



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :
SUBRATA PANDA

**Nouveaux procédés d'élaborations par torsion sous forte pression de
différentes natures de poudres de magnésium pour l'amélioration du
stockage de l'hydrogène**

Soutenue publiquement le 07/06/2018 à Metz Technopôle devant le jury composé de :

M. Jacques HUOT	Professeur à l'Université du Québec à Trois-Rivières, Canada	Rapporteur
M. Satyam SUWAS	Professeur à Indian Institute of Science, Bengaluru, India	Rapporteur
Mme Emilie GAUDRY	Professeur à l'Université de Lorraine, France	Examinatrice
Mme Julia IVANISENKO	Chargé de Recherche au INT, Karlsruhe Institute of Technology, Germany	Examinatrice
M. Kaveh EDALATI	Professeur à Kyushu University, Fukuoka, Japan	Examineur
M. Jianxin ZOU	Professeur à Shanghai Jiao Tong University, China	Invité
M. Laszlo S. TOTH	Professeur à l'Université de Lorraine, France	Co-directeur de thèse
M. Thierry GROSDIDIER	Professeur à l'Université de Lorraine, France	Directeur de thèse

*Laboratoire d'Excellence DAMAS, Laboratoire LEM3, Metz-Technopole, 57073
Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

Au cours des dernières décennies, la réaction réversible de l'hydrogène avec des métaux, des alliages ou des composés intermétalliques, à savoir les hydrures rechargeables, a eu une importance cruciale dans le secteur des énergies étant les supports de stockage d'hydrogène les plus prometteurs pour les applications automobiles. Parmi les méthodes de stockage à l'état solide, les alliages légers (métaux légers du groupe 1, 2 et 3) sont plus attrayants en termes de leurs avantages techniques et économiques tels que leur légèreté, leur faible coût et leur grande capacité gravimétrique. En particulier, les alliages à base de Mg ont été largement étudiés en raison de leur forte capacité de stockage gravimétrique (7,6% en pourcentage massique) et de leur densité de stockage volumétrique ($120 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$) pour le MgH_2 . Malheureusement, les systèmes M-H présentent un inconvénient de thermodynamique défavorable et de cinétique lente pour l'absorption et la libération d'hydrogène. En effet, la thermodynamique dicte les températures de sorption relativement élevées dues à la forte stabilité thermodynamique du MgH_2 . Des études récentes ont montré que la cinétique de la réaction de sorption d'hydrogène peut être remarquablement améliorée en réduisant la taille des particules / grains au moyen de techniques de broyage mécanique ou de déformation plastique sévère (SPD). De plus, l'incorporation d'éléments métalliques / non métalliques ou de leurs oxydes, de certains matériaux carbonés et d'halogénures comme catalyseurs a démontré des améliorations significatives des processus d'absorption / désorption pour de nombreux systèmes M-H.

Le procédé de traitement le plus polyvalent pour synthétiser une grande variété de matériaux de stockage d'hydrogène est le broyage à billes à haute énergie (HEBM), développant des matériaux nanocristallins avec de nombreux défauts structuraux et des zones potentiellement amorphes dans la phase matricielle. Cependant, il est difficile d'éviter l'agglomération lors du broyage de matériaux ductiles, et les impuretés provenant du milieu de broyage et / ou de l'atmosphère sont difficiles à contrôler et peuvent affecter significativement les propriétés fonctionnelles des matériaux de stockage d'hydrogène. Pour une production à grande échelle, c'est également une approche coûteuse en termes d'énergie spécifique et de temps de traitement. De plus, des précautions particulières doivent être prises pour la manipulation des particules de poudre très fines qui peuvent entraîner des problèmes environnementaux et de santé graves. Ces dernières années, des techniques de déformation plastique sévère comme le laminage à froid (CR) et la torsion à haute pression (HPT) ont été étudiées pour améliorer les propriétés de

stockage de l'hydrogène de divers hydrures métalliques. Bien que, comme le procédé HEBM, le traitement SPD peut également produire des matériaux nanocristallins / ultrafines avec de nombreux défauts structuraux dans la phase matricielle, le traitement SPD est moins susceptible d'introduire une contamination dans les matériaux fortement déformés.

