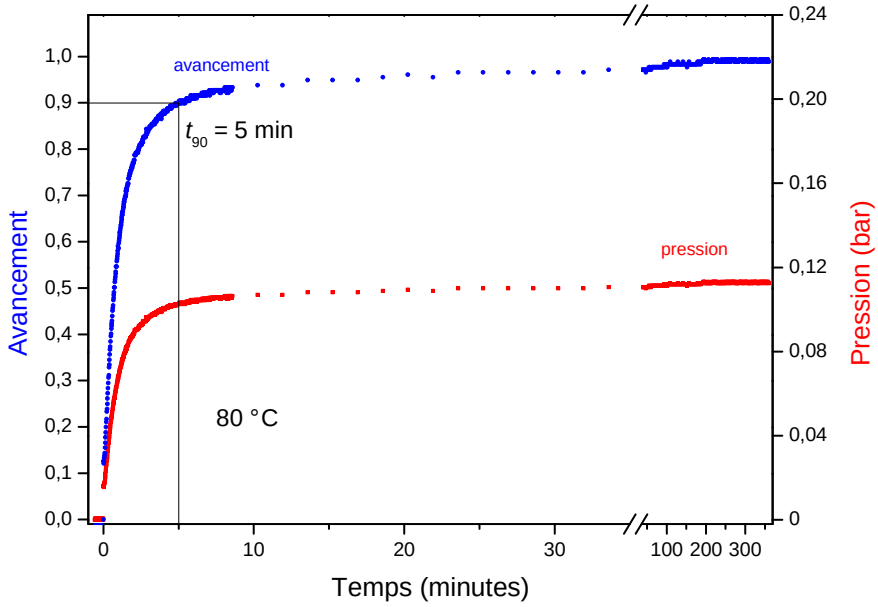


FIGURE 5.23 – *Évolution de l'avancement de la réaction de désorption et de la pression dans le banc d'hydrogénation pour une désorption partielle de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$. L'échantillon contient initialement 1,58 H/M d'hydrogène, la concentration finale étant de 1,23 H/M.*

structure cubique centrée des systèmes Fe–Ti–V et Mn–Ti–V. Du point de vue cinétique, les alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V sont donc très avantageux. On pourrait ainsi envisager remplir en hydrogène un réservoir constitué de ce matériau en quelques minutes, à condition bien sûr que les échanges thermiques soient maîtrisés.

5.4.3 Étude de vieillissement

Nous avons souhaité étudier le comportement d'absorption – désorption d'hydrogène des alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V dans des conditions proches de celles qu'on pourrait attendre pour une application de stockage de l'hydrogène. Nous avons notamment jugé importantes les conditions d'utilisation suivantes : charge rapide, grand nombre de cycles, absence de traitement de désorption totale à plusieurs centaines de degrés Celsius après chaque cycle.

5.4.3.1 Présentation de l'expérience

Nous avons choisi d'effectuer ce test sur l'échantillon numéro 14, de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$, puisque outre les bonnes propriétés cinétiques observées pour toutes les compositions que nous avons étudiées, les courbes pression – composition présentent un plateau relativement large et peu pentu (voir figure 5.8), et les pressions d'absorption / désorption à 100 °C correspondent le mieux aux contraintes expérimentales, que nous décrirons plus loin.

Cette mesure a consisté à charger puis évacuer un grand nombre de fois l'échantillon, dont la température était maintenue constante, les données de pression étant mesurées en temps réel. Nous avons pour cela utilisé un banc d'hydrogénation automatique (PCT-Pro, SETARAM). Le principe est le même que pour un banc d'hydrogénation manuel (voir section 2.3), la différence étant que l'ouverture et la fermeture des vannes sont pilotées par un programme informatique.

Pour cette expérience, la température de 100 °C a été retenue comme un juste milieu entre une pression d'équilibre supérieure à des températures plus élevées, ce qui aurait entraîné une plus grande consommation de gaz, la pression d'entrée de l'appareil étant par ailleurs limitée à 100 bar, et une cinétique plus lente à des températures inférieures, alors que l'expérience est déjà relativement longue (quatre semaines). D'autre part, nous avons souhaité qu'un maximum d'hydrogène soit désorbé entre chaque cycle, ce qui est obtenu avec une température plus élevée.

Nous avons procédé de la manière suivante : un nouvel échantillon, qui n'avait jamais été exposé à de l'hydrogène, a été mis en porte-échantillon. L'échantillon a tout d'abord été activé en effectuant trois fois le cycle suivant : chauffage sous vide à 500 °C, puis charge à la capacité maximale à 25 °C. Il a ensuite été évacué à 500 °C sous vide.

Puis l'échantillon a été chauffé à 100 °C, cette température étant maintenue pendant toute la durée de l'expérience. Le cycle suivant a alors été appliqué :

1. L'échantillon est chargé en hydrogène, les volumes et la pression initiale étant choisis de sorte que la pression d'équilibre soit voisine de 22 bar. Comme on peut le voir sur la figure 5.8, la capacité atteinte à 100 °C est alors maximale. La cinétique pendant les premiers cycles étant très rapide, puisqu'un avancement de 99 % est atteint en moins de 5 minutes, la durée de cette étape a été fixée à 20 minutes, l'équilibre

étant alors considéré comme atteint. La figure 5.22 montre qu'il s'agit d'une bonne approximation. L'évolution de la pression en fonction du temps a été mesurée.

2. La vanne du porte-échantillon est fermée, l'hydrogène présent dans le reste du banc est évacué (tous les réservoirs sont alors utilisés), le banc est isolé de la pompe puis la vanne du porte-échantillon est ouverte, l'évolution de la pression en fonction du temps est mesurée pendant 20 minutes.
3. Un vide dynamique est effectué dans le banc et le porte-échantillon pendant 30 minutes. Notons que cette évacuation, effectuée à 100 °C, n'est pas suffisante pour désorber tout l'hydrogène présent dans l'échantillon. Une mesure de thermodésorption effectuée sur un échantillon similaire a montré qu'une température de 350 °C était nécessaire (voir section 5.6.2).

Pour des raisons de sécurité, la bouteille d'hydrogène alimentant le dispositif expérimental devait rester fermée en permanence, elle ne pouvait être ouverte que ponctuellement, de manière à rehausser la pression dans la conduite d'alimentation, ceci afin d'éviter un dégagement important d'hydrogène en cas de fuite sur cette conduite, qui alimente également d'autres appareils. La bouteille devait notamment rester fermée la nuit et les week-ends. En conséquence, la pression et les volumes utilisés pour l'absorption ont été optimisés de manière à ce qu'un minimum d'hydrogène soit consommé à chaque cycle. Ainsi, le volume de la conduite d'hydrogène offrait un réservoir suffisant pour que l'expérience continue de fonctionner pendant la nuit, mais pas pendant le week-end. Pour que l'échantillon soit toujours exposé à la même pression initiale d'hydrogène, nous avons donc décidé d'interrompre manuellement la mesure le vendredi soir, l'échantillon étant maintenu sous pression, puis de commencer le lundi par une désorption avant de reprendre la mesure. Notons que l'évolution de la pression pendant le week-end n'a pas pu être enregistrée.

5.4.3.2 Résultats

La figure 5.24 montre l'évolution en fonction du nombre de cycles de la capacité atteinte au dernier point mesuré pour chaque absorption. Cette capacité est une capacité relative, correspondant à la quantité d'hydrogène absorbée depuis la dernière évacuation du système. On obtient une courbe similaire pour la capacité désorbée à chaque cycle. Toutefois, la capacité mesurée en désorption ne l'est que lors de l'étape 2. ci-dessus. La quantité d'hydrogène désorbé sous vide dynamique (étape 3.) ne peut quant à elle pas être calculée. On ne peut donc pas comparer les quantités absorbée et désorbée à chaque cycle.

On peut faire deux observations principales sur l'allure de cette figure. On constate tout d'abord que la capacité diminue en fonction du nombre de cycles pour devenir nulle après 250 cycles, la diminution étant plus marquée lors des derniers cycles. D'autre part, si le premier week-end n'a eu quasiment aucun impact sur l'évolution de la capacité, les deux autres se sont traduits par une chute de la capacité mesurée, cette chute étant plus marquée pour le deuxième week-end. La pente de la courbe reste toutefois la même de part et d'autre de ces ruptures.

À l'issue de l'expérience, l'échantillon est donc devenu inactif et n'absorbe ni ne relâche plus d'hydrogène dans les conditions de l'expérience. En revanche, si on chauffe l'échantillon à 500 °C sous vide primaire et on l'expose ensuite à de l'hydrogène à 100 °C, il absorbe à nouveau à la même capacité que lors du premier cycle, et la cinétique est très

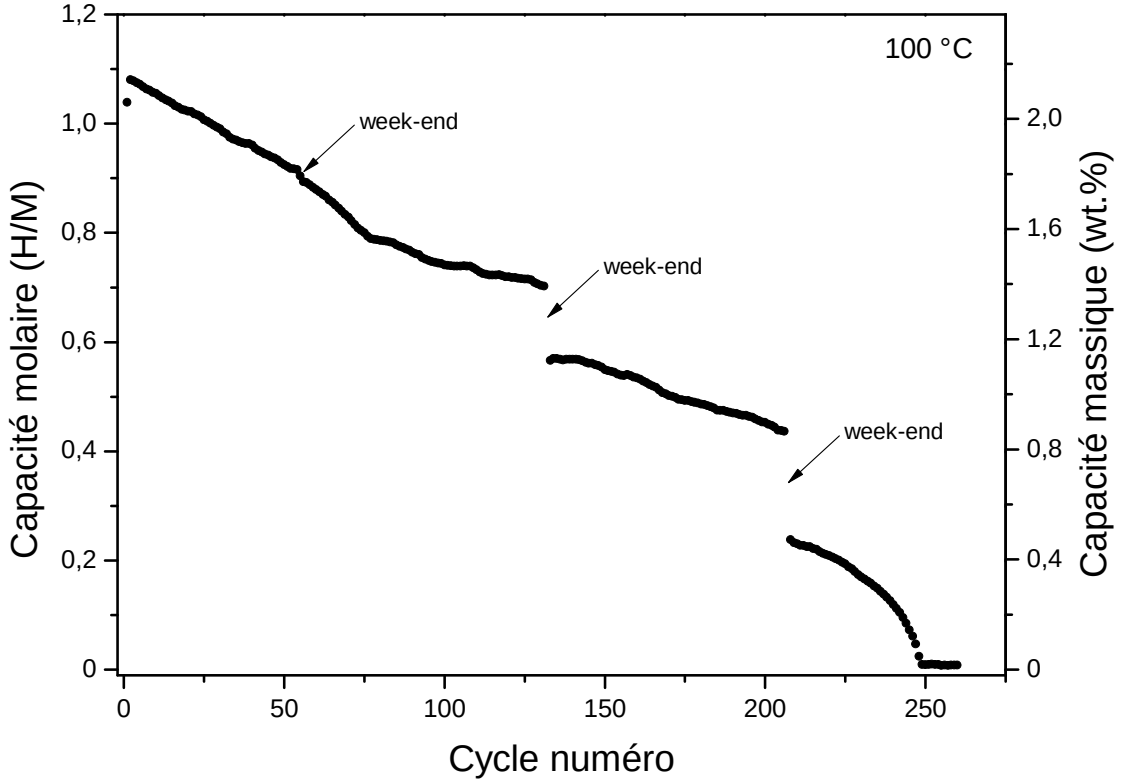


FIGURE 5.24 – *Évolution de la capacité relative d'absorption en fonction du nombre de cycles pour* $Ti_{20}V_{78}Fe_2$.

rapide puisqu'un avancement de 90 % est atteint en moins de trente secondes. Le chauffage sous vide à 500 °C régénère donc l'échantillon.

Pour chaque cycle, l'évolution de la pression a été mesurée et nous lui avons fait correspondre un avancement (voir les détails du calcul en annexe B). Nous avons pour cela considéré la dernière pression mesurée au bout des 20 minutes comme la pression d'équilibre. S'il s'agit d'une bonne approximation pour les premiers cycles, cela n'est plus valable pour les derniers cycles mesurés comme nous le verrons figure 5.25. Néanmoins, comme nous n'avons pas la possibilité de connaître la pression d'équilibre réelle, nous avons conservé ce calcul d'avancement, qu'il faudra considérer comme un avancement relatif.

La figure 5.25 présente l'avancement relatif en absorption en fonction du temps pour plusieurs cycles, un comportement similaire étant observé pour la désorption. À partir de ces données, nous avons pu calculer le temps t_{99} nécessaire pour atteindre un avancement relatif de 0,99. Son évolution en fonction du nombre de cycles est représentée figure 5.26.

Bien que l'avancement ait été calculé par rapport à la dernière mesure de pression effectuée pour chaque cycle et non par rapport à l'équilibre réel, un ralentissement de la cinétique s'accompagne d'une augmentation de t_{99}. Cette grandeur peut donc être utilisée pour comparer qualitativement les vitesses de réaction d'hydrogénation.

Les figures 5.25 et 5.26 montrent clairement que la cinétique d'absorption de l'hydrogène se dégrade à mesure que le nombre de cycles augmente, t_{99} passant de moins de 5 minutes pour le premier cycle à plus de 18 minutes pour le 240ème cycle. Ainsi, il est évident que l'équilibre réactionnel n'est pas atteint pour le 240ème cycle.

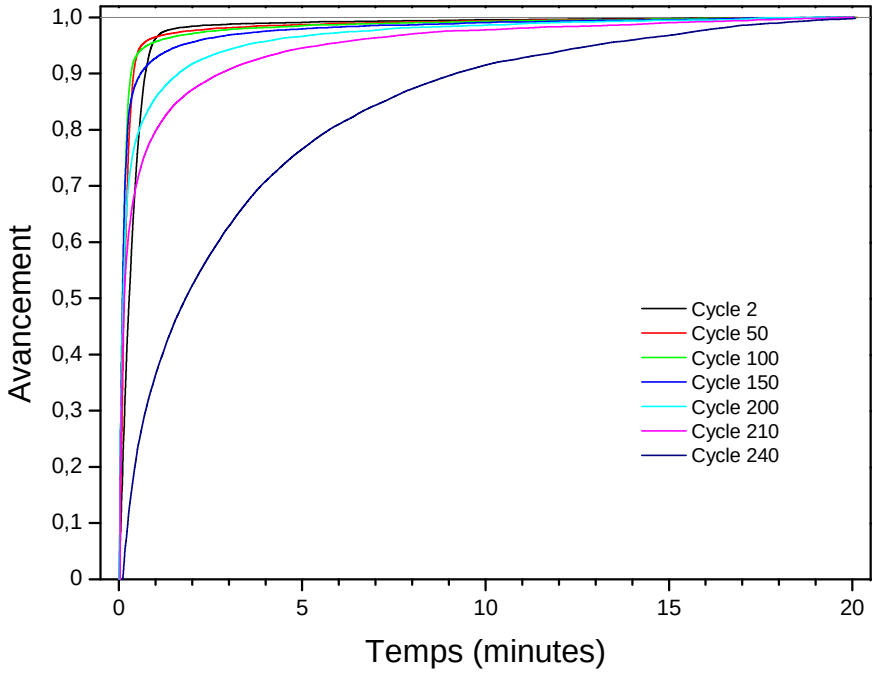


FIGURE 5.25 – *Avancement relatif de la réaction d'absorption en fonction du temps, mesuré pour différents cycles lors de l'étude du vieillissement de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$.*

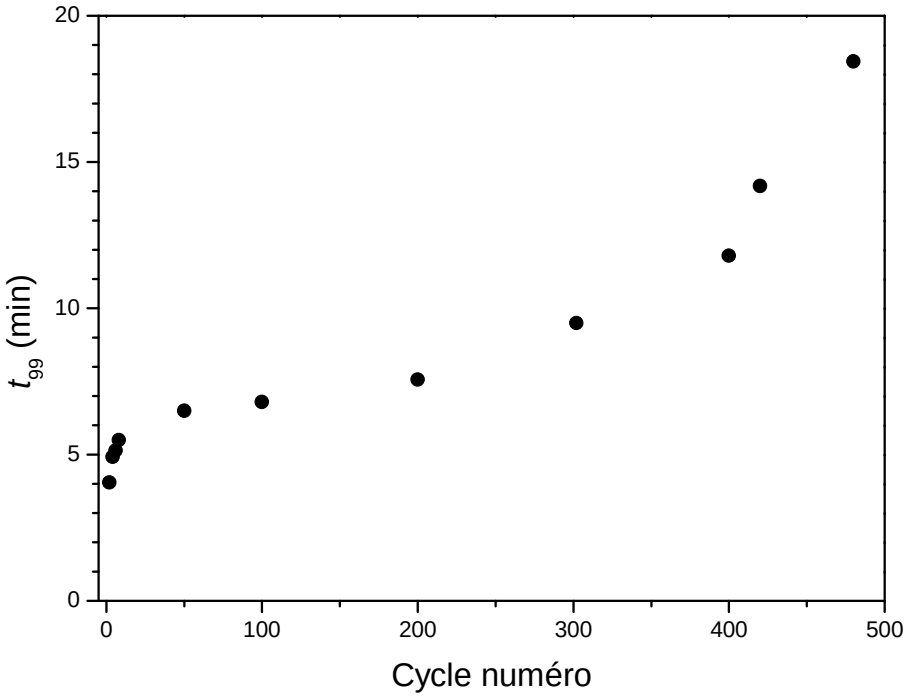


FIGURE 5.26 – *Évolution du temps nécessaire pour atteindre un avancement relatif de 0,99 en fonction du nombre de cycles, lors de l'étude du vieillissement de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$.*

À l'issue de la mesure de vieillissement, nous avons prélevé une partie de l'échantillon (inactif) afin d'en déterminer les phases constitutives par diffraction des rayons X. Le diagramme obtenu est présenté figure 5.27.

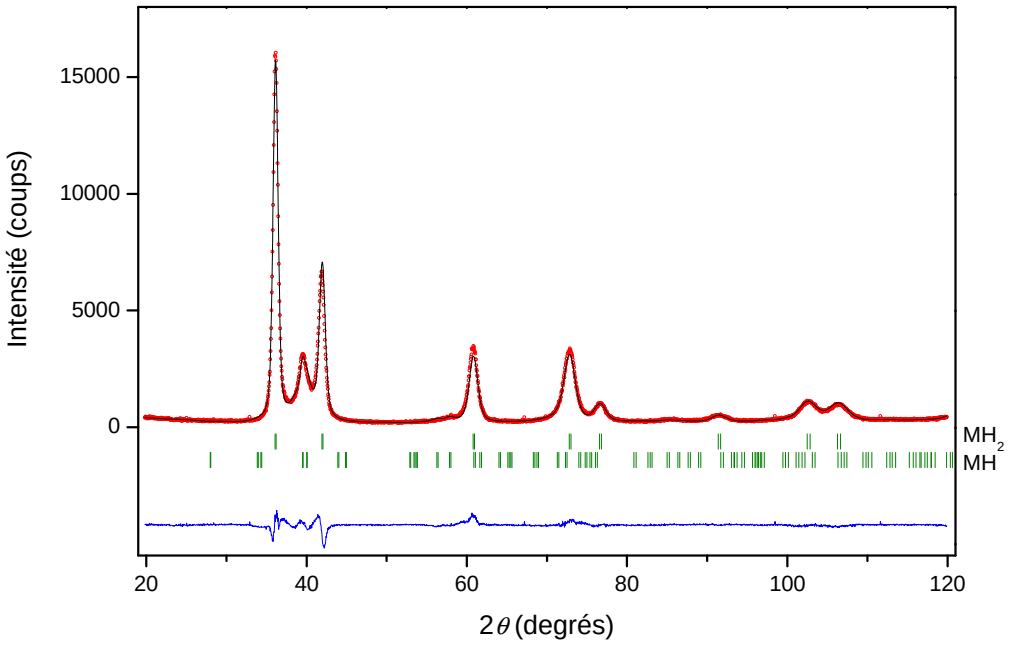


FIGURE 5.27 – *Mesure de diffraction des rayons X de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$, après le $250^{ème}$ cycle de vieillissement. Les intensités observées (cercles) et calculées (ligne noire) sont présentées avec la différence en-dessous. Les barres verticales indiquent la position des réflexions des phases. Le χ^2 global s'élève à 4,7. Deux phases sont présentes : l'une, quadratique, est de même structure que le monohydrure de vanadium, et a été notée MH ; l'autre est de structure cubique faces centrées, comme le dihydrure de vanadium, et a été notée MH_2.*

On observe que l'échantillon inactif est constitué de deux phases hydrure, l'une, dont un seul pic est visible, supposée être de structure quadratique, comme le monohydrure de vanadium, l'autre est de structure cubique faces centrées, comme le dihydrure de vanadium. Rappelons que les atomes d'hydrogène ne peuvent pas être détectés par diffraction des rayons X dans nos conditions de mesure. La proportion des phases a été calculée sur la base des intensités diffractées. Il en ressort que la phase dihydrure constitue 70 at.% de l'échantillon, contre 30 at.% pour la phase monohydrure.

5.4.3.3 Discussion

En réunissant les informations fournies par les figures 5.25 à 5.27, nous pouvons apporter une explication au comportement observé figure 5.24, c'est-à-dire à la diminution de la capacité lorsque le nombre de cycles augmente, et à la chute de capacité due à l'interruption de la mesure le week-end.

En effet, la figure 5.25 montre que lorsque le nombre de cycles absorption – désorption augmente, la cinétique de la réaction d'absorption est ralentie. Or, la durée allouée à l'absorption est de vingt minutes et reste la même pour tous les cycles. Ainsi, de moins en moins d'hydrogène a le temps d'être absorbé à mesure que le nombre de cycles augmente, et le phénomène inverse se produit pour la désorption, une quantité d'hydrogène de moins en moins importante étant libérée par l'échantillon.

