

**THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE**

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX  
ET DE  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**SPÉCIALITÉS :**

**PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE ET  
SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX**

**Par**

**Maria MOUSSA**

---

**Vers une meilleure compréhension du mécanisme d'absorption de  
l'hydrogène dans les alliages multicomposants à haute entropie de  
composition HfTiNbVZr**

---

**Sous la direction de : Jean-Louis BOBET et Jacques HUOT**

**Soutenue le 22 Juin 2023**

**Membres du jury :**

<b>M. HUOT Jacques</b>	<b>Professeur à l'UQTR</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. BOBET Jean-Louis</b>	<b>Professeur à l'Université de Bordeaux</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mme. ZLOTEA Claudia</b>	<b>Chargée de recherche à l'ICMPE</b>	<b>Rapportrice</b>
<b>M. LEIVA Daniel</b>	<b>Professeur adjoint à l'UfSCar du Brésil</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme. PIRAUT-ROY Laurence</b>	<b>Professeure des Universités de Poitiers</b>	<b>Examinateuse</b>
<b>Mme. CROGUENNEC Laurence</b>	<b>Directrice de recherche à l'ICMCB</b>	<b>Présidente du jury</b>

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

## Remerciements

La liste des personnes qui méritent mes remerciements pour leur contribution à la réussite de cette thèse est longue. Dresser cette liste a été un moment particulier pour moi, marquant la fin de plus de trois années de travail au sein de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) de l'Université de l'Université de Bordeaux (UB).

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers les professeurs Jacques HUOT et Jean-Louis BOBET de m'avoir accepté en tant que doctorante en cotutelle entre l'Université de Bordeaux et l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je suis sincèrement reconnaissante de m'avoir confié ce sujet de recherche qui m'a passionné, même s'il m'a parfois poussée dans mes derniers retranchements. Je vous suis profondément reconnaissante de la confiance que vous m'avez accordée et de l'autonomie dont vous m'avez toujours fait bénéficier dans l'accomplissement de ce travail. Vos vastes connaissances scientifiques dans mon domaine et dans bien d'autres domaines (même moins scientifiques) ont souvent été à l'origine de discussions passionnantes. Malgré vos engagements, vous m'avez accordé le temps nécessaire pour me guider et développer mon sujet de thèse de manière approfondie.

J'aimerais également remercier les collègues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Salma SLEIMAN, Francia RAVALISON, Priyanka BHATT, Chourouk KEFI, Laurent CUZACQ, Khaled ALBAD qui se sont tous investis dans ce projet qui me tenait particulièrement à cœur. Je remercie également Dr. Serge ALBACHA et Dr. Romain POUPART pour avoir assuré leur rôle d'aîné avec une telle amitié. J'adresse mes sincères remerciements à Christophe CONA, dont les compétences techniques exceptionnelles ont grandement facilité le déroulement de ma thèse. Je lui en suis très reconnaissante.

Il m'est impossible de conclure ce paragraphe sans adresser un grand merci à ma famille, dont l'affection, l'amour, le soutien et l'encouragement constants ont été d'un grand réconfort et ont contribué à la réussite de ce travail. Vous êtes ma boussole, et sans vous, il est possible que la barque n'aurait pas atteint bon port.

# **Vers une meilleure compréhension du mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans les alliages multicomposants à haute entropie de composition HfTiNbVZr**

**Résumé :** L'hydrogène possède une faible densité volumétrique ce qui est un problème pour son stockage. Ainsi, pour pouvoir le stocker en toute sécurité, en grandes quantités et sous une pression modérée, les systèmes de stockage à l'état solide basés sur les hydrures métalliques sont considérés comme une solution très intéressante. Dans ce projet de thèse, nous étudions la caractérisation structurale et les propriétés de sorption de l'hydrogène de différents alliages à haute entropie ayant la composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). Ces alliages ont été préparés à l'aide de deux techniques différentes : la fusion à l'arc et la fusion par induction.

Notre étude a mis en évidence que la méthode de synthèse et la composition chimique avaient un effet sur la structure cristalline et la microstructure des alliages. Les conditions de sorption (absorption à température ambiante et sous 20 bars d'hydrogène) se sont révélées favorables pour l'activation des alliages, à l'exception des compositions  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$  ( $x = 0.75$ ) et  $TiNbVZr$  ( $x = 1$ ) synthétisés par fusion à induction. Pour toute la gamme de composition étudiée, la quantité d'hydrogène absorbée est proche de  $H/M = 2$ . Notre étude a également examiné l'effet du traitement thermique sur la stabilité des phases et la capacité de stockage de l'hydrogène au sein des alliages  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$  et  $TiNbVZr$ . Le traitement thermique modifie la composition des phases et réduit l'abondance de la phase cubique centrée (CC), ce qui entraîne (i) une diminution de la capacité de stockage de l'hydrogène et (ii) une augmentation de la température nécessaire pour l'activation.

**Mots clés :** Alliages à haute entropie, fusion à arc, fusion à induction, stockage de l'hydrogène, traitement thermique.

# **Towards a better comprehension of the hydrogen absorption mechanism in high entropy multicomponent alloys of HfTiNbVZr composition**

**Abstract :** Hydrogen, having a low volumetric density, poses several challenges for its storage. Thus, to store hydrogen safely, in large quantities and under moderate pressure, solid state storage systems based on metal hydrides are considered as a very interesting solution. In this project, we study the structural characterization and hydrogen sorption properties of different high entropy alloys having the composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). These alloys were prepared using two different techniques: arc melting and induction melting.

Our study showed that the synthesis method and the chemical composition had an effect on the crystal structure and the microstructure of the alloys. The sorption conditions (absorption at room temperature and under 20 bars of hydrogen) were found to be favorable for the activation of the alloys, except for the compositions  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.75$ ) and  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) synthesized by induction melting. For the entire compositional range studied, the amount of hydrogen absorbed is close to  $\text{H/M} = 2$ . Our study also examined the effect of heat treatment on the phase stability and hydrogen storage capacity within the  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  and  $\text{TiNbVZr}$  alloys. Heat treatment changes the phase composition and reduces the abundance of the body-centered cubic phase (BCC), resulting in (i) a decrease in hydrogen storage capacity and (ii) an increase in the temperature required for activation.

**Keywords :** High entropy alloys, arc melting, induction melting, hydrogen storage, heat treatment.

# Sommaire

<b>CHAPITRE 1. CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE.....</b>	1
1.1. L'hydrogène comme vecteur énergétique.....	1
1.1.1. Stockage de l'hydrogène.....	2
1.1.2. Système métal - hydrogène .....	4
1.1.3. Stabilité des hydrures .....	5
1.1.4. Courbes de Pression-Composition-Isotherme.....	7
1.2. Alliages à Haute Entropie (AHE) .....	8
1.2.1. Définition des AHE.....	8
1.2.2. Paramètres thermodynamiques permettant de prévoir la formation d'une solution solide .....	11
1.2.3. La méthode CALPHAD.....	12
1.3. Quelques propriétés remarquables des Alliages à Haute Entropie .....	13
1.4. Stockage de l'hydrogène dans les AHE .....	14
1.5. Objectifs de la thèse .....	16
1.6. Structure du manuscrit .....	17
1.7. Références bibliographiques du chapitre 1 .....	18
<b>CHAPITRE 2. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX .....</b>	23
2.1. Synthèse des alliages.....	23
2.1.1. Synthèse par four à arc.....	23
2.1.2. Synthèse par four à induction.....	24
2.1.3. Traitement thermique.....	25
2.2. Synthèse des hydrures : hydrogénéation des alliages .....	26
2.3. Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène.....	27
2.4. Analyse structurale.....	28
2.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	28
2.4.2. Analyse par rayonnement synchrotron.....	30
2.4.3. Diffraction de neutrons .....	31
2.4.4. Microscopie électronique .....	32
2.4.4.1. Microscopie électronique à balayage .....	33

2.4.4.2. Analyse dispersive en énergie (EDS).....	33
2.5. Références bibliographiques du chapitre 2 .....	34
<b>CHAPITRE 3. EFFET DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA STRUCTURE CRISTALLINE DES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE DE COMPOSITION <math>Hf_{1-x}Ti_xNbVZr</math> (AVEC <math>x = 0, 0.25, 0.5, 0.75</math> et <math>1</math>).....</b>	<b>35</b>
3.1. Résultats et discussion .....	35
3.1.1. Structure cristalline .....	35
3.1.2. Microstructure.....	38
3.1.3. Modélisation thermodynamique .....	43
3.1.3.1. Solidification hors équilibre .....	43
3.1.3.2. Diagrammes de phases à l'équilibre .....	44
3.2. Étude de la structure cristalline par rayonnement synchrotron.....	47
3.3. Prédiction de la stabilité des phases.....	49
3.4. Occupation préférentielle des sites pour les phases de Laves.....	53
3.5. Conclusions.....	54
3.6. Références bibliographiques du chapitre 3 .....	56
<b>CHAPITRE 4. PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE DES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE SYNTHÉTISÉS PAR FUSION À ARC.....</b>	<b>58</b>
4.1. Résultats.....	58
4.1.1. Stockage de l'hydrogène et caractérisation des alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ) .....	58
4.1.2. Propriétés de sorption d'hydrogène .....	65
4.1.3. Méthode Van't Hoff directe .....	75
4.2. Discussion.....	81
4.3. Conclusions.....	82
4.4. Références bibliographiques du chapitre 4 .....	83
<b>CHAPITRE 5. PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE DES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE SYNTHÉTISÉS PAR FUSION À INDUCTION.....</b>	<b>86</b>
5.1. Alliages de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ) synthétisés par fusion à induction .....	86

5.2. Synthèse, caractérisation et stockage d'hydrogène de l'alliage de composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr .....	93
5.2.1. Étude de la microstructure et la structure cristalline .....	93
5.2.2. Stockage de l'hydrogène .....	95
5.3. Comparaison des deux alliages de composition respective 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr .....	97
5.3.1. Structure cristalline .....	97
5.3.2. Stockage de l'hydrogène .....	98
5.3.3. Étude de la déshydrogénéation de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr et l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr.....	99
5.4. Comparaison de l'effet de différentes méthodes de synthèse sur les propriétés de stockage de l'hydrogène .....	101
5.5. Conclusions.....	103
5.6. Références bibliographiques du chapitre 5 .....	104
<b>CHAPITRE 6. STABILITÉ THERMIQUE ET PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE DES AHE DE COMPOSITION <math>Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr</math> ET <math>TiNbVZr</math>.....</b>	<b>106</b>
6.1. Résultats et discussion .....	106
6.1.1. Alliage $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ( $x = 0.25$ ) .....	106
6.1.1.1. Étude de la structure cristalline et de la microstructure .....	106
6.1.1.2. Stockage de l'hydrogène .....	113
6.1.2. Alliage $TiNbVZr$ ( $x = 1$ ).....	117
6.1.2.1. Étude de la structure cristalline et de la microstructure .....	117
6.1.2.2. Stockage de l'hydrogène .....	120
6.2. Conclusions.....	121
6.3. Références bibliographiques du chapitre 6 .....	122
<b>CHAPITRE 7. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>123</b>
7.1. Références bibliographiques de la conclusion générale et perspectives .....	127
<b>ANNEXE I. STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE DES AHE DE COMPOSITION <math>Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr</math> et <math>TiNbVZr</math> .....</b>	<b>128</b>
A.1. Alliage $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ( $x = 0.25$ ) .....	128

A.1.1. Stockage de l'hydrogène .....	128
A.2. Alliage TiNbVZr ( $x = 1$ ) .....	132
A.2.1. Stockage de l'hydrogène .....	132
A.3. Conclusions.....	136
A.4. Références bibliographiques de l'annexe I .....	137

# Index des figures

<b>Figure 1.1</b> Stabilité des hydrures d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable [19].....	6
<b>Figure 1.2</b> (a) Cas idéal d'absorption et de désorption d'hydrogène et (b) la loi de Van't Hoff associée (adapté de [21]).....	7
<b>Figure 2.1</b> (a) Four à arc électrique avec pompe à vide secondaire utilisé pour la synthèse des alliages, (b) le socle en cuivre refroidi par une circulation d'eau et l'électrode en tungstène. ....	24
<b>Figure 2.2</b> (a) Zoom du creuset en cuivre refroidi à l'eau, (b) image étiquetée du four à induction utilisé. ....	25
<b>Figure 2.3</b> (a) Appareillage permettant de sceller des tubes en tantale préalablement remplis de l'alliage à l'état massif sous atmosphère inerte, (b) tube en tantale scellé. ....	26
<b>Figure 2.4</b> Système volumétrique utilisé pour les mesures de sorption d'hydrogène. ....	28
<b>Figure 2.5</b> Diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD et montage en configuration $\theta - 2\theta$ .....	29
<b>Figure 2.6</b> Cliché de diffraction du matériau $\text{LaB}_6$ lors d'analyse synchrotron. ....	31
<b>Figure 2.7</b> Schéma de principe d'émission d'électron secondaire, rétrodiffusé ou de photon X. ....	32
<b>Figure 3.1</b> Diffractogrammes de rayons X des compositions $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ préparés par (a) fusion à l'arc, (b) fusion à induction, et (c) après traitement thermique à 600 °C pendant 1 mois.....	37
<b>Figure 3.2</b> Micrographies en mode BSE des alliages $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par fusion à induction (a - e) et fusion à l'arc (f - j).....	39
<b>Figure 3.3</b> Paramètres de maille en fonction de $x$ des compositions $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ synthétisés par fusion à l'arc et par induction. Les échantillons synthétisés par fusion à l'arc et par induction sont représentés par des points rouge et noires respectivement .....	42
<b>Figure 3.4</b> Simulations de solidification hors équilibre montrant la fraction molaire de solide pour (a) $\text{TiNbVZr}$ et (b) $\text{HfNbVZr}$ , en utilisant la base de données TCHEA4. La ligne pointillée représente l'état d'équilibre.....	44
<b>Figure 3.5</b> Diagrammes de phase à l'équilibre de l'alliage (a) $\text{TiNbVZr}$ et (b) $\text{HfNbVZr}$ , calculés à l'aide de la base de données TCHEA4.....	45
<b>Figure 3.6</b> Isoplèthe pseudo-binaire pour le système $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ calculé en utilisant la base de données TCHEA4. ....	46
<b>Figure 3.7</b> Diffractogrammes d'analyses synchrotron des alliages (obtenu par fusion à l'arc) après synthèse. ....	47
<b>Figure 4.1</b> Courbes de première hydrogénation à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène des alliages $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), quantité d'hydrogène stocké (a) en % m., (b) en H/M. Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique. ....	59

<b>Figure 4.2</b> Diffractogrammes des alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ à l'état hydrogéné pour : (a) $x = 0$ , (b) $x = 0.25$ , (c) $x = 0.5$ , (d) $x = 0.75$ et (e) $x = 1$ . La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement Rietveld.	60
<b>Figure 4.3</b> Diffractogrammes des alliages (a) $HfNbVZr$ et (b) $TiNbVZr$ après déshydrogénération à 375 °C sous vide dynamique.	63
<b>Figure 4.4</b> Courbes Pression-Composition-Isotherme à 300, 325, 350 et 375 °C pour les alliages (a) $HfNbVZr$ , (b) $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ , (c) $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ , (d) $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ et (e) $TiNbVZr$ .	66
<b>Figure 4.5</b> Courbes de Van't Hoff construites à partir des valeurs de pressions correspondants à des valeurs de $H/M = 0.1, 0.2$ et $0.3$ (déduites des isothermes de désorption représentées à la Figure 4.4).	69
<b>Figure 4.6</b> Enthalpie et entropie en fonction du paramètre de maille CFC des AHE $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ .	70
<b>Figure 4.7</b> Variation de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) en fonction de la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ).	73
<b>Figure 4.8</b> Courbes Pression-Composition-Isotherme pour les alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ à (a) 300 °C (b) 375 °C. Les points rouges correspondent aux différentes valeurs de pressions d'hydrogène pour $-0.16 H/M$ .	73
<b>Figure 4.9</b> Tracé de Van't Hoff pour les alliages de compositions $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ ( $x = 0 - 1$ ) pour une valeur de $H/M$ de $-0.16$ .	74
<b>Figure 4.10</b> Tracé de Van't Hoff pour les alliages de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ ( $x = 0 - 1$ ) pour une valeur de $H/M$ de $-0.30$ .	75
<b>Figure 4.11</b> (a) Profil pression/temps pour la désorption de l'hydrure de magnésium en utilisant la méthode de Van't Hoff directe, (b) tracée de Van't Hoff de la pression du plateau de désorption à l'équilibre à partir des mesures de Van't Hoff directe.	76
<b>Figure 4.12</b> Profil pression/temps pour la désorption de l'AHE de composition $TiNbVZr$ ( $x = 1$ ) en utilisant la méthode Van't Hoff directe.	77
<b>Figure 4.13</b> (a) Tracée de $\ln(P_{eq}/P^0)$ vs $1000/T$ pour l'alliage $TiNbVZr$ ; (b) pour $T = 150$ °C - 275 °C ; (c) pour $T = 300$ °C - 375 °C.	78
<b>Figure 4.14</b> (a) Profil pression/temps pour la désorption de l'AHE $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ , (b) Tracé de $\ln(P_{eq}/P^0)$ vs $1/T$ l'équilibre à partir des mesures de Van't Hoff directe.	79
<b>Figure 4.15</b> Exemple de détermination de la valeur de $H/M$ (en utilisant les courbes Pression-Composition-Isotherme) correspondant à chaque pression d'équilibre déterminée par la méthode Van't Hoff directe pour l'alliage $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ .	80
<b>Figure 5.1</b> Courbes de première hydrogénéation (i.e. activation) des alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ . (a) en % massique, (b) en $H/M$ . Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique.	86
<b>Figure 5.2</b> (a) Courbes de première hydrogénéation à 250 °C, (b) courbes de deuxième hydrogénéation à la température ambiante. Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique.	87
<b>Figure 5.3</b> Diffractogrammes de rayons X des composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ après activation pour (a) $x = 0$ , (b) $x = 0.25$ , (c) $x = 0.5$ . La ligne rouge est le résidu de l'affinement de type Rietveld.	88
<b>Figure 5.4</b> Diffractogrammes de rayons X des alliages de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ après la deuxième absorption pour (a) $x = 0.75$ , (b) $x = 1$ . La ligne rouge est le résidu de l'affinement de type Rietveld.	89

<b>Figure 5.5</b> Diffractogramme de rayons X de l'alliage HfNbVZr après désorption. ....	92
<b>Figure 5.6</b> Observations par Microscopie Électronique à Balayage de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr synthétisé par fusion à l'arc (a) électrons rétrodiffusés, (b) électrons secondaires. ....	94
<b>Figure 5.7</b> Diffractogramme de rayons X de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr synthétisé par fusion à l'arc. La ligne rouge inférieure du diffractogramme est le résidu de l'affinement de type Rietveld. ....	95
<b>Figure 5.8</b> Cinétique de première absorption d'hydrogène à 350 °C sous 20 bars d'hydrogène de l'alliage de composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr. ....	95
<b>Figure 5.9</b> Diffractogrammes de rayons X de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr après synthèse, hydruré et désorbé. ....	96
<b>Figure 5.10</b> Diffractogrammes de rayons X des alliages 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr. ....	97
<b>Figure 5.11</b> Micrographies (en mode SE) de l'hydrure de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr préparé par fusion à induction à différent grossissement (a) 20 microns, (b) 10 microns. ....	98
<b>Figure 5.12</b> Micrographies (en mode SE) de l'hydrure de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr préparé par fusion à l'arc à différent grossissement (a) 20 microns, (b) 10 microns. ....	99
<b>Figure 5.13</b> Perte de masse (ATG) pour l'hydrure de l'alliage (a) 25Hf-25Nb-25V-25Zr et (b) 25Hf-30Nb-15V-30Zr ....	100
<b>Figure 5.14</b> Diffractogrammes de RX des alliages 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr suite à l'ATG. ....	101
<b>Figure 5.15</b> Cinétiques d'activation des alliages synthétisés par fusion à arc à la température ambiante et 20 bars d'hydrogène en comparaison avec celles obtenues par fusion à induction (a) HfNbVZr ( $x = 0$ ), (b) Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr ( $x = 0.25$ ), (c) Hf <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> NbVZr ( $x = 0.5$ ). ....	103
<b>Figure 6.1</b> Diffractogrammes de RX de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr synthétisé par fusion à l'arc (a) brut de synthèse (b) traité thermiquement à 1300 °C pendant 24 et 48 h, (c) traité thermiquement à 600 °C pendant 1 et 2 mois. ....	108
<b>Figure 6.2</b> Micrographies en mode BSE de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr (a) brut de synthèse, et traité thermiquement à (b) 1300 °C pendant 24 h, (c) 1300 °C pendant 48 h, (d) 600 °C pendant 1 mois, (e) 600 °C pendant 2 mois. ....	109
<b>Figure 6.3</b> (a) Courbes d'activation à 250 °C de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr traité thermiquement à 600 °C et 1300 °C, (b) courbe d'activation à température ambiante, et (c) courbe d'activation à 250 °C de l'alliage synthétisé par fusion à l'arc. Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique. ....	114
<b>Figure 6.4</b> Diffractogrammes RX après activation à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène des hydrures de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr (a) traité thermiquement à 1300 °C pendant 24 h, (b) traité thermiquement à 600 °C pendant 2 mois, (c) brut de synthèse. La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement de type Rietveld. ....	115
<b>Figure 6.5</b> Diffractogrammes RX de l'alliage TiNbVZr synthétisé par fusion à l'arc et traité thermiquement à 600 °C pendant 1 mois et 1300 °C pendant 48 h. ....	117

<b>Figure 6.6</b> Micrographies en mode BSE de l'alliage TiNbVZr (a) brut de synthèse, (b) traité thermiquement à 600 °C pendant 1 mois, (c) traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h.....	119
<b>Figure 6.7</b> (a) Courbes d'activation à 250 °C et 20 bars d'hydrogène de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 600 °C et à 1300 °C (b) courbe d'activation de l'alliage TiNbVZr brut de synthèse à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène.....	120
<b>Figure I.1</b> Courbes de réabsorption à température ambiante sous 20 bar d'hydrogène de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr traité thermiquement à 1300 °C pendant 24h, et à 600 °C pendant 2 mois.....	127
<b>Figure I.2</b> Diffractogrammes RX des hydrures de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr (a) traité à 1300 °C pendant 24 h, (b) traité à 600 °C pendant 2 mois. La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement Rietveld.....	128
<b>Figure I.3</b> Diffractogramme RX de l'alliage Hf <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> NbVZr traité à 1300 °C pendant 24 h, désorbé. La ligne rouge est le résidu de l'affinement Rietveld.....	131
<b>Figure I.4</b> Courbes de réabsorption à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h, et à 600 °C pendant 1 mois.....	132
<b>Figure I.5</b> Diffractogrammes de RX de l'alliage TiNbVZr (a) traité thermiquement à 1300 °C, (b) hydrure de l'alliage traité à 1300 °C, (c) traité thermiquement à 600 °C, (d) hydrure de l'alliage traité à 600 °C. La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement Rietveld.....	133

# Index des tables

<b>Tableau 1.1</b> Les six méthodes de base du stockage de l'hydrogène (adapté de [3]).....	3
<b>Tableau 1.2</b> Éléments les plus utilisés dans les AHE [42].....	14
<b>Tableau 2.1</b> Caractéristiques des éléments métalliques tels qu'achetés et fournis. ....	23
<b>Tableau 3.1</b> Paramètres de maille a et c des phases observées dans les alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par, fusion à l'arc, fusion par induction et après traitement thermique à 600 °C. L'erreur sur chaque valeur est indiquée entre parenthèses. ....	36
<b>Tableau 3.2</b> Composition atomique (en % at., mesures EDS) des alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par fusion à l'arc et fusion à induction. La précision est d'environ 1 à 2 % atomique pour toutes les mesures. ....	39
<b>Tableau 3.3</b> Températures de transformation de phase (°C) du liquidus, du solidus et de l'équilibre prédictes dans les alliages étudiés, en comparaison avec les résultats publiés.....	45
<b>Tableau 3.4</b> Paramètres de maille des phases CC et C15 : comparaison des valeurs obtenues par analyses synchrotrons et par diffraction de rayons X. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses. ....	48
<b>Tableau 3.5</b> Paramètres utilisables pour la prédition de la formation d'une solution solide et des phases secondaires de types phase de Laves des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). ....	50
<b>Tableau 3.6</b> Couche électronique externe, nombre total d'électrons de la couche externe, électronégativité d'Allen pour les atomes utilisés dans cette étude.....	51
<b>Tableau 3.7</b> Paramètres utilisables pour la prédition de la formation d'une SS et des phases secondaires de types phase de Laves des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) synthétisés par fusion à l'arc <b>en utilisant les compositions chimiques déterminées par EDS</b> . ....	51
<b>Tableau 3.8</b> Paramètres utilisables pour la prédition de la formation d'une SS et des phases secondaires de types phase de Laves des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) synthétisés par fusion à induction <b>en utilisant les compositions chimiques déterminées par EDS</b> .....	52
<b>Tableau 3.9</b> Résultats de l'affinement de type Rietveld obtenus par le logiciel TOPAS pour l'alliage $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ .....	53
<b>Tableau 4.1</b> Paramètres cristallins des alliages hydrurés de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ après synthèse par fusion à l'arc. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	60
<b>Tableau 4.2</b> Estimation de la quantité d'hydrogène (en % m. et en H/M) pour les phases de Laves de type C15 et pour les phases CFC. ....	63
<b>Tableau 4.3</b> Paramètres cristallins des alliages $HfNbVZr$ et $TiNbVZr$ bruts de synthèse et après désorption à 375 °C sous vide dynamique. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses. ....	64
<b>Tableau 4.4</b> Paramètres thermodynamiques des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0 - 1$ ) pour différentes valeurs de H/M. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	69

<b>Tableau 4.5</b> Paramètres thermodynamiques, quantité d'hydrogène désorbé en H/M des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ . L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses....	72
<b>Tableau 4.6</b> Paramètres thermodynamiques des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ pour -0.3 H/M. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	74
<b>Tableau 4.7</b> Paramètres thermodynamiques des AHE déterminés par la méthode de Van't Hoff directe. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	79
<b>Tableau 4.8</b> Détermination des valeurs H/M à partir des courbes de PCT pour chaque pression d'équilibre mesurée par la méthode de Van't Hoff directe. ....	80
<b>Tableau 4.9</b> Comparaison des paramètres de maille des alliages avant et après hydrogénéation et de la capacité d'hydrogène absorbée (en H/M) des différents AHE rapportés dans la littérature et dans mon travail de thèse. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	81
<b>Tableau 5.1</b> Paramètres cristallins des alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25$ et $0.5, 0.75$ et $1$ ). ....	90
<b>Tableau 5.2</b> Valeurs de $\Delta V$ et % massique d'hydrogène présent dans les structures CFC et C14 présentes dans les AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ ( $x = 0, 0.25, 0.5$ et $0.75$ ). ....	91
<b>Tableau 5.3</b> Capacité estimée et mesurée d'hydrogène présent dans les hydrures des AHE de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ ( $x = 0, 0.25, 0.5$ et $0.75$ ). ....	91
<b>Tableau 5.4</b> Paramètres cristallins de l'alliage $HfNbVZr$ ( $x = 0$ ) après synthèse, hydrogénéation et désorption.....	93
<b>Tableau 5.5</b> Composition atomique de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr synthétisé par fusion à arc.....	94
<b>Tableau 5.6</b> Paramètres cristallins de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr après synthèse, hydruré et désorbé. ....	96
<b>Tableau 5.7</b> Conditions expérimentales d'activation des composés synthétisés par fusion à arc et par fusion à induction.....	101
<b>Tableau 5.8</b> Capacités gravimétriques suite à l'activation des alliages préparés par fusion à l'arc et par induction .....	103
<b>Tableau 6.1</b> Paramètres cristallins de l'alliage $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ brut de synthèse et traité thermiquement. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.....	108
<b>Tableau 6.2</b> Composition atomique (en % at., mesures EDS) de l'alliage $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ synthétisé par fusion à l'arc et traité thermiquement. La précision est d'environ 1 à 2 % atomique pour toutes les mesures. ....	110
<b>Tableau 6.3</b> Surfaces des phases de l'alliage $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ déterminées à l'aide du logiciel ImageJ. ....	111
<b>Tableau 6.4</b> Paramètres cristallins des hydrures de l'alliage $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ brut de synthèse et traité thermiquement après activation à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est entre parenthèses. ....	116
<b>Tableau 6.5</b> Paramètres cristallins de l'alliage $TiNbVZr$ brut de synthèse et traité thermiquement à 1300 °C et 600 °C. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est présentée entre parenthèses. ....	118

<b>Tableau 6.6</b> Composition atomique (en % at., mesure EDS) de l'alliage TiNbVZr brut de synthèse et traité thermiquement à 1300 °C et à 600 °C. La précision est d'environ 1 à 2 % atomique pour toutes les mesures.	119
<b>Tableau I.1</b> Paramètres cristallins des hydrures de l'alliage $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ brut de synthèse et traité thermiquement. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est entre parenthèses.....	128
<b>Tableau I.2</b> Valeurs de H/M et % massique estimées et les capacités mesurées de l'alliage $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ traité à 1300 °C et à 600 °C.....	129
<b>Tableau I.3</b> Paramètres cristallins de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 600 °C et 1300 °C après réabsorption de l'hydrogène. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses....	134
<b>Tableau I.4</b> Valeurs de H/M et % massique estimées et les capacités mesurées de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 1300 °C et à 600 °C.....	135

## Liste des abréviations

- PàC : Pile à combustible.
- i.e.* : *id est* qui signifie « c'est-à-dire ».
- e.g.* : *exempli gratia* qui signifie « par exemple ».
- °C : degré Celsius.
- K : Kelvin.
- PCI : Pression-Composition-Isotherme.
- PCT : Pression-Composition-Température.
- vs.* : *versus* qui signifie « contre ».
- $P_{\text{éq}}$  : Pression d'équilibre.
- AHE : Alliages à Haute entropie.
- CC : Cubique Centrée.
- CFC : Cubique à Face Centrée.
- HC : Hexagonale Compacte.
- CCD : Charge Coupled Device pour Dispositif à Transfert de Charge.
- BSE : Back-Scattered Electrons.
- c.f.* : *confer* qui signifie « comparer cela à ».
- etc : et cetera qui signifie « et le reste ».
- et al.* : *et alia* qui signifie « et d'autres ».

# CHAPITRE 1. CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE

Dans ce premier chapitre, nous présentons des généralités sur l'hydrogène en illustrant les principaux enjeux et défis pour son utilisation en tant que vecteur énergétique. Les diverses méthodes de stockage de l'hydrogène seront illustrées en développant plus particulièrement le stockage dans les hydrures métalliques. De plus, ce chapitre présente les alliages à haute entropie, ainsi qu'une revue bibliographique des hydrures métalliques à haute entropie qui constituent la base de ce travail de thèse.

## 1.1. L'hydrogène comme vecteur énergétique

Le terme " vecteur d'énergie " désigne un dispositif ou une méthode permettant de transporter l'énergie d'un endroit à un autre pour la convertir en chaleur ou en travail mécanique, ou pour être utilisée dans des processus physiques ou chimiques. Les principaux vecteurs énergétiques utilisés actuellement sont : les combustible fossiles, l'électricité, les fluides pour l'échange de chaleur, les transmissions mécaniques et dynamiques sous pression, l'hydrogène et d'autres carburants synthétiques [1].

L'hydrogène est considéré comme un candidat prometteur comme vecteur d'énergie en raison de sa capacité à réduire la pollution de l'environnement (en diminuant la production des gaz à effet de serre), sa densité énergétique élevée par unité de masse (~120 kJ/g pour l'hydrogène contre ~ environ 44 kJ/g pour l'essence et 50 kJ/g pour le méthane) [2,3], son potentiel de stockage saisonnier et à long terme, ainsi que sa disponibilité et sa flexibilité pour diverses applications énergétiques (mobiles et stationnaires) [2,4-6]. En outre, il peut être utilisé pour produire de l'électricité et de la chaleur (en plus de ses nombreuses applications en tant que matière première pour l'industrie) [7]. Par exemple, l'hydrogène pourrait être utilisé directement comme carburant dans le secteur des transports (où la dépendance à l'égard des combustibles fossiles est la plus forte). Plus généralement, l'énergie stockée dans l'hydrogène est principalement récoltée par deux voies :

- 1) Combustion de l'hydrogène avec l'oxygène pour produire de la chaleur ou un travail mécanique.
- 2) Par conversion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène ( $O_2$ )/air en énergie électrique dans une pile à combustible (PàC).

Bien que d'un point de vue énergétique, l'utilisation de l'hydrogène est avantageuse (1 kg d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence), le problème réside dans sa faible densité énergétique volumétrique dans les conditions ambiantes (*i.e.* 20 °C et 1 bar) : dans ces conditions l'hydrogène occupe un volume total de 333 L pour une énergie délivrée de 1 kWh (calculée au pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène), alors que l'essence occupe seulement 0.1 L dans ces mêmes

conditions [7]. Par conséquent, l'amélioration de la densité énergétique volumétrique est une étape nécessaire pour permettre une utilisation optimale de l'hydrogène.

Dans la section suivante, les principales options de stockage sont présentées.

### 1.1.1. Stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène implique la réduction du volume, puisqu'un kg d'hydrogène occupe 11 m<sup>3</sup> à pression atmosphérique et température ambiante. Deux critères doivent être pris en considération pour un système de stockage d'hydrogène : la réversibilité de la sorption d'hydrogène (absorption et désorption) et la densité élevée d'hydrogène dans le système [3].

Il existe plusieurs possibilités pour stocker l'hydrogène y compris le stockage sous forme gazeuse, sous forme liquide ou dans des matériaux solides. Dans les paragraphes suivants, nous décrirons brièvement ces différentes voies de stockage.

Le système de stockage le plus courant est le système de stockage dans des réservoirs conçus spécialement pour la haute pression (*i.e.* pouvant aller jusqu'à 700 bars). Quelques entreprises utilisent déjà ces systèmes dans ces véhicules (*e.g.* Toyota, Hyundai, BMW, etc.). Les avantages d'un tel système sont la facilité de fonctionnement à température ambiante et la simplicité de stockage et de récupération. Cependant, l'inconvénient de ce moyen de stockage réside dans le volume occupé, qui est de 0.47 L/kWh à 700 bars. À cette pression, 5 kg d'hydrogène peuvent être stockés dans un réservoir de 125 litres. Par ailleurs, la conception d'un tel réservoir résistant à ces fortes pressions, nécessite une installation de compression consommatrice d'énergie, un grand volume physique, et un coût élevé de la sécurité des cylindres sous pression [2,3].

Une autre alternative est le stockage liquide. L'hydrogène liquide est le moyen de stockage de l'hydrogène le plus simple d'un point de vue conceptuel. L'hydrogène liquide peut être stocké dans des réservoirs cryogéniques à 20.3 K et à la pression ambiante. Atteindre cette température demande beaucoup d'énergie et donc représente un coût élevé. L'hydrogène liquéfié s'obtient à -253 °C à pression atmosphérique. Bien entendu, la demande énergétique est très importante pour atteindre une telle température. Cependant, la faible température de fonctionnement consomme environ 30 % de l'énergie fournie par l'hydrogène stocké. À cause de ces contraintes, l'hydrogène liquide est principalement utilisé comme combustible dans des applications aéronautiques [8,9].

La troisième méthode de stockage est la voie dite « solide ». L'hydrogène est stocké dans des matériaux soit par :

(i) physisorption, c'est-à-dire que le dihydrogène demeure sous forme moléculaire ( $H_2$ ) à la surface du matériau, sans créer de liaisons chimiques fortes (uniquement interaction de type Van der Waals),

(ii) création de liaison chimique (covalente, métallique ou ionique) entre les atomes d'hydrogène et les atomes constituants le matériau, pour former un hydrure. En général, les hydrures existent sous forme ionique, covalente et métallique. Les hydrures ioniques (caractérisé par une liaison ionique de l'hydrogène atomique avec l'hôte) et les hydrures covalents (caractérisés par une liaison covalente de l'hydrogène atomique avec l'hôte) forment le groupe des hydrures complexes [3,11-13]. Concernant les hydrures métalliques, l'hydrogène gazeux va directement réagir avec un métal pour former un hydrure. Dans ces composés, l'hydrogène prend le rôle d'un métal et forme un lien métallique avec les atomes hôtes.

Le Tableau 1.1 présente un bref aperçu des différentes techniques de stockage en montrant les différents caractéristiques, les avantages et les inconvénients des différentes techniques. Il est clair que l'utilisation d'une technique particulière dépend fortement de l'application souhaitée. Dans le cas du stockage « solide », l'hydrogène peut être stocké à haute densité et basse pression [13], ce qui rend cette technique attrayante pour les applications mobiles et portables [14]. Son avantage réside principalement dans les conditions de fonctionnement : température ambiante ou modérée et pression atmosphérique. Ceci rend le système plus sécuritaire.

**Tableau 1.1** Les six méthodes de base du stockage de l'hydrogène (adapté de [3]).

Voie de stockage	Volume (kg $H_2.m^{-3}$ )	Mass (%)	Pression (bar)	Température de fonctionnement (K)
<b>Hydrogène gazeux</b>	max. 33	13	800	298
<b>Hydrogène liquide</b>	71	100	1	21
<b>Physisorption</b>	20	4	70	65
<b>Hydrures métalliques</b>	Max 150	2	1	298
<b>Hydrures complexe</b>	150	18	1	298
<b>Alkali +<math>H_2O</math></b>	>100	14	1	298

Notre projet de recherche repose principalement sur le stockage dit « solide », et plus particulièrement sur les hydrures métalliques. Nous allons dans la section suivante détailler ce type de matériaux.

### 1.1.2. Système métal - hydrogène

Afin de former un hydrure métallique, l'hydrogène atomique agit comme un métal et forme une liaison métallique [12]. La liaison métallique de l'hydrogène avec le métal s'explique comme suit : l'électron 1s de l'atome d'hydrogène participe à la bande de conduction du métal pour générer une nouvelle liaison M-H.

Pour former un hydrure métallique, les atomes d'hydrogène (et non la molécule d'hydrogène) doivent entrer dans le réseau métallique (*i.e.* dans les sites interstitiels du réseau métallique) formant ainsi un hydrure. Ce phénomène peut être décrit par une séquence d'événements : 1) l'hydrogène moléculaire est d'abord adsorbé à la surface du métal par de faibles interactions de type Van der Waals, puis 2) l'hydrogène moléculaire est dissocié en atomes individuels (l'énergie nécessaire à la dissociation étant fournie par les conditions de température et de pression) ; puis 3) l'atome d'hydrogène migre dans la sous-surface du matériau, pour diffuser dans la structure cristalline et occuper des positions aléatoires à l'intérieur du matériau et 4) enfin, la nucléation et la croissance de la phase hydrure peut avoir lieu [10,15]. Ce processus complexe est vrai pour les surfaces métalliques brutes. En général, les métaux sont recouverts d'une couche d'oxyde d'épaisseur variable qui agit comme une barrière à l'hydrogène et doit être franchie pour que l'hydrogène gazeux puisse accéder au métal. Ainsi, afin de forcer l'hydrogène à traverser la couche d'oxyde, une première absorption (également appelée activation) peut être réalisée à haute température et à haute pression. Lors de l'hydrogénéation, le volume de la maille augmente de manière significative, proportionnellement à la concentration d'hydrogène, d'environ 2 à 3 Å<sup>3</sup> [17] par atome d'hydrogène, tandis que la déshydrogénération ramène le volume de la maille à sa taille initiale. Cette expansion - contraction de la maille élémentaire (absorption - désorption de l'hydrogène) brise les particules métalliques, exposant la surface du métal et réduisant la taille des particules.

La réaction chimique entre des métaux solides et de l'hydrogène gazeux est définie comme suit :



Où Q est la chaleur de la réaction de formation de l'hydrure (*i.e.* dégagement thermique). L'absorption d'hydrogène est une réaction exothermique (Q < 0), tandis que la réaction de désorption est endothermique (Q > 0).

La diffusion de l'hydrogène peut s'effectuer par l'intermédiaire des défauts cristallins tels que les joints de grains, des sites vacants (lacunes), des dislocations ou des interfaces. Le coefficient de diffusion D<sub>H</sub> et la capacité d'insertion d'hydrogène dans le métal sont deux paramètres pouvant caractériser l'interaction métal-hydrogène. Leurs valeurs varient d'un métal à un autre.

Généralement, lorsque l'hydrogène s'insère dans les sites interstitiels, le processus est limité par deux paramètres [17].

- 1) un paramètre géométrique (stérique) : le site interstiel doit être assez grand (taille minimale de 0.40 Å) pour pouvoir accueillir l'hydrogène (dont le diamètre est de l'ordre de 0.37 Å).
- 2) un paramètre électrostatique (répulsion) : la distance H-H minimale est de 2.1 Å.

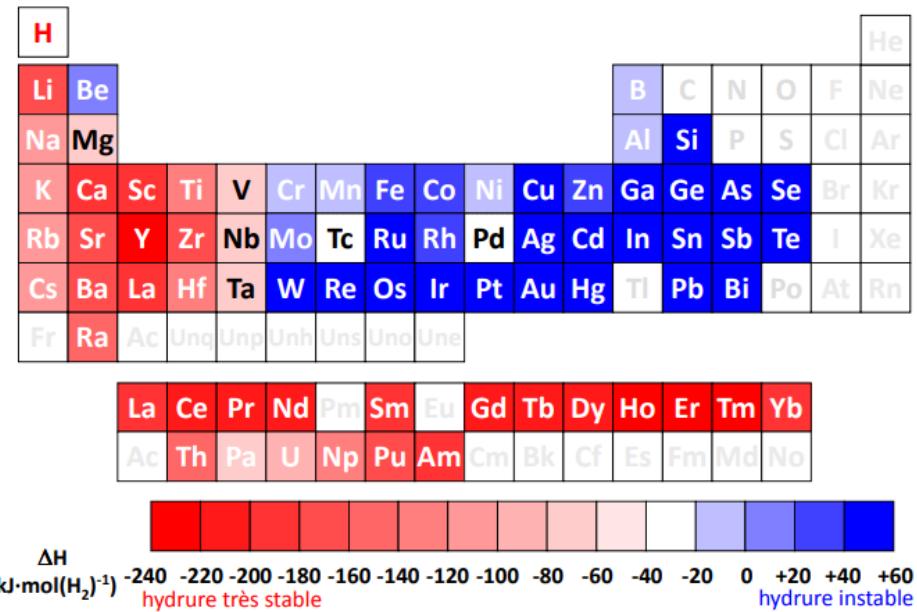
Jusqu'à présent, nous avons abordé le fait que les métaux et les alliages peuvent facilement absorber l'hydrogène et que la diffusion de l'hydrogène dans les métaux est en général relativement rapide.

Cependant, les applications pratiques exigent des propriétés spécifiques de stockage de l'hydrogène telles qu'une certaine température de fonctionnement, une pression de plateau, une cinétique de sorption de l'hydrogène, une chaleur de formation, etc. En général, un hydrure métallique pur donné ne possède pas toutes les caractéristiques requises pour une application. Par conséquent, les alliages sont développés dans le but de répondre aux critères spécifiques d'une application pratique donnée [18].

Cependant, le système alliage-hydrogène est plus complexe que le système métal-hydrogène, principalement parce que les sites interstitiels ont maintenant une configuration chimique différente. Il est donc intéressant de discuter de la stabilité de ces systèmes.

### 1.1.3. Stabilité des hydrures

Les éléments chimiques peuvent être classés en deux catégories : ceux formant un hydrure stable (A) et ceux formant un hydrure instable (B). La Figure 1.1 (d'après [19]) montre une classification des éléments du tableau périodique selon la stabilité de leurs hydrures : les éléments symbolisés en rouge sont de type A et possèdent une enthalpie de formation d'hydrure très négative à température et pression standard ce qui démontre une grande stabilité de l'hydrure formé dans ces conditions. La désorption nécessite alors une pression très faible et/ou une température élevée. Voici quelques-uns de ces éléments : les terres rares, les actinides, Ti, Zr, Hf, etc. Quant aux éléments de type B, en bleu, ils forment des hydrures peu stables dans les conditions standards. Parmi ces éléments se trouvent des métaux post-transition comme le gallium (Ga) ou l'étain (Sn) et certains métaux de transition tels que le fer (Fe) ou le nickel (Ni).



**Figure 1.1** Stabilité des hydrures d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable [19].

L'enthalpie de formation  $\Delta_f H$ , qui décrit la stabilité des hydrures, est une caractéristique fondamentale de la réaction d'hydrogénéation. Il est donc important de déterminer ce paramètre. Pour cela, Miedema et ses collaborateurs [20] ont développé un modèle semi-empirique. Ce modèle fait intervenir l'enthalpie de formation de l'alliage et celles des hydrures et il a été nommée règle de « Miedema de stabilité inversée ». La détermination de l'enthalpie de formation pour un hydrure ternaire se fait grâce à l'équation suivante:

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n) \quad (1.2)$$

La relation (1.2) indique que la chaleur de formation d'un hydrure ternaire est la différence entre la somme de la chaleur de formation de l'hydrure élémentaire et l'enthalpie de formation de l'alliage ( $AB_n$ ). La règle établie est telle que les alliages les moins stables forment les hydrures les plus stables. Comme l'atome « A » forme un hydrure, le premier terme du côté droit est négatif et a une grande valeur absolue, tandis que le second terme est petit (ou même positif) et peut être négligé. En raison du signe moins associé à l'enthalpie de formation de l'alliage, lorsque l'alliage est plus stable (enthalpie plus négative), le terme de droite devient plus positif et l'hydrure ternaire devient plus instable.

Afin d'améliorer les propriétés de stockage de l'hydrogène des hydrures métalliques (e.g. conditions de sorption, capacité de stockage, propriétés thermodynamiques), la combinaison entre les éléments A et B permet d'avoir des propriétés intermédiaires intéressantes (e.g. une stabilité intermédiaire). Une combinaison judicieuse permettrait alors l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans des conditions

proches des conditions standards (température ambiante et pression atmosphérique ou modérée). De plus, le fait de remplacer partiellement les éléments A et B par d'autres éléments A' et B' peut permettre d'améliorer les propriétés des composés  $A_xB_y$ . Ce changement peut entraîner une modification des paramètres de maille (et donc des pressions d'équilibre) ou de la capacité massique. Une augmentation des paramètres de maille permet une augmentation de la taille des sites interstitiels et donc une pénétration plus facile de l'hydrogène (pression d'équilibre plus basse). Enfin, la présence des atomes A' et B' peut aussi jouer le rôle de catalyseur, facilitant la dissociation du dihydrogène et améliorant ainsi la cinétique d'absorption.

#### 1.1.4. Courbes de Pression-Composition-Isotherme

L'aspect thermodynamique de la réaction chimique entre les métaux et l'hydrogène gazeux est décrit par les courbes « Pression-Composition-Isotherme (ou Température) également appelé P-C-I ou P-C-T, dont une illustration est présentée à la Figure 1.2.

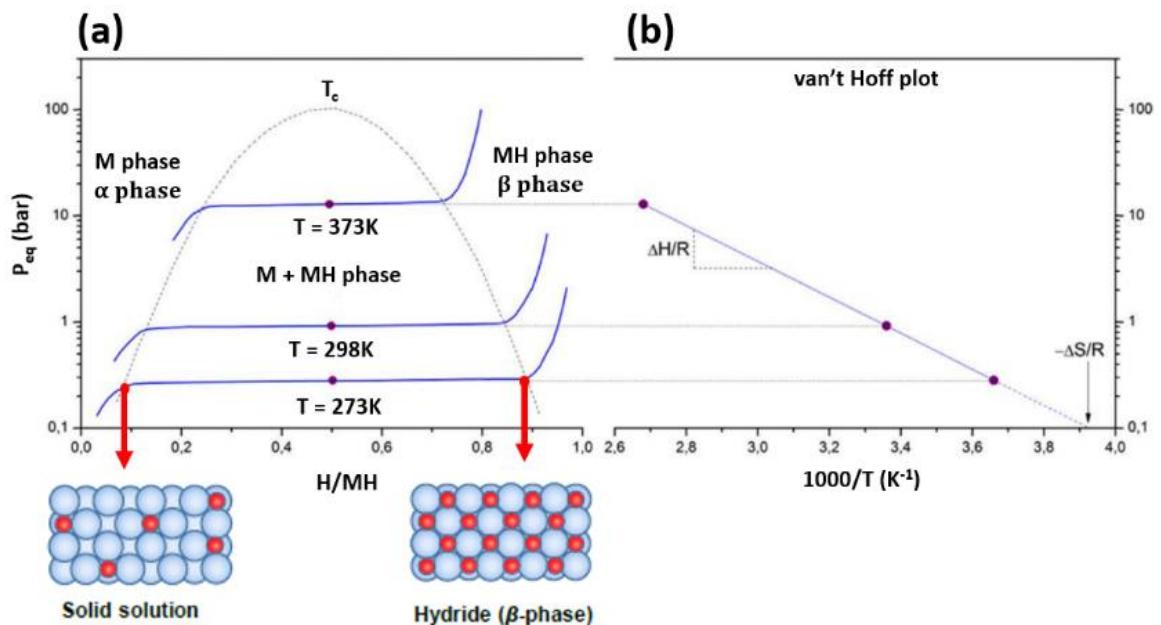


Figure 1.2 (a) Cas idéal d'absorption et de désorption d'hydrogène et (b) la loi de Van't Hoff associée (adapté de [21]).

Ce diagramme PCI est obtenu en mesurant la pression d'hydrogène à l'équilibre du système pour une température donnée. La Figure 1.2 (a) décrit le diagramme PCI idéal avec la pression d'hydrogène *vs.* la concentration d'hydrogène. Trois domaines peuvent être identifiés sur le graphique de la Figure 1.2 :

1. À faible concentration (M phase - Figure 1.2), une fois l'hydrogène dissous dans le réseau métallique, les atomes d'hydrogène occupent une position interstitielle [13] et forment une solution solide (appelée phase  $\alpha$ ). L'hydrogène est alors distribué de manière aléatoire dans le réseau métallique et la phase  $\alpha$  formée aura la même structure cristalline que le métal.

2. À une concentration d'hydrogène plus élevée (M+MH phase - Figure 1.2), et une fois dépassée une certaine concentration d'hydrogène, typiquement  $\sim 0.1$  H/M, la concentration attractive H-H devient importante et une nucléation d'une phase de concentration plus élevée appelée phase  $\beta$  se produit. À ce stade, le système comporte deux composants, le métal hôte et l'hydrogène, et trois phases,  $\alpha$ ,  $\beta$  et hydrogène gazeux. La transformation de la phase  $\alpha$  -  $\beta$  est caractérisée par la région du plateau (*i.e.* pression d'équilibre,  $P_{eq}$ ) dans le graphique PCI. La longueur du plateau est équivalente à la capacité de stockage réversible maximale [21].
3. Après la disparition de la phase  $\alpha$ , l'hydrogène va s'insérer dans les sites interstitiels de la phase  $\beta$  pour former une solution solide. Dans cette région, deux espèces chimiques coexistent (l'hydrogène et l'hydrure) et deux phases sont présentes (la phase  $\beta$  et l'hydrogène).

La  $P_{eq}$  au sein de la transformation de phase  $\alpha$  -  $\beta$  en fonction de la température, est corrélé aux variations de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'entropie ( $\Delta S$ ) par la loi de Van't Hoff (Figure 1.2 (b)). Cette loi mène à la détermination des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  de la réaction d'hydrogénéation [3,18]:

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_o} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.3)$$

Où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la transition  $\alpha$  -  $\beta$ . La variation d'entropie est principalement due à la perte d'entropie standard de l'hydrogène gazeux lorsqu'il pénètre dans le réseau métallique hôte. Cela signifie que le terme d'entropie ne dépend pas significativement de la nature du métal. Il peut être considéré comme constant et identique pour tous les hydrures métalliques et proche de 130.8 J/K/mol H<sub>2</sub> [3,18]. L'enthalpie  $\Delta H$  détermine la stabilité des hydrures métalliques comme elle est directement liée à la pression de dissociation via la relation de Van't Hoff.

Notre étude s'est concentrée sur l'analyse des mécanismes d'hydrogénéation des hydrures par l'étude approfondie de la thermodynamique et de la cinétique d'absorption. Les matériaux que nous avons choisi sont les alliages à haute entropie (AHE). Dans la section suivant, nous présentons une définition de ces alliages, pour aborder ensuite le stockage de l'hydrogène au sein de ces matériaux.

