



HAL
open science

Etude thermodynamique et structurale du système ternaire Zr-Ni-Cr (Zr

Jean-Marc Joubert

► **To cite this version:**

| Jean-Marc Joubert. Etude thermodynamique et structurale du système ternaire Zr-Ni-Cr (Zr

HAL Id: tel-00170580

<https://theses.hal.science/tel-00170580>

Submitted on 10 Sep 2007

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

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

ORSAY
N° D'ORDRE:

UNIVERSITE DE PARIS SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY

PAR

JEAN-MARC JOUBERT

SUJET: Etude thermodynamique et structurale du système ternaire Zr-Ni-Cr
(Zr < 50at%) et de ses équilibres avec l'hydrogène: application électrochimique.

Soutenue le 12 Juillet 1995 devant la commission d'examen:

M. I. Ansara
M. J. Bouet
M. G. Chaumain
M. J. Debuigne, rapporteur
M. J. Etourneau, rapporteur
Mme M. Gupta
M. M. Latroche
Mme A. Percheron-Guégan



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Métallurgique et de Spectroscopie des Terres Rares au CNRS de Meudon.

Je tiens à adresser mes profonds remerciements à Mme M. Gupta qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à MM. J. Debuigne et J. Etourneau qui ont aimablement accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je veux aussi remercier MM. I. Ansara, J. Bouet et G. Chaumain qui ont suivi pendant trois ans l'évolution de ce travail et ont bien voulu témoigner de l'intérêt qu'ils y portent en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

Ce travail a fait l'objet de multiples collaborations. Je tiens à saluer les membres de l'ex-Laboratoire de Physique des Matériaux de Meudon et parmi eux tout particulièrement Mme Rivière qui m'a fait profiter de ses conseils pour l'utilisation du microscope électronique à balayage. L'expérience de diffraction de neutrons a été effectuée par les soins de Mme Bourée-Vigneron du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay, je voudrais ici la remercier. Une partie des manipulations d'électrochimie a été effectuée à Marcoussis dans les laboratoires d'Alcatel Alsthom Recherche. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel pour l'accueil qu'ils m'ont fait et particulièrement G. Mahieu et D. Gicquel pour le temps qu'ils m'ont consacré. Ce travail a pu être effectué grâce à une bourse de l'ADEME. Une importante bibliographie concernant le cadmium m'a été fournie grâce à la consultation de la base de donnée Scarabée et à l'amabilité des bibliothécaires du centre d'Angers.

Je tiens à remercier vivement Mme A. Percheron-Guégan qui m'a accueilli dans son laboratoire, m'a fait profiter de son expérience et de ses nombreux conseils et a supervisé le déroulement de ce travail. J'associe à ces remerciements les membres du laboratoire qui ont contribué par leurs compétences et leur sympathie à faire de ces trois ans une expérience enrichissante et agréable. Parmi eux, je voudrais citer M. Tournon qui a effectué toutes les analyses par microsonde électronique sans lesquelles le travail n'aurait pu être mené sous cette forme. Je salue Didier Ravot, Michel Gibault et Valérie Paul-Boncour pour leur bonne humeur et l'aide qu'ils m'ont apporté. Je n'oublie pas les Françoise qui m'ont transmis une bonne part de leur savoir-faire et ont participé à ce travail en élaborant un certain nombre d'alliages. Je voudrais saluer Olivier, Christian, Souad, Stéphanie, Franck, Laure, Emmanuel et Alexandre, tous stagiaires ou thésards pour leur aide et les bons moments passés ensemble.

Enfin, il est rare qu'on puisse saluer chez son directeur de thèse à la fois les qualités scientifiques et humaines. Michel Latroche a dirigé ce travail avec enthousiasme, il a toujours été disponible pour résoudre aussi bien les simples problèmes techniques que pour discuter des problèmes de fond. J'aimerais qu'il sente combien ses compétences et les relations amicales que nous avons eues m'ont facilité la tâche.

Résumé

Dans le cadre de la recherche de composés intermétalliques hydrurables pour l'application aux batteries nickel-hydrure, des phases de stoechiométrie AB_2 appelées phases de Laves sont étudiées.

$ZrCr_2$, par exemple, possède une grande capacité de stockage de l'hydrogène mais une pression d'équilibre de formation de l'hydrure trop faible pour l'application. De plus, le milieu électrolytique (potasse concentrée) provoque une passivation du matériau bloquant les mécanismes électrochimiques.

L'étude porte d'une part sur l'adaptation des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation à l'application électrochimique du composé $ZrCr_2$ par substitution du chrome par le nickel et d'autre part sur la modification des propriétés de surface de la phase par précipitation de phases secondaires en équilibre avec la phase de Laves.

Pour cela, le diagramme d'équilibre Zr-Ni-Cr a été déterminé à 1000°C dans la région $ZrCr_2$ -ZrNi-Ni-Cr et a mis en évidence la très large solubilité du nickel dans les phases de Laves de type C14 et C15 ainsi que les équilibres de ces phases avec trois phases du système binaire Zr-Ni. La connaissance de ce diagramme a permis la synthèse d'alliages biphasés où la phase de Laves de composition constante est en équilibre avec un taux variable de phases secondaires.

L'étude des propriétés d'hydrogénation des phases de Laves montre la possibilité d'adapter la pression d'équilibre de leurs hydrures à l'application électrochimique tout en conservant une grande capacité d'hydrogénation. Les propriétés d'hydrogénation des phases secondaires ont par ailleurs été caractérisées.

Enfin, la précipitation des phases secondaires en proportion croissante dans une matrice de phase de Laves à composition constante apporte une amélioration très substantielle des capacités électrochimiques. Un tel effet est interprété par la modification de la nature de la surface en contact avec l'électrolyte et par le transfert de l'hydrogène de l'électrolyte vers la phase de Laves à travers la phase secondaire quand elle est présente.

Abstract

Thermodynamic and structural study of the Zr-Ni-Cr ternary system (Zr<50at%) and of its equilibria with hydrogen: electrochemical application.

In the frame of the research on intermetallic compounds for nickel-hydride battery application, attention is focused on AB₂ alloys so called Laves phases.

ZrCr₂, for example, exhibits a large hydrogen capacity but a too low hydride formation equilibrium pressure for practical application. Moreover, the electrolyte (concentrated potassium hydroxide) involves surface passivation through blocking electrochemical mechanisms.

First, the study is devoted to the adjustment of the hydride thermodynamic properties regarded to electrochemical application. This was achieved on ZrCr₂ by substitution of chromium by nickel. In a second part surface properties are modified by the precipitation of secondary phases in equilibrium with the Laves phase.

The Zr-Ni-Cr phase diagram has been determined at 1000°C in the ZrCr₂-ZrNi-Ni-Cr region and has revealed large solubility of nickel in C14 and C15 Laves phases as well as equilibrium of these phases with three Zr-Ni intermetallic compounds. The knowledge of this diagram has allowed the synthesis of biphasic alloys where the Laves phase of constant composition is in equilibrium with a secondary phase at variable rate.

The study of hydrogenation properties of Laves phases has shown the possibility of adjusting the equilibrium pressure of its hydrides to electrochemical application keeping high hydrogen capacity. The hydrogenation properties of secondary phases were also characterised.

Finally, it appeared that secondary phases precipitation with increasing rate in the Laves phase matrix produces a spectacular increase of electrochemical capacities. Such an effect is interpreted by the modification of the surface in contact with electrolyte and by the diffusion of hydrogen from electrolyte to the Laves phase through the secondary phase when present.

Table des matières

Introduction	1
I Présentation de l'étude	3
I.1 Les phases de Laves	3
I.1.1 Structure type $MgCu_2$ ou structure C15	4
I.1.2 Structure type $MgZn_2$ ou structure C14	5
I.1.3 Structure type $MgNi_2$ ou structure C36	6
I.1.4 Stabilité des phases de Laves	7
I.2 Généralités sur les hydrures métalliques	10
I.2.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène	10
I.2.2 Diagrammes pression-composition-température	10
I.2.3 Ecart à l'idéalité	12
I.2.4 Localisation de l'hydrogène dans la phase hydrure	13
I.2.5 Adaptation de la pression d'équilibre à l'application: effet des substitutions sur la pression de plateau	15
I.2.6 Effet des substitutions sur la capacité	17
I.3 Généralités sur les accumulateurs alcalins	18
I.3.1 L'accumulateur nickel-cadmium	18
I.3.2 L'accumulateur nickel-hydrure	22
I.3.2.a Fonctionnement	22
I.3.2.b Avantages de l'accumulateur nickel-hydrure sur l'accumulateur nickel-cadmium	23
I.3.2.c Composés hydrurables employés dans les accumulateurs	24
I.4 Objectifs de l'étude	26
II Méthodes expérimentales	29
II.1 Synthèse des échantillons métalliques	29
II.1.1 Elaboration	29
II.1.2 Mise à l'équilibre	30
II.2 Caractérisation des systèmes métalliques à l'équilibre	30
II.2.1 Métallographie optique	30
II.2.2 Métallographie électronique	31
II.2.3 Analyse à la microsonde électronique ou sonde de Castaing	31
II.2.3.a Analyse	31
II.2.3.b Imagerie	33
II.2.4 Diffraction de rayons X	33
II.2.4.a Préparation de l'échantillon et déroulement de l'expérience	33
II.2.4.b Analyse du diagramme de diffraction	34
II.2.5 Conclusion	38
II.3 Analyse quantitative	38
II.3.1 Analyse quantitative par écriture des règles de conservation de la matière dans un système ternaire	39

II.3.1.a	Système à trois phases.....	39
II.3.1.b	Système à deux phases.....	39
II.3.1.c	Obtention de la fraction massique.....	40
II.3.2	Analyse par métallographie quantitative.....	41
II.3.3	Analyse par diffraction X.....	42
II.3.4	Discussion.....	43
II.3.4.a	Loi de conservation de la matière.....	44
II.3.4.b	Métallographie quantitative.....	44
II.3.4.c	Analyse par diffraction des rayons X.....	44
II.3.4.d	Conclusion.....	44
II.4	Synthèse des hydrides par réaction solide-gaz et caractérisation.....	45
II.4.1	Synthèse, mesures de capacité et mesures d'isothermes.....	45
II.4.1.a	Préparation de l'échantillon.....	45
II.4.1.b	Principe de la mesure.....	45
II.4.1.c	Mesures de capacité.....	46
II.4.1.d	Mesures d'isothermes.....	46
II.4.2	Mesures granulométriques.....	46
II.4.2.a	Observation au microscope électronique à balayage.....	46
II.4.2.b	Diffraction par laser.....	46
II.4.2.c	Complémentarité des méthodes.....	47
II.4.3	Caractérisation structurale des hydrides.....	47
II.4.3.a	Diffraction des rayons X.....	47
II.4.3.b	Diffraction de neutrons.....	47
II.5	Mesures électrochimiques.....	49
II.5.1	Mise en forme des électrodes.....	49
II.5.2	Réalisation d'un accumulateur nickel-hydrure.....	49
II.5.2.a	Mesure en accumulateur étanche.....	49
II.5.2.b	Mesure en accumulateur ouvert.....	50
II.6	Conclusion.....	51
III	Le système ternaire Zr-Ni-Cr.....	53
III.1	Données bibliographiques.....	53
III.1.1	Le système Ni-Cr.....	53
III.1.2	Le système Zr-Cr.....	54
III.1.2.a	Cr.....	55
III.1.2.b	ZrCr ₂	55
III.1.3	Le système Zr-Ni.....	57
III.1.3.a	Ni.....	59
III.1.3.b	ZrNi ₅	60
III.1.3.c	Zr ₂ Ni ₇	61
III.1.3.d	Zr ₈ Ni ₂₁	62
III.1.3.e	Zr ₇ Ni ₁₀	62
III.1.3.f	Zr ₉ Ni ₁₁	64
III.1.3.g	ZrNi.....	65
III.1.3.h	Zr ₂ Ni.....	65
III.1.3.i	Phases n'appartenant pas au diagramme d'équilibre.....	66
III.1.3.j	Conclusion.....	66
III.1.4	Le système ternaire Zr-Ni-Cr.....	66
III.2	Résultats expérimentaux sur le système binaire Zr-Ni.....	67
III.2.1	Zr ₉ Ni ₁₁	67
III.2.2	Zr ₇ Ni ₁₀	71

III.2.3	Zr ₈ Ni ₂₁	73
III.2.4	Zr ₂ Ni ₇	76
III.2.5	ZrNi ₂	76
III.2.6	Conclusion sur l'étude partielle du système binaire Zr-Ni.....	78
III.3	Coupe isotherme à 1000°C du système Zr-Ni-Cr.....	79
III.3.1	Détermination du diagramme de phases.....	79
III.3.1.a	Construction du diagramme.....	79
III.3.1.b	Description générale.....	79
III.3.2	Données cristallographiques sur les solutions solides.....	85
III.3.2.a	Ni.....	85
III.3.2.b	Phases de Laves.....	86
III.3.3	Les différents équilibres observés: structures métallographiques.....	87
III.3.3.a	Equilibres Cr-Phases de Laves.....	87
III.3.3.b	Equilibres Cr-C15-Zr ₂ Ni ₇ et Cr-Zr ₂ Ni ₇	87
III.3.3.c	Equilibre Cr-Zr ₂ Ni ₇ -Ni.....	88
III.3.3.d	Equilibres Ni-Zr ₂ Ni ₇ , Ni-Zr ₂ Ni ₇ -ZrNi ₅ et Ni-ZrNi ₅	88
III.3.3.e	Equilibres phases de Laves-phases binaires du système Zr-Ni.....	88
III.3.4	Solidification des phases de Laves.....	88
III.3.5	Application de la détermination du diagramme de phases à la synthèse d'alliages de composition prédéterminée pour l'application électrochimique.....	89
III.3.5.a	Méthode.....	89
III.3.5.b	Résultats.....	90
III.4	Discussion générale.....	97
III.4.1	Comparaison du système ternaire étudié avec d'autres systèmes.....	97
III.4.2	Comparaison avec les résultats de Svechnikov - non-existence de ZrNi ₂	99
III.4.3	Conclusion.....	100
IV	Formation d'hydrures dans le système Zr-Ni-Cr.....	101
IV.1	Données bibliographiques.....	101
IV.1.1	Hydrures formés dans le système binaire Zr-Ni.....	101
IV.1.1.a	ZrNi.....	101
IV.1.1.b	Zr ₉ Ni ₁₁	101
IV.1.1.c	Zr ₇ Ni ₁₀	102
IV.1.1.d	Zr ₈ Ni ₂₁	103
IV.1.1.e	Zr ₂ Ni ₇	103
IV.1.2	Hydrures formés par ZrCr ₂ et ses composés substitués.....	103
IV.1.2.a	Données structurales.....	103
IV.1.2.b	Données thermodynamiques.....	105
IV.2	Résultats expérimentaux sur les hydrures des phases binaires du système Zr-Ni.....	106
IV.2.1	ZrNi.....	107
IV.2.2	Zr ₉ Ni ₁₁	108
IV.2.3	Zr ₇ Ni ₁₀	109
IV.2.4	Zr ₈ Ni ₂₁	110
IV.2.5	Zr ₂ Ni ₇	111
IV.2.6	Discussion.....	111
IV.2.7	Examen des sites disponibles pour l'hydrogène dans la structure de Zr ₂ Ni ₇	113

IV.3 Hydrures formés par les phases de Laves du système Zr-Ni-Cr en équilibre ou non avec les phases secondaires du système Zr-Ni.....	117
IV.3.1 Caractéristiques générales.....	117
IV.3.2 Mesure des capacités d'hydrogénation.....	118
IV.3.3 Mesure des isothermes pression-composition.....	122
IV.3.4 Décrépitation des alliages	124
IV.3.5 Discussion	126
IV.3.5.a Effet de la substitution sur la capacité	126
IV.3.5.b Effet de la substitution sur la pression d'équilibre	127
IV.3.6 Etude de $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$ par diffraction neutronique.....	129
IV.3.6.a Introduction	129
IV.3.6.b Structure du deutériure.....	129
IV.3.6.c Discussion.....	130
IV.3.6.d Conclusion	133
IV.4 Conclusion.....	134
V Capacités électrochimiques dans le système Zr-Ni-Cr.....	137
V.1 Données bibliographiques.....	137
V.1.1 Composés binaires du système Zr-Ni.....	137
V.1.2 Phases de Laves du système Zr-Ni-Cr	137
V.2 Mesure des propriétés électrochimiques des composés binaires du système Zr-Ni.....	138
V.2.1 Résultats.....	138
V.2.2 Discussion	138
V.3 Propriétés électrochimiques des alliages à base de phases de Laves du système ternaire Zr-Ni-Cr	142
V.3.1 Phases de Laves monophasées	142
V.3.2 Alliages polyphasés.....	144
V.4 Discussion.....	146
V.5 Conclusion.....	148
Conclusion.....	151
Annexe.....	153
Références	183

Introduction

Le développement récent du marché de l'outil portable (électroménager, téléphones, ordinateurs), la perspective de création d'un marché pour la voiture électrique ont provoqué l'intensification de la recherche dans le domaine des accumulateurs. Des améliorations ont été apportées aux accumulateurs existants (nickel-cadmium, batteries au plomb), un nouveau type d'accumulateur est apparu sur le marché (nickel-hydrure), d'autres accumulateurs sont l'objet d'une recherche active (nickel-zinc, batteries au lithium).

L'accumulateur nickel-cadmium est le plus utilisé dans ce type d'application. Cependant, l'accumulateur nickel-hydrure présente plusieurs avantages: un gain d'énergie massique et surtout volumique pouvant aller jusqu'à 25% et la suppression du cadmium peu abondant et toxique.

Dans cet accumulateur, l'électrode négative est constituée d'un alliage qui présente la propriété de réagir spontanément et réversiblement avec l'hydrogène pour former un hydrure. La réaction est possible aussi bien par voie solide-gaz que par voie électrochimique. Le cycle de l'énergie s'effectue par formation et décomposition de l'hydrure.

Différents types de matériaux ont été envisagés pour servir de matériau d'électrode et parmi eux, les composés de type LaNi_5 connaissent déjà un débouché industriel. Ils offrent des capacités théoriques de l'ordre de 360mAh/g comparables à la capacité du couple au cadmium. Cependant, les propriétés d'hydrogénation de matériaux de type AB_2 , appelés phases de Laves, permettent d'espérer des capacités de stockage encore plus intéressantes (supérieures à 400mAh/g). Les composés envisagés pour l'application électrochimique cristallisent dans l'une ou l'autre des structures type MgZn_2 (structure C14) ou MgCu_2 (structure C15). Ils ont pour élément A le zirconium ou le titane et pour élément B le vanadium, le manganèse, le chrome, le nickel... Ces matériaux posent encore des problèmes d'activation, de passivation ou de corrosion en milieu électrochimique à la différence des composés de type LaNi_5 pour lesquels la plupart des problèmes ont été résolus.

Toute étude sur le sujet doit prendre en considération deux aspects. Le premier concerne les propriétés de volume du matériau. Il s'agit d'adapter les caractéristiques thermodynamiques d'absorption de l'hydrogène à l'application électrochimique. Par modification de la composition de l'alliage, on peut en effet obtenir des hydrures de stabilité requise tout en conservant une capacité maximum. Le second point est la caractérisation des propriétés de surface et s'intéresse à la réactivité et à la corrosion en milieu électrochimique.

Le travail présenté ici tient compte de ces deux aspects mais nous avons volontairement limité l'étude à un système métallique ternaire de façon à effectuer une étude systématique avant d'envisager le passage à des systèmes plus complexes. Suite à des études préliminaires qui ont montré la grande capacité d'absorption du composé ZrCr_2 et la possibilité de déstabiliser son hydrure par substitution du chrome par le nickel, le système Zr-Ni-Cr a été choisi. On a souhaité tout d'abord y mesurer le domaine d'existence des phases de Laves et suivre l'évolution des propriétés d'hydrogénation et des capacités électrochimiques en fonction

de la composition. Puis, à propriétés de volume constantes, nous avons effectué une modification des propriétés de surface par précipitation en proportion croissante de phases secondaires en équilibre avec ces phases de Laves et évalué leur effet sur le comportement électrochimique.

Dans ce but, le diagramme d'équilibre ternaire à 1000°C du système Zr-Ni-Cr (Zr<50at%) a été déterminé ce qui a permis la mesure du domaine d'existence des phases de Laves, la connaissance de la nature des phases secondaires en équilibre avec elles et la synthèse des alliages utilisés dans les expériences d'hydrogénation solide-gaz ou électrochimique (chapitre III). Dans un second temps, nous nous sommes attachés à mesurer les propriétés d'hydrogénation par réaction solide-gaz à température ambiante tant des phases de Laves que des phases secondaires (chapitre IV). Enfin, nous avons étudié l'effet de la précipitation de ces phases sur les capacités de charge et de décharge électrochimiques et tenté de comprendre les mécanismes mis en jeu (chapitre V).

Chapitre I

Présentation de l'étude

Cette première partie s'attache à présenter tous les éléments nous ayant conduit au choix de cette étude. Nous proposons d'abord une description de la famille de composés intermétalliques appelés phases de Laves à laquelle appartiennent les composés sur lesquels on fonde les meilleurs espoirs pour le développement des batteries nickel-hydrure. Ensuite, une présentation générale des propriétés des hydrures métalliques sera effectuée. Enfin, nous décrirons le fonctionnement des batteries nickel-hydrure et les principaux problèmes de mise en oeuvre rencontrés qui ont guidé le choix du système étudié et la méthode de caractérisation utilisée.

I.1 Les phases de Laves

Les phases de Laves sont des composés intermétalliques de stoechiométrie AB_2 cristallisant dans l'une des trois structures type: $MgCu_2$ (cubique), $MgZn_2$ ou $MgNi_2$ (hexagonales) [Friauf 27a] [Friauf 27b] [Laves 32] [Laves 35]. Les critères régissant leur formation sont plus basés sur des considérations géométriques qu'électroniques. Elles correspondent en effet à des empilements compacts pour un rapport des rayons atomiques $R_A/R_B=1.225$ [Magee 81].

Toutes ces phases sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de Friauf. Cet environnement est représenté figure i.1.

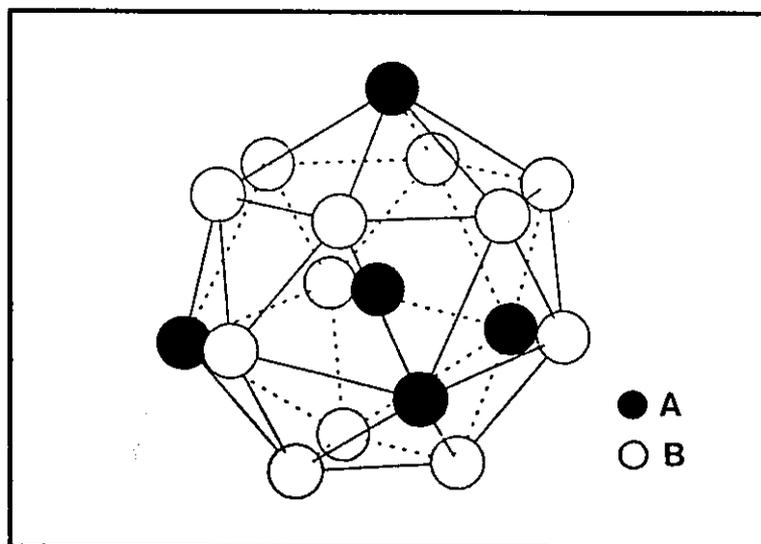


Figure i.1: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves.

Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres. C'est la symétrie des empilements qui génère les différences entre les trois structures [Westlake 83].

Une seconde façon de représenter ces structures est de les décrire comme des empilements de couches identiques et décalées selon abcabc... pour la structure type $MgCu_2$, abab... pour la structure type $MgZn_2$ et abacabac... pour la structure type $MgNi_2$. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique ($MgCu_2$) et parallèles aux plans (001) des structures hexagonales ($MgZn_2$ et $MgNi_2$).

I.1.1 Structure type $MgCu_2$ ou structure C15

Comme le montre la figure i.2, les atomes B s'arrangent en tétraèdres, chaque tétraèdre étant joint par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs AB_2 par maille.

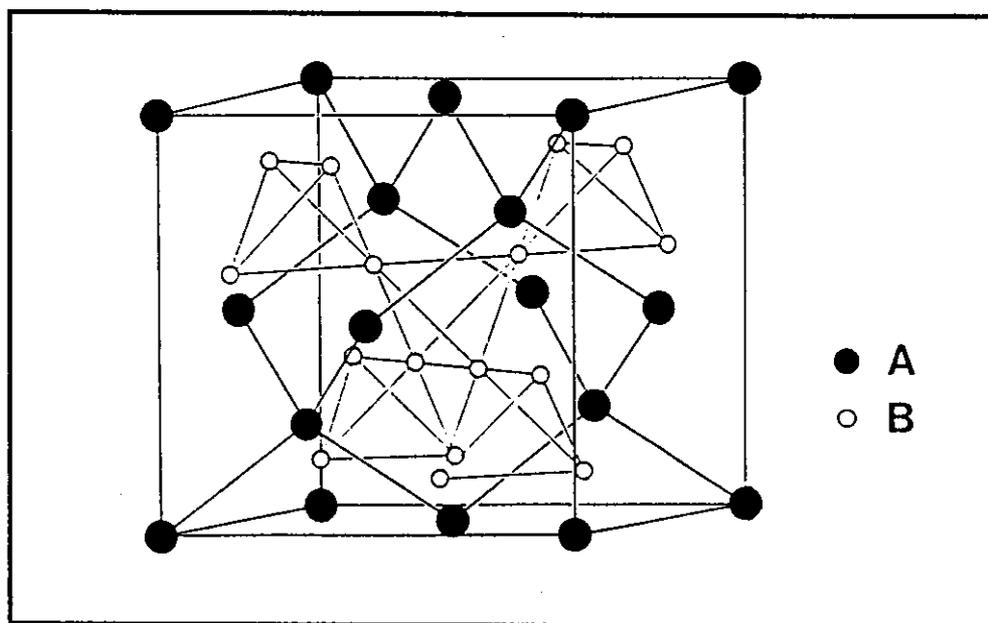


Figure i.2: Structure type $MgCu_2$ ou structure C15, d'après [Dwight 61].

Les positions atomiques sont données dans le tableau i.1 en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée d' $1/8$ $1/8$ $1/8$ par rapport à la figure).

Structure type: MgCu ₂ (C15)					
Groupe d'espace: F d -3 m (description centrosymétrique)					
Atome	Site	x	y	z	n
A	8a	1/8	1/8	1/8	1
B	16d	1/2	1/2	1/2	1

Tableau i.1: Structure type MgCu₂ (pour chaque atome sont donnés la position du site dans la notation de Wickoff, les coordonnées atomiques et le taux d'occupation ramené à une unité pour une occupation complète du site).

I.1.2 Structure type MgZn₂ ou structure C14

Le réseau est ici hexagonal. Les atomes B s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a cette fois 4 motifs par maille. La figure i.3 représente la structure.

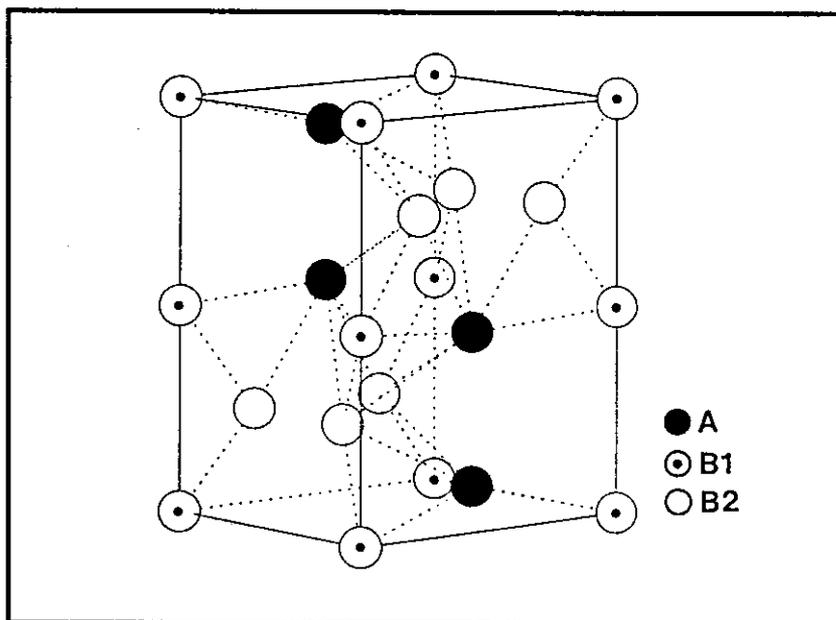


Figure i.3: Structure type MgZn₂ ou structure C14, d'après [Daams 91].

Le tableau i.2 donne les positions atomiques idéales c'est-à-dire correspondant à une structure compacte.

Structure type: MgZn ₂ (C14)					
Groupe d'espace: P 6 ₃ /m m c					
Paramètre: c/a=1.633					
Atome	Site	x	y	z	n
A	4f	1/3	2/3	z=1/16	1
B1	2a	0	0	0	1
B2	6h	x=-1/6	2x	1/4	1

Tableau i.2: Structure type MgZn₂.

I.1.3 Structure type MgNi₂ ou structure C36

Cette structure (tableau i.3) est une combinaison des deux précédentes. Le réseau représenté figure i.4 est hexagonal avec une maille doublée selon c par rapport à la structure C14.

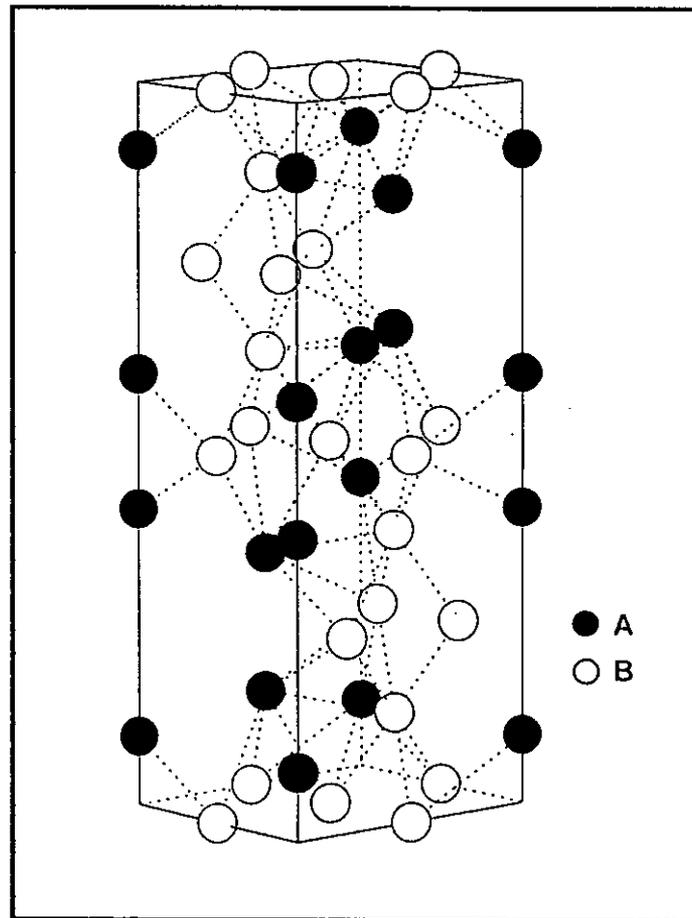


Figure i.4: Structure type MgNi₂ ou structure C36, d'après [Daams 91].

Structure type: MgNi ₂					
Groupe d'espace: P 6 ₃ /m m c					
Paramètres: c/a=3.266					
Atome	Site	x	y	z	n
A1	4e	0	0	z=1/6	1
A2	4f	1/3	2/3	z=-1/6	1
B1	4f	1/3	2/3	z=1/8	1
B2	6g	1/2	0	0	1
B3	6h	x=1/6	2x	1/4	1

Tableau i.3: Structure type MgNi₂.

I.1.4 Stabilité des phases de Laves

Si les considérations géométriques (recherche d'une compacité maximum) semblent déterminantes pour expliquer la cristallisation des phases AB₂ sous la forme d'une phase de Laves, les propriétés électroniques semblent jouer un rôle important sur le choix de la structure parmi les trois possibles [Dwight 61].

Ainsi l'étude de composés pseudo-binaires fait souvent apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Par exemple, les phases MgCu₂ et MgZn₂ substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium ou le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre les structures C15, C14 et C36 (figure i.5). Le même phénomène est observé dans les systèmes ternaires à base de zirconium ou de titane (figure i.6).

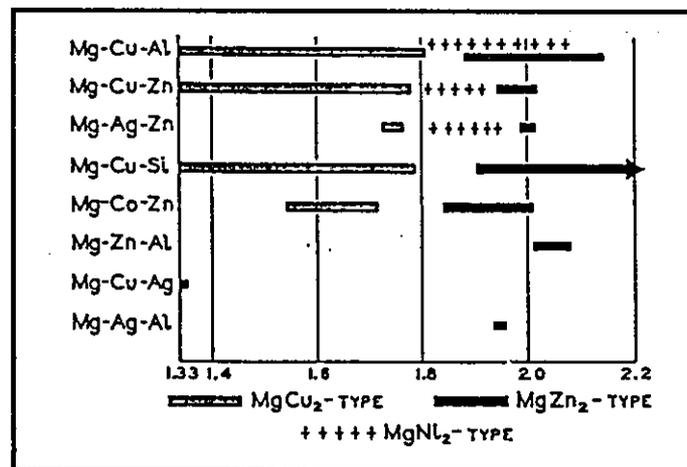


Figure i.5: Domaine d'existence des phases de Laves C15, C14 et C36 en fonction du nombre d'électrons de valence par atome métallique dans des systèmes ternaires à base de magnésium [Laves 36].

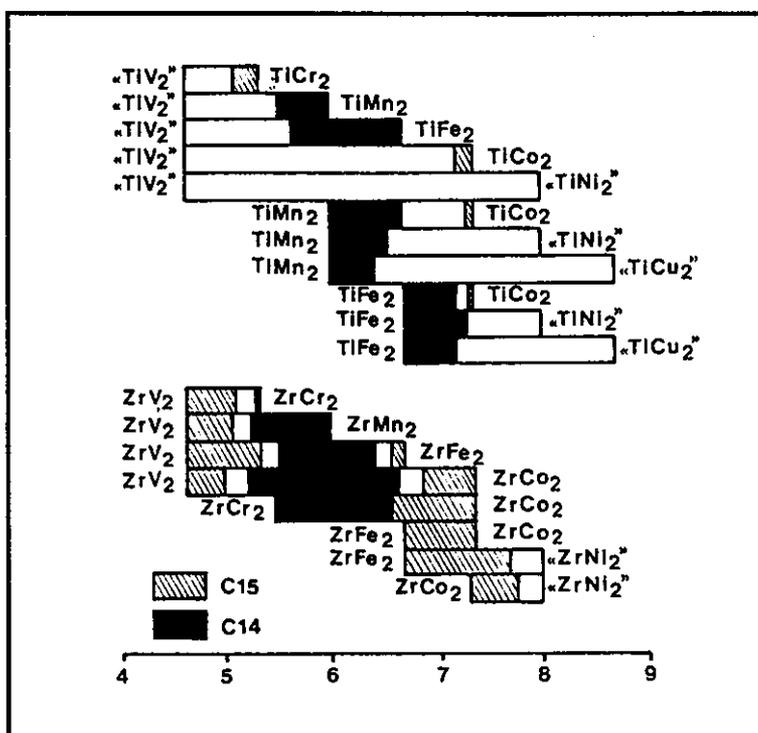


Figure i.6: Domaine d'existence des phases de Laves C14 et C15 en fonction du nombre d'électrons des couches extérieures (d et s) par atome métallique porté en abscisse dans des systèmes ternaires à base de zirconium et titane, d'après [Bernauer 89].

Ces constatations ne peuvent cependant remplacer une approche thermodynamique des phénomènes. On observe en effet, pour les phases $TiCr_2$ ou $ZrCr_2$ par exemple, la possibilité d'obtenir les trois structures en fonction de la température. Dans des systèmes ternaires, cela se traduira par des domaines d'existence des phases C14 et C15 dépendant non seulement des concentrations électroniques liées à la composition mais aussi de la température d'équilibre comme le montre la figure i.7 (à noter que la structure C36 n'a pas été mise en évidence dans ce travail).

La combinaison de ces deux approches permet de pressentir ce que l'on observera dans le système $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ dans le cadre d'une étude à l'équilibre. Contrairement à ce qui est indiqué figure i.6, $ZrCr_2$ cristallise dans la structure C15 comme ZrV_2 pour toute température inférieure à $1592^\circ C$. La substitution du chrome par le nickel dans la mesure où elle est possible favorisera, par l'augmentation du nombre d'électrons, dans un premier temps la structure C14 puis un retour à la structure C15 comme ce qui est observé lors de la substitution par le fer (figure i.8). Les domaines d'existence respectifs dépendront par contre de la température d'équilibre.

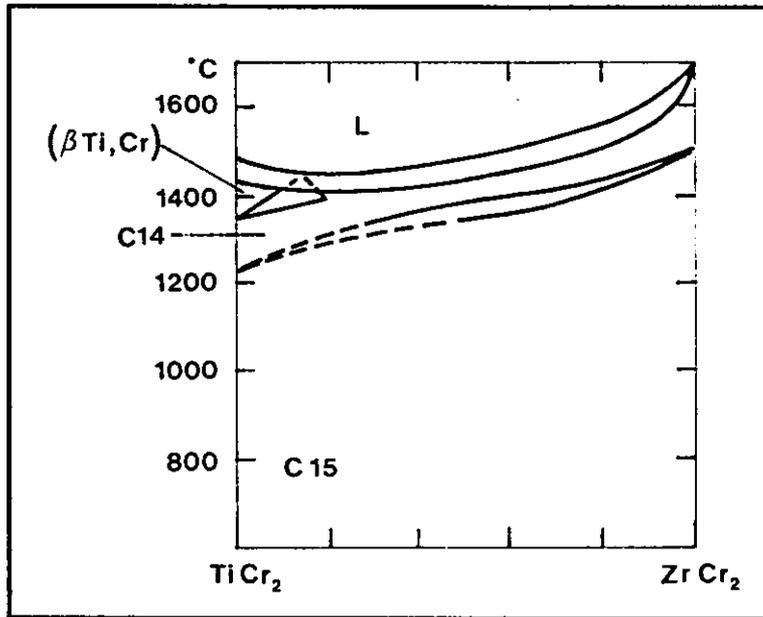


Figure i.7: Section pseudo-binaire $\text{TiCr}_2\text{-ZrCr}_2$, d'après [Kornilov 65].

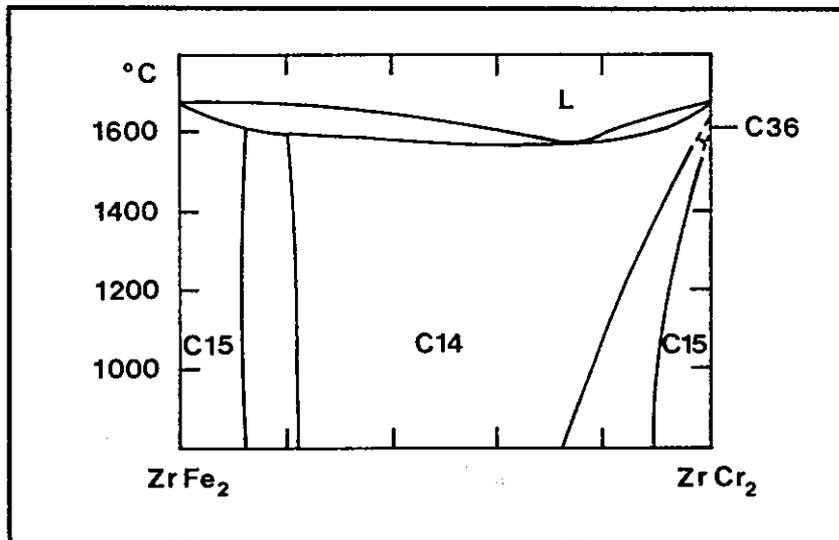
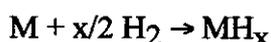


Figure i.8: Section pseudo-binaire $\text{ZrFe}_2\text{-ZrCr}_2$, d'après [Svechnikov 72].

I.2 Généralités sur les hydrures métalliques

I.2.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir spontanément avec l'hydrogène. Le produit obtenu, composé défini ou solution solide, est appelé hydrure. Dans le cas qui nous intéresse, le type de liaison mis en jeu avec l'hydrogène n'est ni ionique ni covalente: le métal ou l'alliage conserve son caractère métallique. La réaction est exothermique et s'écrit schématiquement:



A l'exception du palladium, les métaux purs peuvent être classés en deux catégories en ce qui concerne leur réactivité avec l'hydrogène:

- les éléments comme le zirconium, le titane, les terres rares qui forment des oxydes stables forment aussi des hydrures de grande stabilité.

- les éléments comme le chrome, le nickel ou le fer... ne forment des hydrures que dans des conditions de très fortes pressions.

On observe que des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus avec des composés intermétalliques où ces deux types d'éléments sont associés (TiFe, ZrCr₂, LaNi₅...). On les appelle hydrures à formation réversible ou "hydrures réversibles". On peut, en général, obtenir leur formation et leur décomposition dans des conditions de température et de pression proches des conditions ambiantes.

I.2.2 Diagrammes pression-composition-température

La manière la plus classique de représenter le comportement d'un alliage vis-à-vis de l'hydrogène est de tracer à température constante la pression d'hydrogène en équilibre avec le composé hydruré en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée. On obtient ainsi les courbes isothermes d'absorption (ou de désorption) ou plus simplement "isothermes". La figure i.9 présentera plus loin un exemple de courbes typiquement observées.

On supposera par la suite que dans les gammes de pressions et de températures étudiées, l'alliage ne se décompose ni sous l'effet du traitement thermique ni sous l'effet d'une réaction avec l'hydrogène. L'alliage et éventuellement son hydrure constituent donc deux espèces chimiques à part entière.

La forme des isothermes dépend du système étudié et de la température et est bien décrite par la règle des phases :

$$V = n - r + f - \phi$$

où n est le nombre d'espèces chimiques en présence,
 r est le nombre de relations indépendantes entre les espèces,
 f est le nombre de facteurs influençant l'équilibre (ici la température et la pression),
 ϕ est le nombre de phases,

V est la variance, c'est-à-dire le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système.

Deux cas se présentent lors de l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans le système. Ces deux cas sont:

- le passage en solution solide de l'hydrogène. Dans ce cas l'accroissement de la quantité d'hydrogène dans l'alliage est corrélée à une augmentation de pression. Deux espèces chimiques sont présentes: l'hydrogène et l'espèce solide, deux phases: un gaz et un solide, aucune constante d'équilibre ne lie les phases. On a donc $V=2-0+2-2=2$. A température et pression fixée, la composition en hydrogène de la phase solide est imposée par le système.

- La formation d'une phase hydrure. La solution solide précédemment formée est saturée. Tout nouvel apport d'hydrogène sert à la transformation en une autre phase selon $A+H_2 \rightleftharpoons B$. Trois espèces chimiques sont présentes ainsi que trois phases et la constante d'équilibre de la réaction relie les espèces chimiques. On a donc $V=3-1+2-3=1$. Ainsi à température constante, cette réaction ne peut se produire qu'à une pression donnée qui reste inchangée tant que la réaction est incomplète. Si l'on augmente la quantité d'hydrogène dans le système, on observe un palier de pression jusqu'à disparition de l'espèce A. Cette pression est appelé pression d'équilibre de l'hydrure ou pression de plateau.

La mise en solution solide et la réaction d'hydruration étant exothermiques, on observe en fonction de la température un décalage des isothermes vers les pressions plus élevées. En ce qui concerne la pression de plateau, elle est reliée à la température par la loi suivante obtenue par intégration de la loi de Van't Hoff en supposant ΔH et ΔS constants dans le domaine de température étudié:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\Delta H < 0, \Delta S < 0)$$

Le raisonnement précédent pour l'augmentation de la quantité d'hydrogène (absorption) peut être conduit de même pour sa diminution (désorption).

Dans de nombreux systèmes (Pd, composés de type $LaNi_5$, phases de Laves), les réseaux de courbes isothermes ont l'allure de la figure i.9.

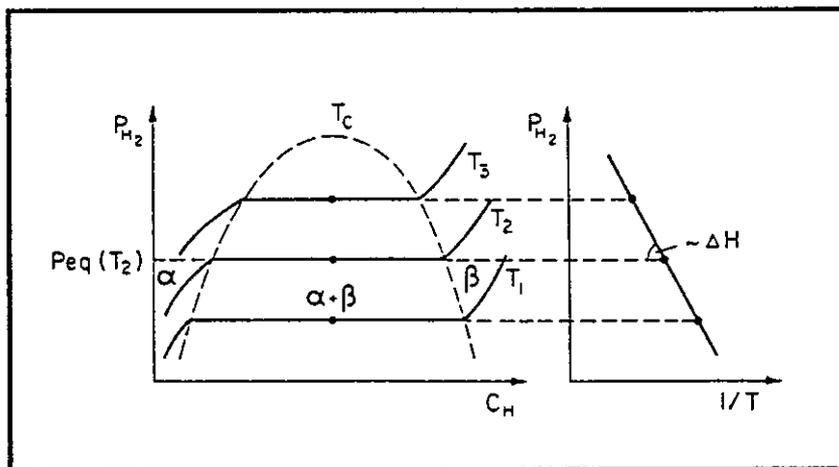


Figure i.9: Réseau de courbes isothermes typiquement observé dans de nombreux systèmes [Schlapbach 88].

On observe pour les températures inférieures à une température appelée température critique (T_c), la formation d'une phase hydrure β à partir de la solution solide α saturée d'hydrogène dans le métal. Cette réaction est traduite par un palier de pression. En fonction de la température, la pression de plateau augmente et les compositions des phases α et β se rapprochent. A partir de T_c , la lacune de miscibilité disparaît et on n'observe plus qu'une solution solide continue.

Afin de fixer les idées, on peut signaler que les pressions d'équilibre à température ambiante sont de l'ordre du bar pour $LaNi_5$ et le palladium, de 10^{-3} bar pour $ZrMn_2$ et $ZrCr_2$ et encore inférieure pour ZrV_2 . Les capacités obtenues sous quelques bars sont de l'ordre d'un atome d'hydrogène par atome métallique (H/M) ce qui représente une concentration en hydrogène supérieure à la concentration dans l'hydrogène liquide. On observe une augmentation de volume de maille ($\Delta V/V$) de l'ordre de 20%. Cette forte expansion provoque (sauf dans le cas du palladium) la pulvérisation jusqu'à une granulométrie de l'ordre du micron après quelques cycles d'absorption-désorption.

1.2.3 Ecarts à l'idéalité

Les mesures expérimentales font en général apparaître deux phénomènes en désaccord avec les règles précédemment énoncées. D'une part, on observe souvent une légère inclinaison du palier de pression qui est en général expliquée par des gradients de composition au sein de la phase intermétallique. On a constaté en effet que la pression du palier est très sensible à la stoechiométrie. Par exemple pour le composé $LaNi_5$ qui possède une domaine d'existence en nickel, on passe d'une pression d'équilibre à $40^\circ C$ de 2.5bar pour $LaNi_{4.90}$ à 5bar pour $LaNi_{5.14}$ [Buschow 72].

D'autre part, il existe en général une hystérésis entre les pressions d'absorption et de désorption, cette dernière étant plus faible. Ce phénomène, en contradiction apparente avec la règle des phases a été beaucoup discuté. Des tentatives d'explication font intervenir des défauts de mise à l'équilibre ou la présence d'états métastables [Lacher 37], la création de défauts [Gray 93], la présence de degrés de liberté supplémentaires dus aux contraintes générées par l'augmentation ou la diminution du volume de maille [Scholtus 63] [Lundin 77]. Il faut noter

que ces mêmes phénomènes peuvent aussi prendre part dans l'explication de l'inclinaison des plateaux.

I.2.4 Localisation de l'hydrogène dans la phase hydrure

La diffraction de neutrons permet la localisation de l'hydrogène dans les phases hydrures. Pour des raisons techniques, l'hydrogène est remplacé par son isotope, le deutérium (D), dans ces expériences. Dans beaucoup de cas (Pd, LaNi₅, phases de Laves), la structure est conservée en phase β . L'hydrogène est en insertion dans le réseau et vient occuper les sites tétraédriques ou octaédriques qui présentent une plus grande affinité électronique, en l'occurrence les sites constitués par le plus grand nombre d'atomes présentant une affinité pour l'hydrogène (Zr, Ti, terre rare). Décrivons maintenant de façon plus précise la structure des hydrures formés par les phases de Laves, composés qui seront au centre de cette étude.

L'étude de leurs hydrures montre qu'en général, la structure du composé intermétallique est conservée après l'absorption d'hydrogène [Irodova 82] [Didisheim 79] [Fruchart 84] [Fruchart 80]. Les exceptions sont observées soit à basse température soit sous très forte pression. Là, des mises en ordre ou des distorsions de la maille peuvent être mises en évidence [Irodova 82].

L'hydrogène occupe dans les phases de Laves AB₂ des sites interstitiels tétraédriques. Ces sites peuvent avoir trois environnements A₂B₂, AB₃ ou B₄. Quelque soit le type de structure adopté (C14 ou C15), le nombre de sites par unité AB₂ est le même (12 A₂B₂, 4 AB₃, 1 B₄). Cependant, en structure C14, contrairement à la structure C15, les sites A₂B₂ et AB₃ correspondent à plusieurs positions cristallographiques différentes comme le montre le tableau i.4.

Environnement	C14 (4 AB ₂ par maille)				C15 (8 AB ₂ par maille) (description centrosymétrique)			
	Site	x	y	z	Site	x	y	z
A ₂ B ₂	24l (D1)	x=0.044	y=0.326	z=0.565	96g	x=5/16	x	z=1/8
	12k (D2)	x=0.456	2x	z=0.631				
	6h (D3)	x=0.203	2x	1/4				
	6h (D4)	x=0.464	2x	1/4				
AB ₃	12k	x=0.129	2x	z=0.139	32e	x=0.847	x	x
	4f	1/3	2/3	z=0.667				
B ₄	4e	0	0	z=5/16	8b	3/8	3/8	3/8

Tableau i.4: Nature et positions idéales des sites interstitiels dans les structures C14 et C15 [Magee 81].

Les sites A₂B₂ sont les plus souvent occupés. En effet, ce sont les plus grands et ceux qui présentent la plus grande affinité pour l'hydrogène. La visualisation de ces sites peut être faite sur les figures i.10 et i.11 qui représentent le polyèdre de coordination de l'atome A en

structure C15 et C14. En structure C14, on constate que tous les sites mettent en jeu 2 atomes B2 sauf le site D1 qui met en jeu l'atome B1 et l'atome B2.

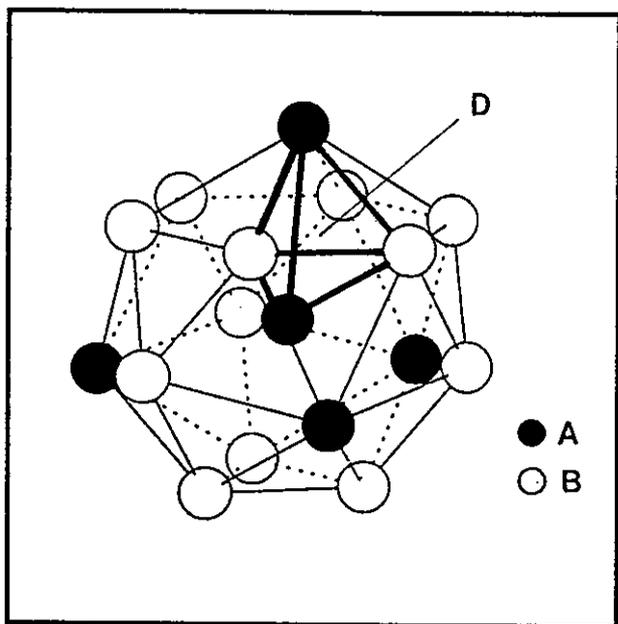


Figure i.10: Visualisation des sites A_2B_2 en structure C15, d'après [Daams 91].