Le ralentissement de la cinétique des réactions d'absorption et de désorption explique donc la diminution de la capacité réversible mesurée pour un nombre de cycles croissant. La figure 5.28 représente l'évolution de la partie de l'isotherme pression – composition utilisée en fonction du nombre de cycles.

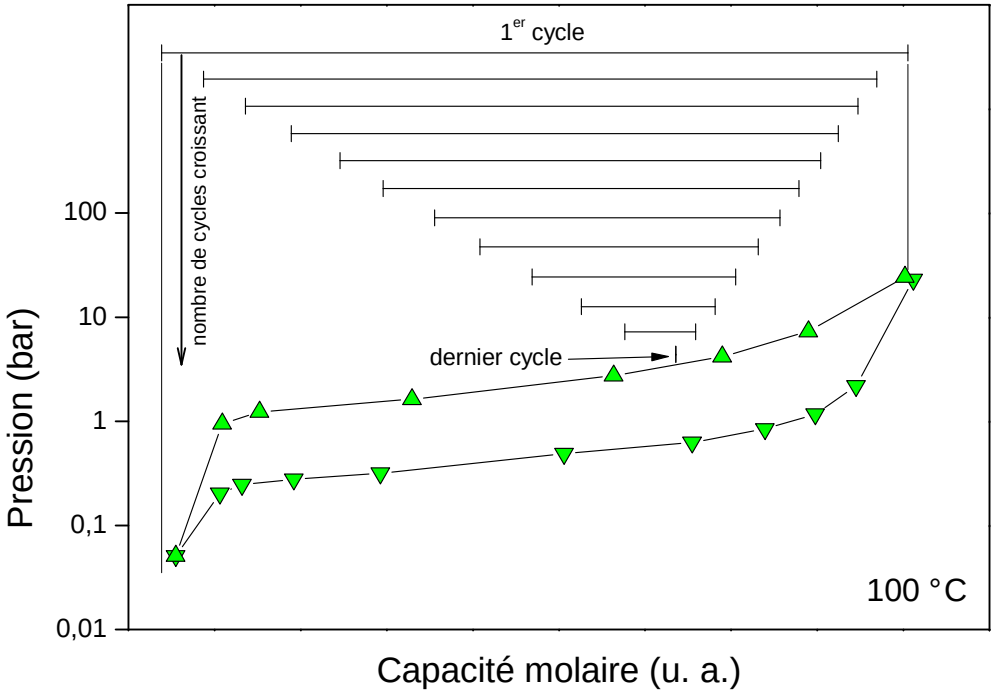


FIGURE 5.28 – *Représentation de la partie de la courbe pression – composition utilisée en fonction du nombre de cycles pour la mesure de vieillissement de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{78}Fe_2$. La courbe est tirée de la figure 5.8.*

Comme nous l'avons décrit plus haut, le vendredi soir, on interrompt le programme juste après le début de l'étape 1. L'échantillon est donc exposé à une pression élevée d'hydrogène pendant plus de 48 h pendant le week-end, alors qu'il l'est habituellement 20 minutes seulement. Ainsi, l'échantillon pourra se charger à une capacité plus élevée le week-end que lors des cycles journaliers, la différence de charge entre cycles journaliers et week-end s'accentuant à mesure que la cinétique d'absorption diminue, donc à mesure que le nombre de cycles augmente.

Le lundi, la mesure est poursuivie en commençant par l'étape 3. La durée de désorption n'est alors pas suffisante pour désorber tout l'hydrogène qui a été absorbé le week-end. Lors de la première absorption du lundi, il y a donc moins de capacité disponible pour l'hydrogène que lors du dernier cycle complet du vendredi soir. La capacité d'absorption apparente a donc diminué entre le début et la fin du week-end, ce qui se traduit par des ruptures dans la courbe de la capacité en fonction du nombre de cycles. Plus la cinétique est lente, plus ces ruptures seront marquées.

Ceci explique pourquoi des sauts de capacité sont observés lors des week-ends sur la figure 5.24, et pourquoi ces sauts sont de plus en plus marqués à mesure que le nombre de cycles augmente.

L'hydrogène absorbé pendant les week-ends tend à former la phase dihydrure, mais n'est qu'en partie désorbé par la suite, aucune désorption assez longue n'ayant lieu. À

l'issue de la mesure, l'échantillon est donc enrichi en phase dihydrure, ce qui est confirmé par le calcul de proportion de phases basé sur la mesure de diffraction des rayons X.

5.4.3.4 Conclusion

Nous avons pu montrer qu'un grand nombre de cycles absorption – désorption appliqué à température constante à un alliage de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V entraîne une diminution de la vitesse d'absorption/désorption. Le temps alloué à chaque étape du cycle étant relativement court, ce ralentissement de la cinétique s'est traduit par une baisse de la capacité réversible, jusqu'à ce que celle-ci s'annule. Toutefois, une diminution moins rapide de cette capacité réversible est attendue si les conditions expérimentales sont modifiées de manière à allonger la durée d'absorption/désorption.

Ce ralentissement de la cinétique n'a pas été attribué à une détérioration irréversible de l'échantillon, puisqu'un chauffage à 500 °C sous vide primaire de l'échantillon rendu inactif par le cyclage régénère son activité, la capacité et la cinétique antérieures au cyclage étant retrouvées. Il est possible que la diminution de la vitesse soit due à une pollution de la surface de l'échantillon, malgré l'utilisation d'hydrogène pur à 99,9999 %. Plusieurs cycles vieillissement – régénération seraient utiles pour voir si le même nombre de cycles peut être atteint à chaque essai, et donc pour déterminer si le chauffage sous vide à 500 °C permet vraiment de retrouver l'état initial.

Toutefois, cette diminution de la cinétique lors d'un usage répété ne disqualifie pas les alliages de structure cubique centrée pour le stockage de l'hydrogène. En effet, on pourrait envisager l'ajout d'un élément ou la précipitation d'une phase secondaire pour améliorer la cinétique par un effet catalytique. Dans cette optique, l'effet de l'ajout d'une petite quantité de phase $C14$ du système Fe–Ti–V pourrait être étudié dans des travaux ultérieurs.

5.5 Courbes pression – composition à haute température pour $x < 0{,}8$ H/M

Les métaux de structure cubique centrée à base de titane et vanadium absorbent l'hydrogène jusqu'à deux atomes d'hydrogène par atome de métal (H/M), mais la zone exploitable de manière réversible est comprise entre 0,8 et 2 H/M. Pour une charge inférieure à 0,8 H/M, la pression d'équilibre diminue rapidement (voir figures 5.6 à 5.12), et la différence de pression à appliquer entre la charge et la décharge du matériau pour augmenter la capacité de stockage utile devient tellement grande que le stockage sous forme d'hydrure solide perd son avantage principal qu'est l'usage de pressions modérées.

Afin d'augmenter la capacité réversible d'alliages de structure cubique centrée tout en maintenant des pressions de charge et de décharge relativement proches, on peut envisager d'élargir le plateau correspondant à la transformation $\beta \leftrightarrow \gamma$ vers les faibles concentrations en hydrogène en augmentant les pressions d'équilibre de cette zone, sans déstabiliser l'hydrure γ, par exemple grâce à l'ajout d'un élément.

Comme nous l'avons mentionné section 5.1, Libowitz et coll. ont étudié sur trois échantillons l'influence de l'ajout de fer à $Ti_{10}V_{90}$ sur l'évolution de la pression d'équilibre à faible concentration en hydrogène pour des températures comprises entre 250 °C

et 400 °C. Les auteurs ont montré que la pression d'équilibre à 0,35 H/M à 325 °C n'augmente pas plus rapidement que la pression d'équilibre à 1,5 H/M à 40 °C lorsque le taux de fer augmente.

Nous avons souhaité élargir cette étude à un domaine de compositions plus étendu grâce à la mesure d'isothermes d'absorption à haute température.

À température ambiante en effet, les pressions d'équilibre pour une concentration en hydrogène inférieure à 1 H/M sont trop basses pour pouvoir être mesurées sur les bancs d'hydrogénation dont nous disposons. Or nous savons d'après la loi de Guldberg et Waage (équation 1.5 page 12) que la pression d'équilibre augmente lorsque la température augmente. Nous avons donc mesuré des courbes pression – composition – température à des températures comprises entre 100 °C et 350 °C, afin que les pressions d'équilibre soient dans le domaine de pressions mesurables.

De telles mesures ont été effectuées sur les échantillons de compositions $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ (n° 6), $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ (n° 13) et $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ (n° 27). Les compositions sont placées figure 5.29 sur un diagramme ternaire. Les isothermes sont présentées sur les figures 5.30 à 5.32. Rappelons que tous ces échantillons sont, en l'absence d'hydrogène, monophasés de structure cubique centrée.

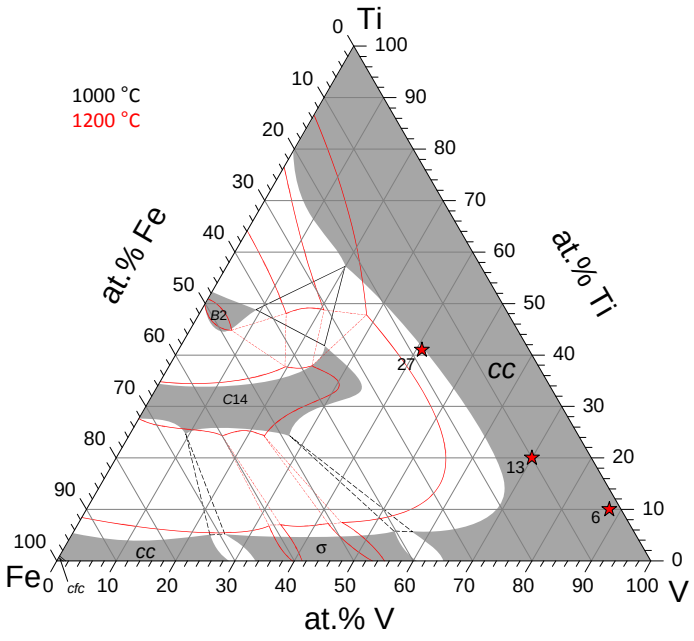


FIGURE 5.29 – *Composition des échantillons dont les isothermes pression – composition ont été mesurées entre 150 et 350 °C pour une concentration en hydrogène inférieure à 0,8 H/M. La numérotation du tableau 3.2 est indiquée.*

Les courbes obtenues ont deux caractéristiques principales :

- elles ne présentent pas de plateau de pression, mais forment une branche de pente à peu près constante (sauf pour des concentrations en hydrogène inférieures à 0,2 H/M).
- les courbes d'absorption et désorption sont superposées, alors qu'une hystérésis marquée est observée pour les concentrations supérieures à des températures plus basses.

L'absence de plateau signifie que l'absorption d'hydrogène a lieu sans coexistence de deux phases, l'une pauvre et l'autre riche en hydrogène. En revanche, cela n'exclut pas

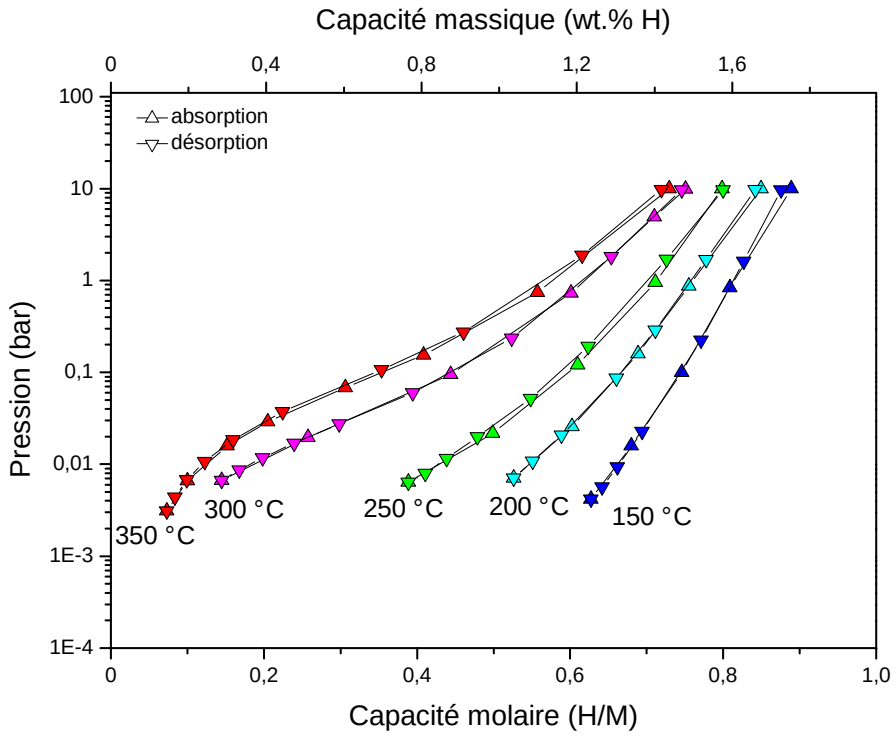


FIGURE 5.30 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 6, de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ entre 150 °C et 350 °C.*

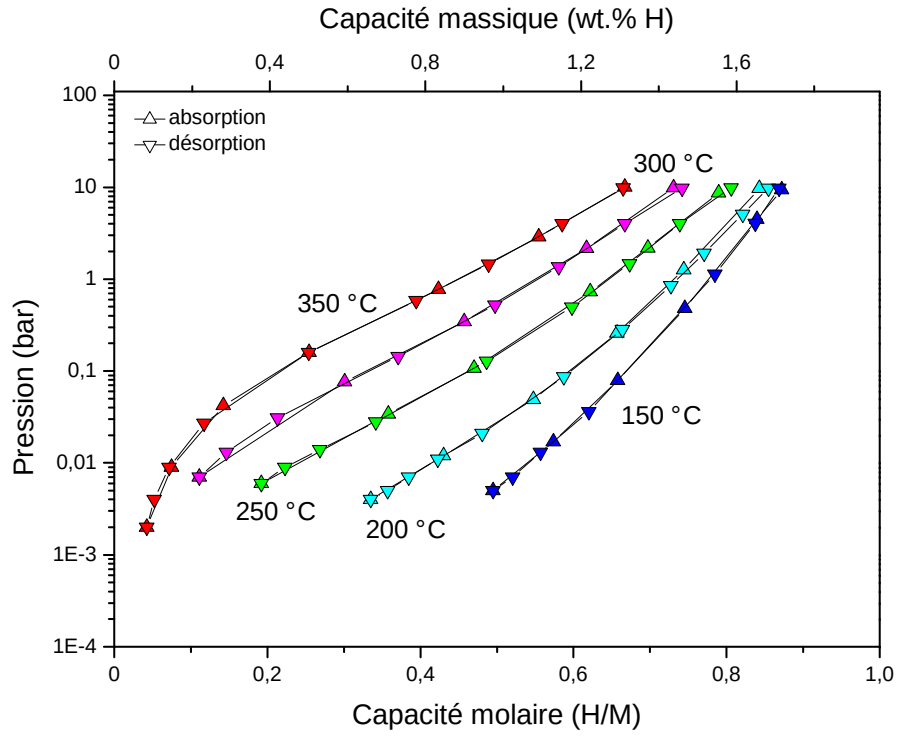


FIGURE 5.31 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 13, de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ entre 150 °C et 350 °C.*

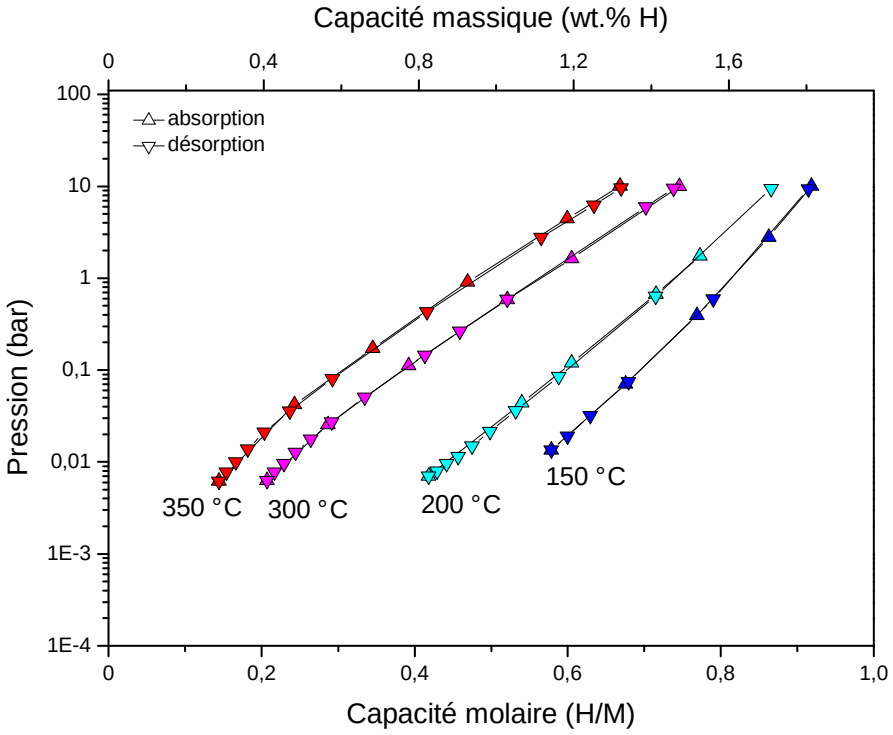


FIGURE 5.32 – *Courbes pression – composition – température de l'échantillon numéro 27 de composition $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ entre 150 ˚C et 350 ˚C.*

qu'une telle coexistence existe à plus basse température, comme dans le cas du vanadium (voir figure 1.10 page 28).

La figure 5.33 présente, pour les trois échantillons étudiés, les pressions d'équilibre à 200 ˚C pour 0,6 H/M et à 25 ˚C pour 1,1 H/M.

Lorsque le numéro d'échantillon croît, le taux de titane augmente et le taux de fer également (voir figure 5.29). On observe sur la figure 5.33 que lorsque la composition suit cette évolution, la pression d'équilibre à 200 ˚C à 0,6 H/M augmente ou stagne, alors que la pression de plateau à 25 ˚C à 1,1 H/M diminue globalement. Afin de pouvoir comparer ces évolutions, la différence des logarithmes des pressions d'équilibre a été tracée pour chacun des trois échantillons sur la figure 5.34.

On constate que cette différence augmente lorsque les taux de titane et de fer dans l'échantillon augmentent. Ceci signifie que la pression d'équilibre à 0,6 H/M, donc peu avant le début du plateau, se rapproche de la pression de plateau lorsque les taux de titane et de fer dans l'échantillon augmentent. Toutefois, si cet écart est relativement faible à 200 ˚C (moins d'une décade de pression pour la composition $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$), il s'accroît lorsque la température se rapproche de 25 ˚C. Nous avons extrapolé pour la composition $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ la pression d'équilibre à 25 ˚C à 0,6 H/M à partir des valeurs mesurées entre 200 ˚C et 350 ˚C, ce qui fournit une valeur de l'ordre de 10^{-5} bar, contre 0,01 bar à 1,1 H/M, soit un facteur 1000.

On voit donc que si les logarithmes des pressions d'équilibre peu avant le plateau de pression et sur celui-ci peuvent être rapprochés, l'écart reste encore beaucoup trop important pour augmenter sensiblement la capacité réversible des alliages de structure cubique centrée à base de vanadium. Nous rejoignons ainsi les conclusions de Libowitz et coll. [Lib85].

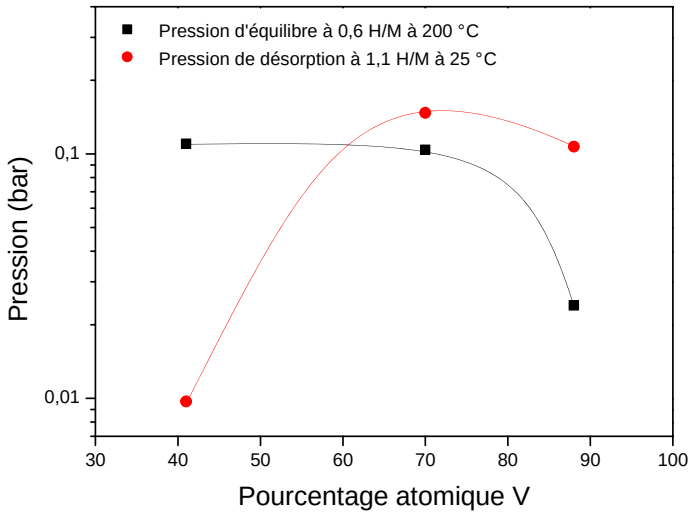


FIGURE 5.33 – *Pressions d'équilibre à 200 °C à 0,6 H/M et à 25 °C à 1,1 H/M en fonction du taux de vanadium pour les échantillons numéros 6, 13 et 27 de compositions respectives $Ti_{10}V_{88}Fe_2$, $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ et $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$.*

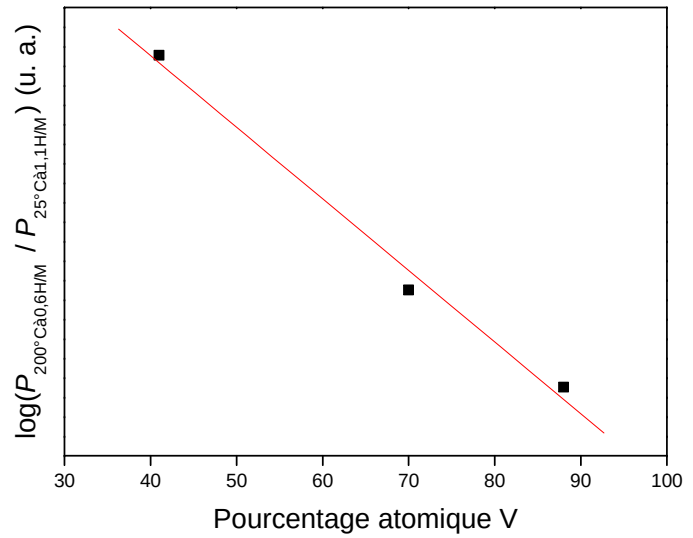


FIGURE 5.34 – *Tracé de la différence des logarithmes des pressions d'équilibre à 200 °C à 0,6 H/M et à 25 °C à 1,1 H/M en fonction du taux de vanadium pour les échantillons numéros 6, 13 et 27 de compositions respectives $Ti_{10}V_{88}Fe_2$, $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ et $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$.*

5.6 Étude structurale

5.6.1 Diffraction des rayons X à température ambiante

Nous avons vu dans la section précédente que pour une capacité inférieure à 0,8 H/M, il n'y a pas de plateau de pression, donc pas de coexistence entre deux phases solides, pour des températures supérieures à 150 °C. Cependant, ceci n'exclut en rien le fait qu'il puisse y avoir présence de deux phases à une température inférieure à 150 °C. Par exemple, dans le cas du vanadium pur, pour une concentration en hydrogène inférieure à 1 H/M, il y a coexistence de deux phases, l'une pauvre, l'autre riche en hydrogène, seulement pour des températures inférieures à 150 °C (voir figure 1.10 page 28). Au-delà de cette température, une seule phase s'enrichit progressivement en hydrogène, l'hydrogène étant en solution solide dans le matériau.