## 1.2. Alliages à Haute Entropie (AHE)

### 1.2.1. Définition des AHE

Les alliages à haute entropie AHE sont définis comme étant formée d'une solution solide désordonnée et/ou d'un minimum de quatre éléments principaux combinés avec une concentration de 5 à 35 %. Habituellement, les AHE se solidifient en formant des structures cubiques centrées (CC) [22], cubiques à

faces centrées (CFC) [23] ou encore hexagonales compactes (HC) [24]. Le principe de base de ces alliages est que les entropies de mélange ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) significativement élevées des phases de solution solide, améliorent leur stabilité par rapport aux composés intermétalliques.

*Origine du terme "alliage à haute entropie" :*

D'après la thermodynamique statistique, l'équation de Boltzmann peut être utilisé pour calculer l'entropie configurationnelle d'un système :

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln w \quad (1.4)$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $w$  est le nombre de façons dont l'énergie disponible peut être mélangée ou partagée entre les particules du système.

Si l'on considère un alliage son entropie configurationnelle par mole pour la formation d'une solution solide à partir de  $n$  éléments peut être calculée comme suit :

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (1.5)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfait  $8.314 \text{ J/K/mol}$  et  $X_i$  est la fraction molaire.

Pour le cas particulier où l'alliage est équi-atomique, les  $X_i$  sont tous équivalents et l'entropie configurationnelle est calculée selon la formule :

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \left( \frac{1}{n} \right) = R \ln n \quad (1.6)$$

Comme le montre l'équation 1.6, l'augmentation du nombre d'éléments principaux fait augmenter l'entropie configurationnelle du mélange du système ( $\Delta S_{\text{conf}}$ ), qui atteint des valeurs maximales pour les compositions équi-atomiques. Ainsi, par rapport aux alliages traditionnels, les AHE présentent une entropie de mélange élevée  $\Delta S_{\text{conf}} > 1.61R$  (e.g. pour un AHE constitué de cinq éléments :  $\Delta S_{\text{conf}} = R \ln 5 = 1.61R$ ), d'où l'appellation alliages à haute entropie.

La section suivante explique la raison de la formation d'une solution solide désordonnée au sein de ces alliages.

Afin de comprendre pourquoi ces alliages sont définis comme une solution solide désordonnée, il est crucial de connaître toutes les phases qui sont susceptibles de se former dans ces systèmes. Il s'agit de : solution solide, structure cubique centrée (phase B2), phase sigma, phases de Laves (principalement C14 et C15), amorphe, etc.

Le nombre de phases dans les AHE peut être prédit à partir de la règle de formation des phases de Gibbs :

$$P + F = C + 1 \quad (1.7)$$

La règle des phases de Gibbs (équation 1.7) donne les degrés de liberté (F) d'un système tout en maintenant l'équilibre entre un certain nombre de phases (P) qui contiennent un certain nombre de composants (C), à pression constante. Cependant, le nombre de phases observé dans les AHE est inférieur au nombre maximal attendu à partir de la règle des phases.

D'un point de vue thermodynamique, la possibilité de présence d'une phase dans un alliage est donnée par la comparaison de leur stabilité. La stabilité relative de chaque phase dans un système (ou alliage) est déterminée par leur énergie libre de Gibbs ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ). L'énergie libre de Gibbs du mélange ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) est définie par l'équation 1.8:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1.8)$$

où  $\Delta H_{\text{mix}}$  est l'enthalpie de mélange, T est la température absolue et  $\Delta S_{\text{mix}}$  est l'entropie de mélange.

Si la phase de solution solide a le  $\Delta G_{\text{mix}}$  le plus bas de toutes les phases susceptibles de se former, elle est la plus probable de se former et d'être la plus stable pendant la solidification.

Notez que le terme  $\Delta S_{\text{mix}}$  inclut toutes les sources d'entropie : entropie configurationnelle, vibrationnelle, dipôle magnétique, et une distribution électronique aléatoire. L'entropie configurationnelle ( $\Delta S_{\text{conf}}$ ) est souvent prise égale à l'entropie de mélange ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) afin d'éviter des calculs difficiles pour déterminer les trois autres contributions.

En conclusion, la stabilité d'une phase se traduit par une compétition entre toutes les phases possibles, où la phase ayant la valeur d'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) la plus négative tend à être la plus stable (selon la deuxième loi de la thermodynamique). Dans les AHE, l'augmentation du nombre d'éléments, et en particulier à haute température, contribuera à un  $\Delta S_{\text{mix}}$  plus important, et finalement à une diminution de l'énergie libre de mélange. Ainsi, une solution solide désordonnée se forme plus facilement et elle est plus stable que les phases intermétalliques ou autres phases ordonnées [25-27].

## 1.2.2. Paramètres thermodynamiques permettant de prévoir la formation d'une solution solide

Dans la section précédente, nous avons indiqué qu'une solution solide désordonnée tend à se former en raison de l'entropie configurationnelle élevée de cette phase. Cependant, l'effet d'entropie élevée n'est pas suffisant pour éviter la formation des phases intermétalliques ou des phases secondaires dans les AHE et différentes phases intermétalliques et amorphes ont été observées [28,29]. Ainsi pour évaluer la compétition de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) entre les phases, il faut calculer le  $\Delta G$  de toutes les phases possibles, ce qui est impossible (en raison du nombre élevé d'éléments). C'est pourquoi la prédition de la stabilité des solutions solides dans les AHE été un centre d'intérêt et différent paramètres thermodynamique comme l'enthalpie du mélange ( $\Delta H_{mix}$ ) et l'entropie du mélange ( $\Delta S_{mix}$ ) ainsi que la différence de rayons atomiques entre les composants ( $\delta$ ), ont été énumérés dans la littérature afin d'expliquer les conditions de formation d'une solution solide. Ces paramètres sont explicités ci-dessous :

- 1) Le paramètre Delta ( $\delta$ ) est utilisé pour décrire l'effet global de la différence de taille atomique dans les alliages multi-composants comme suit :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.9)$$

Avec  $C_i$  est le pourcentage atomique du  $i^{\text{ème}}$  composant,  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  est le rayon atomique moyen et  $r_i$  est le rayon atomique de l'élément  $i$  [25]. Dans les AHE, une grande différence de taille atomique entre les composants peut affecter de manière significative la formation de la solution solide : d'une part, les grandes différences de taille atomique peuvent diminuer la stabilité de la solution solide en augmentant l'énergie libre dans l'alliage. D'autre part, une différence significative dans les rapports de taille atomique peut entraîner une diffusion lente des atomes dans la matrice, ce qui réduit le taux de transformation de phase et provoque la ségrégation des atomes dans l'alliage, voire la formation de structures nanocristallines et amorphes.

Pour la formation d'une solution solide, il a été défini, de manière empirique, que la valeur  $\delta$  doit être comprise entre 0.8 % et 6.6 % [30-32].

- 2) Le second paramètre,  $\Delta H_{mix}$ , est utilisé pour caractériser la compatibilité chimique entre les nombreux composants principaux dans les AHE. La valeur de  $\Delta H_{mix}$  d'une solution solide est déterminée comme suit :

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N \Omega_{ij} \cdot C_i C_j \quad (1.10)$$

Où  $\Omega_{ij}$  ( $= 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$ ) est le paramètre d'interaction entre les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  éléments;  $\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$  l'enthalpie de mélange entre les éléments A et B. Le coefficient « 4 » du côté droit de l'équation 1.10 a été introduit intentionnellement pour tenir compte des valeurs de  $\Omega$  à l'état équi-atomique d'un alliage A-B [33]. N est le nombre total de composants dans un système,  $r_i$  le rayon atomique du  $i^{\text{ème}}$  composant,  $C_i$  la composition du  $i^{\text{ème}}$  composant [34,35].

Pour une valeur de  $\Delta H_{\text{mix}}$  proche de zéro, les différents éléments peuvent se distribuer de manière aléatoire dans l'alliage, et les solutions solides sont stables. Pour une valeur de  $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ , un ou plusieurs composés existent de manière stable dans l'alliage, et pour  $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ , il y a une lacune de miscibilité centrale dans la phase liquide qui limite fortement la solubilité de la solution solide.

De plus, la contribution de l'entropie doit également être prise en compte, du fait du  $\Delta S_{\text{mix}}$  élevé des AHE.

Un simple paramètre thermodynamique  $\Omega$  (on a adopté la convention de la littérature. Et dans la littérature c'est le même symbole que le  $\Omega_{ij}$ ) a été défini pour évaluer la contribution de  $\Delta H_{\text{mix}}$  et  $T\Delta S_{\text{mix}}$  affectant la formation d'une solution solide [32].

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (1.11)$$

$T_m$  est la température de fusion des alliages à n éléments et elle est calculée en utilisant la règle des mélanges :

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (1.12)$$

Avec  $(T_m)_i$  le point de fusion du  $i^{\text{ème}}$  élément.

Si  $\Omega > 1$ ,  $T\Delta S_{\text{mix}}$  est la partie prédominante de l'énergie libre (équation 1.8) et les AHE seront principalement composés de solutions solides. Si  $\Omega \leq 1$ ,  $\Delta H_{\text{mix}} > T\Delta S_{\text{mix}}$  et donc les composés intermétalliques et les ségrégations sont susceptibles de se former plus facilement. Ainsi, la valeur «  $\Omega$  » peut être utilisée pour estimer la capacité à former une solution solide.

### 1.2.3. La méthode CALPHAD

L'approche thermodynamique numérique CALPHAD (acronyme de CALculation of PHAse Diagrams) est également utilisée pour prévoir la stabilité des AHE. Cette approche calculatoire est désormais un aspect essentiel de la science des matériaux, car elle permet de prédire la stabilité des phases (et donc prévoir certaines propriétés) [6]. La technique CALPHAD est basée sur les principes thermodynamiques fondés par Gibbs. Cette technique est efficace pour obtenir une description thermodynamique complète d'un

système, vu que les propriétés thermodynamiques peuvent être dérivées de la fonction d'énergie de Gibbs [30].

Pour les calculs thermodynamiques de chaque phase  $\alpha$  donnée, le programme utilise la somme de trois termes principaux : le terme de référence ( ${}^{\text{ref}}G_\alpha$ ), terme de mélange idéal ( ${}^{\text{id}}G_\alpha$ ), et un terme d'excès ( ${}^{\text{ex}}G_\alpha$ ). Ainsi, l'énergie libre pour une phase spécifique peut être calculée selon l'équation suivante :

$$G_\alpha = {}^{\text{ref}}G_\alpha + {}^{\text{id}}G_\alpha + {}^{\text{ex}}G_\alpha \quad (1.13)$$

Les fonctions d'énergie de Gibbs des phases respectives et la description thermodynamique complète sont contenues dans une base de données CALPHAD. Il existe actuellement des outils permettant de lire la base de données CALPHAD et d'en tirer des informations utiles sur les propriétés des matériaux et la phase présente après solidification. Dans cette technique, les états stables/métastables du système sont obtenus par la minimisation de l'énergie de Gibbs. Des codes de minimisation de l'énergie de Gibbs, tels que FactSage, MTDATA, PANDAT, MatCalc, JMatPro, et Thermo-Calc, peuvent être utilisés.

Dans le cas des AHE, cette approche permet d'avoir une description thermodynamique d'un système à plusieurs composants, à l'aide de celles des sous-systèmes binaires et ternaires respectifs.

La limitation majeure à l'utilisation de CALPHAD est l'absence de bases de données disponibles pour certains systèmes présentant un intérêt pour le stockage de l'hydrogène [36].

Malgré les limitations, cette méthode a été largement utilisée pour le développement de nouveaux AHE, en prévoyant la stabilité des phases en fonction de la température et de la composition. Par exemple, CALPHAD a été utilisé par Senkov *et al.* [37] pour développer des AHE de faible densité à partir du système CrNbTiVZr et pour modéliser des diagrammes de phase à l'équilibre et hors équilibre. En accord avec les données expérimentales, les calculs ont prédit des structures CC monophasées pour les alliages obtenus par fusion (*i.e.* brut de synthèse), alors que des structures multiphasées ont été prédites pour les alliages ayant été soumis à un traitement thermique. Raghavan *et al.* ont analysé les phases dans l'alliage CrMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr contenant des intermétalliques de types phase de Laves en utilisant la méthode CALPHAD [38]. Ils ont notamment conclu qu'une base de données thermodynamiques complète pour le système à six composants Cr-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr devait être développée pour comprendre les équilibres entre les différentes phases présentes et guider la conception des AHE de ce système.

### 1.3. Quelques propriétés remarquables des Alliages à Haute Entropie

Récemment, la classe des AHE a été proposée pour développer des matériaux ayant des performances mécaniques accrues à des températures élevées [39-41]. Les premiers travaux sur les AHE réfractaires

datent de 2010 et ont immédiatement attiré l'attention en raison de leur résistance mécanique élevée à haute température (jusqu'à 1600 °C).

Pour conférer à l'alliage une stabilité thermique accrue, ces AHE sont composés de mélanges d'éléments réfractaires à point de fusion élevé, généralement issus des groupes 4 à 6 du tableau périodique. Par exemple, les deux premiers alliages étudiés étaient basés sur cinq éléments ayant des températures de fusion élevées (Mo, Nb, Ta, V, and W). Ensuite, les alliages suivants ont été élaborés à partir d'éléments du groupe IV (Ti, Zr, and Hf), groupe V (V, Nb, and Ta), groupe VI (Cr, Mo, and W), avec des ajouts de métaux non réfractaires ou des métalloïdes tels que les Al, Si, Co, or Ni. Les éléments les plus couramment utilisés dans les AHE sont groupés dans le Tableau 1.2 ci-dessous [42].

**Tableau 1.2** Éléments les plus utilisés dans les AHE [42].

Éléments	Ti	Nb	Mo	Zr	V	Ta	Hf	Al	Cr
Nombre d'alliages à haute entropie contenant ces éléments	137	127	98	88	88	66	44	46	32

Parmi les propriétés fonctionnelles des alliages à hautes entropie, le stockage de l'hydrogène a attiré beaucoup d'attention. Le vaste champ de composition ouvert par les AHE a permis d'élaborer de nouveaux alliages ayant des propriétés de stockage d'hydrogène intéressantes. Ainsi, de nombreuses recherches sont menées pour améliorer et contrôler les propriétés des hydrures métalliques telles que la capacité de stockage de l'hydrogène, la cinétique d'hydrogénéation/déshydrogénéation et la température et la pression d'hydrogénéation.

Dans la section suivante, nous aborderons le stockage de l'hydrogène dans les AHE.

#### 1.4. Stockage de l'hydrogène dans les AHE

Le stockage de l'hydrogène dans les AHE est largement étudié pour plusieurs raisons : ils peuvent être composés d'éléments formant des liaisons faibles avec l'hydrogène, et alors facilitant la désorption de l'hydrogène stocké. D'autre part, il est bien connu que la présence d'une déformation dans la maille peut être favorable à la formation d'hydrures [6]. Ainsi, les alliages ayant une structure de type CC ont une grande capacité à stocker l'hydrogène [5,12], car une telle structure possède plus de sites interstitiels par groupements formulaires que les structures CFC et les HC (par groupements formulaires, dans une structure CC il existe 3 sites octaédriques (O) et 6 sites tétraédriques (T) vs. 1 site O et 2 sites T pour les structures CFC et les HC). Cela suggère que les AHE peuvent avoir un excellent potentiel pour le stockage.

L'un des premiers AHE étudiés pour cette raison a été reporté par Kunce *et al.* [31]. Un alliage de composition TiVZrNbMo a été synthétisé et s'est avéré monophasé. L'alliage de structure CC, présentait une capacité maximale d'hydrogène de 0.5 H/M (0.6 % en poids). L'hydrogène est alors en solution solide dans l'AHE.

Le composé le plus intéressant pour le stockage reporté jusqu'à maintenant, est l'alliage équi-molaire de composition HfTiNbVZr [43]. Cet alliage ne contient que des éléments qui forment des hydrures stables (*cf.* Figure 1.1) et cristallise dans une structure de type CC. Dans cet alliage, la teneur en hydrogène est nettement plus élevée que dans n'importe lequel des hydrures binaires des éléments constitutifs. En effet, les hydrures binaires de l'alliage constitutif (HfTiNbVZr) ont un rapport H/M maximal de 2, tandis qu'un rapport H/M de 2.5 a été observé pour l'AHE HfTiNbVZr entièrement hydrogéné. Après cette découverte importante en 2016, plusieurs recherches ont permis de mieux comprendre l'origine de ces propriétés. Depuis, différents AHE pour le stockage de l'hydrogène ont été étudiés [44-48].

Comparée à l'alliage HfTiNbVZr, Zlotea *et al.* ont exploré la substitution totale du V par Ta et les auteurs ont étudié l'alliage HfTiNbTaZr qui a été hydrogéné à 300 °C. La capacité maximale d'hydrogène absorbé est de 2.0 H/M (1.7 % en poids). Il est intéressant de noter que cet alliage présentait deux plateaux dans la courbe PCI. L'alliage se transforme d'abord en phase mono-hydride à basse pression, puis en phase dihydride à 23 bars [49].

Cependant, les combinaisons possibles dans l'espace multidimensionnel des AHE sont vastes. L'établissement d'une relation entre la teneur en hydrogène, la composition chimique et la structure sont indispensables pour guider les futures recherches. Ainsi des paramètres empiriques ont ainsi été définis : la distorsion du réseau, concentration d'électrons de valence, etc.

Dans ce but, Nygard *et al.* [44] ont rapporté une série d'AHE ayant une distorsion de réseau ( $\delta_r$ ) variable et ont étudié leurs propriétés de sorption de l'hydrogène. Pour cela, ils ont synthétisé différents alliages de composition  $TiNbVTa_{(1-z)}Zr_{(z)}$  et  $TiNbVZr_{(1+z)}$ . Tous les alliages ont montré une capacité maximale d'hydrogène entre 1.8-2.0 H/M, mais aucune relation directe n'a été observée entre la capacité d'hydrogène et la distorsion du réseau ou le paramètre de maille dans leur étude.

Récemment, Zlotea *et al.* [50] ont présenté une stratégie visant à rationaliser l'effet du changement de composition chimique sur les propriétés de sorption de l'hydrogène en modifiant un seul élément à la fois dans une série d'alliages à haute entropie :  $Ti_{0.30}Nb_{0.25}V_{0.25}Zr_{0.10}M_{0.10}$  avec M = Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ta et l'alliage quaternaire TiNbVZr [48,51-54]. Ils concluent que la capacité maximale de stockage de l'hydrogène à température ambiante dépend fortement de la concentration en électrons de valence (CEV) des alliages : pour de faibles valeurs de CEV ( $< 4.9$ ), la capacité est élevée (1.5-2.0 H/M), alors que pour une  $CEV \geq 4.9$ , une diminution drastique est observée. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation de la CEV remplit les états de valence inoccupés et les électrons des atomes d'hydrogène ne peuvent plus être acceptés, ce qui est traduit par une absorption moindre.

Dans la section ci-dessus, nous avons présenté la sorption de l'hydrogène dans les AHE ayant une structure de type CC. Toutefois, les propriétés de sorption ont également été rapportées pour les AHE composés d'intermétalliques, plus précisément les intermétalliques de types phase de Laves. Par exemple, Floriano *et al.* ont étudié la structure cristalline et les propriétés de stockage de l'hydrogène de certains AHE basés sur les configurations de type AB, AB<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (A : éléments formant un hydrure stable comme Ti, V, Nb, Zr, et B : éléments ayant une faible affinité chimique avec l'hydrogène comme Fe, Cr, Mn, Ni, Co etc.). Le composé non équiatomique Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Nb<sub>5</sub>Fe<sub>40</sub>Ni<sub>15</sub> (type AB) est constitué d'une seule phase de Laves de type C14 (structure hexagonale de type MgZn<sub>2</sub>) [29]. Lors de l'hydrogénéation, ce composé a montré une capacité de stockage de 1.38% en poids avec H/M = 1. Le deuxième exemple est l'alliage TiZrCrMnFeNi [55]. Cet alliage a montré une microstructure composée d'une phase majeure de type phase de Laves C14 et d'une phase cubique mineure. Cet alliage a absorbé et désorbé 1.7 % en poids (H/M = 1) d'hydrogène. Les phases intermétalliques de types phase de Laves ont été rapporté par Sleiman *et al.* [45] pour un système proche de celui étudié par Zlotea *et al.* Les chercheurs ont étudié l'effet du remplacement de Nb par V sur la microstructure et sur les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages de composition HfTiNb<sub>1-x</sub>V<sub>1+x</sub>Zr (x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 et 1). Dans l'alliage HfTiV<sub>2</sub>Zr (x = 1) une phase de Laves C15 existe avec une structure cristalline CC. Lors de l'hydrogénéation, la phase de Laves de type C15 absorbe 1.27 H/M. Ceci corrobore bien les résultats obtenus par Floriano *et al.* reportés ci-avant.

En conclusion, le développement de nouveaux AHE équiatomiques ou non-équiatomiques basés sur des éléments formant des hydrures stables ou pas est extrêmement intéressant et présente un fort potentiel de développement. Toutefois, comprendre l'évolution des différentes phases et les microstructures est fondamental pour mieux comprendre et optimiser les propriétés de stockage de l'hydrogène ainsi que la stabilité relative pendant les cycles d'absorption et de désorption.

## 1.5. Objectifs de la thèse

L'objectif de ce projet est de préparer des AHE basés sur l'alliage quinaire de composition HfTiNbVZr et étudier le mécanisme de sorption de l'hydrogène dans cet alliage.

La motivation du choix de ces éléments de transition vient de leur capacité individuelle à former des phases d'hydrures binaires stables lors de l'hydrogénéation. De plus, ils subissent tous une transformation de phase d'un métal CC à un hydrure CFC. En outre, l'alliage quinaire équatomique HfTiNbVZr a montré des capacités remarquables d'hydrogénéation [56], et il est ainsi intéressant d'étudier plus en détail cette composition.

Pour alléger l'alliage (c'est-à-dire augmenter le pourcentage en poids d'absorption d'hydrogène), une partie du Hf peut être remplacée par du Ti. Par conséquent, nous avons étudié la composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ . Le projet de recherche s'est ainsi orienté vers cette substitution, du fait que le zirconium (Zr) utilisé industriellement contient toujours une faible quantité de hafnium (Hf). Ces deux éléments (Zr et Hf) appartiennent au même groupe de la classification périodique (*i.e.* groupe IV) et ont donc des propriétés chimiques très voisines.

Ce projet propose l'étude systématique des propriétés de sorption de l'hydrogène et la caractérisation structurale des AHE de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ . Deux méthodes de synthèse différentes (fusion à arc et fusion par induction) ont été employées. Le traitement thermique de ces AHE est également étudié afin de mieux évaluer et comprendre la stabilité des phases. Les propriétés de sorption de l'hydrogène suivantes ont été étudiées : première hydrogénéation, désorption et mesures de désorption isotherme.

## 1.6. Structure du manuscrit

Ce manuscrit, est divisé en six chapitres.

Le premier chapitre introduit le contexte général de l'étude, en décrivant brièvement l'hydrogène en tant que vecteur énergétique et les matériaux de stockage de l'hydrogène à l'état solide, ainsi que notre intérêt pour les AHE. Une brève (et non exhaustive) revue de la littérature sur les AHE pour le stockage de l'hydrogène est ensuite présentée. Pour finir, les objectifs de mon projet de recherche sont explicités.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de synthèse et de caractérisation des alliages utilisés durant cette thèse.

Le troisième chapitre expose l'effet de la substitution du Ti à l'Hf ainsi que l'effet de la méthode de synthèse sur la microstructure et l'évolution de la structure cristalline des alliages à haute entropie de compositions  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ . Les alliages ont été préparés par fusion à l'arc et par induction ; les analyses physico-chimiques sont rapprochées des résultats de calculs thermodynamiques utilisant l'approche CALPHAD. Des paramètres thermodynamiques évoqués dans la littérature pour prévoir les phases susceptibles de se former seront discutés à la fin du chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous discutons dans un premier temps des propriétés de sorption de l'hydrogène des AHE synthétisés par fusion à arc. Les grandeurs thermodynamiques déterminées à partir des mesures des courbes Pression-Composition-Isothermes (en désorption) sont discutées. Nos résultats sont comparés et critiqués par rapport à ceux existant dans la littérature.

Le cinquième chapitre, dans la suite logique de l'étude précédente, présente les propriétés de sorption des mêmes alliages synthétisés par fusion à induction. Ainsi l'effet de la présence des phases de Laves sur les propriétés de sorption au sein de l'alliage HfNbVZr est discuté. Ce chapitre se termine par une étude comparative de l'effet de différentes méthodes de synthèse sur les propriétés de sorption (*i.e.* comparaison avec les résultats obtenus au chapitre 4).

Dans le dernier chapitre, deux compositions types ont été choisies :  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  et  $\text{TiNbVZr}$ . L'effet du traitement thermique sur la stabilité des phases présentes dans ces deux échantillons est investigué. De même, l'incidence sur les propriétés de sorption est également reportée.

Pour finir, une conclusion axée sur les résultats présentés dans les chapitres 3 à 6 est présentée en soulignant les résultats les plus significatifs. Quelques perspectives liées à ce projet de recherche et aux problématiques mises en évidence durant cette étude seront proposées.

## 1.7. Références bibliographiques du chapitre 1

1. Orecchini F. The era of energy vectors. *Int J Hydrogen Energy*. 2006;31(14):1951–4.
2. Abdin Z, Zafaranloo A, Rafiee A, Mérida W, Lipiński W, Khalilpour KR. Hydrogen as an energy vector. *Renew Sustain Energy Rev*. 2020;120(May 2019).
3. Marri S Al. Griessen, R., & Züttel, A. (2007). Science and technology of hydrogen in metals. Amsterdam: Vrije Universiteit. *Transition*. 2013;1(1):33–71.
4. Abdalla AM, Hossain S, Nisfindy OB, Azad AT, Dawood M, Azad AK. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers Manag*. 2018;165(January):602–27.
5. Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrogen Energy*. 2007;32(9):1121–40.
6. Hirscher M, Yartys VA, Baricco M, Bellosta von Colbe J, Blanchard D, Bowman RC, et al. Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. *J Alloys Compd*. 2020;827.
7. Redwood MD, Paterson-Beedle M, MacAskie LE. Integrating dark and light bio-hydrogen production strategies: Towards the hydrogen economy. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2009;8(2):149–85.

8. Chen Z, Ma Z, Zheng J, Li X, Akiba E, Li HW. Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides. *Chinese J Chem Eng* [Internet]. 2021;29:1–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024>
9. Ulucan TH, Akhade SA, Ambalakkatte A, Autrey T, Cairns A, Chen P, et al. Hydrogen storage in liquid hydrogen carriers: recent activities and new trends. *Prog Energy*. 2023;5(1).
10. Hydrogen: The Energy Carrier of the Future | Energy Technology Area [Internet]. <https://energy.lbl.gov/news/hydrogen-energy-carrier-future>
11. Darren P. Broom. *Green Energy and Technology*. *Green Energy and Technology*. Springer London; 2006. XII, 260.
12. Ashby EC. Metal Hydrides. Vol. 17, *Inorganic Syntheses*. 2007. 1 p.
13. Rusman NAA, Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2016;41(28):12108–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>
14. Aceves SM, Berry GD, Martinez-Frias J, Espinosa-Loza F. Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. *Int J Hydrogen Energy*. 2006;31(15):2274–83.
15. Lai Q, Paskevicius M, Sheppard DA, Buckley CE, Thornton AW, Hill MR, et al. Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art. *ChemSusChem*. 2015;8(17):2789–825.
16. Peisl H. Lattice strains due to hydrogen in metals. Springer Berlin/Heidelberg, Ger. 1978;53–74.
17. Westlake DG. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations. *J Less-Common Met*. 1983;90(2):251–73.
18. Huot J. Hydro-Quebec Research Institute. *New Trends Intercalation Compd Energy Storage*. 2012;61(1):109.
19. Massicot B, Ti V. Étude du système Fe – Ti – V et de ses applications au stockage de l ’ hydrogène To cite this version : B laise MASSICOT Étude du système Fe – Ti – V et de ses applications au stockage de l ’ hydrogène. 2009;
20. Van Mal HH, Buschow KHJ, Miedema AR. Hydrogen absorption in LaNi5 and related compounds: Experimental observations and their explanation. *J Less-Common Met*. 1974;35(1):65–76.
21. Møller KT, Jensen TR, Akiba E, Li H wen. Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Prog Nat Sci*

- Mater Int [Internet]. 2017;27(1):34–40. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>
22. Senkov ON, Wilks GB, Miracle DB, Chuang CP, Liaw PK. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* [Internet]. 2010;18(9):1758–65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
23. Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2004;375–377(1-2 SPEC. ISS.):213–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
24. Feuerbacher M, Heidelmann M TC. Hexagonal High-entropy Alloys \_ Enhanced Reader.pdf. 2015.
25. Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, Chen GL, Liaw PK. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv Eng Mater.* 2008;10(6):534–8.
26. Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. Vol. 6, *Advanced Engineering Materials.* 2004. p. 299–303.
27. Ye YF, Wang Q, Lu J, Liu CT, Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Mater Today.* 2016;19(6):349–62.
28. Kao SW, Yeh JW, Chin TS. Rapidly solidified structure of alloys with up to eight equal-molar elements - A simulation by molecular dynamics. *J Phys Condens Matter.* 2008;20(14).
29. Floriano R, Zepon G, Edalati K, Fontana GLBG, Mohammadi A, Ma Z, et al. Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2020;45(58):33759–70.: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.047>
30. Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2019). High-entropy alloys. Elsevier.
31. Pickering EJ, Jones NG. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *Int Mater Rev.* 2016;61(3):183–202.
32. Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2012;132(2–3):233–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>
33. Takeuchi A, Inoue A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and

- glassy alloys. Intermetallics [Internet]. 2010;18(9):1779–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.003>
34. Zhang Y, Lu ZP, Ma SG, Liaw PK, Tang Z, Cheng YQ, et al. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Commun.* 2014;4(2):57–62.
35. Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, Chen GL, Liaw PK. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv Eng Mater.* 2008 Jun;10(6):534–8.
36. Gorsse S, Tancre F. Current and emerging practices of CALPHAD toward the development of high entropy alloys and complex concentrated alloys. *J Mater Res.* 2018;33(19):2899–923.
37. Senkov ON, Senkova S V., Woodward C, Miracle DB. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Mater.* 2013 Mar 1;61(5):1545–57.
38. Raghavan R, Kumar KCH, Murty BS. Analysis of phase formation in multi-component alloys. *J Alloys Compd* [Internet]. 2012;544:152–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.105>
39. Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A.* 2004;375–377(1-2 SPEC. ISS.):213–8.
40. Yeh JW, Lin SJ, Chin TS, Gan JY, Chen SK, Shun TT, et al. Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements. *Metall Mater Trans A* Vol. 2010;35(August 2004):2533–6.
41. Miracle DB, Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater* [Internet]. 2017;122:448–511. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
42. Senkov ON, Miracle DB, Chaput KJ, Couzinie JP. Development and exploration of refractory high entropy alloys - A review. *J Mater Res.* 2018;33(19):3092–128.
43. Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, Jansson U. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Sci Rep* [Internet]. 2016;6:1–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep36770>
44. Nygård MM, Ek G, Karlsson D, Sahlberg M, Sørby MH, Hauback BC. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain. *Int J Hydrogen Energy.* 2019;44(55):29140–9.
45. Salma Sleiman and Jacques Huot. Microstructure and First Hydrogenation Properties of  $TiHfZrNb1-xV1+x$  Alloy for  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  and 1. 2022;

46. Shen H, Hu J, Li P, Huang G, Zhang J, Zhang J, et al. Compositional dependence of hydrogenation performance of Ti-Zr-Hf-Mo-Nb high-entropy alloys for hydrogen/tritium storage. *J Mater Sci Technol* [Internet]. 2020;55:116–25. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>
47. Sleiman S, Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy. *J Alloys Compd* [Internet]. 2021 Apr 25 [cited 2021 Jan 12];861:158615. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838821000220>
48. Montero J, Ek G, Laversenne L, Nassif V, Sahlberg M, Zlotea C. How 10 at% Al addition in the Ti-V-Zr-Nb high-entropy alloy changes hydrogen sorption properties. Vol. 26, *Molecules*. 2021.
49. Zlotea C, Sow MA, Ek G, Couzinié JP, Perrière L, Guillot I, et al. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy. *J Alloys Compd*. 2019;775:667–74.
50. Zlotea C, Bouzidi A, Montero J, Ek G, Sahlberg M. Compositional effects on the hydrogen storage properties in a series of refractory high entropy alloys. *Front Energy Res*. 2022;10.
51. Jorge Montero. Refractory High-Entropy Alloys for Hydrogen Storage. 2020;
52. Montero J, Ek G, Laversenne L, Nassif V, Sahlberg M, Zlotea C, et al. Hydrogen storage properties of the refractory Ti – V – Zr – Nb – Ta multi-principal element alloy Id : hal-02945477. 2020;
53. Bouzidi A, Laversenne L, Zepon G, Vaughan G, Nassif V, Zlotea C. Hydrogen Sorption Properties of a Novel Refractory Ti-V-Zr-Nb-Mo High Entropy Alloy. Vol. 2, *Hydrogen*. 2021. p. 399–413.
54. Bouzidi A, Laversenne L, Nassif V, Elkaim E, Zlotea C, Bouzidi A, et al. Hydrogen Storage Properties of a New Ti-V-Cr-Zr-Nb High Entropy Alloy To cite this version : HAL Id : hal-03795584 Hydrogen Storage Properties of a New Ti-V-Cr-Zr-Nb High Entropy Alloy. 2022;
55. Edalati P, Floriano R, Mohammadi A, Li Y, Zepon G, Li HW, et al. Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi. *Scr Mater*. 2020;178:387–90.
56. Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, Jansson U. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Sci Rep*. 2016;6:1–6.

## CHAPITRE 2. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

L'idée de ce projet est de préparer des AHE à base d'éléments de transition de composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  où le Hf est substitué au Ti, et d'évaluer leurs propriétés de sorption de l'hydrogène en utilisant diverses techniques de caractérisation. Dans ce chapitre, les deux méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des alliages seront décrites, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour l'évaluation des propriétés structurales et d'hydrogénéation de ces AHE.

### 2.1. Synthèse des alliages

Les alliages préparés dans le cadre de mon travail de thèse l'ont été à partir d'éléments purs en morceaux et utilisés tels quels sans aucun traitement. Les éléments ont été achetés d'Alfa Aesar®, et leurs caractéristiques sont décrites dans Tableau 2.1. Les alliages étudiés dans ce projet ont comme composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  (avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ).

**Tableau 2.1** Caractéristiques des éléments métalliques tels qu'achetés et fournis.

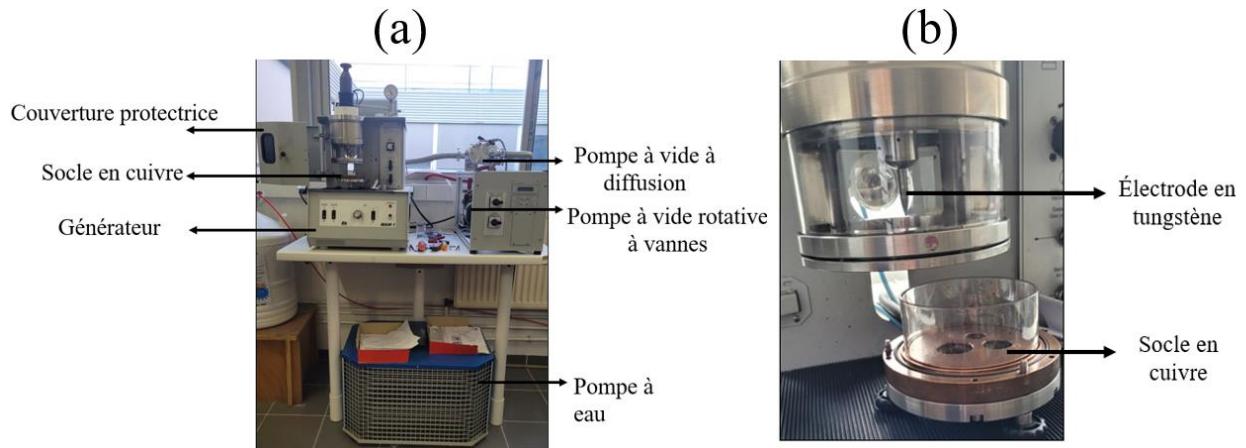
Éléments	Forme	Taille	Pureté	Point de fusion (°C)
<b>Hf</b>	Pièces de hafnium	3-12mm (0.12-0.47in)	99.9 %	2227
<b>Ti</b>	Éponge de titane	3-19 mm (0.12-0.75in)	99.95 %	1670
<b>Nb</b>	Lame de niobium	6.35mm (0.25in) dia. 6.35mm(0.25in) length	99.95 %	2467
<b>V</b>	Pièces de vanadium	---	99.7 %	1926
<b>Zr</b>	Éponge de zirconium	0.8-25.4 mm (0.03-1.0in)	99.5 %	1852

#### 2.1.1. Synthèse par four à arc

Le four à arc électrique est une technique de fusion à haute température largement utilisée dans la production d'alliages à petite échelle (*i.e.* pour des quantités de quelques grammes jusqu'à la centaine de grammes) dans les laboratoires. De plus, c'est la technique la plus utilisée pour préparer les AHE en raison de sa facilité de mise en œuvre et de la bonne reproductibilité des synthèses.

Le four à arc est formé principalement d'une chambre à vide contenant un socle en cuivre et d'une électrode en tungstène qui est reliée à un générateur de courant. Le métal à fondre est placé sur le socle en cuivre (qui joue le rôle de contre électrode et qui est refroidi par une circulation d'eau) et l'électrode en tungstène est placée quelques millimètres au-dessus. Lorsque le courant est suffisamment élevé, un arc électrique est créé entre les deux électrodes et traverse le matériau placé à l'intérieur de la chambre (Figure 2.1). Le flux d'électrons créé chauffe les métaux (par effet Joule) au-dessus de leur point de fusion. Cette

méthode est basée sur le principe de l'échauffement par effet Joule car le principe consiste à utiliser une décharge électrique pour faire fondre et fusionner les éléments.



**Figure 2.1** (a) Four à arc électrique avec pompe à vide secondaire utilisé pour la synthèse des alliages, (b) le socle en cuivre refroidi par une circulation d'eau et l'électrode en tungstène.

Chaque AHE synthétisé par four à arc était préparé comme suit : les éléments en vrac étaient coupés en morceaux et pesés (en fonction des coefficients stœchiométriques souhaités) pour une masse totale de 3 g par alliage. Les métaux sont placés dans le creuset en cuivre et la chambre est soumise à un vide secondaire ( $10^{-4}$  mbar) pour éliminer l'air (et éviter l'oxydation). Une fois que la pression est inférieure à  $3 \times 10^{-4}$  mbar, environ 400 mbar d'Ar sont introduits dans la chambre afin de créer une atmosphère inerte pour éviter l'oxydation. L'étape suivante consiste à faire fondre les éléments. Le générateur électrique est réglé pour fournir un courant constant et la décharge électrique est maintenue pendant 60 secondes à chaque fusion. Les pastilles sont refroidies à l'intérieur du four même avec un temps d'attente de 5 minutes. Le refroidissement est très rapide car il se fait par le socle en cuivre dans lequel circule un flux d'eau. Ensuite, les alliages sont retournés pour être refondus à nouveau. Pour assurer une homogénéité complète des éléments, les alliages ont été refondus (et retournés) cinq fois.

### 2.1.2. Synthèse par four à induction

Le four à lévitation (*cf.* Figure 2.2) est formé d'un creuset en cuivre (ou spire), d'une bobine en cuivre et d'une enceinte en verre hermétique. Un courant de haute fréquence (de l'ordre de 10 à 100 kHz) traverse la bobine en cuivre. Ce courant induit un champ électrique et un champ magnétique. En accord avec la loi de Lenz, un champ électrique de sens opposé au courant imposé apparaît dans le creuset en cuivre et dans l'échantillon qu'il contient. Par effet Joule l'échantillon s'échauffe jusqu'à la fusion. Le refroidissement se fait à l'intérieur du creuset qui est refroidi par une circulation d'un flux d'eau.

La géométrie en segments du creuset entraîne l'apparition de champs magnétiques au niveau de chaque segment du creuset qui exercent une force sur l'échantillon et permettent de faire léviter ce dernier. L'échantillon conserve toujours un point de contact avec le fond du creuset et il s'agit alors d'une semi lévitation. Cette technique permet d'obtenir une grande homogénéité, car un bon mélange est assuré par la rotation de l'échantillon en lévitation. Une fréquence de 160 kHz et une puissance réglable ( $P_{\max} = 15 \text{ kW}$ ) permettent d'atteindre des températures d'environ 2500 °C. Le contrôle de puissance, qui est fait par le contrôle de la fréquence des oscillations du champ magnétique, permet de diminuer lentement la température et donc d'avoir de plus faibles contraintes au niveau de l'échantillon. Les fusions par le four à lévitation ne nécessitent pas de travailler sous vide (bien que ce soit possible), et les manipulations sont faites sous flux d'argon.

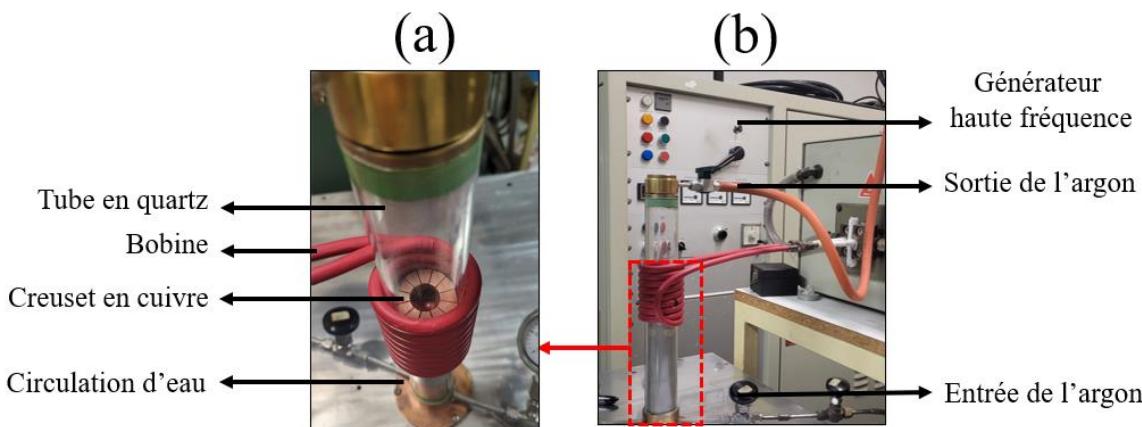


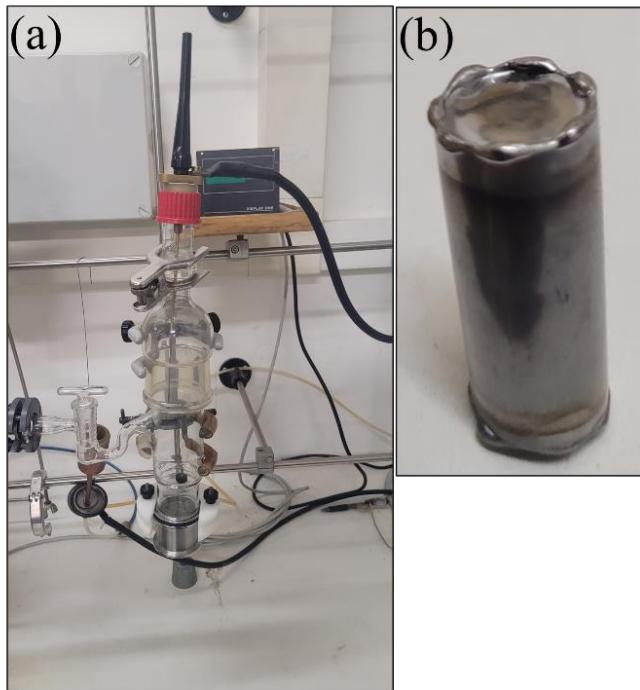
Figure 2.2 (a) Zoom du creuset en cuivre refroidi à l'eau, (b) image étiquetée du four à induction utilisé.

Cette voie de synthèse est intéressante car la vitesse de refroidissement peut être contrôlée en diminuant très progressivement le courant électrique après la fusion. Cela peut jouer un rôle conséquent sur la microstructure du matériau et donc sur les propriétés de sorption de l'hydrogène. De plus, elle pourra être comparée à celle de la synthèse par four à arc électrique.

### 2.1.3. Traitement thermique

Le traitement thermique est un moyen efficace pour modifier la composition des phases et leur abondance ainsi que les paramètres cristallographiques des structures cristallines présentes. Pour les AHE traités dans ce manuscrit, deux compositions ont été choisies :  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  et  $\text{TiNbVZr}$ . Ces deux échantillons issus de la synthèse par four à arc ont été traités thermiquement à 1300 °C et 600 °C. Pour une température de 600 °C, les échantillons sont placés dans des ampoules en quartz scellés sous vide primaire. Les ampoules scellées sont ensuite introduites dans un four tubulaire à résistance. Cette technique limite la température de traitement thermique à 1050 °C, au-delà de laquelle le quartz risque de recristalliser

entraînant la rupture de l'ampoule. Pour des traitements à plus hautes température (e.g. 1300 °C) les pastilles synthétisées par four à arc sont scellées sous vide primaire dans des tubes en tantale (Ta est un métal noble très peu réactif et très réfractaire comme ayant une température de fusion de 3020 °C) dont le dispositif est montré à la Figure 2.3. À la sortie du four, les tubes sont plongés dans un bac d'eau afin d'obtenir une trempe rapide.



**Figure 2.3** (a) Appareillage permettant de sceller des tubes en tantale préalablement remplis de l'alliage à l'état massif sous atmosphère inerte, (b) tube en tantale scellé.

Le traitement thermique des échantillons issus de la synthèse par four à arc joue un rôle sur la microstructure du matériau et donc sur les propriétés de sorption d'hydrogène. Et de plus, cela nous permet d'étudier la stabilité des phases présentes.

## 2.2. Synthèse des hydrures : hydrogénéation des alliages

Les hydrures ont été préparés directement après les synthèses des alliages (par four à arc, four à induction et après les traitements thermique) à l'aide d'un dispositif volumétrique basé sur la méthode Sievert [3]. Pour tous les échantillons synthétisés, les échantillons ont été réduits en poudre à l'aide d'un mortier en acier inoxydable afin d'augmenter la surface de contact entre l'hydrogène et le matériau et donc faciliter l'hydrogénéation. La poudre non tamisée est ensuite pesée (masse entre 300 mg et 700 mg), placée dans un réacteur puis fermé hermétiquement. Ensuite ce réacteur est relié à un système volumétrique calibré. Avant d'initier toute mesure de sorption d'hydrogène, l'échantillon est placé sous un vide dynamique (à moins de 10 kPa) pendant environ une heure : trois cycles de purge consistant en un remplissage d'argon suivi d'une

mise sous vide dynamique pendant 10 min, 20 et 30 min ont été effectuées. Ensuite, l'échantillon est soumis à l'hydrogénéation.

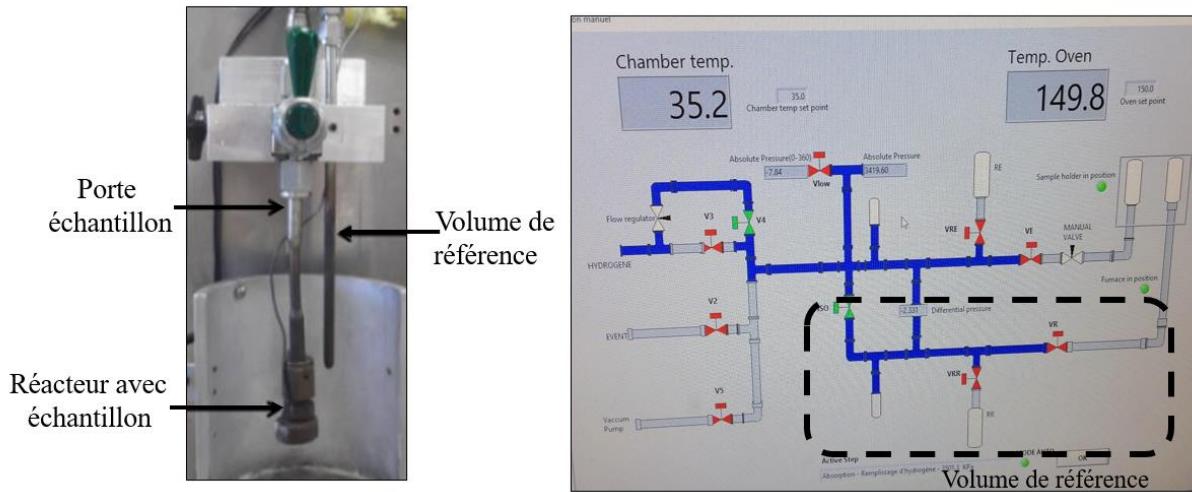
### 2.3. Mesures des propriétés de sorption d'hydrogène

Les propriétés de sorption de l'hydrogène sont souvent évaluées en termes de, capacité maximale d'hydrogène, cinétique d'absorption et de désorption, thermodynamique de la réaction et de cyclage. La capacité de stockage peut être évaluée de différentes manières : capacité gravimétrique ou capacité volumétrique [1]. Dans ce projet, la capacité de stockage de l'hydrogène est évalué à l'aide des appareils basés sur la méthode volumétrique de Sievert [2].

La cinétique d'hydrogénéation des poudres d'alliages a été étudiée à l'aide d'un appareillage de type Sievert fait maison et connecté à un ordinateur. L'appareillage se compose d'une chambre, un réservoir calibré et d'un porte-échantillon relié entre eux par une vanne d'isolement.

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques des hydrures des courbes Pression-Composition-Isotherme (P-C-I) en désorption ont été faites. À cause de l'importante stabilité des hydrures des températures d'expériences supérieures à la température ambiante sont nécessaires.

De plus, l'hystérèse entre les plateaux d'absorption et de désorption étant très importante, une augmentation de la température d'étude ne permet pas d'obtenir ces deux plateaux sur le même P-C-I à cause des limites de pression dans notre étude (de 1 kPa à 1000 kPa). En conséquence, le protocole suivant a été établi pour la mesure des P-C-T en désorption : dans un premier temps, l'alliage après synthèse est hydruré, puis la température est augmentée en conservant le composé sous pression d'hydrogène afin de le maintenir dans son état complètement hydruré. Ensuite, les isothermes en désorption ont été enregistrées en diminuant la pression graduellement. Le temps d'équilibre entre deux points est de 300 secondes avec  $\Delta P$  entre 15 et 20 kPa entre chaque point (selon l'échantillon). La Figure 2.4 montre une représentation schématique du dispositif « P-C-T ».



**Figure 2.4** Système volumétrique utilisé pour les mesures de sorption d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène absorbé (ou désorbé) est calculée à partir de la variation de pression  $\Delta P$  dans un volume calibré  $V$ . Si le comportement du gaz  $H_2$  est considéré comme proche d'un gaz parfait ( $P < 10$  bars), alors nous pouvons écrire la relation suivante pour le gaz  $H_2$  :

$$P_{H_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.1)$$

Avec  $P_{H_2}$  la pression de dihydrogène,  $n$  la quantité de matière,  $V$  le volume du système,  $T$  la température du système et  $R$  la constante des gaz parfait ( $R = 8.314 \text{ J/K/mol}$ ).

La quantité de matière absorbé induit une pression différentielle  $\Delta P_{H_2}$ . La relation entre la variation de pression et la quantité de matière absorbé est donné par :

$$n = 2 \cdot \frac{\Delta P_{H_2} \cdot \Delta V}{R \cdot T} \quad (2.2)$$

La quantité de matière absorbée  $n$  conduit à la masse d'hydrogène absorbé, et donne le pourcentage massique d'hydrogène absorbé, autrement dit la capacité d'absorption du matériau, par la relation suivante :

$$\%m. H \text{ absorbé} = \left( \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{\text{matériau}}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

## 2.4. Analyse structurale

### 2.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre est une technique de base simple, non destructive pour la recherche en physico-chimie des matériaux. Elle permet de déterminer les phases en présence dans un

échantillon et de calculer les paramètres structuraux. Les raies de diffraction d'un composé sont propres à chaque structure ce qui permet leur identification. Cette technique est la plus utilisée durant cette étude.