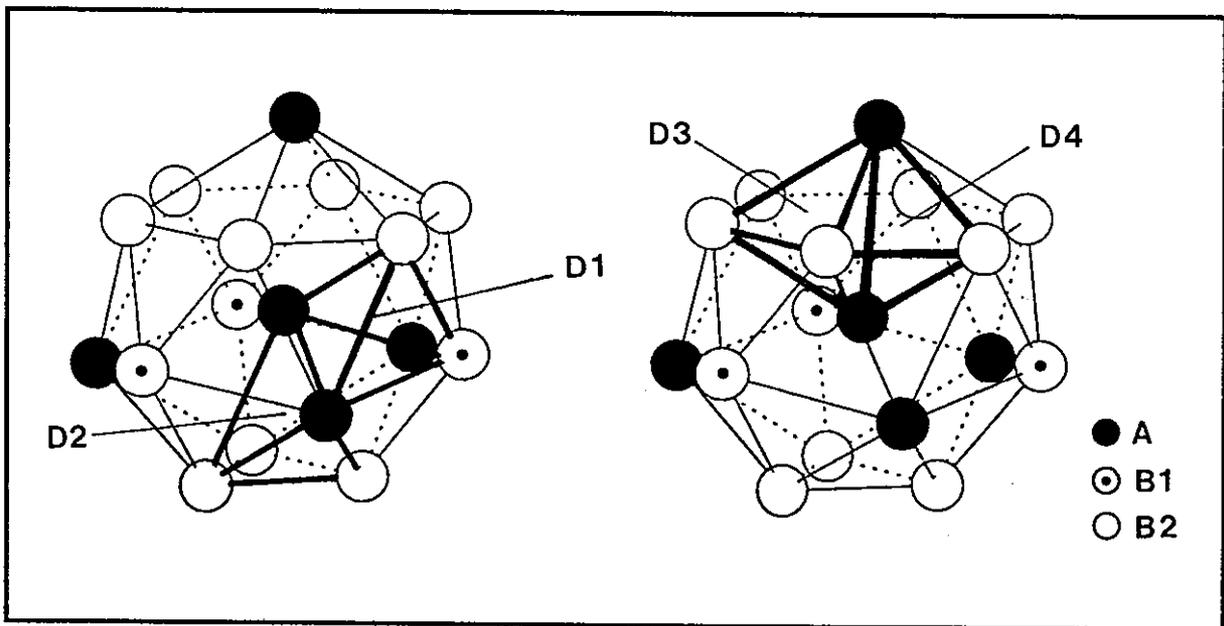


Figure i.11: Visualisation des sites A_2B_2 en structure C14, d'après [Daams 91].

I.2.5 Adaptation de la pression d'équilibre à l'application: effet des substitutions sur la pression de plateau

L'utilisation des hydrures dans une application industrielle est possible dans la mesure où l'on pourra adapter les propriétés physico-chimiques du matériau à la demande.

Généralement, on choisit un composé unaire ou binaire de départ (par exemple le palladium pour le stockage isotopique de l'hydrogène, les composés de type AB₂ (A=Zr, Ti; B=V, Cr, Mn) pour les applications de type pompe à chaleur, les composés de type LaNi₅ pour l'application électrochimique...). Des substitutions permettent alors de modifier les propriétés thermodynamiques de ce composé et dans la plupart des cas d'obtenir les propriétés requises. Divers modèles ont été proposés pour offrir une base théorique à ce phénomène et permettre de prévoir le taux et la nature des substituants à considérer.

Miedema a calculé théoriquement, d'après des considérations thermodynamiques, la chaleur de formation de composés intermétalliques [Miedema 73] [Miedema 75]. Cette théorie a été employée pour prévoir la stabilité d'hydrures de métaux purs [Bouten 80]. On peut aussi l'utiliser pour évaluer la chaleur de formation et par conséquent la stabilité d'hydrures de composés intermétalliques en considérant les chaleurs de formation des hydrures de chaque métal pris isolément et la chaleur de formation du composé intermétallique:

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

De cette relation est déduite la règle dite de stabilité inversée: l'hydrure d'un composé intermétallique est d'autant plus stable que le composé intermétallique est instable.

Driessen et Griessen [Griessen 84a] [Griessen 84b] ont relié l'enthalpie de formation d'hydrures de métaux purs au paramètre ΔE , différence d'énergie entre l'énergie de Fermi du métal pur et l'énergie au centre de la bande de conduction de plus basse énergie. Pour les composés intermétalliques, le même type de raisonnement peut être employé en tenant compte d'un effet d'alliage. Ce modèle prédictif reste cependant extrêmement imprécis.

Le critère permettant le plus précisément de calculer des compositions a priori et qui a fait ses preuves tant sur les alliages de palladium que sur les composés de type LaNi₅ ou les composés de type AB₂ est une corrélation que l'on peut effectuer entre la pression de plateau et le volume de maille du composé intermétallique substitué. Pour un substituant donné, dans le cadre de la formation d'une phase hydrure, la relation liant le logarithme de la pression d'équilibre à ce volume de maille est linéaire et dans l'immense majorité des cas décroissante.

La plus belle démonstration de l'utilisation de ce type de relation a été faite au laboratoire sur les composés de type LaNi₅. La compilation de plusieurs études [Diaz 78] [Lartigue 79] a permis la construction de la figure i.12 où les effets de la substitution du nickel par l'aluminium, le cobalt, le manganèse et le cuivre, du lanthane par l'ytterbium ou de non-stoechiométries sont répertoriés.

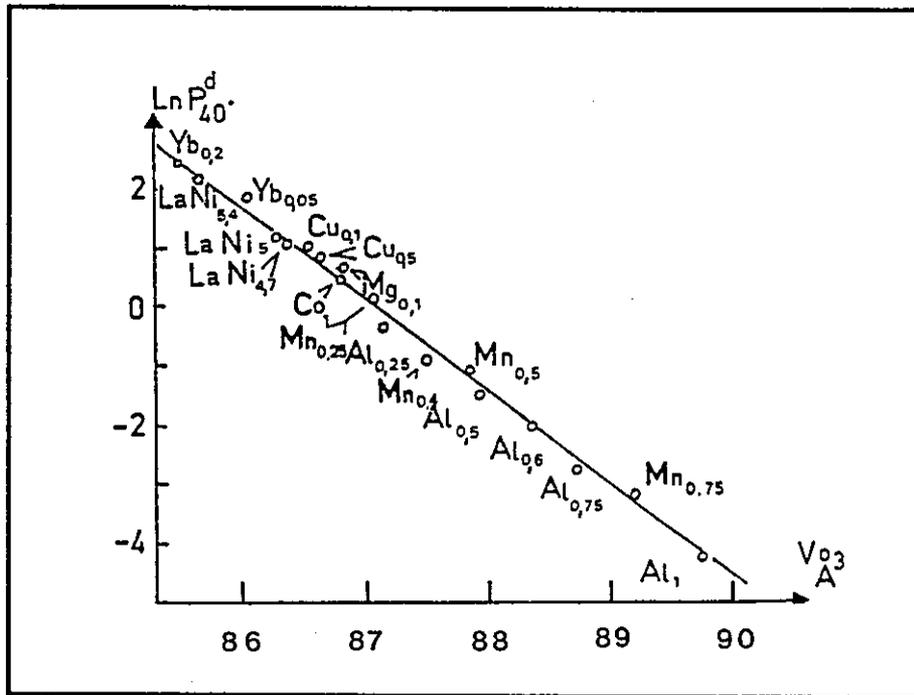


Figure i.12: Relation liant la pression de plateau à 40°C et le volume de maille du composé intermétallique dans les composés substitués de LaNi_5 [Lartigue 79].

Il faut noter cependant que toutes les familles de substituants ne suivent pas la même loi. Ainsi, il a été montré que les composés substitués au fer [Lamloumi 82] ou les composés polysubstitués par le manganèse, l'aluminium et le cobalt [Joubert 92] suivaient des lois linéaires mais différentes.

De semblables relations ont été déterminées pour les hydrures formés par les solutions solides de palladium [Kandasamy 89]. La substitution par le rhodium et l'argent diminue le volume de maille et augmente la pression d'équilibre. La substitution par le platine conduit à des effets contraires puisque la pression de plateau augmente en même temps que le volume de maille.

Concernant les phases de Laves, plusieurs études ont été menées qui font état du même type de relations [Canet 92] [Boulghallat 93] [Houvert 84] [Fujitani 91] [Park 90]. On observe que pour une famille de substituants donnée, la pression de plateau décroît linéairement avec le volume de maille. Par contre, comme il a été noté [Canet 92] [Boulghallat 93] la pente peut être différente selon la nature du substituant. Cela conduit à des couples où le composé formant l'hydruire le plus stable est celui possédant le plus faible volume de maille. Il en est ainsi pour $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})_2$ comparé à $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_2$.

Les phases de Laves ZrV_2 , ZrCr_2 et ZrMn_2 présentent toutes trois une stabilité trop importante pour une application comme notamment l'application électrochimique. La méthode utilisée jusqu'ici a consisté à effectuer des substitutions sur les sous-réseaux A par le titane ou B par d'autres éléments de transition (Fe, Co, Ni...) ou à utiliser des composés non-stoechiométriques. Les éléments venant en substitution présentant des rayons atomiques plus petits que les atomes qu'ils remplacent, provoquent une diminution du volume de maille du composé substitué et l'augmentation de la pression de plateau. Pour atteindre l'objectif

recherché quant à la stabilité de l'hydrure de bonnes connaissances bibliographiques sont nécessaires à la fois sur les paramètres de maille et sur les diagrammes pression-composition.

1.2.6 Effet des substitutions sur la capacité

Pour les composés de type AB_2 dont on recherche la déstabilisation de l'hydrure par substitution, on observe corrélativement à l'augmentation de la pression de plateau une diminution de la capacité.

Un travail expérimental systématique a été effectué par Shaltiel et coll. [Shaltiel 77] sur les systèmes $Zr(B_{1-x}B'_x)_2$ ($B=V, Cr, Mn$; $B'=Fe, Co$). On observe bien la déstabilisation des hydrures des composés ZrB_2 . Bien qu'il soit fait état du caractère non linéaire de l'évolution de la pression en fonction de la substitution, cette assertion sera remise en cause plus loin dans ce travail. Les résultats de mesure de capacité sont repris figure i.13. On observe tout d'abord une diminution de cette capacité pour les faibles taux de substitution assez minime pour $ZrCr_2$ et $ZrMn_2$, plus importante pour ZrV_2 à laquelle succède une plage où la capacité reste stable avant de chuter brutalement. Ce type de variation contraste avec le caractère linéaire de l'évolution du logarithme de la pression. Il permet notamment d'espérer obtenir des hydrures de grandes capacités (de l'ordre de 3H/formule) et possédant des stabilités requises pour les applications.

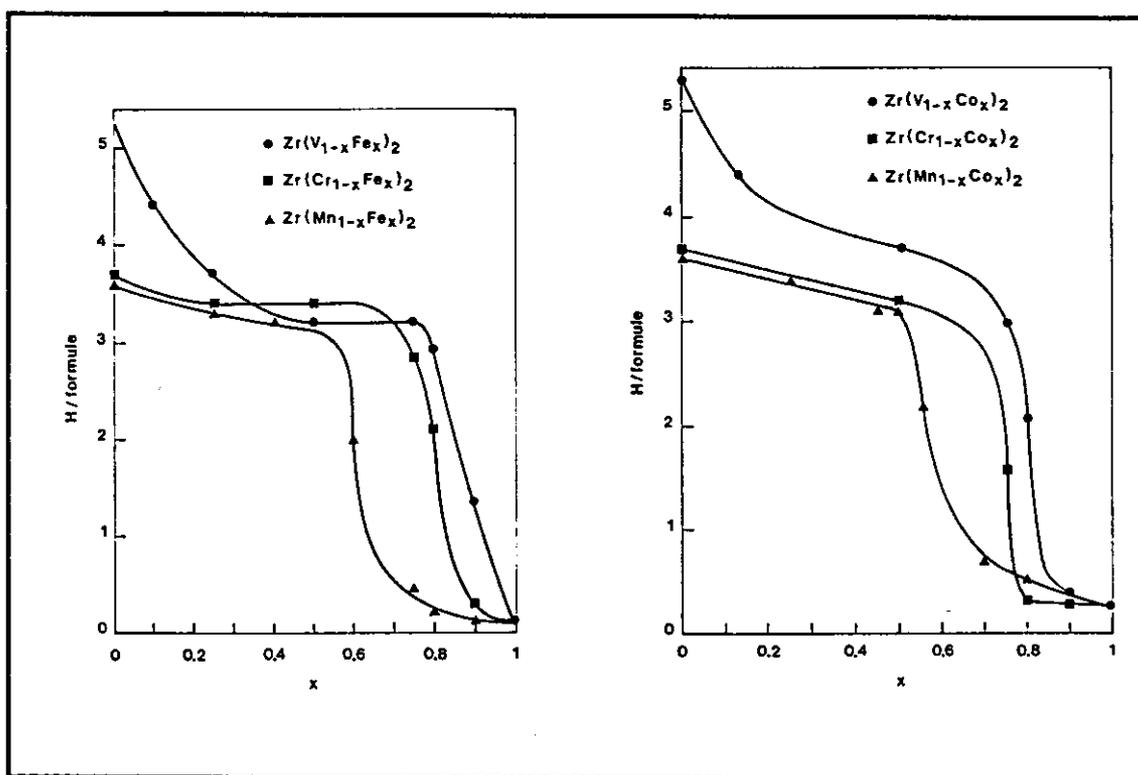


Figure i.13: Capacité à température ambiante sous 15bar des composés $Zr(B_{1-x}B'_x)_2$ ($B=V, Cr, Mn$; $B'=Fe, Co$) en fonction du taux de substitution, d'après [Shaltiel 77].

Le regard théorique apporté par Westlake [Westlake 83] permet d'une façon approximative d'expliquer les courbes obtenues. Deux critères réunis par Westlake permettent

d'effectuer un calcul théorique de la capacité d'un hydrure en fonction des données structurales sur le composé intermétallique et de l'hydrure:

- pour être occupé par l'hydrogène un site (en l'occurrence tétraédrique) doit avoir un rayon supérieur à 0.4Å dans l'hydrure

- deux sites distants de moins de 2.1Å ne peuvent être occupés simultanément [Switendick 79].

Westlake calcule alors en fonction de l'expansion du volume de maille provoquée par l'insertion d'hydrogène, le nombre de sites répondant à ces critères. Il retrouve ainsi, par exemple, les capacités approchées des composés $ZrCr_2$ (3H/formule) et ZrV_2 (6H/formule). Pour $ZrFe_2$, tous les sites sont trop petits pour être occupés. Les variations de volume de maille, qu'elles soient provoquées par l'insertion de l'hydrogène ou par une substitution changent la taille des sites et leurs interdistances. C'est ainsi que certains sites qui répondaient aux critères énoncés précédemment peuvent brusquement être exclus d'occupation lors d'une faible diminution du volume de maille provoquée par la substitution. Ce phénomène peut expliquer la chute brutale de la valeur des capacités dans les systèmes ternaires.

L.3 Généralités sur les accumulateurs alcalins

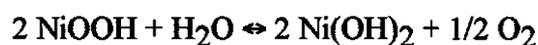
L.3.1 L'accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-cadmium est le plus utilisé des accumulateurs alcalins. Il s'est imposé préférentiellement aux accumulateurs au plomb dans des applications autant industrielles ou de haute technologie où la cyclabilité, la fiabilité et la puissance l'emporte sur le prix (traction électrique, aviation) que grand public (piles rechargeables, outils portables) où capacités massique et volumique sont les critères de sélection. On trouvera une description de cet accumulateur ainsi qu'une comparaison avec les autres systèmes existant dans [Fauvarque 92].

L'électrode positive utilisée est une électrode à oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel, plus simplement appelée "électrode de nickel". On peut écrire la demi-réaction redox liée à ce couple de la façon suivante:

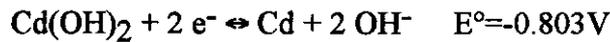


En fait cette écriture simplifie énormément la réalité qui fait intervenir de nombreux oxydes et hydroxydes de nickel [Bard 74]. Ces intermédiaires sont tous insolubles ce qui constitue une des raisons de la très grande cyclabilité de l'électrode en évitant la formation de dendrites et le percement du séparateur. L'autodécharge reste faible bien que l'oxyhydroxyde de nickel soit thermodynamiquement non stable dans l'eau (décomposition de l'eau: $2 H_2O + O_2 + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ $E^\circ = +0.401V$), en effet la réaction d'autodécharge:



est cinétiquement peu conséquente.

A l'électrode négative, le couple utilisé est Cd(OH)₂/Cd:

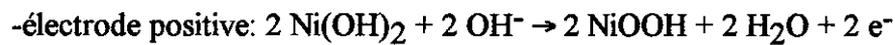


Cette écriture simplifie aussi les multiples réactions pouvant se produire. L'avantage de cette électrode est de ne pas s'autodécharger dans l'eau car $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.828 \text{V} < E^\circ(\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd})$. La cinétique et la réversibilité sont excellentes du fait du passage en solution des ions Cd²⁺. Ce même phénomène limite par contre la cyclabilité par modification géométrique de l'électrode. Sa capacité théorique est 360mAh/g.

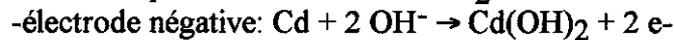
L'électrolyte utilisé est de la potasse 8.7N. La potasse présente en effet un maximum de conductivité autour de 7N, mais en utilisant de la potasse plus concentrée, on veut s'affranchir d'éventuels problèmes d'appauvrissement de la solution ou de limitation par diffusion des ions OH⁻, d'autant plus cruciaux que l'on utilise aussi peu d'électrolyte que possible.

On peut résumer ainsi les réactions de charge et de décharge:

-charge:



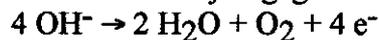
-décharge:



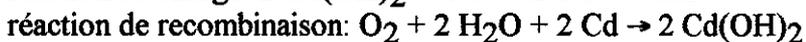
Le potentiel théorique de l'accumulateur est 1.3V.

On utilise généralement des accumulateurs étanches. Cela évite l'assèchement du séparateur par évaporation, les dégagements de gaz hors de la batterie en cas de surcharge et donc l'appauvrissement en ions OH⁻ ou en eau. Pour limiter l'augmentation de pression à l'intérieur de la batterie et la décomposition de l'électrolyte, on utilise le phénomène dit de recombinaison d'oxygène.

Pour cela, l'électrode de cadmium est surcapacitive, c'est-à-dire que l'électrode de nickel est chargée en premier et il commence à s'y dégager de l'oxygène selon:

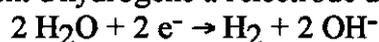


L'oxygène ainsi produit est réduit à l'électrode de cadmium par le cadmium qui continue à s'y former au fur et à mesure:

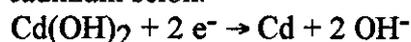


On a ainsi un cyclage de l'oxygène. L'état de charge des deux électrodes ne se modifie plus à partir du début de la recombinaison.

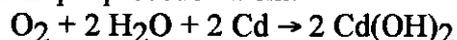
De plus, on ajoute à l'électrode de nickel une certaine quantité de Cd(OH)₂. En fin de décharge, cela évite le dégagement d'hydrogène à l'électrode de nickel selon:



A la place, on forme du cadmium selon:



Celui-ci réagit avec l'oxygène formé cette fois à l'électrode de cadmium en fin de décharge selon la même réaction que précédemment:



On a de nouveau cyclage de l'oxygène ce qui évite la décomposition de l'électrolyte et l'augmentation intempestive de pression dans la batterie lors de surdécharges ou de mise en série de batteries de capacités différentes.

Il va de soi que la réaction de recombinaison solide-gaz:



ne peut se produire que dans la mesure où le contact est possible entre l'électrode et l'atmosphère environnante. C'est pourquoi les électrodes sont simplement imprégnées plutôt qu'immergées, un minimum d'électrolyte (aussi riche que possible en ions OH^-) est ainsi employé.

Les avantages de l'accumulateur nickel-cadmium sont nombreux: puissance, robustesse (résistance aux charges rapides, aux surdécharges), capacité massique et cyclabilité (5000 cycles à 80%). Les meilleures technologies permettent maintenant d'obtenir des capacités de 0.8Ah en format R6 [Fauvarque 92].

L'utilisation des batteries nickel-cadmium pose cependant des problèmes de trois natures différentes: problèmes liés à l'environnement, problèmes économiques et insuffisances techniques.

Problèmes liés à l'environnement

Le cadmium est un métal lourd et bien que son impact sur l'environnement soit moindre que celui du mercure, on ne peut le négliger. Un rapport a été dressé par le Collectif pour l'Etude du Cadmium [CECAD 92] sur les pollutions du cadmium et la majeure partie des renseignements regroupés ici en est issue.

Bien que des gisements de cadmium (sulfures) existent, ils ne présentent aucun intérêt économique. Le cadmium est obtenu en tant que résidu de la purification du zinc. On obtient ainsi 3kg de cadmium par tonne de zinc. La production mondiale annuelle est de 18000t. Les utilisations par ordre décroissant de part de marché en 1990 sont les accumulateurs nickel-cadmium, les pigments pour matière plastique, verre ou peinture, les stabilisants en température pour matière plastique, les revêtements de surface ou cadmiage, les alliages. Les accumulateurs sont les seuls à avoir vu leur part de marché augmenter pour atteindre 55% en 1990 car, le plus souvent suite à des incitations politiques, des substitutions ont été faites dans les secteurs où cela était possible.

Concernant la toxicité, on peut souligner que le risque cancérigène lié à des expositions prolongées à de faibles doses est vraisemblablement très faible. Le problème essentiel est lié à l'accumulation dans l'organisme via les aliments et le tabac qui peut entraîner à terme des insuffisances rénales. Le facteur à suivre est donc l'évolution de la teneur en cadmium des terres cultivées. Elle augmente actuellement, cependant les réglementations visant à réduire les émissions de métaux lourds dans l'atmosphère ainsi que la teneur dans les produits d'amendement des sols (engrais, boues d'épandage) devraient permettre d'atteindre la stabilisation.

Selon le CECAD: "toutes les sources de cadmium n'ont pas le même impact sur l'environnement et la santé. Celles qui contribuent à la pollution des sols de culture et d'élevage sont préoccupantes. En revanche, on ne peut considérer que les composés du cadmium mis en décharges contrôlées, insolubles pour la plupart, soient à l'origine de pollutions notables, pour autant que ces décharges aient été réalisées dans des conditions satisfaisantes et fassent l'objet d'une surveillance à long terme".

Le recyclage des gros accumulateurs utilisés en milieu industriel est convenablement réalisé. Ce qui pose plus de problèmes est l'identification et la collecte des petits éléments rechargeables et des accumulateurs portables.

Enfin, des réglementations, européennes notamment, visent à limiter l'emploi du cadmium. En Suède [Hedenmark 92], on souhaite même interdire l'utilisation des batteries nickel-cadmium si des substituants peuvent être trouvés. Il ne faut cependant pas oublier que le cadmium étant un sous-produit de la métallurgie du zinc, son interdiction totale n'est pas envisageable et qu'il faut malgré tout trouver une utilisation à ce métal.

Problèmes de nature économique

Un développement trop important du marché des accumulateurs nickel-cadmium notamment dans le cadre du développement de la voiture électrique finira par poser des problèmes d'approvisionnement en cadmium, métal rare et dont la production est directement dépendante de la production de zinc. La pénurie entraînera des coûts plus élevés que les coûts actuels d'où l'intérêt de favoriser le recyclage et de rechercher des matériaux de substitution.

Insuffisances technologiques

Malgré ses qualités, les industriels, dans le cadre d'applications portables notamment, font deux reproches principaux au couple nickel-cadmium. Le premier est que si la capacité massique est assez intéressante, la capacité volumique est en revanche limitée du fait de la faible densité de l'hydroxyde de cadmium (4.8). Le second reproche est lié à la méconnaissance de l'état de charge de la batterie. Le plateau de décharge est en effet très plat et on ne peut déterminer précisément la capacité restante par mesure du potentiel en circuit ouvert.

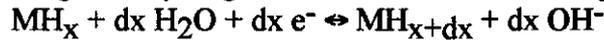
En résumé, on peut rappeler que l'accumulateur nickel-cadmium a des performances extrêmement intéressantes tant au niveau de la capacité que de la puissance et de la cyclabilité. L'utilisation de l'électrode de cadmium pose cependant des problèmes d'environnement certains. De plus, son développement, très important actuellement, se heurtera à des problèmes d'approvisionnement et donc de coût. Enfin des limitations de la capacité volumique et la méconnaissance de l'état de charge sont gênantes dans le cas d'applications portables (ordinateurs, téléphones...). La recherche de matériaux de substitution pour lesquels les performances seraient préservées voire améliorées tout en réduisant les coûts et la toxicité des éléments est donc un enjeu majeur.

I.3.2 L'accumulateur nickel-hydrure

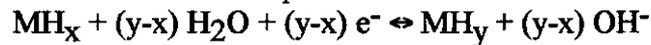
I.3.2.a Fonctionnement

Le fonctionnement de l'accumulateur nickel-hydrure est presque identique à celui de l'accumulateur nickel-cadmium. Il utilise le même électrolyte (KOH 8.7N), la même électrode positive (NiOOH/Ni(OH)₂), le même principe de fonctionnement quant à la recombinaison d'oxygène. Seule l'électrode négative change. C'est ici un composé intermétallique hydrurable M. La charge et la décharge de l'électrode se font par insertion et désinsertion de l'hydrogène.

Dans le cas du passage de l'hydrogène en solution solide le couple mis en jeu est:



Dans le cas d'une transformation de phase:



Les potentiels sont directement reliés à la pression à laquelle s'effectuent ces mêmes réactions dans un processus solide-gaz. Par exemple, si la pression d'équilibre est d'un bar, le potentiel d'équilibre est le même que celui de l'électrode à hydrogène en milieu basique soit $E^\circ = -0.828\text{V}$ et il diminue de 30mV par décade de pression. Il varie donc en fonction de l'état de charge. La tension aux bornes de l'accumulateur est, comme pour l'accumulateur nickel-cadmium, de l'ordre de 1.3V.

Pour résumer, les réactions de charge correspondant à la mise en jeu de x atomes d'hydrogène dans une solution solide ou dans la formation d'une phase hydrure de composition MH_{x0} sont :

- électrode positive: $x \text{Ni(OH)}_2 + x \text{OH}^- \rightarrow x \text{NiOOH} + x \text{H}_2\text{O} + x e^-$
- électrode négative: $\text{MH}_{x0} + x \text{H}_2\text{O} + x e^- \rightarrow \text{MH}_{x0+x} + x \text{OH}^-$

En décharge:

- électrode positive: $x \text{NiOOH} + x \text{H}_2\text{O} + x e^- \rightarrow x \text{Ni(OH)}_2 + x \text{OH}^-$
- électrode négative: $\text{MH}_{x0+x} + x \text{OH}^- \rightarrow \text{MH}_{x0} + x \text{H}_2\text{O} + x e^-$

Hormis les problèmes de fonctionnement liés à l'activation de la réaction en milieu électrochimique, à la cinétique ou à la corrosion/passivation dans la potasse concentrée, les critères de sélection d'une famille de composés hydrurables sont les caractéristiques observées en réaction solide-gaz, soit:

- la capacité totale de l'hydrure sous des pressions de l'ordre de 1bar à 10bar qui doit être la plus grande possible. La capacité électrochimique est liée à la capacité mesurée en réaction solide-gaz par:

$$C_{(\text{mAh} / \text{g})} = \frac{x\text{F}}{3.6\text{M}} \quad (\text{F}=96485\text{C})$$

pour un composé de masse molaire M absorbant x atomes d'hydrogène par unité de formule. Cette capacité doit être de l'ordre de grandeur de la capacité massique du couple au cadmium (360mAh/g).

- la pression d'équilibre de formation de l'hydrure ou plus précisément la forme générale de l'isotherme qui doit présenter une capacité d'absorption maximum entre 0.01bar et 1bar à température ambiante. En effet, pour des raisons d'utilisation en température notamment, Diaz [Diaz 78] a déterminé qu'une pression d'équilibre entre 0.1 et 0.2 bar conduisait à une capacité maximum pour les composés du type $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$. Il apparaît en effet que la charge d'un hydrure de pression d'équilibre trop haute entrera en compétition avec la réaction de dégagement d'hydrogène:



En théorie, il n'est donc pas possible de charger un hydrure à une capacité correspondant sur l'isotherme à une pression supérieure à la pression de la cellule électrochimique, cependant le phénomène de surtension au dégagement d'hydrogène permet dans une certaine mesure ce dépassement. D'autre part, à la décharge d'un hydrure de trop grande stabilité, la conjonction des phénomènes cinétiques et thermodynamiques conduisent à la chute du potentiel de l'accumulateur et si l'on n'y prend garde à la corrosion des espèces métalliques.

Après la sélection d'une famille de composés intermétalliques, les différents modèles exposés précédemment peuvent être appliqués de façon à obtenir par substitution des éléments, dans la mesure où celles-ci sont possibles, des alliages dont les hydrures ont les propriétés requises.

1.3.2.b Avantages de l'accumulateur nickel-hydrure sur l'accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-hydrure offre l'avantage de combler tous les défauts de l'accumulateur nickel-cadmium:

- les métaux utilisés sont des métaux de transition ou des terres rares, leur toxicité n'est pas nulle mais n'a cependant aucune commune mesure avec celle du cadmium.

- même si les coûts d'approvisionnement restent importants, il ne semble pas y avoir crainte de pénurie.

- la densité des composés intermétalliques utilisés (8.3 pour les composés de type AB_5) est presque deux fois plus importante que celle de l'hydroxyde de cadmium. Cela permet un gain volumique de presque 50% sur l'électrode négative donc de 25% sur l'ensemble de l'accumulateur de sorte que l'on obtient des capacités d'1Ah en format R6 contre 0.8Ah pour les accumulateurs nickel-cadmium.

- enfin, même s'il y a décomposition d'une phase hydrure, le plateau de décharge est en général beaucoup moins plat que celui de l'accumulateur au cadmium et permet un meilleur contrôle de l'état de charge.

On peut souligner enfin l'extrême facilité de remplacement d'une électrode par l'autre dans l'industrialisation puisque les accumulateurs sont identiques tant au niveau de la construction, du fonctionnement et des performances (gamme de tension identique, capacité et cyclabilité similaires).

I.3.2.c Composés hydrurables employés dans les accumulateurs

Composés de type AB₅

L'utilisation des composés de type AB₅ comme matériau d'électrode a très tôt été envisagée [Percheron 75] [Percheron 77] [Percheron 78]. LaNi₅ peut aisément être substitué par toutes les terres rares en toute proportion sur le site A et par le manganèse, le fer, le cuivre, l'aluminium sur le site B dans des proportions assez importantes. En plus une certaine non-stoechiométrie est possible. Ceci permet de faire varier la pression d'équilibre de formation de la phase hydrure dans des gammes allant de 10⁻³bar à plus de 10bar à température ambiante.

Ces composés présentent un excellent comportement en milieu électrochimique et des capacités très proches de ce que laissent prévoir les caractéristiques mesurées en réaction solide-gaz. Le principal problème qu'a posé ce type de matériau a été sa médiocre cyclabilité (50 cycles à 80% de capacité pour LaNi₅). Les travaux de Willems [Willems 84] ont cependant permis de l'expliquer et de trouver des solutions.

Les terres rares s'oxydent rapidement dans l'eau pour former l'hydroxyde. Pour que la corrosion existe et se poursuive en volume, il faut, d'une part, que la décomposition du composé intermétallique se fasse et d'autre part qu'il existe une ségrégation permanente des atomes de lanthane et de nickel de façon à ce que le nickel métallique ne protège pas la surface des grains dès qu'une part du lanthane est corrodé.

Ces deux conditions se trouvent réunies pour LaNi₅:

- la réaction $2 \text{LaNi}_5 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{La(OH)}_3 + 10 \text{Ni}$ est thermodynamiquement favorable.

- la diffusion des atomes est trop faible à température ambiante pour être responsable de la ségrégation du lanthane et du nickel. Il faut chercher ailleurs la force qui pousse les atomes de lanthane à la surface des grains pour y être oxydés: la poursuite de la corrosion est due au renouvellement perpétuel des surfaces, lié à l'expansion et à la contraction du matériau sous l'effet de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène. De plus, les contraintes très importantes mises en jeu augmentent beaucoup la mobilité naturelle des atomes. C'est cette "respiration" au cours du cyclage qui est la cause de la poursuite de la corrosion.

Willems déduit de ces observations qu'un matériau présentant une variation de volume de maille plus faible lors de l'hydruration sera plus résistant. Il étudie l'effet des substitutions du nickel par le cobalt et du lanthane par le néodyme. Il met ainsi au point une composition: La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1} d'une exceptionnelle stabilité (perte de capacité de seulement 30% en 1000 cycles, le même résultat arrivant après 70 cycles pour LaNi₅). Cette performance s'explique par une variation de volume de maille lors de l'hydruration très réduite (14.6% contre 24.3% pour LaNi₅) ainsi qu'à la protection qu'apporteraient les oxydes de silicium à la surface des grains.

L'ensemble de ces résultats a conduit à la mise au point d'alliages où le site A est occupé par du mishmetal, mélange de terres rares de façon à réduire les coûts [Joubert 93] et où le nickel est substitué par le manganèse, l'aluminium et le cobalt pour la résistance à la corrosion [Ogawa 88]. Des brevets ont été déposés [Bouet 92] et ont conduit à la commercialisation récente notamment par la SAFT d'accumulateurs portables. Cependant, la capacité de ce type de composés est limitée à une valeur maximale d'environ 360mAh/g

(capacité de LaNi_5H_6). C'est pourquoi on se tourne vers d'autres familles qui présentent des capacités théoriques plus importantes bien que leur mise en oeuvre soit moins aisée.

Composés de type AB

Les composés de type AB absorbant l'hydrogène sont TiFe, TiNi, ZrCo, ZrNi... Leur capacité en réaction solide-gaz est comprise entre 2 et 3H/formule (soit de 400 à 500mAh/g). Ce sont des composés qui cristallisent dans les structures CsCl (cubique) ou CrB (orthorhombique). Mis à part TiFe, ils sont caractérisés par une grande stabilité. Divers modèles ont été envisagés pour adapter leurs propriétés à l'application électrochimique par substitution (modèles thermodynamiques [Griessen 84a] [Griessen 84b], applications des critères de Westlake [Westlake 83], utilisation des relations pression d'équilibre-volume de maille) [Jordy 94].

On se heurte cependant à des problèmes de limitation des solutions solides de substitution (ZrNi, ZrCo, TiNi) qui empêchent une adaptation correcte des propriétés, d'activation en réaction solide-gaz et électrochimique (composés substitués de TiNi) et de corrosion en milieu potasse (TiFe).

Les composés de type $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) absorbent en réaction solide-gaz des capacités de l'ordre de 600mAh/g. Un composé dérivé de cette famille $\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ permet d'obtenir 350mAh/g en décharge potentiostatique [Jordy 94].

Composés de type AB₂

L'utilisation de ces composés comme électrode négative dans les accumulateurs nickel-hydrure a été envisagée à cause de leur très grande capacité massique. Les phases de Laves ZrV_2 , ZrCr_2 et ZrMn_2 s'hydrogènent tous au moins jusqu'à 3.6H/formule ce qui représente une capacité de 500mAh/g nettement supérieure à celle des composés de type AB₅. Les hydrures formés sont beaucoup trop stables pour l'application mais comme les composés de type AB₅ (structure type CaCu_5), les phases de Laves forment une très grande famille structurale et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant le volume de maille sont possibles. Elles permettent sans trop diminuer la capacité d'obtenir des composés formant des phases hydrures à des pressions de 0.1bar à température ambiante [Canet 92].

Cependant, contrairement à ce que l'on observe sur les composés de type AB₅, les capacités électrochimiques sont souvent très inférieures à ce que permettent d'espérer les expériences d'absorption gazeuse. Ceci a été relié à des problèmes de surface du matériau: passivation ou corrosion superficielle qui entraîne une activation difficile, une cinétique très lente voir un blocage des réactions électrochimiques. A cela s'ajoutent des difficultés concernant la mise en forme des électrodes. Divers traitements de surface doivent être envisagés pour surmonter ce type de problème [Züttel 94].

Quelques auteurs ont fait état de l'intérêt d'utiliser des alliages polyphasés pour modifier les propriétés de la phase principale. Par exemple, Ye et coll. [Ye 94] ont montré la sensible amélioration de la cinétique d'hydrogénation par voie gazeuse du magnésium recouvert d'une phase de Laves, le processus limitant de dissociation de l'hydrogène à la surface du magnésium

étant court-circuité par le passage à travers la phase de Laves et l'insertion dans le magnésium par l'intermédiaire du joint de grain.

En milieu électrochimique, Notten et coll. [Notten 91] ont étudié l'effet catalytique du nickel précipité aux joints de grains dans les composés de type LaNi_5 sur les propriétés électrochimiques. Les alliages commercialisés par la firme Ovonic sont polyphasés chaque phase absorbant l'hydrogène et étant sensée jouer une action catalytique sur l'ensemble [Ovshinsky 93]. Enfin, une étude a été menée [Gutjahr 74] sur la décharge d'alliages contenant les deux phases Ti_2Ni et TiNi où il est établi que le mélange conduit à de meilleurs résultats que ceux obtenus sur chaque phase prise isolément. Les limitations à la décharge de l'hydrure de Ti_2Ni sont supposées être d'ordre cinétique. La présence de joints de grains avec une seconde phase moins capacitive mais plus active électrochimiquement permet le transfert d'hydrogène de la première phase à la seconde et finalement sa décharge.

I.4 Objectifs de l'étude

Nous avons acquis la conviction que seule une parfaite connaissance préalable des systèmes métalliques puis de leurs propriétés d'hydrogénation pouvait permettre de tirer des conclusions quant au comportement électrochimique des alliages. L'étude de systèmes multicomposants nous semblant prématurée avant une bonne connaissance des systèmes de base, nous avons volontairement limité l'étude à un système ternaire, l'objectif n'étant pas la recherche de la capacité la plus grande mais la compréhension des phénomènes: connaissance approfondie de la métallurgie des systèmes étudiés, des paramètres thermodynamiques, étude des mécanismes électrochimiques.

Nous avons choisi un composé intermétallique AB_2 de départ absorbant l'hydrogène dans de grandes quantités. Parmi les composés possibles ZrV_2 , ZrCr_2 et ZrMn_2 (le titane formant contrairement au zirconium des hydrures trop instables), le choix s'est porté sur ZrCr_2 d'une part parce que l'hydrure de ZrV_2 étant encore plus stable, il est plus difficile de le déstabiliser, d'autre part parce que le manganèse pose des problèmes de corrosion et qu'un travail important a déjà été réalisé au niveau de la métallurgie et de la caractérisation des hydrures dans le système Zr-Mn-Ni [Houvert 84].

Parmi les éléments 3d, le nickel a été choisi comme élément déstabilisateur en substitution à l'élément B pour diverses raisons:

- c'est celui qui possède le plus petit rayon atomique ($R_{\text{Cr}}=1.30\text{Å}$, $R_{\text{Mn}}=1.35\text{Å}$, $R_{\text{Fe}}=1.26\text{Å}$, $R_{\text{Co}}=1.25\text{Å}$, $R_{\text{Ni}}=1.24\text{Å}$, $R_{\text{Cu}}=1.28\text{Å}$), c'est donc a priori celui qui peut déstabiliser l'hydrure le plus efficacement.
- il présente des propriétés catalytiques d'hydrogénation.
- il offre une bonne résistance à la corrosion contrairement au fer.
- son coût est acceptable contrairement au cobalt.

Le système ternaire Zr-Ni-Cr présente donc des potentialités:

- l'étude de la bibliographie [Svechnikov 72] montre que le nickel possède une grande solubilité dans ZrCr_2 .

- on peut espérer amener la pression d'équilibre de l'hydrure autour de 0.1bar à température ambiante.
- des essais préliminaires ont montré que les capacités en réaction solide-gaz restent supérieures à 400mAh/g malgré la substitution [Canet 92].
- enfin, des résultats électrochimiques préliminaires ont fait état de capacités de décharge intéressantes (360mAh/g en décharge potentiostatique [Canet 92]).

Nous avons mener l'étude selon deux axes:

Etude des propriétés intrinsèques des matériaux:

Il s'agit de la mesure des propriétés d'hydrogénation du composé pseudo-binaire $Zr_{1-y}(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ en fonction de la composition: détermination des capacités, évolution de la pression d'équilibre et de la forme des isothermes. Cette étude sera complétée par une étude structurale par diffraction de neutrons et par la mesure des augmentations de volume de maille liées à l'insertion d'hydrogène.

Modification des propriétés de surface par précipitation de phases secondaires:

La co-précipitation de phases secondaires dans les alliages à base de phases de Laves semble un point intéressant à étudier dans la mesure où, comme nous l'avons souligné, les problèmes observés à la décharge sont des problèmes liés à des propriétés de surface. Nous avons donc étudié l'influence de ces phases pouvant coexister avec les phases de Laves du système Zr-Ni-Cr. Cependant, contrairement aux études précédemment citées, on attachera une attention toute particulière à leur caractérisation (nature et dosage de ces phases, propriétés d'absorption par réaction solide-gaz et électrochimique) dans le but de tirer des conclusions quant à leur influence.

Dans cette optique, il est apparu que seule une étude à l'équilibre du système métallique à une température donnée pouvait apporter la précision nécessaire quant à la nature et à la composition des phases en présence. La température choisie a été 1000°C, température suffisamment haute pour atteindre l'équilibre en des temps acceptables mais pas trop élevée pour éviter la présence de zones totalement ou partiellement liquides d'une part sans intérêt vis-à-vis de l'application, d'autre part posant des problèmes de caractérisation. Nous avons souhaité cependant la présence de la phase Zr_9Ni_{11} qui est une phase hydrurable pouvant se trouver en équilibre avec les phases de Laves du système ternaire. Ceci imposait une température comprise entre 978°C et 1170°C qui a été fixée à 1000°C.

A cette température, nous nous proposons de déterminer le diagramme ternaire Zr-Ni-Cr dans la région entourant le domaine d'existence des phases de Laves. Ceci a deux buts:

- déterminer ce domaine d'existence et notamment la limite de solubilité en nickel dans $ZrCr_2$, la possible sous-stoechiométrie en zirconium et l'évolution de la structure cristallographique.
- déterminer la nature et la composition des phases en équilibre avec ces phases de Laves.

La connaissance du diagramme nous permettra ensuite de faire précipiter métallurgiquement, à composition constante de la matrice, des phases secondaires d'un certain type en proportion choisie.

Dans un second temps, nous étudierons l'évolution, en fonction de la composition, des propriétés d'hydrogénation des phases de Laves puis les modifications apportées par la précipitation des phases secondaires. Enfin, les mesures électrochimiques compléteront l'étude en faisant apparaître l'effet de ces phases sur la déchargeabilité des alliages.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Nous allons décrire dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Il s'agit aussi bien des méthodes de synthèse et de caractérisation des alliages que des hydrures obtenus par réaction directe avec l'hydrogène ou par voie électrochimique.

II.1 Synthèse des échantillons métalliques

II.1.1 Elaboration

Les alliages sont obtenus par cofusion des éléments purs (Zr: 99.9% (Materials Research), Ni: 99.9% (Materials Research), Cr: 99.99% (Cerac)). Les métaux sont préalablement sciés et limés sur toute leur surface. Les masses sont ajustées de façon à obtenir la quantité d'alliage voulue (5g à 13g). La synthèse a lieu dans un four à induction haute fréquence (200kHz). Le creuset non inductif en cuivre est refroidi par circulation d'eau.

Un premier alliage est obtenu par cofusion du zirconium et du chrome après un dégazage prolongé (3h) des métaux à 1000°C sous vide secondaire ($2 \cdot 10^{-4}$ Pa). Le nickel est incorporé à la seconde fusion. Cette méthode particulière de synthèse s'explique par les difficultés posées par la présence du chrome. Celui-ci présente systématiquement, malgré le traitement d'abrasion, une couche d'oxyde superficielle. Si on ne prend pas de précautions particulières, celle-ci peut empêcher la réaction totale entre le chrome et les autres métaux. On a par exemple retrouvé lors des premières élaborations des inclusions macroscopiques (d'une taille de l'ordre du millimètre) de chrome non allié au sein du lingot. Le traitement de dégazage permet d'augmenter la réactivité de la surface et facilite la réaction lors de la première fusion.

Quatre autres fusions entre lesquelles l'alliage est retourné sont réalisées de façon à obtenir la meilleure homogénéité. Toutes les fusions ont lieu sous atmosphère d'argon U après dégazage sous vide secondaire en augmentant la température jusqu'au commencement de la sublimation de l'alliage. On limite ainsi les pertes de masse à une valeur de l'ordre de 0.1%.

L'utilisation d'un creuset froid évite la contamination de l'alliage. Bien qu'on n'obtienne jamais la lévitation complète de l'alliage dans le champ magnétique, les effets de tension superficielle limitent à l'extrême le contact avec le creuset.

La méthode de synthèse par induction, bien que de mise en oeuvre plus difficile, a été choisie préférentiellement à la synthèse au four à arc car elle assure une meilleure pureté notamment grâce au dégazage à chaud sous vide secondaire. De plus, les problèmes liés à la présence du chrome n'auraient sans doute pu être résolus avec cette dernière méthode. La température à laquelle est portée l'alliage est mieux contrôlée que celle obtenue dans un four à arc ce qui limite les pertes par vaporisation.

II.1.2 Mise à l'équilibre

On effectue un traitement de recuit qui a pour fonction la mise à l'équilibre thermodynamique des alliages à la température étudiée. Il assure par ailleurs une homogénéisation des différentes phases utile pour l'étude des hydrures.

Le recuit a lieu dans une ampoule de silice préalablement dégazée à 1200°C et scellée sous vide secondaire. Pour éviter toute contamination par la silice, les alliages sont enveloppés dans une feuille de tantale elle aussi dégazée. Une telle contamination par le silicium ou l'oxygène a été notée par Bsenko [Bsenko 79] [Nash 84] et conduit par exemple à la stabilisation de la phase $ZrNi_2$. Les recuits sont effectués à $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ dans des fours à résistance.

La durée de recuit a été fixée à 1 mois. Ce temps a été choisi notamment en raison des difficultés rencontrées pour obtenir les phases de Laves dans leur structure d'équilibre. Arias et Abriata [Arias 86] ont en effet rapporté que des temps de recuit insuffisants avaient conduit à une inversion des domaines d'existence en température des phases C14 et C15 pour le composé $ZrCr_2$. Ce type d'erreur persiste dans la bibliographie. On a constaté d'autre part dans une étude partielle du système Zr-Ti-Cr la rémanence des phases de Laves hautes températures après un recuit de 10 jours à 1000°C [Gilbert 94]. Enfin, on pourra constater dans le chapitre suivant que certains alliages malgré le recuit d'un mois sont encore légèrement hors d'équilibre et présentent des phases (la phase Cr notamment) qui aurait dû disparaître par transformation à l'état solide. Un temps de recuit plus long n'a cependant pas pu être envisagé.

La trempe fige à température ambiante l'état d'équilibre obtenu grâce au recuit. L'ampoule de silice est plongée dans l'eau directement en sortie du four. Des essais de trempe plus rapide ont été effectués en cassant l'ampoule dans l'eau. Cette technique provoque une oxydation importante de la surface de l'alliage et n'a pas modifié les équilibres.

II.2 Caractérisation des systèmes métalliques à l'équilibre

Les échantillons après recuit sont systématiquement caractérisés par métallographie, analyse à la microsonde électronique et diffraction de rayons X.

II.2.1 Métallographie optique

Une partie représentative de l'échantillon est prélevée, puis enrobée dans de l'alliage de Wood au sein d'un porte-échantillon en dural. Il est ensuite poli sur papier abrasif (SiC), sous eau, puis sur drap enduit de pâte diamantée, sous alcool, jusqu'à un grain de $0.25\mu\text{m}$. L'observation s'effectue après une attaque appropriée grâce à un microscope métallographique. Les réactifs les plus fréquemment utilisés ainsi que les alliages auxquels ils sont destinés sont reportés dans le tableau ii.1.

Nom	Composition	Temps d'attaque	Type d'alliage	Effet
Réactif de Kroll	3 vol. HF 2 vol. HNO ₃ 100 vol. H ₂ O	quelques secondes à une minute	-binaires Zr-Ni -phases de Laves+Cr	-coloration -brunissement des phases de Laves
Réactif de Kroll dilué	idem dilué 10 fois	idem	phases de Laves + binaires Zr-Ni	noircissement des binaires Zr-Ni
	1 HNO ₃ 2 HCl 3 H ₂ O	quelques minutes	Cr + binaires Zr-Ni	mise en évidence des joints de grains

Tableau ii.1: Récapitulatif des réactifs d'attaque utilisés.

Ce type d'observation permet sauf dans le cas d'un équilibre entre les phases C14 et C15 de conclure si l'alliage est monophasé ou dans le cas contraire de déterminer le nombre de phases en équilibre. On peut évaluer les proportions respectives de chaque phase ainsi que les tailles des précipités. De plus, et cela même sur des échantillons recuits, on obtient de précieux renseignements sur le mécanisme de solidification des alliages.

II.2.2 Métallographie électronique

Des images de métallographie électronique sont obtenues grâce à un microscope électronique à balayage (JEOL JSM840) notamment sur des échantillons difficilement attaquables. Les échantillons sont ceux utilisés en métallographie optique mais avant attaque. Les images sont obtenues en électrons rétrodiffusés et font apparaître les différences de numéro atomique moyen entre les phases, les phases "légères" apparaissant foncées, les phases "lourdes" apparaissant claires. Les conditions expérimentales sont une tension d'accélération de 30kV, un courant d'environ 1.10^{-9} A et une distance de travail (distance entre l'échantillon et le bas de la lentille objectif) de 8mm.

II.2.3 Analyse à la microsonde électronique ou sonde de Castaing

II.2.3.a Analyse

Les mêmes échantillons servant pour l'examen métallographique sont utilisés avant l'attaque chimique pour une analyse à la microsonde électronique (Cameca-Camebax). Le schéma de principe de l'appareil est donné figure ii.1.

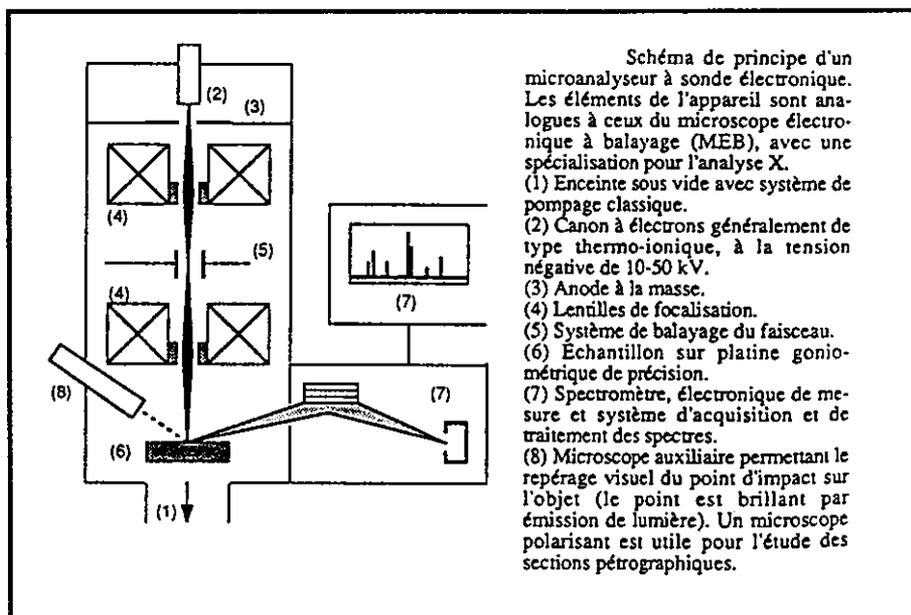


Figure ii.1: Schéma de principe du fonctionnement de la microsonde [Eberhart 89].

Une source d'électrons monocinétiques est focalisée sur un point d'une dimension de l'ordre du micron de la surface de l'échantillon. Celui-ci émet alors un rayonnement X. Les longueurs d'onde des raies d'émission sont caractéristiques des éléments en présence, leur intensité est croissante en fonction de la concentration de l'élément considéré. Le rayonnement est recueilli et mesuré grâce à l'utilisation de trois spectromètres à cristal analyseur focalisant et de compteurs proportionnels.