Pour étudier l'évolution de la structure cristalline adoptée par les atomes de métal à température ambiante en fonction de la concentration en hydrogène, nous avons choisi de mesurer le diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon pour différentes concentrations en hydrogène. La procédure expérimentale a été décrite page 50. Pour chaque mesure, un nouvel échantillon a été mis en œuvre, avec notamment les étapes de mise en porte-échantillon et d'activation, étapes coûteuses en temps. Nous n'avons donc pu étudier qu'un seul échantillon de cette manière.

Étant donné que la mesure de diffraction s'effectue à l'air, nous avons choisi l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, dont les pressions d'équilibre aux concentrations en hydrogène étudiées sont inférieures à 1 bar.

Les diagrammes de diffraction obtenus sont présentés figure 5.35. Lorsque la concentration en hydrogène passe de 0 à 0,4 H/M, on observe l'apparition de nouveaux pics, issus d'un dédoublement des pics présents à 0 H/M, l'écart entre les nouveaux pics et les pics initiaux se creusant lorsque la concentration en hydrogène continue à augmenter.

Afin de pouvoir corréler cette évolution des diagrammes de diffraction avec l'évolution de la structure métallique, nous avons également souhaité effectuer une analyse par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction présentés figure 5.35. Pour cela, des données structurales de départ, notamment le groupe d'espace, sont nécessaires.

Deux structures sont rapportées dans la littérature pour l'hydrure de vanadium à 0,5 H/M :

- une maille monoclinique de groupe d'espace *Cm* [Nod86, Wes73],
- une maille quadratique (parallélépipède à base carrée) centrée de groupe d'espace $I4_1/amd$ [Nod86, Asa73, Kaj85].

Les deux structures ont été testées pour les affinements structuraux, fournissant des paramètres de maille et des coefficients de corrélation similaires. La principale différence est le paramètre de maille β, qui vaut 90,13° dans le modèle monoclinique contre 90,00° dans le modèle quadratique. Cette différence n'a pas été jugée significative, la structure quadratique, la plus symétrique, a donc été retenue. Le diagramme affiné dans le groupe d'espace $I4_1/amd$ de l'échantillon chargé à 0,60 H/M est présenté figure 5.36. Le paramètre a vaut 0,6102(1) nm, c vaut 0,6687(2) nm.

Notons ici que l'affinement par la méthode de Rietveld n'a fourni de très bons résultats pour aucun des modèles structuraux testés. Les deux principaux types d'écarts entre la courbe mesurée et la courbe calculée sont les rapports d'intensité des pics et une certaine

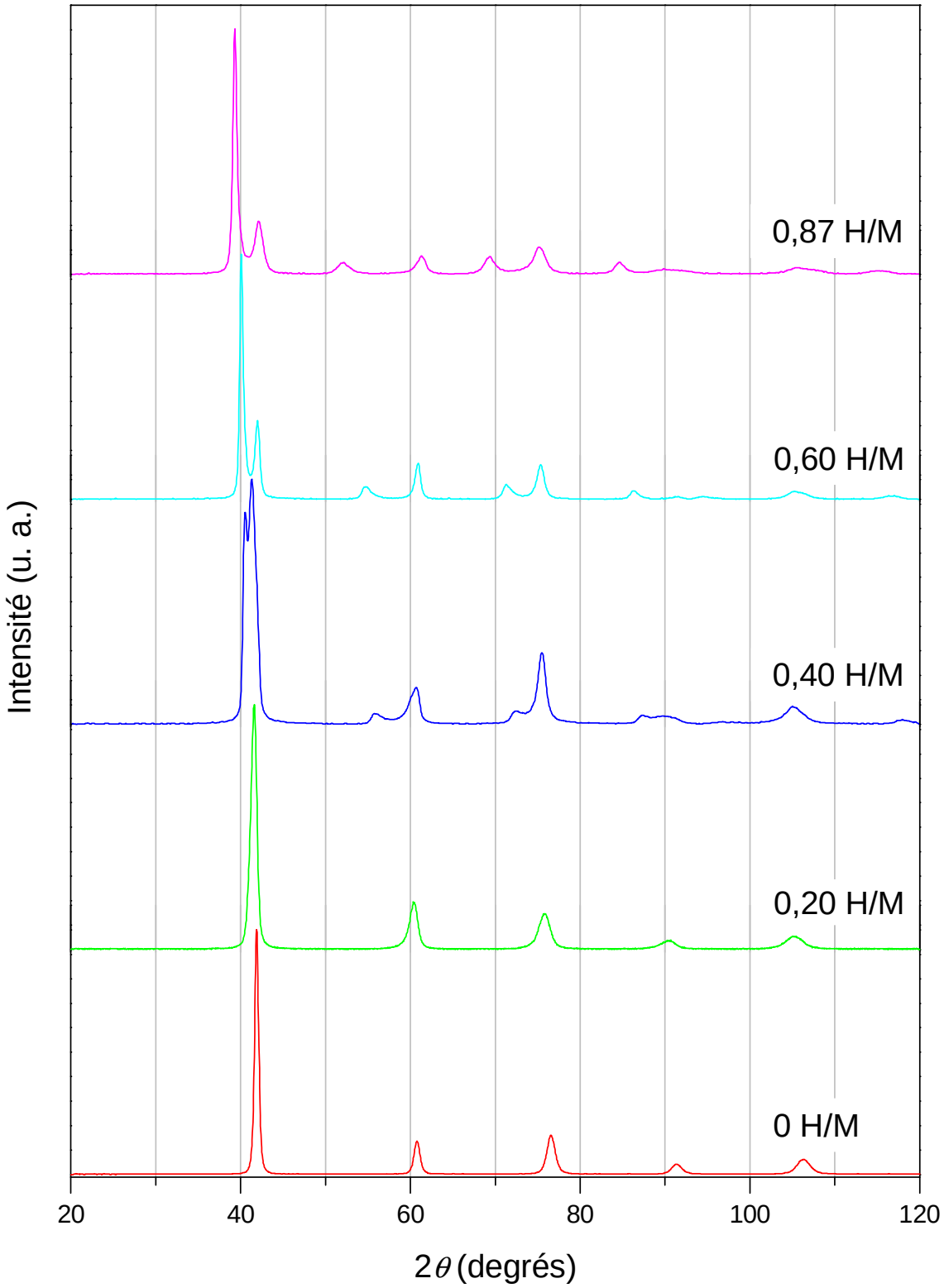


FIGURE 5.35 – *Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, à différents états de charge en hydrogène. Les mesures ont été faites à température ambiante.*

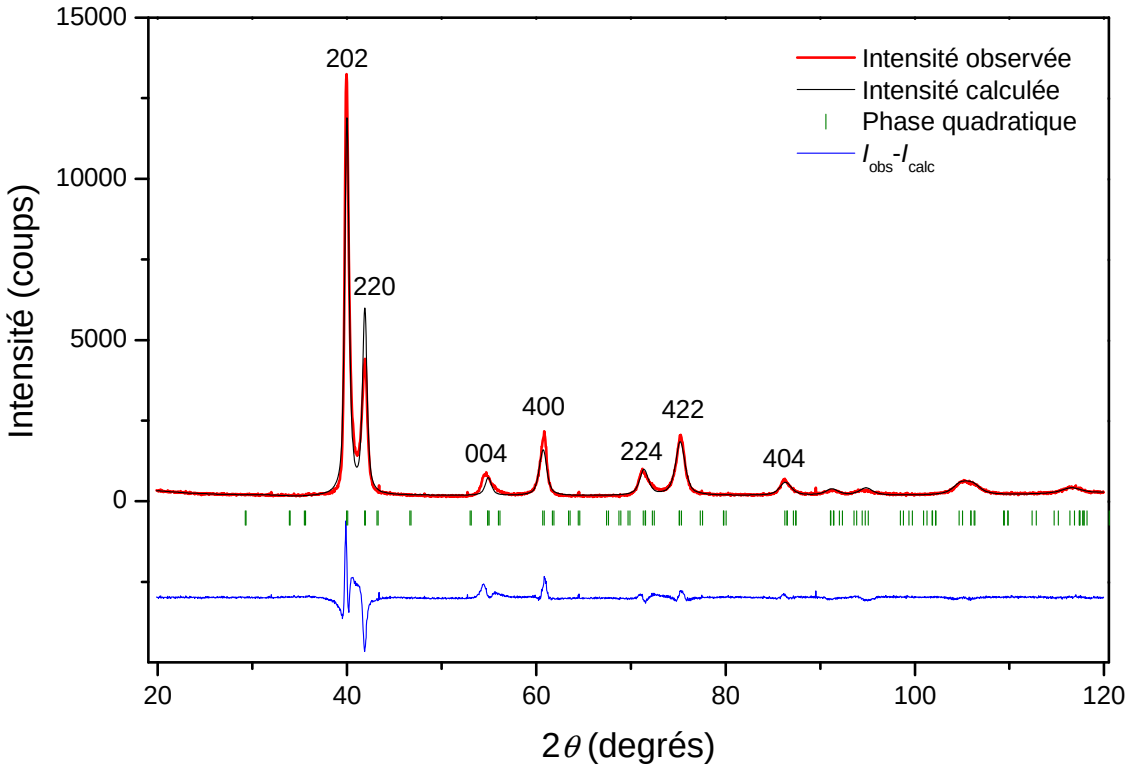


FIGURE 5.36 – *Diagramme de diffraction des rayons X et résultat de son affinement par la méthode de Rietveld de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, chargé à 0,60 H/M à température ambiante. Groupe d'espace : $I4_1/amd$.*

asymétrie des pics mesurés. Si on observe précisément le diagramme de diffraction, on constate que les pics asymétriques sont ceux correspondant à un l non nul, donc dont la position a été modifiée par l'absorption d'hydrogène. On peut alors expliquer leur asymétrie par un léger gradient de concentration en hydrogène dans l'échantillon, le diagramme de diffraction obtenu étant la somme de diagrammes correspondant à des valeurs de c comprises dans un intervalle et non à une seule valeur.

La figure 5.37 présente l'évolution des paramètres de maille a et c de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en fonction de la capacité en hydrogène, celle-ci étant comprise entre 0 et 0,87 H/M.

Pour les échantillons chargés à 0,40, 0,60 et 0,87 H/M, comme l'affinement par la méthode de Rietveld n'a pas fourni de résultats très précis, les paramètres de maille ont été calculés à partir du maximum des pics (4 0 0) et (0 0 4). Pour pouvoir comparer les paramètres de maille de la phase cubique et de la phase quadratique, les paramètres de cette dernière ont été divisés par deux.

Les figures 5.35 et 5.37 peuvent s'interpréter de la manière suivante : pour une concentration en hydrogène de 0 H/M, la structure est cubique centrée, puis, lorsque de l'hydrogène est absorbé jusqu'à une concentration de 0,87 H/M, la maille cristallographique s'allonge dans une seule direction, l'élongation étant proportionnelle à la concentration en hydrogène, et passe d'une structure cubique à une structure quadratique (parallélépipède à base carrée). Les côtés de la face carrée conservent quant à eux leurs dimensions.

Ces observations sont à rapprocher de celles réalisées par Libowitz et coll. [Lib85], qui ont observé la présence d'une seule phase à 0,4 H/M pour des alliages Ti–V dont le

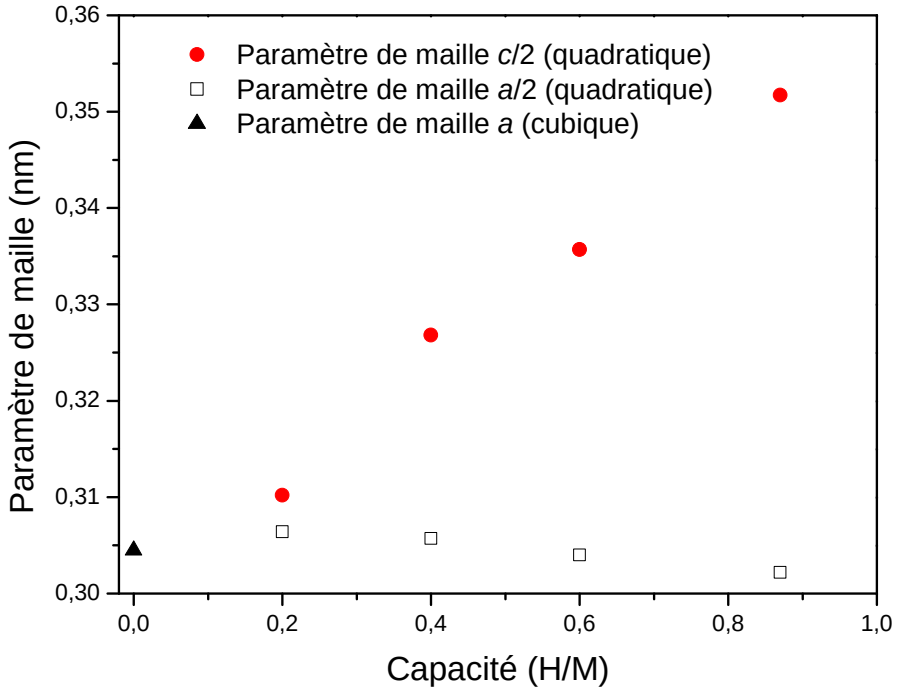


FIGURE 5.37 – *Évolution des paramètres de maille de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en fonction de la quantité d'hydrogène absorbé, comprise entre 0 et 0,87 H/M. L'échantillon à 0 H/M est de structure cubique, les autres de structure quadratique. Pour cette dernière structure, les paramètres de maille ont été divisés par deux de manière à pouvoir les comparer à ceux de la phase cubique.*

taux de titane est supérieur à 10 at.%. Cependant, la structure identifiée par ces auteurs est cubique centrée, et non quadratique.

Sur la figure 5.37, on observe une augmentation linéaire du paramètre c en fonction de la capacité. Une régression linéaire fournit l'équation :

$$c/2 = 0{,}05608 \cdot x + 0{,}30256$$

où c est exprimé en nm et x représente la charge en H/M. Le paramètre de maille a, lui, reste quasiment constant sur tout le domaine de concentration en hydrogène étudié.

Nous avons complété les mesures de diffraction à température ambiante à faible capacité par un diagramme à la concentration de 1,76 H/M. Il est présenté figure 5.38.

La phase majoritaire est de structure cubique faces centrées, de paramètre de maille $a = 0{,}42765$ nm, correspondant à la structure du dihydrure de vanadium trouvée dans la littérature [Mae61, Now84, Mül86]. On observe également la présence d'un pic de faible intensité à $2\theta = 39{,}4^\circ$, correspondant à la position du pic maximum de l'échantillon chargé à 0,87 H/M, et donc attribué à la présence d'un résidu de phase de structure quadratique centrée.

Nous avons utilisé les mesures de paramètre de maille obtenus grâce aux mesures de diffraction des rayons X présentées figures 5.35 et 5.38 pour calculer le volume de maille rapporté à un atome métallique. La figure 5.39 en présente l'évolution en fonction de la concentration en hydrogène dans le matériau.

On observe une augmentation linéaire du volume de maille rapporté à un atome pour une concentration en hydrogène inférieure à 0,9 H/M. En revanche, le volume associé à un

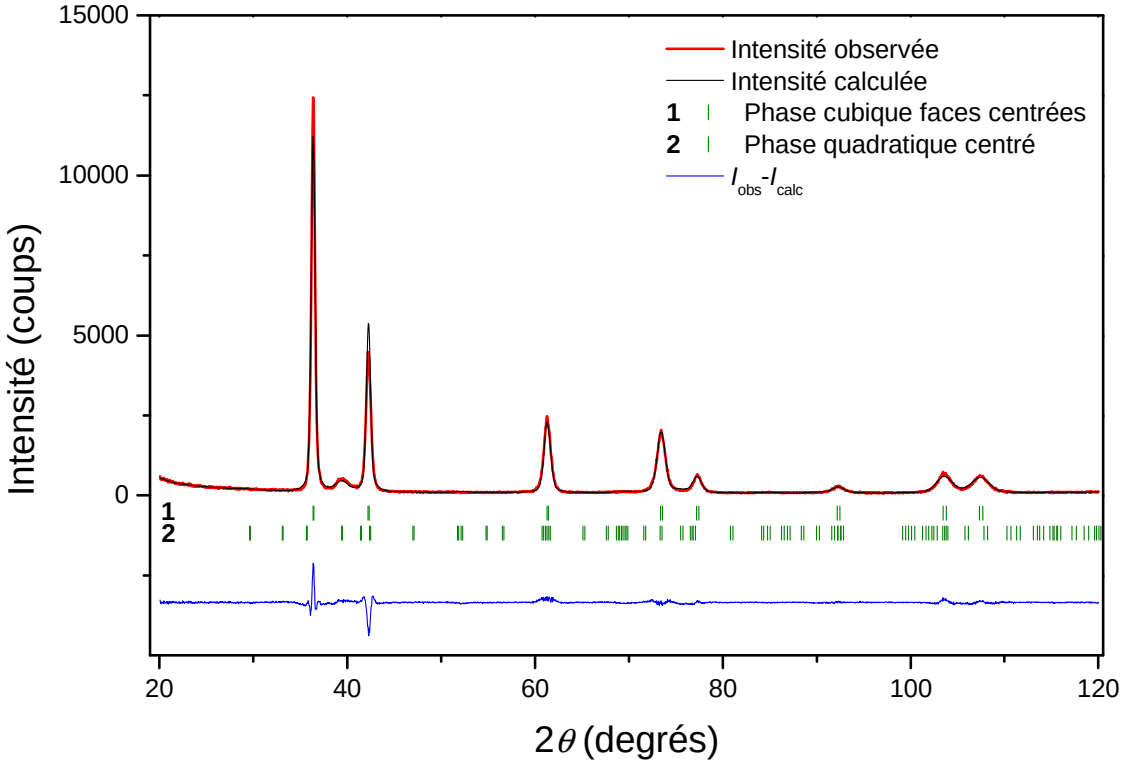


FIGURE 5.38 – *Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ chargé à 1,76 H/M à température ambiante. Le paramètre de maille de la phase de structure cubique centrée s'élève à 0,42765 nm.*

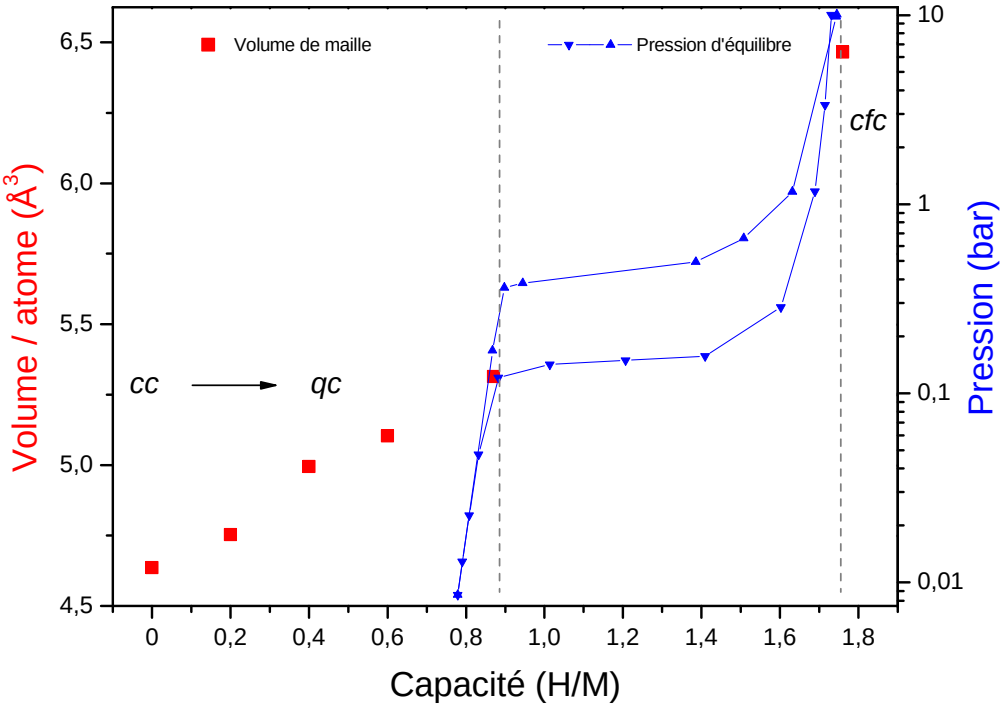


FIGURE 5.39 – *Évolution du volume de maille rapporté à un atome de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ en fonction de la concentration en hydrogène, à température ambiante. cc : cubique centré ; qc : quadratique centré ; cfc : cubique faces centrées. La courbe pression – composition à 25 °C, tirée de la figure 5.7, est également représentée.*

atome métallique pour une concentration en hydrogène de 1,76 H/M est supérieur à celui auquel on pouvait s'attendre en extrapolant la tendance observée pour les concentrations inférieures.