Afin d'obtenir des raies de diffraction, les plans cristallographiques doivent satisfaire la loi de Bragg[3]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.4)$$

Où  $n$  est l'ordre de diffraction ( $n$  est un nombre entier) ;  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident ;  $d_{hkl}$  est la distance interatomique (*i.e.* la distance entre deux plans réticulaires successifs) et  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg.

À l'aide de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , les paramètres de maille peuvent être déduits. La relation les reliant dépend du système cristallin. Pour un système cubique, la relation est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.5)$$

$h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller et  $a$  est le paramètre de maille.

Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'pert PRO MPD, équipé d'un goniomètre en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 2.5). Dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon, et le détecteur mobile forme un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident comme indiqué sur la Figure 2.5.

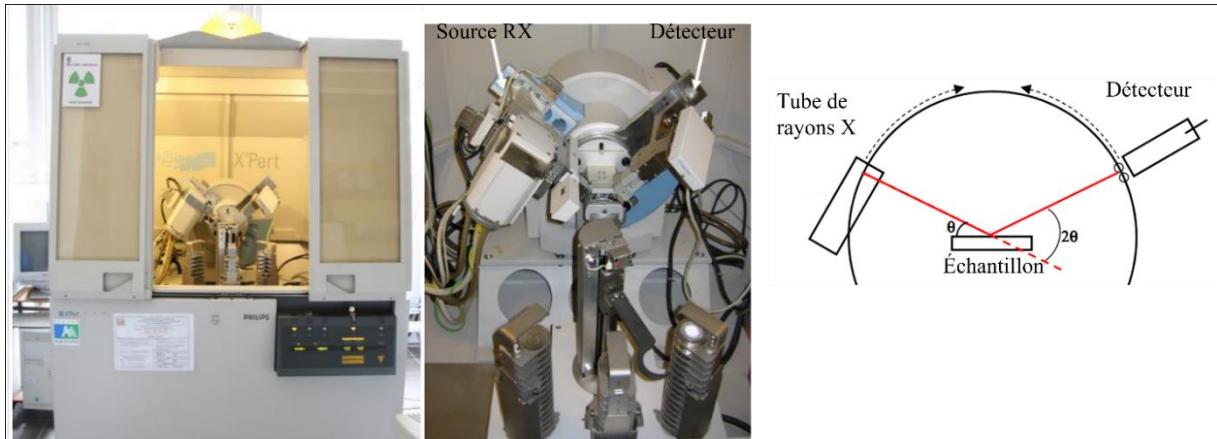


Figure 2.5 Diffractomètre PANalytical X'pert PRO MPD et montage en configuration  $\theta$  -  $2\theta$ .

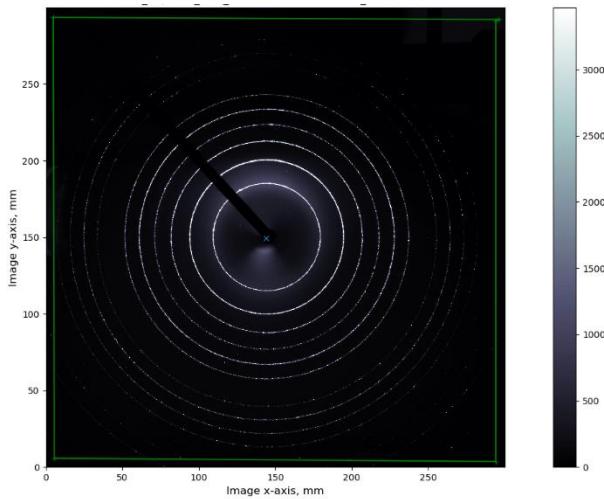
Les échantillons une fois synthétisés sont réduits en poudre pour la diffraction des rayons X. Concernant les hydrures, ils ont pu être préparés sous air car les hydrures préparés durant ce projet sont très stables et non pyrophoriques. Lors de la préparation de l'échantillon, une surface bien plane est nécessaire pour avoir de bons résultats.

L’analyse permet d’obtenir des diffractogrammes dans lesquels est représentée l’intensité des pics de diffraction en fonction de l’angle  $2\theta$ . L’étude primaire de l’identification des phases présentes a été réalisée à partir du logiciel Eva de Bruker. Un affinement de type Rietveld, obtenu grâce au logiciel TOPAS [4,5] permet d’extraire les paramètres cristallins (paramètres de maille, tailles des cristallites, micro déformations). L’affinement de type Rietveld consiste à comparer un diffractogramme expérimental avec un diffractogramme théorique (calculé à partir de données affinables fournies par l’utilisateur) par la technique itérative des moindres carrés. Avec cette méthode, l’écart entre le diagramme théorique et le diagramme expérimental est déterminé en faisant varier les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions et taux d’occupation des atomes, facteurs d’agitation thermique,.... Il est également possible de déterminer les pourcentages massiques de différentes phases dans le cas d’un composé multi-phasé.

#### 2.4.2. Analyse par rayonnement synchrotron

L’analyse par rayonnement synchrotron est une technique très puissante reposant sur l’intensité élevée d’un flux de photons, dont le rayonnement est stable sur une large gamme d’énergie (de 1 eV à 50 keV). Le flux de photons est beaucoup plus intense en rayonnement synchrotron qu’en diffraction des rayons X ( $10^{20}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%BW (*BandWidth*) vs.  $10^7$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%BW pour la DRX). L’analyse par rayonnement synchrotron permettent de mettre en évidence des phases secondaires non observables en rayons X.

Le principe général consiste à générer des électrons à l’aide d’un canon à électrons. Ces électrons sont accélérés grâce à un champ électrique dans un anneau circulaire, ensuite les électrons sont déviés dans un anneau de stockage contenant des aimants de courbures forçant les électrons à suivre un chemin circulaire. Les électrons perdent de leur énergie au cours de leur voyage circulaire, sous forme de rayonnement lumineux intense. Cette lumière est ensuite dirigée vers un monochromateur où une énergie précise, et donc une certaine longueur d’onde sera sélectionnée. Après un passage via un monochromateur, le rayonnement interagit avec l’échantillon et un cliché 2D des rayons X diffractés est obtenu (*cf. Figure 2.6*) grâce à un détecteur de type CCD (Charge Coupled Device pour Dispositif à Transfert de Charge), placé en arrière de l’échantillon.



**Figure 2.6** Cliché de diffraction du matériau  $\text{LaB}_6$  lors d'analyse synchrotron.

Les expériences par rayonnement synchrotron ont été effectuées au Centre canadien de rayonnement synchrotron (Canadian Light Source) à Saskatchewan (Saskatoon, Canada), grâce au diffractomètre sur poudre HXMA. Afin d'être analysés, les matériaux sont réduits en poudre très fine, puisque le capillaire utilisé ne fait qu'1 mm de diamètre. Le remplissage des capillaires a été fait sous air. Avant les mesures, une calibration est effectuée à partir d'une poudre  $\text{LaB}_6$  (Lanthanum hexaboride, *cf.* Figure 2.6). Dans notre projet de recherche, ces analyses étaient faites sur des échantillons bruts de synthèse. L'exploitation des clichés 2D est possible si les raies de diffraction sont intenses. Dans l'idéal, à partir du logiciel GSASII [6], l'intégration des clichés peut donner un diffractogramme usuel, donnant l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$ .

#### 2.4.3. Diffraction de neutrons

La diffraction neutronique est une technique de caractérisation utilisée pour la détermination des structures cristallines. Elle est complémentaire à la diffraction des rayons X.

Il existe quelques différences notables lorsqu'on utilise les rayons X et les neutrons, en raison de leur nature et de leur interaction avec la matière : les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui sont diffusées à partir de l'interaction avec le nuage d'électrons, et le facteur de diffusion atomique augmente généralement avec le numéro atomique,  $Z$ . Les éléments ayant peu d'électrons, tels que l'hydrogène ont une interaction faible avec les rayons X. Par exemple, la diffraction de rayon X ne permet pas d'étudier la présence de l'hydrogène dans un composé.

D'autre part, les neutrons étant de charge électrique neutre n'interagissent pas avec les nuages électroniques des atomes. L'interaction des neutrons incidents avec un atome (*i.e.* sa longueur de diffusion) dépend du nombre de nucléons (protons et neutrons) du noyau de cet atome et des niveaux d'énergies qu'ils

occupent. Un élément composé de peu d'électrons pourra alors être visible en diffraction de neutrons (alors qu'il aurait été pratiquement invisible en DRX (à cause qu'il ne possède pas beaucoup d'électrons).

Comme les neutrons sont diffractés par le noyau plutôt que par les électrons, le nombre d'électrons a très peu d'effet sur la capacité d'un élément individuel à diffuser les neutrons. La sensibilité aux neutrons d'un élément particulier varie plutôt en fonction de l'isotope de cet élément, chaque isotope ayant son propre facteur de diffusion.

La diffraction neutronique est une technique largement utilisée pour la localisation de l'hydrogène dans une structure atomique. Cependant, l'hydrogène  $^1\text{H}$  ne peut être utilisé dans cette technique : l'hydrogène possède une longueur de diffusion neutronique incohérente très élevée, ce qui aura pour effet d'augmenter le bruit de fond du signal. Ainsi, l'utilisation du deutérium  $^2\text{H}$  est préférée car l'hydrogène a une diffusion incohérente trop importante.

La position des raies de diffraction détermine la structure cristalline et le paramètre de maille, les intensités relatives de ces raies permettent quant à elles de connaître la position des atomes dans la maille élémentaire.

#### 2.4.4. Microscopie électronique

La microscopie électronique a été utilisée pour visualiser la microstructure des échantillons [7]. Le principe d'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon avec le nuage électronique des éléments présents dans le matériau. La Figure 2.7 présente les processus d'interaction d'un faisceau d'électrons avec le nuage électronique du matériau. Plusieurs types d'émission existent, mais nous nous focaliserons principalement sur l'émission électronique (électrons secondaires et rétrodiffusés) et l'émission de photons X. De plus, comme les électrons sont des particules chargées et qu'ils interagissent fortement avec la matière, ces signaux sont généralement recueillis à la surface de l'échantillon, à une profondeur de 1 à 10 nm.

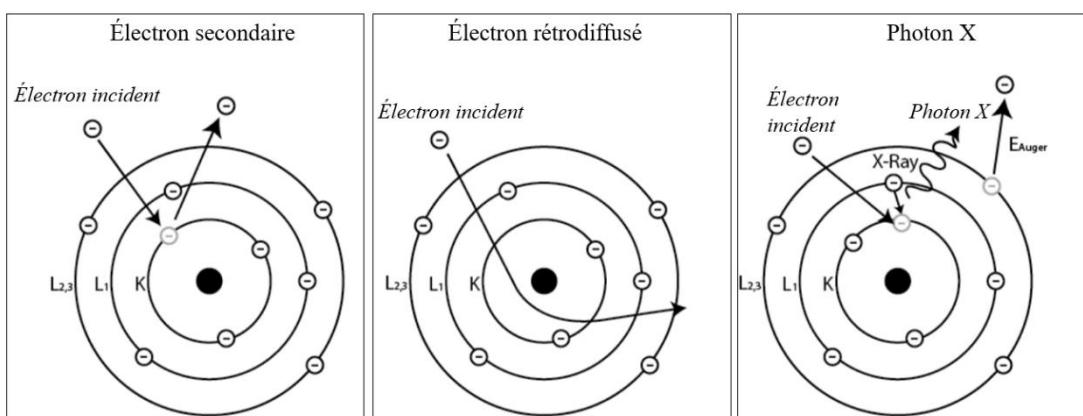


Figure 2.7 Schéma de principe d'émission d'électron secondaire, rétrodiffusé ou de photon X.

Les matériaux sont enrobés à froid, dans une résine acrylique, puis polis à l'aide d'une gamme de papiers SiC, afin d'obtenir une surface parfaitement plane et miroir. Les échantillons sont ainsi prêts pour être analysés. Le microscope électronique à balayage utilisé est un appareil de type TESCAN.

#### 2.4.4.1. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) fonctionne sur le principe suivant : un canon à électrons émet des électrons en chauffant un filament (W et LaB<sub>6</sub> sont les plus courants). Ces électrons incidents sont accélérés et amenés jusqu'à l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques (*i.e.* lentilles d'objectifs et lentilles de condensation). Après interaction du faisceau incident d'électrons avec l'échantillon, deux types d'électrons peuvent être émis (comme illustré sur la Figure 2.7) : (i) des électrons secondaires et (ii) des électrons rétrodiffusés.

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

- 1) Lorsqu'un électron primaire provenant du faisceau vient frapper l'échantillon, cet électron peut transmettre une partie de son énergie à un autre électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. De tels électrons (qui sont appelés électrons secondaires) ont une énergie relativement faible, de l'ordre de 50 eV. Leur analyse permet de visualiser la topographie de l'échantillon dans la mesure où ils proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nm.
- 2) Les électrons primaires peuvent aussi être réémis de manière quasi élastique, c'est-à-dire presque sans perte d'énergie. Ils sont appelés électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons - BSE), leur énergie est de l'ordre de 10 keV. La génération d'électrons rétrodiffusés est directement corrélée au numéro atomique des éléments chimiques : plus un atome a un numéro atomique élevé (atomes les plus lourds), plus il va renvoyer d'électrons rétrodiffusés. Ce phénomène permet de différencier des zones de l'échantillon ayant des compositions chimiques différentes. Sur les clichés BSE, les zones claires correspondront donc à des phases formées d'atomes ayant un numéro atomique élevé (*e.g.* le hafnium dans notre cas) et les zones foncées correspondront à des zones dont les atomes ont un plus petit numéro atomique (*e.g.* le vanadium dans notre cas).

#### 2.4.4.2. Analyse dispersive en énergie (EDS)

La morphologie et la microstructure des matériaux sont obtenues par MEB et les résultats donnent des informations qualitatives sur la distinction des éléments chimiques. Pour obtenir des informations quantitatives (composition atomique des phases plus précises), la présence d'un détecteur de photon X dans la chambre du MEB permet d'obtenir des informations chimiques complémentaires.

Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche externe va combler la lacune (Figure 2.7). La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. L'émission de ce photon X permet à l'atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons de revenir à l'état fondamental. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis.

La détection des photons X, et donc la quantification élémentaire des différentes phases observées par microscopie électronique à balayage, est possible par analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS).

## 2.5. Références bibliographiques du chapitre 2

1. Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties* (Vol. 1). London: Springer.
2. Gross, K. J., Carrington, K. R., Barcelo, S., Karkamkar, A., Purewal, J., Ma, S., ... & Parilla, P. (2016). *Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials*. EMN-HYMARC (EMN-HyMARC); National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). N. p., 2016. Web. doi:10.23722/1718912.
3. Hammond, C. (2015). *The basics of crystallography and diffraction* (Vol. 21). International Union of Crystallography texts on crystallography.
4. Coelho, A. A. (2007). TOPAS-academic. *Coelho Software, Brisbane, Australia*.
5. Coelho, A. A. (2018). TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*, 51(1), 210-218.
6. Toby, B. H. & Von Dreele, R. B. (2013). GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Cryst.* 46, 544–549.
7. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1-40.

# CHAPITRE 3. EFFET DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA STRUCTURE CRISTALLINE DES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE DE COMPOSITION $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (AVEC $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ).

La première partie de mes travaux de thèse porte sur l'étude de l'effet de (i) la méthode de synthèse ainsi que (ii) la substitution du Ti à l'Hf sur la microstructure et la structure cristalline des alliages à haute entropie de composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ . Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de synthèse par fusion à l'arc et par induction ainsi que les analyses physicochimiques. Ces différents résultats seront comparés à ceux obtenus théoriquement sur la base de calculs thermodynamiques utilisant l'approche CALPHAD. Les propriétés cristallographiques ont été étudiées par diffraction de rayons X aux laboratoires de l'ICMCB et de l'IRH ainsi qu'en utilisant un rayonnement synchrotron (expériences effectuées au Centre Canadien de Rayonnement Synchrotron (Saskatoon – Saskatchewan, Canada)). Le rayonnement synchrotron nous a en effet permis de valider la présence des phases secondaires non visible par diffraction X réalisée dans les deux laboratoires.

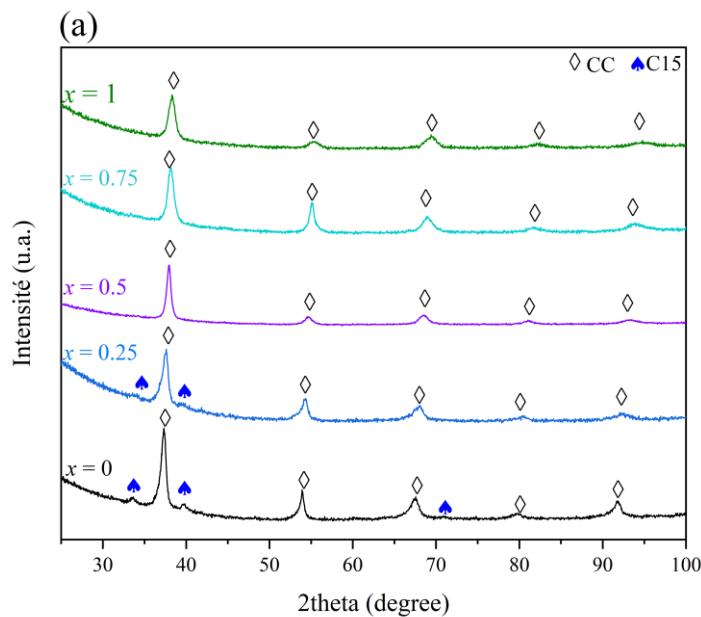
## 3.1. Résultats et discussion

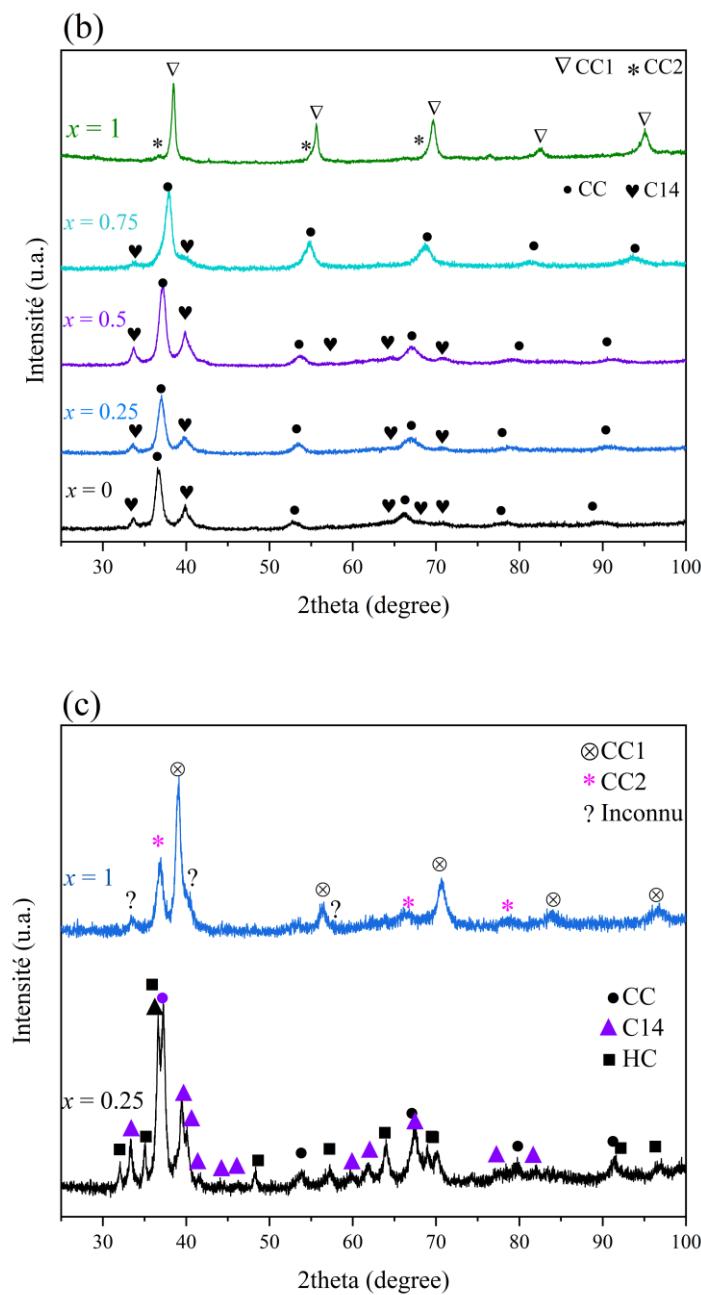
### 3.1.1. Structure cristalline

Les diffractogrammes de rayons X des alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  sont présentés à la Figure 3.1, et les résultats extraits des affinements de type Rietveld sont rassemblés dans le Tableau 3.1. Les alliages étudiés cristallisent tous avec une structure cubique centrée (CC) dans les trois conditions étudiées, *i.e.* rapidement refroidies pendant la fusion à l'arc, plus lentement refroidi pendant la fusion par induction et à l'équilibre thermodynamique avec le traitement thermique à 600 °C pendant 1 mois. L'absence de pics de super-réseau indique une phase CC désordonnée (type A2, en utilisant la dénomination strukturbericht).

**Tableau 3.1** Paramètres de maille  $a$  et  $c$  des phases observées dans les alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par, fusion à l'arc, fusion par induction et après traitement thermique à  $600$  °C. L'erreur sur chaque valeur est indiquée entre parenthèses.

Alliages $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$	Fusion à l'arc		Fusion à induction		Traité thermiquement ( $600$ °C pendant 1 mois)	
	Abondance des phases	Paramètre de maille (Å)	Abondance des phases	Paramètre de maille (Å)	Abondance des phases	Paramètre de maille (Å)
$x = 1$ ( $TiNbVZr$ )	100% CC, $a = 3.311$ (2)		94% CC1, $a = 3.310$ (1) 6% CC2, $a = 3.463$ (2)		59% CC1, $a = 3.271$ (3) 22% CC2, $a = 3.464$ (2) 19% non identifié	
$x = 0.75$ ( $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ )	100% CC, $a = 3.334$ (3)		89% CC, $a = 3.335$ (3) 11% C14, $a = 5.276$ (4), $c = 8.642$ (11)		---	
$x = 0.50$ ( $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ )	100% CC, $a = 3.356$ (2)		51% CC, $a = 0.3326$ (1) 49% C14, $a = 0.5326$ (2), $c = 0.8619$ (5)		---	
$x = 0.25$ ( $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ )	87% CC, $a = 3.371$ (2) 13% C15, $a = 7.376$ (4)		54% CC, $a = 3.420$ (2) 46% C14, $a = 5.319$ (2), $c = 8.561$ (7)		27% CC, $a = 3.400$ (3) 51% C14, $a = 5.356$ (5), $c = 8.641$ (3) 22% HC, $a = 3.211$ (2) $c = 5.104$ (2)	
$x = 0$ ( $HfNbVZr$ )	85% CC, $a = 3.392$ (6) 15% C15, $a = 7.461$ (5)		45% CC, $a = 3.454$ (2) 55% C14, $a = 5.312$ (3), $c = 8.561$ (8)		---	





**Figure 3.1** Diffractogrammes de rayons X des compositions  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  préparés par (a) fusion à l'arc, (b) fusion à induction, et (c) après traitement thermique à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 1 mois.

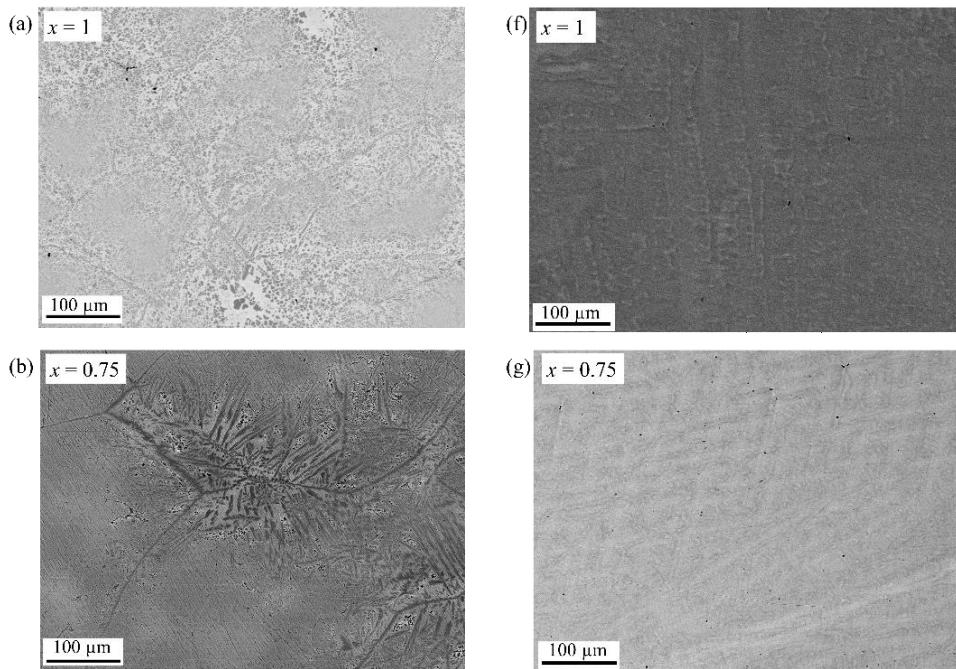
L'alliage quaternaire  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) présente soit une seule phase CC après la fusion à l'arc, soit deux phases CC après la fusion par induction ou le traitement thermique. Cependant, des pics de Bragg d'une troisième phase qui n'a pas été identifiée sont visibles sur le diffractogramme de l'échantillon traité thermiquement. L'étude de la stabilité thermique sera détaillée dans le chapitre 6 de ce manuscrit. Comme

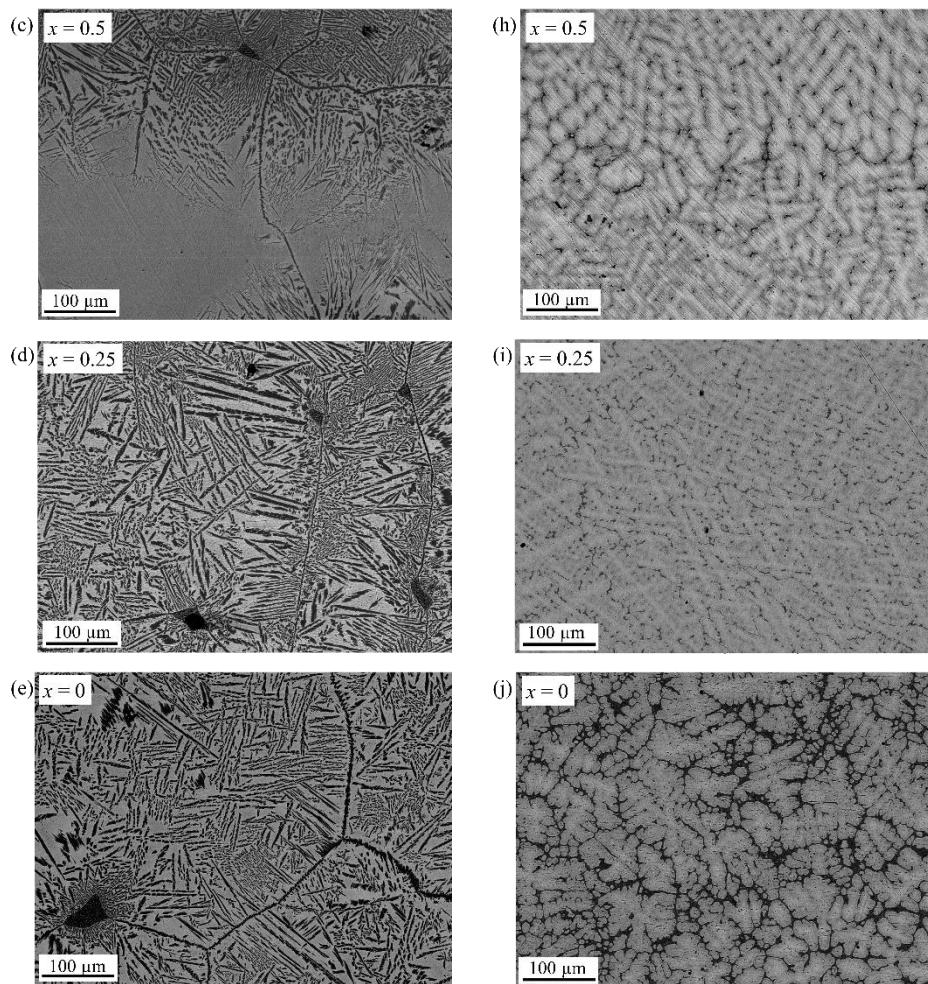
prévu, le paramètre de maille de la phase CC augmente lorsque le Ti est remplacé par le Hf ; de  $0.3310\text{ nm}$  dans l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  (*i.e.*  $x = 1$ ) à  $0.3454\text{ nm}$  dans l'alliage  $\text{HfNbVZr}$  (*i.e.*  $x = 0$ ).

De plus, la substitution du Ti par le Hf entraîne la formation de phases secondaires dont la nature dépend de l'histoire thermique. Pour les alliages préparés par fusion à l'arc (refroidissement rapide) pour  $x = 0$  et  $0.25$ , la phase secondaire est identifiée comme une phase cubique ordonnée de Laves (C15), tandis que pour les alliages préparés par fusion à induction (refroidissement lent), il s'agit d'une phase hexagonale de Laves (C14) pour  $x = 0 - 0.75$ . Après traitement thermique, trois phases sont identifiées pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ) : CC désordonnée, phases de Laves de type C14 ordonnées, et une phase HC (Hexagonale Compacte) désordonnée (A3).

### 3.1.2. Microstructure

Des clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (appelés par la suite Micrographie en mode BSE – pour **BackScattered Electrons**) ainsi que des analyses EDS des alliages  $\text{Hf-Ti-Nb-V-Zr}$  étudiés sont donnés à la Figure 3.2 et le Tableau 3.2 respectivement. En fonction des conditions de refroidissement et du taux de substitution du Ti, la microstructure des alliages  $\text{Hf-Ti-Nb-V-Zr}$  change radicalement. Globalement, la microstructure de l'alliage quaternaire  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) ne présente pas ou peu de contraste dans les deux conditions de refroidissement. Lorsqu'une quantité croissante de Hf est substituée à du Ti, le contraste augmente et des régions sombres, enrichies en V (selon l'analyse EDS), sont observées avec des morphologies différentes selon les conditions de refroidissement.





**Figure 3.2** Microographies en mode BSE des alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par fusion à induction (a - e) et fusion à l'arc (f - j).

**Tableau 3.2** Composition atomique (en % at., mesures EDS) des alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par fusion à l'arc et fusion à induction. La précision est d'environ 1 à 2 % atomique pour toutes les mesures.

Condition	Phase	Hf	Ti	Nb	V	Zr
$x = 1$ ( $TiNbVZr$ )						
Fusion à l'arc	Matrice "grise" (CC)	0	24	23	27	25
	$x = 0.75$ ( $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ )					
	Matrice "grise" (CC)	5	19	27	27	22
	$x = 0.5$ ( $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ )					
	Dendrites "claires" (CC)	11	13	29	24	22
	Région "sombre"	10	13	22	30	25
	$x = 0.25$ ( $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ )					
	Dendrites "claires" (CC)	16	6	26	27	24
	Région "sombre"	13	4	17	45	21

<b>Fusion à induction</b>	(Phase de Laves de type C15)					
	$x = 0$ ( $\text{HfNbVZr}$ )					
	Dendrites "claires" (CC)	23	0	28	23	25
	Région "sombre"					
	(Phase de Laves de type C15)	15	0	18	46	19
	$x = 1$ ( $\text{TiNbVZr}$ )					
	Matrice "grise" (CC1)	0	25	18	33	23
	Région "claire" (CC2)	0	26	18	25	30
	$x = 0.75$ ( $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$ )					
	Matrice "grise" (CC)	5	26	21	16	31
	Région "sombre"					
	(Phase de Laves de type C14)	5	9	16	47	22
	$x = 0.5$ ( $\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbVZr}$ )					
	Matrice "grise" (CC)	11	16	26	21	26
	Région "sombre"					
	(Phase de Laves de type C14)	10	5	17	50	18
	$x = 0.25$ ( $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ )					
	Matrice "grise" (CC)	17	10	29	15	28
	Région "sombre"					
	(Phase de Laves de type C14)	13	3	19	51	15
	$x = 0$ ( $\text{HfNbVZr}$ )					
	Matrice "grise" (CC)	25	0	32	15	29
	Région "sombre"					
	(Phase de Laves de type C14)	15	0	17	46	22

Après la fusion par induction (refroidissement lent), la microstructure de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  présente une matrice « grise » avec des régions qui apparaissent plus claires sur les images BSE (Figure 3.2 (a)). L'analyse EDS montre que les régions « claires » sont riches en Zr alors que les régions situées autour sont enrichies en V. En considérant la composition des phases (Tableau 3.2) et le rayon métallique des éléments constitutifs, nous pouvons déduire que la structure CC1 ( $a = 0.3310$  nm) identifiée à partir de l'analyse DRX correspond à la phase riche en V alors que la CC2 ( $a = 0.3463$  nm) est la phase riche en Zr. Le

remplacement du Ti par le Hf conduit à la formation des régions « sombres » qui sont constituées d'un enchaînement de particules distribuées à l'intérieur des gros grains de la matrice et à leurs frontières (Figure 3.2 (b - e)). Ces particules « sombres » sont riches en V, alors que la phase matricielle environnante (grise) a une composition proche de la composition nominale de l'alliage. L'existence (*i.e.* la formation) de régions « claires » riches en Zr et de chaînes de particules enrichies en V a été observée par Senkov *et al.* [1] dans l'alliage TiNbVZr après un traitement thermique à  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Dans les alliages étudiés dans notre travail, les régions riches en V n'ont été mises en évidence que dans les alliages contenant du Hf.

D'après les diffractogrammes (Figure 3.1 (b)), les particules « sombres » enrichies en V correspondent à la phase de Laves de type C14, tandis qu'une structure CC est attribuée à la matrice. Pacheco *et al.* [2] ont également observé la formation d'une phase de Laves de type C14 riches en V et d'une matrice de structure CC dans l'AHE quinaire HfTiNbVZr après un traitement thermique à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou au-dessous.

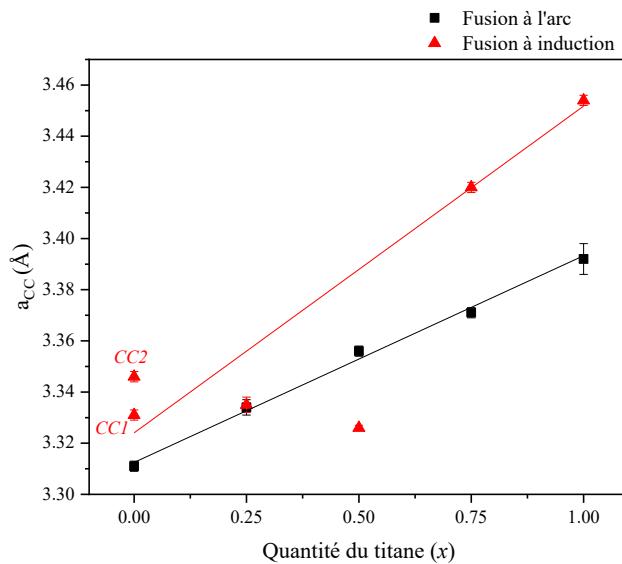
La structure C14 (type  $\text{AB}_2$ ) a deux positions atomiques non équivalentes pour l'atome B (les positions de Wyckoff sont 2a et 6h). Dans le cas de l'alliage riche en Hf (*i.e.* HfNbVZr) synthétisé par fusion à induction, l'affinement de type Rietveld du diffractogramme indique que la position de Wyckoff 2a est principalement occupée par des atomes de Nb (les occupations sont de 0.81 pour l'atome Nb et 0.19 pour l'atome V), tandis que les atomes V occupent principalement la position 6h (les occupations sont de 0.91 pour l'atome V et 0.09 pour l'atome Nb). Par conséquent, pour  $5.84 (= 0.91 * 6 + 0.19 * 2)$  atomes de V dans les sites B, il y a  $2.16 (= 0.09 * 6 + 0.81 * 2)$  atomes de Nb, ce qui donne un rapport V/Nb de 2.70, proche de celui obtenu par EDS (*e.g.* 2.56). Par conséquent, cette analyse suggère que la position de Wyckoff 2a est principalement occupée par le Nb et la position 6h par le V.

Après fusion à l'arc, la microstructure de l'alliage TiNbVZr (Figure 3.2 (f)) présente un léger contraste sur les images BSE ; cependant, une seule phase CC est détectée par DRX. Ces résultats pour l'alliage TiNbVZr corroborent ceux de Tong *et al.* [3] et Nygård *et al.* [4] rapportant la formation d'une seule phase de structure CC. Les alliages conservent une seule phase CC jusqu'à un taux de substitution de Ti de 0.50. Ensuite, pour des concentrations plus élevées de Hf (Figure 3.2 (h-j)), la microstructure des alliages préparés par fusion à l'arc est constituée de dendrites (régions claires) avec une composition proche de la composition nominale de l'alliage et d'une région interdendritique (gris foncé) enrichie en V. Compte tenu des résultats de DRX, nous pouvons attribuer les dendrites « claires » (majoritaires) à la phase CC et les régions interdendritiques (minoritaires) « sombres » à la phase de Laves de type C15.

L'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution  $x$  pour les alliages synthétisés par fusion à l'arc et par induction est présentée à la Figure 3.3. La loi de Vegard est respectée dans le cas

des alliages obtenus par fusion à l'arc (alors qu'elle l'est moins dans le cas des alliages obtenus par fusion par induction (*e.g.*  $x = 0.5$  et  $0.75$  ainsi que la phase CC2 présente au sein de l'alliage avec  $x = 1$ )). Plus le pourcentage atomique de Hf augmente, plus le paramètre de maille de la phase CC augmente, comme le montrent le Tableau 3.1 et la Figure 3.3. Cette évolution était attendue, car le hafnium a un rayon métallique plus grand que le titane – respectivement  $1.58 \text{ \AA}$  et  $1.46 \text{ \AA}$ .

On remarque une différence dans la loi de Vegard pour les alliages préparés par fusion à arc et par induction. Cela indique que la phase principale a une composition différente, comme le montrent les valeurs EDS (Tableau 3.2). Par exemple, pour l'alliage  $x = 0$  synthétisé par fusion à l'arc, la matrice (attribuée à la structure CC) possède une composition proche de la composition nominale. La même composition synthétisée par fusion à induction présente un pourcentage atomique plus faible de vanadium dans la matrice (attribuée à la phase CC). Comme le vanadium est le plus petit des atomes de notre AHE (en considérant les rayons métalliques des éléments [5]:  $\text{Ti} = 1.46 \text{ \AA}$ ,  $\text{Hf} = 1.58 \text{ \AA}$ ,  $\text{V} = 1.36 \text{ \AA}$ ,  $\text{Zr} = 1.60 \text{ \AA}$  et  $\text{Nb} = 1.45 \text{ \AA}$ ), cela conduira à une augmentation du rayon moyen dans la phase CC et donc à une augmentation du paramètre de maille.



**Figure 3.3** Paramètres de maille en fonction de  $x$  des compositions  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  ( $x = 0 - 1$ ) synthétisés par fusion à l'arc et par induction. Les échantillons synthétisés par fusion à l'arc et par induction sont représentés par des points noirs et rouge respectivement .

En résumé, la méthode de synthèse par fusion à l'arc modifie considérablement les microstructures des AHE de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  par rapport à la fusion par induction. En particulier, la phase de Laves de type C14 (hexagonale) est remplacée par la phase de Laves de type C15 (cubique).

### 3.1.3. Modélisation thermodynamique

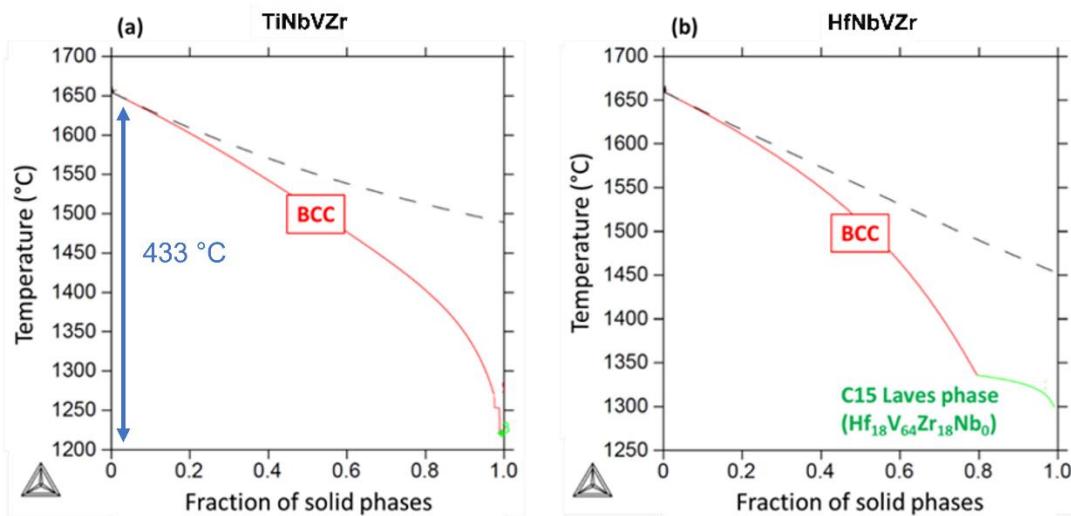
Afin d’interpréter les effets de la voie de traitement (thermique) et de la substitution de Ti par Hf sur la microstructure des alliages Hf-Ti-Nb-V-Zr étudiés, les résultats expérimentaux sont comparés aux diagrammes de phase à l’équilibre et aux chemins de solidification hors équilibre calculés à l’aide de l’approche CALPHAD. Cependant, dans le cas de la fusion à l’arc, on peut s’attendre à une solidification hors équilibre en raison du refroidissement rapide. En revanche, lors de la fusion par induction, la situation est plus proche d’une solidification à l’équilibre en raison d’une vitesse de refroidissement plus lente, comme le confirme la similitude des phases formées à l’équilibre après un traitement thermique à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 1 mois, et comme le montre l’analyse DRX précédente (Figure 3.1 (c)).

#### 3.1.3.1. Solidification hors équilibre

La Figure 3.4 (a, b) montre la fraction solide calculée en fonction de la température pour les alliages  $\text{TiNbVZr}$  et  $\text{HfNbVZr}$  selon le modèle Scheil-Gulliver (ce modèle suppose une diffusion infinie dans le liquide, aucune diffusion dans le solide et une condition d’équilibre local à l’interface liquide/solide). La simulation indique que la solidification de l’alliage  $\text{TiNbVZr}$  commence à  $1656\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec la formation de la phase CC et se termine à  $1223\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La solidification hors équilibre de l’alliage  $\text{TiNbVZr}$  implique, dans un premier temps, uniquement la phase CC, une phase supplémentaire ordonnée C15 se forme au sein de l’alliage  $\text{HfNbVZr}$  à  $1332\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour cet alliage, la solidification commence à  $1660\text{ }^{\circ}\text{C}$  et se termine à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Après solidification complète, l’alliage  $\text{HfNbVZr}$  est constitué de 80 % de phases CC (A2) et de 20 % de phases de Laves de type C15 riches en V.

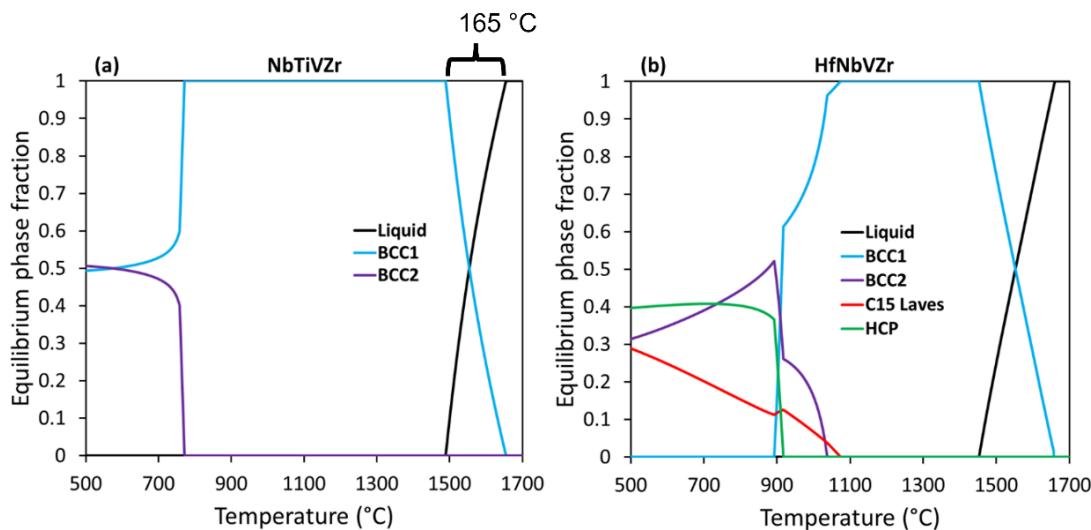
Ces prédictions sont en accord avec les observations expérimentales faites sur les alliages préparés par fusion à l’arc, qui ont subi une solidification rapide : formation d’une seule solution solide CC désordonnée pour l’alliage  $\text{TiNbVZr}$ , tandis que l’alliage  $\text{HfNbVZr}$  contient en plus une grande quantité d’une phase de Laves de type C15 ordonné formée dans les régions interdendritiques. Une précédente simulation thermodynamique de la solidification hors équilibre des alliages  $\text{TiNbVZr}$  et de  $\text{TiNbZrCr}$  a montré des microstructures similaires, avec une structure CC désordonnée monophasée pour l’alliage  $\text{TiNbVZr}$  et une phase de Laves de type C15 supplémentaire pour l’alliage contenant du Cr [6], comme pour l’alliage  $\text{HfNbVZr}$  étudié dans ce travail.



**Figure 3.4** Simulations de solidification hors équilibre montrant la fraction molaire de solide pour (a) TiNbVZr et (b) HfNbVZr, en utilisant la base de données TCHEA4. La ligne pointillée représente l'état d'équilibre.

### 3.1.3.2. Diagrammes de phases à l'équilibre

Les fractions calculées des phases à l'équilibre en fonction de la température pour les alliages TiNbVZr et HfNbVZr sont fournies dans la Figure 3.5, et les équations de réaction et les températures de transition de phase sont indiquées dans le Tableau 3.3. Les températures de liquidus et de solidus de l'alliage TiNbVZr sont de 1655 et 1490 °C, respectivement. Dans les conditions d'équilibre, le domaine de solidification de la phase CC désordonnée (165 °C, *cf.* Figure 3.5) est beaucoup plus étroit que dans la solidification hors équilibre (433 °C). Lors du refroidissement, la phase CC présente à haute température se démixe en dessous de 771 °C en deux phases CC, l'une riche en (Ti,Zr) et l'autre riche en (V,Nb). À 600 °C, qui représente la température du traitement thermique, l'équilibre prévoit un mélange avec 50 % d'une phase CC riche en (Ti,Zr) (*i.e.*  $Ti_{33}Nb_{14}V_{11}Zr_{42}$ ) et 50 % d'une phase CC riche en (Nb,V) (*i.e.*  $Ti_{17}Nb_{36}V_{39}Zr_8$ ). Cette modélisation thermodynamique utilisant TCHEA4 prédit un diagramme de phase similaire à celle d'une étude précédente [1] menée avec le logiciel Pandat et la base de données thermodynamiques PanTi. Les résultats des calculs confirment les données expérimentales, qui montrent que la microstructure après la fusion par induction (refroidissement lent) ou le traitement thermique à 600 °C consiste en un mélange de deux solutions solides CC désordonnées, l'une enrichie en atomes Ti et Zr, et l'autre en atomes Nb et V, résultant de la décomposition de la phase CC monophasée à haute température formée pendant la solidification primaire.



**Figure 3.5** Diagrammes de phase à l'équilibre de l'alliage (a)  $TiNbVZr$  et (b)  $HfNbVZr$ , calculés à l'aide de la base de données TCHEA4.

**Tableau 3.3** Températures de transformation de phase (°C) du liquidus, du solidus et de l'équilibre prédictes dans les alliages étudiés, en comparaison avec les résultats publiés.

Réaction	$TiNbVZr$	$TiNbVZr$ [1]	$TiNbZr$ [7]	$HfNbVZr$
$L \rightarrow CC$ (liquidus)	1655	1760	$\approx 1820$	1663
$L \rightarrow CC$ (solidus)	1490	1668	$\approx 1640$	1453
$CC1 \rightarrow CC1 + CC2$	771	726	$\approx 700$	-
$CC1 \rightarrow C15$	-	-	-	1073
$CC1 \rightarrow C15 + CC2$	-	-	-	1038
$CC1 \rightarrow C15 + CC2 + HC$	-	-	-	923

Une région « CC monophasée » et une transformation de phase  $CC \rightarrow CC1 + CC2$  sont également prévues pour le sous-système ternaire  $TiNbZr$  par Senkov *et al.* [7]. La comparaison entre les prédictions pour le système quaternaire  $TiNbVZr$  et son sous-composant ternaire  $TiNbZr$ , montre que l'ajout de V entraîne une légère déstabilisation de la solution solide désordonnée CC, qui s'étend sur une plus petite plage de température dans l'alliage  $TiNbVZr$  (Tableau 3.3), mais sans la formation d'une nouvelle phase.

Dans l'alliage  $HfNbVZr$ , une région « CC monophasée » est prédictive au-dessus de 1080 °C. À des températures inférieures, le CC se transforme partiellement en phase  $CC2$ , et la formation des phases  $HC$  et  $C15$  se produit lors d'un refroidissement supplémentaire. On peut constater que les prédictions de CALPHAD et l'expérience concordent lorsqu'il s'agit de prédire la solidification primaire d'une phase CC. Cependant, la phase  $HC$  n'est pas observée expérimentalement pour les alliages après synthèse, mais plutôt

pour ceux traités thermiquement. De plus, la phase de Laves de type C15 prédicta est « remplacée » par une phase de Laves de type C14 dans les résultats expérimentaux pour les échantillons riches en hafnium préparés par fusion à induction et ceux traités thermiquement riches en Hf. Le fait que nous observions la présence de la phase de Laves de type C14 dans l'alliage refroidi lentement (fusion par induction) ou après un traitement thermique à  $600$  °C, suggère que la C14 est la phase de Laves la plus stable, tandis que la phase de Laves de type C15 observée après un refroidissement rapide (fusion à l'arc) est probablement métastable. De plus, ces divergences entre les prédictions et l'expérience pour l'alliage HfNbVZr suggèrent des descriptions thermodynamiques incomplètes des systèmes sub-ternaires contenant du Hf. En effet, pour le système quinaire Hf-Ti-Nb-V-Zr, seuls quatre des dix systèmes sub-ternaires ont été entièrement évalués dans la base de données TCHEA4.

Les effets de la substitution de Ti par Hf sur les équilibres de phase sont visualisés sur l'isoplèthe de la Figure 3.6. Elle cartographie les champs de phase à travers le plan température-composition reliant TiNbVZr et HfNbVZr. Un grand domaine monophasé (CC) s'étend entre les deux compositions quaternaires, qui est limité, à haute température par la phase liquide et, à basse température par la phase de Laves de type C15. Le Hf entraîne une diminution de la stabilité de la phase CC et augmente la démixion, ce qui entraîne la formation des phases de Laves. Ces évolutions de la stabilité relative des phases à travers l'isoplèthe TiNbVZr-HfNbVZr expliquent bien certaines des observations expérimentales pour les alliages avec les plus fortes concentrations de Ti, mais les prédictions deviennent moins fiables pour l'apparition de la phase intermétallique de Laves dans les alliages riches en Hf.