La comparaison des intensités après les corrections nécessaires avec celles émises par des témoins dans les mêmes conditions permet l'analyse de l'élément de volume mis en jeu: volume de l'ordre du micron-cube.

Dans ces conditions, la précision de l'appareil est typiquement de l'ordre de 1% sur la concentration de l'élément considéré. Les conditions expérimentales utilisées pour l'analyse des alliages sont regroupées dans le tableau ii.2.

Élément	Raie analysée	Témoin	Cristal analyseur
Zr	L α	zirconium pur	TAP (C ₈ H ₅ O ₄ Tl)
Ni	K α	nickel pur	LiF
Cr	K α	chrome pur	PET (C ₅ H ₁₂ O ₄)
Tension d'accélération 15kV			

Tableau ii.2: Conditions expérimentales de l'analyse par microsonde.

La composition de chacune des phases en présence est donnée par la moyenne des concentrations en chacun des éléments sur les différents pointés effectués (15 à 30). L'écart

type bien que souvent inférieur à la précision absolue de l'analyse donne une idée de l'homogénéité de la phase et permet la comparaison entre différents échantillons.

La limitation majeure de l'appareil est l'impossibilité d'analyser des précipités d'une taille de l'ordre de grandeur de la sonde (de l'ordre du micron). Au contraire de tels précipités, s'ils sont nombreux au sein d'une matrice de composition homogène peuvent introduire d'importantes fluctuations de la composition de matrice mesurée et faire penser que la matrice est inhomogène. Il faut alors faire la part entre les mesures correspondant à un volume analysé appartenant exclusivement à la matrice et celles où le volume analysé chevauche les deux phases en présence. Ce sera notamment le cas pour les micro-dendrites de chrome dans une matrice de phase de Laves.

II.2.3.b Imagerie

Un système de balayage de la sonde sur l'échantillon permet d'effectuer de l'imagerie. En plus des images en électrons rétrodiffusés, on peut obtenir des images X de chacun des éléments qui mettent en évidence les différences de concentration de cet élément dans chacune des phases.

II.2.4 Diffraction de rayons X

L'analyse des alliages par diffraction de rayons X permet, entre autre, la confirmation de la nature des phases en présence ainsi que la détermination précise de leurs paramètres structuraux.

II.2.4.a Préparation de l'échantillon et déroulement de l'expérience

- cas général

Un morceau de l'échantillon est réduit en poudre à l'air dans un mortier en agate. La poudre est ensuite déposée sur une plaque d'altuglass préalablement recouverte d'un ruban adhésif double-face.

Le diffractogramme est obtenu grâce à un diffractomètre (Phillips PW1170) à axe vertical et à géométrie de type Bragg-Brentano. La radiation utilisée est celle du cuivre ($K\alpha$). Un monochromateur arrière en graphite permet d'éliminer la fluorescence de l'échantillon. Les conditions expérimentales sont les suivantes: enregistrement pas à pas de 10° à 120° (2θ) par pas de 0.02° avec un temps de comptage d'environ 10s par pas.

- cas particuliers

Les alliages contenant les phases Zr_2Ni_7 et/ou les phases $ZrNi_5$ et Ni ne peuvent être broyés par les moyens classiques. Pour ces alliages la poudre est obtenue soit par limage soit par broyage dans des mortiers fermés à bille en carbure de tungstène ou oxyde de zirconium montés sur un vibro-broyeur oscillant. Il résulte de ce traitement un écrouissage important de la poudre qui conduit à l'élargissement des raies de diffraction. Ce phénomène empêche une détermination vraiment précise des paramètres de maille des phases Ni et $ZrNi_5$, cubiques. De même, il provoque une convolution si importante des raies de diffraction de la phase Zr_2Ni_7 ,

monoclinique à grande maille, qu'il rend impossible toute détermination de paramètres et même difficile l'identification de la phase dans l'échantillon.

II.2.4.b Analyse du diagramme de diffraction

Après identification des phases en présence par comparaison des positions des pics observés avec les données de la littérature et détermination approchée des paramètres de maille, les diffractogrammes sont analysés par la méthode de Rietveld. Cette méthode permet la détermination de tous les paramètres structuraux ou expérimentaux contribuant au diagramme de diffraction.

Principe

Dans un affinement par la méthode de Rietveld, les différents paramètres structuraux (positions atomiques, facteurs de Debye-Waller, taux d'occupation), le facteur d'échelle, les paramètres de maille, et les coefficients décrivant le bruit de fond ainsi que les paramètres décrivant la largeur et la forme des raies de diffraction sont ajustés par une méthode de moindres carrés pour se rapprocher le plus possible du diagramme expérimental. L'équation à minimiser s'écrit:

$$M_P = \sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \quad (1)$$

où $y_{i_{obs}}$ représente l'intensité observée et $y_{i_{calc}}$ celle calculée au point i . Le terme ω_i représente la pondération assignée à chaque intensité. Dans la méthode standard, ω_i est égal à $1/\text{variance}(y_{i_{obs}})$ mais il a été démontré [Antoniadis 90] qu'en prenant $\omega_i = 1/\text{variance}(y_{i_{calc}})$, la pondération est itérativement remise à jour, les poids sont alors déterminés par l'affinement et la méthode de moindres carrés est alors équivalente à une méthode de maximum de vraisemblance. Concrètement, les deux méthodes doivent conduire au même résultat final mais la seconde donne souvent une meilleure convergence en particulier avec les diagrammes dont les taux de comptages sont relativement faibles. Pour un taux de comptage y_i , l'écart type est estimé à $\sqrt{y_i}$ et par conséquent, la variance correspondant au carré de l'écart type, la pondération utilisée par la méthode de maximum de vraisemblance sera $\omega_i = 1/y_{i_{calc}}$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution $y_{i_{calc}}$ est calculée à l'aide de la formule:

$$y_{i_{calc}} = y_{bi} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_k j_{\Phi k} \cdot L_{p_{\Phi k}} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i_{\Phi k}} \quad (2)$$

- où
- y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au point i
 - S_{Φ} est le facteur d'échelle de la phase Φ
 - $j_{\Phi k}$ est la multiplicité de la réflexion k
 - $L_{p_{\Phi k}}$ est le facteur Lorentz-polarisation
 - $F_{\Phi k}$ est le facteur de structure correspondant à la réflexion k
 - $\Omega_{i_{\Phi k}}$ est la fonction de profil chargée de répartir l'intensité intégrée de la réflexion k en fonction de 2θ .

La première sommation est effectuée sur l'ensemble des phases Φ , la seconde sur les réflexions k se superposant au point i .

La formule de calcul (2) n'est pas une fonction linéaire et dans son algorithme, le programme de minimisation par moindres carrés utilise un développement en série de Taylor de cette fonction au premier ordre au voisinage des paramètres P_j à affiner. Ceci entraîne deux contraintes. D'une part, il faut connaître a priori un modèle structural dont les paramètres ne soient pas trop éloignés des paramètres réels (sinon le développement en série de Taylor est d'autant plus imprécis). D'autre part, un test de convergence doit être appliqué pour déterminer la fin de l'affinement. Dans la pratique, le programme procède par itérations successives. A partir des paramètres P_j , la fonction (1) est différenciée par rapport aux dérivés partielles $\partial M_p / \partial P_j$ et on obtient alors un système de N équations à N inconnues qui est résolu par inversion de la matrice M_{jj} dans l'espace des paramètres P_j . Ce calcul en minimisant la fonction (1) calcule la correction δP_j et conduit à un nouveau jeu de paramètres $P'_j = P_j + \delta P_j$. Les cycles d'affinement se poursuivent jusqu'à ce que les corrections δP_j deviennent négligeables devant les écarts types σ_j des paramètres affinés.

Qualité de l'affinement

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant le diagramme calculé et observé et en faisant leur différence. Plusieurs facteurs dits de qualité (ou de reliabilité) sont calculés pour rendre compte de l'affinement. On distingue:

- les facteurs de profil:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}}|}{\sum_i |y_{i_{obs}}|}$$

$$R_{\omega p} = 100 \times \left(\frac{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2}{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}})^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- le facteur de Bragg (R_{Bragg} ou R_I):

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}}|}{\sum_k |I_{k_{obs}}|}$$

(I_k est l'intensité de la réflexion k)

- le facteur minimum espéré:

$$R_{exp} = 100 \times \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_i \omega_i (y_{i_{obs}})^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. A partir de ces deux derniers facteurs, il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité dénommé χ^2 tel que:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\omega p}}{R_{exp}} \right)^2$$

Les facteurs de profils caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes de raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction. Le facteur de Bragg quant à lui ne représente que la validité du modèle structural pour la phase considérée indépendamment des profils de raies. En fonction de la statistique, un bon affinement doit conduire à des valeurs minimales pour l'ensemble de ces facteurs.

Précision des résultats

Dans la méthode des moindres carrés, les déviations standard sont estimées à partir de la formule:

$$\sigma_j = \left(\frac{\chi^2}{M_{jj}^{-1}} \right)$$

où M_{jj} représente l'élément diagonal du paramètre P_j dans la matrice inverse. Un tel traitement mathématique n'a de sens que si les seules sources d'erreurs dans l'affinement de Rietveld sont liées à la statistique de comptage. Ce calcul ne prend donc pas en compte les erreurs systématiques telles qu'une forme de raie mal adaptée, un bruit de fond modulé ou la présence en très faible quantité de secondes phases mal cristallisées ou même amorphes. Il s'ensuit que les écarts types calculés par cette méthode sont surestimés. Plusieurs approches ont été développées [Pawley 80] [Béar 91] pour tenter d'apporter des corrections aux déviations standard. Elles consistent généralement à multiplier les σ_j par un facteur de corrections qui conduisent à des écarts types plus réalistes. Dans ce travail les écart types donnés sont multipliés par le facteur de Béar.

Conditions de dépouillement et discussion

Le logiciel utilisé est le logiciel FULLPROF [Rodriguez 90]. Les conditions réellement employées pour mener à bien les affinements sont regroupées dans le tableau ii.3.

Ce tableau appelle quelques commentaires:

Profil de raie: Les profils de raie observés ont en général un caractère lorentzien très prononcé ce qui est normal en diffraction des rayons X où la contribution instrumentale à la largeur de raie (gaussienne) est nettement inférieure à la contribution due à l'échantillon. Cette remarque ne suffit cependant pas à expliquer pourquoi l'affinement du paramètre η conduit souvent à des valeurs supérieures à 1 (profils superlorentziens). L'explication retenue [Young 88] fait état d'une distribution inhomogène de la microstructure, les grains présentant des niveaux de cristallinité différents entre eux ou entre l'intérieur et l'extérieur du grain dus aux contraintes induites par le broyage et conduisant à la superposition pour chaque raie de composantes fines et de composantes larges.

Ce phénomène peut expliquer par ailleurs la difficulté éprouvée en certaines occasions pour affiner simultanément les trois paramètres de largeurs U, V et W.

Paramètres globaux	Type de fonction utilisée	Paramètres affinés
Bruit de fond	Polynôme de degré 0 à 3	B_0, B_1, B_2, B_3
Décalage de zéro		z

Paramètres de profil	Type de fonction utilisée	Paramètres affinés
Forme de raie	Pseudo-Voigt: combinaison linéaire d'une raie lorentzienne et gaussienne: $\Omega = \eta L + (1 - \eta) G$	η
Largeur de raie	Largeur à mi-hauteur correspondant à la fonction de Cagliotti: $H^2 = U t g^2 \theta + V t g \theta + W$ (l'intensité d'une raie est calculée sur 7 fois sa largeur à mi-hauteur)	U, V, W

Paramètres structuraux	Paramètres affinés
Paramètres de maille	a, b, c, α , β , γ
Positions atomiques	x, y, z
Facteur d'agitation thermique	B global

Tableau ii.3: Conditions d'affinement utilisées.

Paramètres structuraux: Outre les constantes de réseaux et une valeur de B globale, sont affinés pour chaque atome les positions atomiques quand elles sont variables dans la structure. Les taux d'occupation du nickel sur le site du chrome ou l'inverse ne peuvent être affinés à cause de la faible différence de numéro atomique. Dans les affinements ces deux atomes sont donc traités simultanément et avec les mêmes paramètres de position.

Concernant les facteurs d'agitation thermique, l'affinement conduit à des valeurs quelquefois faibles (jusqu'à environ 0.3 \AA^2) liées à une diminution relative de l'intensité observée aux bas angles. Cet effet est attribué à la micro-absorption c'est-à-dire à la valeur des coefficients d'absorption des échantillons, à la taille des particules et à la rugosité de surface. Les coefficients d'absorption sont en effet élevés notamment pour les phases contenant du chrome. Les profondeurs de pénétration $L = 1/\mu$ (au-delà de laquelle l'intensité est divisée par e) pour les phases étudiées varient entre $5.4 \mu\text{m}$ pour Cr et $23.1 \mu\text{m}$ pour Ni.

La taille des particules est assez importante. Typiquement, pour les alliages à base de phases de Laves assez friables, elle est de l'ordre d'une vingtaine de microns. La poudre n'est pas tamisée à une granulométrie inférieure pour deux raisons:

- la réduction à des tailles inférieures est difficile et conduit à une perte de cristallinité des phases due à un écrouissage par contraintes induites.

- le tamisage dans le cas d'alliages polyphasés où chacune des phases possède une ductilité différente risque d'introduire une sélection de la poudre faussant l'analyse quantitative qui sera menée grâce à l'analyse du diagramme de diffraction X.

Enfin, la rugosité de l'échantillon est elle aussi importante à cause de la géométrie du diffractomètre (axe vertical) qui impose l'utilisation d'adhésif double-face et interdit toute possibilité de lissage de l'échantillon.

Les conditions ne sont donc pas remplies pour obtenir des valeurs précises des facteurs d'agitation thermiques.

Conclusion

Malgré les difficultés éprouvées, l'analyse des diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld permet d'obtenir des résultats incomparablement plus complets que la simple mesure de la position des pics:

- une très grande précision sur les paramètres de maille et ceci même si la convolution est très importante entre les pics d'une même phase ou de phases différentes.

- la mise en évidence de phases non identifiables sauf par analyse des profils de raies et des intensités. Par exemple, les phases Cr et ZrNi en très faible quantité accompagnant les phases de Laves ne sont visibles que par un simple épaulement d'une raie ou la présence d'intensité non prise en compte dans le pied de raie. De même, la phase C15 même en grande quantité en équilibre avec la phase C14 ne s'identifie que par analyse des intensités car tous les pics de la première phase sont recouverts par les pics de la seconde.

- la possibilité de détermination structurale sur les composés monophasés par affinement des coordonnées atomiques à partir des données de la littérature.

- l'analyse quantitative dans le cas d'alliages polyphasés dont il sera fait état plus loin.

II.2.5 Conclusion

Les méthodes employées permettent, pour chaque échantillon, l'obtention de la nature, de la composition et des paramètres structuraux des phases en présence. Elles permettent donc de placer les points correspondants sur le diagramme de phases. En plus de cette caractérisation complète et pour certains échantillons, on a effectué une analyse quantitative des proportions des phases en équilibre qui est présentée dans le paragraphe suivant.

II.3 Analyse quantitative

Dans l'étude qui nous intéresse, sur certains échantillons, il est apparu nécessaire, non seulement de connaître la nature des phases en équilibre et leur composition, mais aussi leur proportion relative. Cela doit permettre une étude quantitative de l'influence de chaque phase sur les propriétés physiques du système dans son ensemble. Plus précisément, on évaluera l'influence de phases secondaires précipitées sur les propriétés d'hydrogénation des phases de

Laves C14 ou C15. La mesure exacte du taux de ces phases secondaires est capitale pour établir toute corrélation.

Dans ce but et pour s'assurer des résultats, trois méthodes indépendantes ont été employées. La première consiste à écrire les règles de conservation de la matière dans le système, la seconde fait appel à la métallographie quantitative, la troisième à l'analyse par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X des alliages.

II.3.1 Analyse quantitative par écriture des règles de conservation de la matière dans un système ternaire

Soient a, b et c les concentrations atomiques respectives des trois éléments A, B et C dans l'alliage ($a+b+c=1$). Soient a_i , b_i et c_i ces mêmes concentrations dans les différentes phases présentes ($a_i+b_i+c_i=1$). Ces concentrations sont mesurées par analyse à la microsonde électronique. x_i est la proportion atomique de la phase i ($\sum x_i=1$). Cela signifie que, pour 1 mole d'atome au total, x_i mole se trouveront dans la phase i.

Il faut maintenant écrire la répartition des atomes présents dans les différentes phases. Deux cas se présentent alors:

II.3.1.a Système à trois phases

$$\begin{aligned} \text{On a : } x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 &= a \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 &= b \\ x_1 c_1 + x_2 c_2 + x_3 c_3 &= c \end{aligned}$$

Le système a trois équations et trois inconnues. On obtient les proportions respectives de chacune des phases:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{bmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Si le point représentatif de la composition globale du système est bien à l'intérieur du triangle défini par les compositions des trois phases sur le diagramme d'équilibre, on a $x_1, x_2, x_3 > 0$.

II.3.1.b Système à deux phases

$$\begin{aligned} \text{On a : } x_1 a_1 + x_2 a_2 &= a \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 &= b \\ x_1 c_1 + x_2 c_2 &= c \end{aligned}$$

Comme $x_1+x_2=1$, on tire:

$$x_1 = \frac{a - a_2}{a_1 - a_2}$$

$$x_1 = \frac{b - b_2}{b_1 - b_2}$$

$$x_1 = \frac{c - c_2}{c_1 - c_2}$$

Comme les compositions des phases en équilibre ne peuvent être quelconque par rapport à la composition globale du système, ces trois rapports doivent être égaux. Cependant ceci n'est vrai que dans le cas où la conode (droite joignant sur le diagramme les points figuratifs des deux phases en équilibre) passe exactement par le point représentatif de la composition globale du système (figure ii.2).

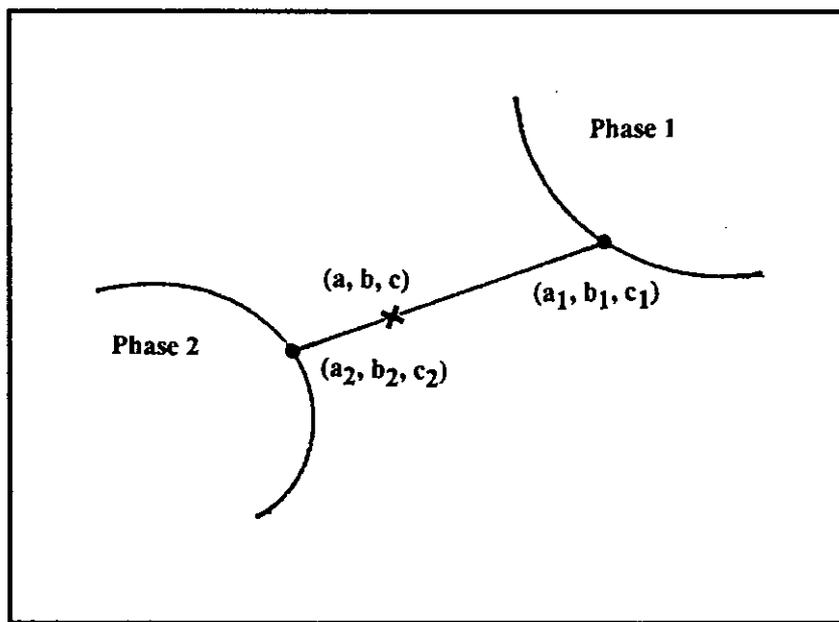


Figure ii.2: Equilibre à deux phases dans un système ternaire.

Dans le cadre de mesures expérimentales, ce n'est jamais rigoureusement le cas. On choisit alors pour x_1 la moyenne des valeurs obtenues pour les rapports présentant des dénominateurs assez grand par rapport à l'erreur expérimentale. Il est en effet clair que si les deux phases en présence ont des concentrations presque identiques pour l'un des éléments, ce n'est pas le rapport calculé sur la répartition de cet élément qui donnera la meilleure précision sur le pourcentage des phases.

II.3.1.c Obtention de la fraction massique

La fraction massique m_i de la phase i dans l'alliage est obtenue en divisant la masse de la phase i par la masse totale, soit:

$$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i}$$

où $M_i = a_i M_A + b_i M_B + c_i M_C$ (M_A , M_B et M_C sont les masses molaires des éléments) est la masse d'une mole d'atomes dans la phase i .

II.3.2 Analyse par métallographie quantitative

L'obtention du pourcentage des phases est obtenu après production d'une image faisant apparaître un contraste entre les phases présentes et analyse de l'image par comptage des surfaces respectives des phases. Bien que la métallographie optique offre dans notre cas des images de grande qualité et soit facile à mettre en oeuvre, nous ne disposons pas de la possibilité d'effectuer de l'analyse d'image digitale et l'analyse analogique (méthodes des aiguilles) ne nous a pas semblé suffisamment précise.

L'utilisation du microscope électronique à balayage déjà décrit couplé à un dispositif d'analyse d'image permet l'acquisition in-situ de l'image et son traitement immédiat.

Les échantillons sont ceux utilisés pour l'analyse à la microsonde et la métallographie. Le contraste entre les phases est provoqué par la différence de numéro atomique moyen. Dans l'étude qui nous intéresse, les échantillons se composent de deux phases:

- phase de Laves de composition approximative $Zr_{33}Ni_{33}Cr_{33}$ apparaissant foncée
- phase binaire du système Zr-Ni de composition proche de $Zr_{45}Ni_{55}$ apparaissant claire.

L'image est digitalisée en niveau de gris sur 262144 pixels (512x512) auxquels sont affectés une intensité de 0 (noir) à 255 (blanc).

Le traitement se fait ensuite, faute d'un logiciel vraiment approprié, par visualisation de l'histogramme représentant le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris sur lequel on distingue une séparation nette des deux pics correspondant aux deux phases en présence.

Le niveau du seuil est choisi au minimum de l'histogramme entre les deux pics. Le rapport des surfaces est alors obtenu par comptage des pixels avant et après le seuil. La figure ii.3 représente schématiquement ce traitement.

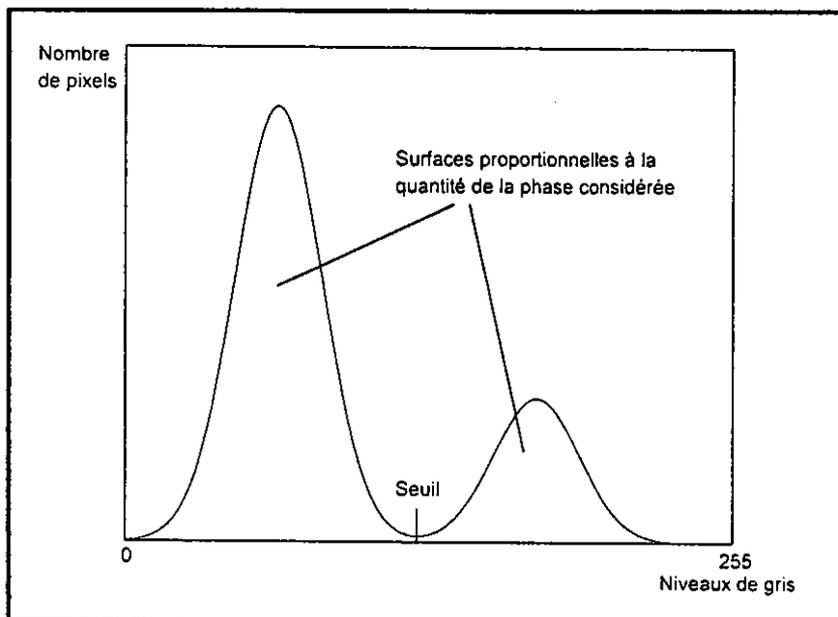


Figure ii.3: Histogramme de répartition des niveaux de gris et détermination des pourcentages de phases.

Le rapport des surfaces est identique au rapport des volumes au sein de l'échantillon dans une structure isotrope. Une correction prenant en compte les différences de densité est appliquée afin d'obtenir les pourcentages massiques de chaque phase.

Un dizaine d'images représentatives sont réalisées sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les pourcentages donnés sont la moyenne des valeurs trouvées. Les écarts types sont de l'ordre de 1% à 2%.

II.3.3 Analyse par diffraction des rayons X

La méthode de Rietveld trouve ici une de ses applications les plus intéressantes dans la mesure où, traitant le diagramme de diffraction de façon globale, elle permet une beaucoup plus grande précision que les méthodes quantitatives classiques qui prennent en compte seulement les intensités relatives des pics les plus importants [Hill 91].

L'intensité diffractée est proportionnelle à la quantité de matière mise en jeu. Le rapport des facteurs d'échelle pondérés par les masses et les volumes de maille de chacune des phases en présence permet d'obtenir les fractions massiques. Ces valeurs sont données par le programme d'affinement.

Cependant, des problèmes importants de précision sont posés par la micro-absorption des particules et plus particulièrement par les différences de coefficient d'absorption entre les phases. De façon à corriger cet effet, une théorie a été élaborée par Brindley [Brindley 45] qui classe les particules en fonction du produit, μD , du coefficient d'absorption linéaire et de la taille moyenne des cristallites. Pour les particules fines ($\mu D < 0.01$), aucune correction n'est nécessaire. Pour les particules moyennes ($0.01 < \mu D < 1$), une formule de correction est proposée. Pour les particules grossières ($\mu D > 1$), il apparaît qu'aucun traitement rigoureux n'est possible.

Dans notre cas, les phases en présence ont des coefficients d'absorption très élevés. La phase principale a une composition proche de $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ et un coefficient d'absorption $\mu=1100\text{cm}^{-1}$ ($1/\mu=9\mu\text{m}$), les phases secondaires sont $ZrNi$, Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10} pour lesquelles $\mu=770\text{cm}^{-1}$ ($1/\mu=13\mu\text{m}$). Les tailles des particules sont de l'ordre de $20\mu\text{m}$ mais les tailles des cristallites peuvent varier entre environ $5\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ (les phases secondaires sont en général très finement précipitées au sein de la matrice). Le calcul des produits μD conduit à classer les particules comme très grossières.

Cependant des essais préliminaires ont montré que les résultats donnés par le programme sans aucune correction d'absorption étaient cohérents. Un étalonnage plus systématique a alors été effectuée pour valider la méthode.

Des échantillons ont été préparés par mélange de poudres ($<63\mu\text{m}$) obtenues à partir des composés $ZrCr_2$ (C15) et Zr_7Ni_{10} monophasés. Une difficulté expérimentale provient du fait que les poudres se mélangent difficilement ce qui peut conduire à des erreurs lors de la préparation de l'échantillon. Un minimum de poudre est employé de façon à ce que toute la poudre adhère à la plaquette utilisée pour l'analyse aux rayons X et un mélange intime est effectué par tamisage simultané des deux poudres.

Le tableau ii.4 présente les résultats d'analyse quantitative obtenus par la méthode de Rietveld sur ces échantillons sans aucune correction liée à la taille des particules ni aux coefficients d'absorption ($\mu_{ZrCr_2}=1417\text{cm}^{-1}$, $\mu_{Zr_7Ni_{10}}=766\text{cm}^{-1}$). L'accord est excellent entre les valeurs réelles et mesurées. Il semble donc que le modèle théorique développé par Brindley ne soit pas nécessaire pour nos échantillons malgré une micro-absorption si importante que la pénétration des rayons X ne dépasse pas l'échelle du grain. En tout cas, la méthode peut être considérée comme valable puisque nous l'employons avec des particules plus fines et des coefficients d'absorption moins différents que pour les échantillons utilisés pour l'étalonnage.

Pourcentage massique de phase Zr_7Ni_{10} réel	Pourcentage massique de phase Zr_7Ni_{10} obtenu par analyse de Rietveld
21.4	19.0
40.3	39.6
59.8	59.4

Tableau ii.4: Etalonnage de l'analyse quantitative par diffraction des rayons X sur des mélanges $ZrCr_2$ - Zr_7Ni_{10} .

II.3.4 Discussion

Nous proposons ici une comparaison des trois méthodes employées en mettant l'accent sur les difficultés de mise en oeuvre et sur les sources d'erreur.

II.3.4.a Loi de conservation de la matière

La méthode est à la fois simple dans son principe et dans son traitement. Dans la mesure où la composition de départ est parfaitement connue et où les pertes de masses lors de la synthèse sont négligeables (<0.5%), la seule source d'erreur provient de la précision de l'analyse par microsonde électronique. L'avantage est que l'on peut se rendre compte dans la plupart des cas pour les échantillons biphasés d'une déviation importante en traçant sur le diagramme de phases la conode joignant les points représentatifs des compositions analysées qui doit théoriquement passer par le point représentatif de la composition globale du système. Il faut noter d'autre part que la méthode est d'autant plus précise que les compositions des phases sont différentes. Comme on le verra, elle est donc mal adaptée pour la mesure des taux de phase C14 et C15 quand les deux sont simultanément présentes au sein d'un échantillon.

II.3.4.b Métallographie quantitative

Cette méthode avec le protocole employé et des échantillons de structure isotrope et homogène donne de bons résultats quand le contraste est bien marqué entre les deux phases. On a donc besoin d'une différence sensible de composition ce qui est toujours observé sauf, une nouvelle fois pour l'équilibre entre les phases C14 et C15. Cependant, si une des phases est très minoritaire, la séparation des pics dans l'histogramme des niveaux de gris devient difficile. Une source d'erreur peut provenir de la qualité de l'échantillon: nécessité d'un polissage plan sans relief dû à la différence de dureté des phases, absence de fissures et de porosité. Pour cela le polissage est généralement effectué à la main plutôt qu'à la polisseuse et donne des résultats excellents.

II.3.4.c Analyse par diffraction des rayons X

La méthode comble les lacunes des deux méthodes précédentes dans au moins deux cas:

- Quand un mélange entre les phases C14 et C15 de compositions très proches mais de nature cristalline différente est observé, c'est la seule méthode qui puisse quantifier chacune des phases.
- Quand une phase secondaire apparaît en très faible quantité, la méthode, bien qu'entachée d'une certaine erreur liée à la prise en compte des formes des petites raies, permet la détermination du pourcentage de façon plus précise.

Par contre, on a besoin d'une bonne cristallinité des phases secondaires ce qui, pour ZrNi et Zr₉Ni₁₁ n'est pas toujours observé. Dans la mesure où un étalonnage a été fait, il semble ne pas y avoir d'erreur systématique possible.

II.3.4.d Conclusion

La détermination quantitative dans un échantillon polyphasé est un problème difficile surtout dans la mesure où une bonne précision absolue est souhaitée. C'est pourquoi, on ne s'est pas limité à l'utilisation d'une seule méthode mais que trois méthodes différentes ont été employées. Les sources d'erreur dans chacun des cas ont des origines différentes, c'est pourquoi, dans la mesure où les trois résultats concorderont, on pense atteindre une précision suffisante sur le pourcentage obtenu.

II.4 Synthèse des hydrures par réaction solide-gaz et caractérisation

II.4.1 Synthèse, mesures de capacité et mesures d'isothermes

II.4.1.a Préparation de l'échantillon

L'alliage massif est introduit en boîte à gants sous atmosphère d'argon (70ppm O₂). Il est réduit en poudre à l'aide d'un mortier en agate puis tamisé. Nous utilisons pour l'hydrogénation environ 500mg de poudre de granulométrie inférieure à 63µm. L'échantillon est alors placé dans un porte-échantillon étanche. Celui-ci est sorti de la boîte à gant et placé immédiatement sur le banc d'hydrogénation, l'échantillon n'est donc jamais mis en contact avec l'air ce qui diminuerait sa réactivité.

Le banc d'hydrogénation se compose de différents volumes étalonnés et thermostatés à 25°C reliés entre eux par des capillaires de cuivre munis de vannes permettant de les isoler. Au centre du montage est placé un capteur de pression à jauge de contraintes fournissant un signal proportionnel à la pression (capteur 0-10bar ou 0-1bar, précision 0.2%). A cet endroit sont reliés un capillaire extérieur en cuivre au bout duquel vient se placer le porte-échantillon thermostaté lui aussi à la température voulue, une entrée d'hydrogène et une sortie menant à une pompe primaire. Le vide est effectué dans le porte-échantillon et est maintenu une nuit à température ambiante.

II.4.1.b Principe de la mesure

La méthode de mesure utilisée est dite volumétrique. On introduit une certaine quantité d'hydrogène dans un volume connu. La mesure de la pression donne, par l'intermédiaire de la loi des gaz parfaits le nombre de moles introduites dans le banc d'hydrogénation. Après mise à l'équilibre thermique, le gaz est détendu dans le porte-échantillon. Après la détente, la variation de pression correspond à l'absorption d'hydrogène et est suivie sur un enregistreur. Quand l'équilibre est atteint (quand la pression ne varie plus), la valeur finale de la pression est mesurée et permet le calcul de la quantité absorbée par différence à la pression initiale. Par exemple si l'échantillon est sous vide au départ et à la même température que le reste du montage (25°C), le nombre de moles absorbées n est donné par:

$$n = \frac{P_i V_i - P_f V_f}{RT}$$

où V_i est le volume dans lequel on a introduit initialement l'hydrogène,
 V_f est le volume initial plus le volume du porte-échantillon,
 P_i est la pression d'hydrogène initiale dans le volume V_i ,
 P_f est la pression d'équilibre.

La capacité sera exprimée soit en atome d'hydrogène par unité de formule (H/formule), soit en atome d'hydrogène par atome métallique (H/M), soit, notamment pour les alliages polyphasés, en millimole d'atomes d'hydrogène par gramme de matériau (mmolH/g). Cette dernière unité permet le passage direct en unités électrochimiques selon 1mmolH/g=26.8mAh/g. A titre d'exemple, pour une phase de Laves de masse molaire 200g, on a: 3H/formule=1H/M=15mmolH/g=400mAh/g.

L'utilisation du banc d'hydrogénation donne lieu à deux types de mesures distinctes: mesure de capacité de l'hydrure sous une pression donnée et mesure d'isothermes.

II.4.1.c Mesures de capacité

Dans nos conditions expérimentales, la température de l'échantillon est de 25°C. Il est au départ sous vide. La pression initiale dans le banc est de 10bar. La pression finale mesurée est alors d'environ 7bar. Une seconde absorption est alors réalisée pour obtenir la capacité sous 10bar (valeur significative pour des comparaisons avec les mesures électrochimiques). L'alliage est désorbé à 80°C sous vide primaire dynamique et au moins deux autres absorptions complètes sont effectuées. Les valeurs obtenues alors sont reproductibles et toujours inférieures à la capacité de première hydrogénation à cause d'une désorption incomplète de l'hydrure. Ces valeurs seront appelées capacité réversible de l'hydrure.

II.4.1.d Mesures d'isothermes

Les mesures d'isothermes sont effectuées après plusieurs cycles d'absorption-désorption totale. Chaque point de mesure est réalisé de la même façon que pour une absorption totale à la différence que la quantité d'hydrogène mise en jeu est beaucoup plus faible (la pression et les volumes utilisés sont réduits): on obtient donc un faible incrément de capacité sur le diagramme pression-composition. Après chaque point, l'échantillon est isolé sous sa pression d'équilibre et un nouvel incrément de capacité est réalisé. La courbe isotherme est alors décrite en une dizaine de points. La désorption est effectuée de la même façon en mettant l'échantillon en contact avec un volume dans lequel on a fait le vide. On suit alors l'augmentation de la pression après ouverture du porte-échantillon correspondant à la désorption.

II.4.2 Mesures granulométriques

Afin d'évaluer la décrépitation sous l'effet de l'absorption d'hydrogène des phases de Laves dans le système étudié, des mesures granulométriques ont été effectuées sur des poudres avant et après hydruration. Deux méthodes ont permis ce type d'évaluation: l'observation au microscope électronique à balayage, le tamisage et la mesure granulométrique par diffraction laser.

II.4.2.a Observation au microscope électronique à balayage

La poudre est dispersée sur un support enduit de laque d'argent. L'échantillon est observé en électrons secondaires. On peut alors mesurer les tailles des particules et observer leur morphologie.

II.4.2.b Diffraction par laser

La lumière cohérente d'un laser traverse l'échantillon du produit à analyser en suspension dans l'eau. Il en résulte une diffraction du faisceau lumineux. La répartition de l'énergie dans la figure de diffraction observée à l'infini dépend de la dimension des éléments diffractants. L'analyse de cette énergie permet d'obtenir l'histogramme de répartition des particules en fonction de leur taille.

II.4.2.c Complémentarité des méthodes

La diffraction laser est une méthode globale qui donne la répartition du nombre de particules assimilées à des sphères en fonction de leur taille. L'observation au microscope électronique à balayage est faite sur une quantité d'échantillon plus restreinte mais permet la visualisation de la surface de chaque grain. On peut ainsi voir l'amorce de fissures et prévoir la taille finale des particules après des cycles ultérieurs d'hydrogénation.

II.4.3 Caractérisation structurale des hydrures

II.4.3.a Diffraction des rayons X

Des enregistrements de diagrammes de diffraction sont effectués sur les hydrures soit totalement chargés (hydrures des phases binaires du système Zr-Ni), soit à mi-plateau de façon à observer la coexistence des phases α et β (phases de Laves). La poudre est simplement sortie du porte-échantillon à l'air et déposée sur la plaquette. Pour des hydrures ayant de faibles pressions d'équilibre, aucune désorption n'est observée. L'enregistrement et le dépouillement ne diffèrent pas de ce qui a été précédemment décrit.

II.4.3.b Diffraction de neutrons

Intérêt de la diffraction de neutrons pour l'étude des hydrures

En diffraction des rayons X, les centres diffusants sont les électrons. Le facteur de diffusion f_0 est proportionnel au nombre d'électrons. Ceci a deux conséquences:

- les atomes légers diffusent peu les rayons X et leur contribution est très faible par rapport aux atomes lourds.
- deux atomes proches dans la classification périodique sont indiscernables.

Ces deux phénomènes limitent l'étude par diffraction X des hydrures des phases de Laves ternaire de notre système: l'hydrogène est complètement masqué par les autres atomes et on ne peut différencier le chrome du nickel réparti dans le cas d'une structure C14 sur deux sites cristallographiques différents.

En diffraction de neutrons, le centre diffusant est le noyau et l'amplitude diffusée est sans rapport avec la position dans la classification périodique. Ce type de technique permet donc, dans certains cas, à la fois de localiser les atomes légers dans une structure et de différencier des atomes de masses atomiques voisines.

Dans la théorie de la diffusion des neutrons, la section efficace de diffusion est la somme des termes:

$$\sigma = S_C + \tau_i$$

où S_C est la section efficace de diffusion cohérente participant à la diffraction et τ_i la section efficace de diffusion incohérente qui contribue au bruit de fond.

La valeur de la diffusion incohérente pour l'hydrogène est si élevée que l'on préfère le substituer dans les expériences sur les hydrures par un isotope: le deutérium. Cela n'implique pratiquement aucun effet sur le comportement thermodynamique des hydrures.

Le tableau ii.5 donne la liste des différents éléments entrant en jeu dans l'expérience réalisée et permet leur comparaison.

Elément	S_c	τ_i
H	1.8	79.9
D	5.6	2.0
Zr	6.4	0.2
Ni	13.3	5.2
Cr	1.7	1.8

Tableau ii.5: Comparaison des sections de diffusion (en barn= $100 \cdot 10^{-30} \text{m}^2$) pour les différents éléments.

Détails expérimentaux

-Préparation de l'échantillon

Environ 7g du composé intermétallique sont réduits en poudre ($<36\mu\text{m}$) en boîte à gants sous argon et introduits dans un tube de silice cylindrique qui sert de porte-échantillon. L'absorption se déroule de la même manière qu'il a été précédemment décrit. Elle a lieu spontanément après la mise en contact de l'échantillon avec le deutérium. Après l'absorption, l'échantillon est isolé sous une pression de deutérium de l'ordre de 3bar.

-Déroulement de l'expérience

L'expérience de diffraction de neutrons a été effectuée au Laboratoire Léon Brillouin (CE Saclay) sur l'instrument 3T₂. La longueur d'onde est 1.226Å.

L'échantillon dans le tube de silice est soumis au flux de neutrons à température ambiante. L'enregistrement du diagramme est réalisé grâce à un multidétecteur tournant de 6° à 120° (2θ) par pas de 0.05°.

-Dépouillement

Le diffractogramme obtenu est analysé par la méthode de Rietveld selon un protocole similaire à celui décrit pour les rayons X. Le fort bruit de fond produit par l'environnement de silice est interpolé entre les pics. Les facteurs d'agitation thermique ont été affinés mais indépendamment des taux d'occupation à cause d'une trop forte corrélation entre ces deux types de paramètres. Les valeurs obtenues par diffraction de neutrons sont en général meilleures que celles obtenues par diffraction des rayons X. Cela est dû à une meilleure précision des mesures d'intensité à fort θ (relié au fait que les facteurs de diffusion sont

indépendants de θ), à la géométrie de type Debye-Scherrer et à une absorption moins importante de l'échantillon.

II.5 Mesures électrochimiques

II.5.1 Mise en forme des électrodes

Les échantillons sont réduits en poudre ($<36\mu\text{m}$) par broyage mécanique et tamisés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La technique de mise en forme utilisée est dite technologie "latex". La poudre métallique (25%) est mélangée avec de la poudre de nickel ($<5\mu\text{m}$) (70%) et de fines particules de PTFE (polytétrafluoroéthylène) en solution ammoniacquée (5%). Le tout est alors mouillé à l'éthanol. La pâte ainsi obtenue est étendue plusieurs fois au rouleau, le temps d'évaporer l'alcool. On réalise ainsi la fibrillation du PTFE qui va assurer la cohésion de l'ensemble et on finit par obtenir une feuille de latex de 0.3mm d'épaisseur.

Cette technologie présentent de nombreuses qualités:

- facilité de mise en oeuvre
- poudre mise en forme de façon compacte et manipulable
- élasticité autorisant l'expansion du matériau lors de l'hydruration en évitant la décohésion des grains
- excellente conductivité électrique et bonne percolation grâce à la poudre de nickel
- porosité permettant une bonne imprégnation de l'électrode

Deux plaques de 5cm^2 et 0.3mm d'épaisseur sont découpées puis comprimées sur chaque face du collecteur de courant (grille de nickel). Le fil assurant le contact électrique est lui aussi en nickel.

II.5.2 Réalisation d'un accumulateur nickel-hydrure

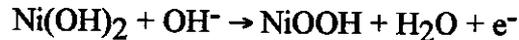
On fabrique un accumulateur nickel-hydrure en associant à cette électrode une électrode positive en oxyhydroxyde-dihydroxyde de nickel fournie par la SAFT et largement surcapacitive. Un séparateur en polyamide est utilisé pour éviter la mise en court-circuit. Le récipient est alors rempli de potasse concentrée (8.7N). Le PTFE présentant un caractère hydrophobe marqué, il faut réaliser l'imprégnation de l'électrode plongée dans la potasse par pompage sous vide.

Les essais électrochimiques sont tous réalisés sur ce type d'accumulateur en régime intensostatique (à courant constant) soit en cellule étanche soit en cellule ouverte.

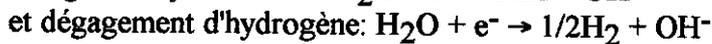
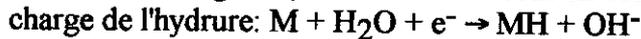
II.5.2.a Mesure en accumulateur étanche

Comme on va le voir, l'avantage de cette méthode bien que plus difficile à mettre en oeuvre que le test en cellule ouverte est la possibilité d'obtenir la valeur des capacités de charge.

En effet durant la charge, l'électrode positive étant surcapacitive, aucun dégagement de gaz (O₂), n'est observé. La seule réaction est:



alors qu'à l'électrode négative, deux réactions sont en compétition:



La mesure de la pression dans la cellule permet de faire la part des deux réactions et donc de mesurer la capacité chargée.

A courant constant i et au temps t :

$-x(t) = \frac{it}{F}$ est le nombre de moles d'électrons fournies à l'électrode négative

$-y(t) = 2 \left(\frac{P(t)}{T(t)} - \frac{P(0)}{T(0)} \right) \frac{V}{R}$ où V est le volume de la cellule et P et T la pression et la

température du gaz, est le nombre de moles d'électrons ayant été engagées dans la réaction de dégagement d'hydrogène.

La capacité chargée est alors donnée par:

$$C(t) = \frac{(x(t) - y(t))F}{m}$$

En décharge, aucun dégagement de gaz n'est observé. La simple mesure du temps de décharge permet la détermination de la capacité par:

$$C = \frac{it}{m}$$

La cellule utilisée est en acier inoxydable. Elle est équipée d'un capteur de pression (0-10bar) de même type que ceux utilisés en volumétrie et d'une sonde de température. La cellule plonge dans un bain thermostaté à 25°C. Toutes les mesures et calculs sont effectués par une centrale d'acquisition pilotée par un micro-ordinateur.

Une précharge est effectuée (1h à un régime de 80mA/g). Elle est suivie d'un traitement de décapage de la surface par la potasse à chaud qui consiste à placer l'accumulateur pour 3h dans une étuve à 70°C. Le régime utilisé pour la charge est 40mA/g. On effectue une première décharge à 80mA/g qui est stoppée quand la tension aux bornes de l'accumulateur devient inférieure à 0.9V. Après un temps de relaxation qui permet la diffusion et la mise à l'équilibre de l'électrode et de l'électrolyte, une décharge complémentaire est effectuée à 40mA/g et une troisième à 20mA/g.

II.5.2.b Mesure en accumulateur ouvert

Les électrodes imprégnées sont placées dans des récipients en plastique. Seules les capacités de décharge peuvent être mesurées car on ne mesure pas le dégagement d'hydrogène

à la charge. Par contre, on peut monter plusieurs éléments en série, chacun des éléments étant isolé indépendamment des autres en fin de décharge.

Les conditions expérimentales sont identiques (précharge, décapage, régimes). L'évolution des tensions aux bornes est suivie sur un enregistreur multi-voie et la capacité de décharge est mesurée de la même façon que précédemment.

II.6 Conclusion

Les méthodes expérimentales mises en oeuvre permettent la synthèse et la caractérisation fine d'un point de vue métallurgique des échantillons notamment concernant la nature, la composition et la quantification des phases en présence. Nous disposons ensuite des moyens de synthétiser les hydrures de composés intermétalliques et de les caractériser thermodynamiquement et structurellement. Enfin, les mesures électrochimiques permettent la détermination des paramètres les plus intéressants: capacités de charge et de décharge des électrodes étudiées.

Les méthodes employées sont donc assez complètes et complémentaires. Elles permettent de suivre et de contrôler toutes les étapes entre la synthèse métallurgique et la mise en application des alliages.

Chapitre III

Le système ternaire Zr-Ni-Cr

III.1 Données bibliographiques

Avant d'entreprendre l'étude du système ternaire, nous avons effectué une synthèse de la bibliographie existant sur les systèmes binaires et sur le système ternaire considéré.

III.1.1 Le système Ni-Cr

Ce système a été évalué par Nash [Massalsky 86] (figure iii.1). Il est caractérisé par un eutectique à 56at%Cr à 1345°C et par la formation d'une phase de basse température autour de la composition CrNi_2 . La solubilité très importante du nickel dans Cr à la température eutectique décroît rapidement à plus basse température. A 1000°C, les solubilités évaluées sont de 45at%Cr dans Ni et 5at%Ni dans Cr.

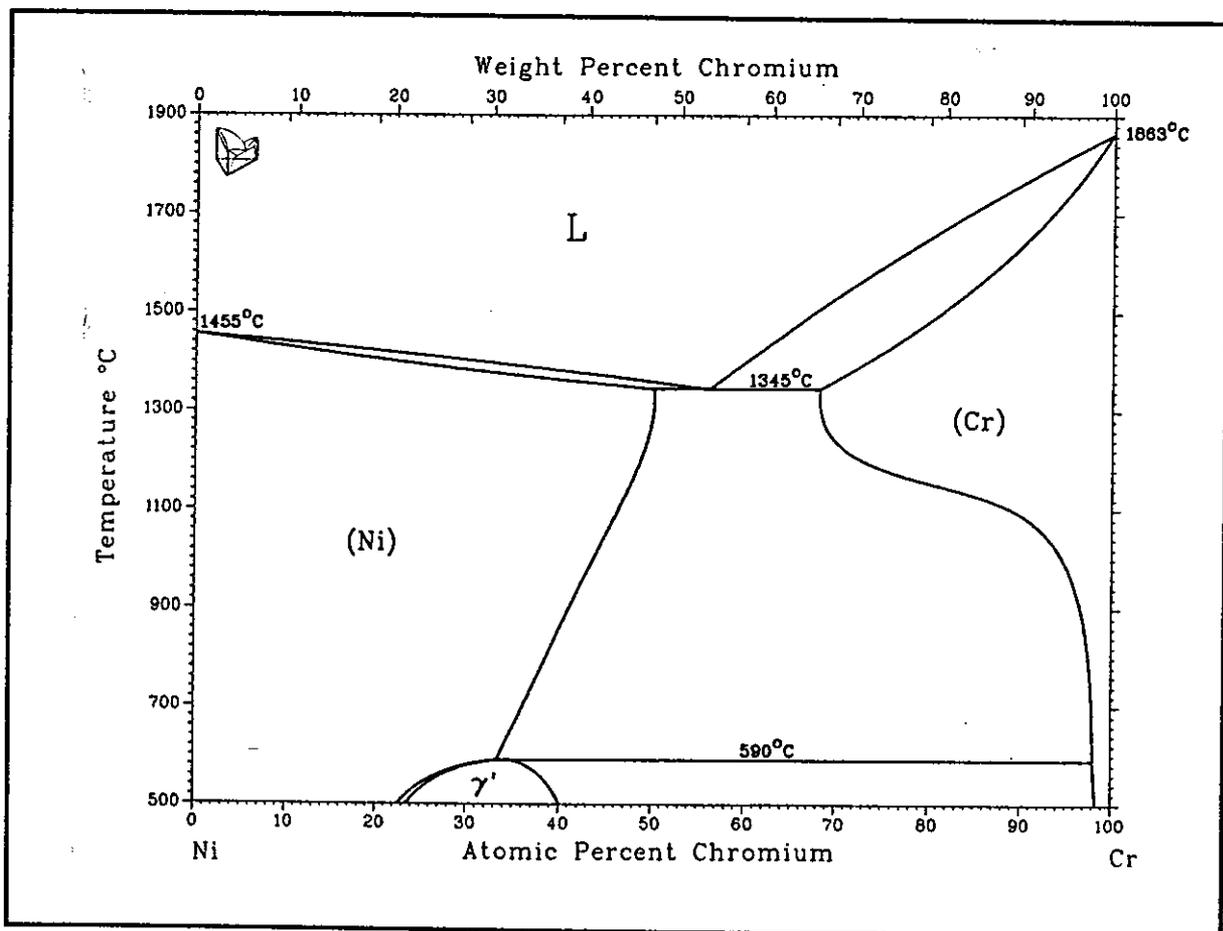


Figure iii.1: Le système binaire Ni-Cr [Massalsky 86].

III.1.2 Le système Zr-Cr

Le diagramme de phases servant de référence pour cette étude est celui proposé par Arias et Abriata [Arias 86]. Ces auteurs ont fait la synthèse de la bibliographie existant jusqu' en 1983 et proposent le diagramme reproduit figure iii.2. Celui-ci est caractérisé par la présence, outre les solutions solides terminales, du composé $ZrCr_2$ qui offre la particularité d'exister sous les 3 variétés de phases de Laves C15 (α), C36 (β) et C14 (γ).