On peut comparer le comportement de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ à celui du vanadium (figure 1.10 page 28), où à 25 °C, il y a coexistence des phases α et β pour une concentration en hydrogène comprise entre 0,05 et 0,5 H/M. La coexistence des phases α et β persiste jusqu'à 200 °C lorsque la température augmente, les limites de phases étant modifiées. Au-delà de cette température, il y a enrichissement continu de la structure cubique centrée (α) en hydrogène pour des concentrations en hydrogène inférieures à 1 H/M, le comportement n'est pas connu pour des concentrations supérieures.

Le comportement structural de notre échantillon à température ambiante vis-à-vis de l'hydrogène est similaire à celui du vanadium à des températures supérieures à 200 °C, puisqu'il y a enrichissement continu en hydrogène, mais la structure cubique centrée se déforme progressivement par élongation du paramètre de maille *c* pour former une structure quadratique centrée.

5.6.2 Thermodésorption suivie par diffraction des rayons X

Nous avons présenté dans la section précédente nos résultats de diffraction des rayons X à température ambiante de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ pour différentes concentrations en hydrogène. Nous avons souhaité étudier, pour la même composition initialement chargée, l'évolution de la structure lorsque l'échantillon est désorbé par chauffage sous 1 bar d'argon.

L'échantillon a été chargé à la capacité maximale sur un banc d'hydrogénation puis transféré sous air sur le diffractomètre et un flux d'argon a été mis en place. Une rampe de température a alors été appliquée de 25 °C à 450 °C de manière à désorber progressivement l'hydrogène, et des diagrammes de diffraction ont été régulièrement enregistrés. Les détails expérimentaux ont été décrits section 2.3.3 page 50. Précisons que le dispositif expérimental utilisé ne permet pas de suivre la concentration en hydrogène dans le matériau.

Les diagrammes ont été représentés sur une surface à trois dimensions, dont la projection en deux dimensions est présentée figure 5.40.

Faisons ici une remarque sur la qualité des diagrammes obtenus. La longueur d'onde utilisée pour ces mesures est celle du cuivre (1,54 Å). Or le fer contenu dans l'échantillon fluoresce à cette longueur d'onde : les rayons X incidents excitent les électrons des atomes de fer, les faisant passer à des niveaux d'énergie supérieure. Lorsqu'ils retrouvent leur énergie initiale, ils émettent à leur tour un rayonnement X, indépendant de la structure cristalline, qui vient s'ajouter à l'intensité diffractée. Habituellement, pour pallier à ce phénomène, on place entre l'échantillon et le détecteur un monochromateur qui ne laisse passer que le rayonnement de longueur d'onde incidente, éliminant ainsi quasiment tout ce qui provient de la fluorescence. Cependant, le détecteur utilisé ici est un détecteur linéaire, plus rapide que les détecteurs ponctuels utilisés d'ordinaire, qui interdit l'utilisation d'un monochromateur arrière. Ainsi, les diagrammes obtenus avec notre échantillon présentent un bruit de fond très élevé.

D'autre part, une anomalie s'est produite au cours de l'acquisition du diagramme à 350 °C, introduisant une forte diminution du bruit de fond pour 2θ supérieur à 60°. Malgré la soustraction ultérieure du bruit de fond, l'anomalie reste perceptible.

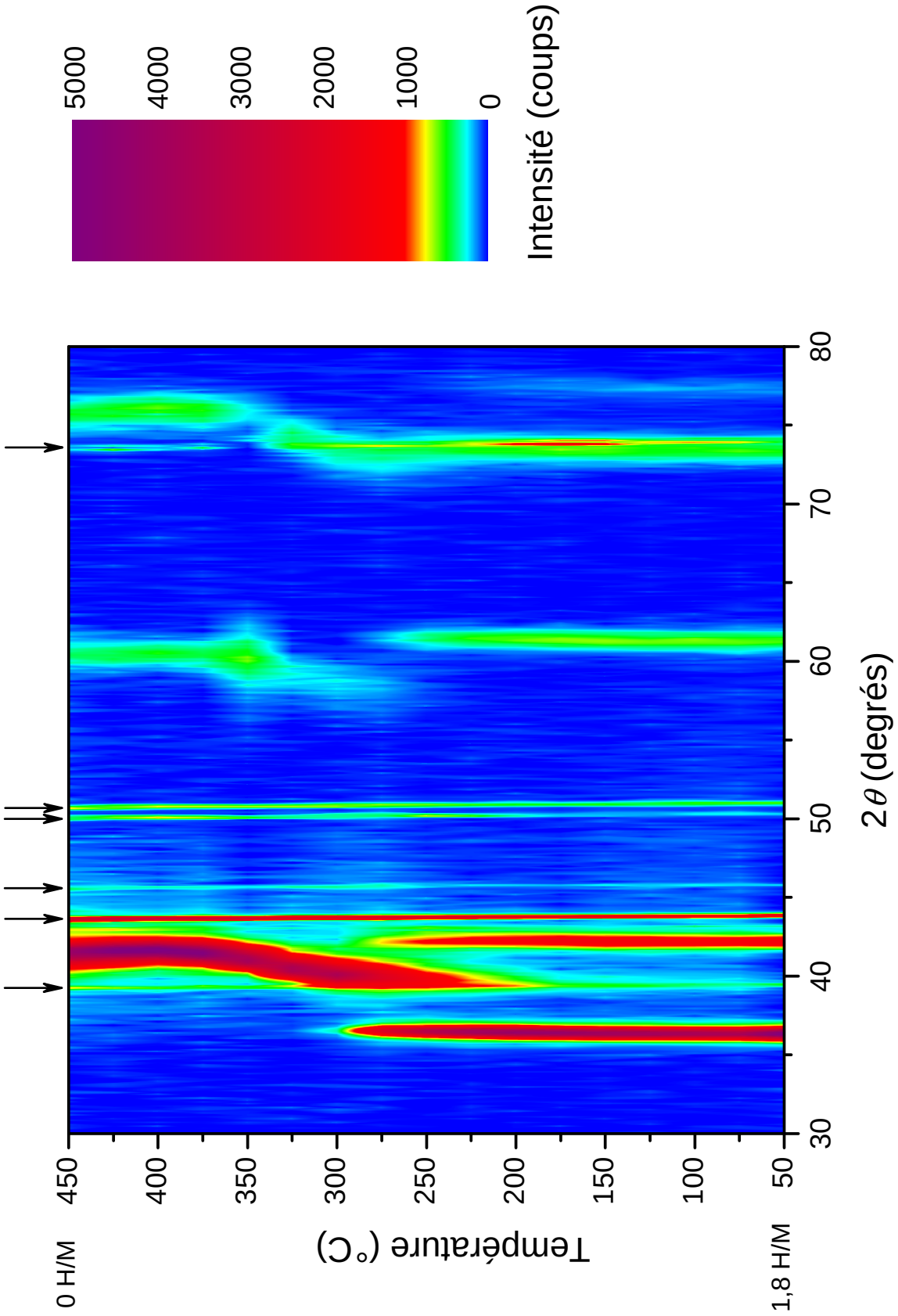


FIGURE 5.40 – *Diffraction des rayons X durant la désorption thermique de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, initialement chargé en hydrogène à 1,8 H/M. Les flèches indiquent les raies provenant du porte-échantillon en cuivre.*

On observe sur la figure 5.40 la présence seule de la phase dihydrure de structure cubique faces centrées pour une température inférieure à 200 °C. À 200 °C, on voit apparaître une nouvelle phase. On pourrait s'attendre à ce que cette phase soit de structure quadratique centrée, comme cela avait été observé à température ambiante pour la même composition. Pourtant, on n'observe pas de pics dédoublés comme sur la figure 5.35. La structure de cette nouvelle phase est donc cubique centrée. Cette phase coexiste avec la phase dihydrure (cubique faces centrées) jusqu'à 275 °C. Au-delà de 275 °C, seule la phase de structure cubique centrée est présente.

La figure 5.41 présente l'évolution en fonction de la température des paramètres de maille du composé issus de l'analyse par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction.

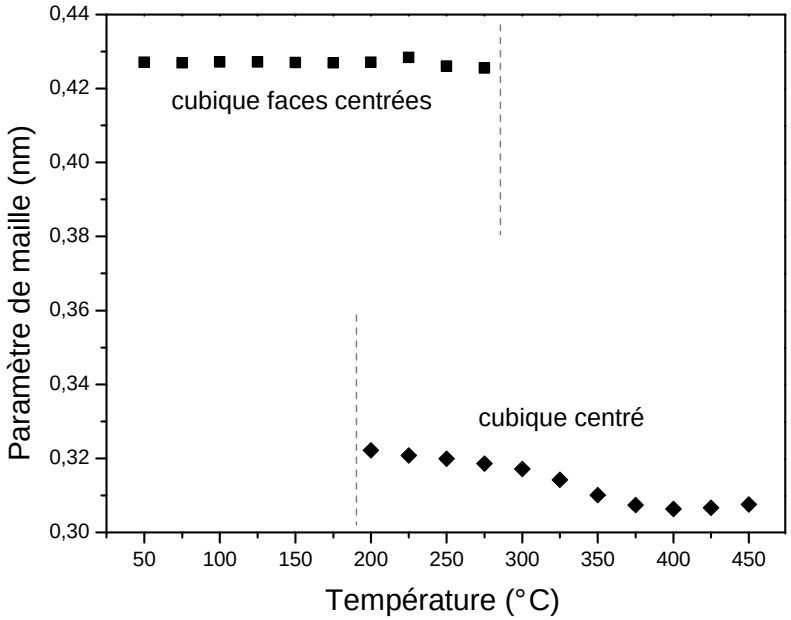


FIGURE 5.41 – *Évolution des paramètres de maille de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ initialement chargé à 1,80 H/M en fonction de la température lors de la thermodésorption. Les structures adoptées par les atomes de métal sont précisées.*

Le paramètre de maille de la phase de structure cubique faces centrées reste constant quelle que soit la température. Il en est différemment de la phase de structure cubique centrée puisque son paramètre de maille diminue progressivement lorsque la température augmente jusqu'à 400 °C, ce qui est attribué à la contraction de la maille du fait du relâchement d'hydrogène. Pour une température supérieure à 400 °C, le paramètre de maille de la phase de structure cubique centrée croît légèrement lorsque la température augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que pour ces températures, tout l'hydrogène a été désorbé de l'échantillon, l'augmentation du paramètre de maille traduit alors la dilatation due à l'augmentation de température.

Ce suivi par diffraction des rayons X de la thermodésorption sous 1 bar de l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ nous a donc permis de déterminer les températures d'apparition de la phase de structure cubique centrée et de disparition de la phase de structure cubique faces centrées. L'évolution des paramètres de maille des phases cubique faces centrées et cubique centrée a également été mise en évidence.

Il pourrait être intéressant d'effectuer la même mesure sur le même type de diffrac-

tomètre, mais en utilisant la raie du cobalt, de manière à supprimer le phénomène de fluorescence des atomes de fer et ainsi obtenir des résultats plus précis.

5.6.3 Conclusion sur l'étude structurale

Les expériences menées sur l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ lors de l'absorption d'hydrogène ont montré qu'il n'y a pas coexistence de deux phases, l'une pauvre et l'autre riche en hydrogène, pour des concentrations inférieures à 0,9 H/M. La phase unique à température ambiante pour ces faibles concentrations est de structure quadratique centrée, le paramètre de maille *c* augmentant linéairement en fonction de la concentration en hydrogène.

À notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle évolution structurale est rapportée pour un alliage de structure cubique centrée. On peut notamment comparer cette évolution à celle observée dans le cas du vanadium pur (voir section 1.3.5) où, pour une température inférieure à 150 °C, il y a coexistence des phases cubique centrée et quadratique centrée pour des concentrations inférieures à 0,5 H/M. Au-delà de 200 °C, la phase de structure cubique centrée s'enrichit en hydrogène sans apparition de phase de structure quadratique centrée. La présence unique à 0,4 H/M de la phase de structure cubique centrée a été observée à 25 °C par Libowitz et coll. [Lib85] sur les alliages de compositions $Ti_{20}V_{80}$ et $Ti_{30}V_{70}$.

La mesure de thermodésorption suivie par diffraction des rayons X a montré que contrairement à ce que nous avons observé à température ambiante, l'absorption d'hydrogène au-delà de 200 °C par l'échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ à une concentration en hydrogène inférieure à 0,9 H/M se fait sans changement de la structure cristallographique, qui reste cubique centrée. Le comportement est donc identique à celui du vanadium au-dessus de 200 °C.

Pour des concentrations en hydrogène supérieures à 0,9 H/M, il y a apparition dans notre échantillon d'une phase de structure cubique faces centrées dont la concentration en hydrogène est voisine de 1,8 H/M. Cette propriété est observée pour tous les alliages de structure cubique centrée à base de vanadium.

5.7 Conclusion sur les propriétés d'hydrogénation des composés de structure cubique centrée

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés d'hydrogénation d'alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V.

La mesure à plusieurs températures des isothermes pression – composition pour des concentrations en hydrogène supérieures à 0,8 H/M a été effectuée pour sept compositions. Les pressions de plateaux ont été utilisées pour calculer l'enthalpie de formation et de dissociation du dihydrure pour ces échantillons. Une relation de linéarité entre l'enthalpie de dissociation et la composition a été mise en évidence et est en accord avec les données issues de la littérature. Étant donné que l'enthalpie d'hydrogénation permet de prévoir la pression de plateau pour une température donnée, cette relation nous permet de déterminer les compositions métalliques absorbant à une pression et une température données.

La capacité totale d'absorption de ces échantillons ainsi que la largeur du plateau de pression, donc la capacité réversible potentielle, diminuent lorsque le taux de fer aug-

mente, la largeur de plateau augmentant lorsque le taux de vanadium augmente. Il est donc souhaitable, lors du choix d'une composition connaissant la pression de plateau souhaitée, de choisir la composition la plus riche en vanadium afin d'avoir la meilleure capacité réversible, ce qui en contrepartie augmente le prix de l'alliage, le vanadium étant le plus cher des trois métaux utilisés.

Pour tous les échantillons étudiés, le rapport entre les pressions de plateau à l'absorption et à la désorption est de l'ordre de dix, mais varie légèrement d'un échantillon à l'autre. Aucune relation entre le facteur d'hystérésis ou le facteur de pente des plateaux et la composition n'a pu être mise en évidence.

Des mesures de cinétique ont été présentées pour un échantillon, et sont caractéristiques de tous les alliages étudiés. L'absorption d'hydrogène jusqu'à la capacité maximale à partir de l'échantillon exempt d'hydrogène se fait très rapidement, puisqu'un taux d'avancement de 0,9 est atteint en moins d'une minute.

L'étude du comportement d'un échantillon sur 250 cycles d'absorption – désorption a mis en évidence un ralentissement de la cinétique, ce qui s'est traduit lors de notre expérience par une diminution de la capacité effective, puisque la durée d'absorption et de désorption a été maintenue constante.

Des mesures d'isothermes pression – composition à des températures comprises entre 150 °C et 350 °C ont montré l'absence de plateau de pression pour des concentrations en hydrogène inférieures à 0,8 H/M, traduisant l'existence d'une seule phase pour ces concentrations en hydrogène. Ce résultat a été étendu à la température ambiante pour le composé de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ grâce à des mesures de diffraction des rayons X. Cette phase est de structure quadratique centrée, et s'est formée à partir de la structure cubique centrée présente à 0 H/M par élongation du paramètre de maille *c*.

Une comparaison des pressions d'équilibre peu avant le plateau et sur le plateau indique qu'à une température inférieure à 100 °C, on ne peut pas augmenter significativement la capacité réversible en augmentant la pression d'équilibre peu avant le plateau de pression car celle-ci reste trop faible.

La capacité réversible disponible avec l'échantillon de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ en chargeant à 10 bar à 25 °C et en désorbant à 100 °C sous 1 bar s'élève à 1,05 H/M soit 2,07 wt.%. Cependant, la capacité réversible effective dépend des conditions de pression et de température mises en œuvre lors de l'absorption et de la désorption. Si la désorption est effectué à une température plus élevée, la capacité réversible peut encore être augmentée, jusqu'à atteindre une capacité de 1,86 H/M soit 3,67 wt.% pour une désorption à 500 °C.

Chapitre 6

Synthèse de l'étude et perspectives

Parmi les composés métalliques absorbant l'hydrogène, nous nous sommes intéressés aux alliages de structure cubique centrée, principalement parce qu'ils peuvent être constitués d'éléments de transition légers, offrant ainsi une capacité d'absorption supérieure à celle des composés à base de terres rares. Nous avons choisi d'étudier les alliages du système Fe–Ti–V notamment à cause de la possibilité d'utiliser comme source de vanadium du ferrovanadium, moins cher que le vanadium pur.

6.1 Confrontation du travail aux objectifs initiaux

Les objectifs que nous nous sommes définis pour le présent travail ont été présentés page 33. Ils se décomposent en deux parties.

La première est relative à l'étude du diagramme de phases du système Fe–Ti–V. En effet, du fait de l'imprécision des données bibliographiques disponibles sur ce système métallique notamment concernant la limite de solubilité du fer dans la phase de structure cubique centrée basée sur la solution solide Ti–V, nous avons souhaité déterminer cette solubilité à deux températures, 1000 °C et 1200 °C, de manière à voir si une différence de température de recuit a une influence sur cette propriété. Le chapitre 3 a bien répondu à ces questions, puisque les sections isothermes du système Fe–Ti–V ont été déterminées à 1000 °C (figure 3.12) et 1200 °C (figure 3.18). Il en est ressorti qu'à 1000 °C, la solubilité du fer dans la solution solide Ti–V de structure cubique centrée est d'au moins 15 at.%, la solubilité maximale augmentant à 1200 °C pour atteindre au moins 22 at.% pour des rapports Ti/V inférieurs à 1.

La deuxième partie des objectifs concernait l'étude des propriétés d'hydrogénation, où une relation entre les pressions d'équilibre et la composition des composés de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V devait être proposée. Ceci a été fait dans le chapitre 5, sous la forme d'une relation linéaire entre l'enthalpie d'hydrogénation, qui décrit la dépendance entre la pression de plateau et la température, et la composition. Un autre objectif était l'étude de l'impact des substitutions sur le comportement d'hydrogénation pour des concentrations en hydrogène inférieures à 1 H/M, afin de déterminer si une augmentation de la capacité réversible était possible grâce à l'augmentation de la pression d'équilibre peu avant le plateau, mais nous avons montré que la substitution n'avait pas d'effet significatif.

Enfin, l'étude d'échantillons du système Fe–Ti–V de structures non cubique centrée a montré qu'un échantillon de structure $C14$ absorbe bien l'hydrogène mais aucun plateau

de pression n'a été mis en évidence dans les conditions d'expérience. Les propriétés d'hydrogénation de l'échantillon de type structural CsCl se sont avérées être proches de celles de FeTi, mais le plateau de pression présente une pente plus faible.

Cependant, les objectif suivants, qui avaient été fixés initialement, n'ont pas pu être atteints par manque de temps :

- évaluation du diagramme de phases Fe–Ti–V par la méthode CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*),
- étude de l'influence de l'ajout de manganèse à des alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V afin d'en étudier l'influence sur les propriétés d'hydrogénation.

6.2 Rappel des principaux résultats

Outre les résultats mentionnés ci-dessus, qui satisfont aux principaux objectifs définis initialement, notre travail a permis de recueillir beaucoup d'autres résultats. Nous en faisons ici un résumé.

L'extension ternaire de la phase de structure $C14$ basée sur le composé Fe_2Ti atteint la composition $Ti_{33}V_{33}Fe_{33}$ et semble s'extrapoler vers le composé Ti_2V, indiquant une substitution du titane sur le site du fer. L'extension ternaire du composé FeTi, de type structural CsCl, atteint 9 at.% V à 1000 °C. La limite de solubilité du titane dans la phase σ est de l'ordre de 5 at.% aux deux températures, de même que dans la phase de structure cubique centrée issue du fer α.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'évolution de l'équilibre entre la phase liquide et les phases $B2$, $C14$ et cubique centré en fonction de la température. Nous avons pour cela procédé à une mesure d'analyse thermique différentielle sur deux échantillons et à un recuit à 1200 °C en four à induction, l'échantillon étant partiellement liquide à cette température. En combinant les données obtenues avec les informations des sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une réaction quasi-péritectique de type U à 1140 °C.

En nous basant sur l'analyse de la microstructure des échantillons recuits à 1000 °C, nous avons proposé une projection de la surface liquidus du système Fe–Ti–V (figure 3.30).

Afin de compléter ce travail, une étude plus détaillée de la surface liquidus pourrait être menée en effectuant l'analyse thermique différentielle d'une dizaine de composés de compositions nominales judicieusement choisies, et en examinant la microstructure des échantillons non recuits. Ceci permettrait notamment de connaître avec plus de précision le tracé des lignes monovariantes impliquant le liquide et de faire une cartographie des températures des nappes liquidus.

Lors de l'étude du diagramme de phases du système Fe–Ti–V, nous avons mis en évidence l'existence d'une extension ternaire pour les deux composés FeTi, de type structural CsCl, et Fe_2Ti, de structure $C14$. Or, des composés de ces deux structures sont connus pour absorber l'hydrogène. Avant d'étudier les propriétés d'hydrogénation des alliages de structure cubique centrée, au cœur de notre travail, il nous a donc semblé intéressant d'étudier les propriétés d'hydrogénation des composés $Ti_{35}V_{30}Fe_{35}$, de structure $C14$, et $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, de type structural CsCl.

Le premier s'est avéré être actif vis-à-vis de l'hydrogène, contrairement à Fe_2Ti, les isothermes pression – composition ne présentent toutefois pas de plateau pour des pressions inférieures à 25 bar, et la capacité atteint 0,9 H/M à 25 °C sur le domaine de pression étudié.