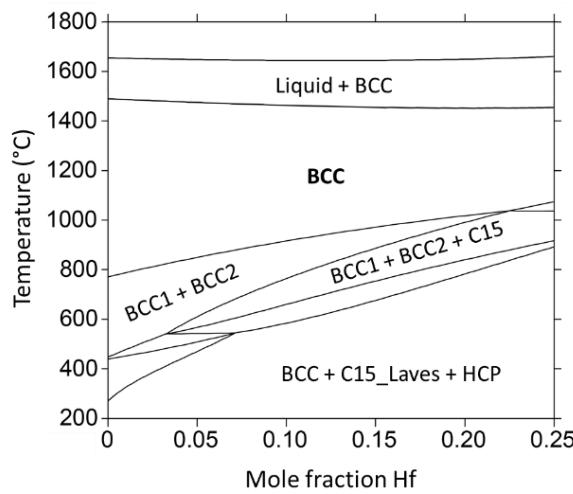


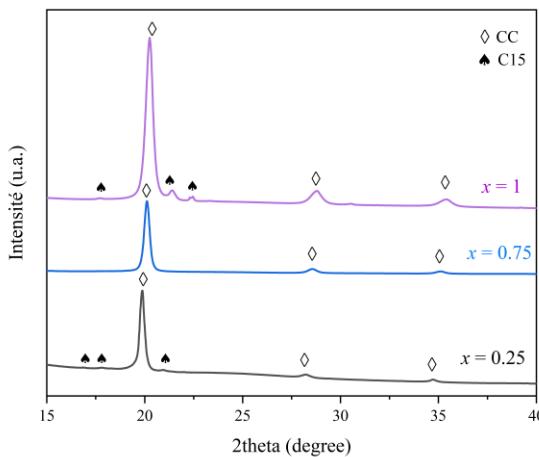
Figure 3.6 Isoplèthe pseudo-binaire pour le système  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  calculé en utilisant la base de données TCHEA4.

### 3.2. Étude de la structure cristalline par rayonnement synchrotron

Des analyses de diffraction des rayons X en utilisant un rayonnement synchrotron ont été effectuées pour les alliages de composition  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ),  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.75$ ) et  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) synthétisés par fusion à l'arc. Les diffractogrammes sont regroupés en Figure 3.7. La longueur d'onde utilisée est de  $0.8201 \text{ \AA}$ .

Par abus de langage, nous nommerons par la suite la diffraction des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron « diffraction synchrotron » ou encore seulement « synchrotron » alors que la diffraction des rayons X réalisée dans les deux laboratoires (ICMcb et IRH) sera nommée « diffraction des rayons X » ou « DRX ».

Les analyses synchrotron de l'alliage brut de synthèse de composition  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ) révèle un mélange de deux phases : une phase CC et une phase de Laves de type C15 comme montré en Figure 3.7. L'alliage  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.75$ ) cristallise avec une structure cristalline CC. Ces résultats sont en parfait accord avec ce qui a été observé par diffraction des rayons X. Les paramètres de maille des phases déterminées grâce aux analyses synchrotrons, sont regroupés avec celles de la diffraction de rayon X dans le Tableau 3.4.



**Figure 3.7** Diffractogrammes d'analyses synchrotron des alliages (obtenu par fusion à l'arc) après synthèse.

**Tableau 3.4** Paramètres de maille des phases CC et C15 : comparaison des valeurs obtenues par analyses synchrotrons et par diffraction de rayons X. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Composition $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	
	Déterminés par DRX	Déterminés par synchrotron
$x = 0.25$	CC, $a = 3.371$ (2) C15, $a = 7.376$ (4)	CC, $a = 3.369$ (1) C15, $a = 7.460$ (4)
$x = 0.75$	CC, $a = 3.334$ (3)	CC, $a = 3.326$ (1)
$x = 1$	CC, $a = 3.311$ (2)	CC, $a = 3.310$ (2) C15, $a = 7.354$ (5)

Le Tableau 3.4 met en évidence que pour les phases CC, le paramètre de maille déterminé par DRX est semblable à celui obtenu par analyse synchrotron pour les alliages  $x = 0.25$  et  $x = 1$ .

Toutefois, pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.75$ ), et en prenant en compte les erreurs, les paramètres de mailles déterminés pour la phase CC par ces deux méthodes pourraient sembler différents. Ceci est aussi le cas pour la phase de Laves de type C15 présente au sein de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ).

La différence la plus importante est observée pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$ . D'après l'analyse des rayons X, l'alliage s'est avéré être monophasé (CC). Ceci est en désaccord avec les résultats des analyses synchrotron montrant que cet alliage est composé d'une phase CC et d'une phase de Laves de type C15 (Figure 3.7). Cette différence est probablement due au fait que les analyses synchrotron ont une meilleure résolution que celle par DRX. Ainsi la phase de Laves de type C15 étant très minoritaire (pics de très faible intensité en synchrotron), cette dernière n'est pas détectable par DRX alors qu'elle le devient par diffraction synchrotron.

Les résultats rapportés par King *et al.* [8] montrent qu'un traitement thermique de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  à  $700$  °C pendant  $100$  h conduit à la décomposition de la phase unique CC en trois phases : HC, CC et une phase de Laves de type C15. Ceci démontre bien la métastabilité de la phase CC.

Le fait de détecter des phases de Laves de type C15 pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) à l'aide des analyses synchrotrons (comme dans notre étude), ou après un long traitement thermique comme dans le travail de King *et al.*, indique qu'il est possible que de nombreux alliages monophasés puissent en fait contenir des phases secondaires en quantité mineure, et/ou qu'ils ne soient pas stables ce qui entraîne la formation de phases secondaires après un traitement thermique à haute température.

### 3.3. Prédiction de la stabilité des phases

Les paramètres permettant de prévoir la formation d'une solution solide (SS) (évoqués dans le premier chapitre de la thèse) sont estimés pour les alliages de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  (avec  $x = 0 - 1$ ) et présentés dans le Tableau 3.5. Les règles de formation d'une phase unique (SS car il s'agit d'AHE) sont discutées en termes d'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), d'entropie de mélange ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ), de différence de taille atomique ( $\delta_r$ ) et, de paramètre thermodynamique  $\Omega$ .

Comme il a été explicité dans la littérature par Yang *et al.* [9] et Zhang *et al.* [10], la formation d'une phase unique est favorisée lorsque  $\Omega$  est élevé et  $\delta_r$  est faible (*i.e.*  $\Omega > 1$  et  $\delta_r < 6.6\%$ ). D'autre part, Zhang *et al.* [11] ont constaté que lorsque l'enthalpie de mélange se situe dans la gamme  $-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5$  et  $\delta_r < 6.6\%$  [10], la formation d'une solution solide est la plus favorable.

D'après le Tableau 3.5, nous constatons que  $\Delta S_{\text{mix}}$  a la valeur la plus importante pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.5$ ). La valeur du paramètre  $\Omega$  augmente avec celle de  $x$  et celle de  $\delta_r$  diminue avec la valeur de  $x$ . Selon les valeurs de  $\Omega$ , de  $\Delta H_{\text{mix}}$  et de  $\delta_r$  présentées dans ce tableau, toutes nos compositions ( $x = 0$  à  $1$ ) répondaient aux conditions requises pour la formation d'une SS.

Bien que les critères présentés ci-dessus se concentraient sur la prédiction de formation d'une SS, d'autres critères ont été étudiés pour prédire la formation de phases secondaires de type phase de Laves (C14 ou C15). Yurchenko *et al.* [12] ont discuté la formation des phases de Laves en termes de différence de taille atomique ( $\delta_r$ ) et de différence d'électronégativité ( $\Delta \chi_{\text{Allen}}$ ). Ils ont suggéré que les phases de Laves se forment si  $\delta_r > 5.0\%$  et  $\Delta \chi_{\text{Allen}} > 7.0\%$ .

$$\Delta \chi_{\text{Allen}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{\chi_i^{\text{Allen}}}{\chi_a}\right)^2} \quad (3.1)$$

$$\chi_a = \sum C_i \chi_i^{\text{Allen}} \quad (3.2)$$

$\chi_a$  est l'électronégativité moyenne d'Allen,  $n$  est le nombre d'éléments de l'alliage,  $C_i$  est le pourcentage atomique du  $i^{\text{ème}}$  composant, et  $\chi_i^{\text{Allen}}$  est l'électronégativité d'Allen de l'élément  $i$  (détaillé dans le Tableau 3.6) [13].

Notons qu'Allen [14] a proposé une nouvelle définition de l'électronégativité des éléments : "Elle représente la manière la plus récente et la plus physiquement fondée d'exprimer l'électronégativité comme l'énergie d'ionisation moyenne des électrons de valence pour les atomes libres dans leur état fondamental, à partir de données théoriques et spectroscopiques" [15]. Ces valeurs d'électronégativité sont comparables

à celles de l'échelle empirique de Pauling mais avec des différences notables pour certains métaux de transition. Dans la présente étude, et conformément aux études de Yurchenko *et al.*, toutes nos compositions, sauf pour  $x = 1$ , sont susceptibles de former des phases secondaires de types phase de Laves puisqu'elles présentent un  $\delta_r > 5.0\%$  et un  $\Delta\chi_{\text{Allen}} > 7.0\%$ .

Afin de prédire la formation des phases de Laves de type C14, le paramètre électronique qui est la concentration en électrons de valence (CEV) des éléments constitutifs a été étudié. La CEV est la concentration d'électrons de valence définie comme le nombre total d'électrons, y compris les électrons d dans la bande de valence. Le nombre total d'électrons de la couche externe des éléments concernés dans notre étude est détaillé dans le Tableau 3.6. La gamme de CEV définie dans la littérature pour la formation des phases de Laves de type C14 [16,17] est de 4.4 à 8.1. Dans notre étude, ce critère s'est avéré être respecté, étant donné que les valeurs estimées de CEV (*cf.* Tableau 3.5) pour tous les alliages se trouvent dans la gamme proposée (4.46 à 4.50).

**Tableau 3.5** Paramètres utilisables pour la prédiction de la formation d'une solution solide et des phases secondaires de types phase de Laves des AHE de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  (avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ).

Formule	Critères de formation d'une SS	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$
	[10,11]					
$\Delta H_{\text{mix}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$= \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}} \cdot C_i C_j$	$-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5$	0.25	0.125	0	-0.125
$\Delta S_{\text{mix}}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$= -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i$	maximum	11.52	10.08	12.96	12.70
$\Omega$	$= \frac{T \Delta S_{\text{mix}}}{ \Delta H_{\text{mix}} }$	$\geq 1.1$	79.30	190	---	231.90
$\delta r(\%)$	$= \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)}$	$\delta r < 6.6\%$	6.40	6.34	6.20	6.03
	Critères de formation des phases de Laves	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$
	[12,17]					
$\Delta\chi_{\text{Allen}}$	$= \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i (\chi_i - \bar{\chi})^2 \bar{\chi}}$	$> 7.0\%$	8.08	10.46	9.13	7.58
CEV	$= \sum_{i=1}^n C_i (CVE)_i$	4.4 à 8.1	4.50	4.50	4.46	4.50

**Tableau 3.6** Couche électronique externe, nombre total d'électrons de la couche externe, électronégativité d'Allen pour les atomes utilisés dans cette étude.

Éléments	Hf	Ti	Nb	V	Zr
<b>Couche électronique externe</b>	$5\text{d}^2\text{6s}^2$	$3\text{d}^2\text{4s}^2$	$4\text{d}^4\text{5s}^1$	$3\text{d}^3\text{4s}^2$	$4\text{d}^2\text{5s}^2$
<b>Nombre total d'électrons de la couche externe</b>	4	4	5	5	4
<b>Électronégativité d'Allen <math>\chi_i^{\text{Allen}}</math> [15]</b>	1.16	1.38	1.41	1.53	1.32

En conclusion, selon les valeurs de  $\Omega$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$  et  $\delta_r$  calculées pour ces alliages, toutes les compositions étudiées répondaient aux conditions requises pour la formation d'une SS. La formation des phases secondaires de types phase de Laves est probable pour les alliages de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  avec  $x = 0 - 0.75$  mais pas pour  $x = 1$ . Parmi les phases de Laves (C14, C15 et C36), la phase de type C14 est la plus susceptible de se former.

Le Tableau 3.5 présenté ci-dessus, regroupe les paramètres calculés en prenant en compte la composition nominale des alliages étudiés. Ces mêmes paramètres ont été recalculés, pour chaque phase présente dans l'alliage (CC, C15 et C14), en prenant en compte la composition chimique déterminée à partir des mesures EDS (*cf.* Tableau 3.2). Ces résultats sont reportés dans les Tableaux 3.7 et 3.8.

**Tableau 3.7** Paramètres utilisables pour la prédiction de la formation d'une SS et des phases secondaires de types phase de Laves des AHE de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  (avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) synthétisés par fusion à l'arc **en utilisant les compositions chimiques déterminées par EDS**.

Synthèse par fusion à l'arc	CC					C15				
Composition $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$
$\Delta H_{\text{mix}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0.55	-0.004	0.25	-0.18	-0.48	<b>-1.30</b>	<b>-1.45</b>	---	---	---
$\Delta S_{\text{mix}}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	11.46	12.54	12.82	12.52	11.27	<b>10.52</b>	<b>11.49</b>	---	---	---
$\Omega$	49.57	7307.28	118.77	159.45	52.08	<b>18.71</b>	<b>16.18</b>	---	---	---
$\delta r$ (%)	6.12	5.91	5.95	5.91	5.90	<b>7.31</b>	<b>7.29</b>	---	---	---
$\Delta \chi_{\text{Allen}}$	11.27	9.32	8.92	7.12	5.65	<b>9.64</b>	<b>9.28</b>	---	---	---
CEV	4.47	4.49	4.49	4.54	4.46	<b>4.56</b>	<b>4.62</b>	---	---	---

**Tableau 3.8** Paramètres utilisables pour la prédiction de la formation d'une SS et des phases secondaires de types phase de Laves des AHE de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  (avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) synthétisés par fusion à induction **en utilisant les compositions chimiques déterminées par EDS**.

Synthèse par fusion à induction	CC					C14				
Composition $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$
$\Delta H_{\text{mix}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1.58	1.15	0.33	0.32	<i>CCI</i> : -1.08 <i>CC2</i> : -0.66	<b>-1.48</b>	<b>-1.37</b>	<b>-1.55</b>	<b>1.67</b>	---
$\Delta S_{\text{mix}}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	11.26	12.73	13.00	12.34	<i>CCI</i> : 11.30 <i>CC2</i> : 11.33	<b>10.60</b>	<b>10.92</b>	<b>11.11</b>	<b>11.20</b>	---
$\Omega$	17.46	25.90	91.07	85.44	<i>CCI</i> : 22.89 <i>CC2</i> : 37.46	<b>16.56</b>	<b>16.28</b>	<b>16.38</b>	<b>14.96</b>	---
$\delta r$ (%)	5.86	5.77	5.97	5.86	<i>CCI</i> : 6.04 <i>CC2</i> : 6.13	<b>7.40</b>	<b>7.47</b>	<b>7.44</b>	<b>7.30</b>	---
$\Delta \chi_{\text{Allen}}$	11.73	10.18	8.78	7.42	<i>CCI</i> : 5.62 <i>CC2</i> : 5.92	<b>9.77</b>	<b>9.09</b>	<b>8.51</b>	<b>7.38</b>	---
CEV	4.51	4.4	4.47	4.33	<i>CCI</i> : 4.47 <i>CC2</i> : 4.39	<b>4.63</b>	<b>4.74</b>	<b>4.67</b>	<b>4.59</b>	---

Le calcul des paramètres thermodynamiques et stériques des phases CC, C15 et C14 (*cf. Tableaux 3.7 et 3.8*), montre que les phases CC présentes au sein des alliages préparés par fusion à l'arc et par induction, respectent les conditions requises pour la formation d'une SS, alors que ce n'est pas le cas pour les phases de Laves de type C15 et C14.

Les phases CC présentes dans les alliages de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  synthétisés par fusion à l'arc ou par induction, possèdent un  $\delta_r > 5.0 \%$  et un  $\Delta \chi_{\text{Allen}} > 7.0 \%$  correspondant aux critères définis par Yurchenko *et al.*, pour la formation des phases secondaires de types phase de Laves. Le paramètre  $\delta_r$  des alliages préparés par fusion à l'arc (*cf. Tableau 3.7*) a la valeur la plus élevée de 6.12 % pour l'alliage  $\text{HfNbVZr}$  ( $x = 0$ ). Cette valeur diminue jusqu'à 5.9 pour les autres compositions ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). En ce qui concerne le paramètre  $\Delta \chi_{\text{Allen}}$ , la valeur de 11.27 (pour l'alliage  $x = 0$ ) diminue jusqu'à 5.65 (pour l'alliage  $x = 1$ ). Pour les phases CC présentent au sein des alliages synthétisés par fusion à induction, le paramètre  $\delta_r$  possède une valeur quasi constante pour toutes les compositions (variant entre 5.77 et 5.97) (*cf. Tableau 3.8*). Celle du paramètre  $\Delta \chi_{\text{Allen}}$  diminue de 11.73 (pour l'alliage  $x = 0$ ) jusqu'à 5.62 (pour la phase CC1 de l'alliage  $x = 1$ ). Ainsi, en se basant sur le paramètre  $\Delta \chi_{\text{Allen}}$ , à mesure que l'on remplace le Hf par du Ti, les critères sont de plus en plus défavorables pour la formation des phases de Laves.

Nous avons constaté qu'en fonction de la méthode de synthèse (induction ou arc) la phase de Laves de type C15 est remplacée par une phase de Laves de type C14. Afin de mieux comprendre cette transformation, la diffraction des neutrons a été utilisée.

### 3.4. Occupation préférentielle des sites pour les phases de Laves

Comme indiqué précédemment dans la section 3.1, les phases de Laves ont la composition générale  $AB_2$  (le site A est occupé par les plus gros atomes et le site B par les plus petits atomes). Dans le cas de l'alliage  $HfNbVZr$  synthétisé par fusion à induction, il a été rapporté (*cf. section 3.1*) que les éléments Hf et Zr occupent la position de Wyckoff 4f (site A), alors que l'atome V occupe principalement la position 6h (site B) et l'atome Nb occupe principalement la position 2a (site B). Ainsi, le composé peut être écrit sous la forme :  $(Hf, Zr)_4V_6Nb_2$ .

Cependant, pour les compositions contenant du Ti (*i.e.*  $x > 0$ ), le Ti peut occuper à la fois le site A ou l'une des deux positions du site B (position de Wyckoff 2a ou 6h).

Pour la composition  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ , la diffraction neutronique permet d'affiner les taux d'occupation des atomes en utilisant le logiciel TOPAS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.9.

**Tableau 3.9** Résultats de l'affinement de type Rietveld obtenus par le logiciel TOPAS pour l'alliage  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ .

Site	Position de Wyckoff	Nombre total d'atomes	x	Y	z	Atomes	Occ.	Nombre d'atomes
A	4f	4	1/3	2/3	0.56290	Zr	0.4	1.6
						Hf	0.6	2.4
B	6h	6	0.16970	0.33940	1/4	V	0.9	5.3
						Nb	0.1	0.7
B	2a	2	0	0	0	Ti	0.3	0.6
						Nb	0.7	1.4

En utilisant les taux d'occupation des atomes obtenus par l'affinement, une corrélation avec les résultats EDS est présentée. Dans le cas de l'alliage  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$  synthétisé par fusion à induction, les résultats montrent que la position de Wyckoff 2a est occupée majoritairement par le Nb (taux d'occupation de 0.7) et minoritairement par le Ti (taux d'occupation de 0.3). Le site 6h est occupé principalement par le V (taux d'occupation de 0.9) et plus minoritairement par le Nb (taux d'occupation de 0.1). Par conséquent, pour 5.4 ( $= 0.9 * 6$ ) atomes de V dans les sites B, il y a 2 ( $= 0.1 * 6 + 0.7 * 2$ ) atomes de Nb, ce qui donne un rapport V/Nb de 2.7, proche de celui obtenu par EDS (*i.e.* 2.9).

L'affinement du taux d'occupation du Ti sur la position 2a et non pas 6h est le résultat de plusieurs essais, dont le plus approprié est celui présenté ici. De plus, l'atome Nb occupe la position 6h et 2a, et non 1 seule position, à cause des résultats de l'affinement sur l'alliage HfNbVZr pour lequel le Nb occupe minoritairement la position 6h. L'affinement démontre que les atomes Hf et Zr occupent la position 4f, mais pour ces atomes la stœchiométrie déterminée par EDS n'est pas retrouvée : en utilisant le nombre d'atomes déterminé dans le Tableau 3.9, le pourcentage atomique de Zr doit être 13 % atomique, et celui de Hf est de 20 % atomique. En regardant les analyses EDS, le % atomique du Zr est de 22, alors que celui de l'Hf est de 15 % atomique. Le fait de ne pas retrouver les mêmes stœchiométries qu'en EDS est peut être lié à la similitude des longueurs de diffusion du Hf et de Zr (respectivement 7.7 fm et 7.16 fm).

En résumé, l'analyse démontre que la position 4f est principalement occupé par les atomes de Hf et de Zr, la position 6h est occupée par V et Nb, et la position 2a est occupée par les atomes de Ti et Nb.

Pour la phase de Laves de type C15 qui existe dans les alliages synthétisés par fusion à arc, et dans le cas de l'alliage riche en Hf (HfNbVZr), le site B (position de Wyckoff 16c) est occupé par les atomes ayant les rayons métalliques les plus petits (V, Nb) et le site A (position de Wyckoff 8a) est occupé par les atomes ayant les plus grands rayons métalliques (Hf et Zr). Pour l'alliage contenant du Ti (alliage de composition  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ) le site le plus probable pour l'atome de Ti est le site B car le Ti a un rayon métallique proche de celui du Nb (*e.g.* les rayons métalliques [5] sont : 1.46 Å et 1.45 Å, respectivement). Des analyses par diffraction neutronique seraient nécessaires pour la composition  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$  afin de déterminer la position probable de l'atome Ti au sein de la phase de Laves de type C15.

### 3.5. Conclusions

En premier lieu, nous avons démontré que la méthode de synthèse (*i.e.* synthèse par four à l'arc (refroidissement rapide) et par four à induction (refroidissement plus lent)) ainsi que la composition chimique, ont un effet sur la structure cristalline et la microstructure des alliages de composition HfNbVZr ( $x = 0$ ),  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$  ( $x = 0.25$ ),  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$  ( $x = 0.5$ ),  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$  ( $x = 0.75$ ) et  $TiNbVZr$  ( $x = 1$ ).

Par synthèse par fusion à l'arc, des microstructures dendritiques sont observées. Une phase CC est présente dans tous les alliages quel que soit le taux de substitution du Ti à l'Hf. Une phase cubique C15 est aussi présente pour les alliages ayant une faible concentration en Ti (*i.e.* HfNbVZr et  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ).

La synthèse par fusion à induction induit un changement drastique de la microstructure. Les microstructures dendritiques sont remplacées par des microstructures aciculaires. Pour tous les alliages synthétisés par fusion à induction, une phase CC est présente majoritairement. De plus, une phase

hexagonale de Laves de type C14 est détectée pour les alliages  $HfNbVZr$ ,  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ,  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ ,  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ .

Les résultats des analyses physico-chimiques ont été corrélés aux résultats de calculs thermodynamiques utilisant l'approche CALPHAD. L'effet de la substitution du Ti à l'Hf est expliqué par les calculs du diagramme de phase à l'équilibre. Les calculs thermodynamiques ont confirmé que le Ti augmente la stabilité de la phase CC, alors que le Hf augmente la séparation de phase (*i.e.* formation de phases de Laves).

Pour les alliages synthétisés par fusion à l'arc, les calculs thermodynamiques (en utilisant le modèle Scheil-Gulliver et la règle du levier) ont prédit avec succès la formation d'une phase CC majoritaire et d'une phase de Laves de type C15 pour les alliages à faible concentration en Ti (*e.g.*  $HfNbVZr$ ), et d'une seule phase CC dans les alliages à forte concentration en Ti (*e.g.*  $TiNbVZr$ ). Cependant, il y avait une divergence dans la prédiction de la formation de phases pour les alliages synthétisés par fusion à induction. En effet, le calcul prédit la formation d'un mélange CC, C15 et HC lors du refroidissement alors qu'expérimentalement nous avons détecté une phase CC et une phase de Laves de type C14. Cela suggère (i) la nécessité d'améliorer la base de données et/ou (ii) la difficulté de simuler un refroidissement lent.

Les valeurs des paramètres empiriques détaillées dans la littérature pour la prédiction de la formation d'une SS et celles utilisées pour prédire la formation des intermétalliques de types phase de Laves sont respectées pour les alliages  $HfNbVZr$ ,  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ,  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$  et  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ .

L'analyse synchrotron des échantillons issus de la synthèse par fusion à l'arc montre la présence d'une phase CC et d'une phase secondaire de type phase de Laves pour l'alliage  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ , et d'une seule phase CC pour l'alliage  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ . Ces résultats sont en accord avec à la fois les résultats issus de l'analyse DRX et les prédictions basées sur les paramètres empiriques pour la prédiction d'une phase unique.

Selon les valeurs des paramètres empiriques calculés pour ces alliages, la formation des phases secondaires de type phases de Laves (C15 ou C14) est probable pour les compositions  $HfNbVZr$ ,  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ,  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ ,  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX et par rayonnement synchrotron. Pour l'alliage  $TiNbVZr$ , les résultats synchrotrons montrent la présence d'une phase SS et d'une phase de Laves de type C15, ce qui est en contradiction avec les valeurs des paramètres empiriques calculés pour cet alliage ainsi que les résultats de DRX. Ceci met en lumière la métastabilité de nos systèmes.

Dans l'alliage  $HfNbVZr$  ( $x = 0$ ) synthétisé par fusion à arc, la phase de Laves de type C15 s'ordonne de la manière suivante : le site B est occupé par les atomes V et Nb et le site A est occupé par les atomes Hf

et Zr. Pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ) le site le plus probable pour l'atome de Ti est le site B mais des analyses complémentaires par diffraction neutronique seraient nécessaires. Pour l'alliage  $\text{HfNbVZr}$  synthétisé par fusion à induction, il existe une phase de Laves de type C14 avec les éléments Hf et Zr qui occupent le site A, les atomes de V qui occupent principalement la position 6h (site B) et, les atomes de Nb qui occupent principalement la position 2a (site B). Dans l'alliage  $\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbVZr}$  préparé par fusion à induction, l'analyse de la diffraction neutronique suggère que, dans la phase de Laves de type C14, la position 4f est principalement occupée par les atomes de Hf et de Zr, la position 6h est occupée par V et Nb et, la position 2a est occupée par les atomes Ti et Nb.

### 3.6. Références bibliographiques du chapitre 3

1. Senkov, O. N., Senkova, S. V., Woodward, C., & Miracle, D. B. (2013). Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Materialia*, 61(5), 1545-1557. [https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.032..](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.032)
2. Pacheco, V., Lindwall, G., Karlsson, D., Cedervall, J., Fritze, S., Ek, G., ... & Jansson, U. (2018). Thermal stability of the  $\text{HfNbTiVZr}$  high-entropy alloy. *Inorganic chemistry*, 58(1), 811-820 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02957>.
3. Tong, C. J., Chen, Y. L., Yeh, J. W., Lin, S. J., Chen, S. K., Shun, T. T., ... & Chang, S. Y. (2005). Microstructure characterization of  $\text{Al} x \text{CoCrCuFeNi}$  high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36, 881-893. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0283-0>.
4. Nygård, M. M., Ek, G., Karlsson, D., Sørby, M. H., Sahlberg, M., & Hauback, B. C. (2019). Counting electrons-a new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 175, 121-129. doi: 0.1016/j.actamat.2019.06.002
5. Kittel, Charles, and Paul McEuen. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 2018
6. Strozi, R. B., Leiva, D. R., Zepon, G., Botta, W. J., & Huot, J. (2021). Effects of the chromium content in  $(\text{TiVNb})$  100– $\chi$ rcx body-centered cubic high entropy alloys designed for hydrogen storage applications. *Energies*, 14(11), 3068. <https://doi.org/10.3390/en14113068>.
7. Senkov ON, Gorsse S, Wheeler R, Payton EJ, Miracle DB. Effect of Re on the Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{NbTiZr}$  and  $\text{TaTiZr}$  Equiatomic Alloys. *Metals*. 2021; 11(11):1819. <https://doi.org/10.3390/met11111819>

8. King, D., Cheung, S., Humphry-Baker, S., Parkin, C., Couet, A., Cortie, M., Lumpkin, G., Middleburgh, S., & Knowles, A. (2019). High temperature, low neutron cross-section high-entropy alloys in the Nb-Ti-V-Zr system. *Acta Materialia*, 166, 435-446. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.006>
9. Yang, X., & Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 233-238.
10. Zhang, Y., Lu, Z. P., Ma, S. G., Liaw, P. K., Tang, Z., Cheng, Y. Q., & Gao, M. C. (2014). Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *Mrs Communications*, 4(2), 57-62.
11. Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., & Liaw, P. K. (2008). Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced engineering materials*, 10(6), 534-538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
12. N. Yurchenko, N. Stepanov & G. Salishchev (2017) Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys, *Materials Science and Technology*, 33:1, 17-22, DOI: [10.1080/02670836.2016.1153277](https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1153277).
13. Poletti, M., & Battezzati, L. (2014). Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems. *Acta Materialia*, 75, 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.033>
14. Mann, J. B., Meek, T. L., & Allen, L. C. (2000). Configuration energies of the main group elements. *Journal of the American Chemical Society*, 122(12), 2780-2783. <https://doi.org/10.1021/ja992866e>.
15. Mann, J. B., Meek, T. L., Knight, E. T., Capitani, J. F., & Allen, L. C. (2000). Configuration energies of the d-block elements. *Journal of the American Chemical Society*, 122(21), 5132-5137. <https://doi.org/10.1021/ja9928677>.
16. Gorban', V. F., Krapivka, N. A., & Firstov, S. A. (2017). High-entropy alloys: Interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties. *Physics of Metals and Metallography*, 118, 970-981. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17080051>
17. Mishra, S. S., Yadav, T. P., Srivastava, O. N., Mukhopadhyay, N. K., & Biswas, K. (2020). Formation and stability of C14 type Laves phase in multi component high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 832, 153764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153764>.

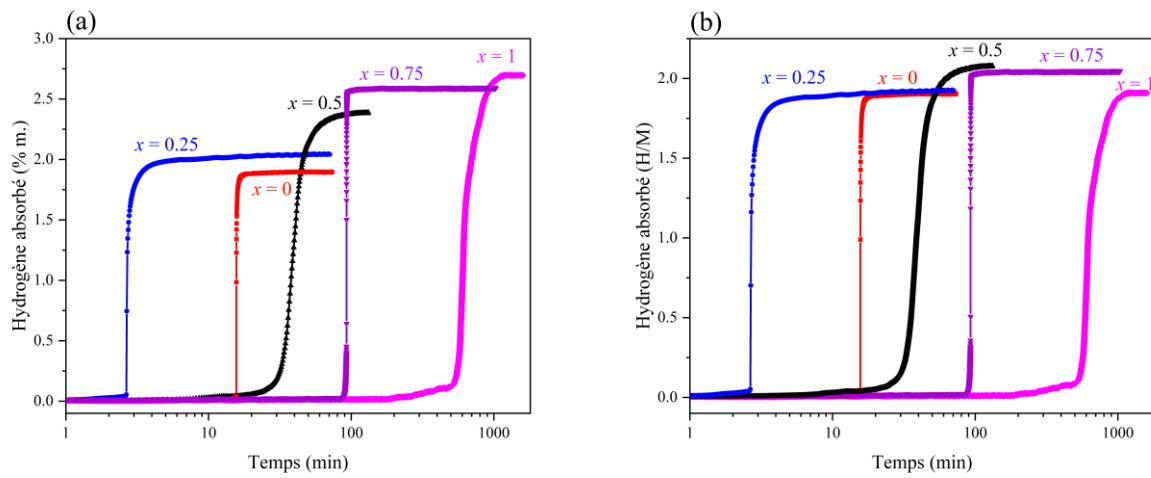
# CHAPITRE 4. PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE DE L’HYDROGÈNE DES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE SYNTHÉTISÉS PAR FUSION À ARC

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés de sorption de l’hydrogène des AHE synthétisés par fusion à l’arc. Les paramètres thermodynamiques déterminés à partir des mesures des courbes Pression-Composition-Isotherme (en désorption) sont analysés et discutés. Une étude des paramètres thermodynamique en utilisant une méthode appelée « méthode Van’t Hoff directe » est aussi détaillée. Enfin, un comparatif et une critique de nos résultats avec ceux de la littérature sont présentés à la fin du chapitre.

## 4.1. Résultats

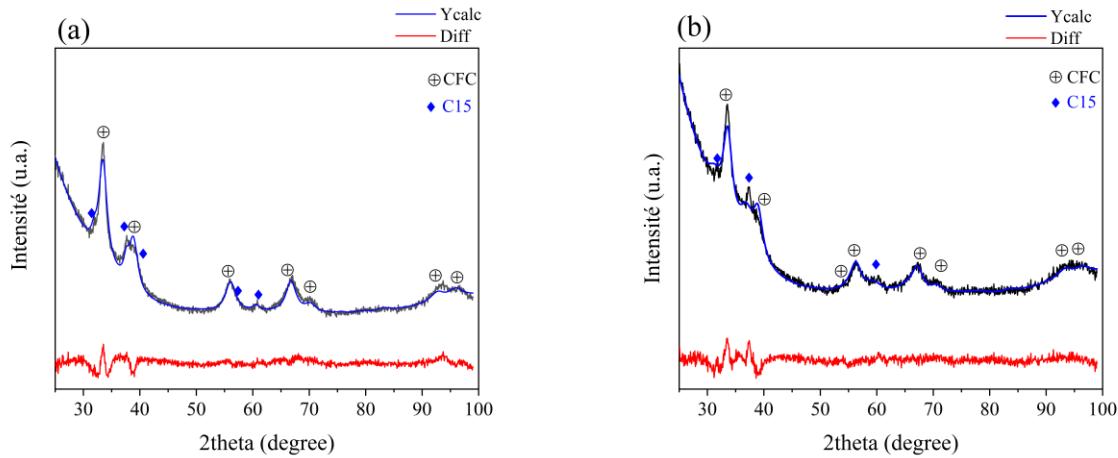
### 4.1.1. Stockage de l’hydrogène et caractérisation des alliages $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ).

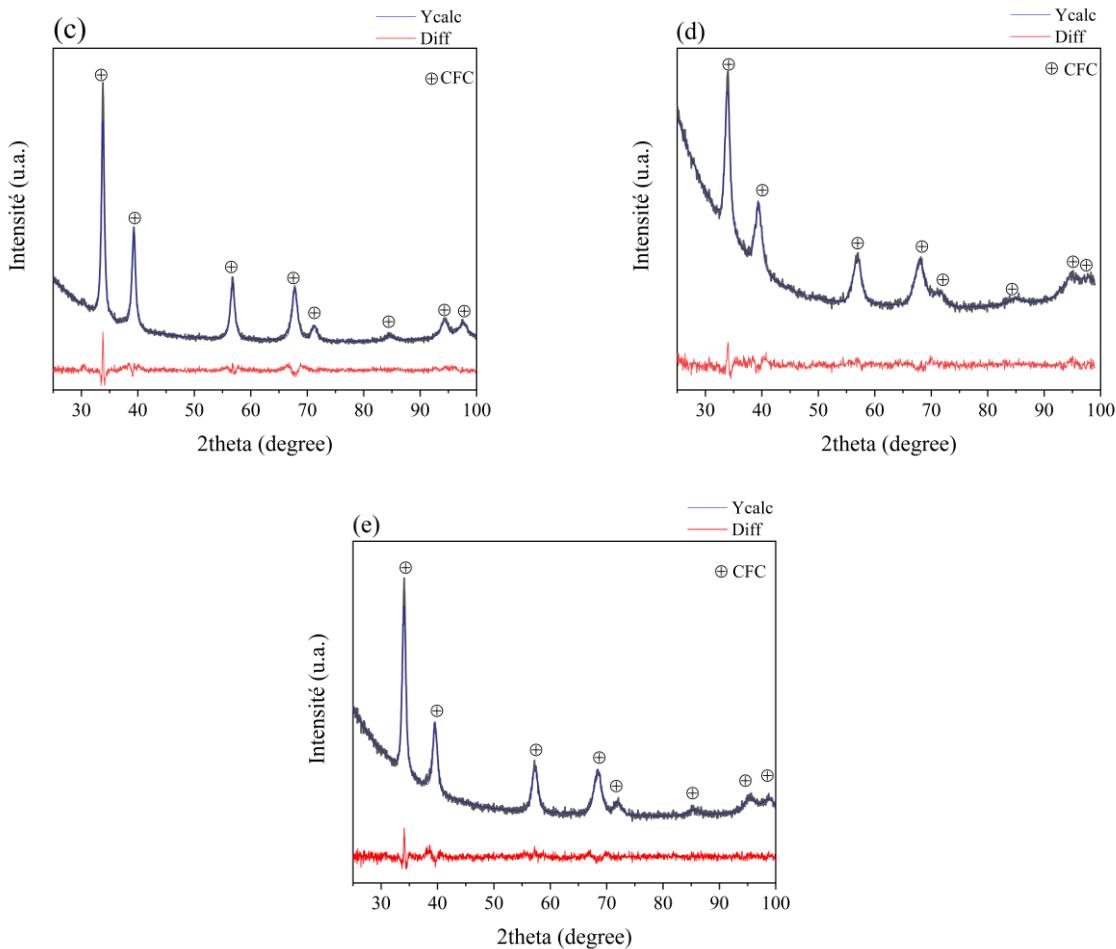
La première hydrogénéation (activation) des alliages  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  (avec  $x = 0$  à  $1$  par pas de  $0.25$ ) a été réalisée à température ambiante sous  $20$  bars de pression d’hydrogène et sans traitement thermique préalable. Les résultats sont présentés à la Figure 4.1. Comme prévu, le remplacement d’un élément lourd (Hf) par un élément plus léger (Ti), entraîne une augmentation de la capacité gravimétrique de stockage de l’hydrogène (% m.) (de  $1.91$  % m. à  $2.70$  % m.) (Figure 4.1 (a)). Cependant, pour tous les alliages étudiés, les capacités des hydrures métalliques sont proches de, mais ne dépassent pas  $\text{H/M} = 2$  (Figure 4.1 (b)). Ainsi, le remplacement du Hf par le Ti a un effet sur la capacité gravimétrique, car les alliages deviennent plus légers, mais ne change pas le nombre d’atomes d’hydrogène stockés dans la maille élémentaire.



**Figure 4.1** Courbes de première hydrogénéation à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène des alliages Hf<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>NbVZr (avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1), quantité d'hydrogène stocké (a) en % m., (b) en H/M. Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique.

Après la première hydrogénéation, la structure cristalline des hydrures a été étudiée par DRX. Les résultats sont présentés à la Figure 4.2. Les paramètres de la structure cristalline et l'abondance de chaque phase de tous les échantillons hydrogénés, tels que déterminés par l'affinement de type Rietveld, sont présentés dans le Tableau 4.1.





**Figure 4.2** Diffractogrammes des alliages  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  à l'état hydrogéné pour : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.5$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ . La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement Rietveld.

**Tableau 4.1** Paramètres cristallins des alliages hydrurés de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  après synthèse par fusion à l'arc.  
L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Composition	Structure	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Taille des cristallites (nm)	Micro-deformation (%)	Abondance des phases (%)
$\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	CFC	4.654 (3)	100.8 (2)	3.4 (1)	0.21 (6)	87
	C15	7.957 (8)	504.2 (7)	5.4 (6)	---	13
$x = 0.25$	CFC	4.637 (4)	99.7 (3)	3.2 (2)	---	83
	C15	7.956 (6)	504.1 (8)	6.4 (4)	---	17
$x = 0.5$	CFC	4.582 (1)	96.2 (3)	13.3 (2)	0.25 (1)	100
$x = 0.75$	CFC	4.576 (2)	95.8 (9)	11.4 (8)	0.58 (1)	100
$x = 1$	CFC	4.540 (1)	93.6 (5)	18.2 (7)	0.43 (1)	100

Comme mentionné dans le chapitre 3, les alliages bruts de synthèse correspondant à  $x = 0$  et  $x = 0.25$  sont multiphasés (contenant des phases CC et C15). Une fois hydrogénée, la structure cristalline est constituée majoritairement d'une structure CFC et minoritairement d'une structure C15. Il a été rapporté que les structures CFC ou QC sont adoptées par un AHE ayant, avant hydrogénéation, une structure cristalline CC [1-3]. Les alliages riches en titane ( $x = 0.5, 0.75$  et  $1$ ) adoptent une structure cristalline CFC. Pour tous les alliages étudiés dans notre travail, nous avons effectué l'affinement de type Rietveld avec les deux structures cristallines possibles (CFC et QC), mais l'affinement de type Rietveld effectué avec une structure CFC présente de meilleurs résultats que l'affinement effectué en considérant une structure cristalline QC. De plus, le fait d'avoir une structure CFC suite à l'étape d'activation est en accord avec la plupart des rapports sur les dihydrures des AHE [4,5].

En comparant l'état brut de synthèse et l'état hydruré, on confirme que la structure cristalline CC se transforme en CFC. La structure C15 est maintenue (avec une variation du paramètre de maille). Un bon accord des abondances relatives des phases entre les structures « hydrurée et non hydrurée » est observé : par exemple, pour l'alliage HfNbVZr ( $x = 0$ ), après hydrogénéation, on a 85 % de phase CFC et 15 % de phase C15 alors qu'avant hydrogénéation, on avait 87 % de phase CC et 13 % de phase C15. Ceci démontre que la structure CC (présente à l'état brut de synthèse) a été complètement transformée en CFC suite à l'hydrogénéation.

Comme le volume de la maille des hydrures est plus grand qu'à l'état brut de synthèse, il est possible d'utiliser l'expansion de volume pour estimer la quantité d'hydrogène présente dans chaque phase. Pour trouver la variation par formule unitaire on prend le volume de la phase CC divisé par 2, et le volume de la phase CFC divisé par 4, et on fait la différence qui correspond à la différence de volume par formule unitaire (appelé par la suite  $\Delta V$ ). Ainsi, nous pouvons calculer le volume que peut prendre un atome d'hydrogène en utilisant la relation  $H/M = \Delta V/V_H$  avec  $H/M = 2$  (en général,  $H/M$  pour une phase CFC est égal à 2) [6]. On obtient une valeur moyenne pour le volume d'hydrogène ( $V_H$ ) de  $2.7 \text{ \AA}^3$ , qui est proche de l'expansion volumique que Peisl a trouvée pour une large gamme de matériaux, qui est de  $2.9 \text{ \AA}^3$  [7].

Il est intéressant de comparer les capacités de stockage de l'hydrogène (en  $H/M$ ) mesurées expérimentalement, avec la valeur (en  $H/M$ ) déterminée à partir de l'expansion du volume de la maille (appelée par la suite quantité d'hydrogène estimée). Pour les alliages riches en Hf ( $x = 0$  et  $0.25$ , qui sont des alliages multiphasés), les valeurs  $H/M$  sont calculées pour chacune des phases CFC et C15 et présentées dans le Tableau 4.2.

La capacité de stockage de l'hydrogène mesurée (en % m.) avec l'appareil de type Sievert est la capacité totale d'hydrogène présente dans l'hydrure et nous ne pouvons pas distinguer la quantité d'hydrogène

absorbée par chaque phase seule. Afin de pouvoir déterminer la quantité d'hydrogène dans chaque phase (CFC et C15 séparément), nous avons effectué les étapes suivantes :

(i) Calcul du % m. pour la phase CFC :  $\%m. = \frac{H}{M_{\text{alliage } x=0}} * 100 = \frac{2}{105.9} * 100 = 1.89\%$

(on considère H = 2 pour un hydrure de structure CFC et  $M_{\text{alliage}}$  est la masse molaire de l'alliage HfNbVZr ( $x = 0$ ) pris comme exemple dans ce cas).

(ii) Calcul du % m. de la phase CFC en tenant compte de l'abondance de la phase CFC :

$$(1.89 \times 0.85) = 1.60 \quad (0.85 \text{ étant l'abondance de la phase CFC de l'alliage } x=0).$$

(iii) La contribution calculée de la phase C15 est alors :

$$\% \text{ m. mesuré (valeur expérimental)} - \% \text{ m. de la phase CFC (déterminé à l'étape (ii))} : 1.91 \% \text{ m} - 1.60 \% \text{ m} = 0.31 \% \text{ m.}$$

(iv)  $\%m. = \frac{\text{Contribution de la phase C15 (déterminé à l'étape(iii))}}{\text{Abondance de la phase C15 (alliage } x=0)} = \frac{0.31\%}{0.15} = 2 \% \text{ m.}$

(v)  $H/M \text{ C15} : \% \text{ m} * MM_{\text{C15}} = \left(\frac{2}{100} * 90.74\right) = 1.9$

(Cette valeur est appelée « calculé à partir de la quantité totale d'hydrogène mesuré » et présentée dans le Tableau 4.2).

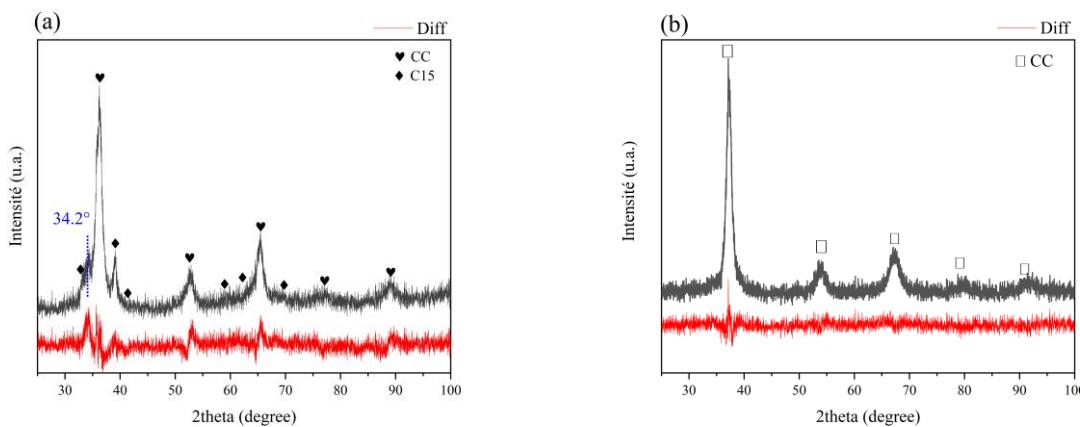
Pour les phases de Laves, et comme le montre le Tableau 4.2, les valeurs H/M estimées sont inférieures à celles mesurées. En considérant les sources d'erreurs possibles dans ce calcul on ne peut pas attribuer cette différence à une seule cause. Cependant, les deux méthodes donnent des résultats comparables et on obtient un volume d'hydrogène de l'ordre de  $2.7 \text{ \AA}^3$ . En ce qui concerne les phases CFC présentes dans les alliages riches en Ti ( $x = 0.5, 0.75$  et  $1$ ) les valeurs de H/M estimées sont proches des valeurs H/M mesurées, soit environ 2 H/M.

**Tableau 4.2** Estimation de la quantité d'hydrogène (en % m. et en H/M) pour les phases de Laves de type C15 et pour les phases CFC.

Composition $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	C15				CFC		
	$\Delta V_{\text{C15}}$ ( $\text{\AA}^3$ )	Quantité d'hydrogène estimée dans la phase C15 (H/M) $\Delta V_{\text{C15}}/2.7$	%m. calculé à partir de la quantité totale d'hydrogène mesuré	H/M calculé à partir de la quantité totale d'hydrogène mesuré	$\Delta V_{\text{CFC}}$ ( $\text{\AA}^3$ )	Quantité d'hydrogène estimée dans la phase CFC (H/M) $\Delta V_{\text{CFC}}/2.7$	Quantité d'hydrogène mesurée
<b>0</b>	3.7	1.4	2	1.9	5.7	2.1	-
<b>0.25</b>	4.3	1.6	2.2	1.8	5.8	2.1	-
<b>0.5</b>	---	---	---	---	5.2	1.9	2.1
<b>0.75</b>	---	----	---	---	5.4	2.0	2.0
<b>1</b>	---	---	---	---	5.2	1.9	1.9

### Déshydrogénéation :

Les alliages  $\text{HfNbVZr}$  ( $x = 0$ ) et  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) ont été sélectionnés pour étudier leur état totalement déshydruré après six cycles d'absorption/désorption. Ces deux compositions ont été étudiées, car i) ce sont les alliages totalement substitués ; ii) l'un est monophasé ( $x = 1$ ) et l'autre ( $x = 0$ ) est multiphasé. Après avoir atteint l'hydrogénéation complète, les échantillons ont été soumis à un vide dynamique pendant deux heures à  $375^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes de rayons X des échantillons déshydrogénés sont présentés à la Figure 4.3. Les paramètres des structures cristallines sont présentés dans le Tableau 4.3.



**Figure 4.3** Diffractogrammes des alliages (a)  $\text{HfNbVZr}$  et (b)  $\text{TiNbVZr}$  après déshydrogénéation à  $375^\circ\text{C}$  sous vide dynamique.

**Tableau 4.3** Paramètres cristallins des alliages HfNbVZr et TiNbVZr bruts de synthèse et après désorption à 375 °C sous vide dynamique. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Composition Hf <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> NbVZr	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Taille de cristallites (nm)	Micro- déformations (%)	Abondance des phases (%)
<i>Brut de synthèse</i>	<i>x = 0</i>	CC	3.392 (6)	39.03 (2)	9.4 (2)	0.18 (1)
		C15	7.459 (5)	415.1 (9)	13 (1)	---
	<i>x = 1</i>	CC	3.311 (2)	36.31 (3)	12.7 (7)	0.41 (1)
						100
	<i>Désorbé</i>	<i>x = 0</i>	CC	3.479 (1)	42.14 (5)	4.6 (1)
			C15	7.642 (3)	446.3 (5)	8.6 (6)
		<i>x = 1</i>	CC	3.399 (1)	39.30 (4)	7.5 (2)
					0.45 (1)	100

**Pour l'alliage HfNbVZr** ( $x = 0$ ), deux phases (CC et C15) sont présentes après déshydrogénéation comme dans l'échantillon brut de synthèse. On note cependant un épaulement à 34.2°. Il est peut être causé par une certaine asymétrie due à une variation de composition chimique de la phase CC.

On retrouve après déshydrogénéation les deux phases qui existaient après synthèse. Toutefois, les paramètres de maille sont plus élevés dans l'échantillon après déshydrogénéation si on les compare à ceux « brut de synthèse ». Ainsi, le volume de la maille de la phase CC après déshydrogénéation est de 42 Å<sup>3</sup> alors qu'il n'était que de 39 Å<sup>3</sup> dans l'échantillon brut de synthèse. Pour la phase C15, le volume de la cellule unitaire après déshydrogénéation est de 437.1 Å<sup>3</sup> alors qu'à l'état brut de synthèse il était de 415.4 Å<sup>3</sup>. Ceci indique que les phases CFC et C15 ne sont pas complètement déhydrurées et qu'elles contiennent encore de l'hydrogène.

Comme pour les échantillons entièrement hydrogénés, une estimation de la quantité d'hydrogène peut être faite. En supposant le volume pour un atome d'hydrogène de 2.7 Å<sup>3</sup> (comme déterminé précédemment), la quantité d'hydrogène encore présente (non désorbée) dans chacune des phases peut être calculée. Pour la phase C15, la quantité d'hydrogène en % massique est de 0.39 %. Cette quantité est de 0.55 % pour la phase CC. Ainsi l'hydrogène est en solution solide dans les structures C15 et CC. On peut alors estimer la quantité d'hydrogène dans l'ensemble du matériau (*i.e.* les deux phases C15 + CC) : 0.53 % massique pour tout l'alliage en tenant en compte l'abondance des phases (en bleu) (*i.e.* 0.55\*0.85 + 0.39\*0.15 = 0.53%).