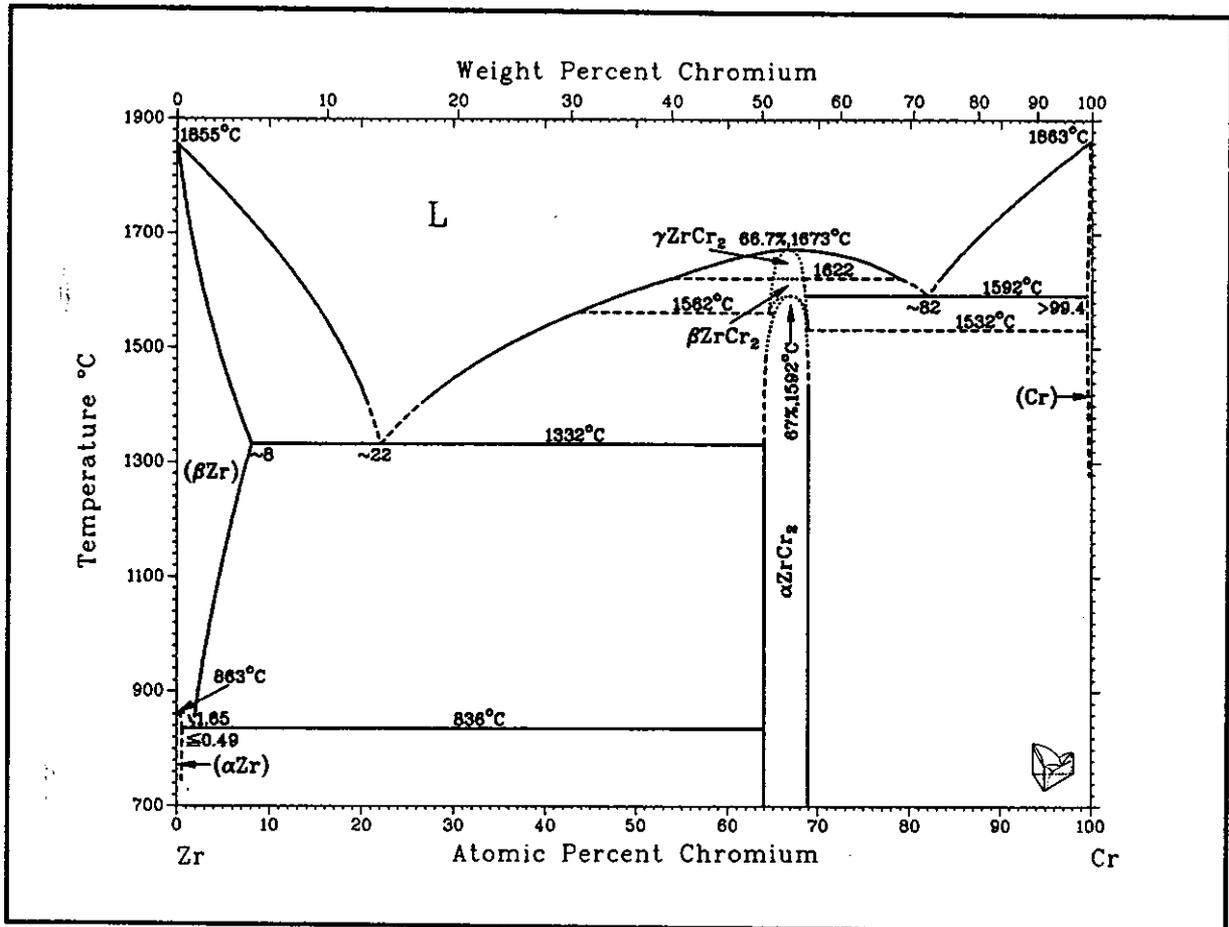


Figure iii.2: Le système binaire Zr-Cr [Arias 86].

Nous présentons ici les données sur les phases que nous rencontrerons à 1000°C dans le domaine de composition étudié en nous arrêtant plus particulièrement sur le polymorphisme de $ZrCr_2$.

III.1.2.a Cr

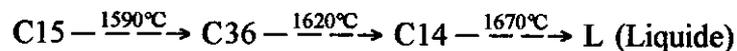
La solubilité du zirconium dans Cr est selon Domagala [Domagala 63] inférieure à 0.6at% à 1000°C. Les données structurales utilisées comme point de départ des affinements des diagrammes de diffraction figurent dans le tableau iii.1.

Phase: Cr					
Structure type: W					
Groupe d'espace: I m -3 m					
Paramètre: a=2.884Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Cr	2a	0	0	0	1

Tableau iii.1: Structure de la phase Cr [Smirnov 65].

III.1.2.b ZrCr₂

Petkov et coll. [Petkov 73] proposent un domaine d'existence à 900°C de 64 à 69at%Cr. En ce qui concerne l'évolution des structures en fonction de la température, il faut noter que des temps de mise à l'équilibre très longs même à haute température avaient conduit à des erreurs, la structure C14 ayant été considérée et l'étant encore parfois aujourd'hui comme structure de basse température [Hansen 58]. Petkov et coll. [Petkov 73] ont cependant levé toute incertitude concernant la succession des phases pour la composition stoechiométrique:



Le diagramme de la figure iii.3 [Arias 86] est basé essentiellement sur ce travail ainsi que sur celui de Svechnikov et Spector [Svechnikov 71]. Il fait notamment apparaître pour les alliages riches en zirconium et riches en chrome les températures de décomposition de la phase C36 selon une réaction métatectique à 1562°C et eutectoïde à 1532°C. Le type de réaction mettant en jeu les phases de Laves C14 et C36 sont par contre inconnues.

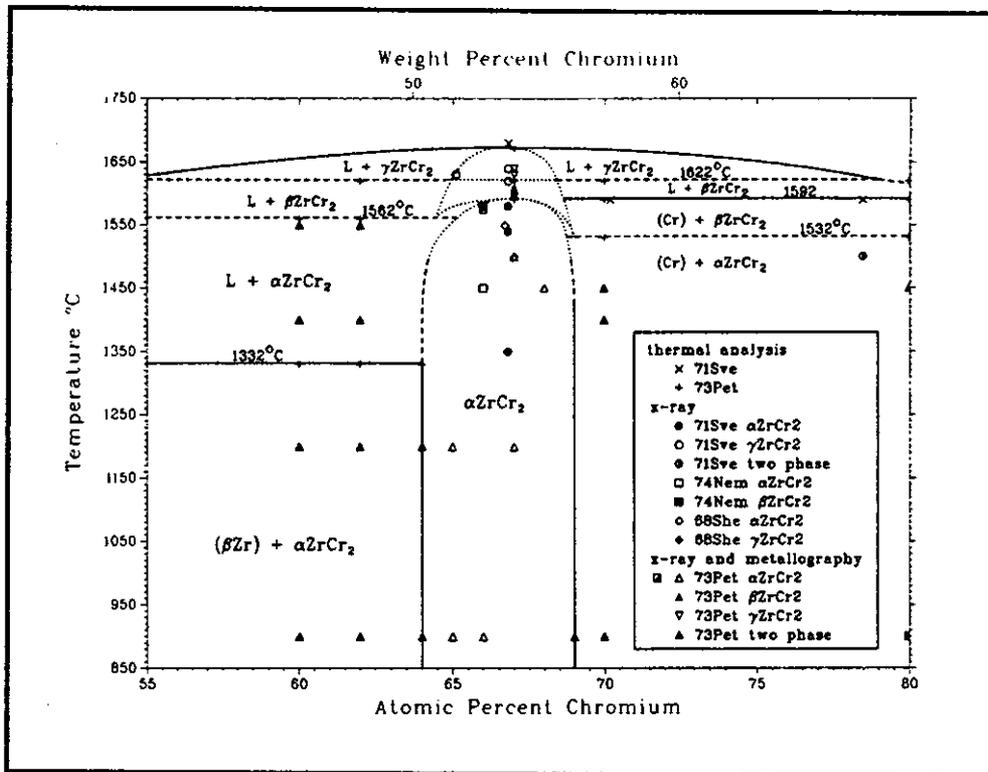


Figure iii.3: Diagramme de phases Zr-Cr dans la région de $ZrCr_2$ [Arias 86].

Les données cristallographiques sur les 3 phases sont résumées tableaux iii.2 à iii.4. On constatera notamment que les volumes de maille ramenés à une unité AB_2 sont sensiblement identiques aux erreurs expérimentales près sur les déterminations de paramètres et le contrôle exact de la stoechiométrie.

Phase: $ZrCr_2$ C15					
Structure type: $MgCu_2$					
Groupe d'espace: $Fd\bar{3}m$ (description centrosymétrique)					
Paramètre: $a=7.215\text{\AA}$ $V_{AB_2}=46.95\text{\AA}^3$					
Atomes	Sites	x	y	z	n
Zr	8a	1/8	1/8	1/8	1
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	1

Tableau iii.2: Structure de la phase $ZrCr_2$ C15 [Petkov 73].

Phase: ZrCr ₂ C36	
Structure type: MgNi ₂	
Groupe d'espace: P 6 ₃ /m m c	
Paramètres:	a=5.100Å c= 16.61Å V/AB ₂ =46.77Å ³

Tableau iii.3: Données structurales sur la phase ZrCr₂ C36 [Petkov 73].

Phase: ZrCr ₂ C14					
Structure type: MgZn ₂					
Groupe d'espace: P 6 ₃ /m m c					
Paramètres: a=5.102Å c=8.273Å V/AB ₂ =46.62Å ³					
Atomes	Sites	x	y	z	n
Zr	4f	1/3	2/3	z=0.057	1
Cr1	2a	0	0	0	1
Cr2	6h	x=0.829	2x	1/4	1

Tableau iii.4: Structure de la phase ZrCr₂ C14 [Suprunenko 84].

III.1.3 Le système Zr-Ni

Le diagramme de phases repris figure iii.4 est celui proposé par Nash et Jayanth [Nash 84]. Ces auteurs ont fait la synthèse de toutes les publications jusqu'en 1984. L'évaluation proposée est basée principalement sur les travaux de Kramer [Kramer 59], Kirkpatrick et Larsen [Kirkpatrick 61] et Bsenko [Bsenko 79].

Le système est caractérisé par la présence de 8 phases intermédiaires dont 3 sont congruentes (Zr₂Ni₇, ZrNi et Zr₂Ni), 4 se forment par réaction péritectique (ZrNi₅, Zr₈Ni₂₁, Zr₇Ni₁₀ et Zr₉Ni₁₁) et une par réaction péritectoïde (ZrNi₃). Cette dernière phase est la seule à ne pas être stable à 1000°C. Outre ces précédentes réactions, on constate la présence de 4 eutectiques (L→Ni+ZrNi₅, L→Zr₈Ni₂₁+Zr₇Ni₁₀, L→ZrNi+Zr₂Ni et L→Zr₂Ni+βZr) et les décompositions eutectoïdes de βZr et de Zr₉Ni₁₁.

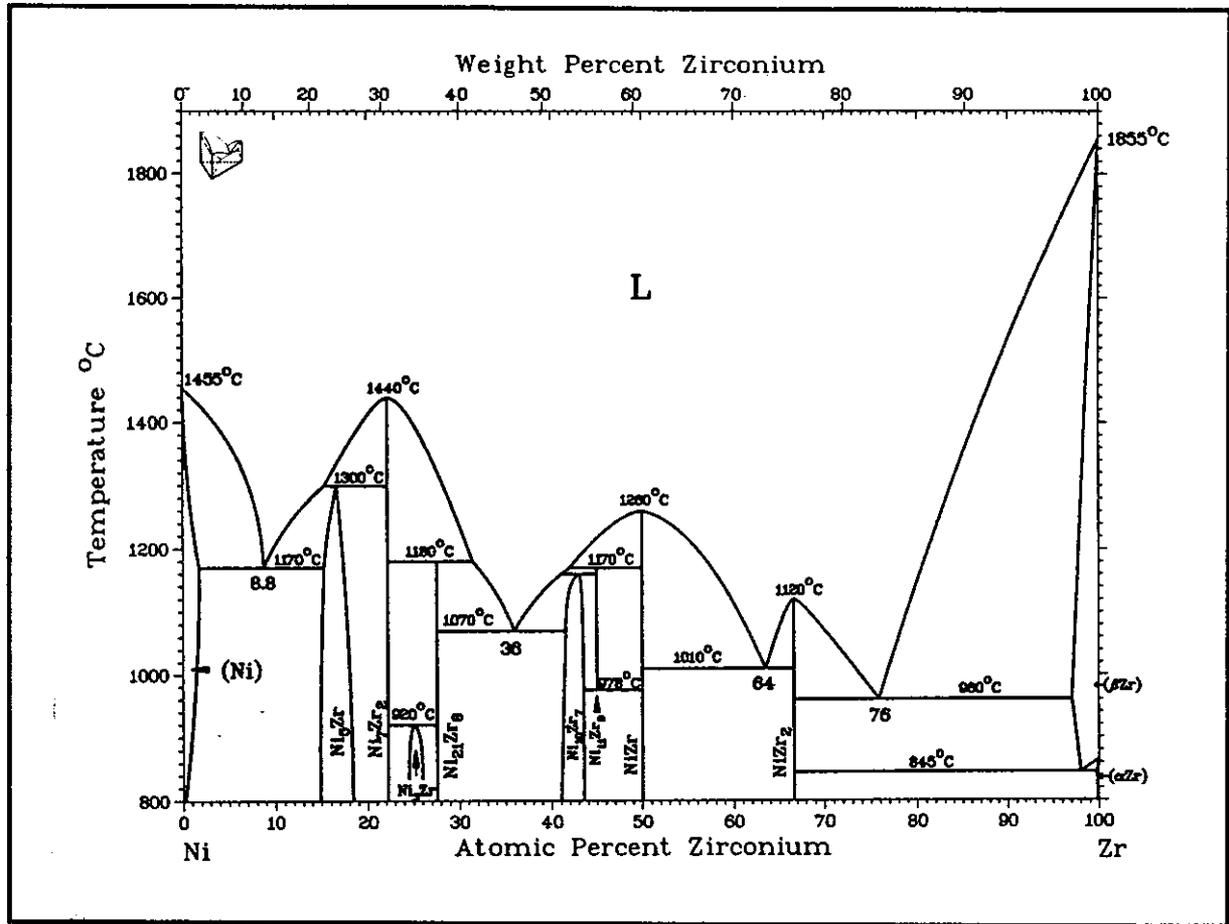


Figure iii.4: Diagramme de phases Zr-Ni [Nash 84].

Le tableau iii.5 dresse la liste de toutes les phases du diagramme et résume les données thermodynamiques et cristallographiques existantes.

Phase	Formation	Décomposition	Domaine d'existence (at%Zr)	Groupe d'espace	Structure type
Ni	congruente	-	0-2	F m -3 m	Cu
ZrNi ₅	péritectique (1300°C)	-	voir texte	F -4 3 m	AuBe ₅
Zr ₂ Ni ₇	congruente (1440°C)	-	22.2	C 2/m	-
ZrNi ₃	péritectoïde (920°C)	-	24.5-26.0	P 6 ₃ /m m c	SnNi ₃
Zr ₈ Ni ₂₁	péritectique (1180°C)	-	27.6	P -1	Hf ₈ Ni ₂₁
Zr ₇ Ni ₁₀	péritectique (1160°C)	-	41-43.5	A ba2 ou Pbca (voir texte)	-
Zr ₉ Ni ₁₁	congruente (1170°C)	eutectoïde (978°C)	45	I 4/m	Zr ₉ Pt ₁₁
ZrNi	congruente (1260°C)	-	50	C m c m	CrB
Zr ₂ Ni	congruente (1120°C)	-	66.7	I 4/m c m	Al ₂ Cu
βZr	congruente (1855°C)	allotropique (865°C) eutectoïde (845°C)	97-100	I m -3 m	W
αZr	allotropique (865°C)	-	99.8-100	P 6 ₃ /m m c	Mg

Tableau iii.5: Les différentes phases du système Zr-Ni.

Nous présentons ensuite un descriptif plus détaillé de chacune des phases présentes à 1000°C avec notamment les données structurales utilisées comme point de départ des affinements de structure et celles sur les solubilités à la température étudiée.

III.1.3.a Ni

D'après Kramer [Kramer 59], la solubilité du zirconium dans Ni est inférieure à 1at% à 1000°C. Les données structurales sur le nickel sont résumées dans le tableau iii.6.

Phase: Ni					
Structure type: Cu					
Groupe d'espace: F m -3 m					
Paramètre: a=3.524Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Ni	4a	0	0	0	1

Tableau iii.6: Structure de la phase Ni [King 81].

III.1.3.b ZrNi₅

Il existe des données contradictoires sur le domaine d'existence de cette phase. Kramer [Kramer 59], d'après l'étude métallographique d'échantillons recuits à 1000°C propose un domaine d'existence au moins de 15.5at%Zr à 17at%Zr alors que Kirkpatrick et Larsen [Kirkpatrick 61] d'après les mesures des paramètres de maille de la phase en équilibre avec les deux phases adjacentes concluent à un domaine d'existence de largeur tout au plus égal à 0.2at%.

Les données structurales (tableau iii.7) sont celles de Smith et Guard [Smith 57], les premiers à avoir identifié la structure du composé. Depuis, des déterminations plus précises des paramètres ont été effectuées ([Kramer 59]: $a=6.702\text{\AA}$, [Kirkpatrick 61]: a compris entre 6.7064\AA (phase riche en nickel) et 6.7072\AA (phase riche en zirconium)).

Phase: ZrNi ₅					
Structure type: AuBe ₅					
Groupe d'espace: F -4 3 m					
Paramètre: $a=6.71\text{\AA}$					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr	4a	0	0	0	1
Ni1	4c	1/4	1/4	1/4	1
Ni2	16e	5/8	5/8	5/8	1

Tableau iii.7: Structure de la phase ZrNi₅ [Smith 57].

Il faut noter ici que la structure type AuBe₅ est une structure apparentée à la structure C15, puisqu'elle est obtenue après remplacement ordonné de la moitié des atomes de zirconium par des atomes de nickel.

III.1.3.c Zr_2Ni_7

D'après Kramer [Kramer 59], le domaine d'existence est de l'ordre de 1at% à 3at%. La résolution de la structure a été difficile. Smith et Guard [Smith 57] remarquent tout d'abord qu'un recuit de la poudre est nécessaire pour éliminer les contraintes générées par le broyage. Kramer [Kramer 59] obtient un diagramme de diffraction par méthode Debye-Scherrer mais ne parvient pas à l'indexer. Kirkpatrick et Larsen [Kirkpatrick 61] tentent d'isoler des cristaux mais n'y parviennent qu'en générant des déformations plastiques. Thompson et Lemkey [Thompson 69] arrivent à isoler des cristaux électrochimiquement, pourtant l'analyse est faite par méthode Debye-Scherrer et il est proposé une structure orthorhombique. Cependant, certains angles entre les axes sont mesurés à des valeurs différentes de 90° sur les images obtenues par diffraction des électrons et remettent en cause l'indexation.

Enfin, Eshelman et Smith [Eshelman 72] obtiennent des monocristaux par attaque acide de l'alliage et résolvent la structure monoclinique (tableau iii.8). Dans le même temps, Dattagupta et Schubert [Dattagupta 73] confirment le groupe d'espace d'Eshelman et constatent eux aussi que le broyage induit de sévères déformations de la maille et conduit même à l'obtention d'une structure hexagonale ($a=4.6\text{\AA}$, $c=5.9\text{\AA}$).

Phase: Zr_2Ni_7					
Structure type: -					
Groupe d'espace: C 2/m					
Paramètres: $a=4.698\text{\AA}$ $b=8.235\text{\AA}$ $\beta=95.83^\circ$ $c=12.193\text{\AA}$					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr1	4i	0.2115	0	0.6133	1
Zr2	4i	0.2695	0	0.8840	1
Ni1	4i	0.2561	0	0.2460	1
Ni2	8j	0.2075	0.1625	0.0762	1
Ni3	8j	0.2974	0.1679	0.4208	1
Ni4	8j	0.5033	0.2464	0.2507	1

Tableau iii.8: Structure de la phase Zr_2Ni_7 [Eshelman 72].

Selon Eshelman, l'examen des coordinations dans la structure montre une ressemblance avec les polyèdres de Friauf. Il existe donc une parenté certaine entre cette structure et les structures type $MgCu_2$ (structure C15) et $AuBe_5$, structure adoptée par $ZrNi_5$.

III.1.3.d Zr_8Ni_{21}

Cette phase a tout d'abord été dénommée Zr_2Ni_5 . Bsenko [Bsenko 79] a cependant montré l'isotypie avec la phase Hf_8Ni_{21} , triclinique (tableau iii.9). Il a déterminé les positions atomiques dans la structure de la phase au hafnium [Bsenko 78] mais il n'existe pas de données sur les positions atomiques pour la phase au zirconium.

Phase: Zr_8Ni_{21}		
Structure type: Hf_8Ni_{21}		
Groupe d'espace: P -1		
Paramètres:	a=6.472Å	$\alpha=75.19^\circ$
	b=8.065Å	$\beta=68.04^\circ$
	c=8.588Å	$\gamma=75.26^\circ$

Tableau iii.9: Structure de la phase Zr_8Ni_{21} [Bsenko 79].

III.1.3.e Zr_7Ni_{10}

Kirkpatrick et Larsen [Kirkpatrick 61] ont mesuré le domaine d'existence de la phase à 950°C: il s'étend de 41.1at%Zr à 43.5at%Zr. Cette variation de composition provoque une distorsion structurale qui conduit à un changement de groupe d'espace. Cependant, les structures, toutes deux orthorhombiques, sont très proches et le passage continu d'une structure à l'autre (sans passage par un domaine diphasé) semble possible.

Le groupe d'espace donné par Kirkpatrick et coll. [Kirkpatrick 62a] pour la phase stoechiométrique et riche en nickel est C2ca. Il s'agit d'une erreur car ce groupe d'espace n'existe pas. Il s'agit en fait du groupe Cc2a qui est traduit en notation standard en Aba2, les coordonnées atomiques x y z devenant z y -x. Une seconde erreur, plus grave, provient du fait que l'origine des positions atomiques n'est pas fixée selon z (ou selon x dans la notation Cc2a). En effet, dans un groupe non centrosymétrique, il est indispensable de fixer les coordonnées d'un des atomes pour fixer l'origine sinon toute convergence est impossible et les écarts types sont infinis. Kirkpatrick et coll. ont cependant affiné toutes les positions z et obtiennent étrangement des écarts types normaux.

Les tableaux iii.10 et iii.11 présentent les deux structures possibles pour le composé. L'atome choisi arbitrairement pour fixer les coordonnées z pour la première structure est Zr1 qui est placé à l'origine. Les positions sont donc décalées de 0.0455 par rapport aux valeurs de Kirkpatrick.

Phase: Zr ₇ Ni ₁₀ (stoechiométrique)					
Structure type: -					
Groupe d'espace: A b a 2					
Paramètres: a=9.211Å b=9.156Å c=12.386Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr1	4a	0	0	0	1
Zr2	4a	0	0	0.6889	1
Zr3	4a	0	0	0.3027	1
Zr4	8b	0.2459	0.2560	0.7473	1
Zr5	8b	0.3129	0.3106	0.4984	1
Ni1	8b	0.2100	0.0008	0.8037	1
Ni2	8b	0.2915	0.0082	0.6411	1
Ni3	8b	0.0031	0.2919	0.6433	1
Ni4	8b	0.0122	0.2986	0.3537	1
Ni5	8b	0.1063	0.1090	0.4956	1

Tableau iii.10: Structure de la phase Zr₇Ni₁₀ stoechiométrique [Kirkpatrick 62a].

Phase: Zr ₇ Ni ₁₀ (riche en zirconium)					
Structure type: -					
Groupe d'espace: P b c a					
Paramètres: a=12.497Å b=9.210Å c=9.325Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr1	4a	0	0	0	1
Zr2	8c	0.3356	0.9983	0.9897	1
Zr3	8c	0.2378	0.2592	0.2440	1
Zr4	8c	0.4958	0.3156	0.3175	1
Ni1	8c	0.1950	0.0062	0.2080	1
Ni2	8c	0.3578	0.0196	0.2964	1
Ni3	8c	0.3557	0.2941	0.0042	1
Ni4	8c	0.6406	0.2917	0.0145	1
Ni5	8c	0.5083	0.1078	0.1023	1

Tableau iii.11: Structure de la phase Zr₇Ni₁₀ [Kirkpatrick 62a].

III.1.3.g ZrNi

ZrNi a sans doute un domaine d'existence limité [Kirkpatrick 61]. Sa structure orthorhombique a été déterminée sur monocristal [Kirkpatrick 62b] et est décrite tableau iii.13.

Phase: ZrNi					
Structure type: CrB					
Groupe d'espace: C m c m					
Paramètres: a=3.268Å b=9.937Å c=4.101Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr	4c	0	0.3609	1/4	1
Ni	4c	0	0.0817	1/4	1

Tableau iii.13: Structure de la phase ZrNi [Kirkpatrick 62b].

III.1.3.h Zr₂Ni

Zr₂Ni a lui aussi un domaine d'existence restreint [Kirkpatrick 61]. Sa structure quadratique a été déterminée sur poudre [Havinga 72] et sur monocristal [Kirkpatrick 62b]. C'est cette seconde détermination qui fait l'objet du tableau iii.14.

Phase: Zr ₂ Ni					
Structure type: Al ₂ Cu					
Groupe d'espace: I 4/m c m					
Paramètres: a=6.477Å c=5.241Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr	8h	x=0.1629	x+1/2	0	1
Ni	4a	0	0	1/4	1

Tableau iii.14: Structure de la phase Zr₂Ni [Kirkpatrick 62b].

III.1.3.i Phases n'appartenant pas au diagramme d'équilibre

Outre la mention dans une publication [Shadangi 84] d'une phase Zr_6Ni_{23} de structure Th_6Mn_{23} dont l'existence semble tout à fait fantaisiste, on s'attardera un peu sur la non-existence de la phase $ZrNi_2$ qui semble controversée.

La phase est identifiée par Petkov et coll. [Petkov 73] avec une structure C15 de paramètre $a=6.925\text{\AA}$. Cependant, la phase n'est jamais isolée et n'apparaît pas systématiquement dans les alliages. De plus, les données d'analyse thermique (formation péritectique à 1190°C) sont peu convaincantes quant à la forme qu'aurait le diagramme de phases à cet endroit.

Bsenko [Bsenko 79] obtient les raies correspondant à cette phase si un diffractogramme est enregistré avec de la poudre provenant de la surface de l'échantillon recuit en ampoule de silice. Il conclut que la phase C15 est une phase n'appartenant pas au diagramme de phases mais qui est stabilisée par la contamination du silicium. Il s'agirait plutôt en fait d'une contamination par l'oxygène car la phase a été identifiée par Petkov et coll. même dans des échantillons non recuits [Nash 84].

III.1.3.j Conclusion

Le système Zr-Ni est un système complexe qui a été beaucoup étudié et qui est maintenant bien connu. Les seuls points d'incertitude concernent les structures cristallographiques de certains composés intermétalliques (Zr_8Ni_{21} et Zr_9Ni_{11}) ainsi que l'existence de la phase $ZrNi_2$.

III.1.4 Le système ternaire Zr-Ni-Cr

Les seules données existant sur le système ternaire étudié concernent la substitution du chrome par le nickel dans $ZrCr_2$ à 900°C [Svechnikov 72]. Appartenants au même groupe de recherche que Petkov, Svechnikov et coll. rapportent également l'existence de la phase $ZrNi_2$. Entre les deux solutions solides de structure C15, il apparaît la phase C14 comme dans le système Zr-Fe-Cr précédemment évoqué (cf. chapitre I). Les limites d'existence des phases pour le composé pseudo-binaire $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ données à 900°C sont $0 \leq x \leq 0.1$ pour la structure C15, $0.2 \leq x \leq 0.5$ pour la structure C14 et $0.6 \leq x \leq 1$ pour le second domaine C15. Le caractère monophasé ou non des alliages n'est pas discuté dans la publication.

III.2 Résultats expérimentaux sur le système binaire Zr-Ni

De façon à lever certaines des ambiguïtés existant sur le système binaire Zr-Ni, nous avons d'abord effectué un travail dans ce système à 1000°C. Il s'agit pour nous de confirmer ou d'infirmer l'existence des phases décrites dans la littérature ainsi que d'étudier leur structure. De plus, les composés intermétalliques seront étudiés plus tard du point de vue de leurs propriétés d'hydrogénation aussi bien par réaction solide-gaz qu'électrochimique.

III.2.1 Zr₉Ni₁₁

L'alliage obtenu à cette composition et mis à l'équilibre à 1000°C montre à l'examen métallographique un équilibre avec des aiguilles primaires de la phase ZrNi (photo iii.1) en quantité importante (évaluée à 10%) (toutes les photos de ce travail sont réunies en annexe). Des pics correspondant à cette phase sont aussi visibles sur le diagramme de diffraction X. La composition très homogène obtenue pour la matrice par analyse à la microsonde est en effet légèrement moins riche en zirconium que la composition attendue (Zr_{8.85(2)}Ni_{11.15(2)}). Dans le but d'obtenir un composé monophasé pour l'analyse structurale et la mesure des propriétés d'hydrogénation, un alliage de composition Zr_{8.85}Ni_{11.15} a été synthétisé dans les mêmes conditions. La composition, toujours très homogène, mesurée est identique (Zr_{8.80(4)}Ni_{11.20(4)}) mais cette fois de légères inclusions de la phase Zr₇Ni₁₀ ont été identifiées par métallographie ($\leq 5\%$) (photo iii.2) et analyse à la microsonde mais sont invisibles sur le diagramme de diffraction X. Ce dernier alliage est plus proche de l'état monophasé et a fait l'objet des études consacrées à la phase "Zr₉Ni₁₁".

Les difficultés rencontrées pour la synthèse de la phase pure sont aisément expliquées par:

- la nature non congruente de sa formation qui conduit à la précipitation primaire de la phase ZrNi et le risque d'obtenir une réaction péritectique incomplète
- la stoechiométrie de la phase qui semble, à 1000°C au moins, légèrement différente de la stoechiométrie 9/11
- le très faible domaine d'homogénéité puisqu'à la même composition (au vu de la composition analysée) les deux phases adjacentes ZrNi et Zr₇Ni₁₀ semblent en équilibre avec la phase
- la proximité de ces deux dernières phases en termes de concentration atomique (50at%Zr pour ZrNi, 45at%Zr pour Zr₉Ni₁₁ et 41at%Zr pour Zr₇Ni₁₀) qui conduit d'après la règle des segments inverses à la précipitation d'une quantité d'autant plus importante de ces phases.

On a déjà évoqué les incertitudes liées à la structure de Zr₉Ni₁₁. Celles-ci nous ont conduits à considérer avec intérêt ce point et à effectuer pour la première fois une tentative de résolution structurale.

Des difficultés importantes ont été éprouvées pour obtenir de la poudre à partir de l'alliage massif. Quelque soit la méthode de broyage utilisée, il conduit à un sévère écrouissage du matériau qui se traduit par un diagramme de diffraction de mauvaise qualité. La comparaison du diagramme observé et du diagramme calculé à partir des données de la littérature [Glimois 79] fait apparaître une bonne corrélation en ce qui concerne la position des pics mais d'importantes différences pour certaines intensités notamment celles des réflexions (321) et (222) (figure iii.5). Etant donné que les positions atomiques n'ont jamais été affinées ni

pour cette phase ni même semble-t-il pour la phase isotype Zr_9Pt_{11} , nous avons utilisé la méthode de Rietveld pour les déterminer.

En fait, l'affinement des positions à partir de celles données par Panda conduit assez rapidement à une très nette amélioration de la qualité de l'affinement. Les résultats sont donnés tableau iii.15. On a reproduit les diagrammes observé et calculé après affinement des positions atomiques figure iii.6.

Phase: Zr_9Ni_{11}					
Structure type: Zr_9Pt_{11}					
Groupe d'espace: I 4/m					
Facteurs de reliabilité: $R_I=12.6\%$ $R_{wp}=15.6\%$ $\chi^2=2.5$					
Paramètres: $a=9.872(15)\text{Å}$ $c=6.604(11)\text{Å}$					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr1	2a	0	0	0	1
Zr2	8h	0.080(4)	0.306(4)	0	1
Zr3	8h	0.429(4)	0.257(4)	0	1
Ni1	2b	0	0	1/2	1
Ni2	4d	0	1/2	1/4	1
Ni3	16i	0.214(6)	0.126(4)	0.208(5)	1

Tableau iii.15: Résultats de l'affinement pour la phase Zr_9Ni_{11} .

Les différences sensibles des positions atomiques (jusqu'à 4/100 pour y_{Zr3}) provoque notamment l'augmentation de l'intensité des deux raies (321) et (222) mal prises en compte dans la structure proposée dans [Panda 73] et [Glimois 79] et l'amélioration des facteurs de reliabilité ($R_I=12.6\%$ contre 39.1%).

Des calculs de distances interatomiques ont été effectués à l'aide d'un programme développé au laboratoire [Latroche 94a]. Dans la structure proposée dans [Glimois 79], il apparaissait des distances anormalement faibles ($Zr2-Zr3=3.04\text{Å}$ (-5%), $Zr3-Ni3=2.45\text{Å}$ (-14%)) par rapport aux distances calculées d'après les rayons atomiques ($Zr-Zr=3.20\text{Å}$, $Zr-Ni=2.84\text{Å}$). Dans la structure qui est ici proposée, la nature des plus proches voisins est modifiée et il n'apparaît plus qu'une distance faible ($Zr3-Ni1=2.50\text{Å}$ (-12%)).

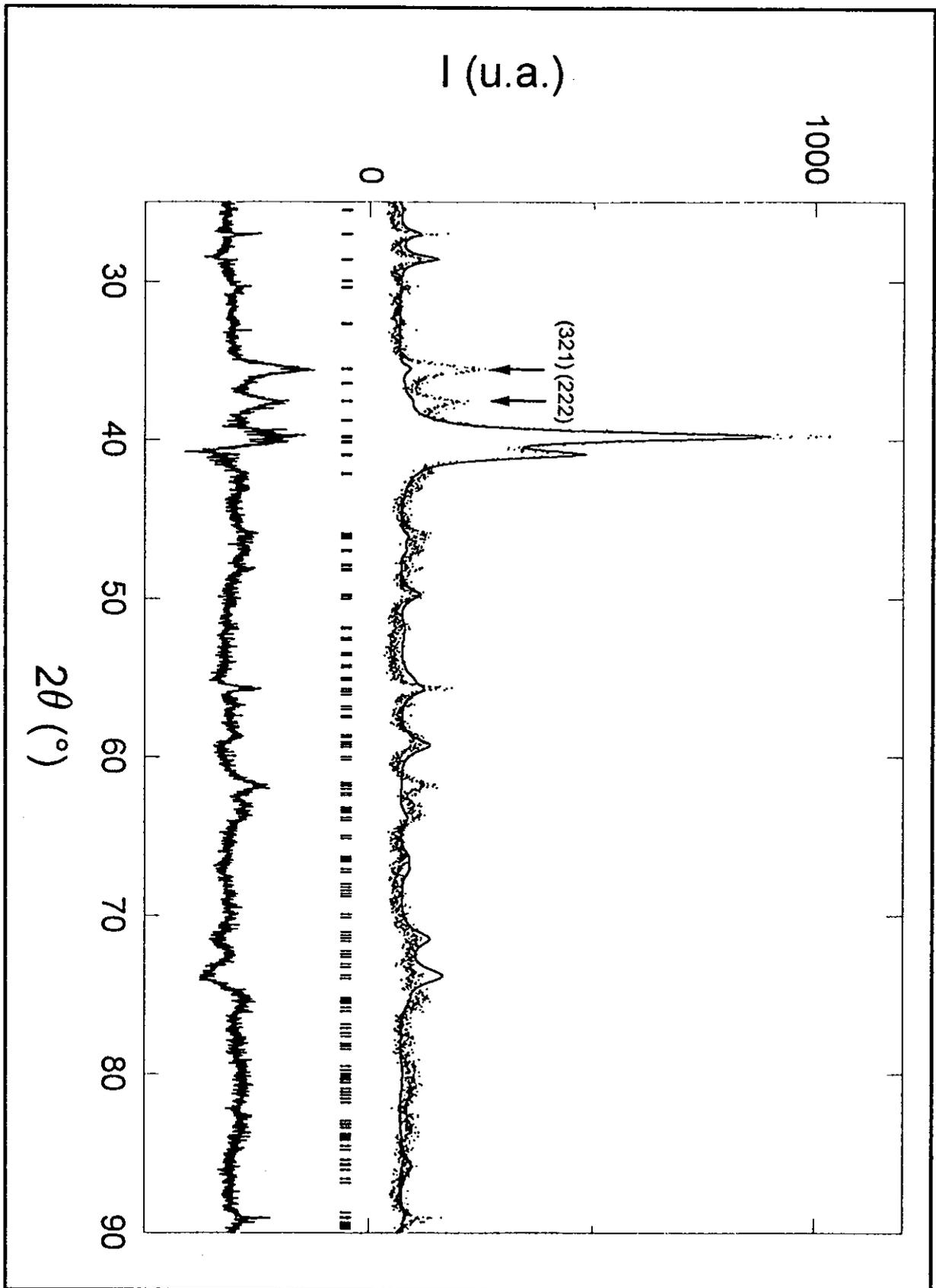


Figure iii.5: Diagrammes observé (points) et calculé (traits pleins) pour l'alliage $Zr_{8.85}Ni_{11.15}$ obtenus en laissant fixes les positions de [Panda 73]. La courbe différence est représentée en dessous. Les traits verticaux indiquent les positions des différentes réflexions.

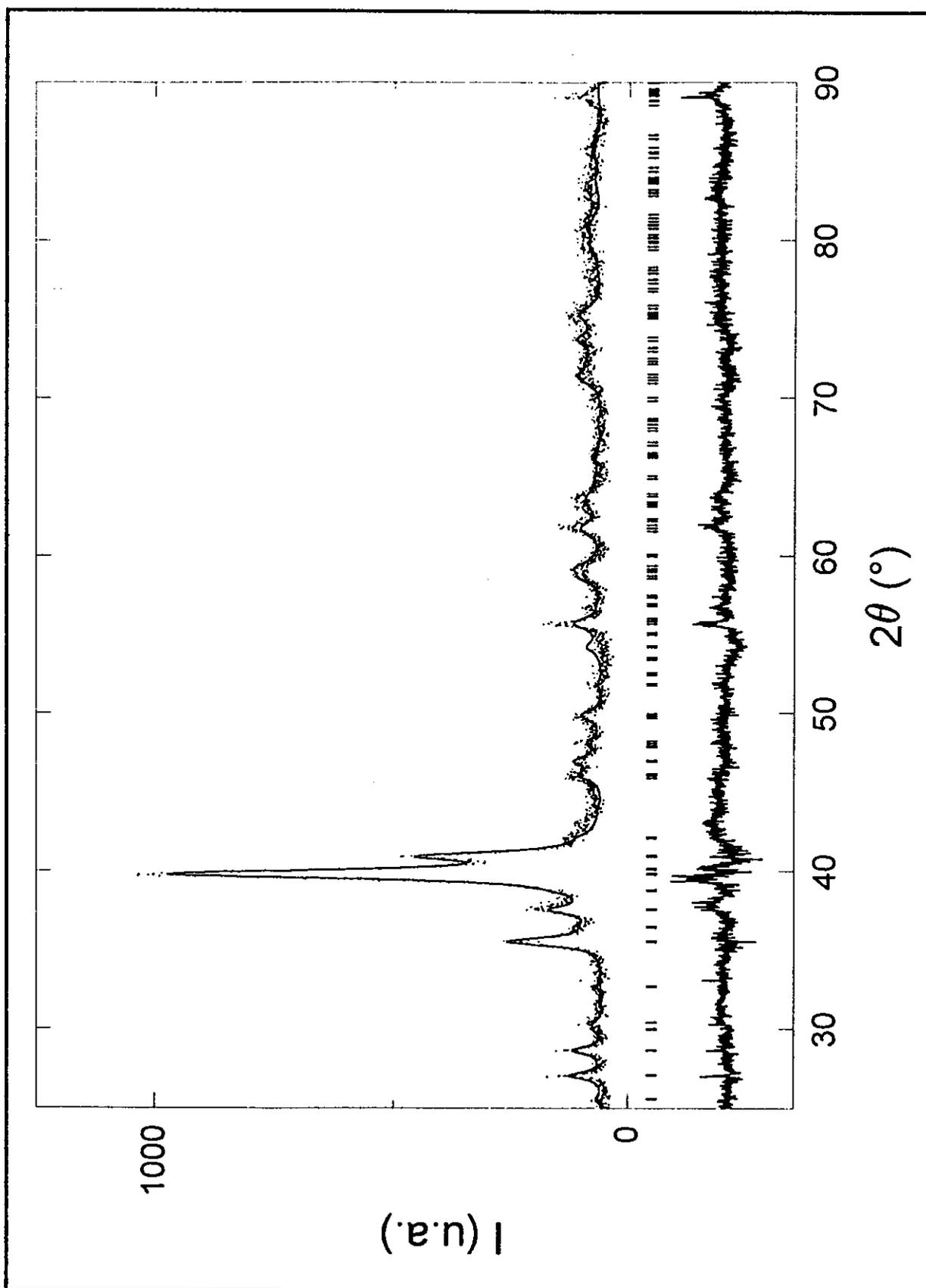


Figure iii.6: Diagrammes observé et calculé pour l'alliage $Zr_{8.85}Ni_{11.15}$ après affinement des positions atomiques.

III.2.2 Zr₇Ni₁₀

L'alliage obtenu est monophasé, très homogène et avec une composition très proche de la stoechiométrie de départ: Zr_{6,99(3)}Ni_{10,00(3)}. Un affinement de la structure sur poudre à partir des données de Kirkpatrick et coll. [Kirkpatrick 62a] mais cette fois en ayant fixé l'origine selon z a été conduit. On obtient les résultats donnés tableau iii.16. Les diagrammes observés et calculés sont représentés figure iii.7.

Phase: Zr ₇ Ni ₁₀					
Structure type: -					
Groupe d'espace: A b a 2					
Facteurs de reliabilité:					
R _I =5.1%					
R _{wp} =9.2% $\chi^2=2.3$					
Paramètres:					
a=9.201(4)Å					
b=9.158(4)Å					
c=12.354(4)Å					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr1	4a	0	0	0	1
Zr2	4a	0	0	0.680(4)	1
Zr3	4a	0	0	0.296(5)	1
Zr4	8b	0.246(4)	0.255(2)	0.734(4)	1
Zr5	8b	0.312(3)	0.314(3)	0.500(4)	1
Ni1	8b	0.202(9)	-0.005(4)	0.852(7)	1
Ni2	8b	0.281(8)	0.026(4)	0.636(5)	1
Ni3	8b	0.018(5)	0.293(8)	0.630(5)	1
Ni4	8b	-0.004(4)	0.298(9)	0.342(5)	1
Ni5	8b	0.106(4)	0.110(5)	0.501(6)	1

Tableau iii.16: Résultats de l'affinement pour la phase Zr₇Ni₁₀.

Un affinement conduit dans les mêmes conditions mais en laissant fixes les valeurs des positions atomiques proposées par Kirkpatrick conduit à des facteurs de reliabilité nettement moins bons (R_I=11.6%) et il apparaît clairement des différences d'intensité pour certaines réflexions ((004) et (224) notamment) qui disparaissent avec notre affinement. Les positions des atomes sont en général peu modifiées (de l'ordre du centième de paramètre) à l'exception de la position z de l'atome Ni1 qui change de 5 centièmes ce qui représente la distance considérable de 0.6Å.

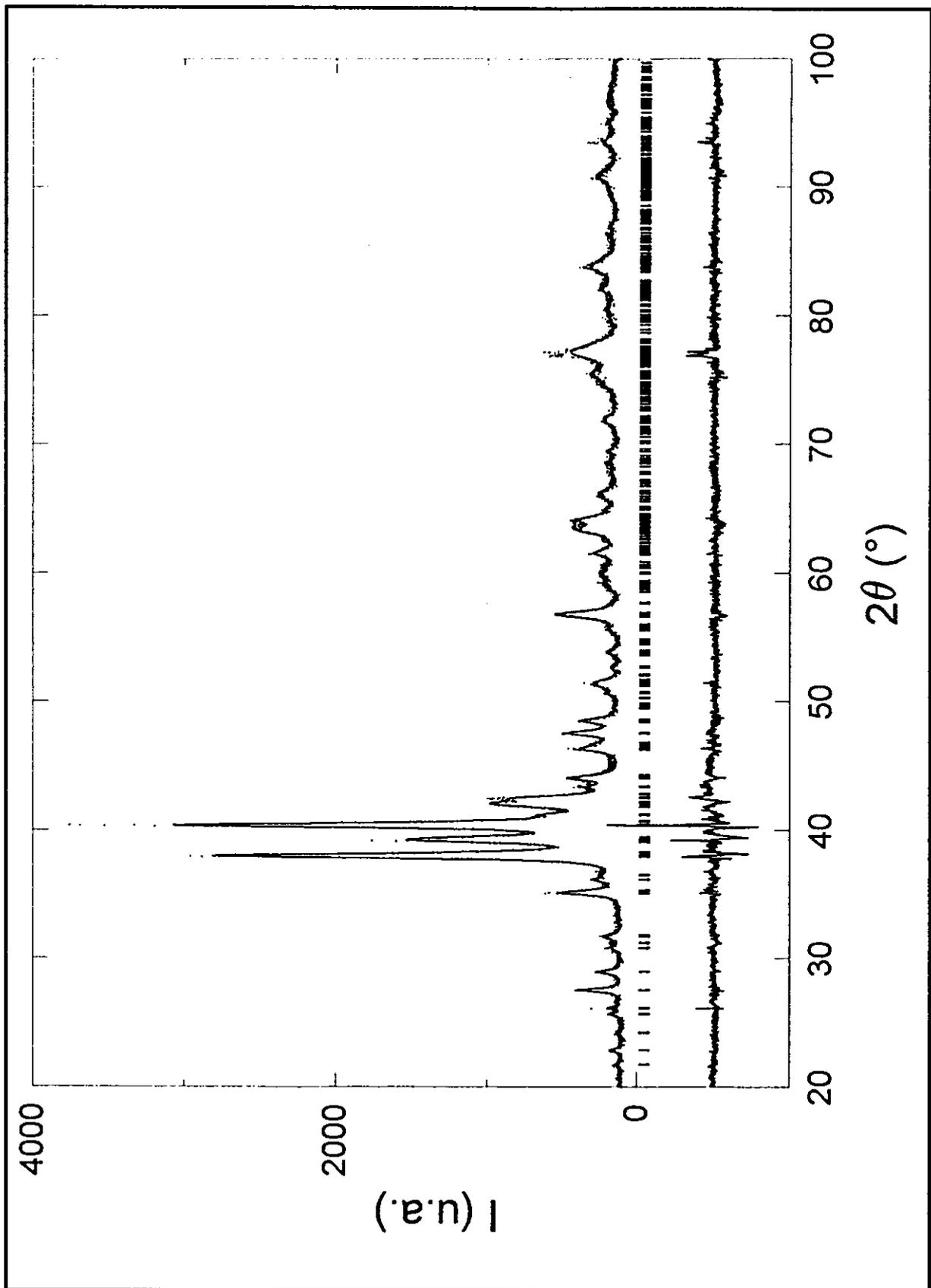


Figure iii.7: Diagrammes observé et calculé pour la phase Zr_7Ni_{10} .

Les distances interatomiques calculées d'après la structure déterminée par Kirkpatrick faisaient apparaître des distances très courtes par rapport aux distances théoriques qui mettaient en jeu justement cet atome (Ni1-Ni2=2.15Å au lieu de 2.48Å (-13%), Ni1-Zr4=2.38Å au lieu de 2.84Å (-16%). La nouvelle position trouvée conduit à des distances avec les plus proches voisins qui sont maintenant correctes (Ni1-Ni4=2.62Å, Ni1-Zr1=2.61Å). Les distances Zr-Ni et Zr-Zr les plus courtes observées dans la maille restent cependant assez faibles (Zr4-Ni2=2.45Å (-14%) et Zr4-Zr5=3.00Å (-6%)) alors que toutes les distances Ni-Ni sont en accord avec les valeurs des rayons atomiques.

III.2.3 Zr₈Ni₂₁

Le composé obtenu est lui aussi très homogène et possède une composition très proche de la stoechiométrie de départ: Zr_{8.09(8)}Ni_{20.91(8)}. L'isotypie de cette phase avec Hf₈Ni₂₁ a été démontrée par Bsenko [Bsenko 79]. Cependant, les positions atomiques de la phase au zirconium n'ont jamais été déterminées.

Nous proposons tableau iii.17 les valeurs obtenues par la méthode de Rietveld pour ce composé en partant des positions de la phase isotype. Le diagramme affiné est représenté figure iii.8.

Les valeurs des positions obtenues sont très proches des valeurs de départ ce qui confirme la validité de la structure de Hf₈Ni₂₁, l'isotypie de Zr₈Ni₂₁ avec cette phase et la validité de la méthode de Rietveld appliquée à une structure aussi complexe (2265 réflexions prises en compte sur 20°-100° (2θ)). Le calcul des distances interatomiques ne fait apparaître aucune anomalie si ce n'est encore une fois des distances Zr-Ni faibles par rapport aux distances théoriques (Zr1-Ni2=2.48Å au lieu de 2.84Å). Cette valeur est presque identique à celles déjà mesurées dans les phases Zr₉Ni₁₁ et Zr₇Ni₁₀: cela semble être une constante dans la gamme de composition considérée (28at% < Zr < 45at%). On peut l'expliquer par des interactions électroniques particulières.

Phase: Zr ₈ Ni ₂₁					
Structure type: Hf ₈ Ni ₂₁					
Groupe d'espace: P -1					
Facteurs de reliabilité: R _I =2.5% R _{wp} =6.9% $\chi^2=1.6$					
Paramètres: a=6.466(2)Å $\alpha=75.16(2)^\circ$ b=8.051(3)Å $\beta=68.06(2)^\circ$ c=8.575(3)Å $\gamma=75.23(2)^\circ$					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr1	2i	0.244(3)	0.063(2)	0.104(2)	1
Zr2	2i	0.076(3)	0.397(2)	0.823(2)	1
Zr3	2i	0.440(3)	0.462(2)	0.253(3)	1
Zr4	2i	0.235(4)	0.942(3)	0.536(3)	1
Ni1	1g	0	1/2	1/2	1
Ni2	2i	0.114(4)	0.030(3)	0.852(3)	1
Ni3	2i	0.488(5)	0.189(3)	0.776(4)	1
Ni4	2i	0.324(5)	0.237(4)	0.555(4)	1
Ni5	2i	0.102(6)	0.258(4)	0.342(5)	1
Ni6	2i	0.293(5)	0.389(4)	0.036(4)	1
Ni7	2i	0.318(4)	0.621(4)	0.534(4)	1
Ni8	2i	0.136(6)	0.715(4)	0.838(4)	1
Ni9	2i	0.306(5)	0.736(4)	0.047(4)	1
Ni10	2i	0.106(6)	0.788(4)	0.345(4)	1
Ni11	2i	0.491(5)	0.886(4)	0.738(4)	1

Tableau iii.17: Résultats de l'affinement pour la phase Zr₈Ni₂₁.