L'étude des propriétés d'hydrogénation du composé $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ a montré que l'ajout de 5 at.% de vanadium à FeTi ne modifie pas la capacité maximale à 25 bar, qui s'élève à environ 1 H/M. En revanche, l'isotherme mesurée à 25 °C ne présente qu'un seul plateau, alors que deux plateaux sont observés avec FeTi. Cette différence disparaît toutefois à 65 °C, où on constate l'apparition d'un second plateau pour une capacité de 0,7 H/M, la pente globale de l'isotherme reste cependant inférieure à celle de FeTi.

L'hydrure de notre composé est légèrement stabilisé par rapport à celui de FeTi, ce qui s'explique par l'augmentation du volume de la maille métallique lorsque le vanadium est ajouté.

Le cinétique d'absorption de l'hydrogène par le composé $Ti_{47}V_5Fe_{48}$ a été mesurée, la durée nécessaire à un avancement de 90 % étant de l'ordre d'une demi-heure. Cette durée est augmentée pour une absorption partielle, ce qui a été attribué au plus faible écart entre la pression régnant dans l'enceinte en fin de réaction et la pression du plateau. L'ajout de 5 at.% de vanadium à FeTi ne modifie donc pas les propriétés cinétiques d'absorption de l'hydrogène de ce composé.

Nous n'avons constaté sur cet échantillon aucune différence significative entre les isothermes d'absorption – désorption au premier cycle et après vingt cycles (sans compter les dix cycles d'activation).

De par ses propriétés thermodynamiques, l'échantillon de composition $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, de type structural CsCl, est donc très intéressant, la capacité réversible que l'on peut obtenir sur une décade de pression s'élevant à 0,93 H/M soit 1,79 wt.%, ou $80\,g{\cdot}L^{-1}$ (rappelons que la densité du dihydrogène liquide s'élève à $70\,g{\cdot}L^{-1}$).

Les propriétés d'activation et de cinétique n'ont quant à elles pas été modifiées et présentent un handicap pour une utilisation pratique. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de la précipitation d'une petite quantité d'une seconde phase active vis-à-vis de l'hydrogène sur l'activation et la cinétique. On pourrait par exemple considérer l'ajout de la phase $C14$ du système Fe–Ti–V, dont la précipitation pourra être contrôlée à l'aide des données recueillies sur le diagramme de phases. L'ajout de titane ou de lanthane, qui s'est avéré efficace avec FeTi, pourrait également être examiné.

Sur la base des informations recueillies sur l'extension ternaire de la phase de structure cubique centrée basée sur la solution solide Ti–V, nous avons défini les compositions de dix échantillons monophasés de cette structure afin d'en étudier les propriétés d'hydrogénation. Grâce à l'étude du diagramme de phases à 1200 °C nous avons pu en particulier synthétiser l'échantillon numéro 43, de composition $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$ sans précipitation de la phase de structure $C14$.

Cette étude des propriétés d'hydrogénation de la phase de structure cubique centrée, réalisée à différentes températures, nous a permis de mettre en évidence une relation linéaire entre l'enthalpie de formation de l'hydrure (déterminant la pression d'équilibre en fonction de la température) et la composition du composé métallique. La capacité totale d'absorption varie quant à elle relativement peu, mais diminue lorsque le taux de fer augmente. La largeur du plateau de pression, donc la capacité réversible, diminue également lorsque le taux de fer augmente et s'accroît lorsque le taux de vanadium augmente.

Puisque l'enthalpie d'absorption d'alliages Fe–Ti–V de structure cubique centrée dépend de la composition, on peut déterminer des compositions respectant les exigences de pression et de température de fonctionnement relatives à l'utilisation souhaitée. Toutefois, afin d'obtenir une capacité réversible élevée, il conviendra de choisir une composition riche en vanadium.

Les mesures de cinétique menées sur ces échantillons ont montré que la vitesse de réaction est très rapide, puisque moins d'une minute suffit à obtenir un avancement de 90 % lors d'une absorption totale. En revanche, lors d'une expérience de vieillissement sur plusieurs centaines de cycles, nous avons observé un ralentissement progressif de la cinétique à mesure que le nombre de cycles augmente, jusqu'à ce que l'échantillon perde son activité. Un chauffage à 500 °C sous vide suffit alors à réactiver l'échantillon.

Afin de remédier à cette perte d'activité, on pourrait envisager de doper les alliages par précipitation d'une seconde phase réactive à l'hydrogène. Il serait notamment intéressant, comme dans le cas de l'échantillon de type structural CsCl, d'étudier l'effet de la présence d'une petite quantité de la phase $C14$ qui, comme nous l'avons observé dans le chapitre 4, absorbe l'hydrogène. Nous avons en effet montré lors de l'étude du diagramme de phases du système Fe–Ti–V qu'il est possible de synthétiser des composés biphasés cubique centré + $C14$, la composition de la phase cubique centrée pouvant être ajustée en choisissant judicieusement la composition nominale et la température de recuit.

Nous avons examiné par diffraction des rayons X à température ambiante l'évolution structurale d'un échantillon de composition $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$, de structure cubique centrée, en fonction de la concentration d'hydrogène. Lorsque la concentration augmente, nous avons observé une déformation de la maille cubique centrée par élongation de l'axe c, donnant une maille de structure quadratique centrée, l'augmentation du paramètre c entre 0 H/M et 0,9 H/M étant linéaire par rapport à la concentration. Sur ce domaine de concentrations, il n'y a donc pas coexistence de deux phases, l'une pauvre et l'autre riche en hydrogène, comme c'est le cas avec le vanadium à température ambiante. Pour une concentration de 1,76 H/M, l'échantillon est presque exclusivement constitué d'une phase de structure cubique faces centrées, conformément à ce qui est observé avec les composés de structure cubique centrée à base de vanadium.

Enfin, nous avons mesuré les isothermes pression – composition entre 150 °C et 350 °C des échantillons $Ti_{10}V_{88}Fe_2$, $Ti_{20}V_{70}Fe_{10}$ et $Ti_{41}V_{41}Fe_{18}$ pour des concentrations inférieures à 1 H/M et des pressions inférieures à 10 bar. La comparaison des pressions d'équilibre à 0,6 H/M, c'est-à-dire peu avant le plateau de pression, à 200 °C et sur le plateau à 25 °C a montré qu'il n'est pas possible d'augmenter substantiellement la capacité réversible en augmentant la pression d'équilibre peu avant le plateau par substitution des éléments métalliques. Nous rejoignons en cela les conclusions tirées par Libowitz et coll. [Lib85].

6.3 Synthèse des résultats obtenus

La partie métallurgique de cette thèse constitue une détermination complète du diagramme de phases du système Fe–Ti–V et vient compléter les données partielles et souvent très imprécises disponibles dans la littérature. Outre la détermination des sections isothermes à 1000 °C et 1200 °C qui permettent de connaître la nature, la composition et la proportion des différentes phases présentes dans un échantillon connaissant sa compo-

sition nominale et la température du recuit auquel il est soumis, la projection de la surface liquidus proposée apporte des informations très utiles pour faciliter l'élaboration des alliages dans des conditions industrielles.

Parmi les études des propriétés d'hydrogénation des métaux faites jusqu'à maintenant, notre travail est le premier à intégrer de manière aussi approfondie l'étude des relations entre les phases métalliques. Ceci nous a permis d'établir des conditions reproductibles de synthèse des échantillons à hydrogéner en fonction de la composition visée. Nous avons ainsi pu synthétiser un échantillon de composition $Ti_{30}V_{50}Fe_{20}$ monophasé de structure cubique centrée par simple recuit à 1200 °C alors qu'un recuit à 1000 °C aurait entraîné la précipitation de la phase $C14$.

Les alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V offrent une capacité réversible intéressante, par exemple 0,98 H/M, soit 1,93 wt.% ou 82,5 g·L^{-1} entre 1 bar et 100 bar à 100 °C pour l'échantillon de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$, ce qui est mieux que ce que nous avons obtenu avec le composé $Ti_{47}V_5Fe_{48}$, de type structural CsCl. On peut également comparer cette capacité aux capacités réversibles des composés $LaNi_5$ (1,49 wt.%) et FeTi (1,86 wt.%) [San99], qui sont inférieures. Seul le magnésium peut absorber jusqu'à 7,5 wt.% d'hydrogène de manière réversible, mais il présente l'inconvénient de n'être réversible qu'à des températures supérieures à 250 °C.

Par ailleurs, contrairement aux autres alliages mentionnés ci-dessus, il est possible d'augmenter la capacité réversible des alliages de structures cubique centrée en augmentant la température de désorption. Ainsi, une absorption réalisée à 10 bar à 25 °C suivie d'une désorption à 500 °C permet de récupérer 1,86 H/M soit 3,67 wt.%. De plus, les alliages de structure cubique centrée étudiés présentent l'avantage d'appartenir à un domaine de solution solide étendu, ce qui permet d'ajuster sur une large gamme la pression de plateau à une température donnée.

6.4 Exemples de mise en œuvre

Afin d'illustrer le potentiel de stockage de l'hydrogène des alliages de structure cubique centrée du système Fe–Ti–V, nous proposons ici de considérer l'alliage numéro 6, de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$, que l'on charge à une pression de 10 bar à 25 °C et que l'on décharge à 1 bar à 100 °C (température de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons). Dans ces conditions, on obtient comme on peut le voir sur la figure 6.1 une capacité réversible de 1,05 H/M soit 2,07 wt.% ou 88,9 g·L^{-1}. De plus, la vitesse d'absorption est très rapide puisque moins de cinq minutes suffisent à charger le réservoir.

La capacité réversible peut être encore plus élevée si on augmente la température de désorption, auquel cas on pourra désorber l'hydrogène stocké sous forme de solution solide dans la phase de structure quadratique.

L'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi d'étudier le système Fe–Ti–V est l'utilisation possible de ferrovanadium (V_4Fe) pour la synthèse de l'alliage. À l'aide de l'équation 5.2, nous avons pu calculer la composition pour laquelle la désorption se produit à 1 bar à température ambiante, ce qui nous a donné $Ti_{23}V_{62}Fe_{15}$. La figure 6.2 présente une représentation graphique de ce calcul.

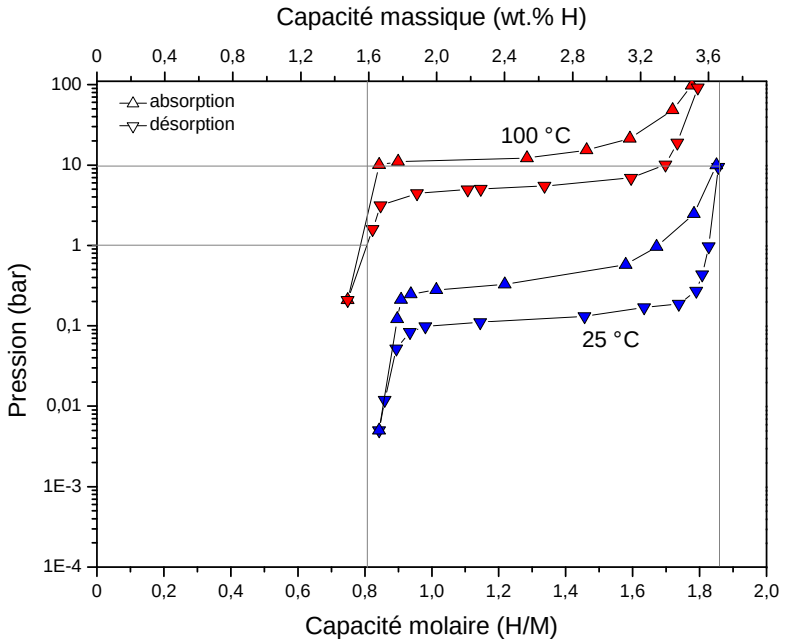


FIGURE 6.1 – *Courbes pression – composition de l'échantillon numéro 6 de composition $Ti_{10}V_{88}Fe_2$ et construction graphique permettant de déduire la capacité réversible pour une charge à 10 bar à 25 °C et une décharge à 1 bar à 100 °C.*

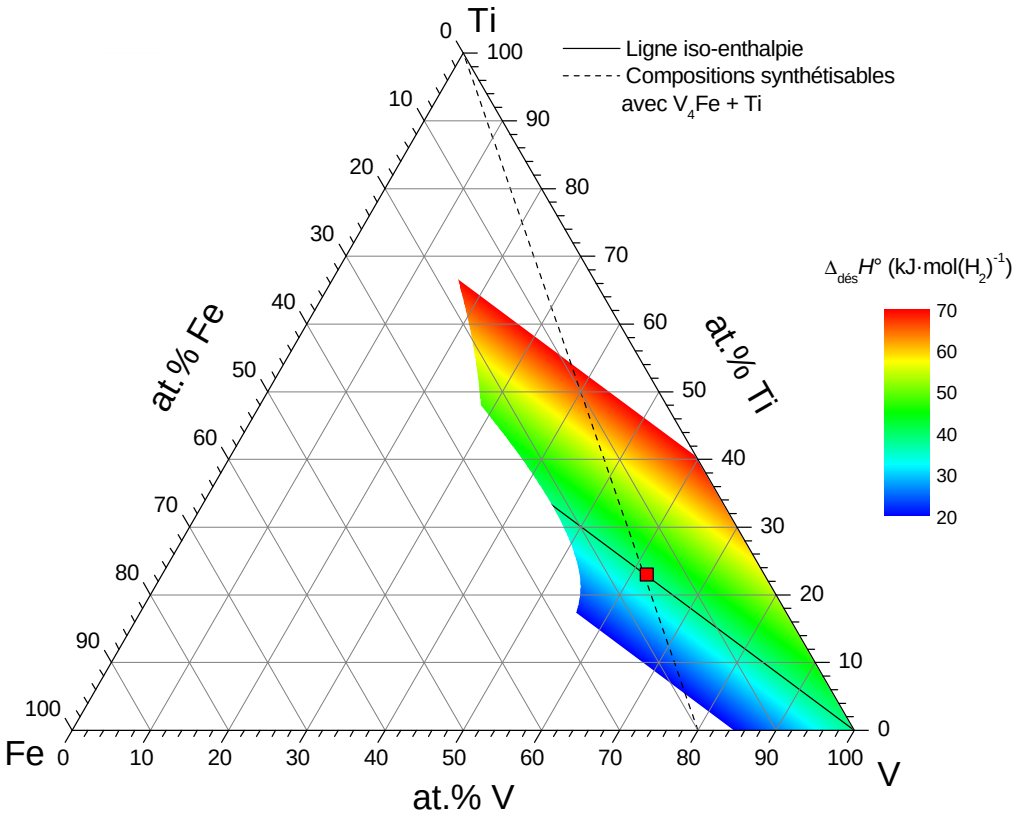


FIGURE 6.2 – *Représentation des lignes iso-enthalpie pour une pression de désorption de 1 bar à 25 °C, d'après l'équation 5.2. La ligne correspondant aux compositions qu'il est possible de synthétiser en utilisant du ferrovanadium (V_4Fe) et du titane est également représentée. Le point d'intersection est la composition $Ti_{23}V_{62}Fe_{15}$.*

6.5 Perspectives

6.5.1 Proposition d'études complémentaires

Le travail réalisé au cours de ces trois ans a fourni de nombreux résultats permettant de mieux connaître le système métallique Fe–Ti–V et les propriétés d'hydrogénation des alliages de structure cubique centrée de ce système. Cependant, il serait prétentieux de dire que le sujet a été traité de manière exhaustive. Afin de poursuivre ce travail, il serait intéressant d'effectuer les études suivantes :

- la surface liquidus du système Fe–Ti–V pourrait être étudiée de manière plus précise grâce à l'analyse d'échantillons bruts de fusion par microsonde électronique, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés). Une détermination des températures de liquidus pourrait être effectuée par une analyse thermique différentielle systématique de ces échantillons ;
- l'évaluation du diagramme de phases du système Fe–Ti–V par la méthode CALPHAD fournirait des informations plus précises sur l'évolution des équilibres entre phases en fonction de la température, notamment pour des températures comprises entre 1000 °C et 1200 °C, et pour des températures supérieures alors que, comme nous l'avons vu lors de l'étude de la section isotherme à 1200 °C, les mesures expérimentales deviennent difficiles du fait d'une réactivité accrue des échantillons à haute température ;
- l'effet sur les propriétés d'hydrogénation de la précipitation d'une petite quantité de la phase $C14$ dans la phase de structure cubique centrée pourrait être étudié. La phase $C14$ absorbant facilement l'hydrogène, son influence sur les conditions nécessaires à l'activation et sur l'évolution de la cinétique lors des cyclages pourrait en particulier faire l'objet d'expériences ;
- l'effet sur la capacité d'absorption de l'ajout d'un quatrième élément comme le manganèse ou le chrome, qui se trouverait en solution solide dans la phase de structure cubique centrée, pourrait être étudié.

6.5.2 Perspectives générales

Les hydrures métalliques, en particulier ceux d'alliages de structure cubique centrée, sont prometteurs pour des applications de stockage de l'hydrogène. Si les 2 % massiques offerts sont encore loin des 9 % (abaissés à 5,5 %) fixés comme but pour 2015 par le *Department of Energy* américain pour des applications mobiles, ils sont parfaitement utilisables pour des applications stationnaires comme l'alimentation d'antennes relais. L'utilisation dans la marine est également possible, puisque le poids n'y est pas le facteur déterminant (les navires sont même lestés de manière à en assurer la stabilité), la capacité volumique, supérieure à celle de l'hydrogène liquide, offerte par les alliages que nous avons étudiés est par contre un atout de taille.

Concernant le transport terrestre, c'est le stockage de l'hydrogène sous pression qui est privilégié à l'heure actuelle et de nombreuses recherches sont menées pour améliorer la fiabilité et diminuer le prix des piles à combustible embarquées, qui contiennent des métaux précieux coûteux.

Que se soit pour des applications mobiles ou stationnaires, le développement de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie ne pourra se faire que si il y a une vo-

lonté et un soutien politique. On pourrait en cela prendre l'exemple du photovoltaïque en Allemagne, où les installations ont été fortement subventionnées, ce qui a permis aux entreprises de faire des bénéfices, d'investir dans le développement et donc d'améliorer les caractéristiques de leurs produits, les rendant en parallèle moins chers à produire grâce à des économies d'échelle du fait d'une demande accrue. Les subventions ont alors été progressivement diminuées jusqu'à ce que les produits soient économiquement rentables.

Une stratégie similaire devrait être mise en place pour la filière hydrogène. Toutefois, cette filière n'a de sens d'un point de vue écologique que si l'hydrogène est produit à partir de sources d'énergie renouvelables et non à partir d'énergies fossiles comme c'est le cas aujourd'hui.