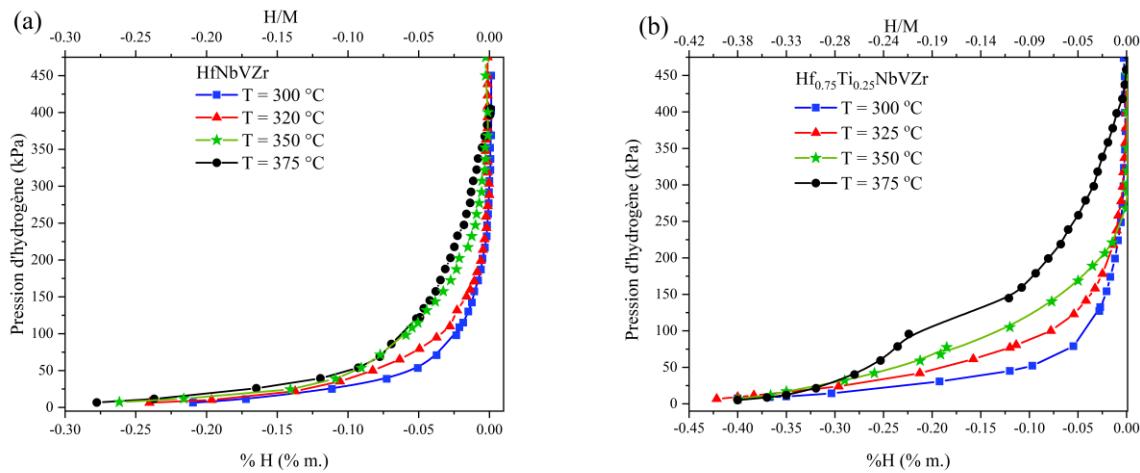
**Pour l'alliage TiNbVZr** ( $x = 1$ ), le diffractogramme présenté à la Figure 4.3 (b) montre la présence d'une seule phase CC ayant un volume de maille de 39.30 Å<sup>3</sup> qui est légèrement plus grand que le volume de la phase CC présent à l'état brut de synthèse (36.31 Å<sup>3</sup>). Cela indique que, comme pour la composition HfNbVZr, l'hydrogène n'a pas été entièrement désorbé. Considérant un volume d'hydrogène de 2.7 Å<sup>3</sup>,

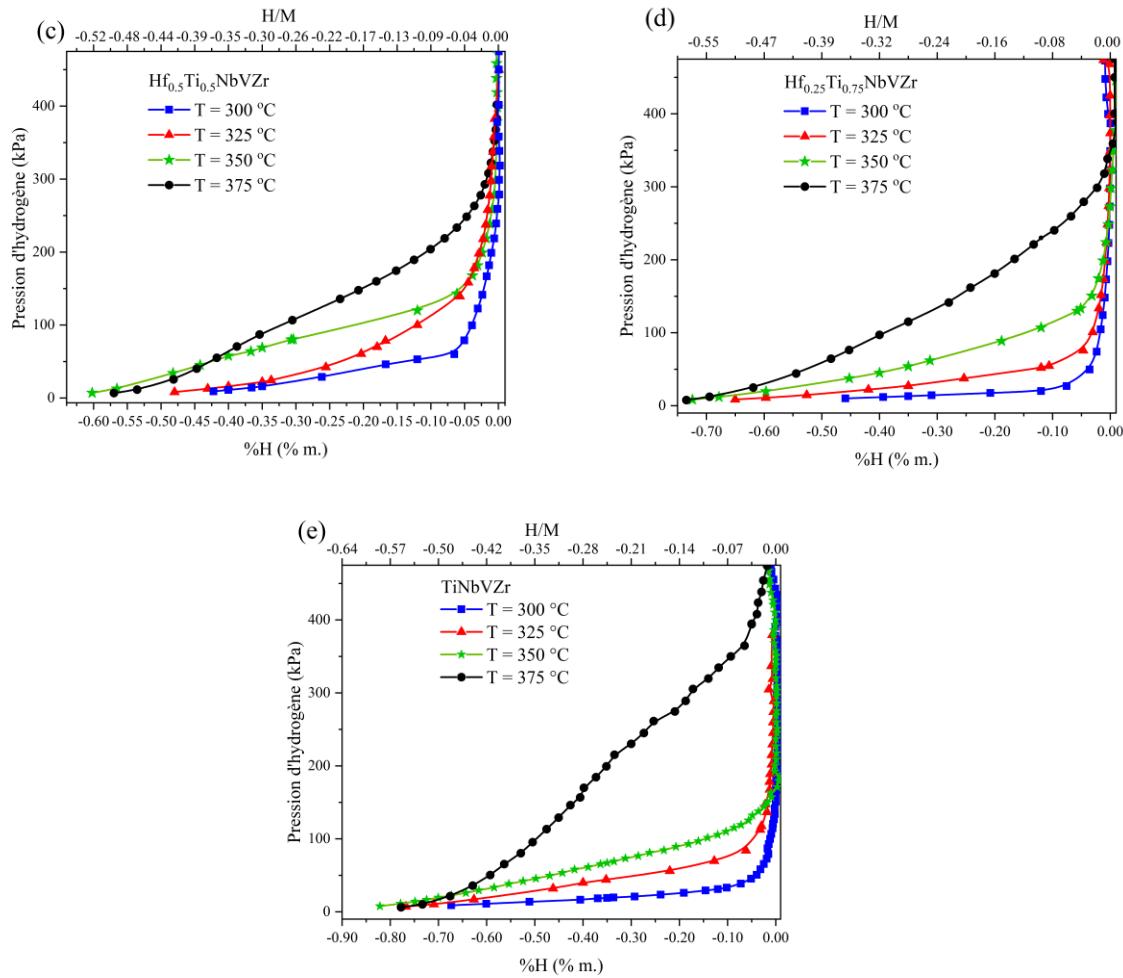
l'alliage contient 0.55 H/M ce qui correspond à 0.78 % massique d'hydrogène. Ce résultat est en bon accord avec les résultats publiés par Nygård *et al.* [8]. Ces auteurs ont étudié la désorption par un suivi *in situ* par diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron de l'alliage  $(\text{TiNbVZr})\text{H}_2$ . Leurs résultats montrent que pour cette composition, la structure CFC hydrurée se transforme en une structure CC contenant de l'hydrogène en solution solide (toutefois, cette quantité n'est pas indiqué dans l'article) [8].

Ainsi, les deux alliages ( $\text{TiNbVZr}$  et  $\text{HfNbVZr}$ ) ne peuvent pas être totalement déshydrogénés dans les conditions que nous appliquons.

#### 4.1.2. Propriétés de sorption d'hydrogène

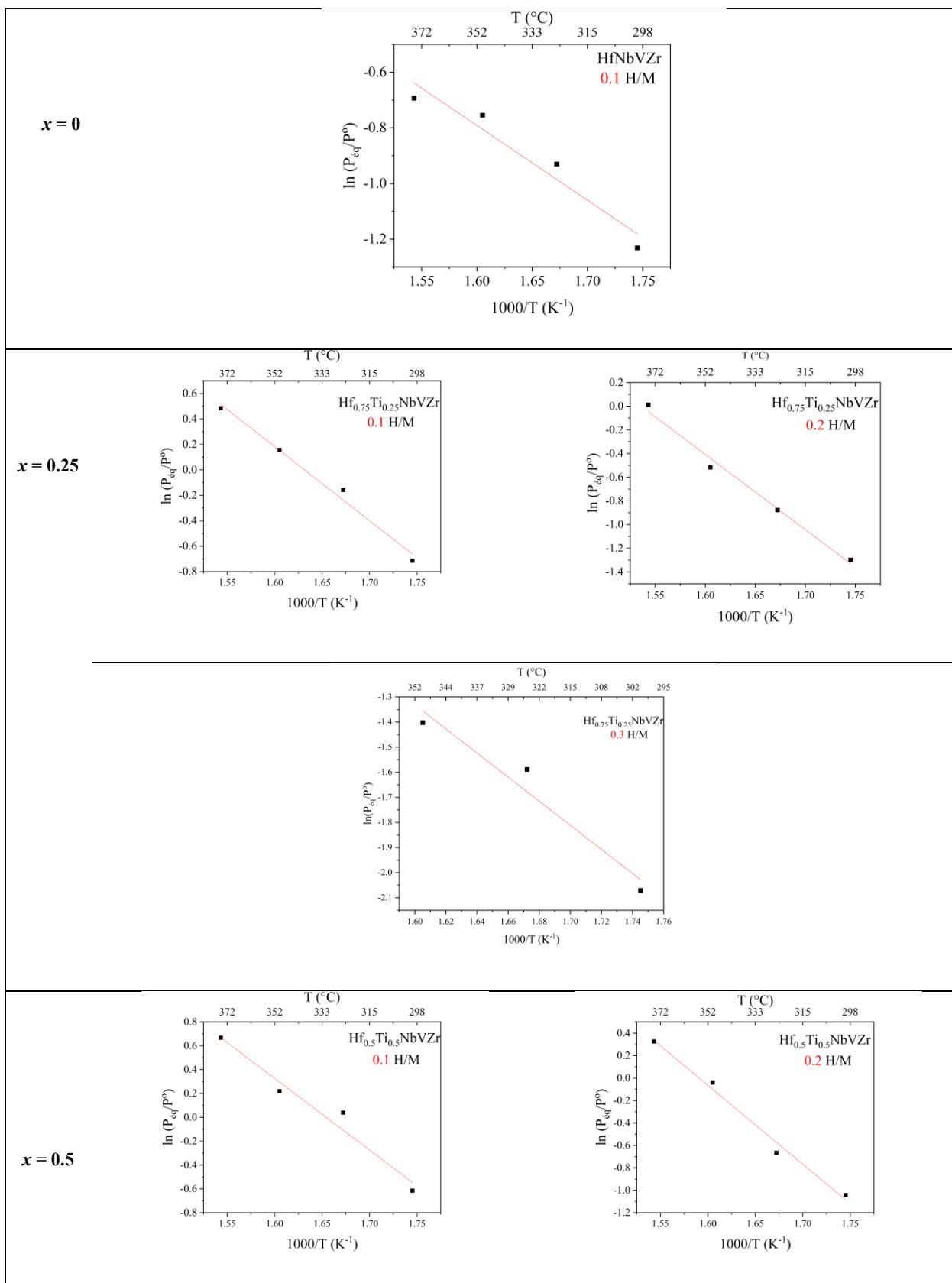
Après la première activation, les isothermes de désorption ont été enregistrés en diminuant la pression par pas de 15 kPa et les courbes enregistrées sont présentées à la Figure 4.4. Les capacités désorbées vont de 0.28 H/M (pour  $x = 0$ ) à 0.58 H/M (pour  $x = 1$ ). Ces isothermes correspondent à la transition du dihydrure au monohydrure [9,10]. En effet, la pression d'équilibre du monohydrure est trop faible pour être atteinte avec notre appareil. La pente observée sur les courbes de PCIs peut être expliquée par l'organisation des atomes métalliques en solution solide. Une telle organisation conduit à une distribution d'énergie des sites interstitiels dans une solution solide d'alliages CC.

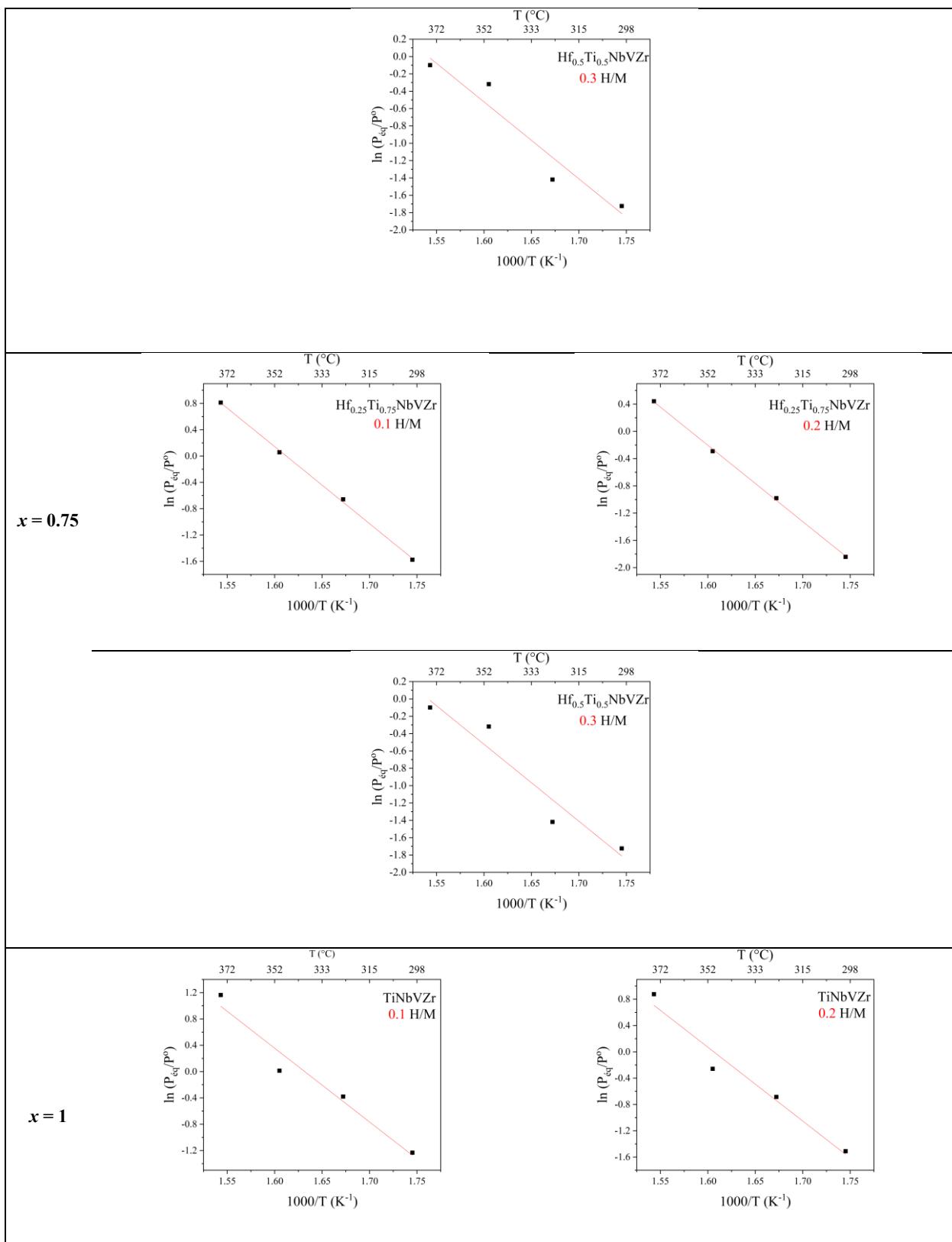


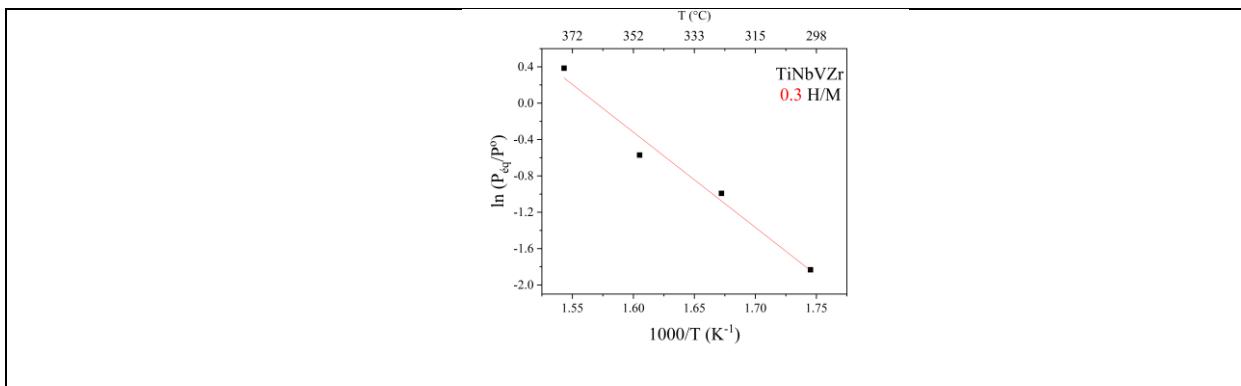


**Figure 4.4** Courbes Pression-Composition-Isotherme à 300, 325, 350 et 375 °C pour les alliages (a) HfNbVZr, (b) Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr, (c) Hf<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>NbVZr, (d) Hf<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>NbVZr et (e) TiNbVZr.

Les tracés de Van't Hoff (*cf.* chapitre 1) permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie de la déshydrogénation du  $\gamma$ -dihydru. Toutefois, il n'est pas ais $\acute{e}$  de déterminer des pressions d'équilibre sur nos tracés et nous avons défini différentes valeurs de pressions d'équilibre en prenant les pressions correspondant à différentes valeurs de H/M (*e.g.* 0.1, 0.2 et 0.3 H/M). Les courbes de Van't Hoff pour les cinq compositions sont construites à partir des données des isothermes de désorption et sont présentées en Figure 4.5. Les paramètres thermodynamiques (enthalpie et entropie) pour toutes les compositions sont reportés dans le Tableau 4.4.







**Figure 4.5** Courbes de Van't Hoff construites à partir des valeurs de pressions correspondants à des valeurs de H/M = 0.1, 0.2 et 0.3 (déduites des isothermes de désorption représentées à la Figure 4.4).

**Tableau 4.4** Paramètres thermodynamiques des AHE de composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  (avec  $x = 0 - 1$ ) pour différentes valeurs de H/M. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

	0.1 H/M		0.2 H/M		0.3 H/M	
Composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$	$\Delta H$ (kJ.(mol H <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.(mol H <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$
$x = 0$	-22 (4)	29 (7)	---	---	---	---
$x = 0.25$	-48 (4)	79 (6)	-53 (4)	81 (6)	-40 (9)*	52 (15)*
$x = 0.5$	-50 (7)	83 (11)	-58 (5)	93 (8)	-73 (15)	114 (24)
$x = 0.75$	-97 (2)	157 (4)	-93 (2)	147(3)	-87 (3)	135 (5)
$x = 1$	-93 (13)	152 (22)	-93 (13)	151 (21)	-87 (9)	137 (5)

\*Pour cet alliage, les couples ( $\ln(P_{eq}/P^o)$  vs  $1000/T$ ) pour  $T = 300, 325$  et  $350$  °C sont prises en compte. Le couple ( $\ln(P_{eq}/P^o)$  vs  $1000/T$ ) avec  $T = 375$  °C est un point aberrant.

Les variations de valeur d'enthalpies et d'entropies observées pour les différentes valeurs de H/M (reportées dans le Tableau 4.4) sont liées au plateau en pente tel que vu sur les PCT (Figure 4.4). Ce Tableau montre que pour  $x = 1$  la variation d'enthalpie est très faible. Elle est un peu plus grande pour  $x = 0.25$  et  $0.75$  et maximal pour  $x = 0.5$ . La raison de ce phénomène n'est pas totalement expliquée, mais il semble être lié au désordre (terme entropique) entre le Ti et Hf qui est maximal pour  $x = 0.5$ .

On peut noter qu'avec l'augmentation de la teneur en Ti (de 0 dans  $HfNbVZr$  à 1 dans  $TiNbVZr$ ) et pour une valeur H/M égal à 0.1, la valeur d'enthalpie passe de -22 kJ.(mol H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> pour  $x = 0$  à -93 kJ.(mol H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> pour  $x = 1$  (cf. Tableau 4.4). Cela peut être dû à l'enthalpie des hydrures formés, ou au paramètre de maille, ou encore à l'entropie (désordre). Il est difficile de déterminer une raison unique à ces observations.

Le Tableau 4.4 montre que pour 0.1 H/M, et en remplaçant le Hf par le Ti pour  $x = 0$  à 0.75, on observe une variation linéaire des valeurs thermodynamiques. Cette variation linéaire n'existe pas pour les alliages

avec  $x = 0.75$  et  $1$ . La présence d'éléments 5d (Hf) et 3d (Ti) entraîne des différences des environnements chimiques ce qui n'existe pas pour  $x = 1$  (et moins pour  $x = 0.75$ ). Pour vérifier cette hypothèse, il aurait été souhaitable de préparer un alliage dopé avec 2 à 5 % d'Hf (*e.g.* préparer l'alliage  $\text{Hf}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{NbVZr}$ ).

Les alliages avec  $x = 0.75$  et  $1$ , possèdent des valeurs thermodynamiques semblables quel que soit la valeur de H/M (Tableau 4.4). Toutefois, il est important de considérer avec prudence les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ), car elles peuvent être sujettes à une erreur non négligeable.

Dans notre étude, il n'existe pas de corrélation évidente entre le paramètre de maille et les valeurs thermodynamiques. Le paramètre de maille de la structure CFC des hydrures est exprimé en fonction des valeurs d'enthalpies et d'entropies déterminées pour un H/M égal à  $0.1$  et présentés en Figure 4.6. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que les alliages ayant  $x = 0.25$  et  $0.5$  présentent des valeurs d'enthalpie similaire en ayant des paramètres de maille différents. Ceci est également vrai pour les valeurs d'entropie.

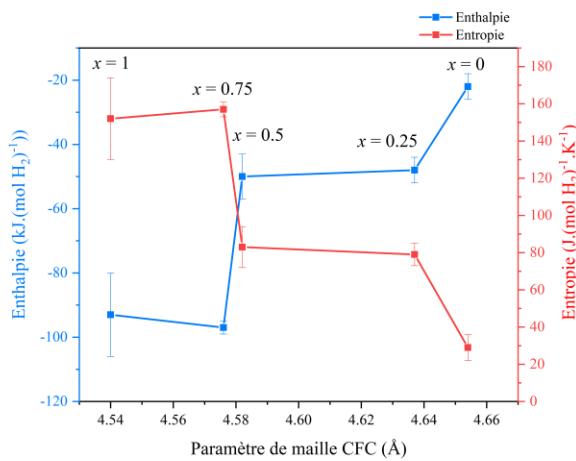


Figure 4.6 Enthalpie et entropie en fonction du paramètre de maille CFC des AHE  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ .

Concernant la variation d'entropie ( $\Delta S$ ), elle est souvent considérée comme constante pour tous les systèmes métal-hydrogène (*i.e.*  $130 \text{ J.(mol.H}_2\text{)}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) [11,12]. Elle provient principalement de la perte d'entropie standard de l'hydrogène gazeux lors de l'absorption de l'hydrogène par le métal [10]. Cependant, des valeurs de  $\Delta S$  faibles sont observées pour les compositions avec  $x = 0$  et  $0.25$ , alors que des valeurs supérieures à celles habituellement rencontrées dans les hydrures métalliques ( $\Delta S \approx 130 \text{ J.(mol.H}_2\text{)}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) sont observées pour  $x = 0.75$  et  $1$ . De telles valeurs ont déjà été observées dans les travaux de Bibienne *et al.* [13,14], où les auteurs ont rapporté une valeur d'entropie de  $166$  (8)  $\text{J.(mol.H}_2\text{)}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Ti}_{1.56}\text{V}_{0.18}(\text{FeV})_{0.18}\text{Cr}_{1.08} + 4\%$   $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  [13], et  $169$  (9)  $\text{J.(mol.H}_2\text{)}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour l'alliage  $\text{Ti}_{1.56}\text{V}_{0.36}\text{Cr}_{1.08} + 4\%$   $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  [14]. Néanmoins, ces valeurs élevées n'ont pas été discutées. De plus, pour  $x = 0.5$ , les valeurs d'entropie augmentent de  $83 \text{ J.(mol H}_2\text{)}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour  $0.1 \text{ H/M}$  à  $114 \text{ J.(mol H}_2\text{)}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour  $0.3 \text{ H/M}$ , alors que les

valeurs d'entropie diminuée pour l'alliage  $x = 1$ . Il est donc difficile de n'attribuer la cause de ces valeurs d'entropie au seul désordre de l'hydrogène gazeux et un autre paramètre d'entropie doit probablement avoir un rôle.

Les alliages riches en Ti présentent une pression d'équilibre de désorption plus élevée que les alliages riches en Hf. Ceci est en contradiction avec les constatations précédentes (*i.e.* plus l'alliage est enrichi en Ti plus il est stable) et est probablement à mettre en relation avec les fortes variations entropiques (de 29 à 152 J/mol H<sub>2</sub>/K). Ainsi, avec l'augmentation de la teneur en Ti (qui entraîne une diminution de la valeur du paramètre de maille), la pression d'équilibre augmente. Cette tendance est déjà signalée pour les alliages AB<sub>2</sub> [15] et CC [16]. Par exemple, il a été rapporté dans le travail de Matsunaga *et al.* [16] que la pression d'équilibre des alliages TiCrV, ayant une structure CC, augmente avec la diminution du paramètre de maille. D'après ce qu'on voit dans notre étude, la variation du paramètre de maille ne semble pas être une explication légitime. La prise en compte de la stabilité des hydrures de titane et d'hafnium ne permet pas non plus d'expliquer ces valeurs car les deux hydrures sont très stables (selon les références [17-19], les valeurs d'enthalpies varient de -132 kJ/mol à -142 kJ/mol pour HfH<sub>2</sub> et de -123 kJ/mol à -179 kJ/mol pour TiH<sub>2</sub>).

#### **Compensation Enthalpie – Entropie (CEE) :**

Les résultats obtenus précédemment (Tableau 4.4), montrent qu'en augmentant la teneur en Ti, la valeur d'enthalpie diminue et celle de l'entropie augmente. Ce phénomène appelé, la Compensation Enthalpie - Entropie (CEE) désigne la corrélation observée parfois entre les valeurs d'enthalpie et d'entropie. Une corrélation similaire a déjà été rapportée dans les travaux de Bibienne *et al.* concernant le système Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Cr<sub>37</sub> [13].

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) pour tous les échantillons sont déterminées pour une valeur de H/M égal à -0.16 (c'est-à-dire une désorption de 0.16) car c'est la valeur qui permettait de considérer toutes les compositions. Néanmoins, cela conduit à une désorption (très) partielle pour tous les échantillons. Ainsi, arbitrairement, une valeur de H/M comprise entre 0.1 et 0.2 H/M désorbé a été considérée permettant (i) d'avoir une désorption suffisante (ii) de prendre en compte les cinq compositions ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). Pour les -0.16 H/M désorbé considérés, les paramètres thermodynamiques sont déterminés pour les cinq compositions et présentés dans le Tableau 4.5.

**Tableau 4.5** Paramètres thermodynamiques, quantité d'hydrogène désorbé en H/M des AHE de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$ .

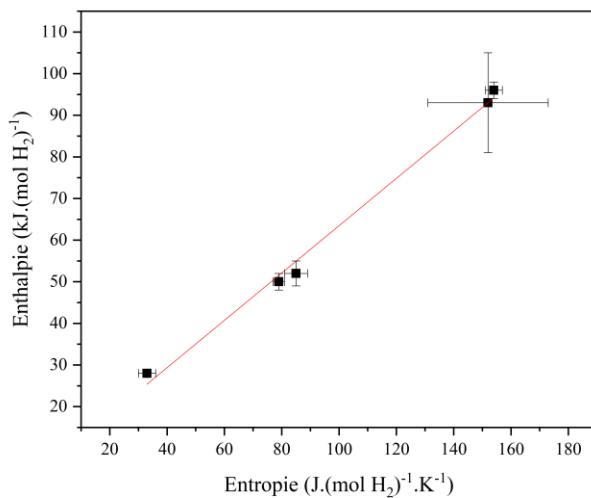
L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Composition $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	$\Delta H$ (kJ.(mol H <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.(mol H <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	H/M
$x = 0$	-28 (1)	33 (3)	0.16
$x = 0.25$	-50 (2)	79 (2)	0.16
$x = 0.5$	-52 (3)	85 (4)	0.16
$x = 0.75$	-96 (2)	154 (3)	0.16
$x = 1$	-93 (12)	152 (21)	0.16

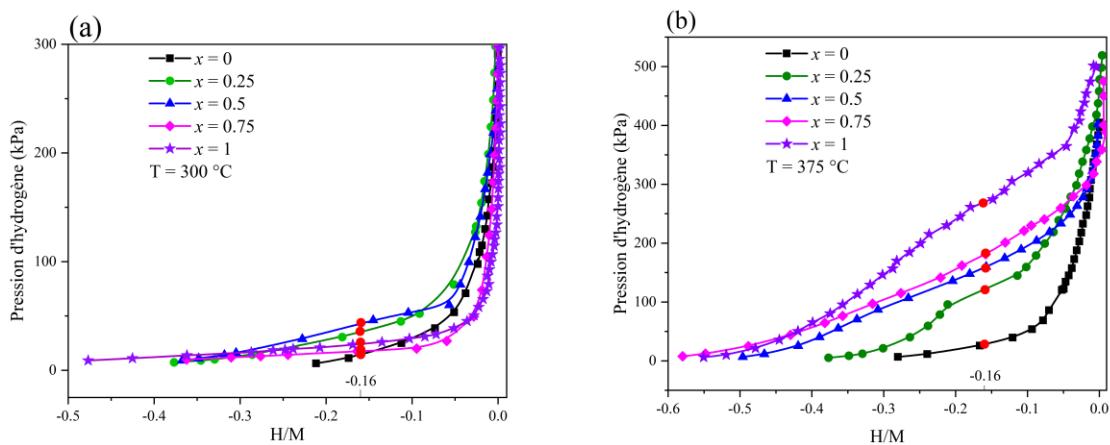
La régression linéaire de la variation d'enthalpie en fonction de la variation d'entropie est présentée à la Figure 4.7. La pente de la régression linéaire définit la température de compensation et est déterminée comme étant de 567 (22) K (*i.e.* 294 (22) °C). Nos résultats semblent suggérer l'existence d'une température de compensation. Toutefois, une étude plus approfondie montre que cette température de compensation est artificielle. Ce sujet est discuté dans la suite.

Pour cette température de compensation déterminée (*i.e.* 294 (22) °C), la pression d'équilibre doit être approximativement la même pour toutes nos compositions. Les courbes PCT correspondant aux cinq alliages à des températures de 300 °C et 375 °C sont rassemblés en Figure 4.8. Comme montré à la Figure 4.8 (a) par des points rouges, les pressions d'équilibre correspondant aux divers alliages à 300 °C ne sont pas identiques (la variation est de l'ordre de quelques dizaines de kPa). De plus, ces valeurs de pressions d'équilibre n'évoluent pas de manière monotone avec le taux de remplacement de l'Hf par le Ti. On observe qu'à 375 °C (Figure 4.8 (b)), les pressions d'équilibre évoluent de manière monotone avec le taux de remplacement.

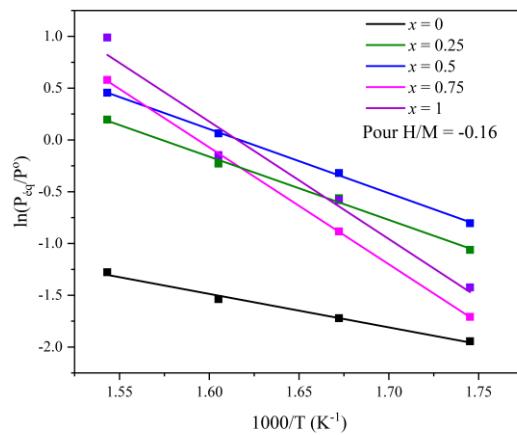
Pour les divers alliages, le tracé des courbes de Van't Hoff pour une valeur de -0.16 H/M est représenté en Figure 4.9. La Figure 4.9 montre clairement la présence de deux familles de courbes (les alliages avec  $x = 0.25$  et  $0.5$  et les alliages avec  $x = 0.75$  et  $1$ ) ce qui indique la présence d'un phénomène autre que la Compensation Enthalpie-Entropie dans ces alliages.



**Figure 4.7** Variation de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) en fonction de la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ).



**Figure 4.8** Courbes Pression-Composition-Isotherme pour les alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  à (a)  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b)  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les points rouges correspondent aux différentes valeurs de pressions d'hydrogène pour  $-0.16\text{ H/M}$ .

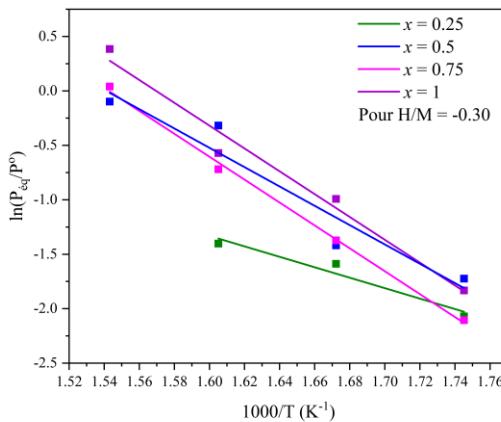


**Figure 4.9** Tracé de Van't Hoff pour les alliages de compositions  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0 - 1$ ) pour une valeur de  $H/M$  de -0.16.

Comme la Figure 4.8 (a) montrait que les pressions d'équilibres étaient identiques à 300 °C pour une valeur de -0.3 H/M, les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) pour tous les échantillons ont été déterminés pour une valeur de H/M égal à -0.3 et ils sont rassemblés dans le Tableau 4.6. Les courbes de Van't Hoff correspondantes sont présentées en Figure 4.10.

**Tableau 4.6** Paramètres thermodynamiques des AHE de composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  pour -0.3 H/M. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

<b>-0.3 H/M</b>		
<b>Composition</b> $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$	<b><math>\Delta H</math></b> (kJ.(mol H <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> )	<b><math>\Delta S</math></b> (J.(mol H <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b><math>x = 0</math></b>	---	---
<b><math>x = 0.25</math></b>	-40 (9)	52 (15)
<b><math>x = 0.5</math></b>	-73 (15)	114 (24)
<b><math>x = 0.75</math></b>	-87 (3)	135 (5)
<b><math>x = 1</math></b>	-87 (9)	137 (5)



**Figure 4.10** Tracé de Van't Hoff pour les alliages de composition  $Hf_{1-x}TixNbVZr$  ( $x = 0 - 1$ ) pour une valeur de  $H/M$  de -0.30.

La Figure 4.10 montre la présence d'une seule famille de courbes (celle des alliages avec  $x = 0.75$  et 1) en comparaison aux deux familles observées pour une valeur de -0.16  $H/M$ . Cela suggèrent une potentielle transition de phase entre  $H/M$  égal -0.16 et -0.3.

#### 4.1.3. Méthode Van't Hoff directe

La collecte d'une série de mesures PCI peut prendre plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Ce problème existe même pour les matériaux ayant une cinétique d'absorption et de désorption rapide. Nous avons cherché à utiliser une méthode plus rapide appelée « méthode Van't Hoff directe » discutée dans la référence [20]. Cette méthode permet de réduire le temps nécessaire pour la détermination des grandeurs thermodynamiques et elle est examinée dans ce qui suit.

Afin de tester la fiabilité de cette technique, l'hydrure de magnésium, dont les propriétés thermodynamiques sont parfaitement connues, a été utilisé dans un premier temps afin de servir de référence.

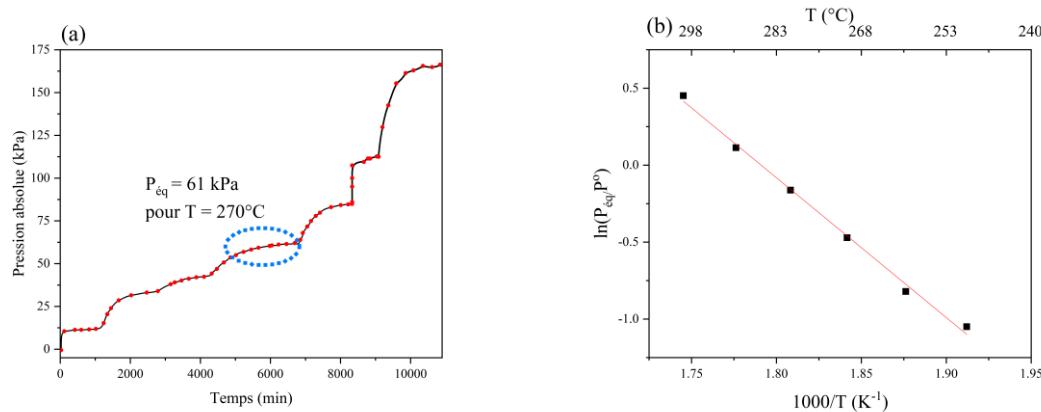
Les étapes de cette expérience sont les suivantes :

- (i) À température ambiante, le système (contenant l'échantillon préalablement hydruré) est mis sous vide dynamique et les jauge de pression sont fixées à 0 kPa (cela permet d'avoir un point de départ identique pour chaque expérience).
- (ii) On ferme toutes les vannes.
- (iii) On augmente la température en fixant une température de consigne  $T_1$ .
- (iv) On attend que la température soit stabilisée.
- (v) Pendant ce temps, l'échantillon désorbe et donc la pression augmente.
- (vi) On attend la stabilisation de la pression ( $P_1$ ).
- (vii) On note le couple ( $P_1, T_1$ ).

- (viii) On augmente la température en fixant une température de consigne  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ).
- (ix) On attend que la température soit stabilisée.
- (x) Pendant ce temps, l'échantillon désorbe et donc la pression augmente.
- (xi) On attend la stabilisation de la pression ( $P_2$ ).
- (xii) On note le couple ( $P_2, T_2$ ).
- (xiii) On répète les étapes (viii) à (xii).

Il est important de faire attention à ce que la quantité d'hydrogène désorbée reste minime par rapport à la quantité totale d'hydrogène désorbable. Ceci est assuré en utilisant une masse importante d'échantillons (à peu près 2g). Comme le volume de la chambre est faible, une légère désorption de l'échantillon va produire une augmentation de pression suffisante pour atteindre le plateau.

En augmentant la température par palier, l'équilibre de désorption est atteint. Les pressions mesurées sont ainsi les pressions à l'équilibre ( $P_{\text{éq}}$ ). Le profil de désorption de l'hydrure de magnésium, en utilisant la méthode de Van't Hoff directe, est illustré à la Figure 4.11 (a). À partir de ces couples ( $P_i, T_i$ ) (mise en évidence pour le couple ( $P = 61 \text{ kPa}$ ,  $T = 270^\circ\text{C}$  sur la Figure 4.11 (a)) il est possible de tracer la variation du logarithme de  $P_i/P_{\text{ref}}$  en fonction de l'inverse de la température (tracé de Van't Hoff directe Figure 4.11 (b)).



**Figure 4.11** (a) Profil pression/temps pour la désorption de l'hydrure de magnésium en utilisant la méthode de Van't Hoff directe, (b) tracée de Van't Hoff de la pression du plateau de désorption à l'équilibre à partir des mesures de Van't Hoff directe.

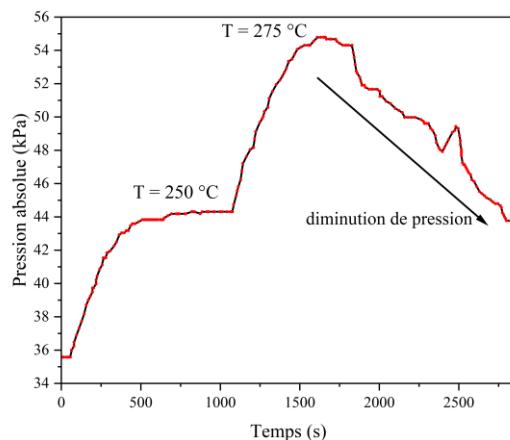
On obtient les valeurs suivantes pour l'enthalpie et l'entropie de réaction :

$$\Delta H = -75 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}; \quad \Delta S = 135 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celle de la littérature, où il est rapporté que la chaleur de la formation de l'hydrure de magnésium est de l'ordre de  $-74.5 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$  [21,22], et son entropie de  $130 \text{ (mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [23,24]. Ceci nous a permis de valider cette méthode. Il était alors possible de l'appliquer aux AHE étudiés au cours de mes travaux.

Avec cette méthode, et pour les alliages  $TiNbVZr$  ( $x = 1$ ) et  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$  ( $x = 0.75$ ), une diminution de la pression a été observée (Figure 4.12 et Figure 4.14 (a)).

Pour l'alliage  $TiNbVZr$ , les valeurs de  $\ln(P_{eq}/P^0)$  en fonction de  $1/T$  sont illustrées à la Figure 4.13 (a). Pour cet alliage et en augmentant la température jusqu'à  $275$  °C, l'échantillon désorbe pour atteindre une pression de  $55$  kPa. Au lieu de se stabiliser à cette pression, on observe une diminution de cette dernière. En premier lieu, nous avons pensé que l'alliage n'était pas totalement hydruré. Nous avons alors cherché à saturer en hydrogène l'échantillon en appliquant une pression de  $20$  bars d'hydrogène à température ambiante. Toutefois, en augmentant à nouveau la température par palier, le même phénomène de diminution de pression a été observé. En effet le tracé de la Figure 4.13 fait clairement apparaître deux zones : l'une entre  $150$  et  $275$  °C et l'autre entre  $300$  et  $375$  °C.



**Figure 4.12** Profil pression/temps pour la désorption de l'AHE de composition  $TiNbVZr$  ( $x = 1$ ) en utilisant la méthode Van't Hoff directe.

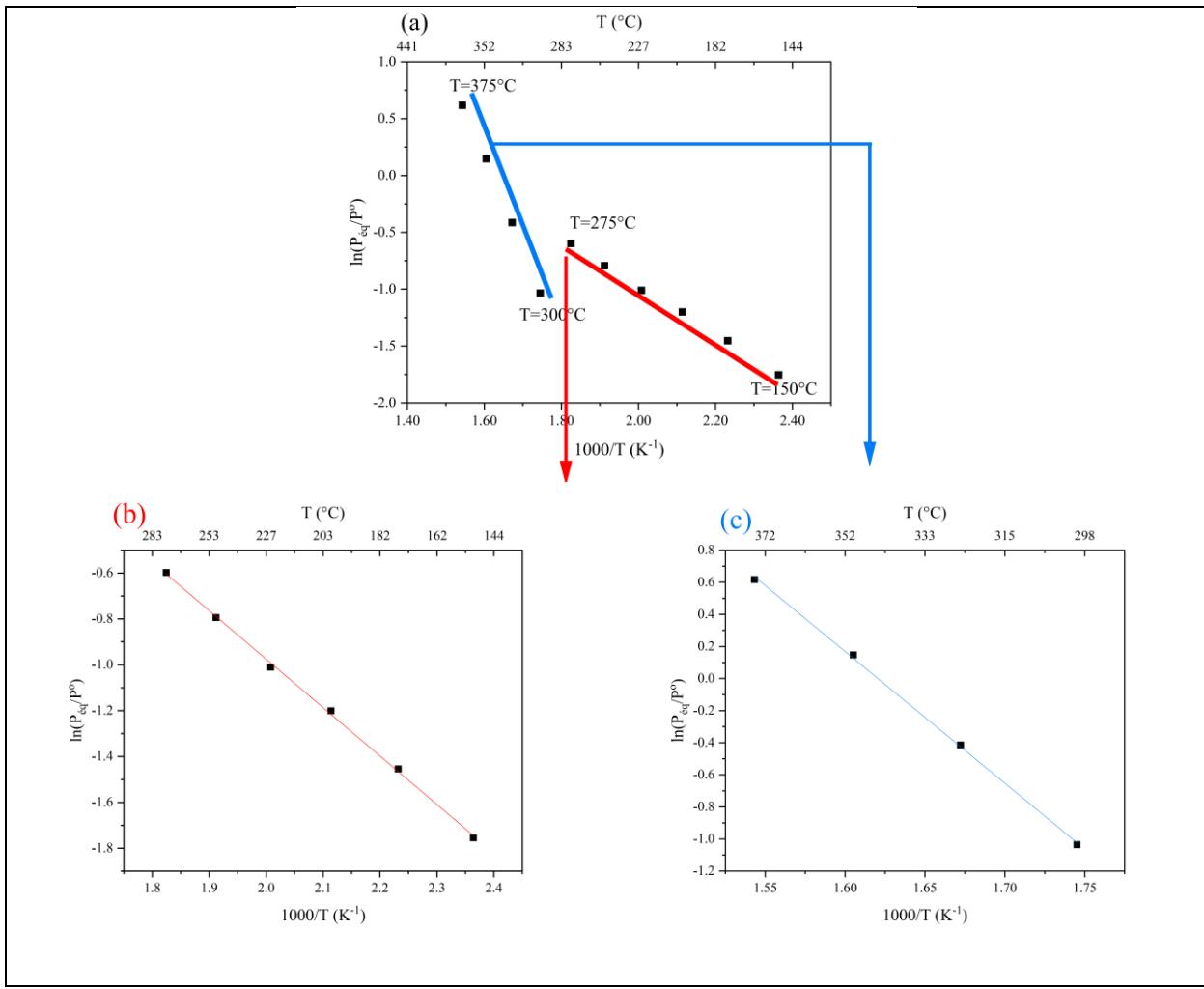
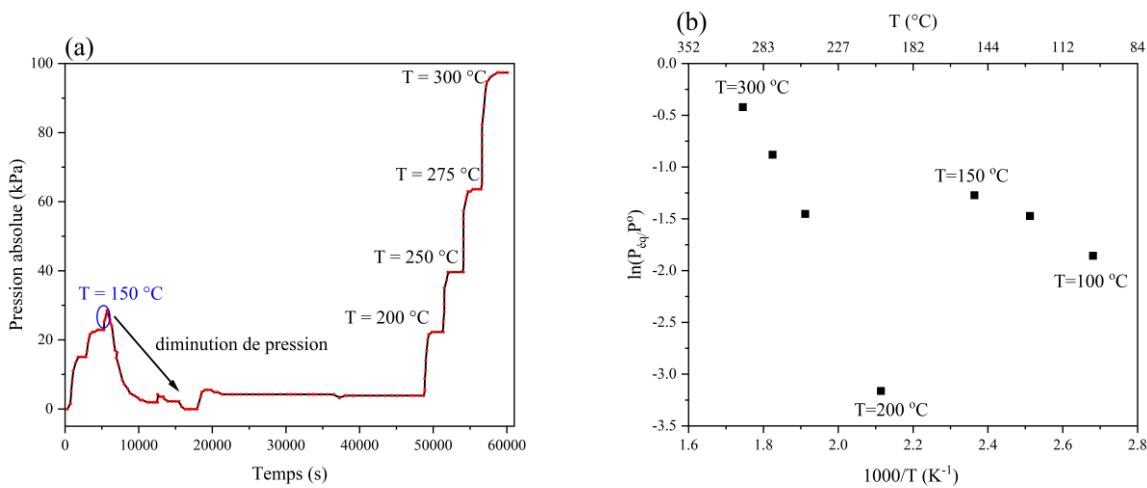


Figure 4.13 (a) Tracée de  $\ln(P_{\text{eq}}/P^0)$  vs  $1000/T$  pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  ; (b) pour  $T = 150^\circ\text{C} - 275^\circ\text{C}$  ; (c) pour  $T = 300^\circ\text{C} - 375^\circ\text{C}$ .

Le tracé a donc été reproduit pour ces deux gammes de températures (*i.e.* entre  $T = 150^\circ\text{C} - 275^\circ\text{C}$  (Figure 4.13 (b)) et entre  $T = 300^\circ\text{C} - 375^\circ\text{C}$  (Figure 4.13 (c)). Une explication possible de ce phénomène est une transition de phase entre une structure CFC et une structure QC.

Pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$ , une diminution de la pression à  $T = 150^\circ\text{C}$  est observée (Figure 4.14 (a)). Le tracé de la loi de Van't Hoff est présenté à la Figure 4.14 (b). Là encore, il est possible d'observer deux zones, mais avec des gammes de température légèrement différentes : l'une entre 100 et 150 °C et l'autre entre 200 et 300 °C.



**Figure 4.14** (a) Profil pression/temps pour la désorption de l'AHE  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$ , (b) Tracé de  $\ln(P_{\text{éq}}/P^0)$  vs  $1/T$  l'équilibre à partir des mesures de Van't Hoff directe.

Pour les trois autres compositions, une seule gamme de température était observée. Les valeurs d'enthalpies et d'entropies pour les différentes compositions déterminées en utilisant cette méthode sont regroupées dans le Tableau 4.7.

**Tableau 4.7** Paramètres thermodynamiques des AHE déterminés par la méthode de Van't Hoff directe. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Compositions	Gamme de température (°C)	$\Delta H (\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1})$	$\Delta S (\text{J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
<b>HfNbVZr</b>	100 - 300	-19 (1)	27 (1)
<b>Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr</b>	100 - 300	-13 (1)	30 (1)
<b>Hf<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>NbVZr</b>	100 - 300	-27 (1)	46 (2)
<b>Hf<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>NbVZr</b>	100 - 150	-15 (2)	26 (6)
	200 - 300	-63 (3)	106 (7)
<b>TiNbVZr</b>	150 - 275	-23 (1)	28 (1)
	275 - 300	-68 (1)	110 (2)

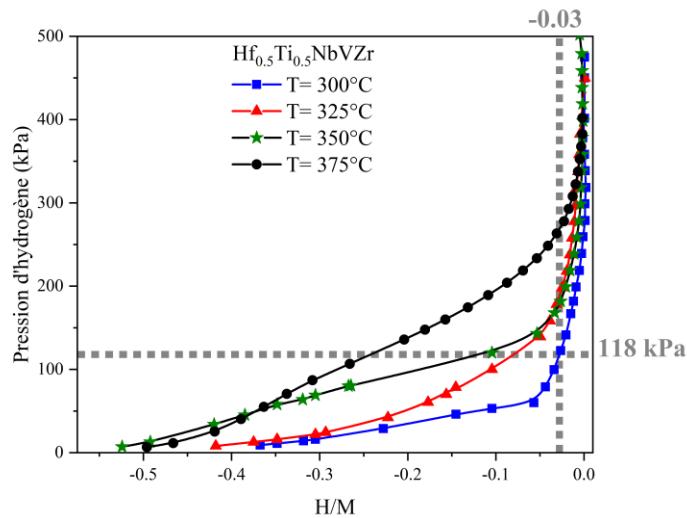
En comparant les valeurs thermodynamiques obtenues à partir des courbes Pression-Composition-Isotherme (*cf.* section 4.1.2) et celles obtenues par la méthode de Van't Hoff direct, on remarque une différence entre les valeurs. Ceci est dû à la présence des plateaux en pente impliquant la présence de nombreuses erreurs en utilisant la méthode directe.

Pour chaque pression d'équilibre mesurée avec cette méthode directe, nous avons déterminé les valeurs de H/M (en utilisant les courbes PCI) correspondant à chaque pression d'équilibre déterminée par la méthode Van't Hoff directe. Un exemple de la détermination des valeurs de H/M est montré en Figure 4.15 pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbVZr}$ . Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 4.8. Ces valeurs montrent que

la pression d'équilibre enregistrée correspond à la partie ascendante de la courbe, le rapport H/M ne change que peu tandis que la pression change beaucoup. Ainsi, pour les plateaux en pente, nous devrons probablement prendre des pressions d'équilibre correspondant à la moitié de la capacité (au lieu de prendre les valeurs des pressions d'équilibre pour une pleine capacité).

**Tableau 4.8** Détermination des valeurs H/M à partir des courbes de PCT pour chaque pression d'équilibre mesurée par la méthode de Van't Hoff directe.

Compositions	Température (°C)	Pression d'équilibre mesurée (kPa)	H/M
<b>HfNbVZr</b>	300	52.2	-0.05
<b>Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr</b>	300	212	-0.01
<b>Hf<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>NbVZr</b>	300	117.8	-0.03
<b>Hf<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>NbVZr</b>	300	64.9	-0.02
<b>TiNbVZr</b>	300	35.1	-0.06



**Figure 4.15** Exemple de détermination de la valeur de H/M (en utilisant les courbes Pression-Composition-Isotherme) correspondant à chaque pression d'équilibre déterminée par la méthode Van't Hoff directe pour l'alliage Hf<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>NbVZr.

En conclusion, il a été démontré que, pour l'hydrure de magnésium, les valeurs obtenues avec la méthode Van't Hoff directe sont en très bon accord avec les valeurs obtenues classiquement à partir des courbes PCT. Pour nos AHE étudiés dans ce manuscrit, des écarts entre les résultats obtenus par Van't Hoff directe et ceux obtenus à partir des PCT existent. Ces écarts sont expliqués par la présence des plateaux en pente dans le cas des AHE. En effet, cette méthode a déjà été appliquée pour l'hydrure de LaNi<sub>5</sub> [20] et les auteurs avaient rapporté que les paramètres thermodynamiques déterminés par la méthode de Van't Hoff directe correspondent bien aux valeurs connues de la littérature déterminées par la méthode classique (*i.e.* à partir

des courbes PCT). L'expérience est plus compliquée dans le cas des plateaux en pente. Ainsi pour affiner la méthode de Van't Hoff directe il serait bon de connaître quelle valeur de pression il faut prendre en compte lorsque le plateau est en pente. Si la masse est suffisamment grande le système va rester à la même capacité. Cette méthode de Van't Hoff directe donne, a minima, une bonne idée des pressions d'équilibre et permet de mieux déterminer les paramètres pour un "vrai" PCT, mais ne remplace pas un PCT classique.

## 4.2. Discussion

Les propriétés de stockage de l'hydrogène pour les AHE ont été assez largement rapportées dans la littérature. Une discussion récente a été menée par Nygård *et al.* [4] ainsi que par Zlotea *et al.* [25] concernant la formation et la stabilité des hydrures. Les auteurs ont proposé une relation entre les propriétés de stockage de l'hydrogène et la concentration en électrons de valence (CEV) des alliages : (i) pour des valeurs de CEV inférieures à 4.9 la capacité de stockage de l'hydrogène en termes de H/M est proche de 2 et (ii) pour des valeurs CEV supérieures à 4.9, la quantité d'hydrogène est plus faible (entre 1.1 et 1.35 H/M).