Dans ce contexte, le travail de dissertation actuel a suivi deux objectifs majeurs. Le premier objectif (principalement au chapitre 3) est d'améliorer notre compréhension du traitement de torsion à haute pression (HPT) des échantillons de Mg relativement gros traités à partir de matériaux en vrac et en poudre par l'évolution de leur microstructure et de leur texture. Le second objectif vise à déterminer les effets du HPT sur les améliorations des propriétés de stockage de l'hydrogène des composites à base de Mg consolidés de poudres atomisées ou condensées de chimie différente: à base de Mg (Chapitre 4), à base de Mg-Fe (Chapitre 5) et Mg-graphène (Chapitre 6). Dans ce qui suit, l'objectif principal de chaque chapitre a été brièvement décrit.

Le chapitre 1 couvre principalement le contexte de la recherche actuelle en prenant compte des études connexes réalisées récemment. Au début du chapitre, les avantages et les inconvénients des hydrures métalliques légers pour les applications de stockage d'hydrogène sont mis en évidence. Ensuite, différents types de traitement impliquant des techniques de broyage mécanique et de déformation plastique sévère sont passés en revue pour caractériser les avantages fondamentaux et les inconvénients de leurs applications. En outre, l'effet des additifs catalytiques sur l'amélioration des propriétés d'hydruration/déhydruration est examiné.

Le chapitre 2 décrit les matériaux expérimentaux, la méthodologie et les différentes techniques de caractérisation employées dans cette recherche.

Le chapitre 3 est divisé en deux parties. Dans la première partie, l'effet des hétérogénéités de déformation sur les évolutions de la microstructure, de la texture et de la microdureté est évalué pour deux métaux en vrac (fcc-aluminium et hcp-magnésium) traités par HPT. La deuxième partie de ce chapitre présente les comportements de consolidation de la poudre des deux types de précurseurs de poudre de Mg en utilisant une nouvelle voie de la métallurgie des poudres. Cette nouvelle approche consiste à produire des particules de poudre "propres" par une méthode plasma-arc suivie d'une déformation plastique sévère par HPT des poudres telles que

synthétisées. La consolidation de la poudre est réalisée par une procédure HPT en deux étapes (compactage + torsion). L'effet des hétérogénéités de déformation sur le comportement de consolidation de deux poudres différentes (à savoir le Mg ultrafine condensé et le Mg atomisé micrométrique) est matérialisé en caractérisant la microstructure, la texture et la résistance mécanique des produits HPT résultants.

Le chapitre 4 compare les propriétés de sorption d'hydrogène de deux types de produits de Mg consolidés, en les comparant avec celles de leurs précurseurs de poudre initiaux. Ils sont principalement caractérisés pour la cinétique d'activation, la thermodynamique d'absorption / désorption et la cinétique d'absorption à l'aide d'un appareil de type Sievert. Les propriétés de désorption des échantillons hydrurés sont analysées par des mesures DSC-TG. L'effet des cycles d'hydruration/déshydruration sur la modification des microstructures initiales des deux types de poudres et de leurs produits HPT est caractérisé par la microscopie électronique à balayage.

Le chapitre 5 traite le traitement de deux types de composites à base de Mg / Fe - dans la stoechiométrie est de : 9Mg-Fe et 2Mg-Fe - par la procédure HPT en deux étapes. Les composites HPT sont évalués pour le développement de microstructures et les améliorations associées dans les propriétés de stockage de l'hydrogène. Les effets de la nature des types de poudre (le précurseur de poudre dit condensé ou atomisé) sur les variations microstructurales ainsi que les caractéristiques de stockage de l'hydrogène sont analysés en modifiant la composition des composites.

Le chapitre 6 se concentre principalement sur les améliorations des propriétés de stockage de l'hydrogène de la poudre de Mg / graphène non synthétisée et de son produit consolidé HPT. Le précurseur de poudre de Mg-graphène est synthétisé par la méthode du plasma d'arc alors que son composite HPT est produit par la consolidation HPT en deux étapes de la poudre telle que synthétisée. L'effet catalytique de l'additif au graphène est rigoureusement analysé pour les améliorations des propriétés de stockage de l'hydrogène de la poudre et de son composite HPT tout en comparant avec celle du Mg nu.