Annexe A

Index des structures cristallographiques

A.1 Structure cubique centrée

Tableau A.1 – *Données cristallographiques de la structure cubique centrée.*

Système cristallin :	cubique
Groupe d'espace :	$Im\bar{3}m$
Symbole de Pearson :	$cI2$
Type structural :	W
Strukturbericht :	$A2$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
W	2 *a*	0	0	0	1

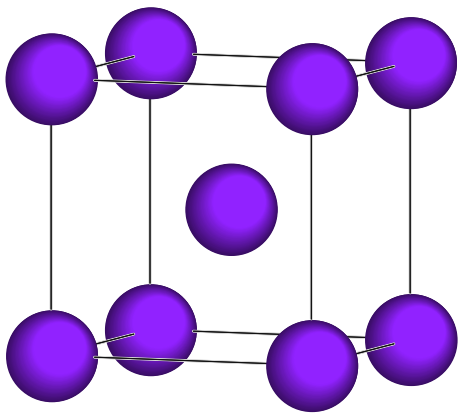


Figure A.1 – *Structure cubique centrée.*

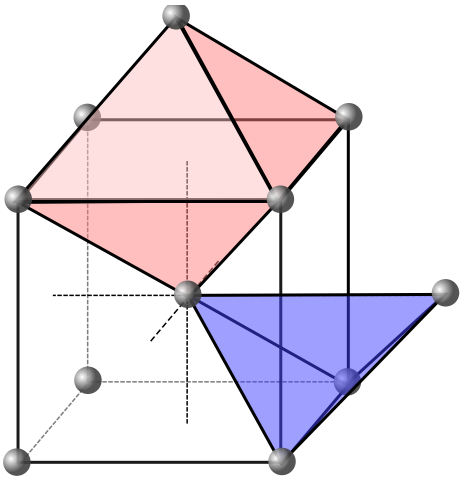


FIGURE A.2 – *Sites interstitiels de la structure cubique centrée. Environnement tétraédrique en bleu, octaédrique en rose.*

A.2 Structure *B*2

TABLEAU A.2 – *Données cristallographiques du type structural CsCl.*

Système cristallin :	cubique
Groupe d'espace :	$Pm\bar{3}m$
Symbole de Pearson :	*cP*2
Type structural :	CsCl
Strukturbericht :	*B*2

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques *x*	*y*	*z*	Taux d'occupation
Cl	1 *a*	0	0	0	1
Cs	1 *b*	1/2	1/2	1/2	1

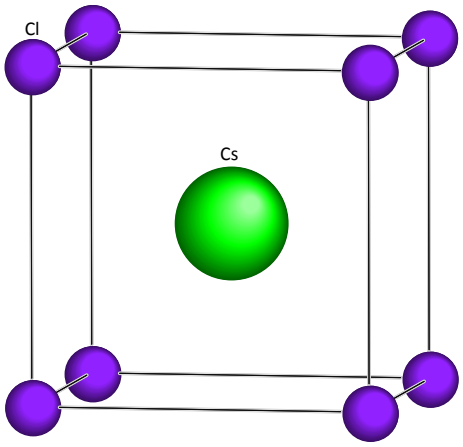


FIGURE A.3 – *Structure B2.*

A.3 Structure cubique faces centrées

TABLEAU A.3 – *Données cristallographiques de la structure cubique faces centrées.*

Système cristallin :	cubique
Groupe d'espace :	$Fm\bar{3}m$
Symbole de Pearson :	$cF4$
Type structural :	Cu
Strukturbericht :	$A1$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
Cu	4 a	0	0	0	1

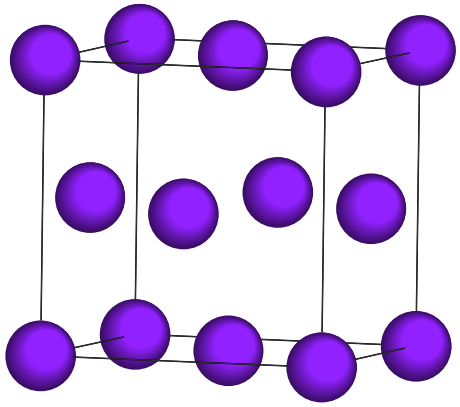


FIGURE A.4 – *Structure cubique faces centrées.*

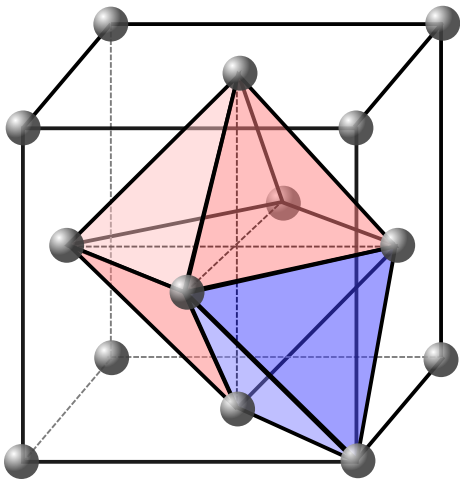


FIGURE A.5 – *Sites interstitiels de la structure cubique faces centrées. Environnement tétraédrique en bleu, octaédrique en rose.*

A.4 Structure CaF_2

TABLEAU A.4 – *Données cristallographiques de la structure CaF_2.*

Système cristallin :	cubique
Groupe d'espace :	$Fm\bar{3}m$
Symbole de Pearson :	$cF12$
Type structural :	CaF_2
Strukturbericht :	$C1$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
Ca	4 *a*	0	0	0	1
F	8 *c*	1/4	1/4	1/4	1

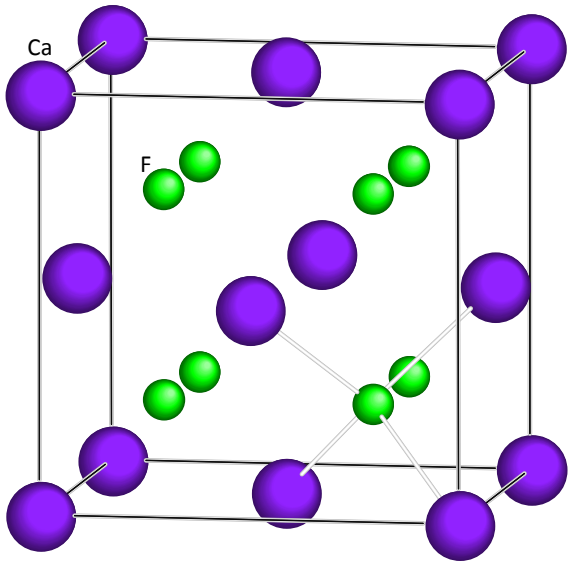


FIGURE A.6 – *Type structural CaF_2. Les atomes de fluor occupent les sites tétraédriques d'une structure cubique faces centrées formée par les atomes de calcium.*

A.5 Structure *C*14

TABLEAU A.5 – *Données cristallographiques de la structure C14.*

Système cristallin :	hexagonal
Groupe d'espace :	$P6_3/mmc$
Symbole de Pearson :	$hP12$
Type structural :	$MgZn_2$
Strukturbericht :	$C14$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
Zn1	2 *a*	0	0	0	1
Mg	4 *f*	1/3	2/3	0,063	1
Zn2	6 *h*	0,830	0,660	1/4	1

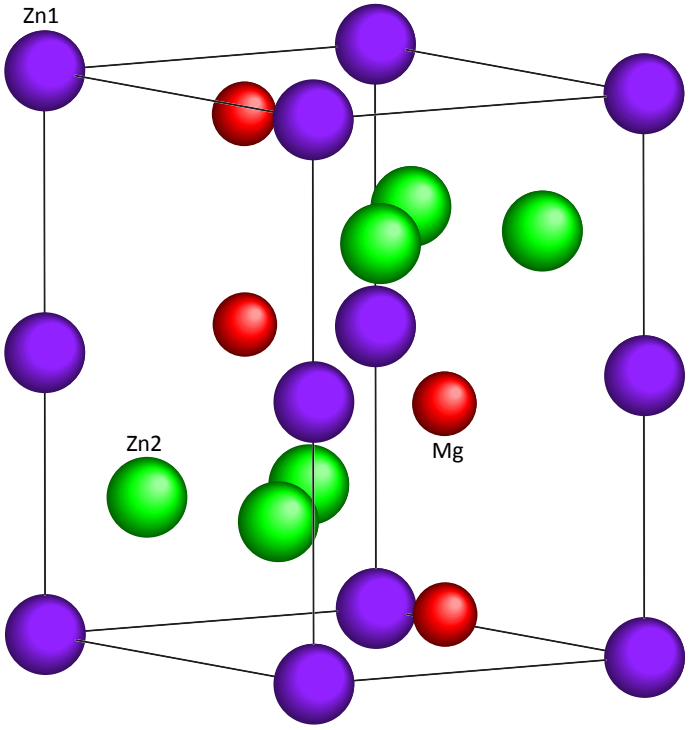


FIGURE A.7 – *Structure type C14. La numérotation correspond à celle utilisée dans le tableau A.5*

A.6 Structure *C*15

TABLEAU A.6 – *Données cristallographiques de la structure C15.*

Système cristallin :	cubique
Groupe d'espace :	$Fd\bar{3}m$
Symbole de Pearson :	$cF24$
Type structural :	Cu_2Mg
Strukturbericht :	$C15$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
Mg	8 *a*	0	0	0	1
Cu	16 *d*	5/8	5/8	5/8	1

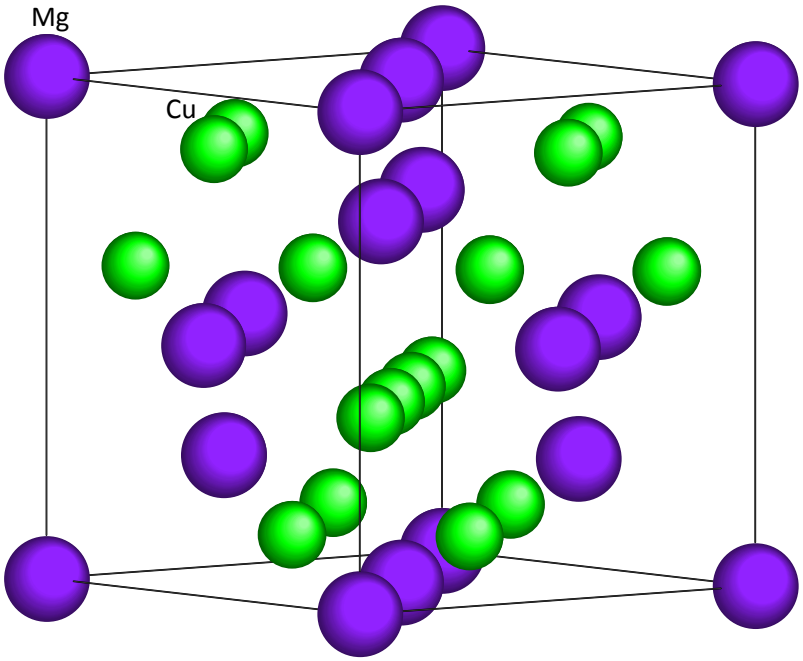


FIGURE A.8 – *Structure type C15.*

A.7 Structure *C*36

TABLEAU A.7 – *Données cristallographiques de la structure C36.*

Système cristallin :	hexagonal
Groupe d'espace :	$P6_3/mnc$
Symbole de Pearson :	$hP24$
Type structural :	$MgNi_2$
Strukturbericht :	$C36$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
Mg1	4 *e*	0	0	0,094	1
Mg2	4 *f*	1/3	2/3	0,844	1
Ni1	4 *f*	1/3	2/3	0,125	1
Ni2	6 *g*	1/2	0	0	1
Ni3	6 *h*	0,167	0,334	1/4	1

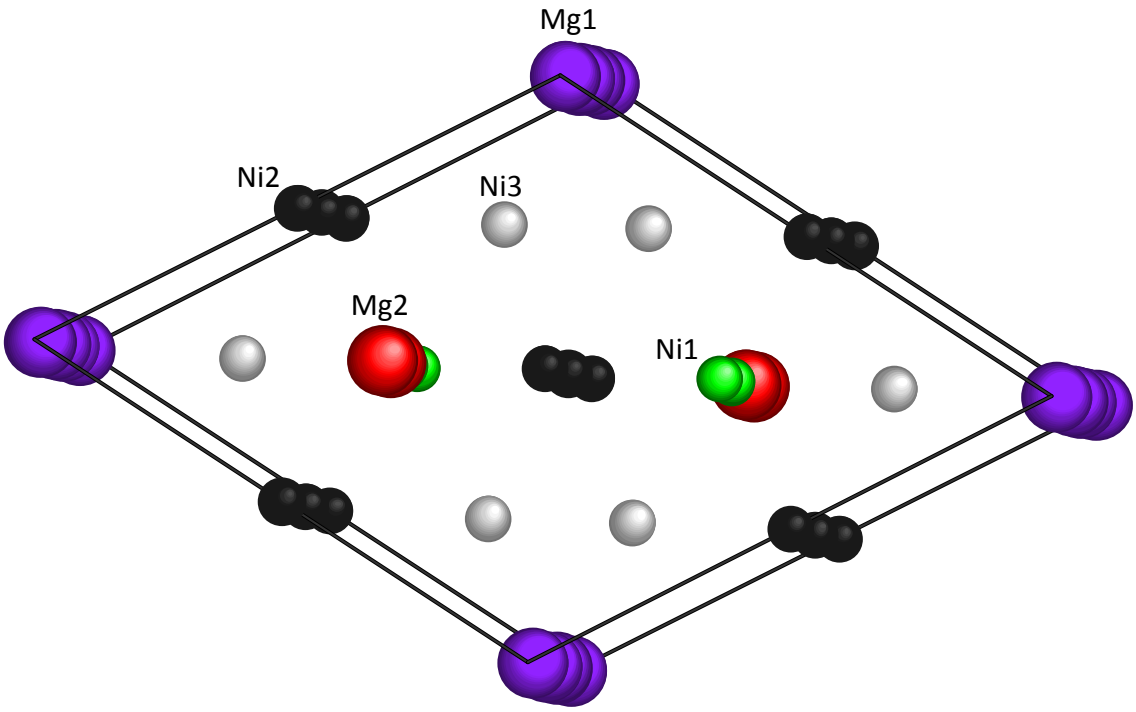


FIGURE A.9 – *Structure de la phase C36, vue suivant l'axe c. La numérotation correspond à celle utilisée dans le tableau A.7.*

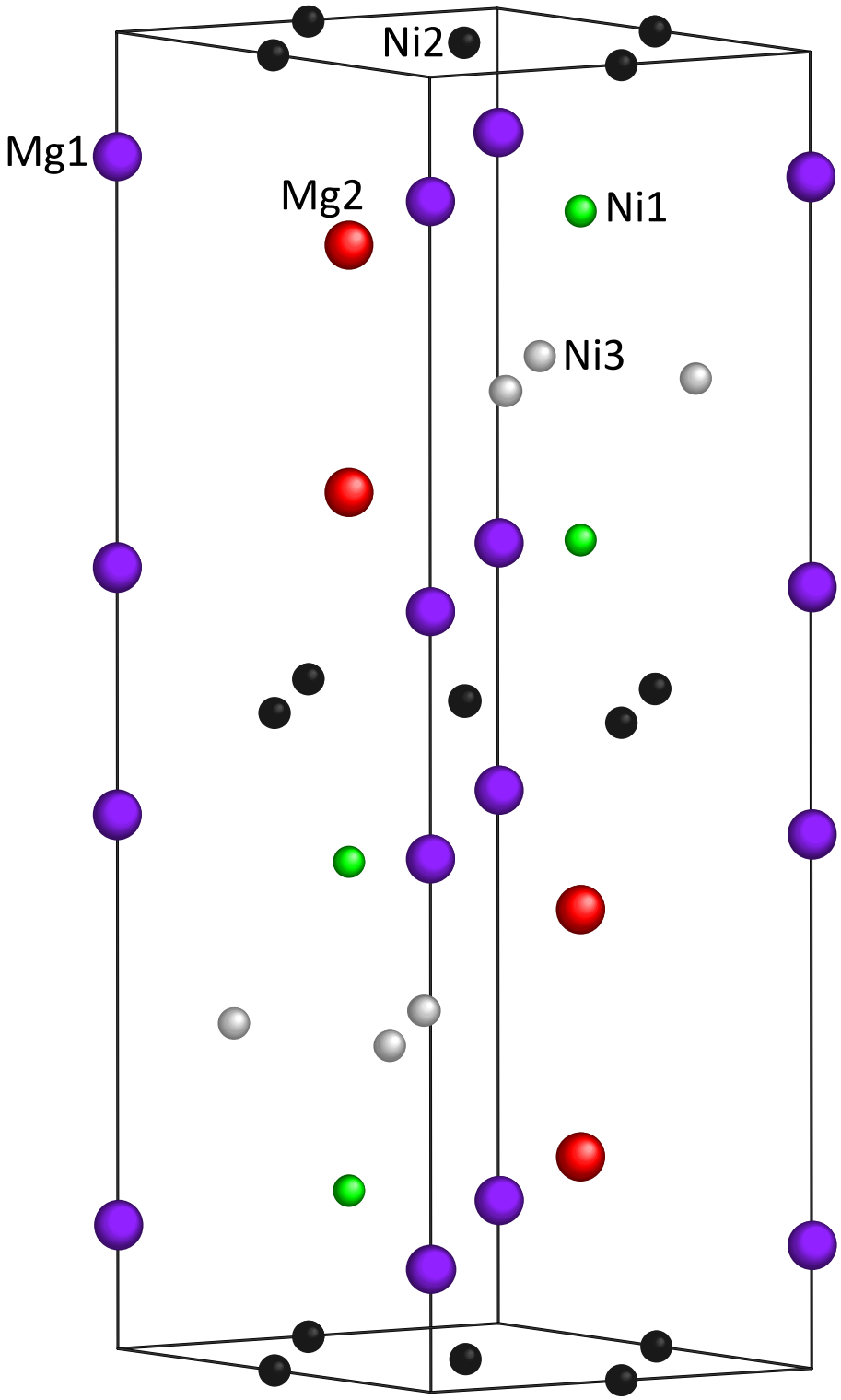


FIGURE A.10 – *Structure de la phase C36, vue perpendiculairement à l'axe c. La numérotation correspond à celle utilisée dans le tableau A.7.*

A.8 Structure σ-CrFe

TABLEAU A.8 – *Données cristallographiques de σ-CrFe, structure type de la phase σ.*

Système cristallin :	quadratique
Groupe d'espace :	$P4_2/mnm$
Symbole de Pearson :	$tP30$
Type structural :	σ-CrFe
Strukturbericht :	$D8_b$

Site	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation Cr	Fe
M1	2 *a*	0	0	0	0,12	0,88
M2	4 *f*	0,3986	0,3986	0	0,75	0,25
M3	8 *i*	0,4635	0,1312	0	0,62	0,38
M4	8 *i*	0,7393	0,0661	0	0,16	0,84
M5	8 *j*	0,1827	0,1827	0,2520	0,66	0,34

Composition exacte : $Cr_{49,5}Fe_{50,5}$.

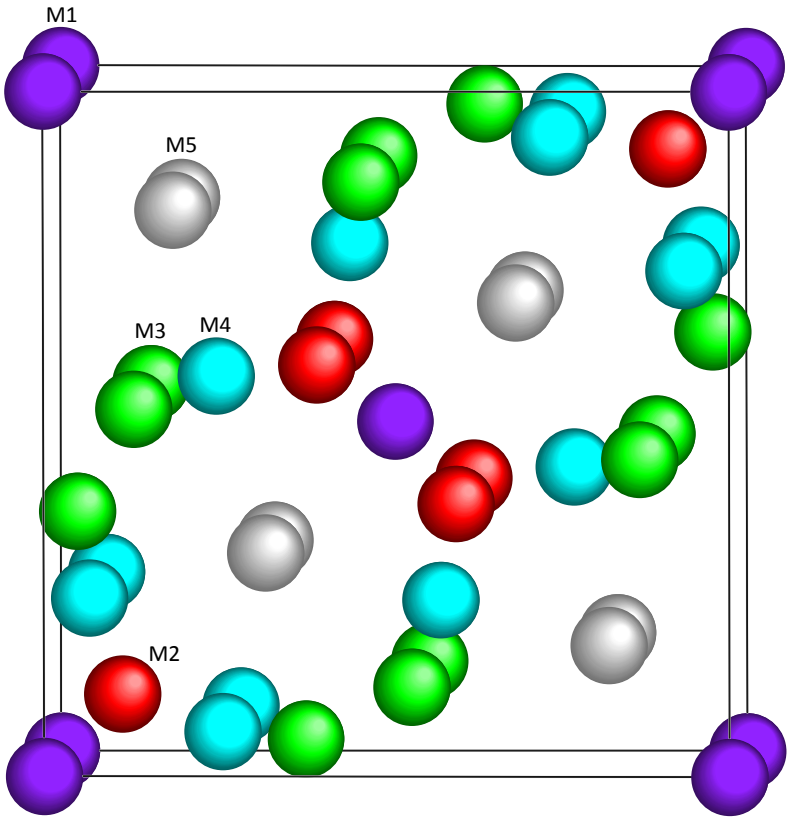


FIGURE A.11 – *Structure de la phase σ, vue perpendiculairement à l'axe c. La numérotation correspond à celle utilisée dans le tableau A.8.*

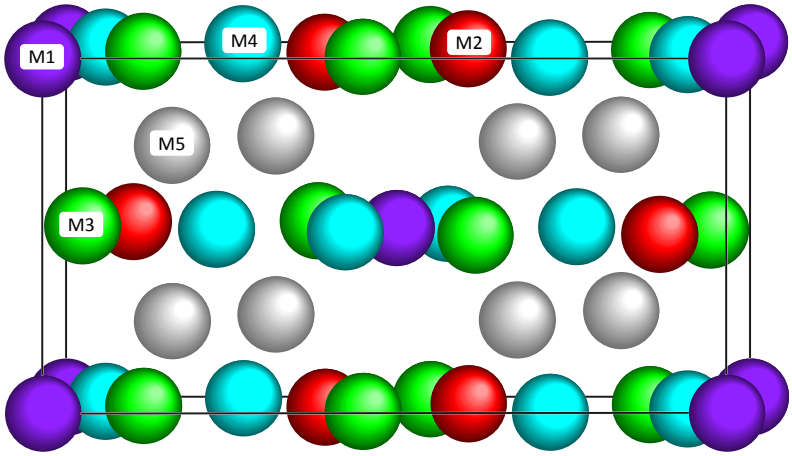


FIGURE A.12 – *Structure de la phase σ, vue perpendiculairement à l'axe a. La numérotation correspond à celle utilisée dans le tableau A.8.*

A.9 Structure $CaCu_5$

TABLEAU A.9 – *Données cristallographiques de la structure $CaCu_5$.*

Système cristallin :	hexagonal
Groupe d'espace :	$P6/mmm$
Symbole de Pearson :	$hP6$
Type structural :	$CaCu_5$
Strukturbericht :	$D2_d$

Atome	Multiplicité et lettre de Wyckoff	Positions atomiques x	y	z	Taux d'occupation
Ca	1 *a*	0	0	0	1
Cu1	2 *c*	1/3	2/3	0	1
Cu2	3 *g*	1/2	0	1/2	1

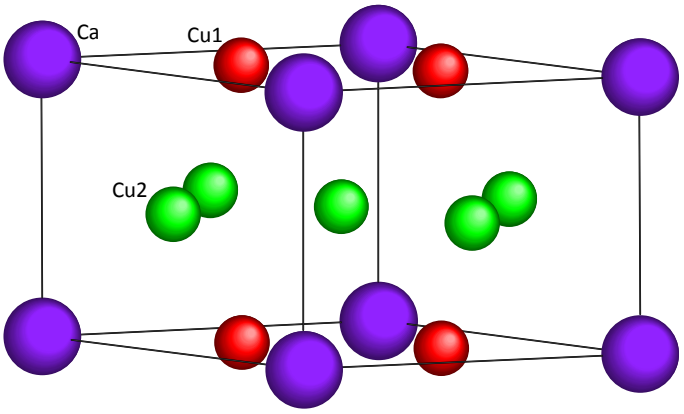


FIGURE A.13 – *Structure type $CaCu_5$. La numérotation correspond à celle utilisée dans le tableau A.9.*

Annexe B

Calcul de l'avancement de la réaction d'hydrogénation

Bilan de matière de la réaction d'absorption :

	M	+	$\frac{x}{2} H_2$	$\longrightarrow$	MH_x
$t = 0$	n_0		$\frac{P_i V}{RT}$		0
t	$n_0 (1 - \xi)$		$\frac{P_i V}{RT} - \frac{x}{2} n_0 \xi = \frac{PV}{RT}$		$n_0 \xi$
$t = \infty$	0		$\frac{P_i V}{RT} - \frac{x}{2} n_0 = \frac{P_f V}{RT}$		n_0

avec t : temps
n_0 : nombre initial de moles de métal
P_i : pression initiale de dihydrogène
P : pression de dihydrogène à un temps quelconque
P_f : pression finale de dihydrogène
V : volume du système
R : constante des gaz parfaits
T : température en kelvins
ξ : avancement de la réaction (compris entre 0 et 1)

À un temps t quelconque, on a :

$$P = P_i - \frac{x n_0 \xi RT}{2V}$$

or

$$\frac{P_i V}{RT} - \frac{x}{2} n_0 = \frac{P_f V}{RT} \Leftrightarrow P_i - P_f = x n_0 \frac{RT}{2V}$$

donc

$$P = P_f + P_i - P_f - \frac{x\, n_0\, \xi\, RT}{2V} = P_f + \frac{x\, n_0\, RT}{2V}\,(1 - \xi)$$

$$P = P_f + (1 - \xi)\left(P_i - P_f\right)$$

On en déduit alors l'expression de l'avancement de la réaction :

$$\xi = \frac{P_i - P}{P_i - P_f}$$

Annexe C

Équation de Hemmes [Hem86]

Cette équation d'état est valable pour le dihydrogène gazeux, sur les domaines de pression et de température suivants :

$1 \text{ bar} \leq P \leq P_{\text{solidification}} \ (\leq 10^6 \text{ bar})$
$100 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$

Elle permet, d'après les auteurs, de traduire avec moins de 0,5 % d'erreur les mesures expérimentales disponibles lors de la publication.
Pour des pressions inférieures à 1 bar, la loi des gaz parfaits est assez fiable.