Pour les compositions discutées dans ma thèse, la CEV pour tous les alliages est de 4.5. Tous les alliages ont montré une capacité de stockage de l'hydrogène proche de H/M = 2. Ceci est donc en accord avec la littérature.

La capacité de stockage de l'hydrogène des alliages présentés dans cette thèse est comparée à celle des AHE formés à partir des mêmes métaux de transition (Ti, V, Zr, Nb et Hf) et discutée dans la littérature. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.9 présenté ci-dessous.

**Tableau 4.9** Comparaison des paramètres de maille des alliages avant et après hydrogénéation et de la capacité d'hydrogène absorbée (en H/M) des différents AHE rapportés dans la littérature et dans mon travail de thèse. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Alliage	TiNbVZr	TiNbVZr	HfNbVZr	HfNbVZr
Référence	[4,8]	Ce travail	[2]	Ce travail
Paramètre de maille de l'alliage (Å)	acc = 3.308 (1)	acc = 3.311 (1)	acc = 3.3943 (9)	acc = 3.392 (6) ac15 = 7.460 (5)
Paramètre de maille de l'hydrure (Å)	acFC = 4.534 (1)	acFC = 4.540 (1)	Non mentionné	acFC = 4.540 (1) ac15 = 7.957 (8)
Hydrogène absorbé (H/M)	2	1.9	Non mentionné	1.95

Si les résultats concernant l'alliage TiNbVZr sont en parfait accord avec ceux de la littérature, il en va différemment pour l'alliage HfNbVZr. En effet, dans ce dernier cas, celui synthétisé dans mon travail de

thèse, est composé d'une phase CC et d'une phase de Laves de type C15. Cette même composition (HfNbVZr) a été synthétisée par fusion à l'arc et rapportée dans les travaux d'Ek *et al.* [2]. Les auteurs ont signalé la présence d'une phase unique de structure CC qui subit un changement de structure en CFC lors de l'hydrogénéation. Aucune information n'est donnée sur la présence d'une phase de Laves de type C15. Les résultats publiés par Ek *et al.* [2] ne sont toutefois pas supportés par des clichés de microscopie électronique, et les résultats de diffraction de rayons X rapportés dans l'article ne permettent pas de vérifier l'exactitude de leur analyse.

Dans notre étude, une fois hydrogéné, l'alliage HfNbVZr forme un hydrure avec une structure CFC et la phase de Laves de type C15 reste présente, avec un paramètre de maille supérieur à son paramètre de maille avant hydrogénéation (Tableau 4.9). La structure C15 présente une capacité de stockage d'hydrogène de 1.37 % massique. Cette valeur est similaire à celles rapportées dans les travaux de Sleiman et Huot. Les auteurs ont étudié la première hydrogénéation des alliages de composition  $\text{HfTiNb}_{1-x}\text{V}_{1+x}$ . Ils ont rapporté la formation d'une phase de Laves de type C15 qui présente une capacité de stockage d'hydrogène de 1.25 % massique [26].

Outre les résultats qui corroborent ceux de la littérature, certains font état de quelques différences. Parmi ceux-là : l'étude des propriétés de sorption de l'hydrogène a montré la présence d'une compensation enthalpie / entropie, mais aucune température de compensation n'a pu être déduite. Une méthode rapide de Van't Hoff appelé « méthode de Van't Hoff directe » a été utilisé ce qui peut nous permettre d'avoir au minimum une idée des pressions d'équilibre dans la mesure où les plateaux sont en pente. De plus, en utilisant cette méthode, une transition de phase a été mise en évidence pour les alliages  $\text{TiNbVZr}$  et  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$ .

#### 4.3. Conclusions

Nous avons montré que le remplacement d'un élément lourd (Hf) par un élément plus léger (Ti), a un effet sur la capacité gravimétrique (augmentation de la capacité gravimétrique en hydrogène de 1.91 % m. à 2.70 % m.), mais ne change pas le nombre d'atomes d'hydrogène dans la maille élémentaire (on conserve une valeur de H/M de l'ordre de 2). Une fois hydrogéné, les alliages  $x = 0$  et 0.25 sont composés d'un mélange d'une phase cubique à faces centrées (CFC) et d'une phase de Laves de type C15. Les alliages avec  $x = 0.5$ , 0.75 et 1 montre une phase unique CFC après l'hydrogénéation. L'évaluation de la quantité d'hydrogène absorbée expérimentalement à l'aide d'un appareil de type Sievert et à partir de l'expansion du volume de la maille a donné des résultats comparables (avec un volume d'hydrogène proche de  $2.7 \text{ \AA}^3$ ). L'étude de la déshydrogénération des alliages HfNbVZr et TiNbVZr a montré que les phases hydrurées ne

peuvent pas être complètement deshydrurées (*i.e.* pas de retour aux phases présentes à l'état brut de synthèse) dans nos conditions expérimentales.

La réalisation des mesures PCT a souligné la présence d'un seul plateau de désorption d'hydrogène pour les cinq compositions étudiées. Toutes les courbes PCT présentées ont un plateau en pente ce qui peut être expliqué par l'organisation désordonnée des atomes métalliques (*e.g.* solution solide) au sein des alliages HfTiNbVZr. Les paramètres thermodynamique ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) sont déterminés. Une corrélation linéaire entre les enthalpies et les entropies existe dans nos alliages, mais aucune température de compensation n'a pu être déterminée. Afin de réduire le temps nécessaire pour la détermination des grandeurs thermodynamiques, une méthode rapide de Van't Hoff appelé « méthode de Van't Hoff directe » a été utilisée. Cette méthode a mis en évidence pour l'hydrure de magnésium la possibilité de réduire le temps de mesures par rapport à des PCT classiques. En utilisant cette méthode pour les AHE riche en Ti (*i.e.* TiNbVZr et Hf<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>NbVZr) une transition de phase a été observée. Toutefois, cette méthode directe est difficile à utiliser dans la mesure où les plateaux des AHE sont en pente, mais elle permet tout de même de mieux déterminer les pressions d'équilibre pour une future mesure PCT classique.

#### 4.4. Références bibliographiques du chapitre 4

1. Sahlberg, M., Karlsson, D., Zlotea, C., & Jansson, U. (2016). Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Scientific Reports*, 6(1), 1-6.
2. Ek, G., Nygård, M. M., Pavan, A. F., Montero, J., Henry, P. F., Sørby, M. H., ... & Sahlberg, M. (2020). Elucidating the effects of the composition on hydrogen sorption in TiVZrNbHf-based high-entropy alloys. *Inorganic Chemistry*, 60(2), 1124-1132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03270>
3. Sleiman, S., & Huot, J. (2021). Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158615>
4. Nygård, M. M., Ek, G., Karlsson, D., Sørby, M. H., Sahlberg, M., & Hauback, B. C. (2019). Counting electrons-a new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 175, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.002>
5. Zepon, G., Leiva, D. R., Strozi, R. B., Bedoch, A., Figueroa, S. J. A., Ishikawa, T. T., & Botta, W. J. (2018). Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe0. 5Co0. 5Ni0. 5 high entropy alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1702-1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>
6. Callear, S. K., Ramirez-Cuesta, A. J., Kamazawa, K., Towata, S. I., Noritake, T., Parker, S. F., ... & David, W. I. (2014). Understanding composition–property relationships in Ti–Cr–V–Mo alloys

- for optimisation of hydrogen storage in pressurised tanks. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(31), 16563-16572. DOI: [10.1039/C4CP01666A](https://doi.org/10.1039/C4CP01666A)
- 7. Peisl, H. (2005). Lattice strains due to hydrogen in metals. *Hydrogen in metals I: Basic properties*, 53-74.
  - 8. Nygård, M. M., Ek, G., Karlsson, D., Sahlberg, M., Sørby, M. H., & Hauback, B. C. (2019). Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(55), 29140-29149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.223>
  - 9. Akiba, E., & Iba, H. (1998). Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics*, 6(6), 461-470. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00088-5)
  - 10. Dixit, V., & Huot, J. (2019). Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 1115-1120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.292>
  - 11. HUOT, J. (2012). Hydro-Quebec Research Institute. *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage*, 61, 109.
  - 12. Griessen, R., & Züttel, A. (2007). Science and technology of hydrogen in metals. *Amsterdam: Vrije Universiteit*
  - 13. Bibienne, T., Gosselin, C., Bobet, J. L., & Huot, J. (2018). Replacement of vanadium by ferrovanadium in a Ti-based Body Centred Cubic (BCC) alloy: Towards a low-cost hydrogen storage material. *Applied Sciences*, 8(7), 1151. <https://doi.org/10.3390/app8071151>
  - 14. Bibienne, T., Bobet, J. L., & Huot, J. (2014). Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti–12V–36Cr alloy doped with Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>. *Journal of alloys and compounds*, 607, 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.062>
  - 15. Berger, A. L. (1977). Support for the astronomical theory of climatic change. *Nature*, 269, 44-45.
  - 16. Matsunaga, T., Kon, M., Washio, K., Shinozawa, T., & Ishikiriyama, M. (2009). TiCrVMo alloys with high dissociation pressure for high-pressure MH tank. *International journal of hydrogen energy*, 34(3), 1458-1462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.061>
  - 17. Luo, W., Flanagan, T. B., Clewley, J. D., & Dantzer, P. (1993). Calorimetrically measured enthalpies for the reaction of Hf with H (D) 2 (g). *Metallurgical and Materials Transactions A*, 24, 2623-2627.
  - 18. Griessen, R., & Riesterer, T. (2005). Heat of formation models. *Hydrogen in intermetallic compounds I: electronic, thermodynamic, and crystallographic properties, preparation*, 219-284
  - 19. Zhao, J. W., Ding, H., Tian, X. F., Zhao, W. J., & Hou, H. L. (2008). Thermodynamic calculation on the formation of titanium hydride. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 21(6), 569.

20. Gross, K. J., Carrington, K. R., Barcelo, S., Karkamkar, A., Purewal, J., Ma, S., ... & Parilla, P. (2016). *Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials*. EMN-HYMARC (EMN-HyMARC); National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). <https://doi.org/10.23722/1718912>
21. Huot, J. (2010). Metal hydrides. *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, 81-116. <https://doi.org/10.1002/9783527629800.ch4>
22. Suda, S. (1987). Metal hydrides. *International journal of hydrogen energy*, 12(5), 323-331. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90057-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90057-7)
23. Bohmhammel, K., Wolf, U., Wolf, G., & Königsberger, E. (1999). Thermodynamic optimization of the system magnesium–hydrogen. *Thermochimica acta*, 337(1-2), 195-199. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00235-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00235-X)
24. Bogdanović, B., Bohmhammel, K., Christ, B., Reiser, A., Schlichte, K., Vehlen, R., & Wolf, U. (1999). Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system. *Journal of Alloys and compounds*, 282(1-2), 84-92. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00829-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00829-9)
25. Zlotea, C., Bouzidi, A., Montero, J., Ek, G., & Sahlberg, M. (2022). Compositional effects on the hydrogen storage properties in a series of refractory high entropy alloys. *Frontiers in Energy Research*, 10, 991447. <https://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2022.991447>
26. Sleiman, S., & Huot, J. (2022). Microstructure and First Hydrogenation Properties of TiHfZrNb<sub>1-x</sub>V<sub>1+x</sub> Alloy for x= 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 and 1. *Molecules*, 27(3), 1054. <https://doi.org/10.3390/molecules27031054>

# CHAPITRE 5. PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE DE L’HYDROGÈNE DES ALLIAGES À HAUTE ENTROPIE SYNTHÉTISÉS PAR FUSION À INDUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés de sorption des AHE synthétisés par fusion à induction. L’effet de la présence des phases de Laves sur les propriétés de sorption au sein de l’alliage HfNbVZr est aussi discuté. Ce chapitre se termine par une étude comparative de l’effet de différentes méthodes de synthèse (*i.e.* fusion à arc et fusion à induction) sur les capacités de stockage de l’hydrogène.

## 5.1. Alliages de composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ (avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ) synthétisés par fusion à induction

La cinétique de première hydrogénéation (appelée activation) des alliages synthétisés par fusion à induction est réalisée à température ambiante sous 20 bars d’hydrogène et est présentée sur la Figure 5.1.

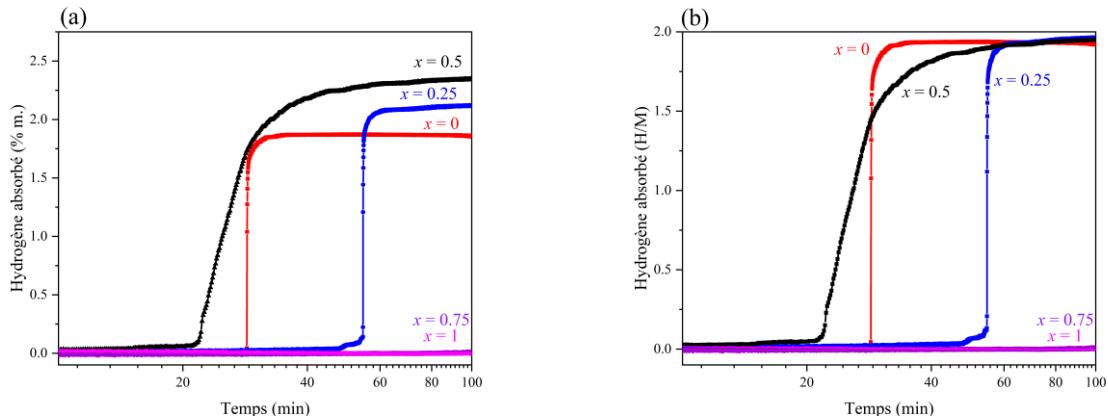


Figure 5.1 Courbes de première hydrogénéation (*i.e.* activation) des alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$ . (a) en % massique, (b) en H/M.

Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique

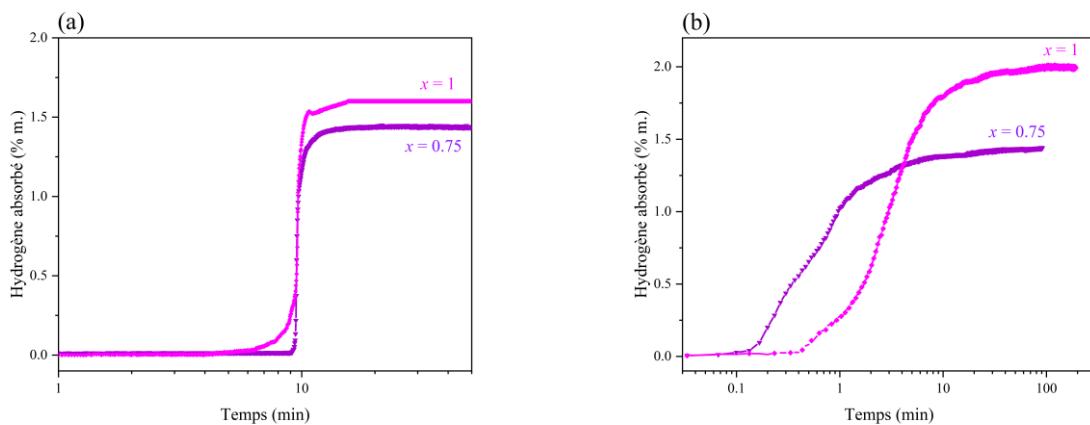
L’absorption d’hydrogène a été effectuée à température ambiante pour tous les alliages. Cependant pour les alliages riches en Ti de composition  $Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$  ( $x = 0.75$ ) et  $TiNbVZr$  ( $x = 1$ ), aucune absorption n’était observée à température ambiante (*cf.* Figure 5.1).

Le remplacement d’un élément lourd (Hf) par un élément plus léger (Ti) entraîne une augmentation de la capacité gravimétrique de stockage d’hydrogène (de 1.87 % massique pour  $x = 0$ , à 2.38 % massique d’hydrogène pour  $x = 0.5$ ) (Figure 5.1 (a)). Cependant, pour tous les alliages étudiés, les capacités de stockage d’hydrogène sont proches de, mais ne dépassent pas  $H/M = 2$  (Figure 5.1 (b)) correspondant à la capacité théorique maximale. Cette capacité de  $H/M = 2$ , confirme que les atomes d’hydrogène n’occupent

que les sites tétraédriques. Ainsi, le remplacement du Hf par le Ti a un effet sur la capacité gravimétrique mais ne permet pas d'atteindre des valeurs de H/M supérieures à 2.

Pour les compositions riches en titane (*i.e.*  $x = 0.75$  et 1), l'activation a été effectuée à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène et elles sont présentées en Figure 5.2. Cette activation à 250 °C a été suivie d'une désorption à 400 °C pendant 2 h sous vide dynamique et une réabsorption à température ambiante comme montrée à la Figure 5.2 (a et b). Cette réabsorption est plus rapide et on ne note plus de temps d'incubation. Ceci est probablement due à la création de fissures dans la couche d'oxyde, ou encore à la création des points de nucléation.

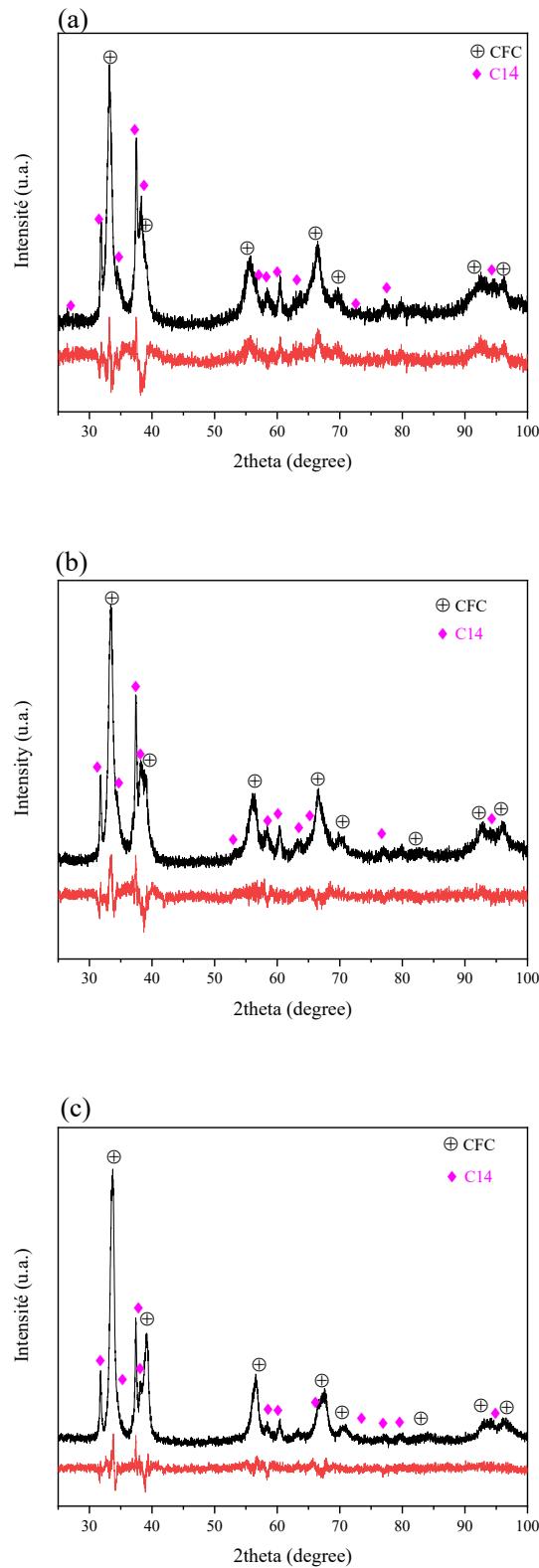
À 250 °C et 20 bars, la capacité d'absorption de l'alliage  $x = 1$  (Figure 5.2 (a)) ne correspond pas à la capacité maximale. Dans ces conditions ( $T = 250$  °C et  $P = 20$  bars) le plateau d'équilibre est supérieur à celui à température ambiante. Ainsi, à température ambiante, comme le plateau est plus bas qu'à 250 °C, il est possible d'atteindre la capacité totale, justifiant la capacité gravimétrique supérieur à température ambiante (Figure 5.2 (b)).



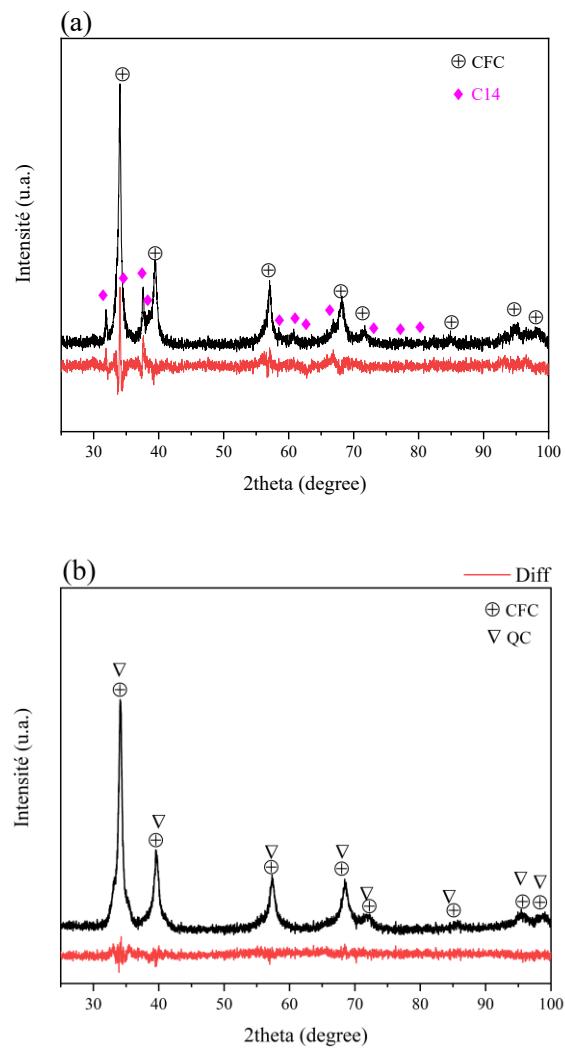
**Figure 5.2** (a) Courbes de première hydrogénéation à 250 °C, (b) courbes de deuxième hydrogénéation à la température ambiante.

Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique.

Les diffractogrammes des alliages riches en Hf ( $x = 0, 0.25$  et 0.5) après première hydrogénéation et non pour les alliages riches en Ti ( $x = 0.75$  et 1), sont présentés à la Figure 5.3. A contrario, ceux-ci (après deuxième absorption) sont présentés à la Figure 5.4. Les paramètres cristallins de tous ces alliages sont rassemblés dans le Tableau 5.1.



**Figure 5.3** Diffractogrammes de rayons X des compositions  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  après activation pour (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.5$ . La ligne rouge est le résidu de l'affinement de type Rietveld.



**Figure 5.4** Diffractogrammes de rayons X des alliages de composition  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  après la deuxième absorption pour (a)  $x = 0.75$ , (b)  $x = 1$ . La ligne rouge est le résidu de l'affinement de type Rietveld.

**Tableau 5.1** Paramètres cristallins des alliages  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  (avec  $x = 0, 0.25$  et  $0.5, 0.75$  et  $1$ ).

État	Compositions $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Abondance des phases (%)
Après activation	$x = 0$	CFC	$a = 4.680 (1)$	102.5 (9)	71
			$a = 5.633 (2)$		
		C14	$c = 9.198 (4)$	252.7 (2)	29
	$x = 0.25$	CFC		100.3 (6)	
			$a = 4.646 (1)$		65
		C14	$a = 5.635 (1)$		
Après deuxième absorption	$x = 0.5$	CFC	$c = 9.193 (3)$	253.2 (3)	35
			$a = 4.613 (1)$	98.1 (4)	70
			$a = 5.632 (1)$		
	$x = 0.75$	C14	$c = 9.192 (3)$	252.5 (1)	30
		CFC	$a = 4.562 (4)$	94.97 (5)	80
		C14	$a = 5.598 (1)$ $c = 9.154 (6)$	248.4 (2)	20
$x = 1$		QC	$a = 3.254 (2)$ $c = 4.463 (5)$	47.27 (8)	53
		CFC	$a = 4.534 (1)$	93.19 (4)	47

Pour les compositions  $x = 0, 0.25, 0.5$  et  $0.75$ , les diffractogrammes (Figures 5.3 et 5.4) permettent de mettre en évidence la présence de deux phases : l'une de structure CFC et l'autre de structure C14. Il a été rapporté que la structure CFC est adoptée par un AHE de structure CC complètement hydrurée [1-3]. Pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ), un mélange de phases QC et CFC – respectivement 53 % et 47 % – est observé pour l'hydrure après la deuxième absorption à la température ambiante (Figure 5.4 (b)).

La quantité d'hydrogène mesurée indique la quantité d'hydrogène totale, sans spécifier la quantité d'hydrogène absorbée par chaque phase prise séparément. On peut cependant obtenir une approximation de cette valeur en considérant les variations de volume de maille (*e.g.* volume de la phase CFC divisé par 4 moins le volume de la phase CC divisé par 2 et on divise ce résultat par 2.7 qui est le volume correspondant à l'occupation d'un atome d'hydrogène; *cf.* chapitre 4).

Les valeurs de la variation des volumes des mailles ( $\Delta V$ ) et celles des % massiques correspondants aux structures CFC et C14 sont rassemblées dans le Tableau 5.2 présenté ci-dessous. Les valeurs présentées dans ce tableau, ne prennent pas en compte les abondances des phases, dans le but de déterminer la quantité

d'hydrogène pour un pourcentage de phase de 100 %. Ce tableau permet de conclure que le % massique d'hydrogène des phases C14 est quasiment constant (*i.e.* proche de 1.6 % massique). Celui des phases CFC augmente avec la quantité du titane (dans la mesure où on remplace un élément lourd par un autre plus léger).

**Tableau 5.2** Valeurs de  $\Delta V$  et % massique d'hydrogène présent dans les structures CFC et C14 présentes dans les AHE de composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ).

Composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$	$\Delta V_{CFC}$ ( $\text{\AA}^3$ )	Estimation de la quantité de H dans la structure CFC		$\Delta V_{C14}$ ( $\text{\AA}^3$ )	Estimation de la quantité de H dans la structure C14	
		% m.	% m.		% m.	% m.
$x = 0$	5.1	1.8		3.6	1.6	
$x = 0.25$	5.1	2.0		3.6	1.7	
$x = 0.5$	4.5	2.0		3.4	1.6	
$x = 0.75$	5.2	2.5		3.1	1.6	

Les valeurs regroupées dans le Tableau 5.2 ne comprennent pas celle de l'alliage  $TiNbVZr$  ( $x = 1$ ). Cet alliage est composé, après hydrogénéation, de deux phases : l'une de structure CFC et l'autre de structure QC. Il est légitime de penser que ces deux phases ont pour origine les deux phases CC qui existent dans l'alliage brut de synthèse (*cf.* chapitre 3). L'alliage  $TiNbVZr$  brut de synthèse est constitué de deux structures CC (CC1 : 94 % et CC2 : 6 %). En supposant que les structures CFC et QC ont pour origine la structure CC1 (il est possible, en première approximation, de négliger la phase CC2), une évaluation de la quantité d'hydrogène à partir de l'expansion du volume de la maille a été effectuée. La quantité d'hydrogène dans la structure CFC estimée est de 2.69 % massique (*i.e.* 1.9 H/M) et 2.88 % dans la structure QC (*i.e.* 2 H/M). Ceci démontre que la structure CC1 (présente à l'état brut de synthèse) a été complètement transformée en CFC et QC suite à l'hydrogénéation.

Concernant les autres compositions ( $x = 0, 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ), il est important de déterminer la quantité d'hydrogène dans l'ensemble du matériau, en prenant en compte l'abondance des phases hydrurées. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 5.4.

**Tableau 5.3** Capacité estimée et mesurée d'hydrogène présent dans les hydrures des AHE de composition  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ).

Composition $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$
% m. estimé dans les hydrures	1.6	1.8	1.9	2.3
Capacité mesurée (% m.)	1.8	2.1	2.3	---

Le Tableau 5.3 montre que la capacité d'hydrogène mesurée expérimentalement est supérieure à celle estimée à partir des variations de volume de maille. Il est possible que l'origine d'une telle observation soit l'utilisation d'un volume occupé par un atome d'hydrogène de  $2.7 \text{ \AA}^3$  pour déterminer le % massique d'hydrogène estimé (e.g. si on considère un volume pour l'atome d'hydrogène de  $2.4 \text{ \AA}^3$ , un bon accord existe alors entre valeurs estimées et valeurs expérimentales). Pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.75$ ), la comparaison entre la capacité d'hydrogène mesurée et estimée est difficile, car les quantités réabsorbées dépendent des quantités désorbées.

### Étude de la déshydrogénéation de l'alliage HfNbVZr :

L'alliage HfNbVZr ( $x = 0$ ) a été sélectionné pour étudier son état totalement déshydruré après six cycles d'absorption/désorption. Cette composition a été choisie car cet alliage est multiphasé, constitué d'une structure CC et d'une phase de Laves de type C14 (comme les autres alliages à l'exception de l'alliage TiNbVZr). Après l'étape d'activation, l'échantillon est placé sous vide dynamique primaire à  $375 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon déshydrogéné est présenté à la Figure 5.5. Les paramètres cristallins de l'alliage après désorption, ainsi qu'après synthèse (brut de synthèse) et hydrogénéation (pour faciliter la comparaison) sont présentés dans le Tableau 5.4.

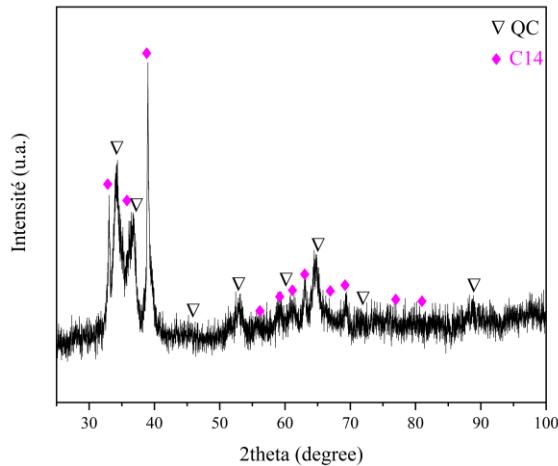


Figure 5.5 Diffractogramme de rayons X de l'alliage HfNbVZr après désorption.

**Tableau 5.4** Paramètres cristallins de l'alliage HfNbVZr ( $x = 0$ ) après synthèse, hydrogénéation et désorption.

HfVZrNb	Structure cristalline	Paramètres de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Taille des cristallites (nm)	Micro-déformations (%)	Abondance des phases (%)
Après synthèse	CC	3.454 (1)	41.19 (4)	9.1 (3)	0.31 (1)	45
	C14	$a = 5.312 (3)$ $c = 8.561 (8)$	209.26 (3)	9.5 (7)	---	55
Hydruré	CFC	$a = 4.680 (1)$	102.5 (9)	9.8 (4)	0.38 (1)	71
	C14	$a = 5.633 (2)$ $c = 9.198 (4)$	252.7 (2)	23 (2)	0.9 (2)	29
Désorbé	QC	$a = 3.455 (2)$ $c = 4.016 (3)$	47.95 (6)	6.4 (3)	0.32 (3)	66
	C14	$a = 5.427 (2)$ $c = 8.808 (5)$	224.7 (2)	17.7 (6)	----	34

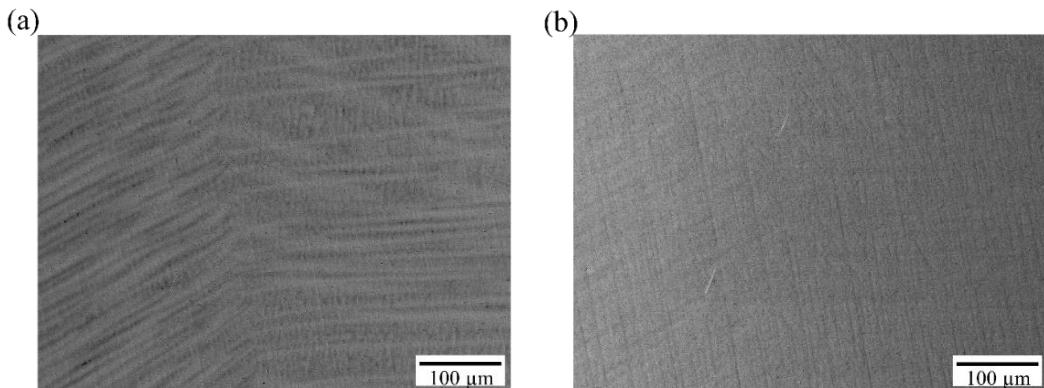
Après désorption, la structure cristalline CC de départ n'est pas retrouvée, et l'alliage cristallise avec une structure QC contenant environ 1.2 % massique d'hydrogène (1.3 H/M pour un volume d'hydrogène de 2.7 Å<sup>3</sup>) confirmant l'état monohydrure. Pour cet alliage, en plus de la structure QC, il existe une phase de Laves de type C14, contenant 0.6 % massique d'hydrogène (0.5 H/M). Au total la quantité d'hydrogène dans l'alliage, en prenant en considération l'abondance des phases, est de 1.0 % massique (1.2\*[0.66](#) + 0.6\*[0.34](#)). On peut ainsi conclure que la désorption est incomplète dans nos conditions (*i.e.* vide dynamique primaire et T = 375 °C).

## 5.2. Synthèse, caractérisation et stockage d'hydrogène de l'alliage de composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr

### 5.2.1. Étude de la microstructure et la structure cristalline

Afin d'étudier l'effet de la présence des phases de Laves sur les propriétés de sorption au sein de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr (*i.e.* HfNbVZr préparé par fusion à induction), la synthèse et la caractérisation de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr sont présentées et discutées. Cette composition est proche de celle de la phase CC déterminée à partir de l'analyse EDS de l'alliage équimolaire 25Hf-25Nb-25V-25Zr synthétisé par fusion à induction (*i.e.* 25Hf-32Nb-15V-29Zr ; *cf.* chapitre 3).

Les micrographies de cet alliage sont présentés à la Figure 5.6. Afin d'obtenir plus d'informations sur les phases et leurs compositions, une analyse EDS a été réalisée et les résultats sont présentés dans le Tableau 5.5.



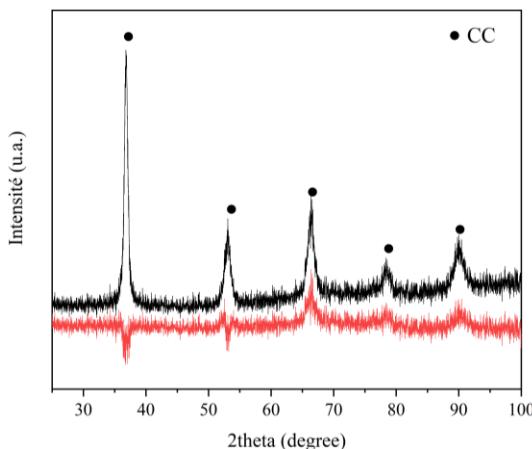
**Figure 5.6** Observations par Microscopie Électronique à Balayage de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr synthétisé par fusion à l'arc  
 (a) électrons rétrodiffusés, (b) électrons secondaires.

En première approximation, les micrographies mettent en évidence une nature monophasée de l'alliage. Toutefois, en forçant le contraste au maximum, il est possible de mettre en évidence deux contrastes différents (gris clair et foncé). Toutefois, les mesures EDS présentées dans le Tableau 5.5, montrent que les compositions chimiques des régions « gris clair » et « gris foncé » sont quasiment identiques. De plus, il n'y a pas de limites nettes entre les nuances de gris les plus foncées et les plus claires. Cela indique qu'il y a probablement une légère variation de composition. Notons que la composition du bulk est éloignée pour le Hf et le Zr de la composition nominale, ce qui est attribué à l'erreur expérimentale importante.

**Tableau 5.5** Composition atomique de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr synthétisé par fusion à arc.

	Hf	Nb	V	Zr
<b>Composition nominale</b>	25	30	15	30
<b>Composition du Bulk</b>	21	28	15	36
<b>Région "gris clair"</b>	21	27	15	37
<b>Région "gris foncé"</b>	21	28	15	36

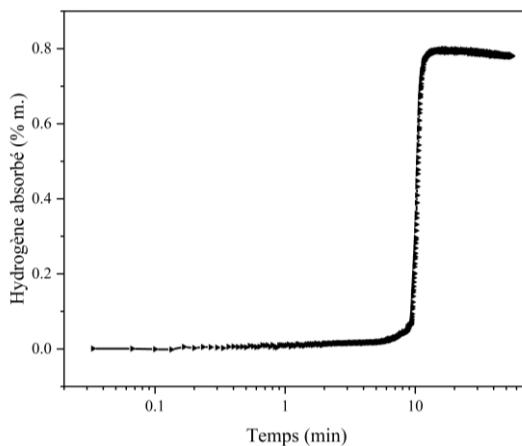
Le diffractogramme de l'alliage brut de synthèse de composition nominale 25Hf-30Nb-15V-30Zr est présenté à la Figure 5.7. Les paramètres cristallins ont été affinés par la méthode de type Rietveld et reportés dans le Tableau 5.6. Ces résultats sont discutés ci-après dans la section 5.3.



**Figure 5.7** Diffractogramme de rayons X de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr synthétisé par fusion à l'arc. La ligne rouge inférieure du diffractogramme est le résidu de l'affinement de type Rietveld.

### 5.2.2. Stockage de l'hydrogène

La cinétique d'activation de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr a été faite. Pour cet alliage l'activation est effectuée 350 °C sous 20 bars d'hydrogène car aucune activation n'a eu lieu ni à température ambiante ni à 250 °C. Les résultats sont présentés à la Figure 5.8.

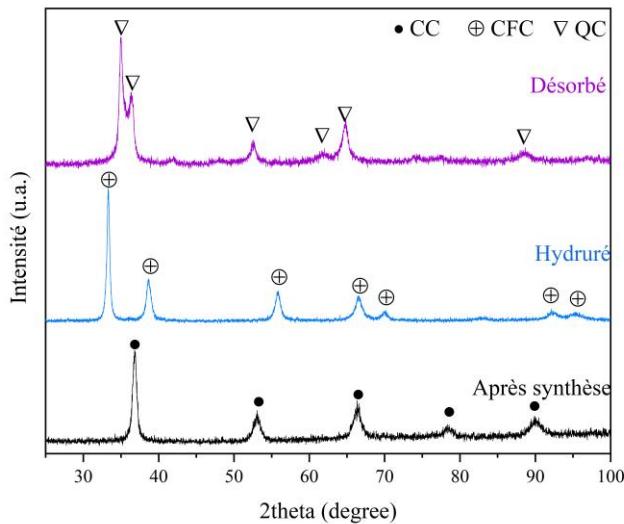


**Figure 5.8** Cinétique de première absorption d'hydrogène à 350 °C sous 20 bars d'hydrogène de l'alliage de composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr.

L'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr absorbe un pourcentage massique d'hydrogène de 0.8 %. Ce faible pourcentage est peut-être dû à la pression d'équilibre qui est probablement supérieur à 20 bars à cette température. Ainsi, cette première absorption n'est pas complète à 350 °C.

Après cette activation à 350 °C (suivie d'un retour à la température ambiante), une désorption est réalisée à 375 °C sous vide primaire dynamique.

Les diffractogrammes de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr brut de synthèse, après activation, et après désorption sont présentés sur la Figure 5.9 et les paramètres cristallins sont regroupés dans le Tableau 5.6.



**Figure 5.9** Diffractogrammes de rayons X de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr après synthèse, hydruré et désorbé.

**Tableau 5.6** Paramètres cristallins de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr après synthèse, hydruré et désorbé.

	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Taille de cristallites (nm)	Micro-déformations (%)
<b>Brut de synthèse</b>	CC	a = 3.447 (1)	40.94 (4)	15.7 (7)	0.27 (1)
<b>Hydruré</b>	CFC	a = 4.661 (4)	101.24 (5)	20.1 (4)	0.25 (1)
<b>Désorbé</b>	QC	a = 3.482 (3) c = 3.752 (1)	45.49 (3)	9.2 (2)	0.22 (3)

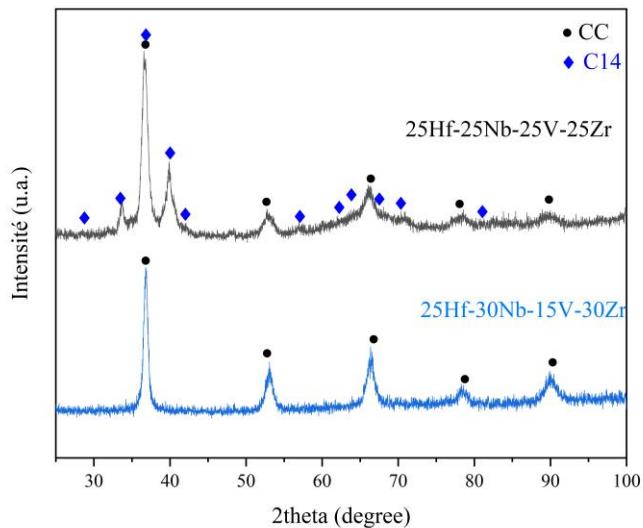
Le diffractogramme de l'alliage hydruré met en évidence l'existence d'une phase CFC, confirmant la complète hydruration du matériau. Suite à l'hydrogénéation et en considérant un volume d'hydrogène de 2.7 Å<sup>3</sup>, le % massique calculé à partir des expansions du volume de la maille est de 1.74 % (1.79 H/M). Cette valeur est largement supérieure à celle mesurée expérimentalement (de 0.8 % massique). Cela indique probablement que lors de la diminution de température (de 350 °C à température ambiante) sous pression d'hydrogène, l'absorption continue (mais elle n'est pas mesurable avec notre équipement). Il n'est pas possible de redescendre en température sous pression réduite d'hydrogène car dans ce cas on risquerait d'avoir un début de désorption.

Après désorption à 375 °C sous vide dynamique pendant 2 h, la structure cristalline de départ n'est pas recouvrée. La structure QC observée présente un volume de maille plus grand de 10 % par rapport au matériau brut de synthèse. Cela confirme la désorption incomplète dans les conditions que nous appliquons. Ainsi, en considérant qu'un atome d'hydrogène occupe un volume de 2.7 Å<sup>3</sup>, nous pouvons en déduire que la phase QC contient environ 0.78 % massique d'hydrogène (0.84 H/M). La diminution de la taille des cristallites est liée à l'endothermicité/exothermicité de la réaction d'hydruration. Dans le même temps, on n'observe pas ou peu de variation du taux de microdéformations ce qui semble signifier que la sorption n'entraîne pas ou peu de création de défauts.

### 5.3. Comparaison des deux alliages de composition respective 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr

#### 5.3.1. Structure cristalline

La première comparaison concerne les structures cristallines des deux alliages 25Hf-25Nb-25V-25Zr (préparé par fusion à induction), et 25Hf-30Nb-15V-30Zr (préparée par fusion à l'arc). Les diffractogrammes sont présentés en Figure 5.10. Les deux alliages possèdent des paramètres de maille assez proches : 3.454 (1) Å pour l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr (*cf.* chapitre 3) et 3.447 (1) Å pour l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr.

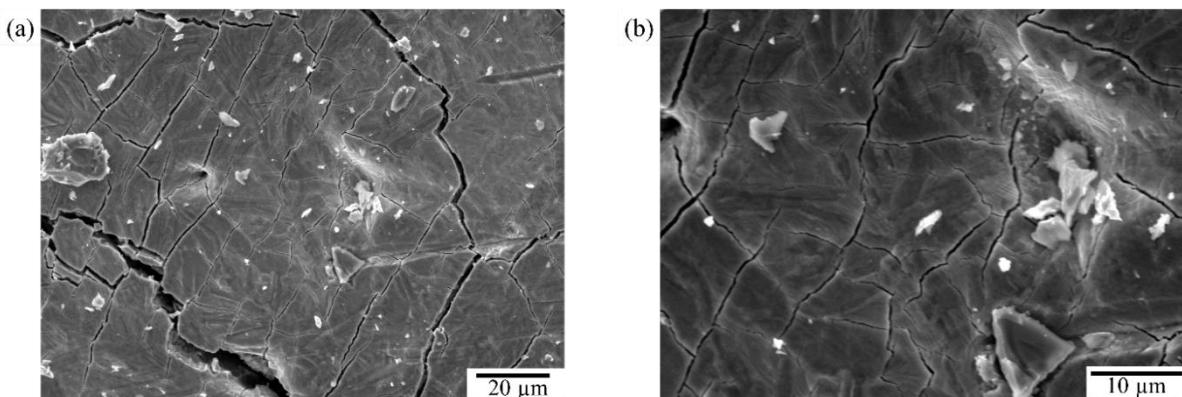


**Figure 5.10** Diffractogrammes de rayons X des alliages 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr.

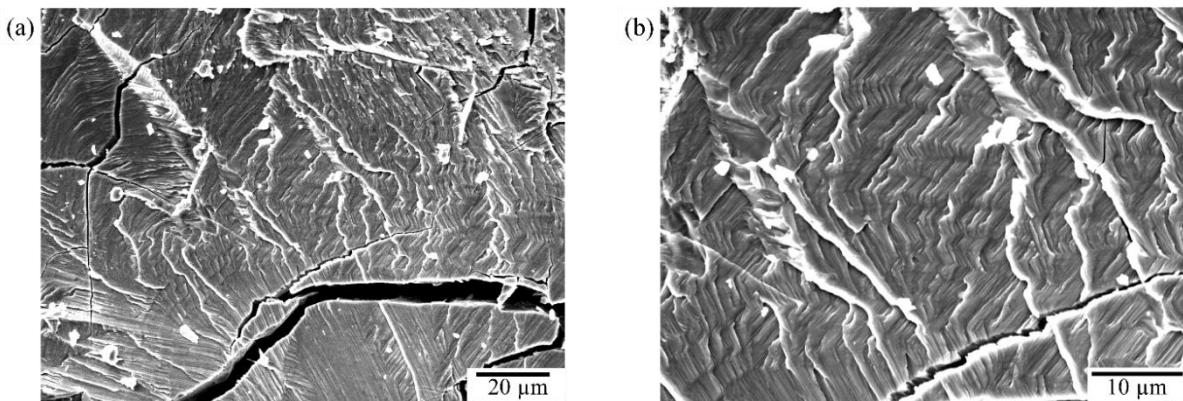
### 5.3.2. Stockage de l'hydrogène

L'activation de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr était possible à température ambiante sous 20 bar d'hydrogène (*cf.* section 5.1), alors que pour l'alliage monophasé de composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr l'activation a dû être effectuée à 350 °C car aucune activation n'était possible ni à température ambiante ni à 250 °C. La possibilité de réaliser la première absorption à température ambiante est probablement associée à la présence d'une région interdendritique (phase de Laves de type C14) qui catalyse la réaction de sorption. En effet, il a été rapporté dans la littérature que la présence des phases de Laves agit comme un "chemin" pour la diffusion des atomes d'hydrogène [4,5].

En raison de la présence de phases de Laves, les hydrures peuvent présenter une excellente réversibilité avec une cinétique rapide, comme cela est montré dans le travail d'Edalati *et al.*[5], où les auteurs ont préparé l'alliage TiZrCrMnFeNi pouvant stocker l'hydrogène de manière réversible à température ambiante. Mouri et Iba [6], ont supposé que la phase de Laves absorbe l'hydrogène en premier ce qui forme des fissures à l'intérieur de la phase C14 ou le long de la limite C14/CC au cours de l'étape d'activation. Ces fissures sont assimilables à des chemins de diffusion pour l'hydrogène. Afin de vérifier la présence de ces potentielles fissures au sein de nos alliages, des micrographies (MEB, électrons secondaires) ont été réalisées sur nos deux alliages après absorption d'hydrogène et elles sont présentées en Figure 5.11 et Figure 5.12. Ces figures confirment l'existence d'un plus grand nombre de fissures dans l'alliage multiphasé (Figure 5.11).



**Figure 5.11** Microographies (en mode SE) de l'hydrure de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr préparé par fusion à induction à différent grossissement (a) 20 microns, (b) 10 microns.



**Figure 5.12** Microographies (en mode SE) de l'hydrure de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr préparé par fusion à l'arc à différent grossissement (a) 20 microns, (b) 10 microns.

### 5.3.3. Étude de la déshydrogénéation de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr et l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur nos deux hydrures de composition 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr. Cette technique consiste à suivre la variation de la masse de l'échantillon dans une atmosphère déterminée (*e.g.* Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Air) en faisant varier la température. La Figure 5.13 montre la variation de la masse de l'échantillon et sa dérivée en fonction de la température sous un flux constant d'hélium. La vitesse de chauffage est constante (5.1 °C/min) et le flux d'hélium est de 400 sccm (standard cubic centimeter per minute).

Pour l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr synthétisé par fusion à induction, deux pics de désorption sont observés à 188 °C et 344 °C (Figure 5.13 (a)). Pour l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr (Figure 5.13 (b)) il y a deux pics de désorption à 298 °C (supérieur à la température du premier pic de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr) et 338 °C (température équivalente à la température du second pic de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr).

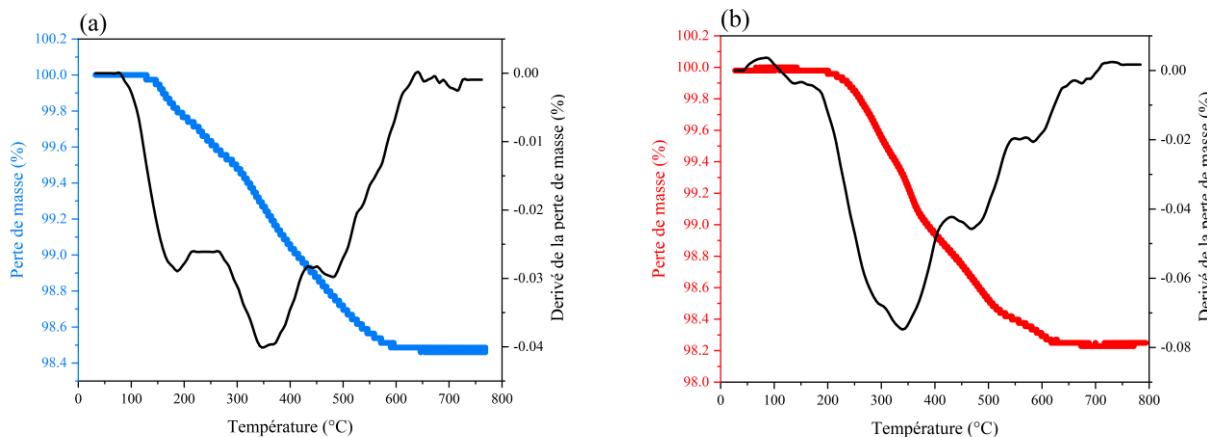


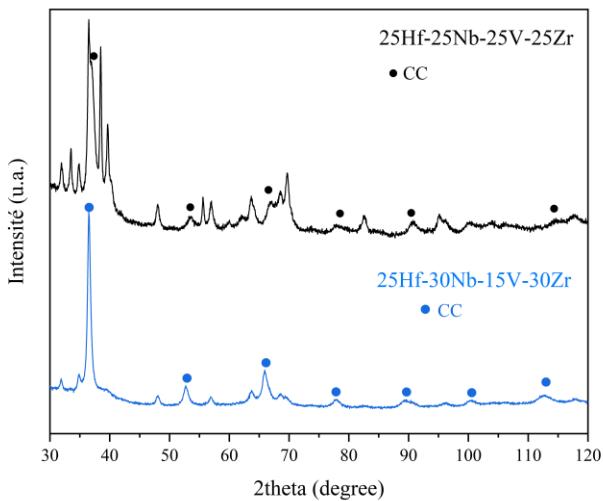
Figure 5.13 Perte de masse (ATG) pour l'hydrure de l'alliage (a) 25Hf-25Nb-25V-25Zr et (b) 25Hf-30Nb-15V-30Zr

Ces résultats permettent de vérifier que la présence de la phase de Laves au sein de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr joue un rôle important dans la désorption de l'hydrogène (qui a lieu à plus basse température). Dans l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr, le premier pic à 188 °C est attribuable à la désorption de l'hydrure C14, et le second pic observé à 334 °C est attribué à la désorption de l'hydrure CFC. Pour l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr, le premier pic observé à 298 °C peut être probablement lié à un réarrangement structural de la phase, pour ensuite désorber à une température de 338 °C. À de hautes températures ( $> 400$  °C), et pour les deux alliages de composition 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr, les pics observés ont pour origine des décompositions des alliages ou des réarrangements structuraux. Une étude réalisée par Chanchetti *et al.* [7] a confirmé que la forte concentration d'éléments non formateurs d'hydrures dans les phases C14 a généré des hydrures instables de la phase de Laves de type C14, et que la présence de ces phases instables contribue à déstabiliser les hydrures CFC présents à leurs côtés.