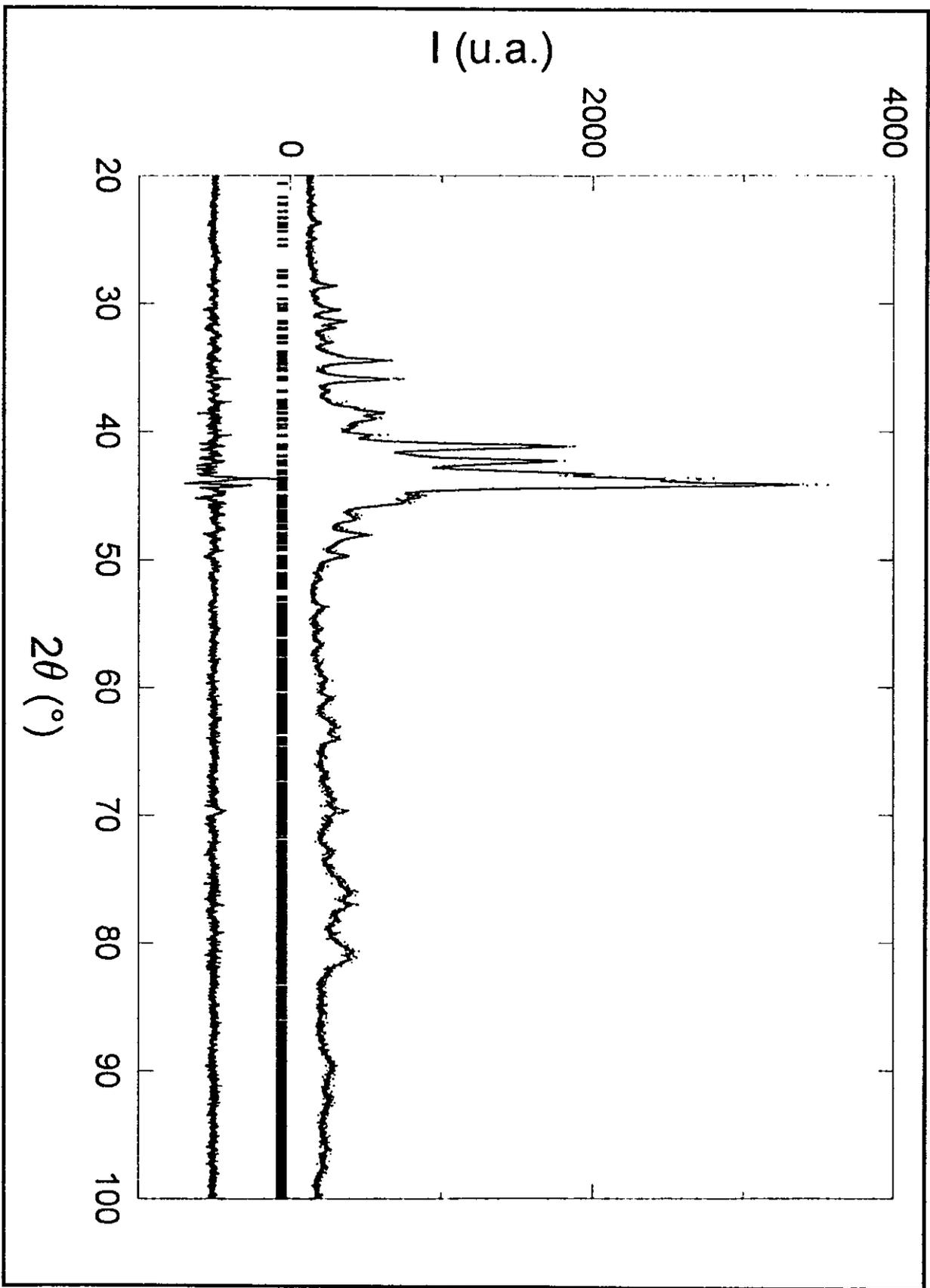


Figure iii.8: Diagrammes observé et calculé pour la phase Zr_8Ni_{21} .

III.2.4 Zr₂Ni₇

Le composé obtenu est lui aussi monphasé au vu de l'analyse par microsonde et de l'observation métallographique. La composition mesurée est Zr_{2.01(1)}Ni_{6.99(1)}.

L'obtention de poudre afin d'obtenir un diagramme de diffraction est extrêmement difficile. Il en résulte, quelque soit la méthode de réduction en poudre utilisée (broyage au mortier ou dans un broyeur oscillant, limage) de sévères déformations plastiques du matériau. Celles-ci conduisent à l'obtention d'un diagramme de diffraction comme celui de la figure iii.9a où la structure monoclinique est méconnaissable. Une simulation de cette structure avec des raies très élargies (et de façon anisotrope) donne un résultat assez ressemblant au diagramme observé ce qui laisse penser que, contrairement à ce que suggérait Dattagupta et Schubert [Dattagupta 73], la maille est conservée mais est déformée par le broyage.

Il est impossible de déduire du diagramme expérimental obtenu ne serait-ce que les paramètres de maille. Il a été suggéré dans la littérature [Smith 57] d'effectuer un recuit de la poudre de façon à éliminer les contraintes générées par le broyage. Plusieurs essais ont été effectués dans des ampoules de silice ou dans le four haute fréquence à 1000°C pour une durée de 4h à 24h. Le résultat est spectaculaire: on obtient la structure monoclinique très bien cristallisée (figure iii.9b) ($a=4.690\text{\AA}$, $b=8.227\text{\AA}$, $c=12.184\text{\AA}$, $\beta=95.63^\circ$). Cependant, on note l'apparition en grande quantité (évaluée à une vingtaine de pour-cent) de la phase ZrNi₅. La proximité de cette seconde phase dans le diagramme de phases fait qu'une très faible diminution de la stoechiométrie en zirconium (de l'ordre du pour-cent) génère l'apparition d'une telle quantité de phase secondaire. La diminution du taux de zirconium est attribuée à l'oxydation superficielle des grains de la poudre (on note effectivement la présence de faibles raies d'oxyde de zirconium) et ceci quelque soit la méthode de recuit de la poudre (sous vide ou sous argon, dans le four haute fréquence ou en ampoule à même la silice ou dans une feuille de tantale).

III.2.5 ZrNi₂

Ce dernier alliage du système binaire Zr-Ni a été synthétisé de façon à confirmer ou infirmer l'existence d'un composé intermétallique de structure C15 à cette composition proposé par Petkov et coll. [Petkov 73].

L'examen métallographique des échantillons non recuit ou recuit à 1000°C (photos iii.3 et iii.4) fait apparaître une structure conforme au diagramme de phases proposé par Nash et Jayanth [Nash 84]: cristaux primaires de Zr₈Ni₂₁ et eutectique Zr₇Ni₁₀+Zr₈Ni₂₁. Cette observation est confirmée par analyse microsonde et diffraction des rayons X. Sur le diagramme, aucune des raies correspondant à une structure C15 avec les paramètres que donne Petkov et coll. ne peut être identifiée.

Nous confirmons donc l'inexistence du composé ZrNi₂ au moins à 1000°C. L'étude du diagramme Zr-Ni-Cr présentée plus loin nous permettra de formuler une hypothèse sur l'apparition de cette phase dans les échantillons de Petkov et coll.

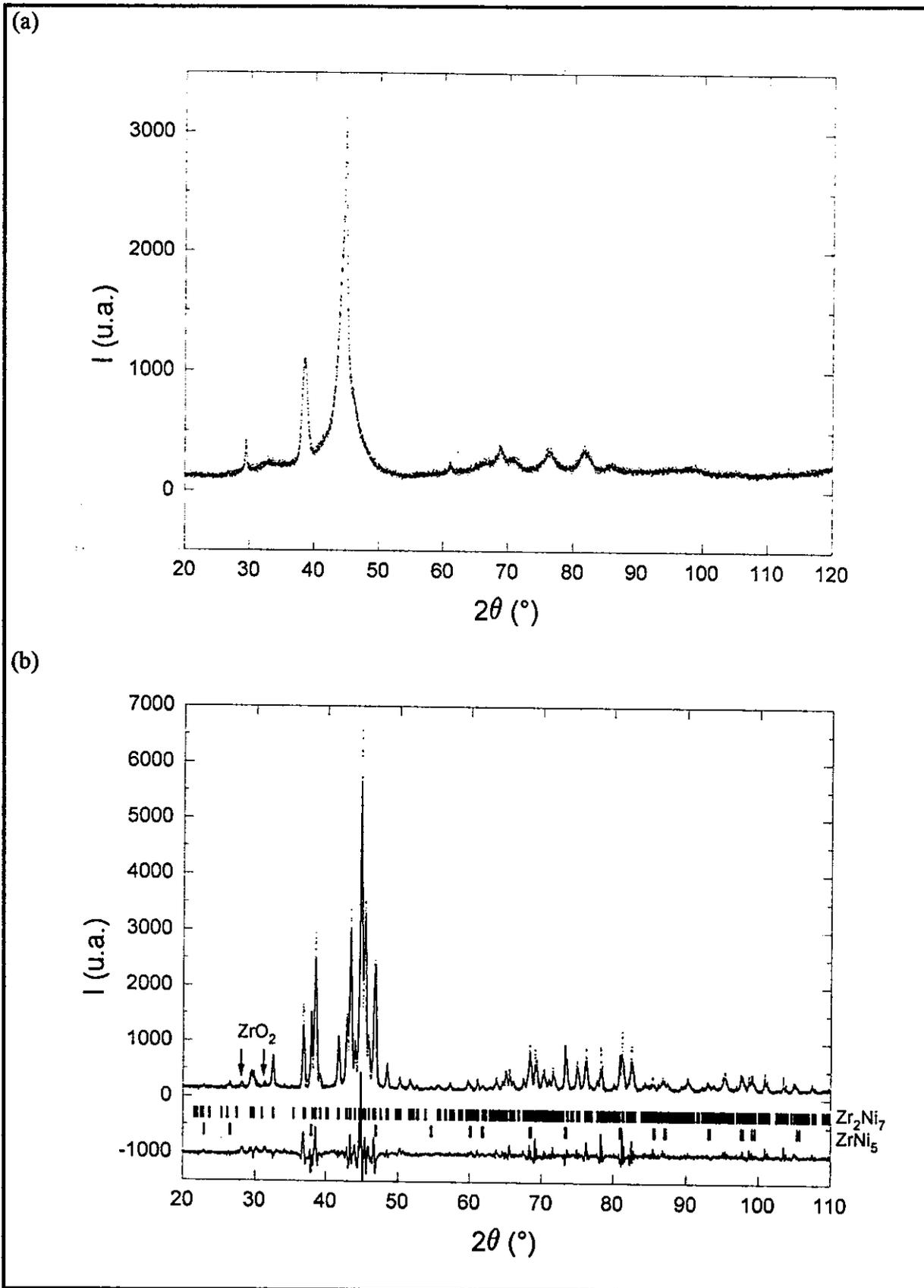


Figure iii.9: (a) Diagramme de diffraction obtenu pour l'alliage Zr_2Ni_7 après broyage.
 (b) Diagrammes observé et calculé pour l'alliage Zr_2Ni_7 après recuit de la poudre.

III.2.6 Conclusion sur l'étude partielle du système binaire Zr-Ni

L'étude de quatre composés intermétalliques du système binaire Zr-Ni a permis de vérifier leur existence et leur stoechiométrie et de déterminer ou redéterminer les structures des phases Zr_9Ni_{11} , Zr_7Ni_{10} et Zr_8Ni_{21} . Un résumé de la caractérisation de ces composés qui vont nous servir pour la mesure de leurs propriétés d'hydrogénation et de leurs capacités électrochimiques se trouve tableau iii.18. On y a adjoint les résultats obtenus sur le composé $ZrNi$ qui fera aussi l'objet de mesures mais dont la méthode de synthèse a été différente puisqu'il nous a aimablement été fourni par le CEA. Par ailleurs, l'existence du composé $ZrNi_2$ a été infirmée. Tous les résultats sont donc en accord avec le diagramme de phases proposé par Nash et Jayanth [Nash 84].

Numéro	Composé	Phases en présence	Composition	Paramètres de maille (Å)
1	$ZrNi$	$ZrNi$ (inclusions Zr_9Ni_{11})	$Zr_{0.99(6)}Ni_{1.01(6)}$	a=3.265(6) b=9.964(15) c=4.109(6)
2	$Zr_{8.85}Ni_{11.15}$	Zr_9Ni_{11} (inclusions Zr_7Ni_{10})	$Zr_{8.80(4)}Ni_{11.20(4)}$	a=9.872(15) c=6.604(11)
3	Zr_7Ni_{10}	Zr_7Ni_{10}	$Zr_{6.99(3)}Ni_{10.00(3)}$	a=9.201(4) b=9.158(4) c=12.354(4)
4	Zr_8Ni_{21}	Zr_8Ni_{21}	$Zr_{8.09(8)}Ni_{20.91(8)}$	a=6.466(2) $\alpha=75.16(2)^\circ$ b=8.051(3) $\beta=68.06(2)^\circ$ c=8.575(3) $\gamma=75.23(2)^\circ$
5	Zr_2Ni_7	Zr_2Ni_7	$Zr_{2.01(1)}Ni_{6.99(1)}$	a=4.690(1) b=8.227(1) $\beta=95.63(1)^\circ$ c=12.184(1) (poudre recuite, présence de $ZrNi_5$)
6	$ZrNi_2$	Zr_7Ni_{10} Zr_8Ni_{21}	$Zr_{6.97(4)}Ni_{10.02(4)}$ $Zr_{8.14(3)}Ni_{20.86(3)}$	a=9.180(12) b=9.196(13) c=12.363(12) a=6.513(6) $\alpha=75.3(1)^\circ$ b=8.050(6) $\beta=67.8(1)^\circ$ c=8.542(8) $\gamma=75.2(1)^\circ$

Tableau iii.18: Résumé de la caractérisation des composés intermétalliques du système Zr-Ni étudiés.

III.3 Coupe isotherme à 1000°C du système Zr-Ni-Cr

III.3.1 Détermination du diagramme de phases

III.3.1.a Construction du diagramme

Un total de 26 échantillons a été synthétisé. Tous ces échantillons ont été mis à l'équilibre par un traitement de recuit à 1000°C. Après la trempe, les échantillons sont caractérisés par métallographie optique, analyse par microsonde électronique et diffraction des rayons X. Ces techniques permettent de vérifier que l'état d'équilibre est atteint, de déterminer la nature des phases en présence, leurs caractéristiques structurales et leur composition. Les résultats obtenus sont détaillés échantillons par échantillons dans le tableau iii.19.

Ces résultats permettent la construction du diagramme ternaire du système Zr-Ni-Cr à 1000°C dans la région $ZrCr_2$ -ZrNi-Ni-Cr, région entourant le domaine d'existence des phases de Laves. Celui-ci est représenté figure iii.10. Les compositions des phases en équilibre reportées sont celles mesurées par la microsonde.

III.3.1.b Description générale

La solubilité du chrome dans Ni mesurée dans l'échantillon 28 où un équilibre à 3 phases a été observé est de 43at% alors que celle du nickel dans Cr est de 6at%. Dans chacune des phases, la solubilité du zirconium est inférieure à 1at% et n'affecte pas l'équilibre binaire entre ces deux phases.

Nous avons déjà évoqué les données contradictoires sur le domaine d'existence de la phase $ZrNi_5$ dans le système binaire. L'analyse de cette phase dans l'échantillon 32 ($Zr_{16.6(1)}Ni_{83.2(1)}Cr_{0.3(1)}$) montre que contrairement à ce qu'indique Kramer [Kramer 59], aucune réduction de la stoechiométrie en zirconium ne semble possible ce qui est en accord avec les résultats de Kirkpatrick et Larsen [Kirkpatrick 61]. On a donc fait figurer le domaine d'existence de cette phase par une ligne. Mise à part cette exception, les compositions en zirconium et en nickel dans les phases du système binaire Zr-Ni peu substituées par le chrome sont conformes avec les données de Nash et Jayanth [Nash 84].

La solubilité du chrome dans les composés du système Zr-Ni est généralement faible (<2.5at%) (échantillons 9 à 18 et 30 à 32). Une exception est observée pour Zr_2Ni_7 qui possède une extension ternaire importante. Le chrome y est dissout jusqu'à 7.8at% (échantillon 25). Ce composé possède une grande stabilité et apparaît en équilibre avec Cr, Ni et la phase C15 dans une grande région du diagramme. Les trois équilibres à 3 phases: Zr_2Ni_7 -C15-Cr (échantillon 25), Zr_2Ni_7 -Cr-Ni (échantillon 28) et Zr_2Ni_7 -Ni- $ZrNi_5$ (échantillon 30) ont été localisés. Comme il a été signalé plus tôt, Kirkpatrick et coll. [Kirkpatrick 62a] ont rapporté l'existence de deux structures pour le composé Zr_7Ni_{10} . Dans ce travail, ce composé a toujours été observé avec le groupe d'espace Aba_2 .

$ZrCr_2$ a été obtenu sous la forme C15 qui est conservée pour les faibles valeurs de substitution du chrome par le nickel. Pour des valeurs plus importantes, se produit la transformation en structure C14. Cette structure correspond à la forme haute température de $ZrCr_2$ qui est stabilisée par la substitution. L'équilibre biphasé entre les phases C14 et C15 a été observé dans les échantillons 8 et 20. La première zone C15 s'étend donc de $ZrCr_2$ jusqu'à

Numéro	Composition nominale (at%)			Phases en équilibre	Compositions (at%)			Paramètres de maille (Å)
	Zr	Ni	Cr		Zr	Ni	Cr	
7	33.3	0	66.6	C15	32.8(6)	-	67.2(6)	a=7.211(1)
8	33.3	13.3	33.3	C15	32(1)	10(1)	58(2)	a=7.176(2)
				C14	33.1(5)	16(1)	51(1)	a=5.058(2) c=8.287(4)
9	33.3	26.6	40.0	C14	32.1(3)	26(1)	41(2)	a=5.029(1) c=8.236(1)
				ZrNi	48.8(2)	49.6(3)	1.6(3)	(*)
10	44	47	9	C14	32.5(1)	33.7(3)	33.7(3)	a=5.020(4) c=8.236(12)
				ZrNi	49.6(2)	50.1(2)	0.3(1)	a=3.264(12) b=9.958(40) c=4.127(12)
				Zr ₉ Ni ₁₁	44.1(2)	55.4(1)	0.6(1)	a=9.869(20) c=6.634(16)
11	33.3	33.3	33.3	C14	32.3(1)	33.6(5)	34.1(5)	a=5.013(1) c=8.203(1)
				Zr ₉ Ni ₁₁	44(1)	54.7(8)	1.6(5)	(*)
12	34.5	37	28.5	C14	32.4(1)	33.9(8)	33.6(7)	a=5.009(1) c=8.193(1)
				Zr ₉ Ni ₁₁	43.6(2)	55.4(3)	1.0(2)	a=9.878(3) c=6.612(3)
				Zr ₇ Ni ₁₀	41.0(1)	57.7(2)	1.3(2)	(*)
13	33.3	38.3	28.3	C14	32.1(1)	35.6(5)	32.2(5)	a=5.008(1) c=8.191(2)
				C15	31.9(3)	38.0(4)	30.1(5)	a=7.074(1)
				Zr ₇ Ni ₁₀	40.6(1)	58.0(2)	1.5(1)	a=9.219(30) b=9.191(20) c=12.344(20)

Tableau iii.19: Caractérisation des échantillons utilisés pour la construction du diagramme de phases.

Numéro	Composition nominale (at%)			Phases en équilibre	Compositions (at%)			Paramètres de maille (Å)
	Zr	Ni	Cr		Zr	Ni	Cr	
14	33.3	40.0	26.6	C15	32.3(3)	39.1(7)	29(1)	a=7.066(1)
				Zr ₇ Ni ₁₀	41.3(3)	57.2(3)	1.5(2)	a=9.220(25) b=9.200(25) c=12.346(18)
15	33.3	46.7	20.0	C15	32.3(1)	44.6(5)	23.0(4)	a=7.040(1)
				Zr ₇ Ni ₁₀	41.4(3)	57.0(6)	1.6(7)	a=9.210(7) b=9.170(7) c=12.344(7)
16	33.3	53.3	13.3	C15	31.3(2)	52.0(2)	16.7(2)	a=7.004(9)
				Zr ₇ Ni ₁₀	40.7(3)	58.2(3)	1.1(1)	a=9.201(8) b=9.171(9) c=12.346(7)
17	33.3	3.3	63.3	C15	28.9(1)	66.4(1)	4.7(1)	a=6.940(1)
				Zr ₇ Ni ₁₀	39.5(2)	59.9(2)	0.5(1)	a=9.188(12) b=9.169(12) c=12.353(6)
18	31	67.5	1.5	C15	29.3(1)	68.9(1)	1.8(1)	a=6.925(1)
				Zr ₇ Ni ₁₀	40.6(2)	59.2(2)	0.2(1)	a=9.188(40) b=9.189(40) c=12.344(20)
19	20	4	76	C15	31.8(7)	7(1)	61(1)	a=7.191(2)
				Cr	0.1(1)	0.2(1)	99.8(1)	a=2.886(1)
20	27	11	62	C15	30.0(7)	10.1(9)	60(1)	a=7.172(2)
				C14	32.0(8)	15.7(8)	52(1)	a=5.059(1) c=8.288(2)
				Cr	0.3(3)	0.4(2)	99.3(4)	a=2.886(1)

Tableau iii.19: Caractérisation des échantillons utilisés pour la construction du diagramme de phases (suite).

Numéro	Composition nominale (at%)			Phases en équilibre	Compositions (at%)			Paramètres de maille (Å)
	Zr	Ni	Cr		Zr	Ni	Cr	
21	20	13	67	C14	30(1)	18(2)	51(3)	a=5.043(1) c=8.260(1)
				Cr	0.1(1)	0.6(1)	99.3(2)	a=2.885(1)
22	20	20	60	C14	31.9(3)	33.8(7)	34.3(8)	a=5.013(1) c=8.199(1)
				Cr	0.0(1)	0.9(1)	99.1(1)	a=2.885(1)
23	29	34	37	C14				a=5.003(2) c=8.186(3)
				C15	32.2(3)	38.4(6)	29.4(8)	a=7.070(1)
				Cr	0.8(2)	1.6(3)	97.6(5)	a=2.885(1)
24	20	40	40	C15	28.6(4)	59.2(6)	12.1(7)	a=6.961(1)
				Cr	0.1(1)	2.2(3)	97.8(3)	a=2.885(1)
25	22	58	20	C15	27.2(4)	64.8(7)	8.0(8)	a=6.923(3)
				Cr	0.0(1)	1.6(4)	98.4(4)	a=2.883(2)
				Zr ₂ Ni ₇	22.3(2)	69.8(2)	7.8(2)	(**)
26	26	71	3	C15	27.8(2)	69.1(2)	3.1(1)	a=6.910(1)
				Zr ₂ Ni ₇	22.2(2)	74.5(2)	3.3(1)	(**)
27	12	44	44	Cr	0.1(1)	5.1(4)	94.7(4)	a=2.882(1)
				Zr ₂ Ni ₇	21.2(2)	74.3(5)	4.4(5)	(**)
28	5	47.5	47.5	Cr	0(0)	6.2(7)	93.8(7)	a=2.881(1)
				Zr ₂ Ni ₇	20.4(9)	74.7(9)	4.9(5)	(**)
				Ni	0.6(6)	55.8(6)	43(1)	a=3.582(8)
29	10	70	20	Zr ₂ Ni ₇	21.2(1)	76.3(2)	2.6(2)	(**)
				Ni	0.5(5)	65.1(2)	34.4(7)	a=3.569(4)

Tableau iii.19: Caractérisation des échantillons utilisés pour la construction du diagramme de phases (suite).

Numéro	Composition nominale (at%)			Phases en équilibre	Compositions (at%)			Paramètres de maille (Å)
	Zr	Ni	Cr		Zr	Ni	Cr	
30	18	78	4	Zr ₂ Ni ₇	21.6(1)	77.7(1)	0.7(1)	(**)
				Ni	0.1(1)	75.7(2)	24.2(2)	a=3.547(30)
				ZrNi ₅	16.4(3)	81.1(1)	2.5(5)	a=6.668(20)
31	13	80	7	Ni	0.6(4)	76.4(3)	23.0(5)	a=3.555(2)
				ZrNi ₅	16.8(2)	81.4(1)	1.7(1)	a=6.720(3)
32	9	89	2	Ni	0.5(1)	95.4(3)	4.1(1)	a=3.536(4)
				ZrNi ₅	16.6(1)	83.2(1)	0.3(1)	a=6.713(8)

(*) la phase est identifiée par la présence de raies caractéristiques, cependant elle apparaît en trop faible quantité pour permettre un affinement des paramètres de maille.

(**) les raies de diffraction sont trop larges et trop convoluées pour permettre l'identification de la phase.

Tableau iii.19: Caractérisation des échantillons utilisés pour la construction du diagramme de phases (suite).

10at%Ni. Le domaine d'homogénéité de la phase C14 s'étend de 16at%Ni à 36at%Ni. Alors un nouveau changement de structure est observé: dans l'échantillon 13, les phases C14 (36at%Ni) et C15 (38at%Ni) sont en équilibre. Il faut constater que la structure C36 qui existe pour ZrCr₂ à une température intermédiaire entre les structures C15 et C14 n'est pas stabilisée par la substitution.

Nous avons constaté que la substitution du chrome par le nickel est accompagnée d'une constante diminution de la limite riche en zirconium du domaine d'existence des phases de Laves jusqu'à 28.9at% dans l'échantillon 17. Il apparaît ainsi que la complète solubilité entre ZrCr₂ et ZrNi₂ proposée par Svechnikov et coll. [Svechnikov 72] n'existe pas. En fait, les alliages obtenus pour les compositions Zr(Cr_{1-x}Ni_x)₂ contiennent les phases de Laves en équilibre avec les composés binaires du système Zr-Ni: ZrNi pour x=0.4 (échantillon 9), Zr₉Ni₁₁ pour x=0.5 (échantillon 11), Zr₇Ni₁₀ pour x ≥ 0.6 (échantillons 13 à 17). La phase de Laves de structure C15 existe encore pour x=0.95 (échantillon 17) et dans l'échantillon 18 où elle possède moins de 2at%Cr. On a vu par contre que pour la composition ZrNi₂ l'alliage obtenu est un mélange des phases Zr₇Ni₁₀ et Zr₈Ni₂₁.

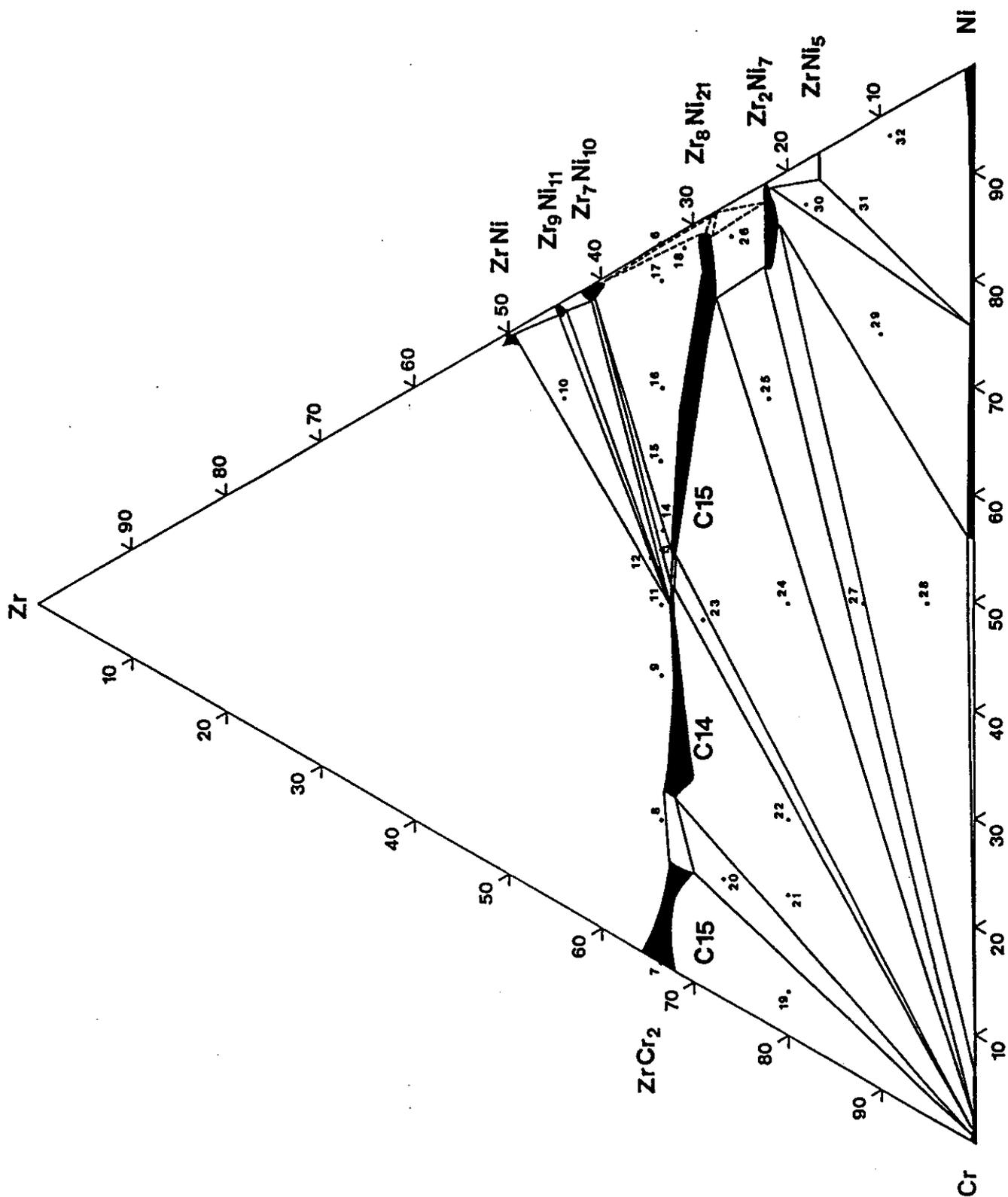


Figure iii.10: Système Zr-Ni-Cr, section isotherme partielle à 1000°C (at%).

Pour les alliages moins riches en zirconium (échantillons 19 à 25), les 3 phases de Laves apparaissent en équilibre avec le chrome. D'après les analyses à la microsonde, on peut conclure que ces phases n'existent que dans un faible domaine d'homogénéité en zirconium. Ainsi, nous avons observé que la phase C14 de composition $Zr_{32.3}Ni_{33.6}Cr_{34.1}$ est en équilibre avec Zr_9Ni_{11} (échantillon 11) alors que Cr est en équilibre avec $Zr_{31.9}Ni_{33.8}Cr_{34.3}$ (échantillon 22).

Des échantillons ont été synthétisés dans la région $ZrCr_2$ - $ZrNi$ - Zr_2Ni . Ils semblaient faire apparaître une extension ternaire de la phase Zr_2Ni au moins jusqu'à $Zr_{66.4(1)}Ni_{26.7(2)}Cr_{6.8(2)}$ et un équilibre à 3 phases entre cette dernière composition, $ZrNi$ et la phase C15 avec 5at%Ni. Cet équilibre existe vraisemblablement à plus basse température mais nous soupçonnons à 1000°C la fusion partielle de l'eutectique Zr_2Ni - $ZrNi$ (1010°C) dans le domaine ternaire et donc la présence d'une phase liquide de composition inconnue dans cette partie du diagramme. C'est pourquoi nous n'avons pas fait figurer ces résultats sur la figure.

III.3.2 Données cristallographiques sur les solutions solides

Pour les phases présentant des domaines d'existence importants dans le système ternaire, nous présentons un examen des données cristallographiques en fonction de la composition.

III.3.2.a Solution solide Ni(Cr)

La solution solide s'étend jusqu'à 43at%Cr. Le zirconium n'a, à aucun moment, une concentration supérieure à 0.6at%. On a donc tracé, figure iii.11, l'évolution du paramètre de maille a en fonction du taux de chrome mesuré. La précision sur les paramètres de maille est en général assez mauvaise ($2 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ à $8 \cdot 10^{-3} \text{Å}$) car les largeurs de raies sont importantes. Celle concernant l'échantillon 30 ($30 \cdot 10^{-3} \text{Å}$) nous a conduit à éliminer ce point.

L'observation de la figure fait apparaître une augmentation linéaire en première approximation du paramètre conforme avec l'existence d'une solution solide de substitution du nickel par le chrome de rayon atomique plus élevé ($R_{Ni}=1.24 \text{Å}$, $R_{Cr}=1.30 \text{Å}$). Pour une étude plus précise des paramètres de maille dans le système binaire, on pourra se reporter au travail de Abe et Tanabe [Abe 85].

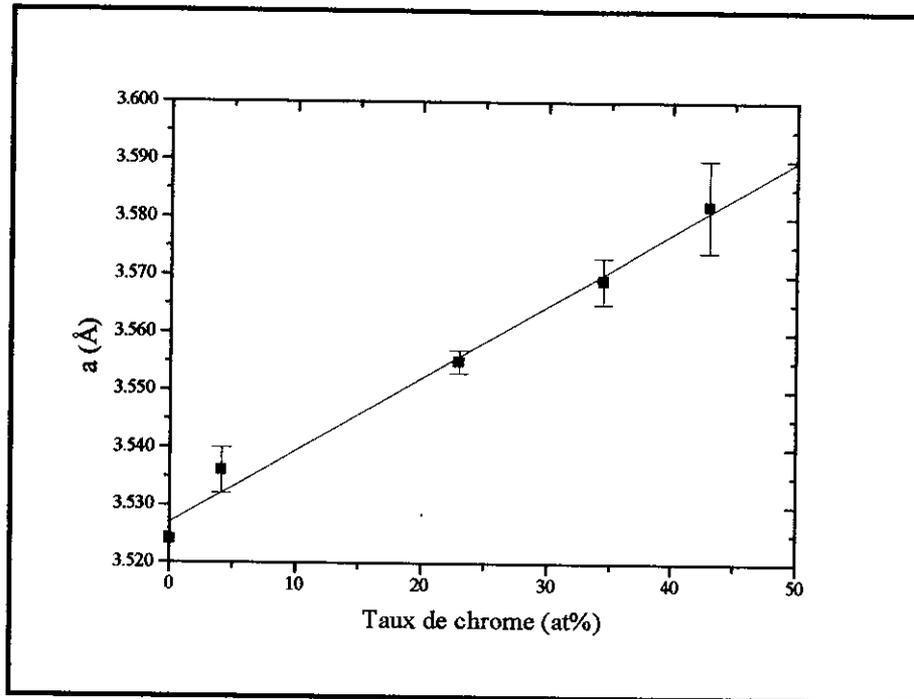


Figure iii.11: Paramètre de maille a de la phase Ni en fonction du taux de chrome.

III.3.2.b Phases de Laves

Bien qu'il s'agisse de phases différentes, les phases C14 et C15 sont si intimement liées d'un point de vue cristallographique et physique (voir l'absorption d'hydrogène) qu'on peut les traiter simultanément. On a tracé figure iii.12, l'évolution du volume de maille ramené à une unité de formule AB_2 (volume de la maille hexagonale divisé par 4, volume de la maille C15 divisé par 8) en fonction du taux de nickel pour les phases appartenant aux limites riches ou pauvres en zirconium du domaine d'existence.

On observe la diminution du volume de maille avec la substitution du chrome par le nickel de rayon atomique plus faible. Pour les phases appartenant à la limite riche, on note que l'évolution quasi-linéaire jusqu'à environ 40at%Ni est rompue progressivement et que les volumes de maille observés deviennent de plus en plus faibles par rapport à une loi de Vegard. Ceci est tout à fait en accord avec la diminution progressive du taux de zirconium analysé à la microsonde qui provoque une réduction supplémentaire du volume de maille.

On notera par ailleurs que le paramètre de maille obtenu pour l'échantillon 18 ($Zr_{31}Ni_{67.5}Cr_{1.5}$) où la phase de Laves est observée avec sa plus faible teneur en chrome (1.8at%, $a=6.925\text{Å}$) est exactement égal au paramètre de maille mesuré par Petkov et coll. [Petkov 73] pour la prétendue phase $ZrNi_2$.

On constate qu'à des taux de nickel équivalents, les phases riches en zirconium présentent des volumes presque égaux aux phases de la limite pauvre en zirconium ce qui confirme la faible largeur du domaine d'existence mesuré par la microsonde entre 0at%Ni et 40at%Ni. Par contre dans le domaine entre 55at%Ni et 70at%Ni, les phases pauvres en zirconium ont des volumes plus faibles.

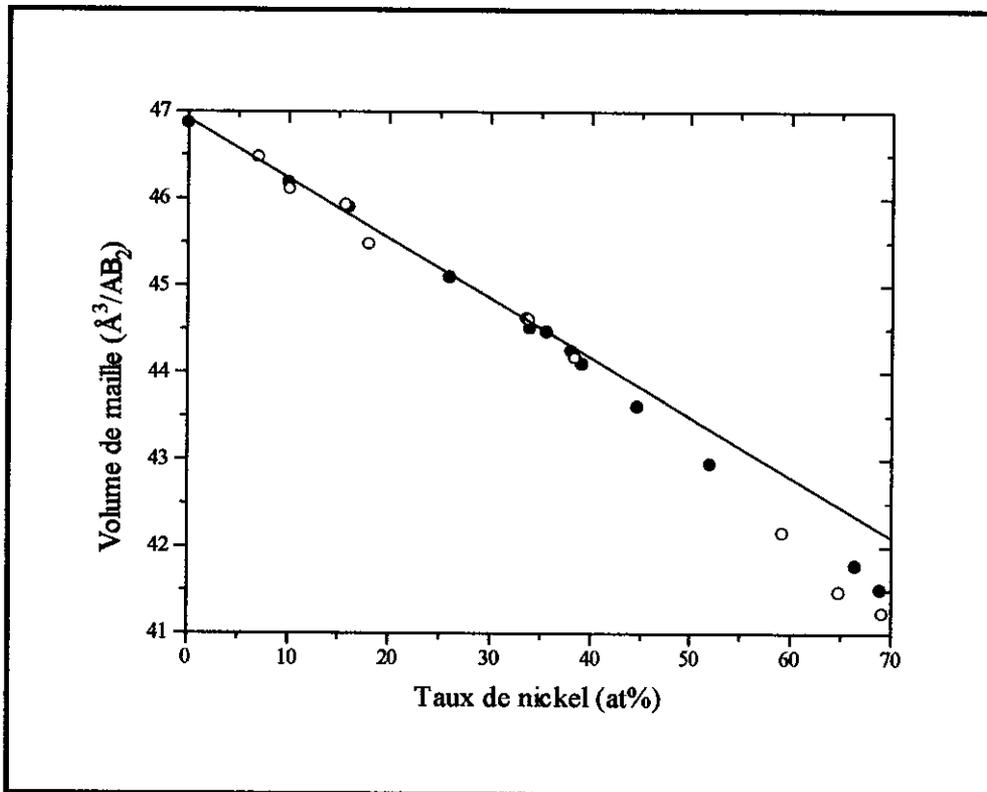


Figure iii.12: Volume de maille des phases de Laves ramené à une unité de formule en fonction du taux de nickel (● : phases riches en zirconium, ○ : phases pauvres en zirconium).

III.3.3 Les différents équilibres observés: structures métallographiques

Nous rappelons que toutes les micrographies sont réunies en annexe.

III.3.3.a Equilibres Cr-Phases de Laves

Tous les équilibres à deux et trois phases (échantillons 19 à 24) ont été observés. On passe d'une structure présentant des dendrites de chrome et l'eutectique C15-Cr pour l'échantillon 19 (photo iii.5) à une structure où l'eutectique disparaît et où on n'observe que les dendrites entourées de phases de Laves (échantillons 20 à 24, photos iii.6 et iii.7). Dans tous les cas, Cr est la phase se solidifiant la première.

III.3.3.b Equilibres Cr-C15-Zr₂Ni₇ et Cr-Zr₂Ni₇

La métallographie de l'échantillon 25 (photo iii.8) montre cette fois des dendrites de Cr très fines au milieu de la phase Zr₂Ni₇, ceci formant de larges ensembles entre lesquels se trouve la phase de Laves. Dans l'équilibre diphasé Cr-Zr₂Ni₇, les dendrites de Cr sont toujours visibles cette fois plus larges (échantillon 27, photo iii.9).

III.3.3 c Equilibre Cr-Zr₂Ni₇-Ni

Les dendrites de Cr disparaissent dans l'échantillon 28 (photo iii.10) où l'on observe la présence vraisemblable d'un eutectique ternaire entre les phases Cr, Zr₂Ni₇ et Ni.

III.3.3.d Equilibres Ni-Zr₂Ni₇, Ni-Zr₂Ni₇-ZrNi₅ et Ni-ZrNi₅

Dans l'échantillon 29 apparaît un eutectique très fin entre les phases Ni et Zr₂Ni₇ (photo iii.11). Dans l'échantillon 30, on observe de larges cristaux de Zr₂Ni₇ entre lesquels se loge l'eutectique Ni-ZrNi₅ (photo iii.12). Cet eutectique est aussi visible dans les échantillons 31 et 32 avec des cristaux primaires de ZrNi₅ dans le premier cas, de Ni dans le second (photos iii.13 et iii.14).

III.3.3.e Equilibres phases de Laves-phases binaires du système Zr-Ni

La sous-stoechiométrie en zirconium dans les phases de Laves est bien révélée par l'apparition en proportion croissante de phases secondaires du système binaire Zr-Ni dans les échantillons Zr(Cr_{1-x}Ni_x)₂. Celles-ci apparaissent pour x=0.4 (échantillon 9, phase ZrNi, photo iii.15) et sont observées pour x=0.5 (échantillon 11, phase Zr₉Ni₁₁, photo iii.16) et x=0.6 à 0.95 (échantillons 14 à 17, phase Zr₇Ni₁₀, photos iii.17 et iii.18) et enfin dans l'échantillon Zr₃₁Ni_{67.5}Cr_{1.5} (échantillon 18) avec une structure légèrement différente (photo iii.19). Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la structure de forme dendritique qu'adopte la phase de Laves n'est pas forcément signe qu'il s'agit de la première phase à cristalliser.

III.3.4 Solidification des phases de Laves

Les phases de Laves présentant le plus d'intérêt vis-à-vis du stockage électrochimique de l'hydrogène sont, comme nous le verrons, les phases avec 25at%Ni à 45at%Ni. Nous nous sommes intéressés de plus près à la solidification des alliages dans cette zone du diagramme.

L'alliage Zr_{33.3}Ni₄₀Cr_{26.6} (Zr(Cr_{0.4}Ni_{0.6})₂, échantillon 14) a été examiné avant recuit (photo iii.20). Etant brut de solidification, il est hors d'équilibre. On constate la présence de trois phases. L'aspect dendritique de la phase Cr indique que c'est la phase se solidifiant la première. La phase de Laves a crû autour de ces dendrites primaires et la phase Zr₇Ni₁₀ occupe les interstices restants. On peut conclure que les phases de Laves dans cette région du diagramme ne sont pas congruentes et qu'elles cristallisent vraisemblablement par réaction de type péritectique entre les cristaux de Cr primaire et un liquide appauvri en chrome. La réaction péritectique est incomplète ce qui conduit à la présence résiduelle de Cr et de Zr₇Ni₁₀. Le même phénomène a été observé sur un échantillon toujours non recuit beaucoup plus pauvre en zirconium (Zr₂₀Ni₄₀Cr₄₀, échantillon 24, photo iii.21) pour lequel on observe aussi la présence de Zr₇Ni₁₀.

Lors du traitement de recuit, la diffusion à l'état solide doit permettre l'achèvement de la réaction. Cependant, comme on l'a observé sur quelques échantillons, il peut subsister même après recuit des dendrites de Cr en très faible quantité dans les échantillons présentant

l'équilibre phase de Laves-phase binaire du système Zr-Ni (photo iii.22). Ceci est expliqué en partie par la très faible largeur du domaine d'existence des phases de Laves dans cette région du diagramme qui impose des gradients de concentration peu importants et une vitesse de diffusion réduite.

III.3.5 Application de la détermination du diagramme de phases à la synthèse d'alliages de composition prédéterminée pour l'application électrochimique.

III.3.5.a Méthode

Nous avons essayé d'améliorer les propriétés électrochimiques des phases de Laves par coprécipitation de phases secondaires. Les compositions intéressantes du point de vue des propriétés d'absorption de l'hydrogène sont les phases de Laves avec un taux de nickel compris entre 25at%Ni et 45at%Ni. Nous avons vu que dans cette région du diagramme, les phases de Laves pouvaient être en équilibre avec 4 types de phases différentes: 3 phases binaires du système Zr-Ni dans lesquels le chrome est peu dissout ($ZrNi$, Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10}) et Cr. Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence de ces phases binaires du système Zr-Ni en proportions variables sur les phases de Laves à composition constante. Ces phases présentent en effet, comme on le verra, des propriétés d'absorption de l'hydrogène et une activité électrochimique contrairement à la phase Cr.

La connaissance désormais acquise des directions des conodes pour les échantillons $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$ (équilibre C14-ZrNi), $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ (équilibre C14-Zr $_9$ Ni $_{11}$) et $Zr(Cr_{0.4}Ni_{0.6})_2$ (équilibre C15-Zr $_7$ Ni $_{10}$) permet ces synthèses. Des calculs ont été effectués de façon à conserver la composition et la structure des phases de Laves observées dans ces trois échantillons que nous appellerons 0.4 (26at%Ni), 0.5 (34at%Ni) et 0.6 (39at%Ni) et à faire précipiter les phases secondaires présentes en proportion de 20% (alliages référencés 0.4+, 0.5+ et 0.6+) et 40% (alliages 0.4++, 0.5++ et 0.6++).

D'autre part, on a tenté la synthèse de phases de Laves monophasées en élaborant des alliages de composition égale à la composition mesurée par microsonde dans les alliages diphasés 0.4, 0.5 et 0.6 (alliages 0.4-, 0.5- et 0.6-). On a ajouté à cette liste les alliages $Zr(Cr_{0.3}Ni_{0.7})_2$ (0.7) et $Zr(Cr_{0.2}Ni_{0.8})_2$ (0.8) car ils feront aussi l'objet de mesures d'hydrogénation.

La figure iii.13 représente sur le diagramme ternaire la position de tous les échantillons le long des conodes. Tous les alliages ont été synthétisés par des méthodes identiques à celles précédemment employées et ont fait l'objet du même traitement de mise à l'équilibre (1 mois de recuit à 1000°C).

III.3.5.b Résultats

Les résultats de la caractérisation métallurgique de tous ces alliages figurent dans le tableau iii.21. On constatera que, globalement, dans les familles 0.4, 0.5 et 0.6, la nature des phases est conservée (structure de la phase de Laves et nature de la seconde phase). Les exceptions sont les alliages 0.5+ pour lequel une très faible quantité de Zr_7Ni_{10} est aussi présente et 0.6- pour lequel un peu de phase C14 au domaine d'existence proche est observé.

Les compositions en nickel de la phase principale sont assez proches ainsi que les volumes de maille par unité de formule AB_2 ($44.92\text{\AA}^3 < V/AB_2 < 45.11\text{\AA}^3$ pour les alliages 0.4, $44.51\text{\AA}^3 < V/AB_2 < 44.69\text{\AA}^3$ pour les alliages 0.5 et $43.99\text{\AA}^3 < V/AB_2 < 44.18\text{\AA}^3$ pour les alliages 0.6). Les différences inévitables étant dues à la précision des analyses par microsonde sur lesquelles sont basées le calcul des compositions.

Les alliages 0.4-, 0.5- et 0.6- ont été synthétisés de façon à obtenir les phases de Laves monophasées. On constatera qu'à chaque fois c'est un échec relatif. Ceci a trois raisons:

- la très faible largeur du domaine d'existence qui fait basculer très vite d'un équilibre Cr-phase de Laves à l'équilibre phase de Laves-phase binaire du système Zr-Ni.
- la nature de la cristallisation de la phase de Laves dans cette région déjà évoquée qui conduit à la présence résiduelle de phases hors d'équilibre même après recuit.
- les valeurs de départ pour synthétiser ces alliages obtenues par analyse à la microsonde et entachées d'une certaine erreur.

On observe donc souvent dans ces alliages la phase Cr et des phases binaires du système Zr-Ni.

Si on a pu se contenter par la suite des alliages 0.4- et 0.5-, en revanche il est apparu qu'il fallait obtenir un alliage réellement monophasé pour la composition 0.6. Celui-ci a été obtenu par une méthode de synthèse toute particulière.

Le problème étant, même après un mois de recuit à 1000°C , un défaut de mise à l'équilibre des alliages dû à une réaction péritectique incomplète, il fallait changer la méthode de préparation. Des temps de recuit plus longs étant difficilement envisageables, nous avons élevé la température. Le problème posé alors est la fusion partielle de l'échantillon.

Un alliage de composition $Zr(Cr_{0.4}Ni_{0.6})_2$ (échantillon 39) a été élaboré. Un recuit à 1000°C conduirait à un équilibre C15- Zr_7Ni_{10} . Cet échantillon a été recuit à 1175°C pendant 20 jours. A cette température, il présente un équilibre entre la phase C15 et un liquide. La phase liquide existe en suffisamment grande quantité pour ségréger sous l'effet de la pesanteur. Après la trempe (et donc solidification du liquide), on peut séparer les deux solides. Il s'avère que la phase solide à 1175°C est une phase C15 absolument monophasée avec une composition proche de celle attendue.

Des exemples de microstructures typiquement observées pour les alliages + et ++ sont regroupés photos iii.23 à iii.25. Il est important de constater que dans tous les cas la phase secondaire est finement précipitée de sorte qu'elle sera présente au sein de chaque grain ($< 36\mu\text{m}$) dans les expériences d'électrochimie.

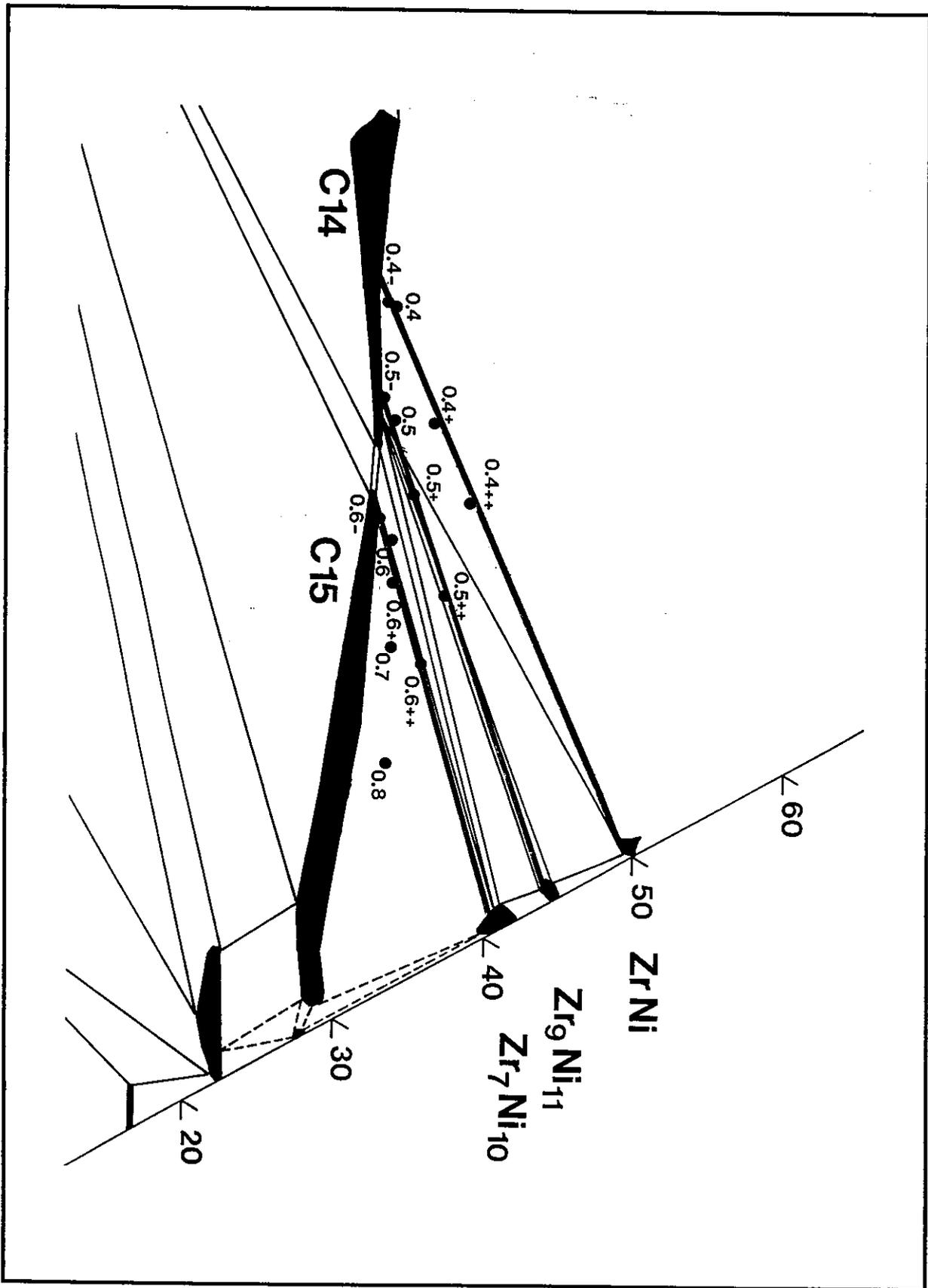


Figure iii.13: Echantillons synthétisés pour l'étude électrochimique.

Analyse quantitative

Le tableau iii.20 présente les résultats d'analyse quantitative pour tous les échantillons obtenus avec les 3 méthodes utilisées: application des règles de conservation de la matière, métallographie quantitative et analyse par diffraction X.