Expression générale de la loi de Hemmes :

$$\left(P + a(P)\frac{n^{\alpha(T)}}{V^{\alpha(T)}}\right)(V - nb(P)) = 10nRT \tag{C.1}$$

avec P : pression en bars
T : température en kelvins
V : volume en cm^3
n : nombre de moles
R : constante des gaz parfaits $\approx 8{,}314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, à utiliser dans cette unité.

Remarque : l'équation C.1 est dérivée de l'équation de van der Waals, dans laquelle la pression est exprimée en Pa et le volume en m^3. Mais le calcul des paramètres a et b définis ci-dessous se fait avec le bar comme unité de pression. Afin de n'avoir à utiliser que le bar pour la pression, et pour des raisons pratiques le cm^3 pour le volume, il est nécessaire de faire apparaître un facteur 10 dans le membre de droite de l'équation C.1.

Définition du paramètre d'interaction $a(P)$:

$$a = \text{e}^{19{,}599 - 0{,}8946 \ln P - \text{e}^{-18{,}608 + 2{,}6013 \ln P}}$$

Définition de $b(P)$, qui traduit le volume exclu autour du centre des molécules :

- $P \geq 100$ bar : $b = \sum_{i=0}^{8} b_i (\ln P)^i$
  avec $b_0 = 20{,}285$
  $b_1 = -7{,}44171$
  $b_2 = 7{,}318565$

$b_3 = -3{,}463717$
$b_4 = 0{,}87372903$
$b_5 = -0{,}12385414$
$b_6 = 9{,}8570583 \cdot 10^{-3}$
$b_7 = -4{,}1153723 \cdot 10^{-4}$
$b_8 = 7{,}02499 \cdot 10^{-6}$

- $P < 100$ bar : $b = b(100 \text{ bar}) = 16{,}745198845$

Le paramètre $\alpha(T)$ varie peu avec la température et est défini de la manière suivante :

- $T \leq 300$ K :

$$\alpha = 2{,}9315 - 1{,}531 \cdot 10^{-3}\, T + 4{,}154 \cdot 10^{-6}\, T^2$$

- $T > 300$ K :

$$\alpha = \alpha(300 \text{ K}) = 2{,}8461$$

Annexe D

Algorithme de Newton

La méthode de Newton permet de trouver par itérations la racine d'une fonction continue et dérivable, avec une incertitude aussi faible que souhaité. Elle consiste, à partir d'une valeur de départ, à approximer à chaque itération la courbe par sa tangente (figure D.1).

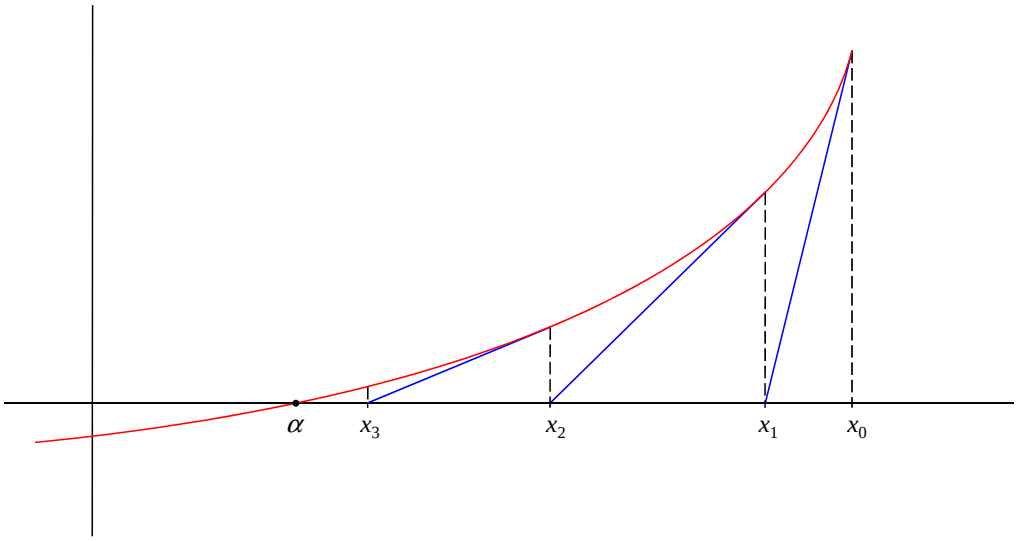


Figure D.1 – *Représentation graphique de l'algorithme de Newton.*

Appelons f la fonction, x la variable, et f' la dérivée de f par rapport à x. On cherche donc la racine α de f, c'est-à-dire la valeur de x pour laquelle $f(x) = 0$.
On commence par choisir une valeur de départ x_0, la plus proche possible de α. On calcule ensuite l'équation de la tangente à la courbe $y = f(x)$ en x_0 :

$$y = f'(x_0) \cdot x + f(x_0) - f'(x_0) \cdot x_0$$

puis la valeur x_1 à laquelle cette droite coupe l'axe des abscisses :

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

Si x_0 n'est pas trop éloigné de α, x_1 sera plus proche de celui-ci et le processus sera renouvelé avec x_1 comme nouvelle valeur initiale.
Le suite x_n définie par :

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

convergera alors vers la solution.

Dans certains cas, si la valeur de départ x_0 est trop éloignée de la solution recherchée, ou si la racine correspond à un point d'inflexion de la courbe, la suite (x_n) pourra diverger (figure D.2). Il est donc judicieux, lors de l'écriture du programme, de limiter le nombre d'itérations, pour ne pas entrer dans un calcul infini. D'autre part, si il y a plusieurs racines, la solution trouvée pourra ne pas être celle recherchée.

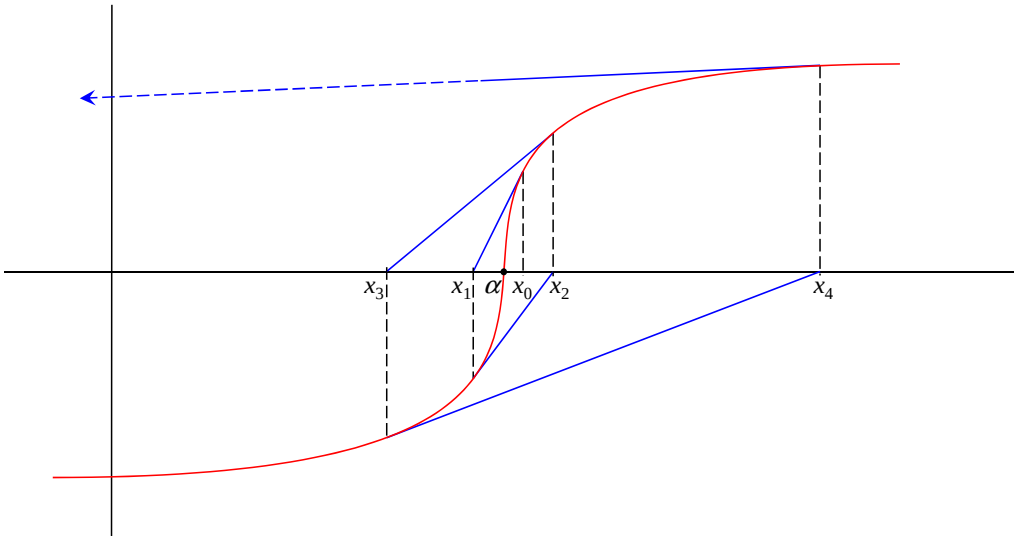


FIGURE D.2 – *Cas où l'algorithme de Newton diverge car la solution recherchée α correspond à un point d'inflexion de la courbe.*

Annexe E

Abréviations utilisées

at.% : pourcentage atomique

DRX : diffraction des rayons X

cc : cubique centré

cfc : cubique faces centrées

$\Delta_r H°$: enthalpie standard de réaction

$\Delta_r S°$: entropie standard de réaction

H/M : atomes d'hydrogène par atome de métal

PCT : courbe pression – composition – température

qc : quadratique centré

R : constante des gaz parfaits

u. a. : unités arbitraires

wt.% : pourcentage massique

Bibliographie

[Abr04] Abramoff, M., Magelhaes, P. et Ram, S. *Biophotonics Int.*, **11** (7), (2004), 36–42

[Ahn91] Ahn, H. et Lee, J. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **16** (2), (1991), 93–99

[Aki02] Akiba, E. et Okada, M. *MRS Bull.*, **27** (2), (2002), 699–703

[Ara04] Arashima, H., Ebisawa, T. et Ito, H. *Patent*, (Date : 2004-03-04 Number : JP2004068049), (2004), 1–6. Applicant : Japan Steel Works ltd.

[Aro74] Arons, R., Bohn, H. et Lütgemeier, H. *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, (1974), 207

[Asa73] Asano, H. et Hirabayashi, M. *Phys. Status Solidi A*, **15** (1), (1973), 267–279

[Asa76] Asano, H., Abe, l. et Hirabawashi, M. *Acta Met.*, **24** (1), (1976), 95–99

[Bal04] Balun, J. *Phase Equilibria in Fe-Rh-X (X=Ti,Co) Systems*. Thèse, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2004). Shaker Verlag

[Bas07] Basak, S., Shashikala, K., Sengupta, P. et Kulshreshtha, S. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, (2007), 4973–4977

[Bei91] Beisenherz, D., Guthardt, D. et Wipf, H. *J. Less-Common Met.*, **173**, (1991), 693–698

[Ber89] Bernauer, O., Töpler, J., Noréus, D., Hempelmann, R. et Richter, D. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **14** (3), (1989), 197–200

[Ber00] Bereznitsky, M., Bloch, J., Mintz, M. et Jacob, I. *J. Alloys Compd.*, **307**, (2000), 333–337

[Bok79] Bokshtein, B.S. et Guglia, E.B. *Izv. V.U.Z., Chernaya Metall.*, **5**, (1979), 98–100

[Bos76] Boser, O. *J. Less-Common Met.*, **46**, (1976), 91–99

[Bot08] Botzung, M., Chaudourne, S., Gillia, O., Perret, C., Latroche, M., Percheron-Guégan, A. et Marty, P. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **33**, (2008), 98–104

[Bou80] Bouten, P. et Miedema, A. *J. Less-Common Met.*, **71**, (1980), 147–160

[Bow79] Bowman, R.C., Gruen, D.M. et Mendelsohn, M.H. *Solid State Commun.*, **32** (7), (1979), 501–506

[Bra58] Brauer, G. et Müller, H. *Angew. Chem.*, **70**, (1958), 53–54

[Buc95] Buckley, C.E., Gray, E.M. et Kisi, E.H. *J. Alloys Compd.*, **231**, (1995), 460–466

[Bur79] Burch, R. et Mason, N.B. *J.Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, (1979), 561–577

[Bus79] BUSCH, G., SCHLAPBACH, L., STUCKI, F., FISCHER, P. et ANDRESEN, A. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **4**, (1979), 29–39

[Cac06] CACCIAMANI, G., DE KEYZER, J., FERRO, R., KLOTZ, U., LACAZE, J. et WOLLANTS, P. *Intermetallics*, **14**, (2006), 1312–1325

[Can93] CANTRELL, J., BOWMAN, R., ATTALLA, A. et BAKER, R. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.*, **181** (83-88), (1993), 625–630

[Car74] CARSTENS, D. et FARR, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** (2), (1974), 461–463

[Cer00] CERNÝ, R., JOUBERT, J.M., LATROCHE, M., PERCHERON-GUÉGAN, A. et YVON, K. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, (2000), 997–1005

[Cha01] CHARTOUNI, D. et GROSS, K. *J. Electrochem. Soc.*, **148** (3), (2001), A241–A248

[Cha05] CHALLET, S. *Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques pour l'alimentation en hydrogène de véhicules à pile à combustible*. Thèse, Université Paris XII (2005)

[Cha07] CHALLET, S., LATROCHE, M. et HEURTAUX, F. *J. Alloys Compd.*, **439**, (2007), 294–301

[Cha08] CHAISE, A. *Étude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium*. Thèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2008)

[Che93] CHEN, C., LIU, B., LI, Z., WU, J. et WANG, Q. *Z. Phys. Chem.*, **181** (259-267), (1993), 817–825

[Cho99] CHO, S.W. HAN, C., PARK, C. et AKIBA, E. *J. Alloys Compd.*, **288**, (1999), 294–298

[Cho05] CHO, S.W., PARK, C.N., YOO, J.H., CHOI, J., PARK, J.S., SUH, C.Y. et SHIM, G. *J. Alloys Compd.*, **403**, (2005), 262–266

[Cla90] CLAY, K., GOUDY, A., SCHWEIBENZ, R. et ZARYNOW, A. *J. Less-Common Met.*, **166**, (1990), 153–162

[Cor09] CORNISH, L. et WATSON, A. *Ternary Alloy Systems, Subvolume D : Iron Systems, Part 5 : Selected Systems from Fe–N–V to Fe–Ti–Zr*, volume 11, chapter Iron – Titanium – Vanadium, 668–684. Springer (2009)

[Cui01] CUI, N., LUO, J. et CHUANG, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **503**, (2001), 92–98

[Den07] DENG, X., CHENG, H., LI, S., LU, M., CHEN, D. et YANG, K. *Acta Met. Sin.*, **43** (9), (2007), 977–982

[Dha07] DHAOU, H., ASKRI, F., BEN SALAH, M., JEMNI, A., BEN NASRALLAH, S. et LAMLOUMI, J. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, (2007), 576–587

[Did79] DIDISHEIM, J.J., YVON, K., SHALTIEL, D. et FISCHER, P. *Solid State Commun.*, **31**, (1979), 47–50

[DT04] DAL TOÈ, S., LO RUSSO, S., MADDALENA, A., PRINCIPI, G., SABER, A., SARTORI, S. et SPATARU, T. *Mat. Sci. Eng. B*, **108**, (2004), 24–27

[Dwi59] DWIGHT, A. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **215**, (1959), 283

[Fag00] FAGERSTROEM, C., MANCHESTER, F. et PITRE, J. *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*, chapter H-V (Hydrogen-Vanadium), 273–292. ASM International (2000)

[Fan87] FANG, B.S., BALLENTINE, C. et ERSKINE, J.L. *Phys. Rev. B*, **36**, (1987), 7360–7363

[Fis78] FISCHER, P., HÄLG, W., SCHLAPBACH, L., STUCKI, F. et ANDRESEN, A. *Mater. Res. Bull.*, **13** (9), (1978), 931–946

[Fri95] FRIEDLMEIER, G., MANTHEY, A., WANNER, M. et GROLL, M. *J. Alloys Compd.*, **231**, (1995), 880–887

[Fro79] FROMM, E. et UCHIDA, H. *J. Less-Common Met.*, **66**, (1979), 77–88

[Fro86] FROMM, E. *Z. Phys. Chem.*, **147** (61-75), (1986), 699–713

[Fru80] FRUCHART, D., COMMANDRÉ, M., SAUVAGE, D., ROUAULT, A. et TELLGREN, R. *J. Less-Common Met.*, **74**, (1980), 55–63

[Fru84] FRUCHART, D., SOUBEYROUX, J. et HEMPELMANN, R. *J. Less-Common Met.*, **99**, (1984), 307–319

[Fud00] FUDA, T., MATSUMOTO, K., TOMINAGA, Y., TAMURA, T., KURIIWA, T., KAMEGAWA, A. et OKADA, M. *Mater. Trans.*, **41** (5), (2000), 577–580

[Fuj79] FUJITA, K., HUANG, Y. et TADA, M. *J. Jpn. I. Met.*, **43** (7), (1979), 601–610

[Fum89] FUMING, W. et FLOWER, H.M. *Mater. Sci. Technol.*, **5**, (1989), 1172–1177

[Ger09] GERASIMOV, K., KONSTANCHUCK, I., CHIZHIK, S. et BOBET, J.L. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34** (4), (2009), 1916–1921

[Gho85] GHOSH, G. et RAGHAVAN, V. In *Progress in Metallurgical Research : Fundamental and Applied Aspects, Proceedings of the International Conference*, 403–408 (1985)

[Goo80] GOODELL, P., SANDROCK, G. et HUSTON, E. *J. Less-Common Met.*, **73**, (1980), 135–142

[Gér92] GÉRARD, N. et ONO, S. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, chapter Hydride Formation and Decomposition Kinetics, 165–195. Springer Verlag (1992)

[Gri72] GRIFFITHS, R., PRYDE, J. et RIGHINI-BRAND, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **68** (I), (1972), 2344–2349

[Gri88] GRIESSEN, R. et RIESTERER, T. *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, chapter Heat Formation Models, 219–284. Springer-Verlag (1988)

[Gsc82] GSCHNEIDNER, K., TAKESHITA, T., CHUNG, Y. et MCMASTERS, O. *J. Phys. F*, **12**, (1982), L1–L6

[Gua76] GUALTIERI, D., NARASIMHAN, K. et TAKESHITA, T. *J. Appl. Phys.*, **47** (8), (1976), 3432–3434

[Gua77] GUALTIERI, D. et WALLACE, W. *J. Less-Common Met.*, **55**, (1977), 53–59

[Gut73] GUTJAHR, M., BUCHNER, H. et BECCU, K. *Power Sources*, volume 4, chapter A New Type of Reversible Negative Electrode for Alkaline Storage Batteries Based on Metal Alloy Hydrides, 79–91. Oriel Press (1973)

[Han64] HANNEMANN, R.E. et MARIANO, A.N. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **230**, (1964), 937–939

[Har94] HARI KUMAR, K.C., WOLLANTS, P. et DELAEY, L. *Calphad*, **18** (2), (1994), 223–234

[Har98] HARAN, B.S., POPOV, B.N. et WHITE, R.E. *J. Power Sources*, **75**, (1998), 56–63

[Hem86] HEMMES, H., DRIESSEN, A. et GRIESSEN, R. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**, (1986), 3571–3585

[Heu07] HEURTAUX, F., LATROCHE, M. et CHALLET, S. (Publication number : FR2894598 Publication date : 2007.06.15), (2007), 1–12. Brevet Applicant : RENAULT SAS SOC PAR ACTIONS SI (FR)

[Hir80] HIRABAYASHI, M. *Nippon Kinzoku Gakkai*, **21**, (1980), 49–56. Proc. JIMIS–2, Hydrogen in Metals

[Hua89] HUANG, P., GOUDY, A. et KOH, J. *J. Less-Common Met.*, **155**, (1989), 111–118

[Huo03] HUOT, J., TREMBLAY, M.L. et SCHULZ, R. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, (2003), 603–607

[Iro82] IRODOVA, A., LAVROVA, O., LASKOVA, G. et PADURETS, L. *Sov. Phys. Solid State*, **24**, (1982), 22–27

[Ito07] ITOH, K. et FUKUNAGA, T. *J. Appl. Phys.*, **101** (123528), (2007), 123528–1

[Jan98] JANG, K.J., JUNG, J.H., KIM, D.M., YU, J.S. et LEE, J.Y. *J. Alloys Compd.*, **268**, (1998), 290–294

[Jen08] JENG, R.R., LEE, S.L., HSU, C.W., WU, Y.P. et LIN, J.C. *J. Alloys Compd.*, **464**, (2008), 467471

[Joh72] JOHNSON, L., DRESSER, M. et DONALDSON, E.E. *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (2), (1972), 857–860

[Jou96] JOUBERT, J.M., LATROCHE, M., PERCHERON-GUÉGAN, A. et BOUET, J. *J. Alloys Compd.*, **240**, (1996), 219–228

[Jou97] JOUBERT, J.M., SUN, D., LATROCHE, M. et PERCHERON-GUÉGAN, A. *J. Alloys Compd.*, **253-254**, (1997), 564–569

[Jou98] JOUBERT, J.M., LATROCHE, M., PERCHERON-GUÉGAN, A. et BOURÉE-VIGNERON, F. *J. Alloys Compd.*, **275-277**, (1998), 118–122

[Jou02] JOUBERT, J.-M.AND LATROCHE, M., CERNY, R., PERCHERON-GUÉGAN, A. et YVON, K. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, (2002), 208–214

[Jou03] JOUBERT, J.M., CHARTON, J. et PERCHERON-GUÉGAN, A. *J. Solid State Chem.*, **173**, (2003), 379–386

[Jus70] JUSTI, E.W., EWE, H.H., KALBERLAH, A.W., SARIDAKIS, N.M. et SCHAEFER, M.H. *Energy Conversion*, **10**, (1970), 183–187