Les deux alliages de composition 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr ont été caractérisés par DRX suite aux expériences d'ATG et les diffractogrammes sont présentés en Figure 5.14. L'affinement de type Rietveld pour ces alliages est difficile en raison de la formation de matériaux multiphasés et des faibles signaux détectés sur le diffractogramme.

Après désorption par ATG, le diffractogramme de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr révèle que le paramètre de maille de la structure CC ( $a_{CC} = 3.472$  (2) Å) est proche de celui présent à l'état brut de synthèse ( $a_{CC} = 3.447$  (1) Å, cf. section 5.2.2). De plus, quelques pics non indexés de faibles intensités sont présents. Pour l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr, la structure cristalline CC est recouvrée, avec un paramètre de maille de 3.442 (1) Å. Le paramètre de maille de la structure CC obtenu est proche de celui du matériau à l'état brut de synthèse ( $a = 3.454$  (1) Å, cf. section 5.3.1). Cependant, la structure C14 présente à l'état brut de synthèse n'est pas recouvrée. Ceci est probablement due à la décomposition (réarrangement) des phases suite à la désorption par ATG (la désorption a été faite de la température ambiante jusqu'à 800 °C).

Pour avoir plus d'informations, des mesures de diffraction in situ des rayons X de la poudre par rayonnement synchrotron pendant la désorption de l'hydrogène sont nécessaires.



**Figure 5.14** Diffractogrammes de RX des alliages 25Hf-25Nb-25V-25Zr et 25Hf-30Nb-15V-30Zr suite à l'ATG.

#### 5.4. Comparaison de l'effet de différentes méthodes de synthèse sur les propriétés de stockage de l'hydrogène

Les analyses d'absorption d'hydrogène des alliages  $Hf_{1-x}Ti_xNbVZr$  synthétisé par fusion à l'arc (*cf.* chapitre 4) et par fusion à induction (*cf.* section 5.1) sont comparées ci-après. Les conditions expérimentales de la première hydrogénéation (pression et température) des alliages préparés par ces deux méthodes de synthèse sont présentées dans le Tableau 5.7.

**Tableau 5.7** Conditions expérimentales d'activation des composés synthétisés par fusion à arc et par fusion à induction.

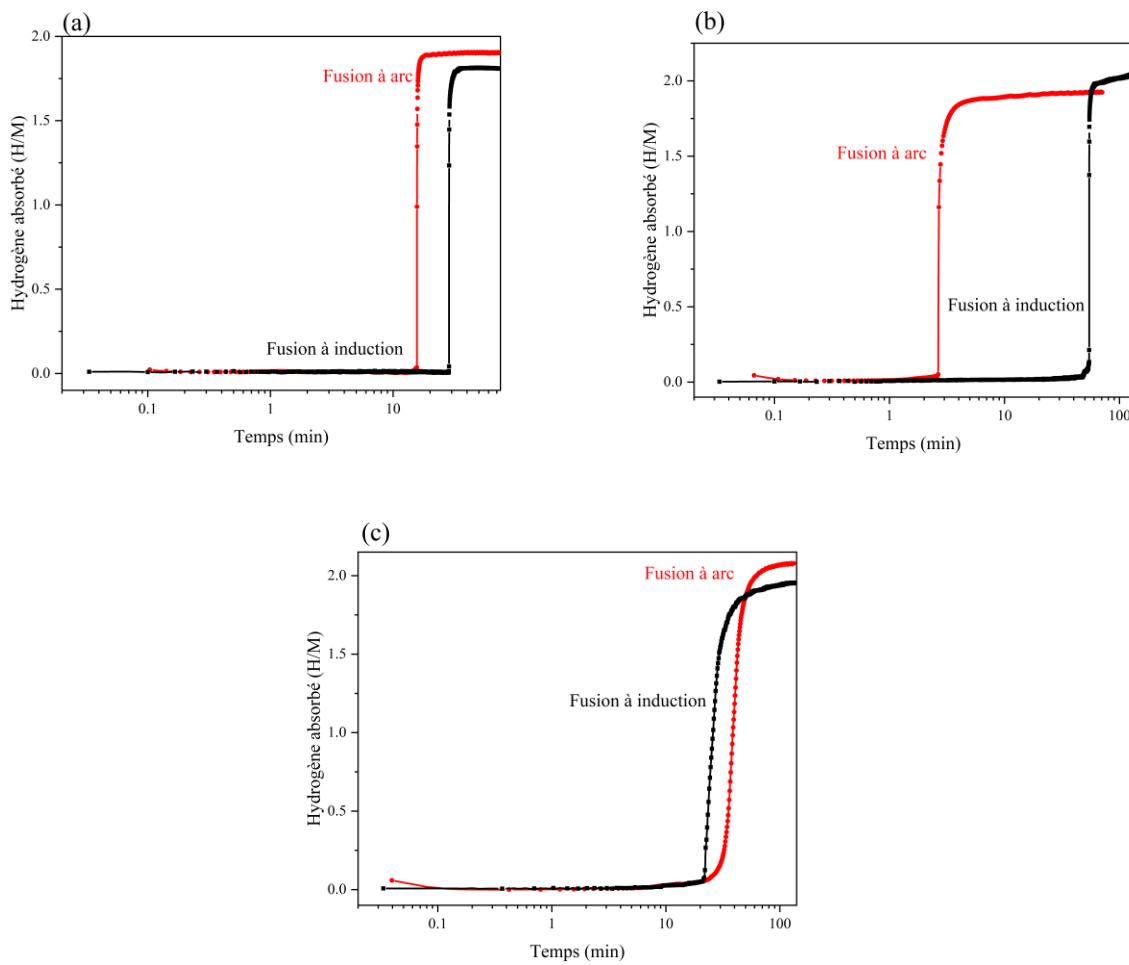
	$HfNbVZr$ ( $x = 0$ )		$Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$ ( $x = 0.25$ )		$Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$ ( $x = 0.5$ )		$Hf_{0.25}Ti_{0.75}NbVZr$ ( $x = 0.75$ )		$TiNbVZr$ ( $x = 1$ )	
	FA*	FI*	FA	FI	FA	FI	FA	FI	FA	FI
<b>Pression d'hydrogène (bar)</b>	20		20		20		20		20	
<b>Température (°C)</b>	22 - 25		22 - 25		22 - 25		22 - 25		250	

FA \* = Fusion à Arc, FI\* = Fusion à Induction

La différence majeure que met en évidence ce tableau est que l'étape d'activation des alliages riches en titane préparé par fusion à induction ( $x = 0.75$  et 1) nécessitait une température de 250 °C alors que la température requise pour les mêmes alliages synthétisés par fusion à arc était de 22 °C (température

ambiante). Pour les autres alliages (*i.e.*  $x = 0, 0.25$  et  $0.5$ ), quel que soit la méthode de préparation (*i.e.* arc ou induction) l'activation est possible à température ambiante. La présence d'une couche d'oxyde plus prononcée pour les alliages riches en titane et préparés par fusion à induction est probablement responsable de la nécessité d'une plus haute température pour l'activation. Ceci est lié à la durée de la synthèse (plusieurs minutes dans le cas de la fusion par induction contre une seule minute dans le cas de la fusion à arc) ainsi qu'à la plus grande sensibilité du titane envers l'oxygène par rapport à l'hafnium [8,9].

La Figure 5.15 rassemble les cinétiques d'activation des alliages synthétisés par fusion à arc et par induction effectuées à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène. Les capacités maximales d'hydrogène absorbé sont proches pour les alliages ayant  $x = 0, 0.25$  et  $0.5$  synthétisés par fusion à l'arc et par induction. Concernant les alliages riches en titane ( $x = 0.75$  et  $1$ ), la comparaison des capacités maximales d'absorption suite à l'activation n'est pas faite ici, dans la mesure où les conditions d'activation sont différentes (température ambiante pour les alliages synthétisés par fusion à l'arc contre  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour ceux synthétisés par fusion à induction).



**Figure 5.15** Cinétiques d'activation des alliages synthétisés par fusion à arc à la température ambiante et 20 bars d'hydrogène en comparaison avec celles obtenues par fusion à induction (a) HfNbVZr ( $x = 0$ ), (b) Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr ( $x = 0.25$ ), (c) Hf<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>NbVZr ( $x = 0.5$ ).

**Tableau 5.8** Capacités gravimétriques suite à l'activation des alliages préparés par fusion à l'arc et par induction

	% massique mesurée suite à l'activation				
	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$
<b>Fusion à l'arc</b>	1.90	2.03	2.38	2.60	2.70
<b>Fusion à induction</b>	1.99	2.08	2.38	1.43*	1.56*

\* Activation réalisée à 250 °C

Les valeurs présentées dans le Tableau 5.8, indique que le % massique d'hydrogène suite à l'activation est similaire pour les alliages préparés par fusion à arc et/ou par induction (sauf dans le cas des deux alliages riches en titane).

Nous pouvons ainsi conclure que, la synthèse par fusion à l'arc est plus appropriée pour les applications pratiques. En effet, les deux méthodes de synthèse donnent des résultats assez similaires en termes de capacité et de temps d'incubation mais la synthèse par fusion à l'arc est plus rapide que celle par induction. En effet, plus la synthèse est longue, plus l'échantillon est exposé à des pollutions extérieures (et notamment l'oxygène) ce qui aura un impact négatif sur les propriétés de sorption (à la fois sur la capacité de sorption, le temps d'incubation et la température d'activation).

## 5.5. Conclusions

Les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages préparés par fusion à induction a été étudiées. Nous avons constaté que le remplacement de Hf par Ti dans les alliages synthétisés par fusion à induction a un effet sur la capacité de stockage de l'hydrogène. L'augmentation de la teneur en Hf (pour  $x < 0.75$ ) a permis la réalisation d'une première hydrogénéation à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène, alors que l'activation des alliages riches en titane ( $x = 0.75$  et 1) nécessitait une température de 250 °C. Une fois hydrogénée, les alliages  $x = 0$  à 0.75 sont composés d'un mélange d'une phase cubique à face centrée (CFC) et d'une phase C14. Quant à l'alliage TiNbVZr ( $x = 1$ ), il est constitué d'un mélange de phases CFC et QC. L'évaluation de la quantité d'hydrogène absorbée expérimentalement à l'aide d'un appareil de type Sievert et à partir de l'expansion du volume de la maille nous a permis de conclure qu'un volume d'hydrogène proche de 2.4 Å<sup>3</sup> est nécessaire afin d'avoir des résultats comparables avec ces deux méthodes.

Une comparaison de l'effet de différentes méthodes de synthèse (*i.e.* fusion à arc et fusion à induction) sur les capacités de stockage de l'hydrogène a été effectuée. Sur la base des résultats obtenus, la méthode de synthèse par fusion à l'arc est plus adaptée aux applications pratiques. En effet : (i) les deux méthodes de synthèse donnent des résultats similaires en termes de capacité, (ii) les temps d'incubation relevés pour les alliages synthétisés par fusion à l'arc sont plus courts et (iii) la synthèse par fusion à l'arc est plus rapide que la fusion par induction. Un temps de synthèse plus long expose l'échantillon à la pollution externe, y compris l'oxygène, ce qui peut avoir un impact négatif sur les propriétés de sorption telles que la capacité, le temps d'incubation et la température d'activation.

L'effet de la présence d'une phase de Laves sur les propriétés de stockage de l'hydrogène au sein de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr synthétisé par fusion à induction (*i.e.* HfNbVZr) a également été étudié. C'est pourquoi la composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr a été synthétisée. L'activation de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr a été effectuée à 350 °C alors que pour l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr, l'activation était faite à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène. L'absorption à température ambiante est associée à la présence d'une région interdendritique (phase de Laves de type C14) qui agit comme un chemin pour la diffusion de l'hydrogène. Les propriétés de désorption de l'hydrogène de l'alliage synthétisé par fusion à induction de composition 25Hf-25Nb-25V-25Zr et par fusion à l'arc de composition 25Hf-30Nb-15V-30Zr ont été étudiées par ATG. La désorption de l'alliage multiphasé 25Hf-25Nb-25V-25Zr a montré un événement de désorption à plus basse température que celle pour l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr, suggérant une plus grande instabilité de l'alliage contenant une phase Laves. Ces résultats fournissent des indications utiles pour le développement de nouveaux alliages ayant des capacités de stockage d'hydrogène améliorées.

## 5.6. Références bibliographiques du chapitre 5

1. Sahlberg, M., Karlsson, D., Zlotea, C., & Jansson, U. (2016). Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Scientific Reports*, 6(1), 1-6.
2. Ek, G., Nygård, M. M., Pavan, A. F., Montero, J., Henry, P. F., Sørby, M. H., ... & Sahlberg, M. (2020). Elucidating the effects of the composition on hydrogen sorption in TiVZrNbHf-based high-entropy alloys. *Inorganic Chemistry*, 60(2), 1124-1132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03270>
3. Sleiman, S., & Huot, J. (2021). Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158615>
4. Chen, X. Y., Liu, B., Zhang, S. B., Ding, X., & Chen, R. R. (2022). Effect of heat treatment on microstructure and thermal stability of Ti19Hf4V40Mn35Cr2 hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 917, 165355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165355>

5. Edalati, P., Floriano, R., Mohammadi, A., Li, Y., Zepon, G., Li, H. W., & Edalati, K. (2020). Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi. *Scripta Materialia*, 178, 387-390. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.009>
6. Mouri, T., & Iba, H. (2002). Hydrogen-absorbing alloys with a large capacity for a new energy carrier. *Materials Science and Engineering: A*, 329, 346-350. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01597-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01597-0)
7. Chanchetti, L. F., Silva, B. H., Montero, J., Zlotea, C., Champion, Y., Botta, W. J., & Zepon, G. (2023). Structural characterization and hydrogen storage properties of the Ti31V26Nb26Zr12M5 (M= Fe, Co, or Ni) multi-phase multicomponent alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(6), 2247-2255. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.060>
8. Wulv, H. G., & Fromm, E. (1986). Hydrogen absorption rate of titanium, lanthanum, iron, nickel, manganese and palladium films with and without oxygen precoverage at 300 K. *Journal of the Less Common Metals*, 118(2), 293-301. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90180-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90180-3)
9. Yamanaka, S., Fudemoto, Y., & Miyake, M. (1993). Effect of interstitial nitrogen on hydrogen solubility in titanium, zirconium and hafnium. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 179(1-2), 153-160. [https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part\\_1\\_2.153](https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part_1_2.153)

# CHAPITRE 6. STABILITÉ THERMIQUE ET PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE DE L’HYDROGÈNE DES AHE DE COMPOSITION $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ ET $\text{TiNbVZr}$

Dans ce chapitre, nous présentons deux compositions de la série des alliages  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  : «  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  et  $\text{TiNbVZr}$  » (*i.e.*  $x = 0.25$  et  $x = 1$ ) afin d’évaluer leur stabilité à différentes températures. Le choix de ces deux compositions est lié au fait que l’une est multiphasée (*i.e.*  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  est constituée d’une phase CC et d’une phase de Laves de type C15) et l’autre est monophasée (*i.e.*  $\text{TiNbVZr}$  est constituée d’une seule phase CC). Nous présentons les résultats des analyses physicochimiques et les propriétés cristallographiques. La relation entre les propriétés d’absorption d’hydrogène des deux alliages traités thermiquement et la microstructure correspondante sera aussi discutée.

## 6.1. Résultats et discussion

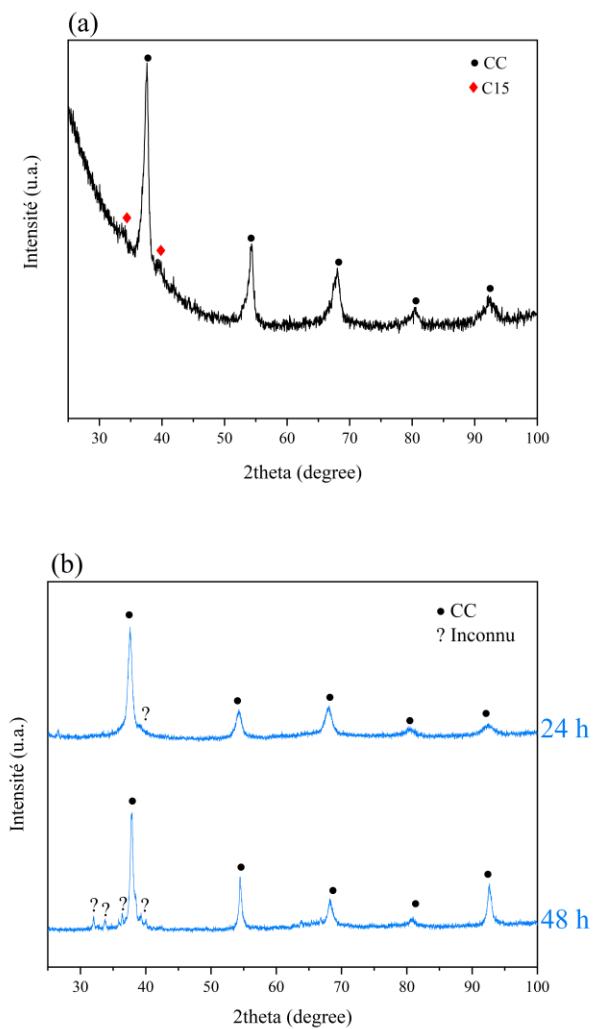
### 6.1.1. Alliage $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ ( $x = 0.25$ )

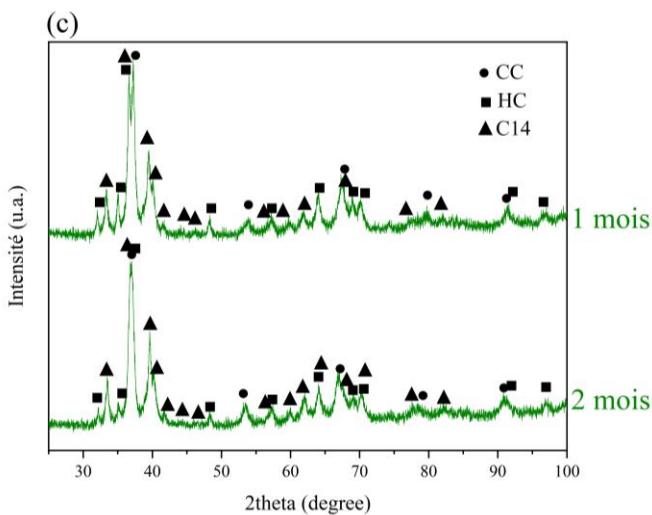
#### 6.1.1.1. Étude de la structure cristalline et de la microstructure

Les diffractogrammes de l’alliage de composition  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( **$x = 0.25$** ), synthétisé par fusion à l’arc appelé par la suite « brut de synthèse », puis traité thermiquement (après synthèse par fusion à l’arc) appelé par la suite « traité thermiquement » pour différentes durées et à différentes températures, sont donnés à la Figure 6.1. Les paramètres de maille ainsi que les volumes des mailles élémentaires sont rassemblés dans le Tableau 6.1. L’alliage brut de synthèse cristallise avec une structure CC ( $a_{\text{CC}} = 3.371$  (1) Å) et une phase de Laves de type C15 ( $a_{\text{C15}} = 7.376$  (4) Å, composition  $\text{AB}_2$  : le site A est occupé par les plus gros atomes et le site B par les plus petits atomes (*cf.* chapitre 3)). L’alliage traité thermiquement à 1300 °C pendant 24 h ou 48 h, cristallise avec une structure CC ayant un paramètre de maille proche de celui de l’échantillon brut de synthèse ( $a_{\text{CC},24\text{h}} = 3.373$  (1) Å et  $a_{\text{CC},48\text{h}} = 3.375$  (1) Å)). Aucun pic d’une phase de Laves de type C15 ne peut être détecté. Par conséquent, le traitement thermique pendant 24 h ou 48 h n’induit pas de changement du paramètre de la maille de la structure CC mais entraîne la disparition de la phase de Laves de type C15. De plus, pour l’alliage traité à 1300 °C pendant 24 h ou 48 h, quelques pics non indexés de très faibles intensités sont présents entre 30 et 40° ( $2\theta$ ). Pour les alliages traités thermiquement à 600 °C (pendant 1 et 2 mois), la phase principale est la phase de Laves de type C14 (composition  $\text{AB}_2$ , (*cf.* chapitre 3)) qui coexiste avec une phase CC et une phase HC. Par exemple, pour l’alliage traité à 600 °C pendant 1 mois l’abondance de la phase de Laves de type C14 est de 51 %, celle de

la structure CC est de 27 % et, pour la structure HC l'abondance est de 22 % (Figure 6.1 (c) et Tableau 6.1).

Pour l'alliage traité thermiquement à 600 °C pendant 2 mois, l'abondance des phases CC et C14 augmentent par rapport à l'alliage traité thermiquement pendant 1 mois et alors que celle de la structure HC diminue (de 22 % à 14 %). Les paramètres de maille des structures CC, C14 et HC restent inchangés.



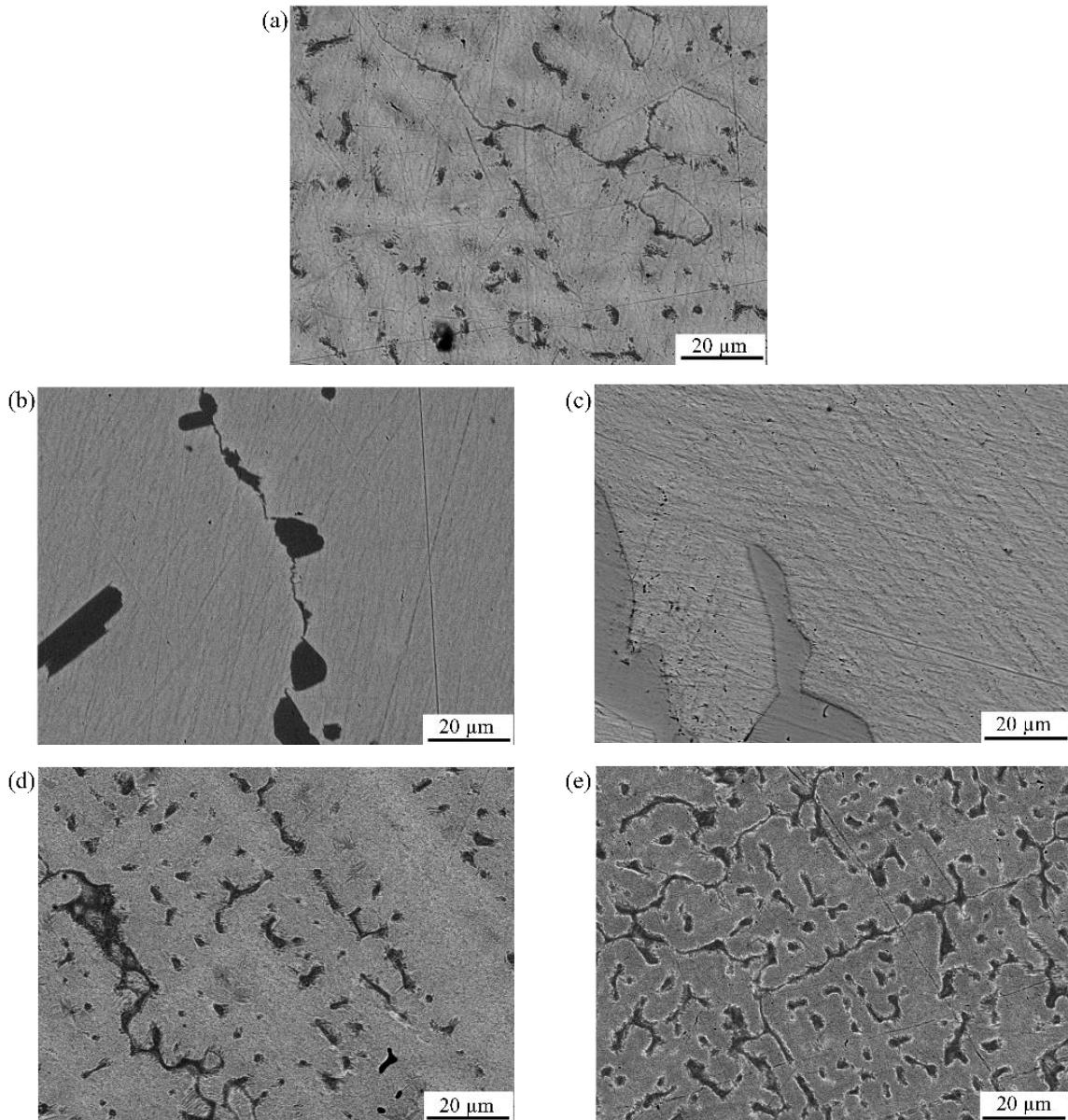


**Figure 6.1** Diffractogrammes de RX de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  synthétisé par fusion à l'arc (a) brut de synthèse (b) traité thermiquement à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 et 48 h, (c) traité thermiquement à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 1 et 2 mois.

**Tableau 6.1** Paramètres cristallins de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  brut de synthèse et traité thermiquement. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Composition	Méthode de préparation	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	Volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	Abondance des phases (%)
<b>Brut de synthèse</b>	CC	3.371 (1)	38.32 (4)	87
	C15	7.376 (4)	401.23 (3)	13
<b>Traité thermiquement à <math>1300\text{ }^{\circ}\text{C}</math> pendant 24 h</b>	CC	3.373 (1)	38.38 (2)	100
<b>Traité thermiquement à <math>1300\text{ }^{\circ}\text{C}</math> pendant 48 h</b>	CC	3.375 (1)	38.41 (1)	51
<b><math>\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}</math></b>	C14	$a = 5.356 (1)$ $c = 8.652 (1)$	214.9 (1)	51
	CC	3.400 (1)	39.31 (3)	27
	HC	$a = 3.211 (1)$ $c = 5.104 (2)$	45.58 (3)	22
	C14	$a = 5.354 (1)$ $c = 8.641 (3)$	214.5 (1)	54
	CC	3.425 (1)	40.18 (3)	32
<b>Traité thermiquement à <math>600\text{ }^{\circ}\text{C}</math> pendant 2 mois</b>	HC	$a = 3.214 (1)$ $c = 5.111 (2)$	45.71 (2)	14

Des clichés de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (*i.e.* Micrographies en mode BSE) sont présentés à la Figure 6.2. Des analyses EDS ont été réalisées pour connaître la composition chimique des phases et présentées dans le Tableau 6.2. Les surfaces des phases ont été mesurées à l'aide du logiciel ImageJ et présenté dans le Tableau 6.3.



**Figure 6.2** Micrographies en mode BSE de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  (a) brut de synthèse, et traité thermiquement à (b) 1300 °C pendant 24 h, (c) 1300 °C pendant 48 h, (d) 600 °C pendant 1 mois, (e) 600 °C pendant 2 mois.

**Tableau 6.2** Composition atomique (en % at., mesures EDS) de l'alliage Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr synthétisé par fusion à l'arc et traité thermiquement. La précision est d'environ 1 à 2 % atomique pour toutes les mesures.

Conditions		Phase	Hf	Ti	Nb	V	Zr	
<b>Méthode de préparation</b>	<b>Temps du traitement thermique</b>	Composition nominale	18.75	6.25	25	25	25	
<b>Fusion à l'arc</b>	---	Bulk	17	6	25	25	26	
		Matrice "grise"	16	6	26	27	24	
		Région "grise foncé"	15	5	20	32	26	
		Région "noire" (Phase de Laves de type C15)	13	4	17	45	21	
<b>24 h</b>		Matrice "grise" (CC)	17	7	26	26	24	
<b>Traité thermiquement</b> à <b>1300 °C</b>	<b>48 h</b>	Région "noire"	13	2	16	55	14	
		Matrice "grise" (CC)	16	8	28	26	21	
<b>1 mois</b>		Région "sombre"	17	4	18	34	27	
<b>Traité thermiquement</b> à <b>600 °C</b>	<b>2 mois</b>	Matrice "grise" (CC)	14	6	24	26	26	
		Région "noire" (Phase de Laves de type C14)	17	3	19	42	21	
		Région "claires" (HC)	17	7	22	25	28	
<b>110</b>		Matrice "grise" (CC)	16	7	27	26	24	
<b>110</b>		Région "noire" (Phase de Laves de type C14)	14	3	20	42	21	
<b>110</b>		Région "claire" (HC)	18	6	22	24	30	

D'après les données présentées dans le Tableau 6.2, on note que la composition du bulk est un peu éloignée de la composition des phases grise, noire foncée et noire. Plus précisément, les pourcentages atomiques de l'hafnium dans les trois phases (*i.e.* la matrice grise, régions noires foncées et régions noires) sont inférieurs à ceux de la composition du bulk, tandis que l'abondance de V dans ces phases est supérieure à celle du bulk. Cependant, cette différence apparente devient moindre si l'on prend en compte la proportion des deux phases (88 % de la phase grise et 12 % de la phase noire) indiquée dans le Tableau 6.3. En utilisant ces proportions, le pourcentage atomique global de Hf s'élève à 16.5 %, ce qui est en accord avec la valeur de 17 % atomique obtenue pour le bulk en prenant en compte l'incertitude sur les mesures.

**Tableau 6.3** Surfaces des phases de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  déterminées à l'aide du logiciel ImageJ.

Fusion à l'arc		
Surface des phases (%)	Matrice "grise"	Région "noire"
	88	12
Traitement thermique 1300 °C – 24 h		
Surface des phases (%)	Région "grise"	Région "noire"
	94	6
Traitement thermique 600 °C - 2 mois		
Surface des phases (%)	Région "grise"	Région "noire"
	38	47
	Région "blanche"	
		15

### Alliage brut de synthèse et traité thermiquement à 1300 °C :

La microstructure de l'alliage brut de synthèse est constituée de trois régions présentant des contrastes « gris clair », « gris foncé » et « noir ». La région « gris clair » (région dendritique) possède une composition proche de la composition nominale. La région « noir » (région interdendritique) est riche en V et a comme composition 13Hf-4Ti-17Nb-45V-21Zr, et la région « gris foncé » est un peu plus riche en V, et pauvre en Hf et Nb en comparaison avec la phase nominale. Dans le Tableau 6.2 on voit que la composition chimique de la région gris foncé et la région gris clair sont très proches l'une de l'autre et ont probablement la même structure cristalline.

En combinant les résultats d'EDS avec celle de DRX, la phase dendritique peut être attribuée à la structure cristalline CC, tandis que la phase interdendritique pourrait correspondre à la phase de Laves de type C15. Dans l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ) brut de synthèse, la phase de Laves de type C15 s'ordonne probablement de la manière suivante : le site B est occupé par les atomes V, Ti et Nb et le site A est occupé par les atomes Hf et Zr (*cf.* chapitre 3).

La microstructure de l'alliage traité thermiquement pendant 24 h (Figure 6.2 (b)) est différente de celle de l'alliage traité thermiquement pendant 48 h (Figure 6.2 (c)). Les régions noires présentes pour l'alliage traité thermiquement pendant 24 h sont plus riches en V que l'alliage traité thermiquement pendant 48 h, ce qui indique que le V a une forte tendance à diffuser vers la matrice grise (le vanadium est le plus petit des atomes de notre AHE en considérant les rayons métalliques des éléments [1] : Ti = 1.46 Å, Hf = 1.58 Å, V = 1.36 Å, Zr = 1.60 Å et Nb = 1.45 Å). D'après les diffractogrammes de rayons X de ces deux alliages, la matrice correspond à la structure CC. Cependant, la région « noire » ne peut pas être attribuée à une phase de Laves de type C15 (comme dans le cas de l'alliage brut de synthèse) car la diffraction des rayons X ne la détecte pas (probablement parce qu'il s'agit d'une phase mineure non détectable par DRX). La Figure 6.2 (b) est une région à fort grossissement et on a ciblé une région où il y avait plus de phases mineures (régions noires), mais dans le bulk on a seulement 6 % de cette phase noire.

### Alliage traité thermiquement à 600 °C :

Suite au traitement thermiquement à 600 °C, la microstructure consiste en une matrice « grise » ayant une composition proche de la composition nominale, une région « noire » riche en V, et une région « blanche » (gris clair) riche en Zr. Les résultats de DRX (Tableau 6.1) montrent qu'un mélange de structures CC, HC et C14 est formé pour cet alliage. Ces structures cristallines ont pu être corrélées aux compositions chimiques des phases obtenues par l'analyse chimique EDS (Tableau 6.2).

À l'aide du logiciel ImageJ, les régions « grise », « noire » et « blanche » ont été mesurées. Il en ressort que la phase « grise » a une proportion de 38 %, la phase « noire » de 47 % et la phase « blanche » de 15 % (Tableau 6.3). La structure cristalline CC a une abondance proche de 27 – 32 % (comme indiqué dans le Tableau 6.1) ce qui est en accord avec la proportion de la phase grise obtenue par le logiciel ImageJ. Cela indique que la CC peut être attribué à la phase grise. La phase HC a une abondance de 14 et 22 % (Tableau 6.1). Cette phase est attribuée à la région blanche ayant une abondance de 14 % selon les analyses obtenues du logiciel ImageJ. La phase C14 présente une abondance entre 51 et 54 % (Tableau 6.1), et elle est attribuée à la région noire ayant une abondance de 48 % (selon ImageJ).

Avec les résultats présentés jusqu'à ce point, on peut conclure que l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement pendant 48 h à 1300 °C présente les mêmes résultats que pour le même alliage traité à 1300 °C pendant 24 h (*i.e.* mélange CC + C15). Le traitement thermique à 600 °C pendant 1 ou 2 mois entraîne la formation d'un mélange de trois phases (CC, C14 et HC) avec une incidence de la durée du traitement thermique sur les quantités relatives des trois phases uniquement.

### 6.1.1.2. Stockage de l'hydrogène

La cinétique de première hydrogénéation (appelée activation) de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à (i) 1300 °C pendant 24 h et (ii) à 600 °C pendant 2 mois a été étudiée et présentée à la Figure 6.3. Celle de l'alliage brut de synthèse activé à la température de la pièce (*i.e.* sans aucun traitement thermique, déjà reporté dans le chapitre 4, section 4.1.1) est aussi présentée pour faciliter la comparaison.

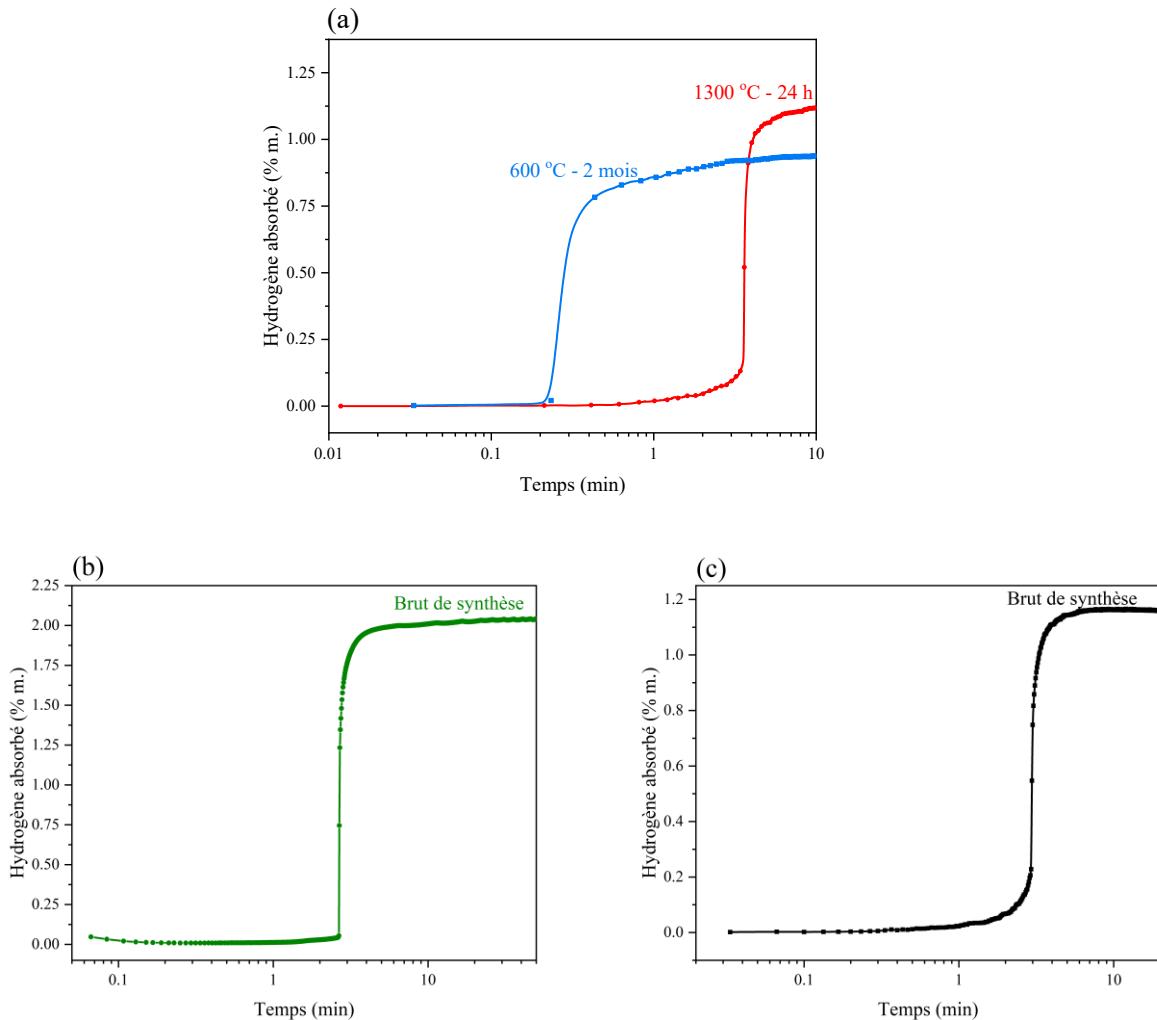
L'activation des échantillons traités thermiquement a été effectuée à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène car aucune activation n'a eu lieu à température ambiante après 24 h d'exposition à l'hydrogène. L'alliage traité à 600 °C absorbe 0.95 % massique d'hydrogène et celui traité à 1300 °C absorbe 1.1 % massique d'hydrogène.

En ce qui concerne l'alliage ( $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ ) brut de synthèse, son activation à la température ambiante est présentée en Figure 6.3 (b), alors que pour l'alliage traité thermiquement l'activation a été effectuée 250 °C. Cela est peut-être dû au fait que le traitement thermique a modifié la composition et l'abondance des phases, ce qui a nécessité une activation à 250 °C alors que l'alliage brut de synthèse s'active à la température de la pièce. Le % massique d'hydrogène absorbé par l'alliage brut de synthèse (Figure 6.3 (b)) est supérieur aux valeurs enregistrées durant l'activation et/ou la réabsorption des deux échantillons traités thermiquement. Toutefois, dans la mesure où les activations ne sont pas faites à la même température, il est difficile de comparer ces résultats. C'est pour cela l'activation de l'alliage brut de synthèse est effectuée à 250 °C et présenté à la Figure 6.3 (c). L'alliage brut de synthèse s'active à 250 °C et absorbe un % massique d'hydrogène de 1.2 % proche de l'alliage traité thermiquement à 1300 °C. Ce résultat justifie le fait que l'activation de l'alliage traité thermiquement à 1300 °C est bloquée par la pression d'équilibre à 250 °C et par la suite son absorption d'hydrogène n'est pas complète.

Les allures des courbes d'activation de l'alliage  $x = 0.25$ , à température ambiante et à 250 °C sont très différentes. En effet, la quantité d'hydrogène absorbé à 250 °C (qui est de 1.2 % massique) est inférieur à celle absorbée à température ambiante (2.05 % massique). À 250 °C, la force motrice (différence de pression entre la pression appliquée et la pression d'équilibre) est beaucoup moins importante qu'à température ambiante (*e.g.* la pression d'équilibre augmente avec la température). La plus faible force motrice explique le fait que la réaction se produit très lentement alors que la température élevée explique que la réaction démarre plus rapidement.

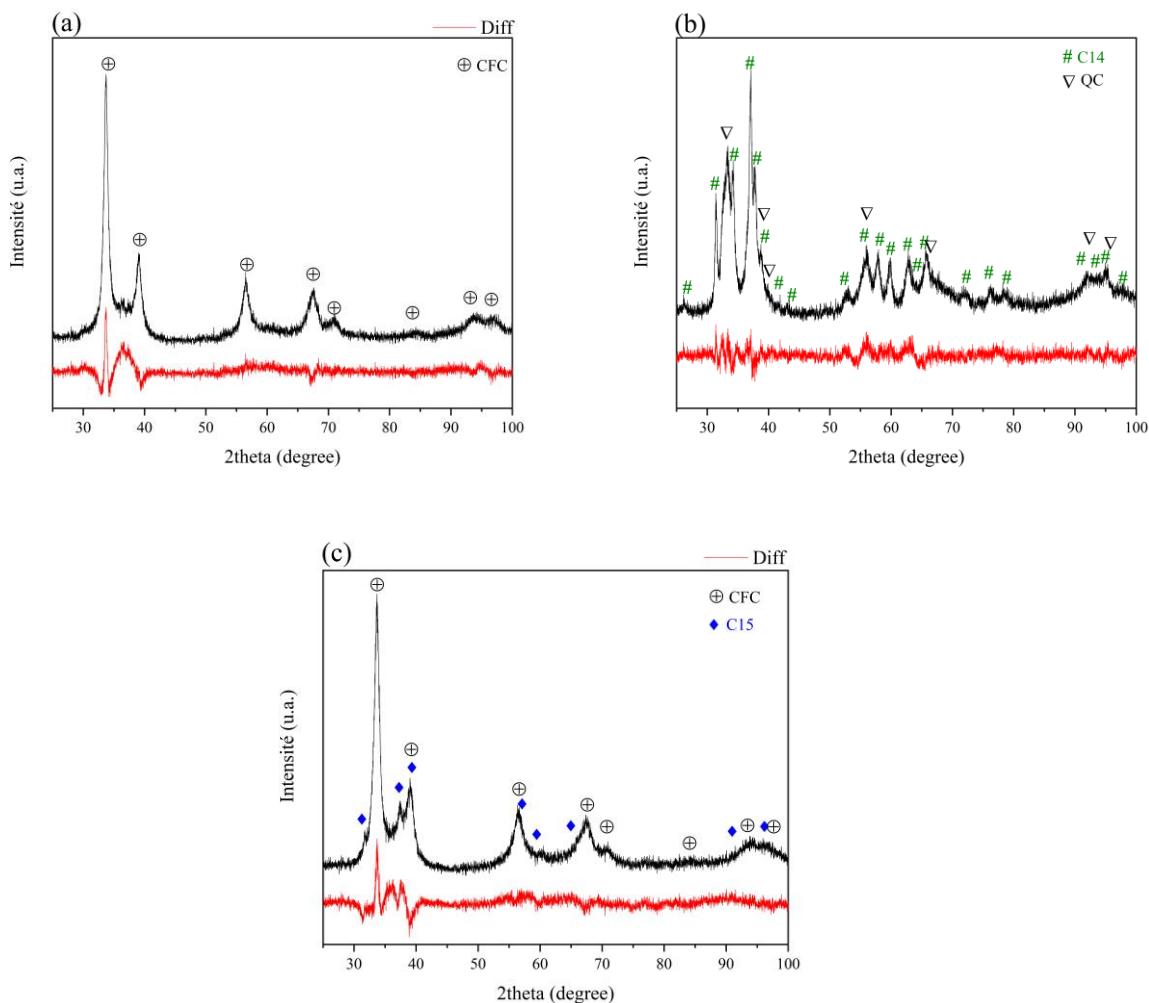
Globalement, il apparaît toutefois que les temps d'incubation de nos alliages sont assez semblables à température ambiante et à 250 °C. Cependant, Sleiman et Huot [2] ont étudié les courbes d'activation à 200 °C, 225 °C, 250 °C, 275 °C et 300 °C de particules de taille inférieure à 0.5 mm, entre 0.5 mm et 1, et entre 1 mm et 2 mm. Ils ont constaté que (i) la taille des particules joue un rôle sur la cinétique d'activation (*e.g.*

les particules de petite taille possèdent une cinétique plus rapide) et (ii) que la période d'incubation suit une relation d'Arrhenius. Ce désaccord avec nos résultats s'explique par le fait que nous n'avons pas tamisé les poudres et que ces dernières n'étaient pas conservées à l'abri de l'air.



**Figure 6.3** (a) Courbes d'activation à 250 °C de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à 600 °C et 1300 °C, (b) courbe d'activation à température ambiante, et (c) courbe d'activation à 250 °C de l'alliage synthétisé par fusion à l'arc. Notons que le temps est affiché en échelle logarithmique

Les diffractogrammes des hydrures après activation à 250 °C sont présentés à la Figure 6.4, les paramètres cristallins et l'abondance de chaque phase sont rassemblés dans le Tableau 6.4.



**Figure 6.4** Diffractogrammes RX après activation à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène des hydrures de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  (a) traité thermiquement à 1300 °C pendant 24 h, (b) traité thermiquement à 600 °C pendant 2 mois, (c) brut de synthèse. La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement de type Rietveld.

**Tableau 6.4** Paramètres cristallins des hydrures de l'alliage Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr brut de synthèse et traité thermiquement après activation à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est entre parenthèses.

Échantillon	Méthode de préparation	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Abondance des phases (%)
<b>Brut de synthèse</b>	CFC	4.606 (3)	97.76 (3)	88	
+ <b>H<sub>2</sub> à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène</b>	C15	8.016 (2)	513 (5)	12	
<b>Traité thermiquement à 1300 °C pendant 24h</b>	CFC	4.609 (2)	97.92 (5)	87	
<b>Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr</b>	+ <b>H<sub>2</sub> à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène</b>		13 % amorphe		
<b>Traité thermiquement à 600 °C pendant 2 mois</b>	C14	a = 5.687 (1) c = 9.265 (2)	259.46 (7)	52	
+ <b>H<sub>2</sub> à 250 °C sous 20 bars d'hydrogène</b>	QC	a = 3.348 (1) c = 4.560 (3)	51.13 (5)	48	

L'hydrure de l'alliage traité à 1300 °C cristallise avec une seule structure CFC. Pour cet hydrure (hydrure de l'alliage Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr traité thermiquement à 1300 °C), on observe sur le diffractogramme un large pic entre 30° et 40° (2θ). Celui-ci, peut être identifié comme une phase mal cristallisée et présente une abondance de 13 %. Ceci peut être expliqué, comme rapporté dans les travaux de Sleiman et Huot [2], par la cinétique d'absorption rapide et la température élevée. Ainsi, le matériau n'a pas eu, cinétiquement, le temps de s'adapter mécaniquement à la nouvelle structure cristalline et par conséquent une phase amorphe (ou très mal cristallisée) est formée. Après hydratation, l'alliage Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr traité à 600 °C, présente un mélange de deux phases de structure QC et une structure hexagonale C14. La phase HC présente dans l'état avant hydrogénéation n'est pas présente à l'état après hydrogénéation. Les deux solutions solides (CC et HC) se réarrangent toutes les deux après hydrogénéation pour donner une seule et unique phase qui est QC. Dans le cas de la phase CC une augmentation de volume de 5.5 Å<sup>3</sup> (40.18 à 51.13 Å<sup>3</sup>) est enregistrée, alors que pour la phase HC l'augmentation de volume est de 2.7 Å<sup>3</sup> (45.71 à 51.13 Å<sup>3</sup>). La troisième phase (*i.e.* la phase C14) présente une abondance de 52 % à l'état hydruré, ce qui est à rapprocher des 54% d'abondance à l'état brut de synthèse. Cette phase voit son volume de maille augmenter de 214.50 à 259.46 Å<sup>3</sup>.

L'alliage brut de synthèse absorbe l'hydrogène à température ambiante, alors que les alliages traités thermiquement s'activent seulement à 250 °C. La capacité de stockage de l'alliage brut de synthèse est supérieure à celle des alliages traités thermiquement. La perte de capacité d'hydrogène peut être due à la réduction de l'abondance de la phase CC après le traitement thermique. En fait, l'absorption d'hydrogène

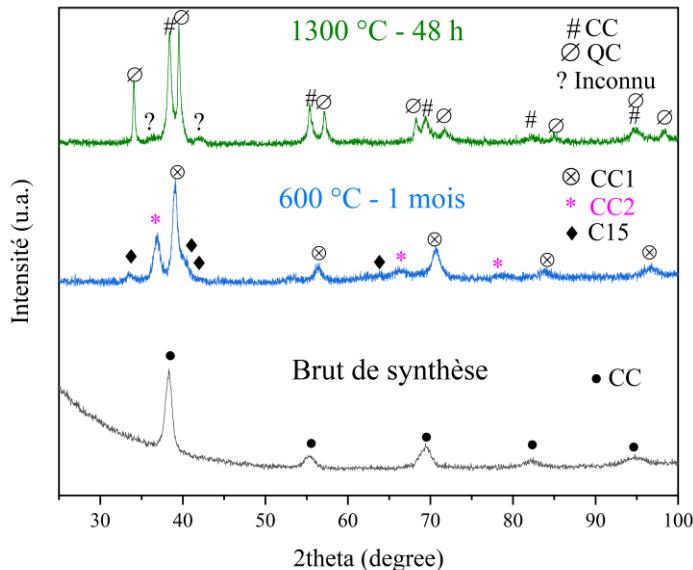
dépend de la composition et l'abondance des phases et le traitement thermique est un moyen efficace de modifier la composition des phases, leur distribution et les paramètres cristallographiques. Les échantillons bruts de synthèse contiennent des phases métastables et les propriétés de sorption d'hydrogène pourraient être associées à la métastabilité des phases secondaires. Alors, on peut conclure que pour une application de stockage de l'hydrogène, la méthode optimale de synthèse de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  est la fusion à l'arc sans aucun traitement thermique subséquent.

Suite à la première absorption à 250 °C, une désorption à 400 °C pendant 2 h sous vide dynamique et d'une réabsorption à température ambiante sont effectuées et détaillées dans l'annexe I.

### 6.1.2. Alliage $\text{TiNbVZr}$ ( $x = 1$ )

#### 6.1.2.1. Étude de la structure cristalline et de la microstructure

Les résultats discutés ci-avant (*i.e.* pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ ) démontrent que la structure cristalline et la microstructure sont peu dépendantes de la durée du traitement thermique. C'est pourquoi, pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  (*i.e.*  $x = 1$ ), l'incidence de la durée du traitement thermique n'a pas été prise en considération. Les expériences ont été effectuées à 1300 °C pendant 48 h et à 600 °C pendant 1 mois. Les diffractogrammes de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  brut de synthèse et après traitement thermique sont présentés à la Figure 6.5. Les paramètres cristallins sont rassemblés dans le Tableau 6.5.



**Figure 6.5** Diffractogrammes RX de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  synthétisé par fusion à l'arc et traité thermiquement à 600 °C pendant 1 mois et 1300 °C pendant 48 h.

**Tableau 6.5** Paramètres cristallins de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  brut de synthèse et traité thermiquement à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'erreur sur le dernier chiffre significatif est présentée entre parenthèses.