La photo iii.26 donne, à titre d'exemple, une des images obtenues par microscopie à balayage sur l'échantillon 0.5+. On y a superposé l'histogramme des niveaux de gris et on peut constater que la séparation entre les phases est très bonne.

Numéro	Code	Composition (at%)			Phase secondaire	Pourcentage de phases (% massique)		
		Zr	Ni	Cr		Conservation de la matière	Métallographie quantitative	Diffraction X
33	0.4-	32.9	26.6	40.5	ZrNi Cr			1 3
9	0.4	33.3	26.6	40.0	ZrNi Cr			2 2
34	0.4+	36	32	32	ZrNi	17	21	17
35	0.4++	38.5	35.5	26	ZrNi	32	37	
36	0.5-	32.7	31.7	35.6	Zr ₉ Ni ₁₁ Cr			3 3
11	0.5	33.3	33.3	33.3	Zr ₉ Ni ₁₁ Cr	7		5 1
12	0.5+	34.5	37	28.5	Zr ₉ Ni ₁₁ Zr ₇ Ni ₁₀	17	15	10 4
37	0.5++	37	41.5	21.5	Zr ₉ Ni ₁₁	37	37	
38	0.6-	32.3	39.1	28.6	C14 Zr ₇ Ni ₁₀			8 6
14	0.6	33.3	40.0	26.6	Zr ₇ Ni ₁₀	8	7	11
40	0.6+	33.5	42.5	24	Zr ₇ Ni ₁₀	13	14	17
41	0.6++	35.5	46.25	18.25	Zr ₇ Ni ₁₀	35	37	36
15	0.7	33.3	46.7	20.0	Zr ₇ Ni ₁₀	15	21	21
16	0.8	33.3	53.3	13.3	Zr ₇ Ni ₁₀	23	26	24

Tableau iii.20: Analyse quantitative des phases secondaires dans les différents échantillons utilisés.

L'application des règles de conservation de la matière ne peut s'effectuer sur les échantillons présentant des phases hors d'équilibre (Cr). De même l'analyse par métallographie quantitative est très difficile pour ces échantillons qui contiennent très peu de phases secondaires. Dans ce cas seule l'analyse par diffraction de rayons X permet l'obtention d'un résultat. En revanche, dans deux cas (0.4++ et 0.5++) des problèmes d'affinement liés à la mauvaise cristallinité des phases secondaires ZrNi et Zr₉Ni₁₁ empêchent d'obtenir un résultat correct par diffraction de rayons X.

Numéro	Code	Composition (at%)			Phases en présence	% massique	Composition (at%)			Paramètres et volumes de maille (Å et Å ³ /AB ₂)
		Zr	Ni	Cr			Zr	Ni	Cr	
33	0.4-	32.9	26.6	40.5	C14	96	32.4(6)	27(1)	41(2)	a=5.029(1) c=8.232(1) V=45.08
					ZrNi	1				
					Cr	3				
9	0.4	33.3	26.6	40.0	C14	96	32.1(3)	26(1)	41(2)	a=5.029(1) c=8.236(1) V=45.11
					ZrNi	2	48.8(2)	49.6(3)	1.6(3)	
					Cr	2				
34	0.4+	36	32	32	C14	82	32.9(4)	29.7(3)	37.4(5)	a=5.023(1) c=8.223(2) V=44.92
					ZrNi	18	49.7(4)	48.6(4)	1.7(5)	a=3.263(4) b=9.937(20) c=4.112(7)
35	0.4++	38.5	35.5	26	C14	66	32.7(4)	30(1)	36(1)	a=5.024(1) c=8.225(1) V=44.94
					ZrNi	34	49.5(2)	49.9(2)	0.6(3)	a=3.260(3) b=9.957(10) c=4.110(4)
36	0.5-	32.7	31.7	35.6	C14	94	31.7(3)	32(1)	36(1)	a=5.015(1) c=8.205(1) V=44.69
					Zr ₉ Ni ₁₁	3	43.6(2)	54.7(4)	1.7(5)	
					Cr	3				
11	0.5	33.3	33.3	33.3	C14	94	32.3(1)	33.6(5)	34.1(5)	a=5.013(1) c=8.203(1) V=44.63
					Zr ₉ Ni ₁₁	5	44(1)	54.7(8)	1.6(5)	
					Cr	1				
12	0.5+	34.5	37	28.5	C14	85	32.4(1)	33.9(8)	33.6(7)	a=5.009(1) c=8.193(1) V=44.51
					Zr ₉ Ni ₁₁	11	43.6(2)	55.4(3)	1.0(2)	a=9.878(3) c=6.612(3)
					Zr ₇ Ni ₁₀	4	41.0(1)	57.7(2)	1.3(2)	

Tableau iii.21: Caractérisation des alliages à base de phases de Laves utilisés pour les mesures d'hydrogénation par réaction solide-gaz et électrochimique.

Numéro	Code	Composition (at%)			Phases en présence	% massique	Composition (at%)			Paramètres et volumes de maille (Å et Å ³ /AB ₂)
		Zr	Ni	Cr			Zr	Ni	Cr	
37	0.5++	37	41.5	21.5	C14	63	32.4(3)	35.2(5)	32.5(3)	a=5.009(1) c=8.196(1) V=44.53
					Zr ₉ Ni ₁₁	37	43.4(2)	55.5(3)	1.1(3)	
38	0.6-	32.3	39.1	28.6	C15	86	31.7(5)	38.9(8)	29(1)	a=7.068(1) V=44.13
					C14	8				a=5.008(2) c=8.196(5) V=44.51
					Zr ₇ Ni ₁₀	6	40.6(5)	57.1(8)	2(1)	a=9.219(10) b=9.171(10) c=12.379(10)
14	0.6	33.3	40.0	26.6	C15	91	32.3(3)	39.1(7)	29(1)	a=7.066(1) V=44.11
					Zr ₇ Ni ₁₀	9	41.3(3)	57.2(3)	1.5(2)	a=9.220(25) b=9.200(25) c=12.346(18)
39	0.6 ₁₁₇₅	voir texte			C15	100	31.6(1)	37.8(3)	30.6(3)	a=7.070(1) V=44.18
40	0.6+	33.5	42.5	24	C15	85	31.9(4)	40.9(3)	27.1(3)	a=7.060(1) V=43.99
					Zr ₇ Ni ₁₀	15	40.7(3)	57.9(2)	1.4(2)	a=9.206(12) b=9.183(12) c=12.347(10)
41	0.6++	35.5	46.25	18.25	C15	64	32.1(1)	41.3(3)	26.7(3)	a=7.061 V=44.00
					Zr ₇ Ni ₁₀	36	41.0(2)	57.6(2)	1.4(2)	a=9.204(8) b=9.183(9) c=12.352(6)
15	0.7	33.3	46.7	20.0	C15	81	32.3(1)	44.6(5)	23.0(4)	a=7.040(1) V=43.62
					Zr ₇ Ni ₁₀	19	41.4(3)	57.0(6)	1.6(7)	a=9.210(7) b=9.170(7) c=12.344(7)
16	0.8	33.3	53.3	13.3	C15	76	31.3(2)	52.0(2)	16.7(2)	a=7.004(1) V=42.95
					Zr ₇ Ni ₁₀	24	40.7(3)	58.2(3)	1.1(1)	a=9.201(8) b=9.171(9) c=12.346(7)

Tableau iii.21: Caractérisation des alliages à base de phases de Laves utilisés pour les mesures d'hydrogénation par réaction solide-gaz et électrochimique (suite).

Quand plusieurs méthodes ont pu être utilisées, l'accord est tout à fait satisfaisant. Le pourcentage de phases définitif indiqué dans le tableau iii.21 et servant pour les calculs qui suivront est obtenu par moyenne des résultats donnés par les différentes méthodes. On estime la précision de ce résultat à +/-2%. L'échantillon 0.5+ présente simultanément les deux phases secondaires Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10} . Comme on le montrera par la suite, ces deux phases ont une influence comparable tant sur les propriétés d'hydrogénation par réaction solide-gaz que sur les propriétés électrochimiques. La phase Zr_7Ni_{10} apparaissant de façon moins importante et par souci de simplification, on considérera par la suite que seule la phase Zr_9Ni_{11} est présente avec un taux correspondant à la somme des taux des deux phases.

La figure iii.14 représentant en fonction du volume de maille de la phase de Laves qui est, comme on le verra, le paramètre déterminant pour la stabilité des hydrures le taux et la nature des phases secondaires en équilibre, résume la situation. Par rapport aux valeurs de 20% et de 40% de phases secondaires pour les alliages + et ++ fixées comme objectif, les pourcentages réels obtenus sont assez proches quoique systématiquement inférieurs (15% à 18% pour + et 34% à 37% pour ++). Ces différences soulignent bien l'intérêt d'effectuer des mesures à posteriori.

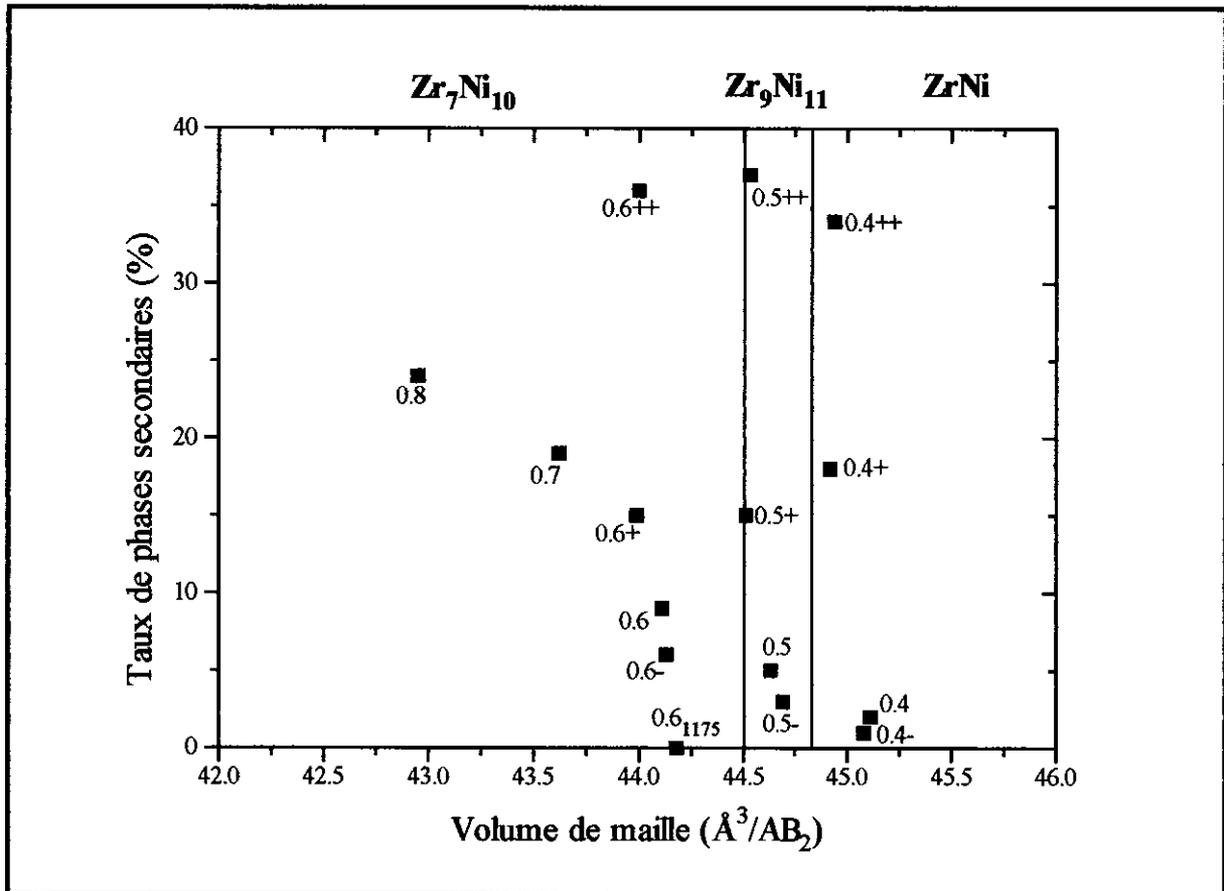


Figure iii.14: Taux et nature des phases secondaires en équilibre en fonction du volume de maille ramené à une unité de formule de la phase de Laves.

III.4 Discussion générale

III.4.1 Comparaison du système ternaire étudié avec d'autres systèmes

Dans le cadre de l'étude des superalliages, de nombreux systèmes X-Ni-Cr où X est un métal réfractaire (X=Hf, Ru, Ta, Ti, W...) ont été étudiés. Curieusement, le système au zirconium n'a semble-t-il jamais fait l'objet d'études dans ce sens. Le système le plus proche du système Zr-Ni-Cr est le système Hf-Ni-Cr qui a été étudié dans la région riche en nickel par Nash et West [Nash 81] (figure iii.15).

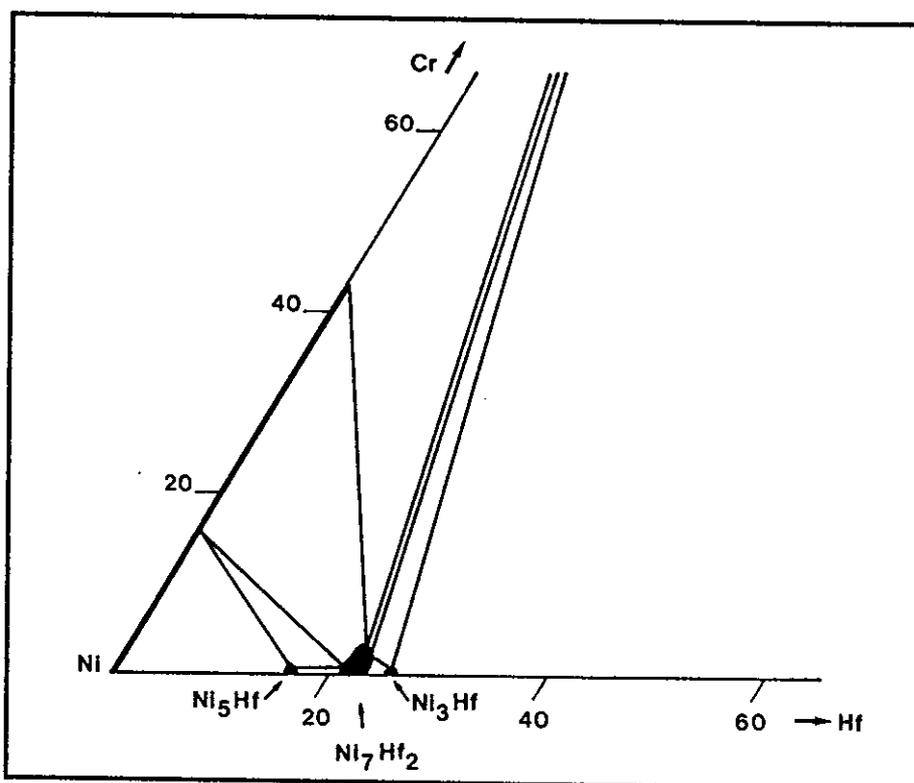


Figure iii.15: Section isotherme partielle du système Hf-Ni-Cr à 1000°C (at%), d'après [Nash 81].

Ce système apparaît très similaire au système Zr-Ni-Cr:

- existence d'une extension ternaire de la phase Hf_2Ni_7 isotype de Zr_2Ni_7 (à noter que cette extension est assez limitée à 1000°C (4at%) mais est équivalente à celle de Zr_2Ni_7 à 1200°C (8at%))
- faible solubilité du hafnium dans Ni
- existence d'un équilibre à trois phases entre Hf_2Ni_7 , HfNi_5 et Ni
- existence d'un équilibre à trois phases entre Hf_2Ni_7 , Ni et Cr

Le diagramme Zr-Ni-Mn a été déterminé à 900°C par Houvert [Houvert 84]. Celui-ci est représenté figure iii.16.

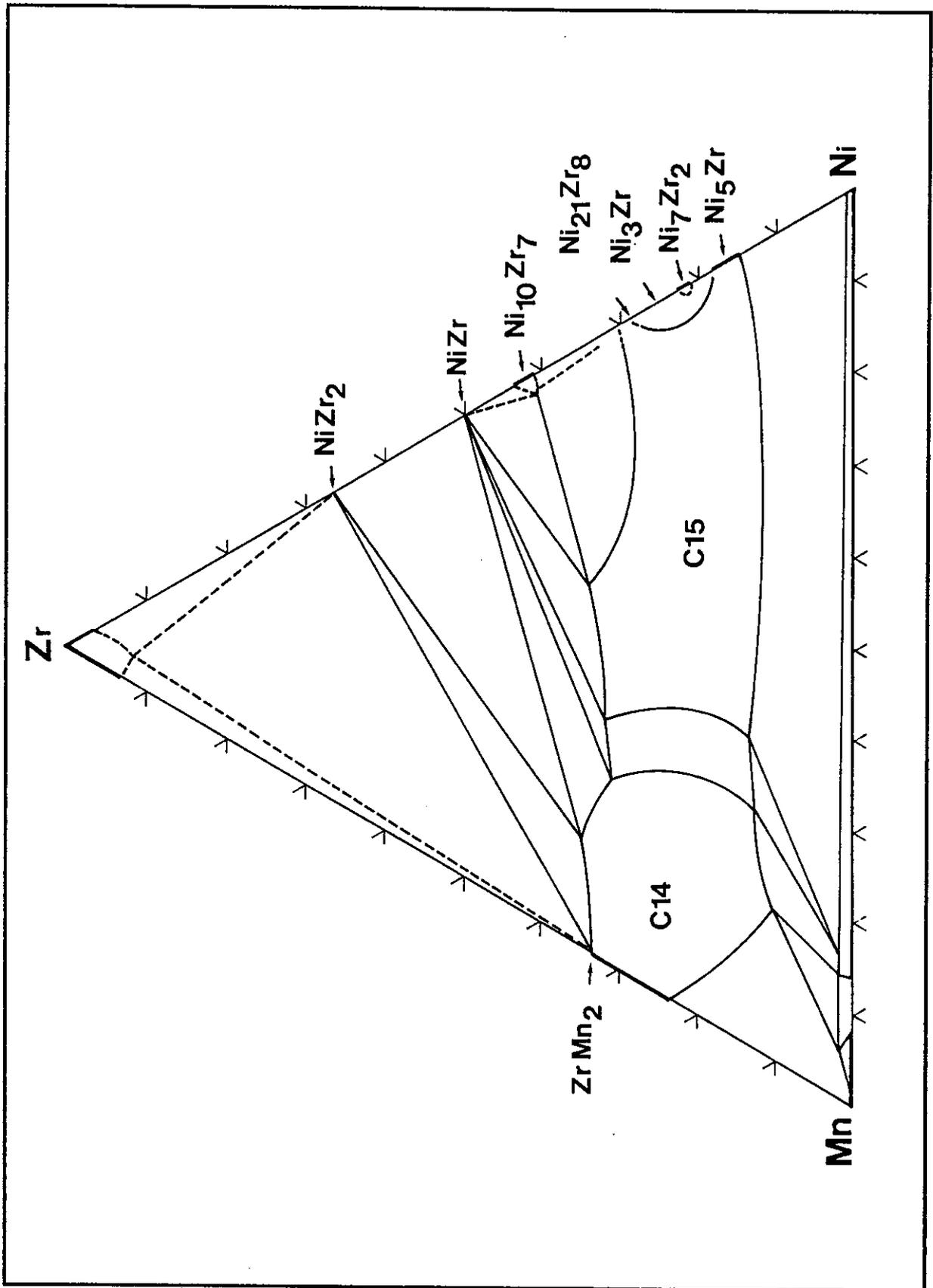


Figure iii.16: Diagramme Zr-Mn-Ni à 900°C (at%), d'après [Houvert 84].

De nombreux points communs peuvent être observés entre ce système et le système Zr-Ni-Cr. Une large solubilité du nickel dans les phases de Laves existe, accompagnée aussi par une diminution de la stoechiométrie en zirconium. Un changement de structure a été observé entre la structure C14 et la structure C15. Cette fois, un seul changement existe car la phase $ZrMn_2$ est C14 à la différence de $ZrCr_2$. On constate, de la même façon que dans le système Zr-Ni-Cr, l'équilibre des phases de Laves riches en zirconium avec les composés binaires du système Zr-Ni existant à 900°C soit $ZrNi$ et Zr_7Ni_{10} .

Des différences peuvent cependant être notées entre les deux systèmes. La première concerne l'extension des phases de Laves en fonction du taux de zirconium. Dans le système Zr-Ni-Cr, cette extension est très faible (1at% à 3at%) au lieu de 10at% à 25at% dans le système Zr-Ni-Mn. Deuxièmement, Houvert propose une continuité entre la phase C15 et la phase $ZrNi_5$ qui peut être décrite comme une surstructure de cette phase. $ZrNi_5$ est obtenue en effet par la substitution de tous les atomes de manganèse et de la moitié des atomes de zirconium par le nickel avec mise en ordre sur ce dernier site. Dans notre système, un tel phénomène n'existe pas. Il est en effet empêché par la faible variation possible de stoechiométrie en zirconium et par l'extension ternaire et la grande stabilité de Zr_2Ni_7 .

III.4.2 Comparaison avec les résultats de Svechnikov - non-existence de $ZrNi_2$

Les limites des domaines d'existence des phases C14 et C15 (côté riche en zirconium) peuvent être comparées à celles obtenues par Svechnikov et coll. [Svechnikov 72] à 900°C. Nous avons obtenu à 1000°C par analyse microsonde $Zr_{32}Ni_{10}Cr_{58}$ - $Zr_{33,1}Ni_{16}Cr_{51}$ pour l'équilibre C15 (pauvre en nickel)-C14 et $Zr_{32,1}Ni_{35,6}Cr_{32,2}$ - $Zr_{31,9}Ni_{38,0}Cr_{30,1}$ pour l'équilibre C14-C15 (riche en nickel). Svechnikov et coll. ont eux obtenu à partir des données de diffraction X, moins précises, approximativement $Zr_{33}Ni_7Cr_{60}$ - $Zr_{33}Ni_{13}Cr_{54}$ et $Zr_{33}Ni_{34}Cr_{32}$ - $Zr_{33}Ni_{38}Cr_{27}$ pour les mêmes équilibres. Ces résultats sont très proches et les différences peuvent être expliquées par la différence de température de recuit. En fait, le point essentiel de désaccord entre les deux études est la présence dans notre cas de phases secondaires quand les composés $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ sont préparés et la non-existence du composé $ZrNi_2$ qui semble réellement être une phase stabilisée par impuretés.

A ce propos, la lecture attentive de la publication de Petkov et coll. [Petkov 72] fait apparaître des éléments qui permettent de la remettre en cause:

- la phase n'apparaît pas systématiquement
- quand elle apparaît, elle n'est pas seule: on peut même conclure à un équilibre à trois phases entre Zr_7Ni_{10} , " $ZrNi_2$ " et une phase de composition proche de Zr_8Ni_{21}
- le paramètre trouvé $a=6.925\text{Å}$ s'écarte comme on l'a déjà signalé d'une loi de Vegard.

La connaissance du système ternaire Zr-Ni-Cr permet d'éclairer ces incertitudes sur le système binaire. Tout d'abord, on constate que l'équilibre Zr_7Ni_{10} -C15- Zr_8Ni_{21} bien qu'il n'ait pas été mis en évidence dans notre travail du fait de sa trop faible largeur existe sans doute. Ensuite, la présence de seulement 1.5at%Cr dans l'échantillon 18 ($Zr_{31}Ni_{67.5}Cr_{1.5}$) conduit à la présence d'environ 80% de phase C15. Enfin, la phase C15 obtenue justement dans cet échantillon a exactement, malgré sa faible stoechiométrie en zirconium (29.3at%), le paramètre de maille de la prétendue phase $ZrNi_2$.

On peut conclure de ces observations que les alliages où Petkov et coll. observent la phase $ZrNi_2$ sont en fait des alliages ternaires et que la phase C15 obtenue est

vraisemblablement très sous-stoechiométrique en zirconium. Concernant la nature de l'impureté, il ne semble pas qu'il puisse s'agir du silicium des ampoules de recuit comme le suggère Bsenko [Bsenko 79] car la phase apparaît aussi dans les échantillons non recuits. La stabilisation par l'oxygène proposée par Nash et Jayanth [Nash 84] est aussi peu convaincante. L'expérience que nous avons du système Zr-Ni-Cr nous conduit à penser à une impureté métallique. La pureté des métaux utilisés (Zr: 99.96%, Ni: 99.99%) ne semblant pouvoir être mise en cause, il reste la possibilité d'une pollution accidentelle durant la préparation (traces de lime, électrode du four à arc...).

III.4.3 Conclusion

L'étude qui a été menée a permis la confirmation de données existantes sur les systèmes binaires Cr-Ni et Zr-Ni. Dans le premier cas, on a confirmé les solubilités à 1000°C du chrome dans Ni et du nickel dans Cr. Dans le cas du système Zr-Ni, on a confirmé l'existence à 1000°C des phases figurant dans le diagramme binaire [Nash 84], indiqué des résultats sur les solubilités ou les stoechiométries et déterminé ou précisé des structures cristallines.

L'étude du système ternaire Zr-Ni-Cr a permis l'établissement d'une coupe isotherme partielle à 1000°C d'un système pour lequel très peu de données existaient. En fait, dans la région étudiée tous les équilibres à trois phases ont été localisés sauf deux qui présentent une extension très réduite ($Zr_7Ni_{10}-C15-Zr_8Ni_{21}$ et $Zr_8Ni_{21}-C15-Zr_2Ni$) et nous avons obtenu des données très précises sur le domaine d'existence des phases de Laves dans ce système.

La connaissance acquise des domaines d'existence et des équilibres de phases a permis la synthèse de phases de Laves de composition ou de volume de maille choisi (c'est-à-dire formatrices d'hydrures de stabilité prédéterminée) en équilibre ou non avec des phases secondaires en quantité variable et maîtrisée. L'étude systématique de l'effet de ces phases sur les propriétés d'hydrogénation de la phase principale en réaction solide-gaz ou électrochimique peut désormais être menée.

Chapitre IV

Formation d'hydrures dans le système Zr-Ni-Cr

IV.1 Données bibliographiques

Nous avons rassemblé ici les données bibliographiques existant sur les hydrures formés par les composés intermétalliques du système binaire Zr-Ni et ceux formés par $ZrCr_2$ et ses composés substitués.

IV.1.1 Hydrures formés dans le système binaire Zr-Ni

Mis à part pour les hydrures de Zr_2Ni , composé qui n'a pas été étudié ici, et de $ZrNi$, très peu de données existent, surtout à température ambiante.

IV.1.1.a ZrNi

L'étude de Luo et coll. [Luo 90] montre la formation de deux hydrures tous deux d'une extrême stabilité. Le premier, $ZrNiH$ (0.5H/M), a une pression d'équilibre de l'ordre de 10^{-4} bar à $200^\circ C$. Le second, $ZrNiH_3$ (1.5H/M), 10^{-1} bar à la même température et 10^{-5} bar à température ambiante. L'écriture $ZrNiH_3$ correspond au composé stoechiométrique mais en général l'hydrogénation n'est pas complète et s'arrête à $ZrNiH_{2.3}$ (1.15H/M).

IV.1.1.b Zr_9Ni_{11}

Tannenbaum et coll. [Tannenbaum 62], dans une étude des propriétés d'hydrogénation des composés binaires du système Zr-Ni, n'ont pu obtenir d'absorption pour ce composé. Nishimura et coll. [Nishimura 89] ont déterminé l'isotherme à $200^\circ C$ mais sur un composé assurément pas monophasé car brut de solidification. On rappelle en effet que ce composé se forme par réaction péritectique à partir de $ZrNi$ et du liquide et que seul un recuit prolongé doit permettre d'obtenir la phase unique. La capacité observée est 0.65H/M sous 10bar à $200^\circ C$. L'isotherme à cette température est représentée figure iv.1 et fait apparaître un comportement de type solution solide.

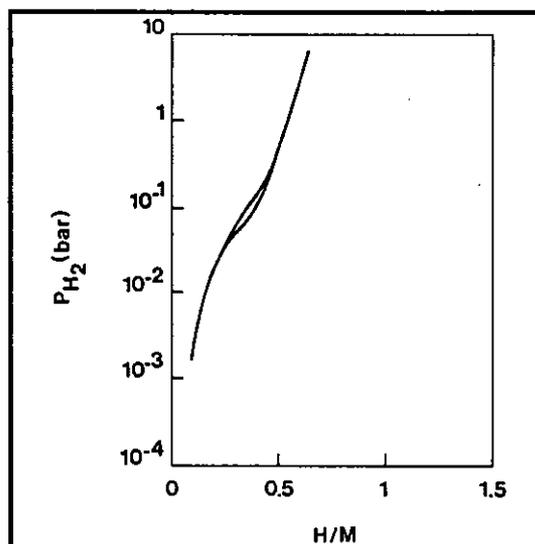


Figure iv.1: Isotherme de Zr_9Ni_{11} à $200^\circ C$, d'après [Nishimura 89].

IV.1.1.c Zr_7Ni_{10}

Tannenbaum et coll. [Tannenbaum 62] ont étudié l'absorption d'hydrogène pour ce composé. Il absorbe $1.02H/M$ à température ambiante ce qui correspond à la formation d'un hydruire de composition $Zr_7Ni_{10}H_{17}$. Un diagramme de diffraction de rayons X est obtenu mais Tannenbaum et coll. ne parviennent pas à l'indexer.

Des isothermes pression-composition ont été obtenues par Spit et coll. [Spit 80] à $60^\circ C$, $160^\circ C$ et $260^\circ C$. Elles sont reproduites figure iv.2. On observe un plateau de pression à 0.2bar à $60^\circ C$ et environ 10bar à $160^\circ C$ en absorption. En désorption, un très large hystérésis est observé. La capacité mesurée est $0.9H/M$ à $60^\circ C$ sous 10bar .

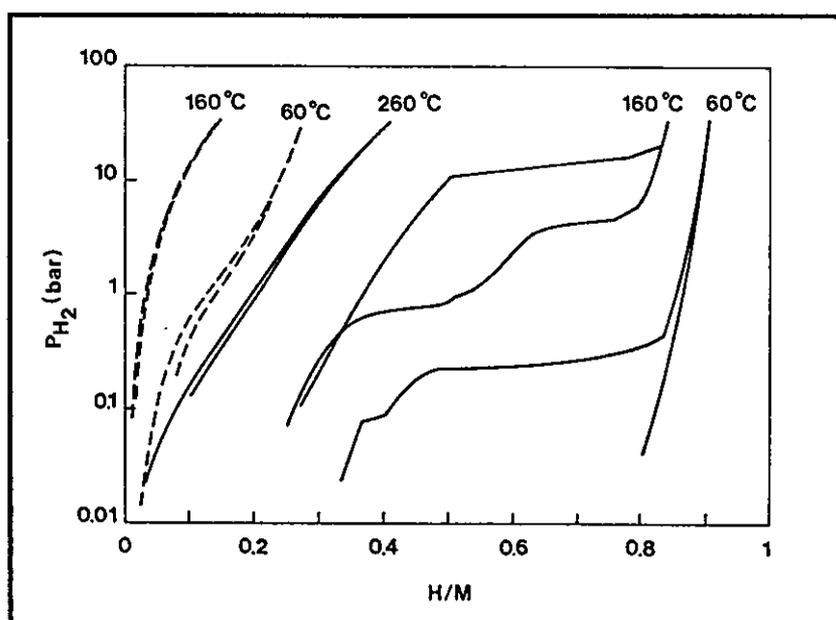


Figure iv.2: Isothermes de Zr_7Ni_{10} (traits pleins) et de Zr_8Ni_{21} (pointillés), d'après [Spit 80].

IV.1.1.d Zr₈Ni₂₁

Spit et coll. ont aussi mesuré des isothermes pour Zr₈Ni₂₁ (figure iv.2). La capacité est de 0.26H/M et l'isotherme à 60°C montre un comportement de solution solide.

IV.1.1.e Zr₂Ni₇

Tannenbaum et coll. [Tannenbaum 62] n'ont obtenu aucune absorption pour ce composé. Aucune autre donnée ne semble exister dans la littérature.

IV.1.2 Hydrures formés par ZrCr₂ et ses composés substitués

IV.1.2.a Données structurales

Pour les données générales sur la structure des phases de Laves, on se reportera au chapitre I. La structure de l'hydrure de ZrCr₂ sous forme cubique à température ambiante a été déterminée par diffraction de neutrons sur les deutériures pour deux compositions différentes ZrCr₂D_{3.08} [Fruchart 80] et ZrCr₂D_{3.8} [Irodova 82]. Dans chacun des cas la structure du composé intermétallique est conservée. La comparaison des deux structures présentées tableau iv.1 et iv.2 montre que l'hydrogène vient occuper les sites A₂B₂ et ne commence à remplir les sites AB₃ que pour les fortes concentrations.

Phase: ZrCr ₂ D _{3.08}					
Groupe d'espace: F d -3 m (description centrosymétrique)					
Paramètre: a=7.628Å ΔV/V=+17.9%					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr	8a	1/8	1/8	1/8	1
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	1
D (A ₂ B ₂)	96g	x=0.3154	x	z=0.1318	non indiqué

Tableau iv.1: Structure de ZrCr₂D_{3.08} [Fruchart 80].

Phase: $ZrCr_2D_{3,8}$					
Groupe d'espace: F d -3 m (description centrosymétrique)					
Paramètre: $a=7.711\text{Å}$ $\Delta V/V=+22.6\%$					
Atome	Site	x	y	z	n
Zr	8a	1/8	1/8	1/8	1
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	1
D (A_2B_2)	96g	$x=0.313$	x	$z=0.128$	0.289
D (AB_3)	32e	$x=0.280$	x	x	0.084

Tableau iv.2: Structure de $ZrCr_2D_{3,8}$ [Irodova 82].

En ce qui concerne les composés substitués au nickel, aucune détermination n'a été faite mais on peut s'inspirer d'une étude par diffraction de neutrons qui a été menée au laboratoire sur les composés intermétalliques de type $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$ et leurs hydrures [Canet 94]. Cette étude fait apparaître les résultats suivants:

- Les composés intermétalliques pour $0.4 < x < 0.75$ sont de structure C14. Le fer est distribué statistiquement sur les deux sous-réseaux du chrome.
- La structure des composés intermétalliques est conservée après hydrogénation.
- Dans la gamme de pression étudiée, seuls les sites A_2B_2 sont occupés.
- A chaque fois est observé le même ordre dans les taux d'occupation des 4 sites A_2B_2 (cf. chap. I): $n_{D4} > n_{D2} > n_{D1} > n_{D3}$.
- Considéré d'une façon globale, le taux d'occupation des sites est corrélé à leur taille.
- La réduction de capacité entre $Zr(Cr_{0,6}Fe_{0,4})_2D_{3,0}$ et $Zr(Cr_{0,25}Fe_{0,75})_2D_{2,5}$ est expliquée par la réduction de la taille des sites disponibles.

Ces résultats seront discutés et complétés plus loin à la lumière des résultats obtenus sur un composé du système $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$.

IV.1.2.b Données thermodynamiques

Les isothermes pression-composition de $ZrCr_2$ en structure C14 ont été mesurées par Pebler et Gulbransen [Pebler 67] à différentes températures (figure iv.3).

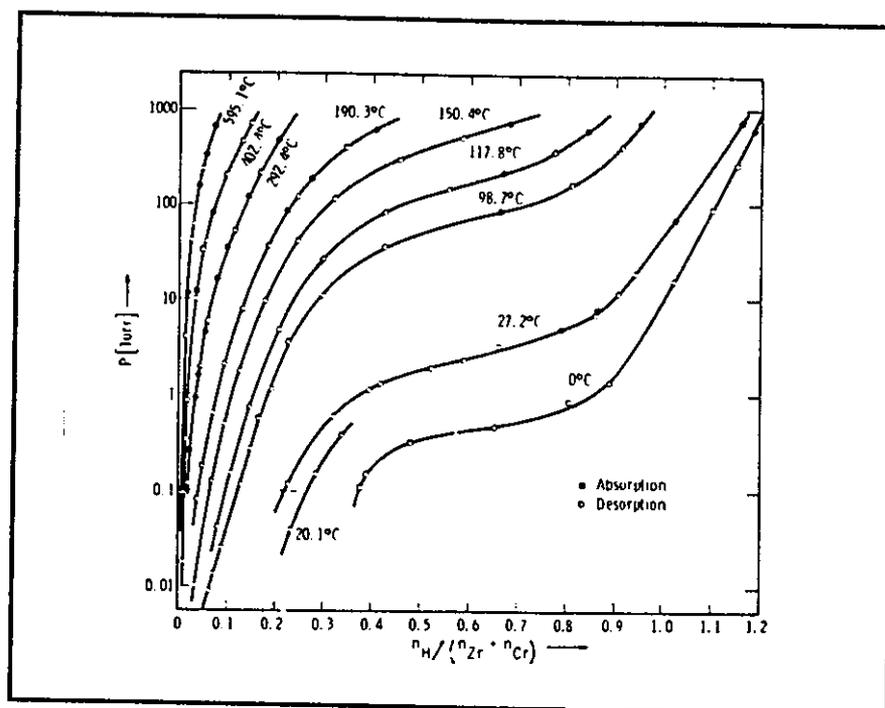


Figure iv.3: Isothermes de $ZrCr_2$ (C14) [Pebler 67].

A température ambiante, on observe une capacité de 3.5H/formule sous 1bar. Un plateau de pression semble exister vers $3 \cdot 10^{-3}$ bar. Pebler et Gulbransen déclarent cependant à partir des résultats de diffraction X qu'une seule phase est observée dans tout le domaine de composition. Ces résultats de diffraction peuvent cependant être remis en cause étant donnée leur faible précision (ces auteurs observent en effet une augmentation de volume de maille de 16% pour 3.5H/formule contre 22% dans la structure proposée par Yartys et coll. [Yartys 82]).

Drasner et Blazina [Drasner 90] ont mesuré les capacités d'hydrogénation du composé $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ pour $0 \leq x \leq 0.5$. Les capacités obtenues sont reportées dans le tableau iv.3. On constate qu'elles restent supérieures ou égales à 3H/formule dans la gamme de substitution étudiée. La variation du volume de maille reste d'environ 20%.

Composition	Capacité (1bar, 25°C) (H/formule)	$\Delta V/V$ (%)
ZrCr ₂	3.44	19
Zr(Cr _{0.875} Ni _{0.125}) ₂	3.36	21
Zr(Cr _{0.75} Ni _{0.25}) ₂	3.18	24
Zr(Cr _{0.625} Ni _{0.375}) ₂	3.06	22
Zr(Cr _{0.5} Ni _{0.5}) ₂	2.98	20

Tableau iv.3: Capacités d'hydrogénation et augmentation de volume de maille dans le système Zr(Cr_{1-x}Ni_x)₂ [Drasner 90].

Canet [Canet 92] a par ailleurs mesuré les propriétés d'hydrogénation du composé Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})₂. Le composé absorbe 3.8H/formule sous 25bar à 25°C. Sa pression d'équilibre de désorption est 0.2bar à 70°C, ce qui témoigne d'une assez grande stabilité. Aucune donnée précise n'existe cependant à température ambiante sur l'ampleur de la déstabilisation provoquée par la substitution du chrome par le nickel dans ZrCr₂.

IV.2 Résultats expérimentaux sur les hydrures des phases binaires du système Zr-Ni

Nous avons étudié les propriétés d'hydrogénation de cinq composés intermétalliques du système Zr-Ni [Joubert 95a]. L'intérêt de cette étude systématique est double:

- Les 5 phases mises en jeu peuvent toutes se trouver en équilibre avec les phases de Laves. L'étude de l'influence de ces phases sur les propriétés d'hydrogénation des phases C14 et C15 doit commencer par la caractérisation complète de leurs hydrures à température ambiante.

- Certaines de ces phases possèdent de grandes capacités massiques ou des cinétiques d'hydrogénation intéressantes et les propriétés de ces phases ont été peu étudiées dans la littérature ce qui justifie leur étude complète notamment en fonction de la température.

IV.2.1 ZrNi

Des essais d'hydrogénation ont été menés sur ce composé pour mesurer, dans nos conditions expérimentales, jusqu'à quel composition la phase non stoechiométrique $ZrNiH_{3-x}$ pouvait être hydrogénée. On a de plus mesuré la courbe isotherme à 25°C correspondant à la fin de la branche β partie de capacité réversible électrochimiquement.

ZrNi s'hydrogène sans aucune activation préalable à 25°C sous 10bar. La capacité obtenue est 2.60H/formule (1.3H/M). La capacité réversible après une désorption de 15h sous vide primaire est seulement de 0.54H/formule (0.27H/M). Cela signifie que l'on ne décompose pas l'hydruire formé sur le deuxième plateau de pression mais qu'on désorbe simplement l'hydrogène inséré en solution solide dans cet hydruire. La branche β de l'isotherme obtenue en absorption au 5^{ème} cycle est représentée figure iv.4.

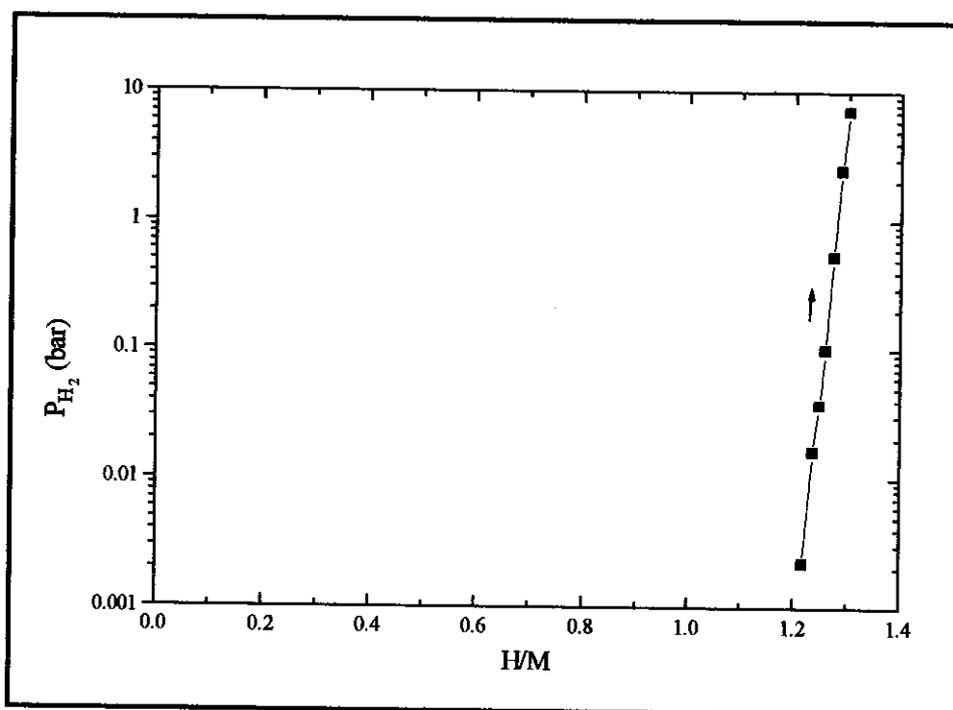


Figure iv.4: Isotherme d'absorption à 25°C du composé ZrNi (branche β). L'origine des capacités est positionnée de façon à obtenir la capacité de première hydrogénation en fin d'absorption.

IV.2.2 Zr₉Ni₁₁

On rappelle que les essais d'hydrogénation ont été effectués sur un alliage de composition Zr_{8.85}Ni_{11.15}.

Ce composé nécessite d'être activé à 130°C sous pression d'hydrogène pour commencer à absorber. A la première hydrogénation, après retour à 25°C, la capacité mesurée est de 0.93H/M. Seulement la moitié de cette capacité est réversible quand on désorbe l'alliage à 80°C sous vide primaire. Il faut désorber à 200°C sous vide pour obtenir de nouveau à 25°C une valeur approchant de la capacité initiale (0.90H/M). La cinétique d'hydrogénation de ce composé est très lente et on éprouve des difficultés à atteindre l'équilibre. Ce phénomène empêche la détermination de l'isotherme à 25°C. Les isothermes à 100°C et 200°C ont été mesurées après désorption sous vide à 200°C (figure iv.5). Les deux courbes montrent un comportement de solution solide à faibles pressions d'équilibre. A 100°C, on note une mauvaise réversibilité à la désorption traduite par un large hystérésis qui peut expliquer les difficultés observées pour retrouver une capacité proche de la capacité totale lorsqu'on désorbe sous vide à 80°C. A 200°C, la réversibilité est assez bonne et l'isotherme obtenue est très proche de l'isotherme proposée par Nishimura et coll. [Nishimura 89].

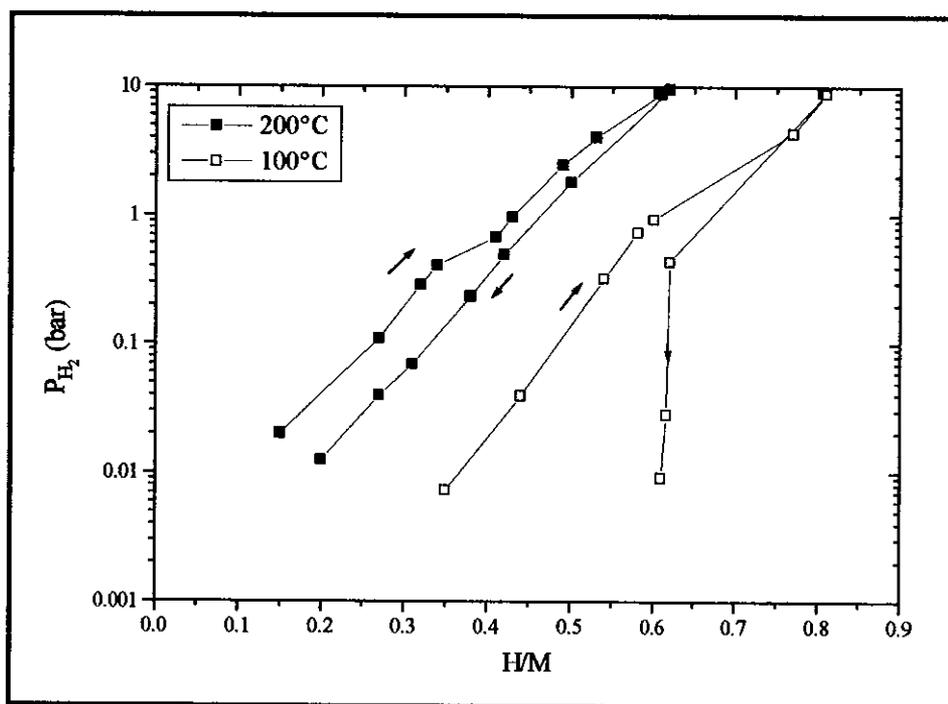


Figure iv.5: Isothermes de Zr₉Ni₁₁ à 100°C et 200°C

Un diagramme de diffraction X a été obtenu sur l'hydrure saturé. Il est de très mauvaise qualité, présentant des raies très larges et un faible rapport signal/bruit. Ceci est en partie expliqué par les contraintes induites par l'hydrogène dans la maille et se rajoute à la mauvaise cristallinité déjà observée dans le composé intermétallique de départ. Les raies principales de la structure de Zr₉Ni₁₁ sont cependant toujours visibles ce qui permet de faire l'hypothèse que le composé intermétallique ne s'est pas décomposé lors de la réaction avec l'hydrogène.

IV.2.3 Zr_7Ni_{10}

Zr_7Ni_{10} absorbe spontanément l'hydrogène à 25°C sans activation préalable. La capacité mesurée est 1.01H/M sous 10bar à 25°C, valeur égale à la valeur obtenue par Tannenbaum et coll. [Tannenbaum 62]. Seulement 0.77H/M sont obtenus à la seconde hydrogénation après désorption à 80°C sous vide primaire. La cinétique d'absorption est très lente: on a en effet observé un temps de demi-absorption ($t_{1/2}$: temps mis pour absorber la moitié de la capacité) de 57h à 25°C au 3^{ème} cycle. Les isothermes à 25°C et 80°C ont été mesurées et sont représentées figure iv.6. Comme Spit et coll. [Spit 80], on observe la formation d'un hydrure de composition définie $Zr_7Ni_{10}H_{14}$ sous 0.04bar à 25°C et 0.3bar à 80°C. La solubilité en branche β permet de charger l'hydrure jusqu'à $Zr_7Ni_{10}H_{17}$. A la désorption un très large hystérésis est observé et peut expliquer la difficulté éprouvée pour désorber complètement l'hydrure à 80°C sous vide dynamique.

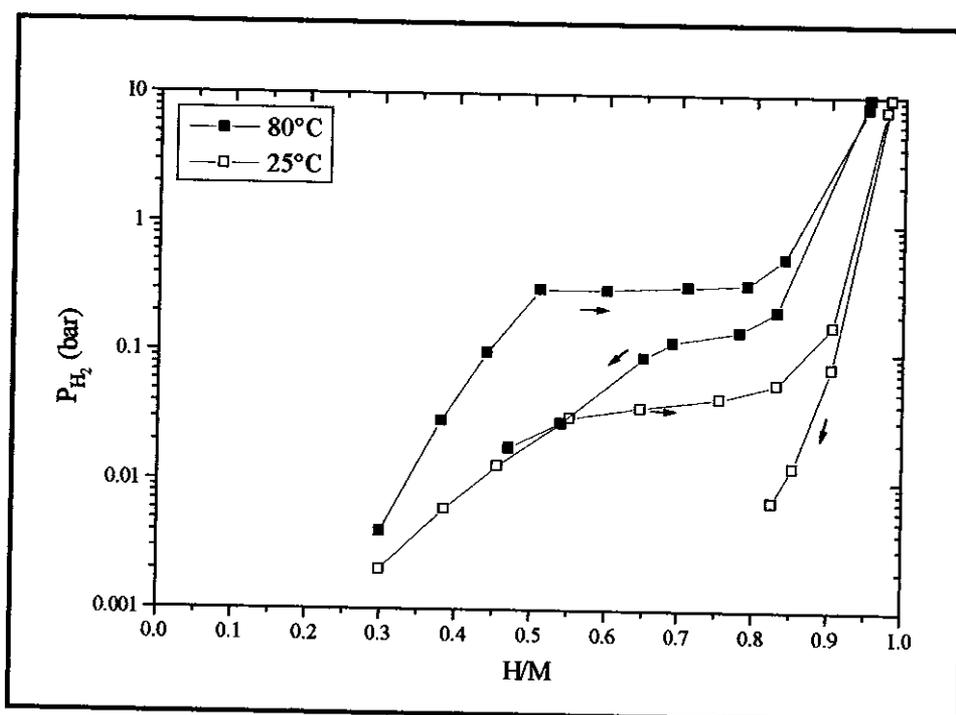


Figure iv.6: Isothermes de Zr_7Ni_{10} à 25°C et 80°C. L'origine des capacités est positionnée de façon à obtenir la capacité de première hydrogénation en fin d'absorption.

IV.2.4 Zr_8Ni_{21}

Ce composé absorbe l'hydrogène à température ambiante sans aucun traitement d'activation sous 25bar avec des cinétiques de mise à l'équilibre extrêmement rapides. A 25°C, il absorbe 0.34H/M avec un temps de demi-absorption de 2mn. Les capacités et les cinétiques sont très reproductibles en fonction des cycles ce qui traduit une excellente réversibilité. A 80°C, la cinétique est encore plus rapide et la capacité reste de 0.30H/M toujours sous 25bar.

Les isothermes ont été mesurées à 25°C et à 80°C. Elles sont représentées figure iv.7. On constate l'absence de plateau: l'hydrogène est en solution solide dans le réseau métallique dans tout le domaine de composition.