Les principales conclusions tirées des chapitres 3 à 6 peuvent être résumées comme suit.

1. La déformation plastique sévère par HPT d'échantillons relativement épais a conduit à des hétérogénéités structurales significatives dans le volume de l'échantillon qui dépendaient principalement de la nature des structures cristallines ainsi que des types de poudre de départ. Le traitement HPT du Mg en vrac et du précurseur de poudre de Mg atomisé a montré des types de réponses similaires dans l'évolution de la microstructure, de la texture et de la microdureté tout en comparant avec le précurseur de poudre de Mg condensé et passivé.
2. Un effet significatif du traitement HPT était de casser la couche de MgO imperméable - habituellement formée autour des particules de poudre de Mg et également considérées comme des obstacles pour une diffusion efficace de l'hydrogène - dans les particules nanométriques pour obtenir une dispersion uniforme avec tous les autres additifs catalytiques (actuellement Fe, C etc.) dans les domaines Mg et souvent situés le long des joints de grains.
3. Le raffinement substantiel des grains pour les produits Mg consolidés HPT (avec ou sans additions catalytiques) en comparaison avec le HPT Mg en vrac était principalement associé à la présence de particules de MgO nanométriques uniformément dispersées (et / ou d'additifs catalytiques) imposées par épinglage Zener significatif aux frontières de grains de migration et a limité l'évolution de la taille des grains dans les domaines allongés fins, en particulier pour le précurseur de poudre condensé et passivé.
4. La consolidation HPT des précurseurs de poudre a fourni des différences substantielles, et même des tendances opposées, dans les propriétés de sorption d'hydrogène de Mg. Grâce à l'introduction de défauts structuraux et au raffinement microstructural, le traitement HPT a permis des améliorations significatives des premières cinétiques d'hydrogénation pour les produits Mg et Mg-Fe consolidés par rapport à leurs précurseurs de poudre de départ alors qu'il était inverse pour le produit HPT dopé C.
5. Un autre impact significatif du traitement HPT a été d'améliorer les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques. Bien que le traitement HPT ait significativement amélioré l'hystérésis de pression entre les processus d'absorption et de désorption ainsi que l'enthalpie d'hydrogénation, les produits HPT ont été caractérisés avec une enthalpie de déshydrogénation plus élevée que leurs précurseurs de poudre.

6. L'inconvénient majeur du traitement HPT était d'altérer la capacité maximale de stockage d'hydrogène des précurseurs de poudre initiaux, quelle que soit la nature de la chimie des matériaux. Par exemple, alors que la nanopoudre de Mg initiale sans C et C-dopée présentait une excellente capacité de stockage de 7,0% en pourcentage massique et 7,5% en pourcentage massique de H, respectivement, elle n'était qu'environ 5,5% et 6,4% pour les produits consolidés HPT respectifs. Inversement, une capacité de stockage significative de 6,6% en pourcentage massique de H a été atteinte pour les produits de micro-HPT par rapport à son précurseur de poudre atomisée de départ (6,2% en pourcentage massique de H).
7. Les types de joints de grains dans les produits consolidés HPT jouent un rôle important sur les propriétés de désorption des hydrures métalliques. Bien que le traitement HPT ait considérablement réduit les températures de désorption de l'hydrogène pour toutes les combinaisons de poudre étudiées ici, le taux de déshydrogénation et le pourcentage de récupération d'hydrogène ont légèrement diminué pour ces produits consolidés. Ceci pourrait être attribué à la grande fraction des interfaces HAGB et Mg / MgO ou Mg / Fe ou Mg / C, principalement pour les produits consolidés obtenus à partir des précurseurs de poudre condensée de plasma d'arc, agissant comme des sites potentiels de piégeage de l'hydrogène, peut entraver ou prolonger la réaction de déshydrogénation.