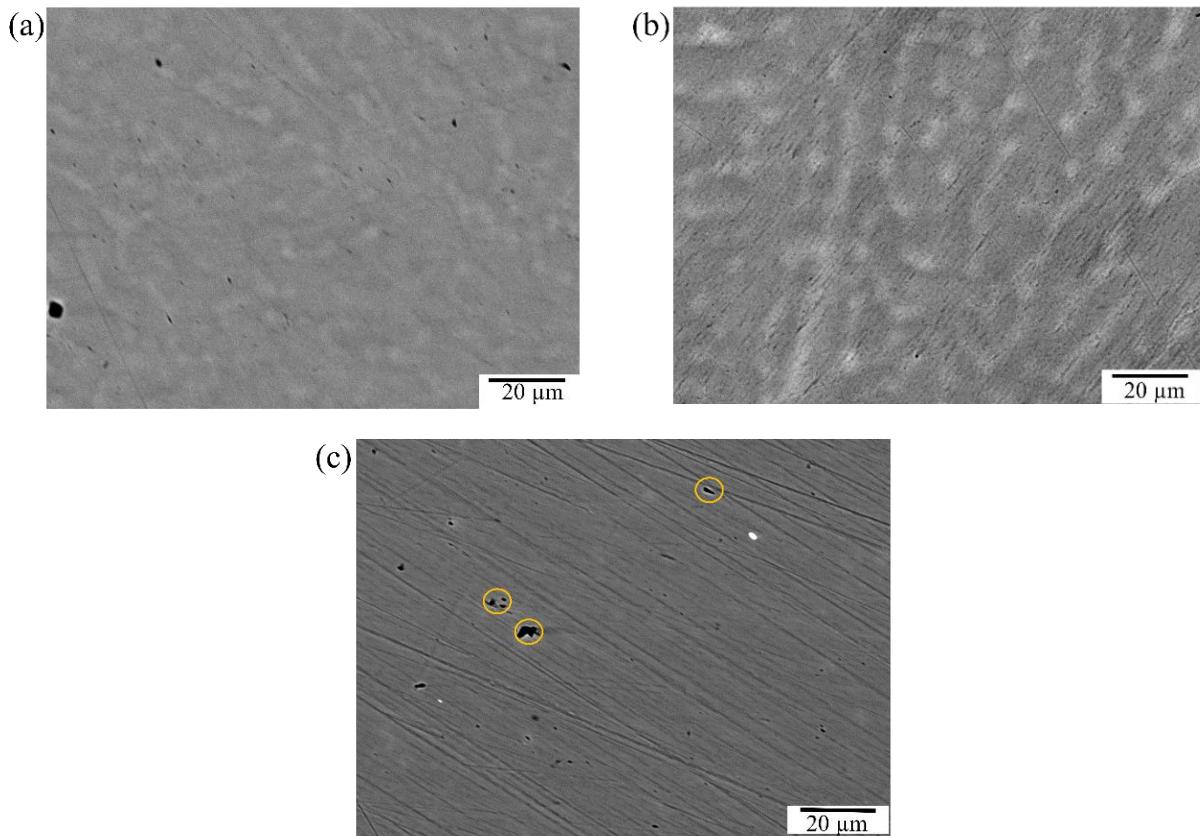
Composition	Méthode de préparation	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Abondance des phases (%)
	<b>Brut de synthèse</b>	CC	3.311 (1)	36.31 (3)	100
<b>TiNbVZr</b>	<b>Traité thermiquement à <math>600\text{ }^{\circ}\text{C}</math> pendant 1 mois</b>	CC1	3.271 (1)	34.99 (5)	59
		CC2	3.464 (2)	41.55 (7)	22
		C15	7.509 (7)	423.34 (6)	19
	<b>Traité thermiquement à <math>1300\text{ }^{\circ}\text{C}</math> pendant 48 h</b>	CC	3.314 (1)	36.39 (1)	54
		QC	$a = 3.221 (1)$ $c = 4.545 (2)$	47.13 (3)	46
		Non identifié			

L'alliage traité thermiquement à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  cristallise avec une structure CC (ayant un paramètre de maille semblable à celui de l'alliage brut de synthèse) et une structure QC. De plus, des pics non indexés de faibles intensités apparaissent sur le diffractogramme.

Concernant l'alliage traité thermiquement à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , trois phases sont observées : deux avec une structure CC (avec des paramètres de maille différents :  $a_{\text{CC1}} = 3.271 (1)$  Å et  $a_{\text{CC2}} = 3.464 (2)$  Å) et une avec une structure C15. Ceci est confirmé par les analyses synchrotron de l'alliage préparé par fusion à l'arc (*cf.* chapitre 3). Ce résultat corrobore les résultats de King *et al.* qui rapportent la décomposition de la phase CC présente dans l'alliage  $\text{TiNbVZr}$ , en phases CC, HC et des phases de Laves suite à un traitement thermique à  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 100 h [3].

Des micrographies en mode BSE, ainsi que des analyses EDS ont été effectuées et présentées en Figure 6.6 et dans le Tableau 6.6. La microstructure de l'alliage brut de synthèse (Figure 6.6 (a)) laisse penser à un alliage biphasé. Toutefois, les analyses chimiques effectuées nous ont permis de mettre en évidence deux régions ayant des compositions atomiques assez proches (*cf.* Tableau 6.6). La microstructure de l'alliage traité thermiquement à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 48 h, ne met en évidence qu'une seule phase. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Senkov *et al.* [4] signalant la stabilité de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  après traitement thermique à  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les zones noires observées sur les micrographies correspondent à des trous (mise en évidence sur la Figure 6.6 (c)), probablement créés lors de la solidification de l'alliage. L'alliage traité

thermiquement à plus basse température ( $T = 600$  °C, Figure 6.6 (b)) présente des régions « sombres » légèrement plus riches en V et d'autres régions « claires » légèrement plus riches en Zr (*cf.* Tableau 6.6).



**Figure 6.6** Microographies en mode BSE de l'alliage TiNbVZr (a) brut de synthèse, (b) traité thermiquement à 600 °C pendant 1 mois, (c) traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h.

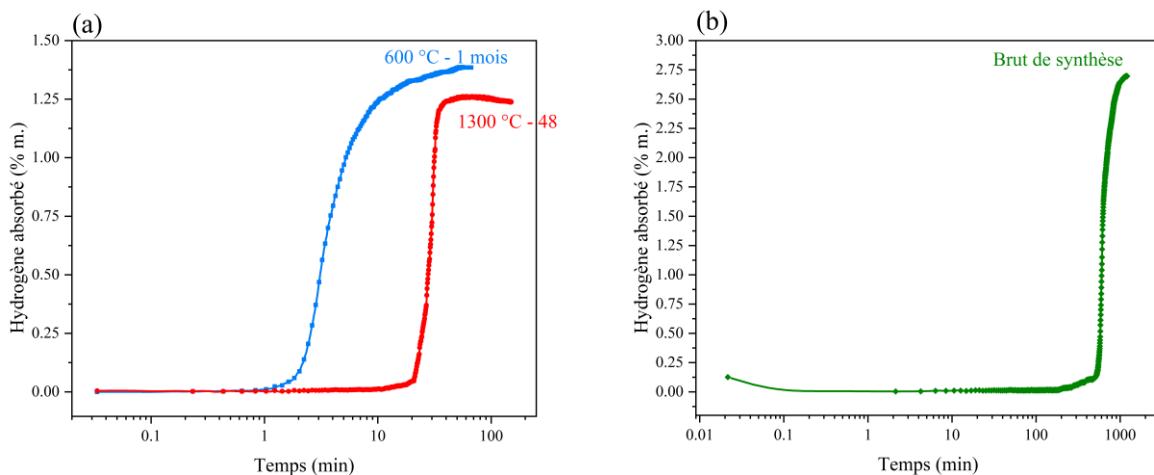
**Tableau 6.6** Composition atomique (en % at., mesure EDS) de l'alliage TiNbVZr brut de synthèse et traité thermiquement à 1300 °C et à 600 °C. La précision est d'environ 1 à 2 % atomique pour toutes les mesures.

Composition	Méthode de préparation	Éléments	Ti	Nb	V	Zr
		Composition nominale	25	25	25	25
<b>Brut de synthèse</b>		Matrice “grise” (CC)	24	23	27	25
		Région “gris clair”	24	21	22	30
<b>TiNbVZr</b>	<b>Traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h</b>	Matrice “grise” (CC)	25	25	27	23
		Région “gris clair” (CC2)	23	23	26	28
	<b>Traité thermiquement à 600 °C pendant 1 mois</b>	Région “gris foncé” (CC1)	25	25	28	22

La composition chimique des phases données par EDS est corrélée aux structures cristallines déduites des analyses des diffractogrammes. Nous pouvons associer les régions « gris clair » à la structure cristalline **CC2** ( $a = 3.464 (2)$  Å) et les régions « sombres » à la structure **CC1** ( $a = 3.271 (1)$  Å). Ceci est dû au fait que les régions « claires » sont riches en Zr, alors que les régions « sombres » sont riches en V et appauvries en Zr (les régions riches en Zr ont un numéro atomique Z moyen plus élevé que les régions riches en V). Nos résultats sont en assez bon accord avec les conclusions de Senkov *et al.*[4]. Ces auteurs ont en effet reporté la présence de trois phases CC ayant des paramètres de maille différents après traitement thermique de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  à 1000 °C. Une des phases est riche en Zr, une seconde est riche en V et Nb, et une troisième (non observée dans notre étude) a une composition proche de la nominale.

### 6.1.2.2. Stockage de l'hydrogène

Les propriétés d'absorption de l'hydrogène ont été évaluées à 250 °C sous une pression de 20 bars d'hydrogène, car aucune absorption n'était observée après 24 h à température ambiante. Les résultats sont présentés en Figure 6.7. L'alliage  $\text{TiNbVZr}$  traité à 600 °C pendant 1 mois et à 1300 °C pendant 48 h absorbe l'hydrogène atteignant une capacité maximale de 1.37 et 1.25 % massique respectivement.



**Figure 6.7** (a) Courbes d'activation à 250 °C et 20 bars d'hydrogène de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  traité thermiquement à 600 °C et à 1300 °C (b) courbe d'activation de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  brut de synthèse à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène.

L'alliage  $\text{TiNbVZr}$  brut de synthèse absorbe l'hydrogène à température ambiante (comme pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  brut de synthèse), alors que les alliages traités thermiquement s'activent à 250 °C. La capacité de stockage de l'alliage brut de synthèse composé d'une structure cristalline CC est supérieure aux alliages traités thermiquement. Une raison possible de cette dégradation des capacités d'hydrogénéation est la modification de la composition des phases, leur distribution et les paramètres cristallographiques suite

aux traitements thermique. Alors, on peut conclure que pour une application de stockage d'hydrogène, la méthode optimale de synthèse de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  est la fusion à l'arc sans aucun traitement thermique subséquent.

Après la première absorption à 250 °C, une désorption à 400 °C pendant 2 h sous vide dynamique et d'une réabsorption à température ambiante sont effectuées et détaillées dans l'annexe I.

## 6.2. Conclusions

En résumé, nous avons étudié la microstructure, la structure cristalline et les propriétés d'hydrogénéation des AHE traités thermiquement de composition  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ) et  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ).

**L'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ )** à l'état brut de synthèse est un mélange de phases CC et C15. Il cristallise avec une seule phase CC après un traitement thermique à 1300 °C. Après traitement thermique à 600 °C, il est composé d'un mélange de phases CC, HC et une phase hexagonale de Laves de type C14. La nature des phases présente dans ces alliages est indépendante de la durée du traitement thermique : des durées de traitement thermique (24 h ou 48 h) à 1300 °C donnent des résultats similaires. Il en est de même pour le traitement thermique à 600 °C pendant un ou deux mois.

L'étude des propriétés d'absorption a révélé que la méthode de synthèse optimale pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  est la fusion à l'arc sans aucun traitement thermique subséquent. La première absorption de l'hydrogène de l'alliage traité thermiquement à 600 °C ou 1300 °C se fait à 250 °C alors qu'elle est faite à température ambiante pour l'alliage préparé par fusion à l'arc. L'alliage synthétisé par fusion à l'arc a absorbé une plus grande quantité d'hydrogène (*e.g.* 2.2 % m.) que les alliages traités thermiquement à 1300 °C (*e.g.* 1.1 % m.) et à 600 °C (*e.g.* 0.95 % m.).

**L'alliage  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ )** préparé par fusion à l'arc, cristallise avec une structure CC. Après traitement thermique à 1300 °C, on observe un mélange de deux phases : une phase CC et une QC. Le traitement thermique à 600 °C entraîne la formation de trois phases : deux phases CC avec des paramètres de maille différents et une phase de Laves de type C15. Pour les propriétés de stockage de l'hydrogène, et comme pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ , la fusion à l'arc sans aucun traitement thermique est la méthode de synthèse optimale.

Pour tous les alliages traités thermiquement l'activation se produit à haute température. Cela est probablement dû au changement de la composition des phases. Le traitement thermique a fortement réduit la capacité des alliages à stocker l'hydrogène. La réduction de la capacité d'hydrogène est probablement due à la réduction de l'abondance de la phase CC, et à la modification des compositions des phases, leur distribution et les paramètres cristallographiques suite au traitement thermique.

### 6.3. Références bibliographiques du chapitre 6

1. Kittel, Charles, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018
2. Sleiman, S., & Huot, J. (2021). Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in  $\text{TiVZrHfNb}$  high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158615>
3. King, D. J. M., Cheung, S. T. Y., Humphry-Baker, S. A., Parkin, C., Couet, A., Cortie, M. B., ... & Knowles, A. J. (2019). High temperature, low neutron cross-section high-entropy alloys in the Nb-Ti-V-Zr system. *Acta Materialia*, 166, 435-446. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.006>
4. Senkov, O. N., Rao, S., Chaput, K. J., & Woodward, C. (2018). Compositional effect on microstructure and properties of NbTiZr-based complex concentrated alloys. *Acta Materialia*, 151, 201-215. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.065>

## CHAPITRE 7. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce projet de recherche portait sur l'étude du mécanisme de sorption de l'hydrogène de l'alliage à haute entropie de composition voisine de  $\text{HfTiNbVZr}$ . Ces éléments de transition possèdent une capacité individuelle à former des phases d'hydrures binaires stables lors de l'hydrogénéation. Cet alliage quinaire présente des capacités d'hydrogénéation remarquables (2.5 H/M), ce qui rend ce type de composition très intéressantes et nécessitant des études plus approfondies. Pour alléger l'alliage (*i.e.* augmenter le pourcentage en poids d'absorption d'hydrogène), une partie du Hf peut être remplacée par du Ti. Par conséquent, nous avons étudié les compositions  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

Nous avons démontré que la méthode de synthèse (*i.e.* la fusion à l'arc pour un refroidissement rapide et la fusion par induction pour un refroidissement plus lent) ainsi que la composition chimique ont un effet majeur sur la structure cristalline et la microstructure.

**La fusion à l'arc** conduit à des microstructures dendritiques, tandis que **la fusion par induction** conduit à la formation des microstructures aciculaires. Les alliages synthétisés par **fusion à l'arc** contiennent un mélange de phase CC et une phase de Laves de type C15 pour les alliages à faible concentration de Ti ( $x = 0, 0.25$ ). Pour les alliages riches en Ti ( $x = 0.5, 0.75$  et  $1$ ) une phase CC unique est mise en évidence.

Les alliages préparés **par fusion à induction** sont formés d'un mélange de phase CC et d'une C14, sauf l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  ( $x = 1$ ) qui est lui constitué de deux phases CC ayant des paramètres de maille légèrement différents.

Des calculs thermodynamiques utilisant l'approche CALPHAD ont été utilisés pour corrélérer les résultats des analyses physiques et chimiques. L'effet de la substitution du Ti à l'Hf a été interprété en s'appuyant sur des calculs du diagramme de phase montrant que la présence de Ti augmente la stabilité de la phase CC, tandis que le Hf favorise la séparation des phases (*i.e.* la formation des phases de Laves). Notre étude fournit de nouvelles informations sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages à base de  $\text{HfTiNbVZr}$  en fonction du mode de préparation des échantillons. De plus, nous avons pu souligner l'importance de prendre en compte les approches expérimentales et théoriques pour mieux comprendre le comportement des alliages à haute entropie.

L'effet du remplacement d'un élément lourd (Hf, **178.49 u**) par un élément plus léger (Ti, **47.87 u**) sur les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbVZr}$  a été examiné. Nos travaux de recherche ont montré que le remplacement de Hf par Ti augmente la capacité gravimétrique de stockage de l'hydrogène sans modifier le nombre d'atomes d'hydrogène dans la cellule unitaire des alliages préparés

par fusion à arc et par induction. Pour **les alliages synthétisés par fusion à arc**, l'étude a révélé après hydrogénéation que les alliages à faible teneur en Ti ( $x = 0$  et  $0.25$ ), formaient un mélange de phases cubiques à faces centrées (CFC) et de phase de Laves de type C15. Quant aux alliages avec  $x = 0.5$ ,  $0.75$  et  $1$ , ils cristallisent avec une structure CFC après hydrogénéation. La réalisation des mesures PCT a souligné la présence d'un seul plateau de désorption d'hydrogène pour les cinq compositions étudiées. Les paramètres thermodynamique ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) déterminés ont révélé l'existence d'une corrélation entre les enthalpies et les entropies, mais aucune température de compensation n'a pu être déterminée. En ce qui concerne **les alliages synthétisés par fusion à induction**, et suite à l'hydrogénéation les alliages cristallisent avec des structures CFC et C14, sauf pour l'alliage ayant  $x = 1$  qui forme un mélange de structures CFC et QC.

En comparant les résultats obtenus par les deux méthodes de synthèse, nous avons déduit que la synthèse par fusion à l'arc pourrait être considérée comme étant la plus appropriée pour une application industrielle.

En effet (i) les synthèses par fusion à l'arc et par induction donnent des résultats similaires en termes de capacité, (ii) les temps d'incubation relevés pour les alliages synthétisés par fusion à l'arc sont plus courts et (iii) la synthèse par fusion à l'arc est plus rapide que la fusion par induction. Il est évident que plus le processus de synthèse est long, plus le risque de contamination externe (en particulier par l'oxygène) est élevé, ce qui peut avoir un effet négatif sur les propriétés de sorption (suite à la formation des oxydes/hydroxydes qui réduisent (i) la capacité massique de stockage et (ii) les cinétiques de diffusion de  $H_2$  à travers la surface de l'AHE).

Dans ce projet de recherche, l'effet de la présence d'une phase de Laves sur les propriétés de stockage de l'hydrogène a été constaté en étudiant les deux compositions (i) 25Hf-25Nb-25V-25Zr (*i.e.* HfNbVZr synthétisé par fusion à induction) et (ii) 25Hf-30Nb-15V-30Zr (synthétisé par fusion à l'arc). L'activation des alliages a été réalisée à différentes températures et les propriétés de désorption de l'hydrogène ont été étudiées par analyse thermique (ATG). Les résultats ont montré que la présence d'une phase de Laves au sein de l'alliage 25Hf-25Nb-25V-25Zr (composé d'une structure CC et une C15) facilite la diffusion de l'hydrogène à température ambiante, alors que l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr (formé d'une phase unique CC) nécessite une température élevée (*e.g.*  $350^\circ C$ ) sous 20 bars d'hydrogène pour une activation réussie. Cependant, la désorption de l'alliage multiphasé 25Hf-25Nb-25V-25Zr s'est produite à une température plus basse que celle de l'alliage 25Hf-30Nb-15V-30Zr suggérant ainsi une faible stabilité de l'hydrure contenant une phase de Laves. Ces résultats pourraient contribuer à la mise au point de nouveaux alliages dotés de meilleures propriétés de stockage de l'hydrogène.

Finalement, la stabilité à différentes températures, et les propriétés de stockage d'hydrogène des deux compositions  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$  et  $TiNbVZr$  ont été évaluées. L'alliage  **$Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$  ( $x = 0.25$ )** cristallise avec une seule phase CC après un traitement thermique à  $1300^\circ C$ . Après traitement thermique à

600 °C, la microstructure évolue en un mélange de phases CC, HC et une phase hexagonale de Laves de type C14. La nature des phases présente dans ces alliages est indépendante de la durée du traitement thermique (*i.e.* résultats comparables suite au traitement thermique à 1300 °C pendant 24 h ou 48 h ou à 600°C pendant un ou deux mois). Pour l'alliage **TiNbVZr ( $x = 1$ )**, un mélange de deux phases peut être observé après un traitement thermique à 1300 °C : une phase CC et une phase QC. Le traitement thermique à 600 °C entraîne également la formation de trois phases : deux phases CC avec des paramètres de maille différents et une phase de Laves de type C15.

Pour tous les alliages traités thermiquement l'activation se produit à haute température. Le traitement thermique a fortement réduit la capacité des alliages à stocker l'hydrogène en comparaison avec les alliages bruts de synthèse qui pouvaient être activés à la température ambiante. La dégradation des propriétés de stockage est probablement due à la moindre abondance de la phase CC, et à la modification des compositions des phases, et aux variations des paramètres cristallographiques suite aux traitements thermique.

Pour donner suite aux travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, certaines caractérisations supplémentaires pourraient ou devraient être envisagées :

- 1) Dans un premier temps, des analyses par diffraction neutronique seraient primordiales pour la composition  $Hf_{0.75}Ti_{0.25}NbVZr$  ( $x = 0.25$ ) à l'état brut de synthèse constitué d'une phase CC et d'une phase de Laves de type C15. Cela permettrait de déterminer la position probable de l'atome de Ti au sein de la phase de Laves de type C15 (position de Wyckoff 16c et 8a).
- 2) Comme mentionné dans le chapitre 4, la synthèse et la caractérisation d'un alliage de composition  $Hf_{0.05}Ti_{0.95}NbVZr$  ( $x = 0.95$ ) serait intéressantes. La comparaison des valeurs thermodynamiques de cet alliage avec celles des alliages synthétisé par fusion à l'arc, fournira une compréhension plus approfondie de l'effet des différents environnements chimique (présence des éléments 5d (Hf) et 3d (Ti)) sur les valeurs thermodynamique ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ).
- 3) Concernant les alliages préparés par fusion à induction, une étude des paramètres thermodynamiques est requise, suivie d'une comparaison avec celles des alliages synthétisés par fusion à l'arc.
- 4) Une étude plus avancée des compositions 25Hf-30Nb-15V-30Zr (synthétisé par fusion à l'arc), et 25Hf-25Nb-25V-25Zr (synthétisé par fusion à induction) est envisageable. En complément des analyses thermiques déjà réalisées (*e.g.* mettant en avant des températures de perte de masse de 188 °C, 344 °C et 482 °C pour l'alliage **25Hf-25Nb-25V-25Zr** et 298 °C, 338 °C et 468 °C pour l'alliage **25Hf-30Nb-15V-30Zr**), des études par calorimétrie différentielle (DSC) permettraient de confirmer ces températures et de mesurer les énergies de changement d'état

correspondantes. Cela conduirait à une meilleure compréhension de la déshydrogénération de ces hydrures.

5) Il serait également intéressant d'étudier les propriétés mécaniques ainsi que la stabilité thermique des alliages monophasés ou multiphasés synthétisés dans le cadre de cette thèse (et de leurs hydrures) pour une application éventuelle au sein de réacteurs nucléaires. Récemment, les applications potentielles des AHE dans les réacteurs nucléaires ont suscité un vif intérêt [1-3]. Par exemple, les travaux de Hua *et al.* [1] ont montré l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'AHE TiZrHfMoNb. L'étude a démontré que TiZrHfMoNb présente une bonne ductilité (module de cisaillement = 35.25 GPa) et peut résister à des températures élevées (Température de fusion = 1803.91 K). Les auteurs ont constaté que les propriétés de ductilité de l'hydrure de l'alliage TiZrHfMoNb ont diminué légèrement (module de cisaillement = 25.64 GPa) et sa température de fusion s'en trouvait améliorée (Température de fusion = 2062.17 K). Cela suggère que le TiZrHfMoNb possède le potentiel d'être un bon candidat comme matériaux dans les réacteurs de fusion nucléaire.

À la lueur des résultats présentés dans ce projet, on constate que l'alliage  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbVZr$  pourrait être le meilleur candidat pour servir de base à l'élaboration d'autres AHE. Cette composition présente un intérêt du fait de :

- (i) sa faible température d'activation (température ambiante sous 20 bars d'hydrogène) en comparaison avec les alliages riches en Ti ( $x = 0.75$  et  $1$ ) préparés par fusion à induction (activation à  $250$  °C sous 20 bars d'hydrogène). En comparaison avec les alliages riches en Ti préparés par fusion à l'arc, la composition  $x = 0.5$  présente une activation plus rapide ;
- (ii) sa capacité d'absorption de  $2.46\%$  massique (supérieure aux alliages  $x = 0$  et  $0.25$ ) et
- (iii) la possibilité d'étudier l'alliage monophasé (constitué d'une phase unique CC ; synthèse par fusion à l'arc) ou multiphasé (constitué d'une phase CC et d'une phase de Laves de type C14 ; synthèse par fusion à induction). Nous pourrions envisager le remplacement du V par le Cr pour former des alliages  $Hf_{0.5}Ti_{0.5}NbV_{1-x}ZrCr_x$  ( $x = 0.5$  et  $1$ ) car (i) ces alliages sont formés par des atomes ayant les plus petits rayons métalliques (*e.g.* :  $r_V = 1.36$  Å,  $r_{Cr} = 1.25$  Å), et (ii) des travaux antérieurs montrent l'effet bénéfique de l'introduction du Cr pour augmenter le plateau d'équilibre [4]. Par la suite, l'effet de la diminution de la quantité de V et l'augmentation de Cr, sur la composition des phases, les propriétés de sorption de l'hydrogène, et les propriétés thermodynamique ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) pourraient être étudiés. En fonction des résultats obtenus, l'analyse de l'alliage avec différentes quantités de Ti et de Zr peut être envisagée et ensuite mené une étude de l'alliage modèle en tant que matériaux d'anode pour les batteries à hydrure métallique de nickel (Ni-MH) comme prouvé par Edalati *et al.*[5]. Edalati et ses collaborateurs ont choisi

l'alliage de composition  $Ti_xZr_{2-x}CrMnFeNi$  qui absorbait de manière réversible l'hydrogène à température ambiante pour une utilisation en tant qu'électrodes négatives dans les batteries Ni-MH. Cette famille d'alliages à haute entropie s'est avérée efficace avec une bonne cyclabilité de charge/décharge. Ces résultats présentent ainsi les AHE comme des matériaux d'anode potentiels et prometteurs pour les batteries Ni-MH.

## 7.1. Références bibliographiques de la conclusion générale et perspectives

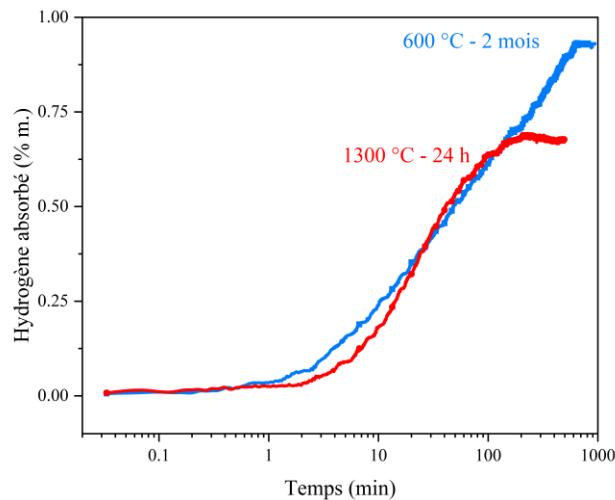
1. Hu, J., Zhang, J., Xiao, H., Xie, L., Sun, G., Shen, H., Li, P., Zhang, J., & Zu, X. (2021). The effect of hydrogen on the mechanical properties of high entropy alloy  $TiZrHfMoNb$ : First-principles investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 879, 160482. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160482>.
2. Diao, H. Y., Feng, R., Dahmen, K. A., & Liaw, P. K. (2017). Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: An overview. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(5), 252-266. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.003>.
3. Lin Y, Yang T, Lang L, Shan C, Deng H, Hu W, et al. Enhanced radiation tolerance of the Ni-Co-Cr-Fe high-entropy alloy as revealed from primary damage. *Acta Mater* [Internet]. 2020;196:133–43. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.027>.
4. Strozi RB, Leiva DR, Zepon G, Botta WJ, Huot J. Effects of the chromium content in  $(TiNb)_{100-x}Cr_x$  body-centered cubic high entropy alloys designed for hydrogen storage applications. Vol. 14, *Energies*. 2021.
5. Edalati, P., Mohammadi, A., Li, Y., Li, H. W., Floriano, R., Fuji, M., & Edalati, K. (2022). High-entropy alloys as anode materials of nickel-metal hydride batteries. *Scripta Materialia*, 209, 114387. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114387>.

# ANNEXE I. STOCKAGE DE L’HYDROGÈNE DES AHE DE COMPOSITION $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ et $\text{TiNbVZr}$

## A.1. Alliage $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$ ( $x = 0.25$ )

### A.1.1. Stockage de l’hydrogène

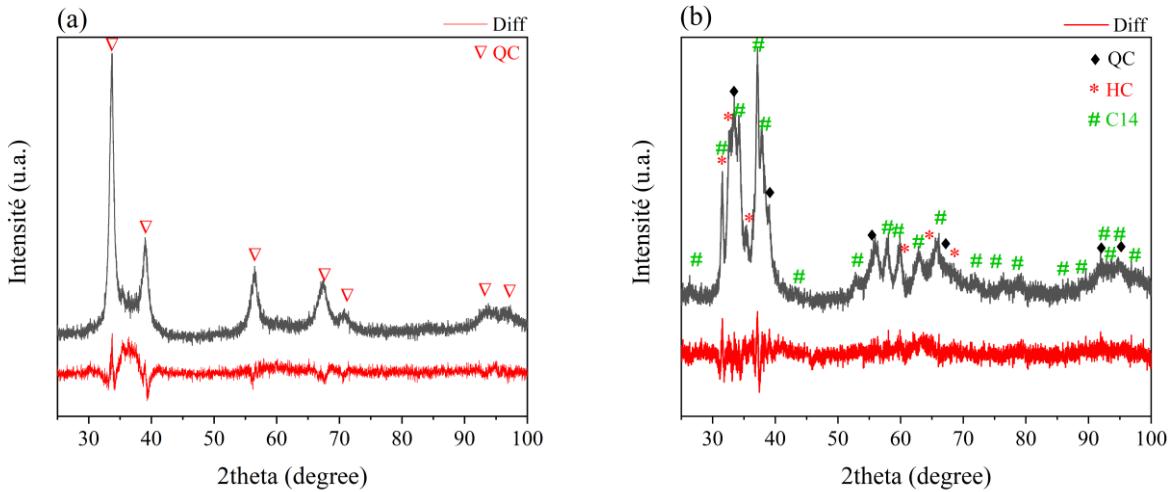
La première absorption à 250 °C de l’alliage de composition  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  ( $x = 0.25$ ), a été suivie d’une désorption à 400 °C pendant 2 h sous vide dynamique et d’une réabsorption à température ambiante. Les résultats de la réabsorption sont présentés à la Figure I.1.



**Figure I.1** Courbes de réabsorption à température ambiante sous 20 bars d’hydrogène de l’alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à 1300 °C pendant 24h, et à 600 °C pendant 2 mois.

Suite à la réabsorption, l’alliage traité thermiquement à 1300 °C absorbe 0.69 % massique d’hydrogène, ce qui est inférieur à celui enregistré après activation (*e.g.* 1.1 % m, *cf.* chapitre 6). Cette différence peut être liée à une désorption incomplète dans nos conditions expérimentales. Dans la mesure où les compositions de ces divers alliages sont différentes, les quantités désorbées (qui dépendent de la pression d’équilibre) peuvent être différentes également.

Les diffractogrammes des hydrures sont présentés à la Figure I.2, les paramètres cristallins et l’abondance de chaque phase sont rassemblés dans le Tableau I.1.



**Figure I.2** Diffractogrammes RX des hydrures de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  (a) traité à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h, (b) traité à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2 mois. La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement Rietveld.

**Tableau I.1** Paramètres cristallins des hydrures de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  brut de synthèse et traité thermiquement. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est entre parenthèses.

Échantillon	Méthode de préparation	Structure cristalline	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	Volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	Abondance des phases (%)
$\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$	Traité thermiquement à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24h	QC	$a = 3.279\text{ (1)}$ $c = 4.576\text{ (2)}$	49.22 (3)	76
		$\text{H}_2$	24 % amorphe		
	Traité thermiquement à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 mois	C14	$a = 5.693\text{ (1)}$ $c = 9.276\text{ (3)}$	260.4 (1)	51
		$\text{H}_2$	$a = 3.333\text{ (2)}$ $c = 4.599\text{ (4)}$	51.09 (6)	43
		HC	$a = 3.301\text{ (2)}$ $c = 5.517\text{ (2)}$	52.07 (6)	6

L'hydrure de l'alliage traité à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  cristallise avec une seule structure QC (les hydrures des alliages CC peuvent cristalliser avec des structures CFC ou QC). Il est connu qu'après hydrogénéation des alliages CC, la structure QC représente l'état monohydruré et la structure CFC représente l'état dihydruré. Cependant, il a été démontré que pour l'AHE de composition  $\text{HfTiNbVZr}$  [1], le dihydrure a une structure QC (la structure QC dans ce cas est considérée comme une maille CFC légèrement déformée le long de

l'axe c). Pour l'hydrure de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à 1300 °C, on observe sur le diffractogramme un large pic entre 30° et 40° (2θ). Celle-ci, peut être identifiée comme une phase mal cristallisée et présente une abondance de 24 %. Ceci peut être expliqué, comme rapporté dans les travaux de Sleiman et Huot [2], par la cinétique d'absorption rapide et la température élevée. Après hydruration, l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité à 600 °C, présente un mélange de trois phases de structure QC, HC et une hexagonale C14.

L'insertion d'hydrogène induit une expansion de la maille. Le volume occupé par un atome d'hydrogène a été estimé à 2.7 Å<sup>3</sup> (*cf.* travaux de Sleiman et Huot [3] et Zlotea *et al.* [4]). Ainsi, la quantité d'hydrogène dans chaque phase hydrurée peut être estimée en considérant l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration. L'ensemble de ces données (en tenant compte des abondances déterminées par DRX) sont rassemblés dans le Tableau I.2.

Pour l'alliage traité à 1300 °C, la quantité d'hydrogène déduite de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration, dans la phase QC est de 2.1 % massique (soit 2.0 H/M), ce qui confirme l'état dihydruré. Pour l'alliage traité thermiquement à 600 °C, la quantité d'hydrogène déduite de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration, pour la phase QC est de 2.1% massique (soit 2.0 H/M), ce qui confirme également l'état dihydruré. Dans le cas de la phase de Laves de type C14, la valeur estimée est de 1.67 % massique (*i.e.* 1.4 H/M) et elle est de 1.24 % massique (*i.e.* 1.18 H/M) pour la structure HC hydrurée.

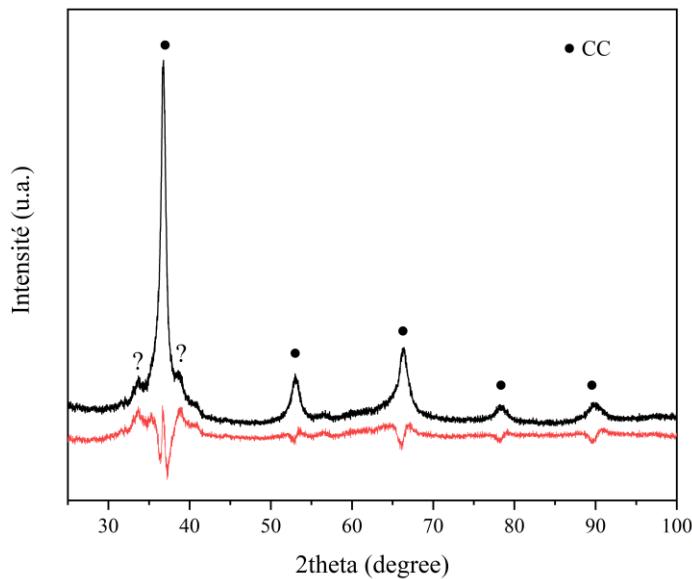
**Tableau I.2** Valeurs de H/M et % massique estimées et les capacités mesurées de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité à 1300 °C et à 600 °C.

Phases			Traité thermiquement	Traité thermiquement
			à 1300 °C	à 600 °C
QC	Capacité calculée	H/M	2.0	2.0
	DRX	% massique	2.1	2.1
		Abondance %	76	43
C14	Capacité calculée	H/M	---	1.4
	DRX	% massique	---	1.67
		Abondance %	---	51
HC	Capacité calculée	H/M	---	1.18
	DRX	% massique	---	1.24
		Abondance %	---	6
		Capacité totale calculée DRX	1.6	1.8
		Capacité mesurée (% m.) après activation	1.2	0.95

<b>Capacité mesurée (% m.) après réabsorption</b>	0.69	0.93
---	------	------

La quantité d'hydrogène déduite de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  brut de synthèse (synthétisé par fusion à l'arc sans aucun traitement thermique) qui est de 2.2 % massique ( $(2.2 * 0.83) + (1.94 * 0.17)$ ) est supérieur à celle de l'alliage traité thermiquement à 1300 °C (% massique calculée à partir des données DRX = 1.6 %) et 600 °C (% massique calculée à partir des données DRX = 1.8 %). Pour l'échantillon traité à 1300 °C, la présence de 24 % d'une phase amorphe qui n'absorbe pas d'hydrogène peut expliquer en partie la capacité d'absorption plus faible. Pour l'échantillon traité à 600 °C, la présence majoritaire de la phase de Laves de type C14 (51 % d'abondance) qui n'absorbe que 1.67 % massique d'hydrogène est à l'origine de la faible capacité d'absorption totale de cet échantillon (en comparaison avec l'alliage brut de synthèse). Les propriétés de stockage de l'hydrogène des AHE contenant une phase HC et une phase de Laves de type C14, ont déjà été rapportées dans la littérature [3,5–7]. Sleiman et Huot [3] ont synthétisé une série d'AHE de composition  $\text{TiHfZrNb}_{1-x}\text{V}_{1+x}$  formant des phases HC ayant une quantité d'hydrogène totale absorbé entre 0.56 et 1.2 % massique (en considérant un volume d'atome d'hydrogène entre 2 et 3 Å<sup>3</sup>). Floriano *et al.* [6] ont présenté un rapport H/M autour de 1.0 pour plusieurs AHE contenant des phases de Laves de type C14. Ces résultats sont proche des capacités de stockage de l'hydrogène (en H/M) observées pour la phase de Laves de type C14 et HC présentées dans ce travail.

Pour l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à 1300 °C et suite à la réabsorption à température ambiante, une désorption à 400 °C pendant 2 h sous vide dynamique était effectuée afin d'étudier l'état après désorption. Le diffractogramme est présenté à la Figure I.3.



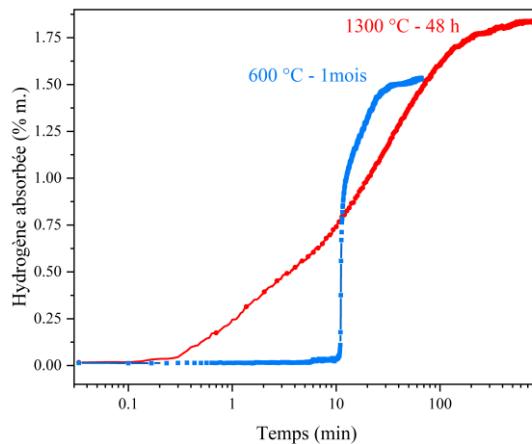
**Figure I.3** Diffractogramme RX de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h, désorbé. La ligne rouge est le résidu de l'affinement Rietveld.

Après désorption de l'hydrure de l'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h, le diffractogramme (Figure I.3) révèle la présence d'une structure CC ayant un paramètre de maille supérieure ( $a = 3.456 (1)\text{ \AA}$ ) à celui du matériau avant hydruration ( $a = 3.373 (1)\text{ \AA}$ ). Ainsi, en considérant qu'un atome d'hydrogène occupe un volume de  $2.7\text{ \AA}^3$ , nous pouvons en déduire que la phase CC contient encore environ 0.56 % massique d'hydrogène (0.54 H/M).

## A.2. Alliage $\text{TiNbVZr}$ ( $x = 1$ )

### A.2.1. Stockage de l'hydrogène

Pour l'alliage  $\text{TiNbVZr}$ , et après avoir enregistré la première absorption à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous 20 bars d'hydrogène, nous avons réalisé une désorption à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h sous vide dynamique, suivie d'une réabsorption d'hydrogène à température ambiante. Les résultats sont présentés en Figure I.4.

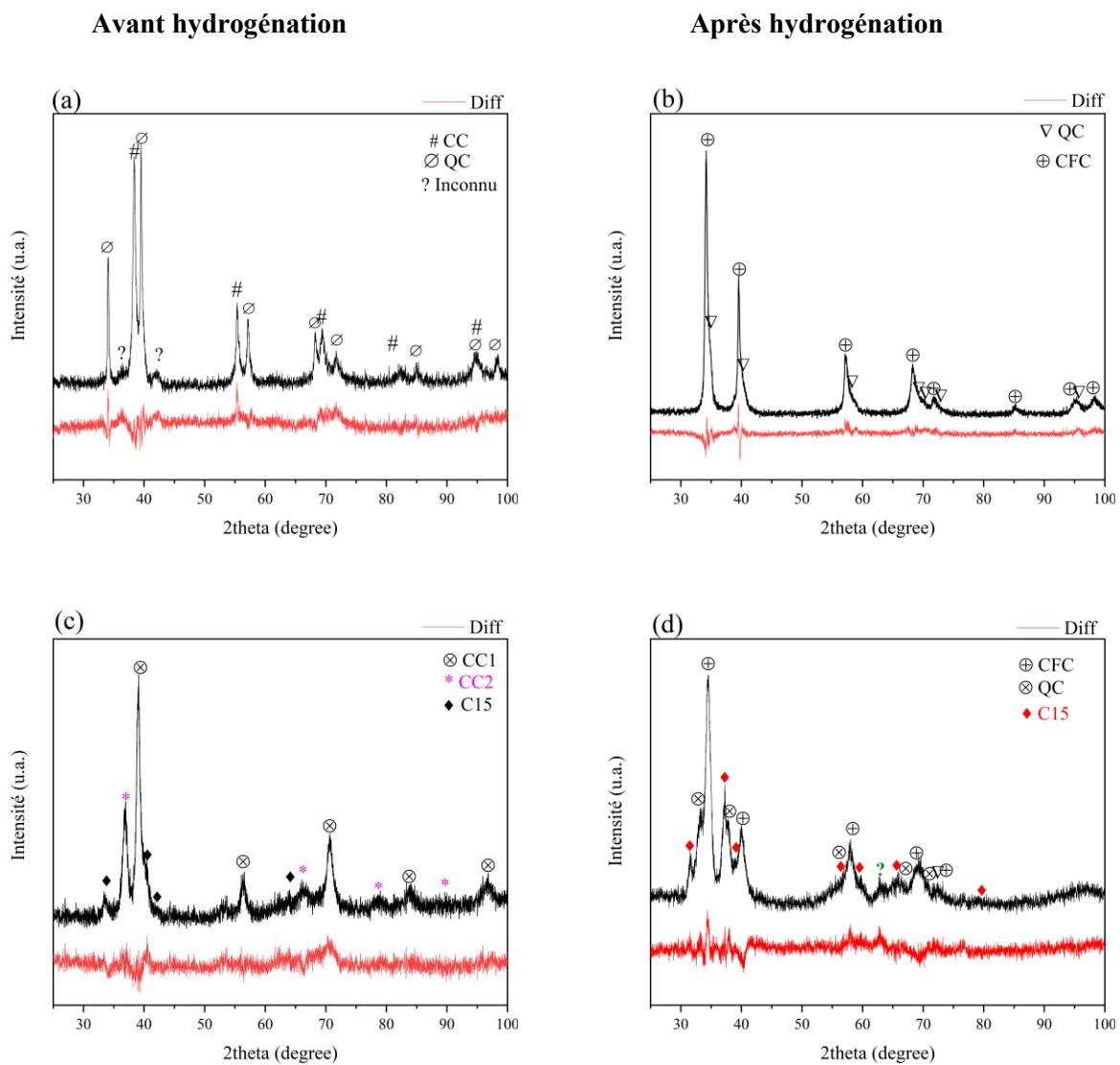


**Figure I.4** Courbes de réabsorption à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h, et à 600 °C pendant 1 mois.

De plus, suite à l'hydrogénéation, la structure cristalline des hydrures a été étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 600 °C et à 1300 °C avant et après hydrogénéation sont présentés en Figure I.5. Les paramètres cristallins qui en sont extraits sont rassemblés dans le Tableau I.3.

Pour l'alliage traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h, le diffractogramme (Figure (a)) permet de mettre en évidence une phase CC et une phase QC (*cf.* chapitre 6, section 6.1.2.1.). De plus, quelques pics restent non indexés. Après hydruration de cet alliage (Figure I.5 (b)), la phase de structure QC persiste et il est possible de détecter une autre phase ayant une structure cristalline CFC. Par conséquent, la structure CC a subi une transformation structurale vers une structure CFC. La quantité d'hydrogène déduite de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration, dans la phase CFC est de 2.91 % massique (2.06 H/M) ( $36.39 \text{ \AA}^3$  (avant hydrogénéation) *vs.*  $95.03 \text{ \AA}^3$  (après hydrogénéation)). Concernant la phase QC, son volume de maille varie peu ( $47.13 \text{ \AA}^3$  (avant hydrogénéation) *vs.*  $45.86 \text{ \AA}^3$  (après hydrogénéation)). Cette légère contraction de volume est inexplicable (cette variation de 2 % du volume pourrait être liée à des contraintes dans l'alliage créées par l'absorption d'hydrogène dans la phase CC et sa transformation en phase CFC). Il est possible de conclure que la phase QC n'absorbe pas d'hydrogène. Enfin, la phase qui correspondait aux pics non indexés à l'état brut de synthèse n'est plus détectée après hydrogénéation.

**Alliages traités thermiquement**



**Figure I.5** Diffractogrammes de RX de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  (a) traité thermiquement à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) hydrure de l'alliage traité à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c) traité thermiquement à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (d) hydrure de l'alliage traité à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La ligne rouge inférieure de chaque diffractogramme est le résidu de l'affinement Rietveld.

**Tableau I.3** Paramètres cristallins de l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  traité thermiquement à 600 °C et 1300 °C après réabsorption de l'hydrogène. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Composition	Méthode de préparation	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Abondance des phases (%)
<b>Brut de synthèse</b>					
	+ H <sub>2</sub>	CFC	4.540(1)	93.57(5)	100
<b>Traité thermiquement à 1300 °C pendant 48 h</b>					
TiNbVZr	+ H <sub>2</sub>	CFC	4.563 (1)	95.03 (3)	53
		QC	a = 3.206 (1) c = 4.462 (2)	45.86 (4)	47
<b>Traité thermiquement à 600 °C pendant 1 mois</b>					
	+ H <sub>2</sub>	CFC	4.495 (2)	90.8 (1)	56
		QC	a = 3.273 (3) c = 4.802 (2)	51.4 (1)	32
		C15	8.029 (4)	511.9 (6)	12

La phase de Laves de type C15 présente dans l'alliage traité thermiquement à 600 °C voit son volume de maille passer de 423.34 à 511.9 Å<sup>3</sup>. Ainsi, en considérant qu'un atome d'hydrogène occupe un volume de 2.7 Å<sup>3</sup>, nous pouvons en déduire que la phase de Laves de type C15 absorbe environ 1.7 % massique d'hydrogène (1.4 H/M). Dans cet alliage, en plus de la phase de Laves de type C15, il existe deux phases : une QC et l'autre CFC (*cf.* Tableau I.3). Il est légitime de penser que ces deux phases ont pour origine les deux phases CC qui existent avant hydrogénéation. Afin d'obtenir les informations sur ces changements structuraux dans les deux phases CC, des études supplémentaires sont nécessaires.

À partir des expansions volumiques des mailles de tous les composés présents dans la composition  $\text{TiNbVZr}$ , des abondances des phases et, en considérant un volume d'un atome d'hydrogène de 2.7 Å<sup>3</sup>, les capacités de stockage d'hydrogène peuvent être estimées et sont présentées dans le Tableau I.4.

**Tableau I.4** Valeurs de H/M et % massique estimées et les capacités mesurées de l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 1300 °C et à 600 °C.

TiNbVZr			
Phases	Traité thermiquement à		Traité thermiquement
	1300 °C		à 600 °C
	Capacité calculée	H/M	?
CFC	DRX	% m	2.06
		Abondance %	2.91
			53
QC	Capacité calculée	H/M	?
	DRX	%masse	---
		Abondance %	47
C15	Capacité calculée	H/M	?
	DRX	%masse	---
		Abondance %	1.4
		---	1.7
		---	12
<hr/>			
Capacité totale calculée DRX		1.54 = 2.91*0.53	?
Capacité mesurée (% m) après activation		1.25	1.37
Capacité mesurée (% m) après réabsorption		1.85	1.54

La capacité de stockage de l'hydrogène de l'alliage TiNbVZr brut de synthèse qui est de 2.7 % massique est supérieur à celles de l'alliage traité thermiquement à 1300 °C (% massique calculée DRX = 1.54 %). Pour l'échantillon traité à 1300 °C la présence de 47 % d'une phase QC qui n'absorbe pas d'hydrogène peut expliquer en partie la capacité d'absorption plus faible. Pour l'alliage TiNbVZr traité thermiquement à 600 °C est composé de trois phases (CFC à 56 %, QC à 32 % et une phase de Laves de type C15 à 12 %). Pour cet alliage traité à 600 °C il est difficile de calculer le % massique d'hydrogène absorbée.

### A.3. Conclusions

Suite à la deuxième absorption de l'hydrogène à température ambiante, l'alliage **Hf<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>NbVZr** traité thermiquement à 1300 °C absorbe une quantité d'hydrogène (0.69 % massique) inférieure à celle enregistrée après activation (1.1 % massique). Cette différence est liée à la forte stabilité de l'alliage et à une désorption incomplète dans nos conditions expérimentales (T = 400 °C pendant 2 h sous vide dynamique). Après réabsorption, cet alliage présente un mélange de deux phases : une phase QC et une

phase mal cristallisée. L'évaluation de la quantité d'hydrogène à partir de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration confirme l'état dihydruré de la phase QC.

**L'alliage  $\text{Hf}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{NbVZr}$  traité thermiquement à 600 °C**, présente, suite à la réabsorption de l'hydrogène à température ambiante, un mélange de trois phases : une phase QC, une phase de Laves de type C14 et une structure HC. La quantité d'hydrogène déduite de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration, confirme également l'état dihydruré pour la phase QC (2.1 % massique; *i.e.* 2.0 H/M). Dans le cas de la phase de Laves de type C14, la valeur estimée est de 1.67 % massique (*i.e.* 1.4 H/M), et pour la structure HC hydrurée cette valeur est de 1.24 % massique (*i.e.* 1.18 H/M).

Après réabsorption à température ambiante **l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  traité thermiquement à 1300 °C** présente deux phases : une phase QC et une phase CFC. L'évaluation de la quantité d'hydrogène à partir de l'expansion volumique de la maille avant et après hydruration confirme que la phase QC n'absorbe pas l'hydrogène (son volume de maille varie peu : 47.13 Å<sup>3</sup> (avant hydrogénéation) *vs.* 45.86 Å<sup>3</sup> (après hydrogénéation)). Quant à la CFC, elle absorbe 2.91 % massique. Suite au traitement thermique à 600 °C et après réabsorption de l'hydrogène, l'alliage  $\text{TiNbVZr}$  présente un mélange de 3 phases : une phase CFC, une phase QC et une phase de Laves de type C15. Pour cet alliage des études supplémentaires sont nécessaires afin (i) d'étudier les changements structuraux des deux structures cristallines CC et (ii) de pouvoir calculer le % massique d'hydrogène absorbé.

#### A.4. Références bibliographiques de l'annexe I

1. Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, Jansson U. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Sci Rep* [Internet]. 2016;6:1–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep36770>
2. Sleiman S, Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in  $\text{TiVZrHfNb}$  high entropy alloy. *J Alloys Compd* [Internet]. 2021 Apr 25 [cited 2021 Jan 12];861:158615. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838821000220>
3. Sleiman S, Huot J. Microstructure and First Hydrogenation Properties of  $\text{TiHfZrNb}_{1-x}\text{V}_{1+x}$  Alloy for  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  and 1. *Molecules*. 2022;60:1–14.
4. Zlotea C, Bouzidi A, Montero J, Ek G, Sahlberg M. Compositional effects on the hydrogen storage properties in a series of refractory high entropy alloys. *Front Energy Res*. 2022;10.
5. Edalati P, Floriano R, Mohammadi A, Li Y, Zepon G, Li HW, et al. Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy  $\text{TiZrCrMnFeNi}$ . *Scr Mater*. 2020;178:387–90.

6. Floriano R, Zepon G, Edalati K, Mohammadi A. Hydrogen storage properties of new A3B2-type  $\text{TiZrNbCrFe}$  high-entropy alloy Hydrogen Storage Properties of New A 3 B 2 -type  $\text{TiZrNbCrFe}$  High- Entropy Alloy Corresponding Author : Ricardo Floriano (rflorian@unicamp.br ); 2021;(July).
7. Chanchetti LF, Hessel Silva B, Montero J, Zlotea C, Champion Y, Botta WJ, et al. Structural characterization and hydrogen storage properties of the  $\text{Ti}_{31}\text{V}_{26}\text{Nb}_{26}\text{Zr}_{12}\text{M}_5$  ( $\text{M} = \text{Fe, Co, or Ni}$ ) multi-phase multicomponent alloys. *Int J Hydrogen Energy*. 2023;48(6):2247–55.