[Kag91] KAGAWA, A., ONO, E., KUSAKABE, T. et SAKAMOTO, Y. *J. Less-Common Met.*, **172-174**, (1991), 64–70

[Kaj85] KAJITANI, T. et HIRABAYASHI, M. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.*, **145**, (1985), 27–42

[Kam02] KAMEGAWA, A., T. KURIIWA, T., TAMURA, T., TAKAMURA, H. et OKADA, M. *Mater. Trans.*, **43** (3), (2002), 470–473

[Kam03] KAMEGAWA, A., TAMURA, T., TAKAMURA, H. et OKADA, M. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, (2003), 447–451

[Kan07] KANDAVEL, M. et RAMAPRABHU, S. *Intermetallics*, **15**, (2007), 968–975

[Kan08] KANDAVEL, M., BHAT, V., ROUGIER, A., AYMARDA, L., NAZRIB, G. et TARASCONA, J. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **33**, (2008), 3754–3761

[Kar80] KARLICEK, R. et LOWE, I. *J. Less-Common Met.*, **73**, (1980), 219–225

[Kat83] KATHAMIAN, D., WEATHERLY, G., MANCHESTER, F. et ALCOCK, C. *J. Less-Common Met.*, **89**, (1983), 71

[Kel07] KELLENBERGER, A., VASZILCSIN, N., BRANDL, W. et DUTEANU, N. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32** (15), (2007), 3258–3265

[Ken72] KENNETH, I., HARDCASTLE, K. et GIBB, T. *J. Phys. Chem.*, **76**, (1972), 927–930

[Kha83] KHATAMIANB, D., WEATHERLY, G., MANCHESTER, F. et ALCOCK, C. *J. Less-Common Met.*, **89**, (1983), 71–76

[Kim92] KIM, S.R. et LEE, J.Y. *J. Alloys Compd.*, **185**, (1992), L1–L4

[Kir30] KIRSCHFELD, L. et SIEVERTS, A. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, **36**, (1930), 123–129

[Kis92] KISI, E., BUCKLEY, C. et GRAY, E. *J. Alloys Compd.*, **185** (2), (1992), 369–384

[Ko74] KO, S. et SCHMIDT, L. *Surf. Sci.*, **42** (2), (1974), 508–524

[Ko75] KO, S. et SCHMIDT, L. *Surf. Sci.*, **47** (2), (1975), 557–568

[Koh67] KOHLHAAS, R., DÜNNER, P. et SCHMITZ-PRANGHE, N. *Z. Angew. Phys.*, **23** (4), (1967), 245–249

[Koh02] KOHLMANN, H. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, **9**, (2002), 441–458

[Kro89] KROZER, A. et KASEMO, B. *J. Phys. : Condens. Matter*, **1**, (1989), 1533–1538

[Lag84a] LAGOS, M., MARTINEZ, G. et SCHULLER, I. *Phys. Rev. B*, **29**, (1984), 5979–5981

[Lag84b] LAGOS, M. et SCHULLER, I. *Surf. Sci.*, **138**, (1984), L161–L167

[Lam92] LAMBERT, S.W., CHANDRA, D., CATHEY, W.N., LYNCH, F.E. et BOWMAN, R.C. *J. Alloys Compd.*, **187**, (1992), 113–135

[Lat99] LATROCHE, M., PERCHERON-GUÉGAN, A. et CHABRE, Y. *J. Alloys Compd.*, **293-295**, (1999), 637–642

[Lav34] LAVES, F. et LÖHBERG, K. *Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. Neue Folge*, **1** (6), (1934), 59. Ref. in Metallwirtsch : 14 (1935) 111

[Lav35] LAVES, F. et WITTE, H. *Metallwirtsch.*, **14**, (1935), 645–649

[Leu76] LEUNG, W., MARCH, N. et MOTZ, H. *Phys. Lett. A*, **56** (6), (1976), 425–426

[Li86] LI, Y., ERSKINE, J. et DIEBOLD, A.C. *Phys. Rev. B*, **34**, (1986), 5951–5954

[Li05] LI, H., ISHIKAWA, K. et AOKI, K. *J. Alloys Compd.*, **388**, (2005), 49–58

[Lia95] LIANG, G., WANG, E. et FANG, S. *J. Alloys Compd.*, **223**, (1995), 111–114

[Lia99] LIANG, G., HUOT, J., BOILY, S., VAN NESTE, A. et SCHULZ, R. *J. Alloys Compd.*, **292**, (1999), 247–252

[Lia04] LIANG, G. *J. Alloys Compd.*, **370**, (2004), 123–128

[Lib58] LIBOWITZ, G.G., HAYES, H.F. et GIBB, T.R.P. *J. Phys. Chem.*, **62**, (1958), 76–79

[Lib85] LIBOWITZ, G., MAELAND, A. et LYNCH, J. *BNL37866, Brookhaven National Laboratory, Upton, Long Island*

[Lib88] LIBOWITZ, G. et MAELAND, A. *Mater. Sci. Forum*, **31**, (1988), 177–196

[Luc54] LUCAS, W.R. et FISCHEL, W.P. *Trans. Am. Soc. Met.*, **46**, (1954), 277–291

[Lun77] LUNDIN, C., LYNCH, J. et MAGEE, C. *J. Less-Common Met.*, **56**, (1977), 19–37

[Luo90] LUO, W., CLEWLEY, J. et FLANAGAN, T. *J. Chem. Phys.*, **93** (9), (1990), 6710–6722

[Luo02] LUO, S., FLANAGAN, T.B. et BOWMAN, R. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, (2002), 531–535

[Luz80] LUZ, Z.., GENOSSAR, J. et RUDMAN, P. *J. Less-Common Met.*, **73**, (1980), 113–118

[Lyn84] LYNCH, J., MAELAND, A. et LIBOWITZ, G. In *World Hydrogen Energy Conference, 5th, Toronto, Canada, July 15-19, 1984, Proceedings*, 1327–1336. Pergamon Press, New York (1984)

[Lyn85] LYNCH, J.F., MAELAND, A.J. et LIBOWITZ, G.G. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.*, **145**, (1985), 51–59

[Mad06] MADDALENA, A., PETRIS, M., PALADE, P., SARTORI, S., PRINCIPI, G., SETTIMO, E., MOLINAS, B. et LO RUSSO, S. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **31**, (2006), 2097–2103

[Mae61] MAELAND, A., GIBB, T. et SCHUMACHER, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, (1961), 3728–3729

[Mae64] MAELAND, A. *J. Phys. Chem.*, **68**, (1964), 2197–2200

[Mae84a] MAELAND, A., LIBOWITZ, G., LYNCH, J. et RAK, G. *J. Less-Common Met.*, **104**, (1984), 133–139

[Mae84b] MAELAND, A., LIBOWITZ, G. et LYNCH, J. *J. Less-Common Met.*, **104**, (1984), 361–364

[Mag80] MAGEE, C. *J. Less-Common Met.*, **72**, (1980), 273–290

[Mag81] MAGEE, C.B., LIU, J. et LUNDIN, C.E. *J. Less-Common Met.*, **78**, (1981), 119–138

[Man88] MANCHESTER, F. et KHATAMIAN, D. *Mater. Sci. Forum*, **31**, (1988), 261–296

[Mie73] MIEDEMA, A. *J. Less-Common Met.*, **32**, (1973), 117–136

[Mie75] MIEDEMA, A., BOOM, R. et DE BOER, F. *J. Less-Common Met.*, **41**, (1975), 283–298

[Mir82] MIRABEAU, I., CADEVILLE, M.C., PARETTE, G. et CAMPBEL, I.A. *J. Phys. F*, **12**, (1982), 25–37

[Miy97] MIYAMURA, H., SAKAI, T., KURIYAMA, N., TANAKA, H., UEHARA, I. et ISHIKAWA, H. *J. Alloys Compd.*, **253-254**, (1997), 232–234

[Mül86] MÜLLER, H. et WEYMANN, K. *J. Less-Common Met.*, **119**, (1986), 115–126

[Mur59] MURAKAMI, Y., KIMURA, H. et NISHIMURA, Y. *Trans. Nat. Res. Inst. Met.*, **1** (1), (1959), 7–21

[Mur81] MURRAY, J.L. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **2** (1), (1981), 48–55

[Mur87a] MURRAY, J.L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, chapter The Fe-Ti (Iron-Titanium) System, 99–111. ASM International (1987)

[Mur87b] MURRAY, J.L. et WRIEDT, H.A. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, chapter Ti (Titanium), 1–5. ASM International (1987)

[Mur89] MURRAY, J.L. *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys*, chapter Ti–V (Titanium–Vanadium), 297–306. ASM International (1989)

[Nak00] NAKAMURA, Y. et AKIBA, E. *J. Alloys Compd.*, **311**, (2000), 317–321

[Nak01] NAKAMURA, Y., OIKAWA, K., KAMIYAMA, T. et AKIBA, E. *J. Alloys Compd.*, **316**, (2001), 284–289

[Nak02] NAKAMURA, Y. et AKIBA, E. *J. Alloys Compd.*, **345**, (2002), 175–182

[Nis96] NISHINA, T., URA, H. et UCHIDA, I. *J. Electrochem. Soc.*, **144** (4), (1996), 1273–1277

[Nod86] NODA, Y., MASUMOTO, K., KOIKE, S., SUZUKI, V. et SATO, S. *Acta Crystallogr. B*, **42** (6), (1986), 529–533

[Nom95] NOMURA, K. et AKIBA, E. *J. Alloys Compd.*, **231**, (1995), 513–517

[Nor85] NORÉUS, D., WERNER, P., ALASAFI, K. et SCHMIDT-IHN, E. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **10** (7-8), (1985), 547–550

[Not91] NOTTEN, P. et HOKKELING, P. *J. Electrochem. Soc.*, **138** (7), (1991), 1877–1885

[Now84] NOWAK, B. *J. Less-Common Met.*, **101**, (1984), 245–258

[Nør81] NØRSKOV, J.K., HOUMØLLER, A., JOHANSSON, P.K. et LUNDQVIST, B.I. *Phys. Rev. Lett.*, **46**, (1981), 257–260

[Oel01] OELERICH, W., KLASSEN, T. et BORMANN, R. *J. Alloys Compd.*, **315**, (2001), 237–242

[Oka93] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **14** (2), (1993), 266–267

[Oka95] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **16** (2), (1995), 202–203

[Oka96] OKAMOTO, H. *J. Phase Equilib.*, **17** (4), (1996), 369

[Oka00] OKAMOTO, H. *Phase Diagrams for Binary Alloys*. ASM International (2000)

[Oka02] OKADA, M., KURIIWA, T., TAMURA, T., TAKAMURA, H. et KAMEGAWA, A. *J. Alloys Compd.*, **330-332**, (2002), 511–516

[Oka03] OKADA, M., CHOU, T., KAMEGAWA, A., TAMURA, T., TAKAMURA, H., MATSUKAWA, A. et YAMASHITA, S. *J. Alloys Compd.*, **356-357**, (2003), 480–485

[Ono80] ONO, S., NOMURA, K. et IKEDA, Y. *J. Less-Common Met.*, **72**, (1980), 159–165

[Osu80] OSUMI, Y., SUZUKI, H., KATO, A., NAKANE, M. et MIYAKE, Y. *J. Less-Common Met.*, **72**, (1980), 79–86

[Ots99] OTSUKA, K. et REN, X. *Intermetallics*, **7** (5), (1999), 511–528

[Ots05] OTSUKA, K. et REN, X. *Prog. Mater. Sci.*, **50** (5), (2005), 511–678

[Ovs93] OVSHINSKY, S., FETCENKO, M. et ROSS, J. *Science*, **260**, (1993), 176–181

[Pan80] PANDE, C., PICK, M.A. et SABATINI, R.L. *Scripta Metall.*, **14** (8), (1980), 899–903

[Pan03] PANEK, J., SEREK, A., BUDNIOK, A., RÓWINSKI, E. et LAGIEWKA, E. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **28** (2), (2003), 169–175

[Pap82] PAPATHANASSOPOULOS, K. et WENZL, H. *J. Phys. F*, **12** (7), (1982), 1369–1381

[Per80] PERCHERON-GUÉGAN, A., LARTIGUE, C., ACHARD, J., GERMI, P. et TASSET, F. *J. Less-Common Met.*, **74**, (1980), 1–12

[Pic77] PICK, M. et WENZL, H. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **1** (4), (1977), 413–420

[Pic80] PICK, M. et GREENE, M. *J. Less-Common Met.*, **73**, (1980), 89–95

[Pic81] PICK, M. *Phys. Rev. B*, **24**, (1981), 4287–4294

[Pri87] PRIMA, S. et TRETYACHENKO, L. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **26** (5), (1987), 414–415

[Pri08] PRIGENT, J. *Étude des composés substitués LaNi5 − xM_x (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au) et de leurs propriétés d'hydrogénation*. Thèse, Université Paris XI (2008)

[Pry69] PRYDE, J. et TITCOMB, C. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, (1969), 2758–2765

[Rag87] RAGHAVAN, V. *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys*, volume 1, chapter The Fe-Ti-V System, 73–84. The Indian Insitute of Metals, Calcutta, India (1987)

[Ray72] RAY, R., GIESSEN, B.C. et GRANT, N.J. *Metall. Mater. Trans. B*, **3** (3), (1972), 627–629

[Rei70] REILLY, J. et WISWALL, R. *Inorg. Chem.*, **9**, (1970), 1678–1682

[Rei74] REILLY, J. et WISWALL, R. *Inorg. Chem.*, **13**, (1974), 218–222

[Rei80] REILLY, J., JOHNSON, J., REIDINGER, F., LYNCH, J., TANAKA, J. et R.H., W. *J. Less-Common Met.*, **73**, (1980), 175–182

[Rei82a] REIDINGER, F., LYNCH, J. et REILLY, J. *J. Phys. F*, **12** (3), (1982), L49–L55

[Rei82b] REILLY, J. et REIDINGER, F. *J. Less-Common Met.*, **85**, (1982), 145–153

[Rei83] REILLY, J., JOHNSON, J., LYNCH, J. et REIDINGER, F. *J. Less-Common Met.*, **89**, (1983), 505–512

[Ric82] RICHTER, D., HEMPELMANN, R. et VINHAS, L. *J. Less-Common Met.*, **88**, (1982), 353

[Rie69] RIETVELD, H.M. *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, (1969), 65–71

[Rod01] RODRIGUEZ CARVAJAL, J. *An Introduction to the Program FullProf* (2001)

[Ron99] RON, M. *J. Alloys Compd.*, **283**, (1999), 178–191

[Rud83] RUDMAN, P. *J. Less-Common Met.*, **89**, (1983), 93–110

[Rus68] RUSH, J. et FLOTOW, H. *J. Chem. Phys.*, **48** (8), (1968), 3795–3804

[San76] SANDROCK, G. In *Stateline, Nevada*, 965 (1976)

[San99] SANDROCK, G. *J. Alloys Compd.*, **293-295**, (1999), 877–888

[Sch79] SCHEFER, J., FISCHER, P., WÄLG, W. et STUCKI, F. *Mater. Res. Bull.*, **14**, (1979), 1281–1294

[Sch80] SCHOBER, T. et SCHÄFER, W. *J. Less-Common Met.*, **74**, (1980), 23–31

[Sch83] SCHLAPBACH, L. et RIESTERER, T. *Appl. Phys. A*, **32**, (1983), 169–182

[Sch89] SCHMIDT, R., SCHLERETH, M., WIPF, H., ASSMUS, W. et MULLNER, M. *J. Phys. : Condens. Matter*, **1** (14), (1989), 2473–2482

[Sch92a] SCHLAPBACH, L. *Hydrogen in Intermatallic Compounds II*, chapter Surface Properties and Activation, 15–95. Springer Verlag (1992)

[Sch92b] SCHLAPBACH, L. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*. Springer Verlag (1992)

[Sch95] SCHLAPBACH, L., MELI, F. et ZÜTTEL, A. *Intermetallic Compounds*, volume 2, chapter Intermetallic Hydrides and their Applications, 475–488. John Wiley & Sons (1995)

[Sed78] SEDYKH, V.D. *Acta Crystallogr. A*, **34**, (1978), S 14. Suppl. 01.5- 4

[Sel86] SELVAM, P., VISWANATHAN, B., SWAMY, C. et SRINIVASAN, V. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **11** (3), (1986), 169–192

[Sel89] SELVAM, P., VISWANATHAN, B. et SRINIVASAN, V. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **14** (9), (1989), 687–689

[Sha66] SHARP, J., BRINDLEY, G. et ACHAR, B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (7), (1966), 379–382

[Sha77] SHALTIEL, D., JACOB, I. et DAVIDOV, D. *J. Less-Common Met.*, **53**, (1977), 117–131

[Shi84] SHITIKOV, V., HILSCHER, G., STAMPFL, H. et KIRCHMEYER, H. *J. Less-Common Met.*, **102**, (1984), 29–40

[Sho79] SHOEMAKER, D.P. et SHOEMAKER, C.B. *J. Less-Common Met.*, **68**, (1979), 43–58

[Sie07] SIEVERTS, A. *Z. Phys. Chem.*, **60**, (1907), 129–201

[Smi84] SMITH, J.F. *J. Phase Equilib.*, **5** (2), (1984), 184–194

[Smi89] SMITH, J.F. *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys*, chapter Fe-V (Iron-Vanadium), 83–93. ASM International (1989)

[Sou93] SOUBEYROUX, J., FRUCHART, D., LORTHIOIR, G., OCHIN, P. et COLIN, D. *J. Alloys Compd.*, **196**, (1993), 127–132

[Sri07] SRINIVAS, G., SANKARANARAYANAN, V. et RAMAPRABHU, S. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, (2007), 2965–2970

[Sti93] STILLESJÖ, F., ÓLAFSSON, S., HJÖRVASSON, B. et KARLSSON, E. *Z. Phys. Chem.*, **181** (353-358), (1993), 913–918

[Sun97] SUN, D., LATROCHE, M. et PERCHERON-GUKGAN, A. *J. Alloys Compd.*, **248**, (1997), 215–219

[Suz00] SUZUKI, K., ISHIKAWA, K. et AOKI, K. *Mater. Trans. JIM*, **41** (5), (2000), 581–584

[Swi79] SWITENDICK, A. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.*, **117**, (1979), 89–112

[Tan77] TANAKA, S., CLEWLEY, J. et FLANAGAN, T.B. *J. Less-Common Met.*, **56**, (1977), 137–139

[Tho78] THOMPSON, P., PICK, M., REIDINGER, F., CORLISS, L., HASTINGS, J. et REILLY, J. *J. Phys. F*, **8** (4), (1978), L75–L80

[Tho79] THOMPSON, P., REILLY, J.J. REIDINGER, F., HASTINGS, J. et CORLISS, L. *J. Phys. F*, **9** (4), (1979), L61–L66

[Tho80] THOMPSON, P., REIDINGER, F., REILLY, J., CORLISS, L. et HASTINGS, J. *J. Phys. F*, **10**, (1980), L57–L59

[Tsi59] TSIN-KHUA, B. et KORNILOV, I.I. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Tekhnicheskikh Nauk. Metallurgiya i Toplivo*, **6**, (1959), 110–112

[Tsi60] TSIN-KHUA, B. et KORNILOV, I.I. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5** (4), (1960), 434–436

[Tsi61a] TSIN-KHUA, B. et KORNILOV, I.I. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **6** (6), (1961), 694–696

[Tsi61b] TSIN-KHUA, B. et KORNILOV, I.I. *Tr. Inst. A.A. Baikova, Akad. Nauk SSSR*, **8**, (1961), 54–57

[Uki08] UKITA, S., OHTANI, H. et HASEBE, M. *Mater. Trans.*, **49** (11), (2008), 2528–2533

[van70] VAN VUCHT, J., KUIJPERS, F. et BRUNING, H. *Philips Research Reports*, **25**, (1970), 133

[van74] VAN MAL, H., BUSCHOW, K. et MIEDEMA, A. *J. Less-Common Met.*, **35**, (1974), 65–76

[Veg21] VEGARD, L. *Z. Phys.*, **5**, (1921), 17–26

[Wan72] WANAGEL, J., SASS, S. et BATTERMAN, B.W. *Phys. Status Solidi A*, **11** (2), (1972), 767–770

[Wan97] WANNER, M., FRIEDLMEIER, G., HOFFMANN, G. et GROLL, M. *J. Alloys Compd.*, **253-254**, (1997), 692–697

[Wan06] WANG, X., CHEN, R., CHEN, C. et WANG, Q. *J. Alloys Compd.*, **425**, (2006), 291–295

[Wes73] WESTLAKE, D., MUELLER, M. et KNOTT, H. *J. Appl. Crystallogr.*, **6** (3), (1973), 206–216

[Wes80] WESTLAKE, D. *J. Less-Common Met.*, **75**, (1980), 177–185

[Wes82] WESTLAKE, D., SHAKED, H., MASON, P., MCCART, B. et MUELLER, M. *J. Less-Common Met.*, **88**, (1982), 17–23

[Wes83] WESTLAKE, D. *J. Less-Common Met.*, **90**, (1983), 251–273

[Woo62] WOOD, R.M. *Proc. Phys. Soc.*, **80** (3), (1962), 783–786

[Wu08] WU, C., YAN, Y., CHEN, Y., TAO, M. et ZHENG, X. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **33**, (2008), 93–97

[Xu02] XU, Y.H., CHEN, C.P., WANG, X.L., LEI, Y.Q. et WANG, Q.D. *J. Alloys Compd.*, **337**, (2002), 214–220

[Zal99] ZALUSKA, A., ZALUSKI, L. et STRÖM-OLSEN, J. *J. Alloys Compd.*, **288**, (1999), 217–225

[Züt94] ZÜTTEL, A., MELI, F. et SCHLAPBACH, L. *J. Alloys Compd.*, **209**, (1994), 99–105

[Züt03] ZÜTTEL, A. *Materials Today*, **6** (9), (2003), 24–33

Ce document a été créé avec LaTeX 2_ε.