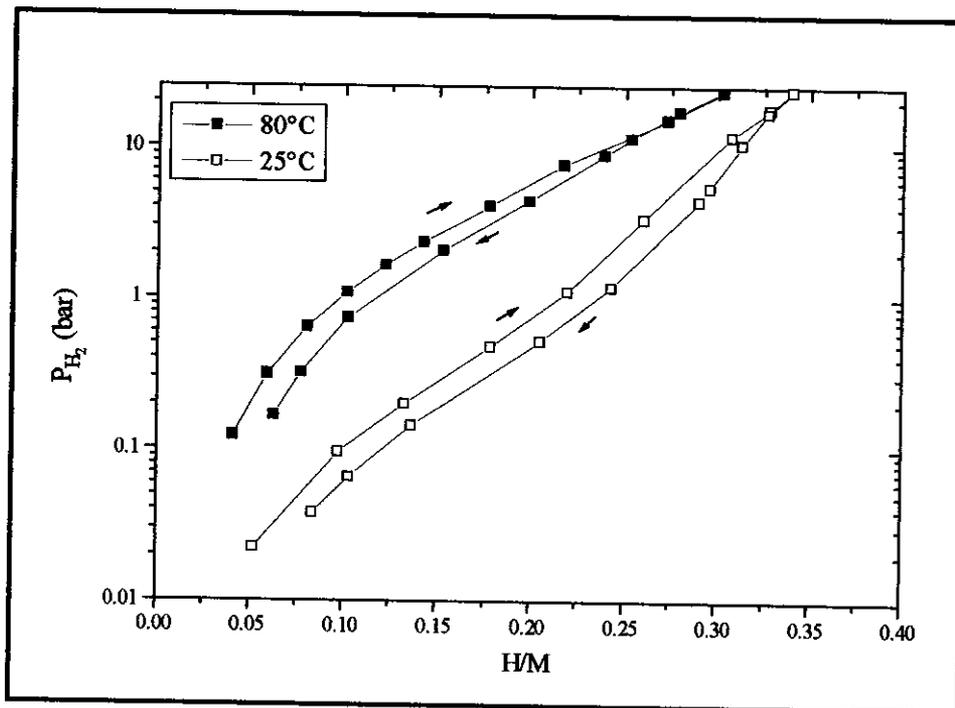


Figure iv.7: Isothermes de Zr_8Ni_{21} à 25°C et 80°C.

IV.2.5 Zr_2Ni_7

Zr_2Ni_7 absorbe aussi spontanément l'hydrogène à température ambiante. Hormis pour la première hydrogénation, les cinétiques sont aussi rapides et très reproductibles (temps d'absorption de la moitié de la capacité $t_{1/2}=3mn$). Les capacités mesurées sont de $0.29H/M$ à $25^\circ C$ et $0.27H/M$ à $80^\circ C$ sous 25bar ce qui représente une très faible diminution en fonction de la température. Les isothermes représentées figure iv.8 traduisent là encore un comportement de solution solide avec un comportement linéaire du logarithme de la pression d'équilibre en fonction de la composition. A $25^\circ C$, on note par ailleurs l'absence d'hystérésis.

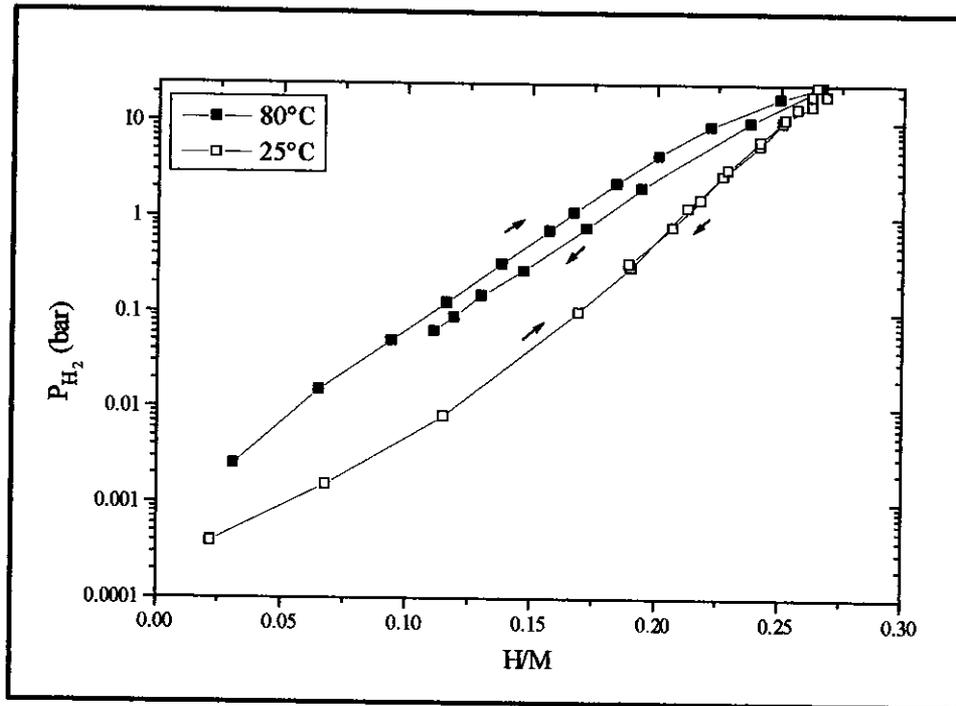


Figure iv.8: Isothermes de Zr_2Ni_7 à $25^\circ C$ et $80^\circ C$.

IV.2.6 Discussion

Les 5 composés étudiés, dont les propriétés sont résumées tableau iv.4, peuvent se classer en 2 groupes. Le premier contient les composés à plus de 40at%Zr ($ZrNi$, Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10}). Ces trois composés absorbent de grandes quantités d'hydrogène (0.93 à $1.3H/M$) à des pressions faibles (très inférieures à $0.1bar$ à $25^\circ C$). Ils nécessitent une activation (sauf $ZrNi$) et leur réversibilité est assez mauvaise du fait de leur grande stabilité. Les hystérésis des isothermes pression-composition sont généralement importantes et les cinétiques sont lentes.

Le second groupe contient les composés à moins de 30at%Zr (Zr_8Ni_{21} et Zr_2Ni_7). Ces composés présentent des capacités beaucoup plus faibles, de l'ordre de $0.3H/M$ absorbées à des pressions nettement plus élevées (supérieures à $0.1bar$ à $25^\circ C$). Ils ne nécessitent aucun traitement d'activation et la réversibilité ainsi que les cinétiques sont excellentes.

Phase	at%Zr	Capacité initiale (H/M) (25°C, 10bar)	Capacité réversible (H/M) (25°C, 10bar, après désorption à 80°C sous vide)	Cinétique: t _{1/2} (mn) (25°C)	Comportement Isotherme et pression à demi-capacité (bar) (25°C)
ZrNi	50	1.3	0.27	30	
Zr ₉ Ni ₁₁	44.3	0.93	0.5	650	solution solide 0.02bar (100°C)
Zr ₇ Ni ₁₀	41.2	1.01	0.77	3400	formation de Zr ₇ Ni ₁₀ H ₁₄ (P _{éq} =0.04bar)
Zr ₈ Ni ₂₁	27.6	0.34 (25bar)	0.34	2	solution solide 0.2bar
Zr ₂ Ni ₇	22.2	0.29 (25bar)	0.29	3	solution solide 0.01bar

Tableau iv.4: Propriétés d'hydrogénation des composés binaires du système Zr-Ni étudiés.

On observe qu'en fonction du taux de zirconium, l'élément présentant le plus d'affinité pour l'hydrogène, la capacité et la stabilité des hydrures augmentent. Une exception est cependant observée pour Zr₂Ni₇ qui, bien que moins riche en zirconium que Zr₈Ni₂₁, absorbe à des pressions d'environ une décade inférieures comme le montre la figure iv.9.

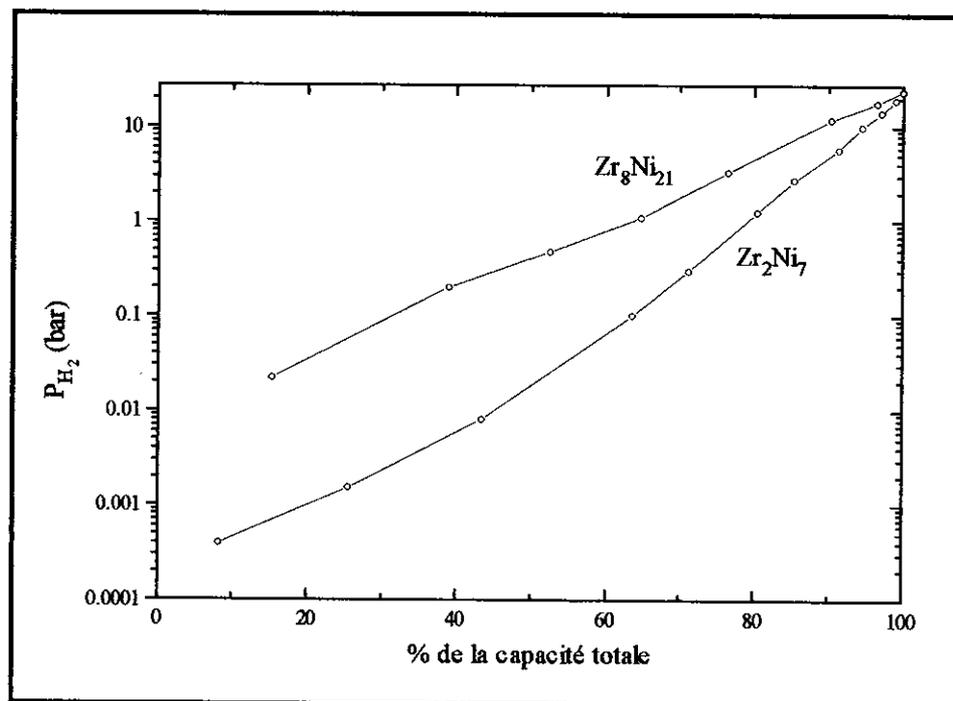


Figure iv.9: Comparaison des isothermes de Zr₂Ni₇ et Zr₈Ni₂₁ à 25°C.

Nous formulons l'hypothèse que la stabilité des hydrures des composés intermétalliques n'est pas directement reliée au taux d'atomes présentant une affinité pour l'hydrogène mais plutôt à l'arrangement dans la structure de ces atomes qui forment des sites plus ou moins favorables à l'absorption. A ce titre, nous nous appuyerons sur les informations structurales connues pour déterminer la nature, l'environnement et la disposition des sites disponibles dans la structure de Zr_2Ni_7 et tenterons d'apporter des éléments de réponse quand à la stabilité inattendue de l'hydrure de ce composé.

IV.2.7 Examen des sites disponibles pour l'hydrogène dans la structure de Zr_2Ni_7

La consultation de la structure du composé intermétallique (groupe d'espace C 2/m) proposée par Eshelman et Smith [Eshelman 72] (cf. chapitre III) montre qu'il existe deux sites pour les atomes de zirconium, ceux-ci sont situés dans un même plan ($y=0$ ou le plan équivalent $y=1/2$) représenté figure iv.10. Dans ces plans, les atomes de zirconium sont en contact. Ces plans sont séparés par des plans constitués exclusivement par des atomes de nickel.

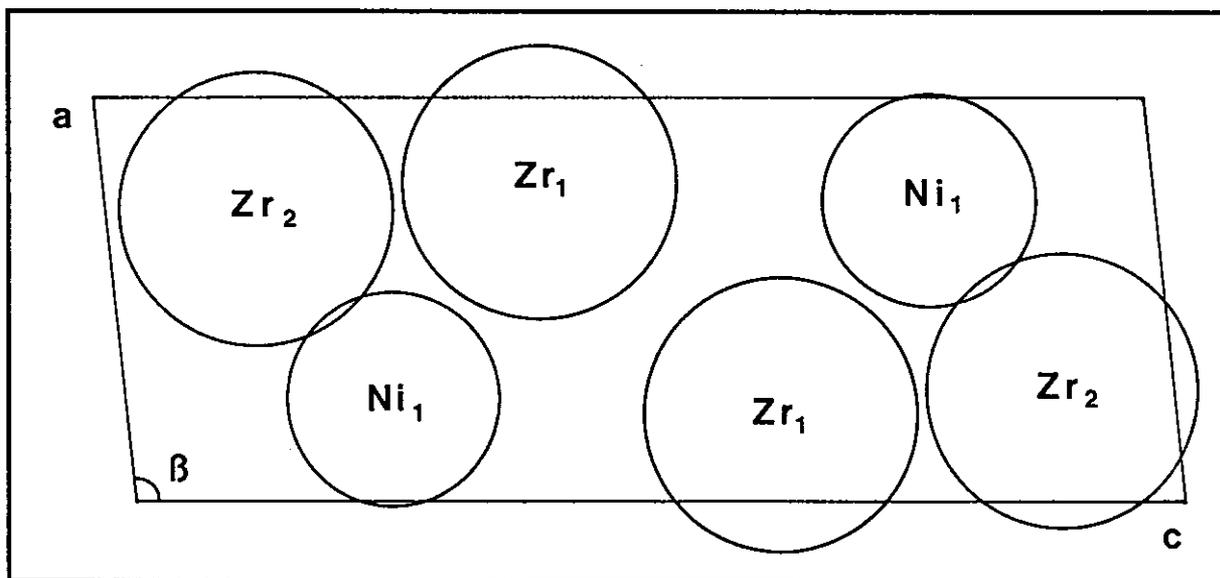


Figure iv.10: Zr_2Ni_7 , plan $y=0$.

Cette disposition où les atomes de zirconium sont groupés dans la structure malgré leur faible quantité et non isolés les uns des autres par un environnement de nickel est nécessaire à la constitution des sites favorables à l'insertion d'hydrogène.

Nous allons maintenant étudier la nature des sites disponibles. D'après les études structurales effectuées sur les hydrures de composés intermétalliques, on sait que les atomes d'hydrogène se localisent à proximité d'un atome de zirconium au moins. La figure iv.11 représente l'environnement des deux atomes de zirconium. On peut constater immédiatement que l'environnement de chaque atome est identique. Il se situe au centre d'un hexagone Ni_6 surmonté d'un triangle $ZrNi_2$. De l'autre côté, un autre hexagone Ni_6 surmonté d'un Zr achève

de former le polyèdre de coordination. On peut remarquer que malgré la nature complexe de la structure monoclinique, les environnements locaux restent très symétriques. Eshelman a d'ailleurs noté la similarité des environnements dans cette structure avec les polyèdres de Friauf correspondant aux polyèdres de coordination dans les phases de Laves.

Des sites tétraédriques Zr_2Ni_2 existent donc et sont de 6 natures différentes. Ces tétraèdres sont aussi représentés figure iv.11. La connaissance des positions des atomes constitutifs permet le calcul de la position du site et de sa taille. Ces deux paramètres sont définis comme le centre et le rayon de la plus grande sphère tangente aux 4 atomes constituant le tétraèdre en prenant $R_{Zr}=1.60\text{Å}$ et $R_{Ni}=1.24\text{Å}$. Ces calculs ont été réalisés grâce au programme SITE4N développé au laboratoire par M. Latroche [Latroche 94b]. Les résultats de ces calculs sont présentés tableau iv.5. On constate que les tailles de sites dans le composé intermétallique sont importantes et comparables aux tailles observées dans les composés de type AB_2 . Hors, Boulghallat et coll. [Boulghallat 93] ont montré le rapport existant entre ces tailles et la stabilité des hydrures. Bien sûr, ces constatations ont été faites sur les phases de Laves où on observe un plateau de pression correspondant à la formation d'un hydrure de composition définie mais les résultats peuvent être étendues de façon phénoménologique à tout autre type de composés même formant une solution solide avec l'hydrogène.

Numéro	Environnement	Multiplicité	x	y	z	Taille (Å)
H ₁	Zr ₁ Zr ₁ Ni ₃ Ni ₃	4i	-0.177	0	0.546	0.324
H ₂	Zr ₂ Zr ₂ Ni ₂ Ni ₂	4i	0.651	0	0.958	0.325
H ₃	Zr ₁ Zr ₂ Ni ₄ Ni ₄	8j	0.241	0.123	0.749	0.332
H ₄	Zr ₁ Zr ₂ Ni ₁ Ni ₄	8j	0.427	0.060	0.750	0.326
H ₅	Zr ₁ Zr ₂ Ni ₁ Ni ₄	8j	0.057	0.066	0.747	0.333

Tableau iv.5: Positions et tailles des sites A_2B_2 pour le composé intermétallique dans la structure de Zr_2Ni_7 (groupe d'espace $C 2/m$).

Concernant maintenant le nombre de ces sites, on observe un total de 32 sites par maille soit 8 par formule ce qui équivaut à une capacité théorique de 0.89H/M. Cette valeur est évidemment aussi théorique que la formule AB_2H_{12} à laquelle on aboutit pour les phases de Laves avec le même type de raisonnement. Westlake [Westlake 83] a montré qu'il fallait rajouter à cela un critère d'éloignement des sites et il reprend la distance $d_{H-H} \geq 2.1\text{Å}$ dans l'hydrure proposée par Switendick [Switendick 79]. Il obtient alors pour les phases de Laves, des capacités théoriques proches de celles observées.

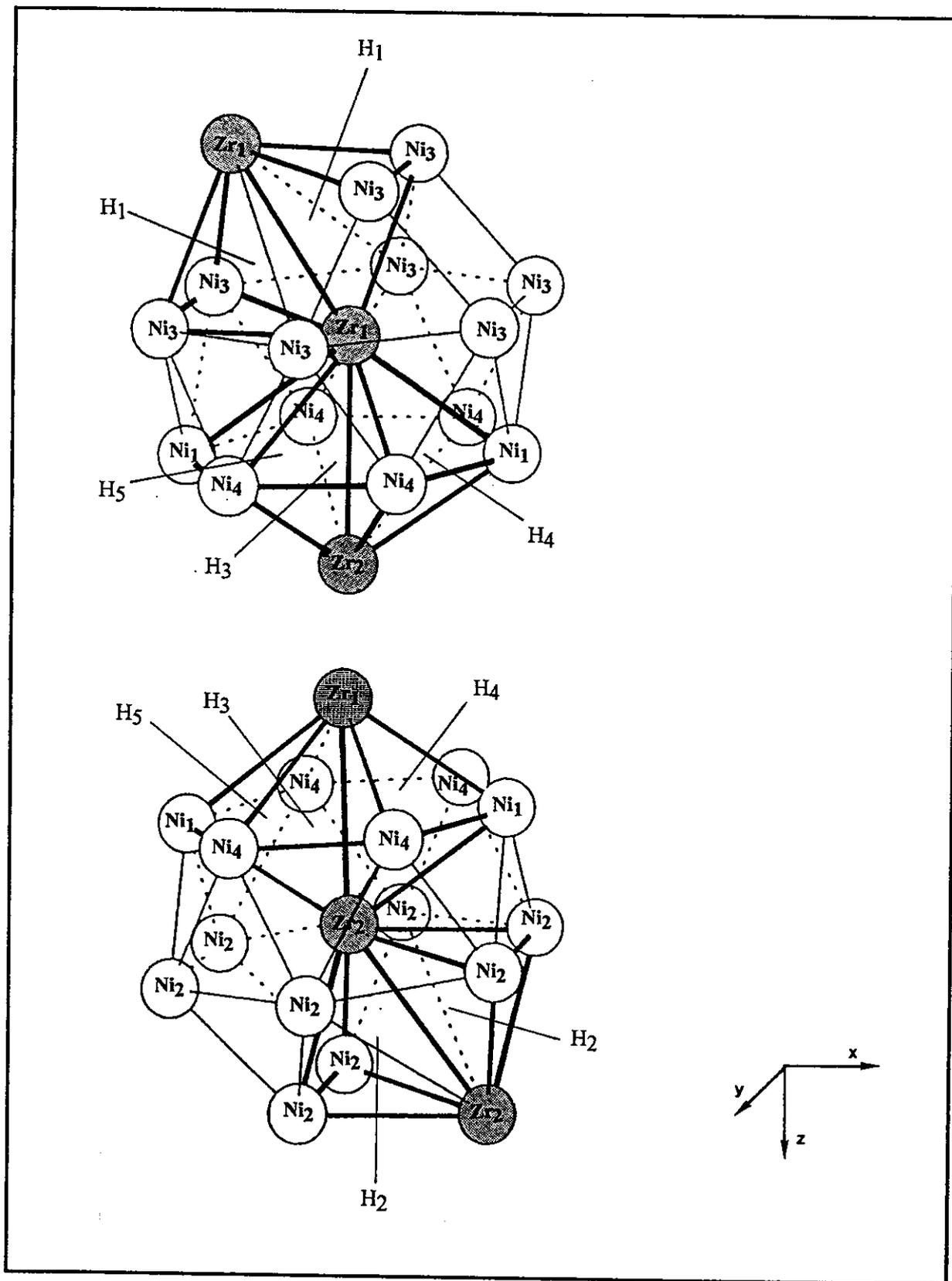


Figure iv.11: Environnements des atomes de zirconium dans la structure de Zr_2Ni_7 et localisation des sites A_2B_2 .

Les distances entre les sites $4i$ qui possèdent une arête commune sont $d_{H1-H1}=d_{H2-H2}=2.1\text{\AA}$. Tous ces sites peuvent donc être occupés simultanément. La figure iv.12 représente les positions relatives des sites H3, H4 et H5. On constate que seul un sur trois de ces sites peut être occupé simultanément car les distances observées dans le composé intermétallique (1.01\AA et 1.74\AA) sont trop courtes même en tenant compte de l'augmentation de volume de maille due à l'insertion d'hydrogène. Avec ces hypothèses, la capacité calculée est alors de $4H/\text{formule}=0.44H/M$ valeur comparable aux $0.29H/M$ obtenus à 25°C sous 25bar, pression à laquelle on n'a vraisemblablement pas atteint la saturation de l'hydrure.

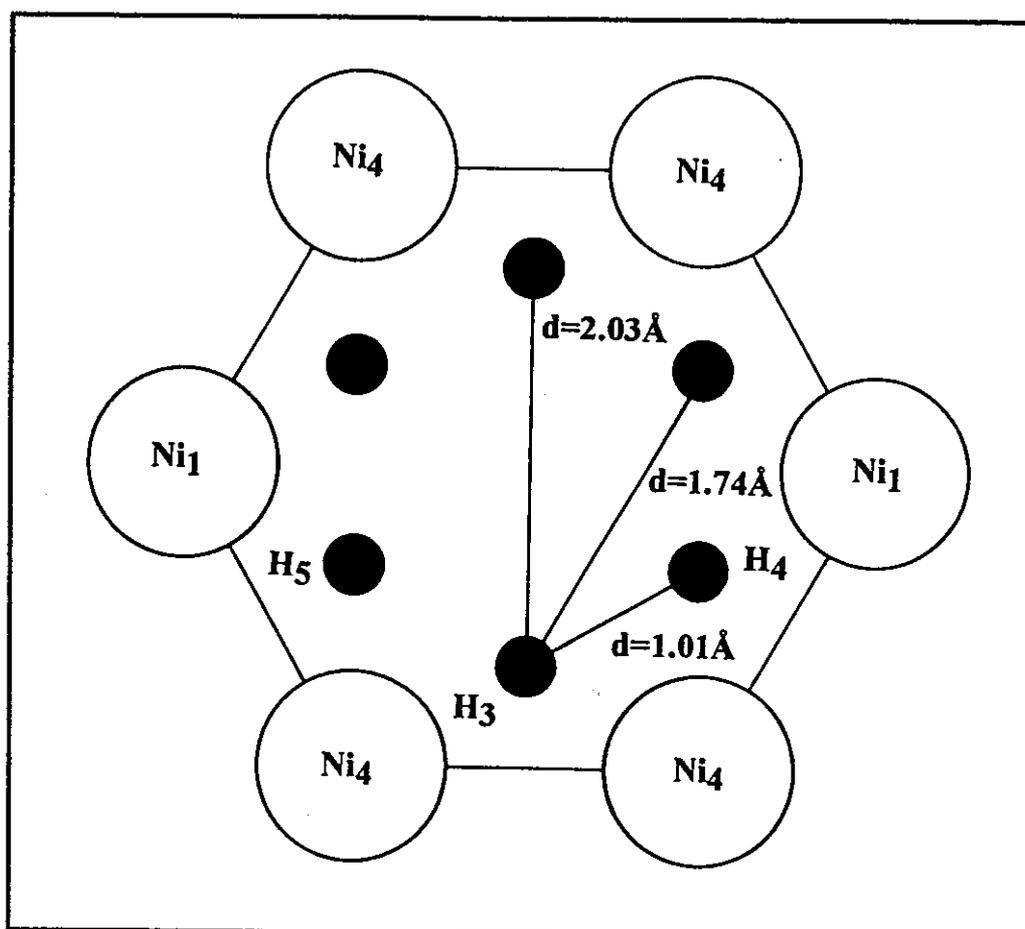


Figure iv.12: Positions relatives des sites H3, H4 et H5 dans le plan $z=0.75$.

En conclusion, on peut résumer les principaux points qui ont été établis:

- Bien que la structure soit peu symétrique (groupe d'espace $C 2/m$), les polyèdres de coordination sont assez simples. On a déterminé l'existence de 5 sites tétraédriques différents d'environnement A_2B_2 de taille et d'affinité chimique suffisante pour permettre l'accueil de l'hydrogène. La présence de ces sites, identiques à ceux observés dans les phases de Laves peut expliquer la stabilité inattendue de ce composé par rapport à sa teneur en zirconium.

- On a retrouvé grâce à des considérations géométriques proposées par Westlake [Westlake 83] et appliquées aux phases de Laves, une valeur proche de la capacité observée à 25°C sous 25bar.

IV.3 Hydrures formés par les phases de Laves du système Zr-Ni-Cr en équilibre ou non avec les phases secondaires du système Zr-Ni

L'intérêt de l'étude de la formation des hydrures des phases de Laves du système Zr-Ni-Cr par réaction solide-gaz est multiple. Tout d'abord, une bonne connaissance du comportement général des phases considérées vis-à-vis de l'hydrogène (activation, cinétique, décrépitation) est nécessaire. Ensuite, il faut mesurer les capacités maximum utilisables en réaction électrochimique. Enfin, pour pouvoir effectuer des corrélations entre les capacités de décharge et la stabilité des hydrures, la mesure des isothermes pression-composition est nécessaire. Puisqu'en général les phases de Laves strictement monophasées n'ont pu être obtenues, l'étude des propriétés d'hydrogénation des alliages polyphasés permet, maintenant que l'on connaît les propriétés d'hydrogénation des phases secondaires, d'extrapoler les résultats aux valeurs correspondant à la phase principale.

IV.3.1 Caractéristiques générales

Tous les alliages présentés dans le tableau iii.21 sauf l'alliage 0.61175 ont fait l'objet de mesures des capacités d'hydrogénation. Ils absorbent tous spontanément l'hydrogène à 25°C sous 10bar après un temps d'incubation de l'ordre de 20mn. En général, 90% de la capacité est absorbée en 1 à 2h. Après absorption complète, les alliages sont désorbés à 80°C sous vide primaire pendant 15h. Les absorptions ultérieures débutent sans temps d'incubation mais la mise à l'équilibre est en général plus longue (figure iv.13). Des problèmes d'activation, de reproductibilité entre les cycles et de ralentissement brutal de la cinétique ont quelquefois été éprouvés particulièrement sur les alliages pauvres en nickel. Aucune différence de comportement n'a été relevé entre les alliages contenant une plus ou moins grande proportion de seconde phase.

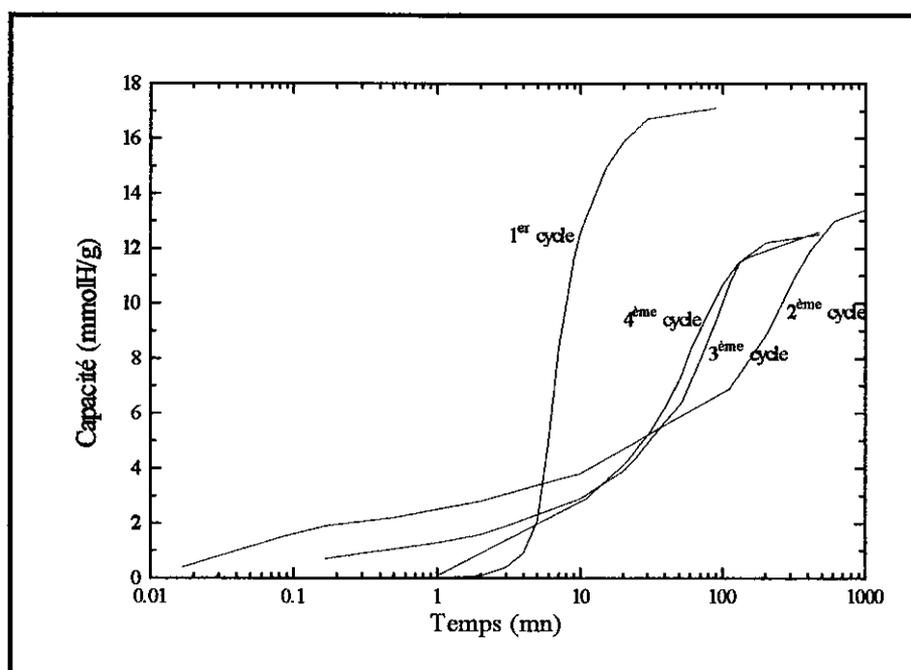


Figure iv.13: Courbes cinétiques d'absorption pour l'alliage 0.4+.

IV.3.2 Mesure des capacités d'hydrogénation

Pour chaque alliage, on obtient deux valeurs de capacités sous 10bar et à 25°C:

- la capacité initiale: capacité absorbée au premier cycle qui représente la capacité réelle des hydrures.

- la capacité appelée capacité réversible: capacité absorbée aux cycles suivants après désorption sous vide dynamique d'une quinzaine d'heures à 80°C

Les valeurs de ces capacités sont reportées dans le tableau iv.6. On y a adjoint les capacités correspondant aux phases secondaires seules mesurées en IV.2. Puisqu'il s'agit d'alliages polyphasés, elles sont exprimées en mmolH/g, unité qui prend en compte la quantité absorbée par l'alliage dans sa globalité quelques soient les phases en présence. Pour les alliages contenant une part de phase Cr, la capacité est calculée sur la masse de phase active en soustrayant la masse du chrome.

Dans chaque famille (0.4, 0.5 et 0.6), on a en présence les mêmes phases en équilibre (phase de Laves et phase du système binaire Zr-Ni) en proportions variables. On a tracé figures iv.14 à iv.16 les capacités initiales et réversibles en fonction du taux de phases secondaires à matrice de composition constante.

On observe que les capacités réversibles sont systématiquement inférieures aux capacités initiales. Cela indique que l'alliage a absorbé sa capacité totale au premier cycle et que les conditions de désorption sont insuffisantes pour désorber tout l'hydrogène des phases secondaires et même, dans une moindre proportion, de la phase de Laves.

La variation des capacités est linéaire donc bien proportionnelle à la quantité respective des phases en présence ce qui implique que chacune des phases absorbe et désorbe l'hydrogène comme si elle était seule. La qualité de l'alignement confirme dans une certaine mesure les taux de phases secondaires mesurés dans le chapitre III.

Alliage	Capacité initiale (mmolH/g)	Capacité réversible (mmolH/g)
0.4-	17.4	15.1
0.4	17.2	non mesuré
0.4+	17.3	12.7
0.4++	17.6	11
ZrNi	17.3	3.5
0.5-	16.9	16.0
0.5	16.7	16.0
0.5+	15.9	14.9
0.5++	15.2	12.9
Zr ₉ Ni ₁₁	12.7	6.8
0.6-	16	15
0.6	15.8	15
0.6+	14.8	13.4
0.6++	14.5	12.5
Zr ₇ Ni ₁₀	14	10.7
0.7	11.4	10.7
0.8	6	5.8

Tableau iv.6: Capacités d'hydrogénation des alliages étudiés.

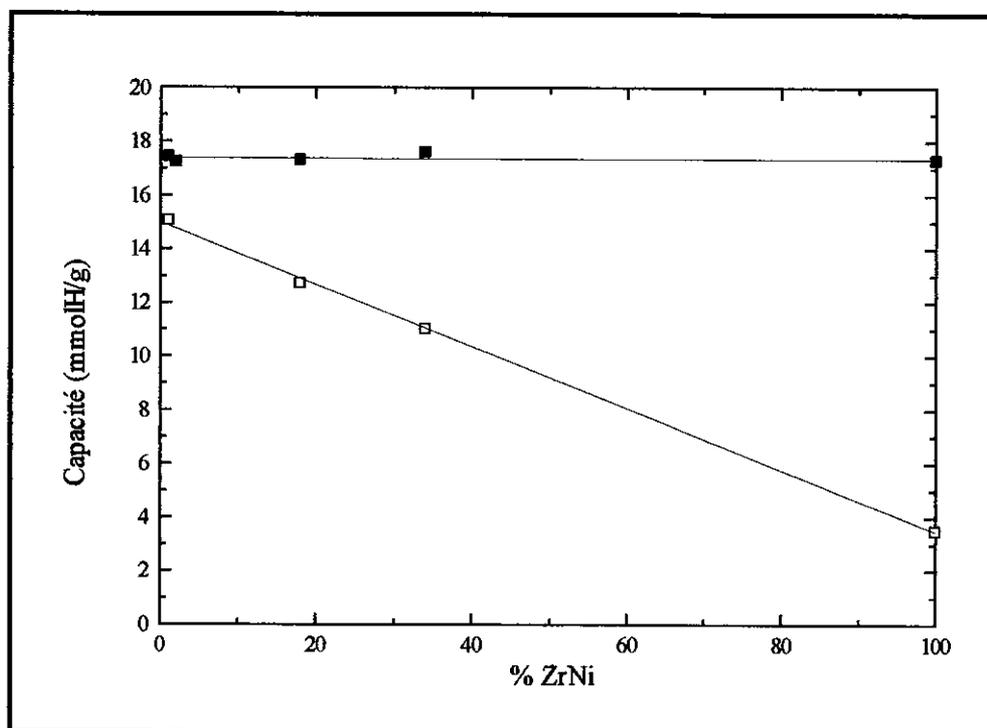


Figure iv.14: Capacités d'hydrogénation initiale (■) et réversible (□) à 25°C sous 10bar en fonction du taux de phases secondaires pour les alliages 0.4-, 0.4, 0.4+, 0.4++ et ZrNi.

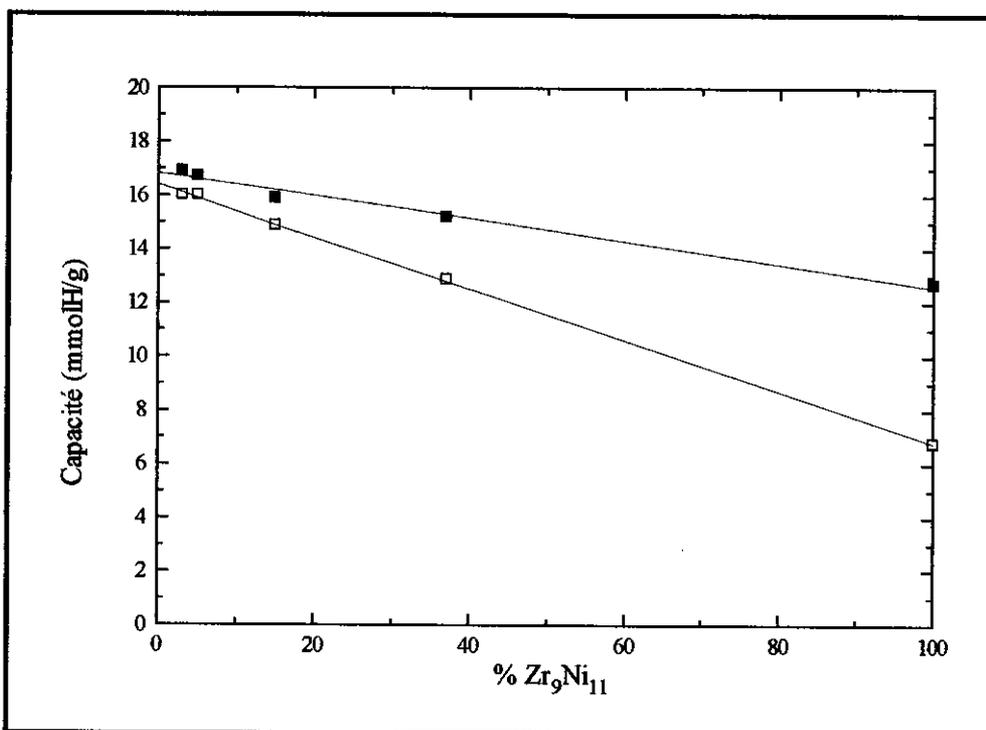


Figure iv.15: Capacités d'hydrogénation initiale (■) et réversible (□) à 25°C sous 10bar en fonction du taux de phases secondaires pour les alliages 0.5-, 0.5, 0.5+, 0.5++ et Zr_9Ni_{11} .

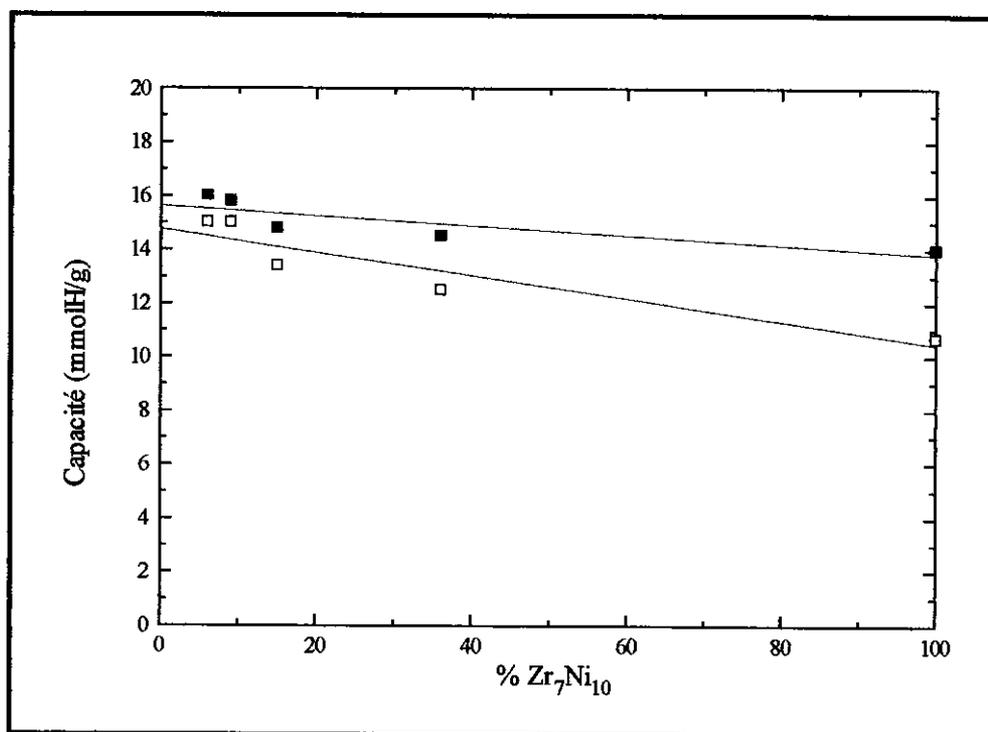


Figure iv.16: Capacités d'hydrogénation initiale (■) et réversible (□) à 25°C sous 10bar en fonction du taux de phases secondaires pour les alliages 0.6-, 0.6, 0.6+, 0.6++ et Zr_7Ni_{10} .

Les droites permettent d'extrapoler assez précisément à 0% de phases secondaires et d'obtenir ainsi la capacité de la phase de Laves pure. Les valeurs obtenues sont présentées tableau iv.7. On y a adjoint les valeurs calculées en corrigeant les capacités des alliages 0.7 et 0.8 du taux de phase Zr_7Ni_{10} et la valeur obtenue pour $ZrCr_2$ (alliage 0.0), monophasé, qui a aussi fait l'objet de mesures dans les mêmes conditions. Ces valeurs peuvent cette fois être exprimées en H/formule en multipliant la valeur en mmolH/g par la masse molaire du composé.

Famille d'alliage	Taux de nickel moyen (at%)	Capacité initiale mmolH/g (H/formule)	Capacité réversible mmolH/g (H/formule)
0.0	0	18.0 (3.51)	5.80 (1.13)
0.4	28	17.4 (3.49)	15.0 (3.01)
0.5	33	16.7 (3.37)	16.2 (3.27)
0.6	40	15.6 (3.17)	14.8 (3.01)
0.7	45	10.9 (2.23)	10.7 (2.19)
0.8	52	3.6 (0.74)	3.5 (0.72)

Tableau iv.7: Capacités extrapolées pour les phases de Laves monophasées (25°C, 10bar).

On peut alors tracer en fonction du taux de nickel substitué dans ces composés intermétalliques la variation des capacités initiales et réversibles (figure iv.17). On constate que la capacité initiale reste constante jusqu'à environ 40at%Ni avant de chuter assez brutalement. La capacité réversible, par contre, passe par un maximum qui s'explique par les effets contraires de la diminution de la capacité réelle des hydrures et l'augmentation de la réversibilité liée à leur déstabilisation. Ce maximum de capacité utilisable est situé aux alentours de 35at%Ni et vaut environ 3.3H/formule soit, exprimée en unité électrochimique 430mAh/g.

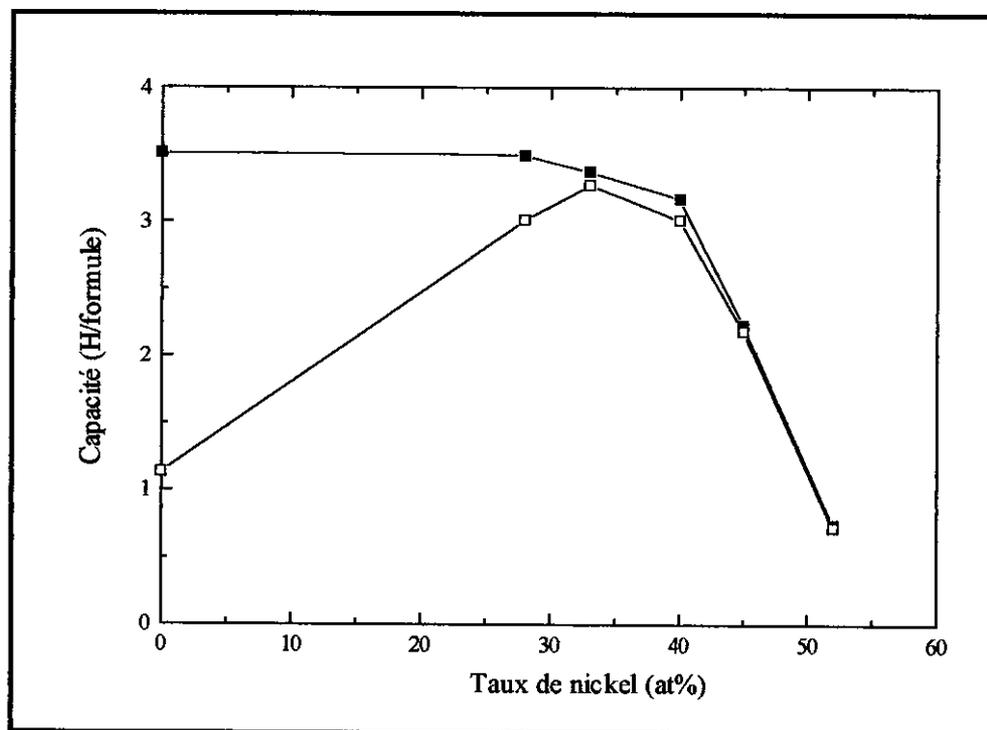


Figure iv.17: Capacités d'hydrogénation initiale (■) et réversible (□) des phases de Laves monophasées en fonction du taux de nickel substitué (25°C, 10bar).

IV.3.3 Mesure des isothermes pression-composition

Des mesures d'isothermes pression-composition (absorption et demi-désorption) ont été effectuées à 25°C sur les alliages 0.5, 0.6, 0.7 et 0.8. L'isotherme du composé 0.4 n'a pu être mesurée. Il faut signaler en effet que si la cinétique est en général assez bonne pour une absorption sous 10bar, les temps de mise à l'équilibre surtout sous de faibles pressions sont très longs ce qui conduit à des temps de mesure de plusieurs mois. Comme cela a déjà été signalé, ce phénomène est accentué sur les alliages moins substitués en nickel.

Les isothermes sont représentées figure iv.18. Dans chacun des cas, une correction a été effectuée de façon à retirer la contribution de la phase secondaire (Zr_7Ni_{10}) dont on a mesuré l'isotherme par ailleurs (IV.2). Cette correction n'est importante que pour les alliages 0.7 et 0.8. Malgré cette correction, il existe une incertitude sur la forme de la branche α qui peut expliquer le croisement des isothermes 0.6 et 0.7.

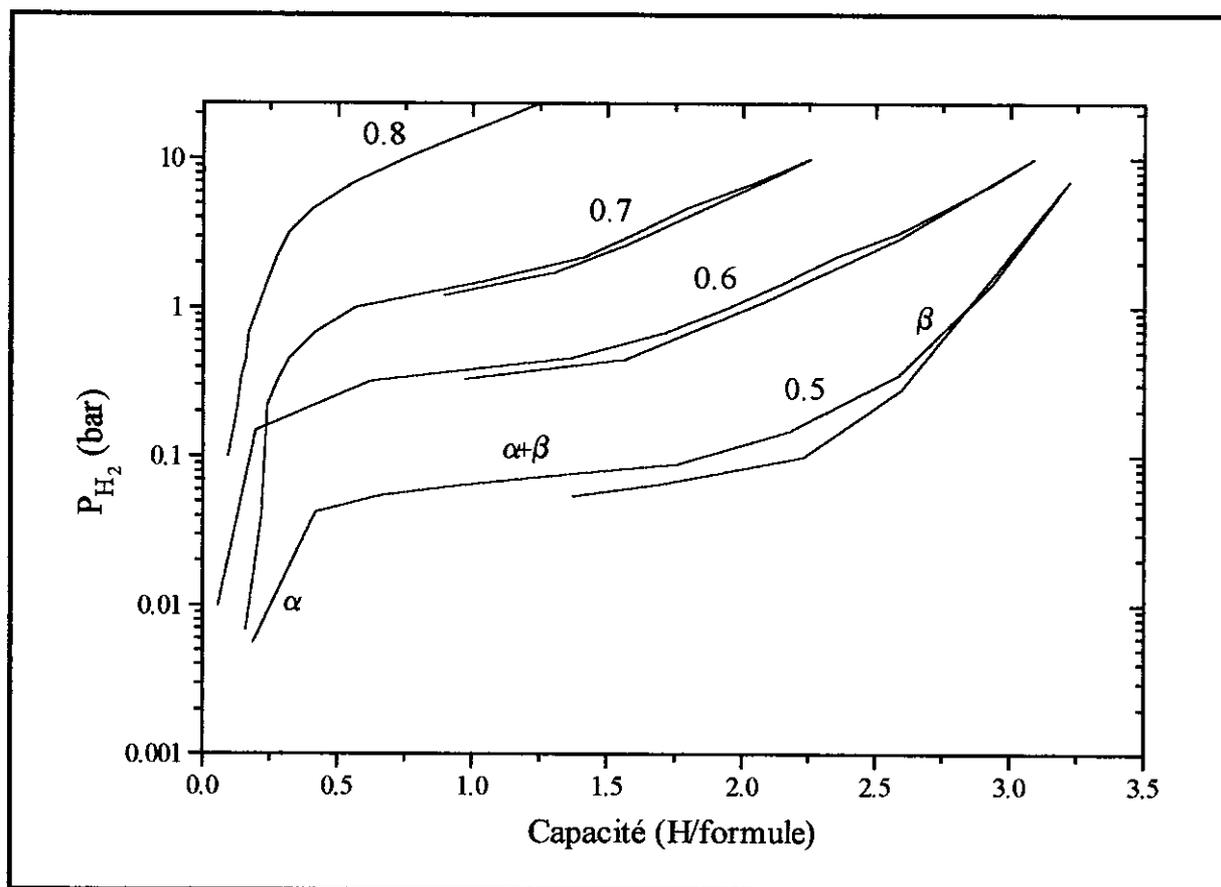


Figure iv.18: Isothermes pression-composition à 25°C des composés 0.5, 0.6, 0.7 et 0.8 corrigées du taux de phases secondaires.

Les isothermes se composent d'une branche α (solution solide de l'hydrogène dans le composé intermétallique) assez peu étendue, d'un plateau de pression qui marque la transition entre la phase α et un hydrure β et enfin d'une branche de solubilité en phase β qui est assez large (la moitié de la capacité est absorbée en phase β pour l'alliage 0.6). Les isothermes de

désorption ne font apparaître qu'une hystérésis assez faible ce qui, dans notre méthode expérimentale, témoigne que l'équilibre est atteint. En effet, la mesure des points d'absorption s'effectue après une diminution de pression tendant vers l'équilibre, la mesure des points de désorption après une remontée de pression. Tout défaut de mise à l'équilibre se traduit donc par une hystérésis élargie.

En fonction du taux de nickel, on constate la déstabilisation des hydrures traduite par l'augmentation des pressions de plateau et de mise en solution solide. On constate aussi la réduction de la largeur du plateau donc le rapprochement des compositions des phases α saturée et β sous-saturée en hydrogène, pour aboutir à sa quasi-disparition pour l'alliage 0.8. Avec la déstabilisation et la réduction de capacité, on passerait donc d'un comportement de transition de phases à un comportement de solution solide.

Pour les alliages 0.5 et 0.6, on a confirmé par diffraction des rayons X la coexistence des phases α et β sur le plateau. Un diffractogramme a en effet été enregistré après mise à l'équilibre des échantillons au milieu du plateau (à titre d'exemple on a représenté figure iv.19 le diffractogramme obtenu pour l'alliage 0.6). Dans le premier cas, on constate la coexistence de deux phases C14, dans le second de deux phases C15. Les paramètres de maille obtenus pour les hydrures sont reportés tableau iv.8 et sont comparés aux paramètres de maille des composés intermétalliques. Dans le cas de la maille C14, l'augmentation des paramètres de maille en phase α et β est isotrope.

Alliage	Composition estimée d'après les isothermes (H/formule)	a (Å)	c (Å)	V/AB ₂ (Å ³)
0.5 composé intermétallique		5.013	8.203	44.63
	α saturée	5.052 (+0.8%)	8.271 (+0.8%)	45.70 (+2.4%)
	β sous-saturé	5.227 (+4.3%)	8.548 (+4.2%)	50.56 (+13.3%)
0.6 composé intermétallique		7.066		44.10
	α saturée	7.146 (+1.1%)		45.61 (+3.4%)
	β sous-saturée	7.275 (+3.0)		48.12 (+9.1%)

Tableau iv.8: Paramètres structuraux des hydrures des alliages 0.5 et 0.6 sur le plateau d'équilibre.

On verra plus tard dans les résultats de l'expérience de diffraction de neutrons que la variation de volume de maille entre l'hydrure saturé et le composé intermétallique pour l'échantillon 0.4 à la capacité de 3.3H/formule est de 20.3%. En considérant que l'augmentation de volume de maille est une fonction linéaire de la capacité, un calcul mené d'après les variations de volume mesurées conduit à des limites de plateau de 0.4H/formule à 2.2H/formule pour l'échantillon 0.5 et de 0.55H/formule à 1.5H/formule pour l'échantillon 0.6. Ces limites correspondent tout à fait aux limites visibles sur les isothermes. Les mesures de diffraction X confirment donc l'étendue très importante de la branche β pour ces alliages et le phénomène de réduction de la taille du plateau avec la substitution par le nickel.

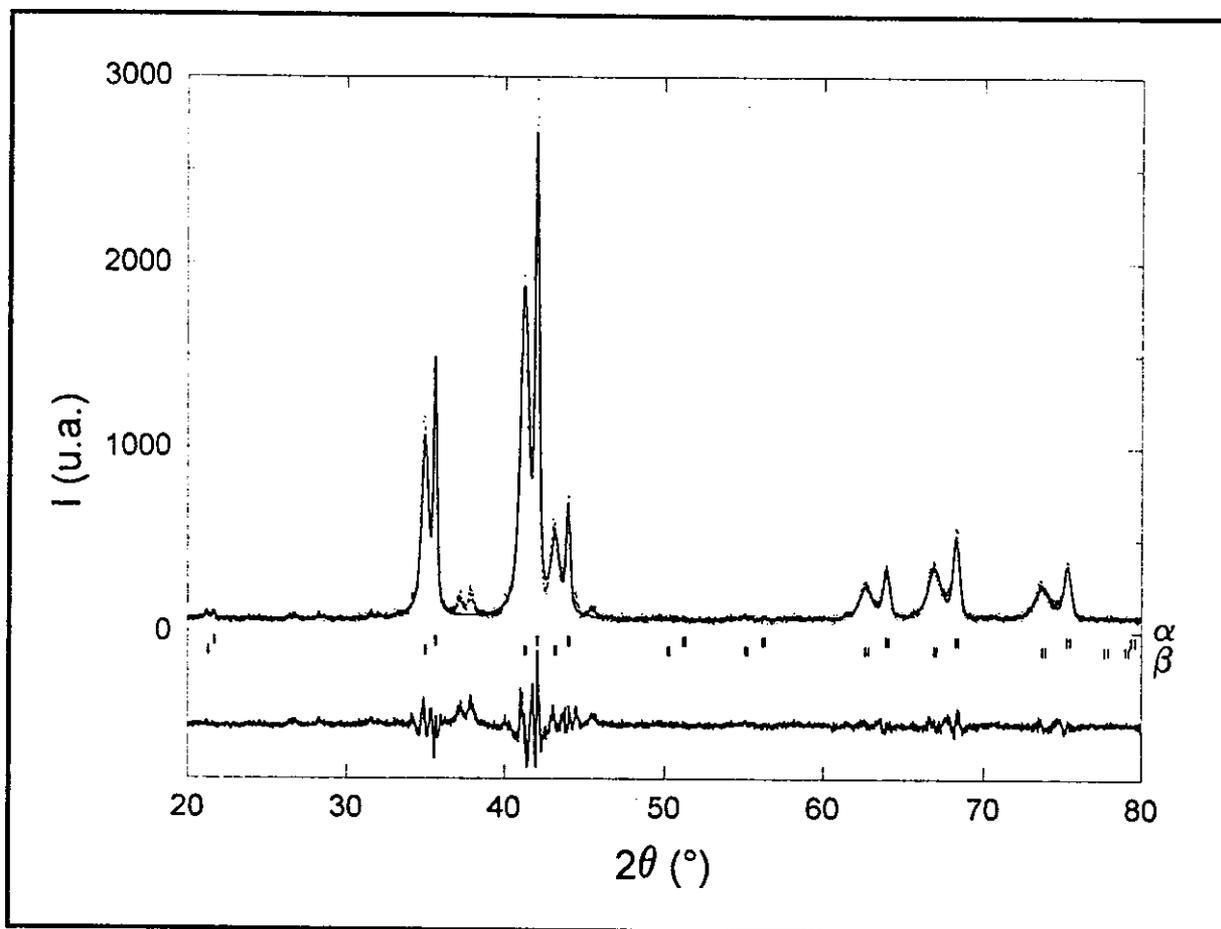


Figure iv.19: Diagrammes de diffraction observé et calculé pour l'alliage 0.6 hydrogéné à mi-plateau en considérant l'équilibre de deux phases α et β de structure C15 (les raies supplémentaires observées correspondent aux raies de l'hydrure de la phase secondaire Zr_7Ni_{10}).

IV.3.4 Décrépitation des alliages

L'observation des alliages après plusieurs cycles d'hydrogénation fait apparaître une poudre d'aspect presque inchangé par rapport à la poudre initiale ($<63\mu\text{m}$, broyée mécaniquement): l'éclat métallique des grains n'a pas disparu. De plus, même sur des hydrures complètement chargés, aucune réaction lors de la mise à l'air après l'expérience n'a jamais été observée. La différence de comportement avec d'autres systèmes de phases de Laves ($TRFe_2$ (TR=terre rare), $Zr_{1-y}Ti_y(Cr_{1-x}Fe_x)_2$, $Zr_{1-y}Ti_y(Mn_{1-x}Ni_x)_2$...) pour lesquels l'absorption d'hydrogène conduit à une réduction de la taille des grains jusqu'à quelques microns et où l'inflammation spontanée à l'air, liée à la réactivité des composés et à la taille des particules, est souvent observée nous a conduit à nous intéresser à la mesure de la décrépitation de nos alliages.

La figure iv.20 donne la courbe de répartition granulométrique obtenue par diffraction laser pour l'alliage 0.6 avant hydruration et après trois cycles d'absorption-désorption sous 10bar. On constate la réduction de la taille des particules d'un diamètre moyen de $44\mu\text{m}$ à un diamètre de $26\mu\text{m}$. Cette réduction comparée à celle observée dans d'autres systèmes est assez faible. On peut comparer, figure iv.21, les courbes correspondant aux alliages 0.4, 0.5 et 0.6

après cyclage (0.4: 2 cycles, 0.5: 4 cycles, 0.6: 3 cycles). On observe une taille moyenne d'autant plus faible que l'alliage est peu substitué en nickel.

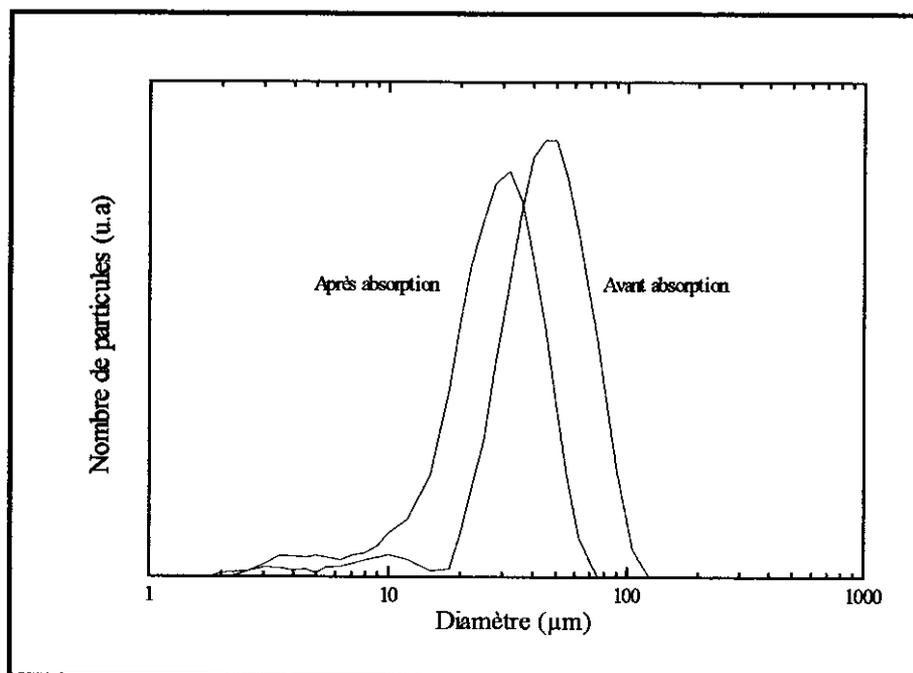


Figure iv.20: Granulométrie de l'alliage 0.6 avant et après absorption.

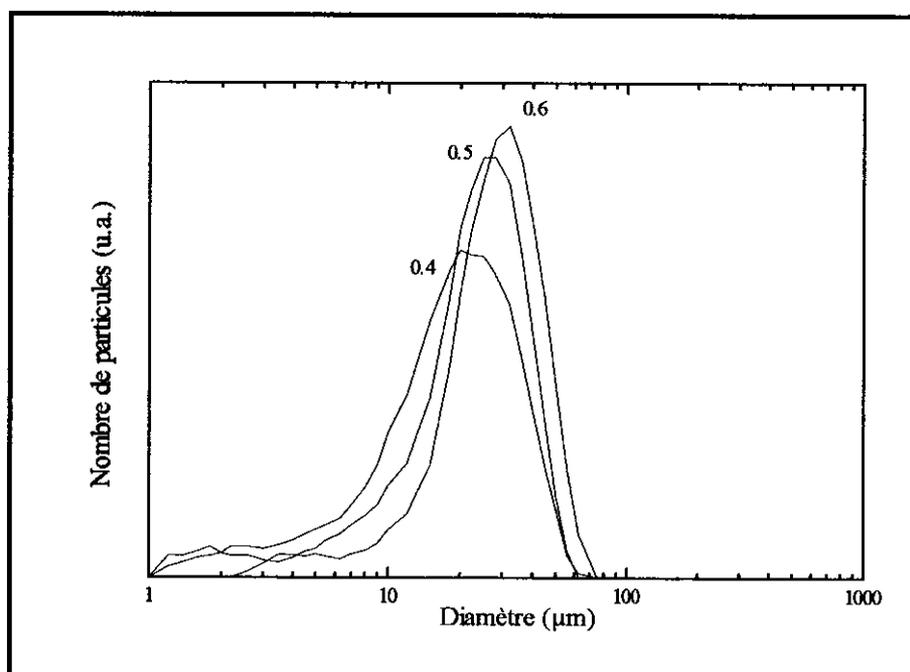


Figure iv.21: Granulométries comparées des alliages 0.4, 0.5 et 0.6 après hydrogénation.

La granulométrie par diffraction laser donne des informations sur la répartition des tailles des particules assimilées à des sphères. Des informations complémentaires sont obtenues par observation des poudres en microscopie à balayage. On observe alors, au sein de chaque grain l'amorce de fissures qui conduiront à la réduction ultérieure en cyclage de la taille des particules. Les photos iv.1 et iv.2 montrent un grain pour les alliages 0.4 et 0.6 après cyclage en hydrogène. Les fissures observées présentent des interdistances de l'ordre de la dizaine de microns.

Les résultats présentés permettent une analyse au moins qualitative de la décrépitation dans le système $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$. On observe après plusieurs cycles une diminution du diamètre des particules d'une quarantaine à une vingtaine de microns. Ces particules présentent néanmoins des fissures et donc une surface supérieure à celle correspondant à la taille mesurée par granulométrie. Les distances entre les fissures sont de l'ordre de la dizaine de microns. Comparées aux distances observés dans d'autres alliages (alliages de type $Zr,Ti(Mn,Ni\dots)_2$), ces distances sont environ une dizaine de fois supérieures. La réduction de la taille des particules est due à la variation de volume de maille lors de l'insertion d'hydrogène. Il a même été montré [Notten 94] que c'est la variation de volume lors de la transition α - β (variation de volume discrète) par les contraintes qu'elle génère qui était principalement responsable de ce phénomène. Or, on a pu constater que dans le système étudié, cette variation était très faible (seulement 6% pour l'alliage 0.6) même si la variation totale de volume de maille après mise en solution solide en phase β pouvait atteindre 20%.

Ces constatations ont de l'importance car il a été montré par plusieurs auteurs [Willems 84] [Notten 94] [Latroche 95], que des corrélations existaient entre la variation de volume de maille lors du cyclage en hydrogène, la réduction de la taille des particules et la résistance à la corrosion en milieu électrochimique.

IV.3.5 Discussion

IV.3.5.a Effet de la substitution sur la capacité

La courbe obtenue figure iv.17 qui donnait la capacité des phases de Laves en fonction du taux de substitution ne fait apparaître aucune différence dans les propriétés d'absorption des phases C14 (16at%Ni à 36at%Ni) et C15 (0at%Ni à 10at%Ni et 38at%Ni à 70at%Ni). Cette courbe peut être rapprochée des courbes obtenues par Shaltiel et coll. sur les systèmes $Zr(B_{1-x}B'_x)_2$ ($B=Cr, Mn; B'=Fe, Co$) [Shaltiel 77] déjà présentées dans le chapitre I. On observe un comportement tout à fait similaire: une constance de la capacité jusqu'à un certain taux de substitution suivie d'une chute brutale. Bien qu'aucun modèle théorique n'explique de façon convaincante ce phénomène, on peut signaler plusieurs effets qui contribuent à cette diminution:

- le remplacement d'un type d'atome (V, Cr, Mn) par un autre type (Fe, Co, Ni) présentant une affinité moindre pour l'hydrogène
- l'augmentation de la pression d'équilibre qui fait qu'à pression constante de mesure de capacité celle-ci apparaît plus petite

- la diminution du volume de maille qui impose un rapprochement des sites disponibles et une diminution de la capacité théorique calculée d'après le critère d'exclusion de Switendick (deux sites ne peuvent être occupés simultanément si $d_{H-H} < 2.1 \text{ \AA}$)

- la diminution de la taille des sites qui, comme on l'a vu, peut être directement liée à leur taux d'occupation.

IV.3.5.b Effet de la substitution sur la pression d'équilibre

La figure iv.22 représente le logarithme de la pression d'équilibre en fonction du volume de maille du composé intermétallique. La relation obtenue est linéaire et là encore ne fait apparaître aucune différence de comportement entre les phases C14 et C15. L'obtention d'une telle relation, conforme à ce qui est observé sur de nombreux systèmes de type AB_2 [Houvert 84] ou AB_5 (figure i.12) est très utile pour le calcul a priori de compositions de composés intermétalliques à pression d'équilibre prédéterminée. Elle permet notamment d'extrapoler la valeur de la pression d'équilibre qu'ont les composés de type 0.4: 0.02bar à 25°C.

On constate que l'extrapolation de cette droite jusqu'au volume de maille de $ZrCr_2$ conduit à une pression d'équilibre de 0.0001bar, d'un ordre de grandeur inférieur à celle mesurée à 25°C pour ce composé par Pebler et Gulbransen [Pebler 67]: 0.003bar.

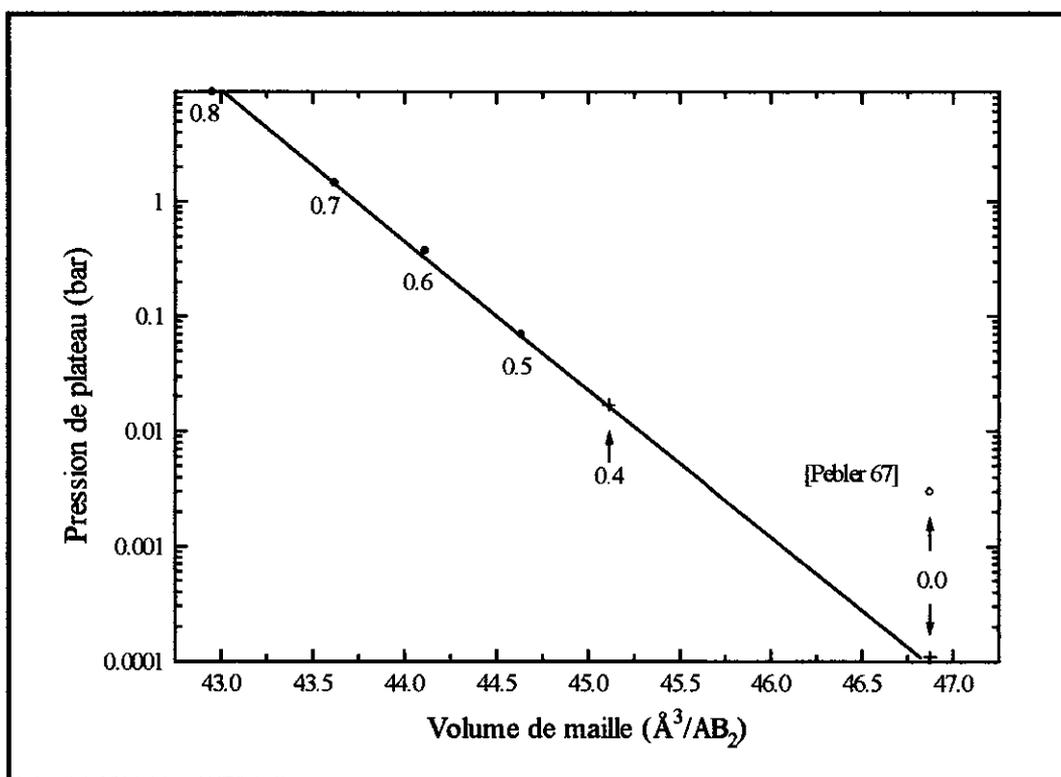


Figure iv.22: Pression d'équilibre des hydrures des phases de Laves dans le système Zr-Ni-Cr en fonction du volume de maille du composé intermétallique.

Un tel défaut de linéarité avait déjà été mis en évidence par Shaltiel et coll. [Shaltiel 77] pour le système $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$ à 50°C et à 80°C. Ces éléments ajoutés à certaines inexactitudes observées dans la publication de Pebler et Gulbransen conduisent à remettre en cause la validité des isothermes présentées dans cette publication. Cependant, la mesure de l'isotherme avec notre technique expérimentale n'a pu être conduite à cause de la trop grande stabilité de l'hydruure de $ZrCr_2$.

La figure iv.23 permet de visualiser en même temps l'évolution de la capacité réversible et de la pression d'équilibre en fonction du volume de maille du composé intermétallique dans le système Zr-Ni-Cr. Dans le cadre d'une application électrochimique, on rappelle que l'on recherche des composés intermétalliques de plus grande capacité réversible possible (supérieure à 400mAh/g) et présentant une pression d'équilibre comprise entre 0.1 et 1bar à température ambiante. On constate qu'un compromis est possible entre ces deux conditions. Les phases de Laves ayant un volume de maille de l'ordre de $44\text{\AA}^3/\text{AB}_2$ présentent à la fois une pression d'équilibre de l'ordre de 0.4bar et une capacité réversible égale à 3H/formule soient 400mAh/g en unités électrochimiques. Ce volume de maille correspond à celui des phases de Laves observées dans tous les alliages de la famille 0.6. On peut donc s'attendre à des capacités électrochimiques les plus importantes pour ces alliages.

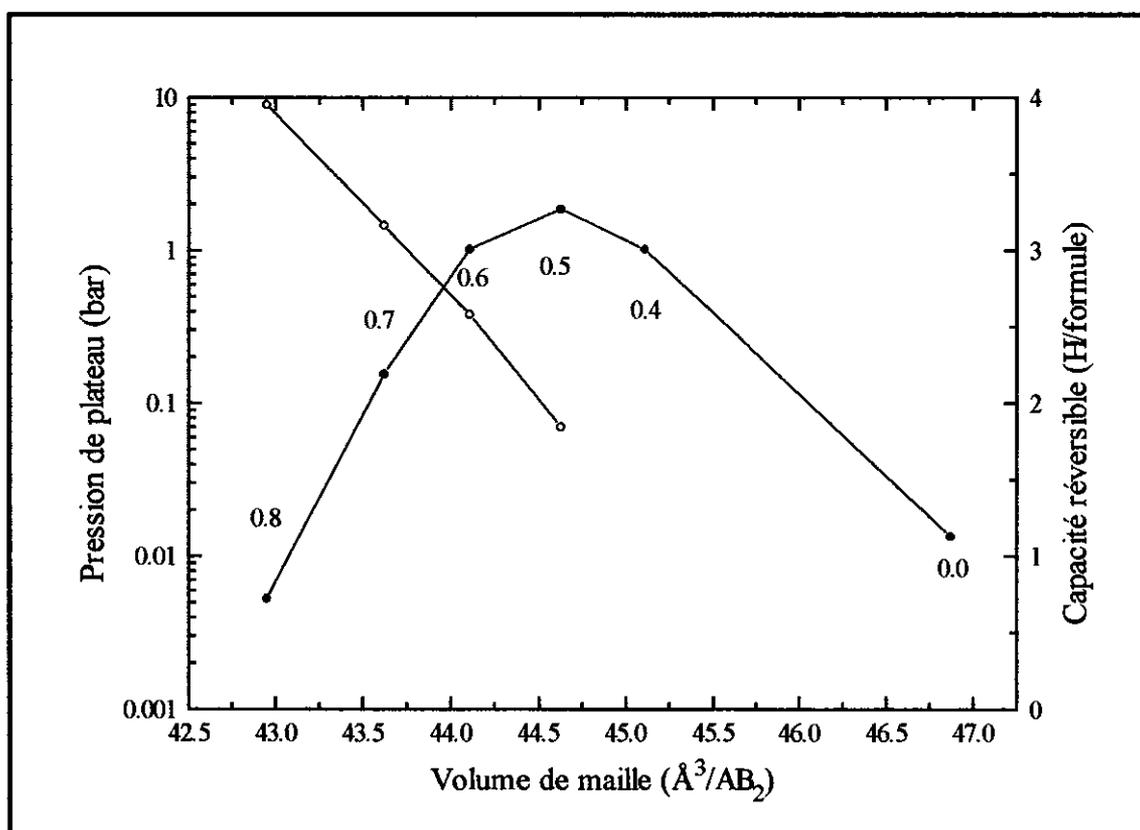


Figure iv.23: Pression d'équilibre à 25°C (o) et capacité réversible à 25°C (*) sous 10bar des phases de Laves du système Zr-Ni-Cr.

IV.3.6 Etude de $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$ par diffraction neutronique

IV.3.6.a Introduction

Pour compléter cette étude des hydrures formés par les phases de Laves dans le système Zr-Ni-Cr, une détermination structurale par diffraction de neutrons a été effectuée sur un des composés du système. Cette expérience de diffraction de neutrons se place dans le cadre d'une étude plus générale menée au laboratoire sur les structures des hydrures (deutériures) des phases de Laves. Notamment, il s'agit d'effectuer une comparaison thermodynamique et structurale entre les hydrures des composés $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$ et $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$. Boulghallat et coll. [Boulghallat 93] ont relevé un comportement particulier des propriétés thermodynamiques de leurs hydrures. En effet, entre ces deux systèmes la pression d'équilibre n'est pas reliée au volume de maille du composé intermétallique mais à la taille des sites disponibles pour l'hydrogène dans le composé. D'autre part, à taux de substitution égal ($x=0.4$), on observe une différence notable de capacité puisque le composé au fer peut être chargé jusqu'à 3.0H/formule contre 3.3H/formule pour le composé au nickel dans les mêmes conditions. Une étude par diffraction de neutrons sur différents composés $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2-D_y$ a déjà été effectuée [Canet 94] et a montré que seuls les sites A_2B_2 sont occupés et que leur taux d'occupation est directement relié à la taille des sites dans le deutériure. De façon à compléter ces résultats, faire une comparaison entre la taille des sites et les taux d'occupation dans les deux systèmes et examiner si la plus grande capacité est due à un mécanisme d'absorption différent, une expérience de diffraction de neutrons a été conduite sur $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$ [Joubert 95b].

IV.3.6.b Structure du deutériure

Le deutériure a été synthétisé à partir du composé intermétallique sur le banc d'hydrogénation. La quantité d'hydrogène mesurée par méthode volumétrique est 3.3D/formule sous 3.3bar.

L'analyse du diagramme de diffraction de neutrons montre que la structure C14 est conservée pour la charpente métallique après deutériation et que la totalité du composé a été transformé en phase β . La petite quantité de phases secondaires (ZrNi et Cr) observée dans le diagramme de diffraction X n'est pas visible ici, celles-ci n'ont donc pas été prises en compte. Les paramètres de maille du deutériure sont $a=5.351(1)\text{\AA}$, $c=8.757(1)\text{\AA}$. La variation de volume de maille est donc de 20.3% ce qui est comparable à l'augmentation observée dans les composés substitués au fer [Canet 94]. La distribution du nickel en substitution au chrome sur les deux positions possibles (2a et 6h) a pu être affinée en contraignant la stoechiométrie, c'est-à-dire en imposant le nombre total d'atomes. Les taux d'occupation observés sont 0.44 pour le site 2a et 0.39 pour le site 6h à comparer à la valeur théorique de 0.40 correspondant à une distribution statistique. Cela montre que la distribution est aléatoire comme cela a été aussi observé sur les composés substitués au fer. Concernant le deutérium, l'affinement a été réalisé en supposant que seuls les sites A_2B_2 étaient occupés. En effet, toute tentative pour remplir les sites AB_3 conduit à des taux d'occupation très faibles voir négatifs et n'améliorant pas la qualité de l'affinement. Ce fait correspond bien à la tendance qu'a le deutérium à remplir préférentiellement les tétraèdres constitués par les atomes ayant la plus grande affinité chimique pour l'hydrogène, en l'occurrence les atomes de zirconium. La composition en

deutérium déterminée par affinement du diagramme de diffraction est de 3.3(1)D/formule ce qui correspond à la quantité mesurée par volumétrie.

La détermination des paramètres de maille et des positions des atomes métalliques permet grâce au programme SITE4N [Latroche 94b] le calcul des tailles de sites définies comme le rayon de la plus grande sphère en contact avec les quatre atomes du tétraèdre de coordination en prenant pour rayons atomiques $R_{Zr}=1.60\text{\AA}$ et le rayon pondéré $R_{Cr,Ni}=1.276\text{\AA}$.

Les résultats de l'affinement et des calculs de taille de sites sont présentés dans le tableau iv.9. Les diffractogrammes observé et affiné sont reproduits figure iv.24.

Phase: $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$							
Groupe d'espace: P 6 ₃ /m m c							
Facteurs de reliabilité: $R_I=8.3\%$ $R_{wp}=2.9\%$ $\chi^2=2.5$							
Paramètres: $a=5.351(1)\text{\AA}$ (+6.4%) $c=8.757(1)\text{\AA}$ (+6.3%) $V=217.1\text{\AA}^3$ (+20.3%)							
Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)	n	Taille (\AA)
Zr	4f	1/3	2/3	0.064(1)	0.85(12)	1	
Cr	2a	0	0	0	1.01(9)	0.564(26)	
Ni	2a	0	0	0	1.01(9)	0.437(26)	
Cr	6h	0.837(1)	2x	1/4	1.01(9)	0.612(26)	
Ni	6h	0.837(1)	2x	1/4	1.01(9)	0.388(26)	
D1	24l	0.044(2)	0.328(3)	0.566(2)	1.82(15)	0.257(6)	0.450
D2	12k	0.456(3)	2x	0.633(2)	1.82(15)	0.334(12)	0.462
D3	6h	0.200(9)	2x	1/4	1.82(15)	0.128(16)	0.439
D4	6h	0.467(4)	2x	1/4	1.82(15)	0.382(19)	0.452
Composition obtenue par l'affinement: 3.3(1)D/formule							

Tableau iv.9: Structure du deutériure $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$.

IV.3.6.c Discussion

Le composé intermétallique qui a servi pour l'expérience a la même composition et a subi le même traitement thermique que l'alliage 0.4 présenté précédemment mais provient d'une élaboration différente. Les paramètres structuraux obtenus préalablement par diffraction des rayons X sont identiques (structure C14, $a=5.029(1)\text{\AA}$, $c=8.235(1)\text{\AA}$, $z_{Zr}=0.0632(5)$, $x_{Cr,Ni}=0.8307(13)$). Si on compare les résultats des affinements des diagrammes correspondant à ce composé et au deutériure, on peut conclure à la conservation de la

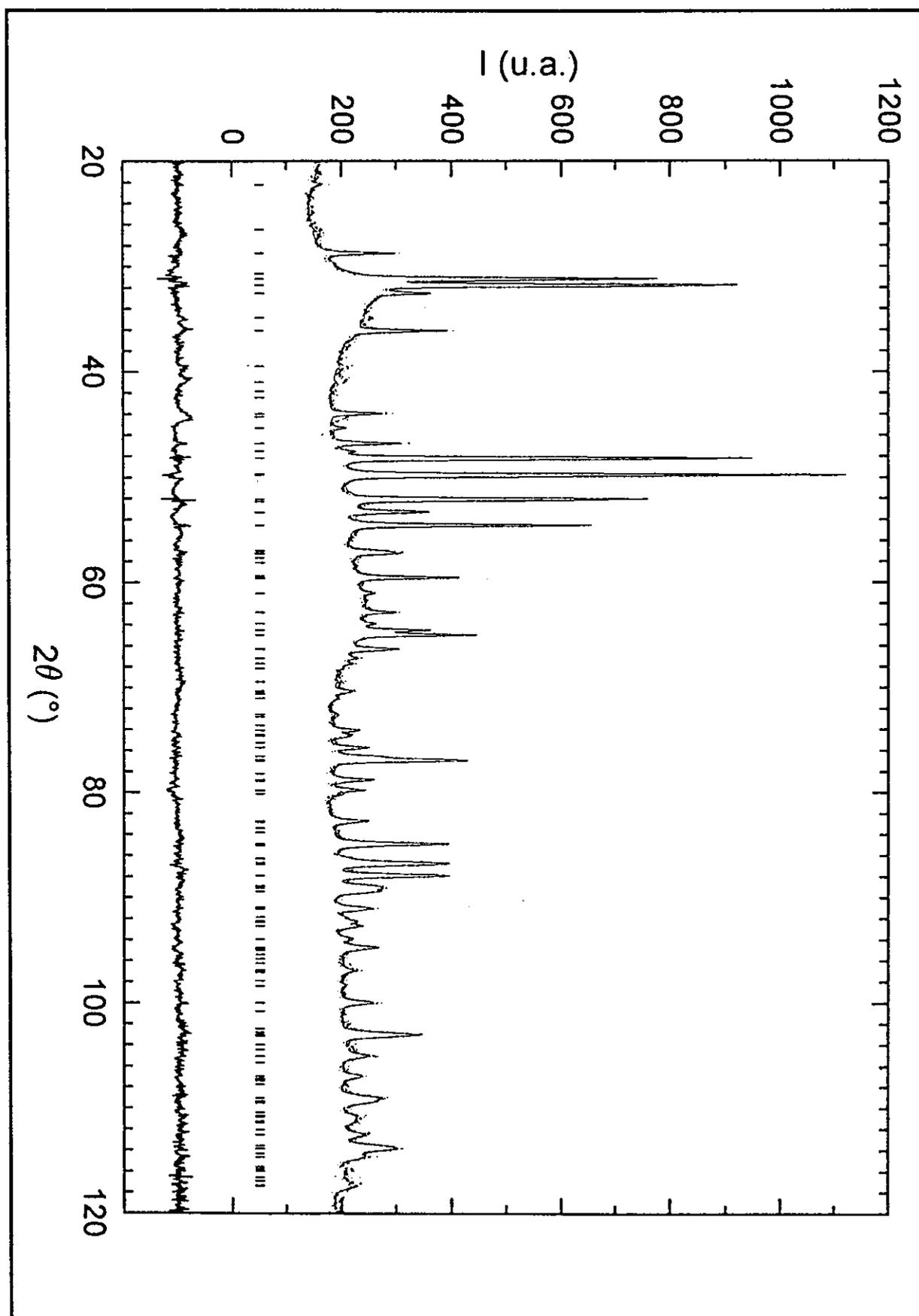


Figure iv.24: Diagrammes de diffraction observé et calculé pour le deutériure $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$.

structure de la charpente métallique après deutériation. Aucune mise en ordre du substituant (Ni) n'a été observée. L'absorption provoque simplement une augmentation isotrope de la maille de 20.3%.

Sur la figure iv.25, sont représentés les taux d'occupation des 4 différents sites A_2B_2 en fonction des tailles de site pour deux composés substitués au fer à deux différentes concentrations en deutérium et pour $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2D_{3.3}$. La plus grande capacité obtenue pour le composé substitué au nickel est due à un meilleur remplissage des sites A_2B_2 et non au remplissage de sites AB_3 . Cette plus grande occupation est reliée à des tailles de site plus grandes. On peut conclure que les propriétés différentes du composé au nickel par rapport aux composés au fer ne sont pas dues à un mécanisme d'absorption différent. En effet, la plus grande stabilité de l'hydruure de ce composé est due à une taille plus grande des sites dans le composé intermétallique [Boulghallat 93] alors que la capacité plus grande est reliée à une plus grande taille des sites dans le deutériure.

Sur la figure iv.25, on remarque le comportement linéaire du taux d'occupation des sites en fonction de leur taille pour chaque site excepté pour D3 pour lequel les données sont moins précises à cause d'un taux d'occupation plus faible. Les sites D4 sont systématiquement les plus occupés devant les sites D2, D1 et D3. L'explication de ce phénomène d'une occupation radicalement différente de sites d'environnement identique n'a jamais été fournie.

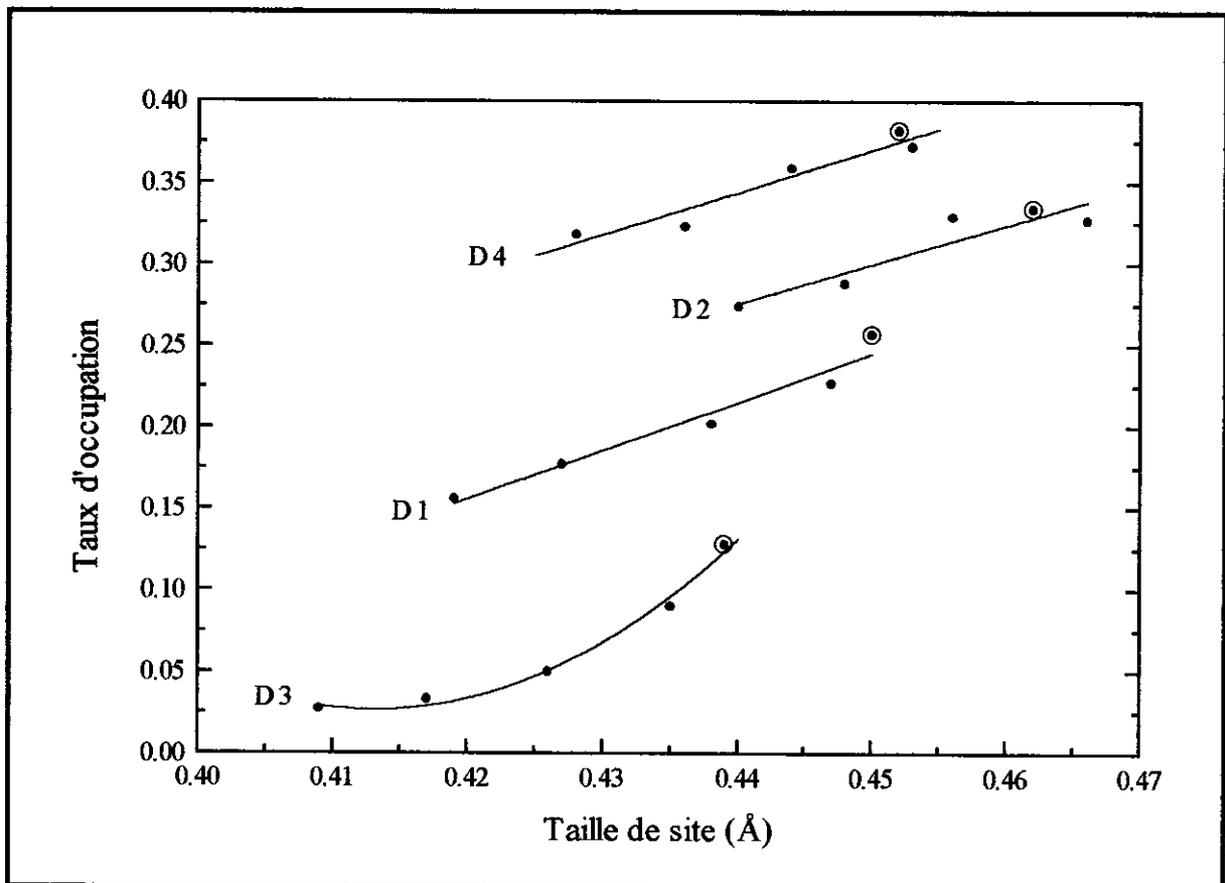


Figure iv.25: Occupation des différents sites A_2B_2 en fonction de leur taille pour deux composés du système $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$ à deux concentrations différentes (points) et pour $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ (points cerclés).

On ne peut l'expliquer seulement par la mesure des taille des sites. En effet, les sites D4 sont plus petits mais toujours plus occupés que les sites D2. En outre, on peut difficilement décider si un taux d'occupation plus grand est dû à une taille plus grande du site ou si au contraire, l'agrandissement d'un site est provoqué par une occupation plus importante. Des considérations thermodynamiques basées sur le modèle de Miedema [Shaltiel 80] ne peuvent expliquer non plus ce phénomène car les quatre sites ont le même environnement (A_2B_2). Une substitution préférentielle du nickel sur l'un des deux sites du chrome aurait pu être une explication pour une occupation différente du site D1 car ce site est constitué d'un atome B en position 2a et d'un autre en position 6h alors que les autres sites sont construits avec deux atomes B en position 6h. Une telle substitution préférentielle a été observée par Fruchart et coll. [Fruchart 84] sur $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$ mais ici on a observé que la distribution du nickel était, comme pour le fer, statistique.

Nous avons alors calculé l'environnement aux seconds voisins pour chaque site. Il apparaît que les seconds voisins forment un tétraèdre à l'intérieur duquel s'inscrit le premier tétraèdre de coordination. La composition chimique de cette seconde couche schématisée figure iv.26 est A_2B_2 pour le site D4, AB_3 pour D2 et D1 et B_4 pour D3. Cette constatation permet d'expliquer l'ordre des différentes occupations observées ($n_{D4} > n_{D2} > n_{D1} > n_{D3}$). Il apparaît ainsi que pour un même environnement aux premiers voisins, le deutérium remplit préférentiellement les sites possédant le plus d'atomes de zirconium parmi les seconds voisins. On peut conclure que l'occupation d'un site est directement reliée à l'affinité chimique du site, soit à la présence plus ou moins importante d'atomes de zirconium autour de ce site. Les quatre premiers voisins déterminent si le site sera occupé ou non (les sites A_2B_2 sont occupés alors que les sites AB_3 ne le sont pas), les quatre suivants ont un effet de second ordre et déterminent leur ordre d'occupation.

IV.3.6.d Conclusion

Nous avons étudié par diffraction de rayons X et par diffraction de neutrons, les structures cristallographiques du composé pseudo-binaire $Zr(Cr_{0.6}Ni_{0.4})_2$ et de son deutériure. La structure C14 est conservée pour les atomes métalliques et aucune mise en ordre n'a été constatée. On a montré que seuls les sites A_2B_2 étaient occupés par le deutérium et que la plus grande capacité du composé substitué par le nickel par rapport aux composés substitués par le fer était obtenue seulement par un meilleur remplissage de ces sites que l'on peut relier à leur taille plus grande. On a d'autre part fait apparaître que la meilleure occupation des sites D4 devant les sites D2, D1 et D3 que l'on observe à la fois pour les composés substitués au fer ou au nickel peut être directement reliée au nombre d'atomes présentant une grande affinité pour l'hydrogène parmi les seconds voisins du site.

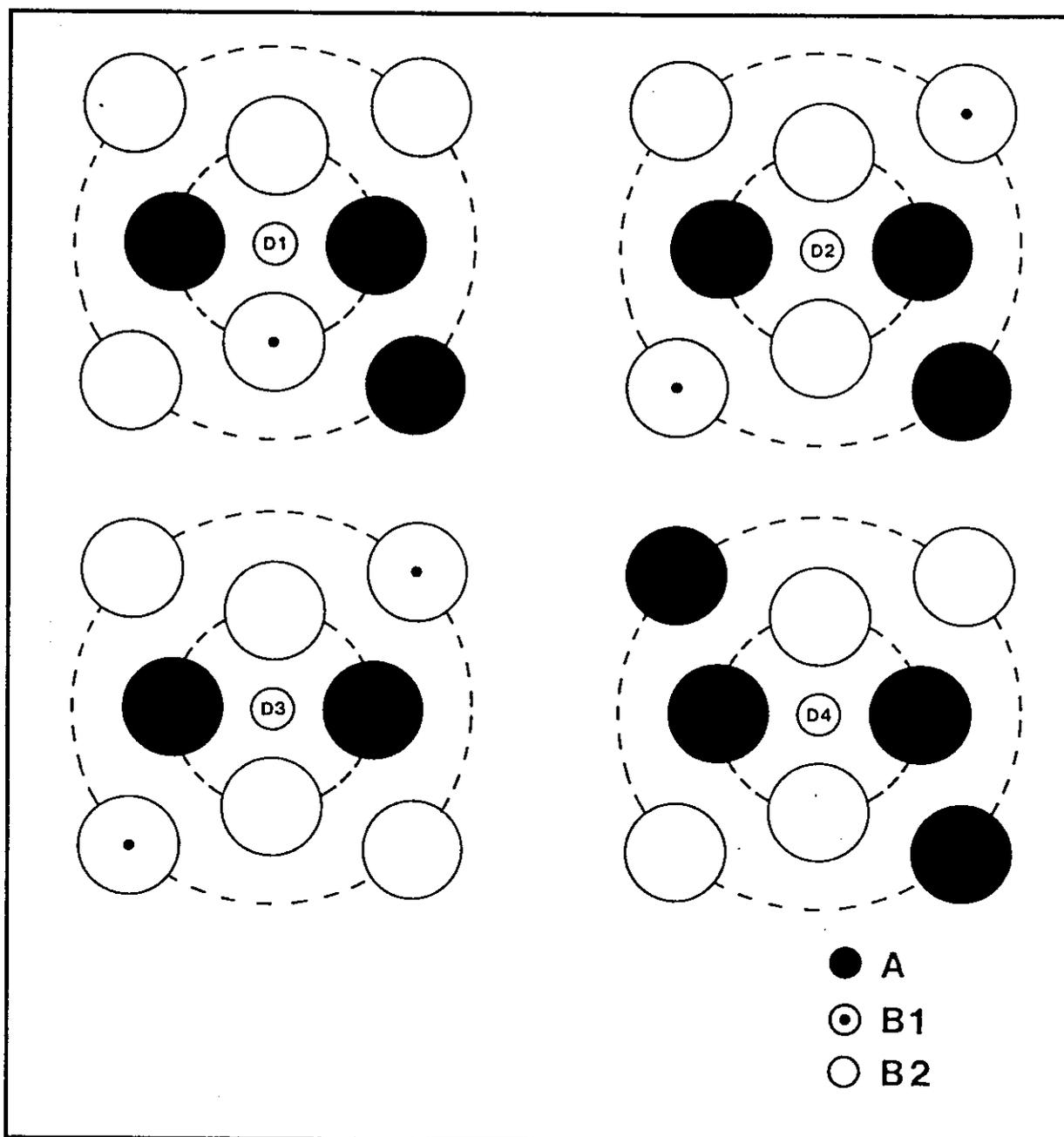


Figure iv.26: Schématisation de l'environnement aux premiers et seconds voisins des quatre sites A_2B_2 en structure C14.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé à température ambiante les hydrures formés par les composés intermétalliques présents dans le système ternaire dans le domaine de composition étudié. Pour les phases binaires du système Zr-Ni dont on suppose que les propriétés ne seront pas modifiées par la faible solubilité du chrome (<2at% pour $ZrNi$, Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10}), nous avons relevé des capacités ou des cinétiques d'hydrogénation intéressantes. Pour les phases de Laves ternaires, aucune différence des propriétés

d'hydrogénation n'a été observée entre les phases C14 et C15. La substitution du chrome par le nickel dans $ZrCr_2$ provoque une diminution de la capacité d'abord faible puis importante. Parallèlement à cela, la déstabilisation des hydrures est observée et suit, elle, une loi linéaire. Dans le système ternaire, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des capacités réversibles d'hydrogénation en réaction solide-gaz de 400mAh/g en même temps qu'une stabilité compatible avec l'application électrochimique. De plus, pour la phase répondant à ces conditions, la faible augmentation de volume de maille à la transition α - β (6%) et la faible décrépitation qui en découle en fait un alliage bien adapté pour une bonne tenue à la corrosion dans le cadre d'une application électrochimique.

Nous allons maintenant étudier la formation des hydrures par voie électrochimique et examiner dans quelles mesures des corrélations peuvent être faites avec les caractéristiques mesurées en réaction solide-gaz.

Chapitre V

Capacités électrochimiques dans le système Zr-Ni-Cr

V.1 Données bibliographiques

V.1.1 Composés binaires du système Zr-Ni

Une étude a été effectuée par Sawa et coll. [Sawa 89] sur des alliages binaires $ZrNi_x$ obtenus par frittage d'hydruure de zirconium et de nickel. Les mesures sont effectuées après oxydation des électrodes sous pression partielle d'oxygène à 300°C. Cette méthode est censée améliorer l'activation. Les capacités de charge et de décharge sont présentées figure v.1. La capacité de décharge est très faible pour $ZrNi$ ($x=1$) passe par un maximum de 265mAh/g pour Zr_7Ni_{10} ($x=1.43$) et décroît ensuite. Il faut noter que les mesures ont été effectuées sous des régimes de décharge très lents (0.5mA/g).

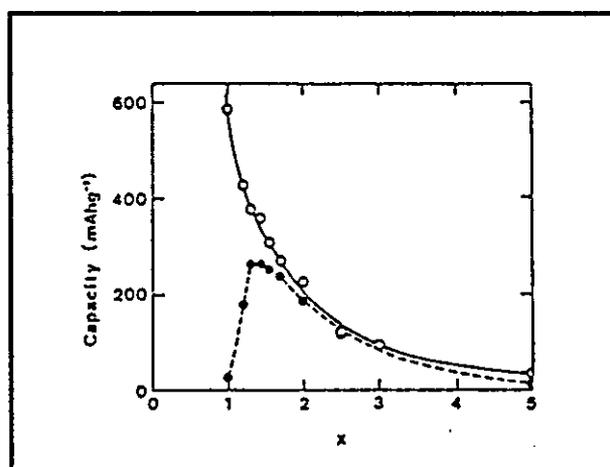


Figure v.1: Capacités de charge (o) et capacités de décharge (•) des alliages $ZrNi_x$.

V.1.2 Phases de Laves du système Zr-Ni-Cr

Yongquam et coll. [Yongquan 94] ont mesuré les capacités de décharge électrochimique des alliages $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ ($0.35 \leq x \leq 0.85$). Il apparaît un maximum de capacité de 305mAh/g pour $x=0.65$. Les alliages utilisés surtout autour de cette composition contiennent une quantité importante de phase Zr_7Ni_{10} .

V.2. Mesure des propriétés électrochimiques des composés binaires du système Zr-Ni

Les cinq composés étudiés précédemment pour leurs propriétés d'absorption de l'hydrogène ont fait l'objet de mesures électrochimiques. Ces mesures ont été effectuées en cellule étanche. Par souci d'homogénéité avec les mesures qui ont été effectuées sur les alliages biphasés phases de Laves-phases secondaires, les composés $ZrNi$, Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10} ont subi un traitement de décapage à 70°C dans la potasse. Les deux autres composés (Zr_8Ni_{21} et Zr_2Ni_7) n'ont pas subi de ce traitement. Les capacités données sont, après quelques cycles d'activation, la somme des capacités obtenues à un régime de 80mA/g et de celles obtenues après décharges complémentaires à 40mA/g et 20mA/g.

V.2.1 Résultats

Il est difficile de mesurer la capacité chargée par l'électrode du composé $ZrNi$ car la charge s'effectue avec un rendement faible et n'est complète qu'au bout de plusieurs cycles. La capacité de décharge se stabilise au bout de 4 cycles d'activation à une valeur de 30mAh/g.

Pour Zr_9Ni_{11} , la capacité chargée au premier cycle est 270mAh/g. Pendant plusieurs cycles, la capacité chargée est systématiquement supérieure à la capacité de décharge de sorte qu'on atteint une valeur totale d'environ 350mAh/g. La capacité de décharge augmente pendant le cyclage et se stabilise au 5^{ème} cycle à une valeur de 95mAh/g.

L'électrode du composé Zr_7Ni_{10} charge toute sa capacité au premier cycle soit 330mAh/g. La capacité déchargée en cyclage est de 50mAh/g.

L'électrode de Zr_8Ni_{21} charge aussi sa capacité totale au premier cycle soit 105mAh/g. Les capacités déchargées sont stables en cyclage autour de 90mAh/g.

La capacité chargée par le composé Zr_2Ni_7 n'a pu être déterminée pour des raisons cinétiques. En décharge, on obtient 75mAh/g.

V.2.2 Discussion

Les résultats électrochimiques sont comparés aux capacités mesurées par réaction solide-gaz dans le tableau v.1.

Concernant les capacités chargées, quand elles ont pu être mesurées, on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur que les capacités mesurées sous 10bar à la même température en réaction solide-gaz. Il faut signaler que les incertitudes concernant le volume de la cellule peuvent provoquer des erreurs assez importantes sur ces valeurs de capacités surtout si la charge s'effectue avec un rendement assez faible, c'est-à-dire avec coexistence des deux réactions de dégagement d'hydrogène et de charge. La détermination de la fin de charge est alors difficile. C'est pour cette raison qu'on ne donne pas de valeurs pour les composés $ZrNi$ et Zr_2Ni_7 .

Phase	Capacité d'absorption en réaction solide-gaz (25°C, 10bar) (mAh/g)	Capacité mesurée en charge électrochimique (mAh/g)	Capacité de décharge électrochimique (80mA/g+40mA/g+20mA/g) (mAh/g)
ZrNi	460	non mesurée	30
Zr ₉ Ni ₁₁	340	350	95
Zr ₇ Ni ₁₀	370	320	50
Zr ₈ Ni ₂₁	120	105	90
Zr ₂ Ni ₇	100	non mesurée	75

Tableau v.1: Comparaison des capacités obtenues en réaction solide-gaz et électrochimique pour les composés binaires du système Zr-Ni.

La mesure des capacités déchargées est elle assez précise car elle ne fait intervenir que la mesure du courant et du temps de décharge. Ces capacités sont faibles pour toutes les électrodes (inférieures à 100mAh/g). On constate cependant que pour Zr₈Ni₂₁ et Zr₂Ni₇, les deux composés formant les hydrures les moins stables, elles sont importantes vis-à-vis de la capacité totale des hydrures (75% dans les deux cas).

Il est alors nécessaire de relier toutes les capacités mesurées aux propriétés thermodynamiques des hydrures étudiées au chapitre IV. Les figures v.2 à v.5 présentent les isothermes à 25°C des 4 composés ZrNi (absorption), Zr₇Ni₁₀ (désorption), Zr₈Ni₂₁ (désorption) et Zr₂Ni₇ (absorption) représentées de façon à visualiser la capacité déchargée.

On considère qu'en réaction électrochimique la quantité d'hydrogène chargée correspond à la capacité d'hydrogénation mesurée sous 5bar, valeur légèrement supérieure à la pression dans la cellule étanche du fait de la surtension au dégagement d'hydrogène. On constate alors que dans chacun des cas, la capacité déchargée électrochimiquement correspond à la capacité désorbée par réaction solide-gaz jusqu'à des pressions de 10⁻² à 10⁻³bar. L'ordre de grandeur est conservé pour Zr₉Ni₁₁ dont on ne possède pas l'isotherme à 25°C.

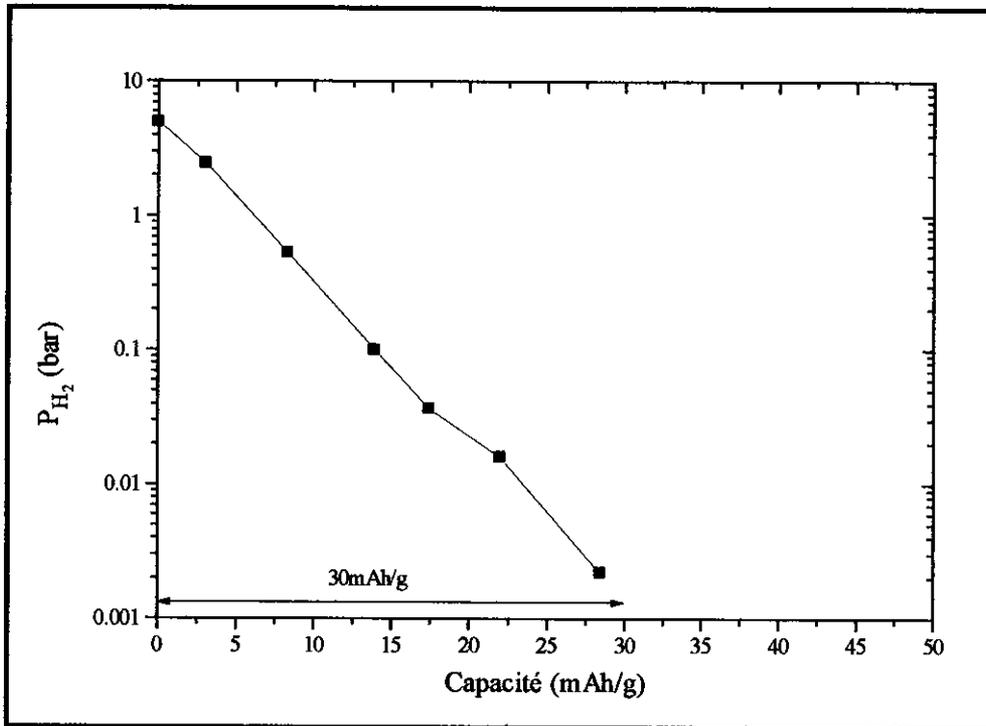


Figure v.2: Isotherme d'absorption de ZrNi à 25°C et visualisation de la capacité de décharge électrochimique.

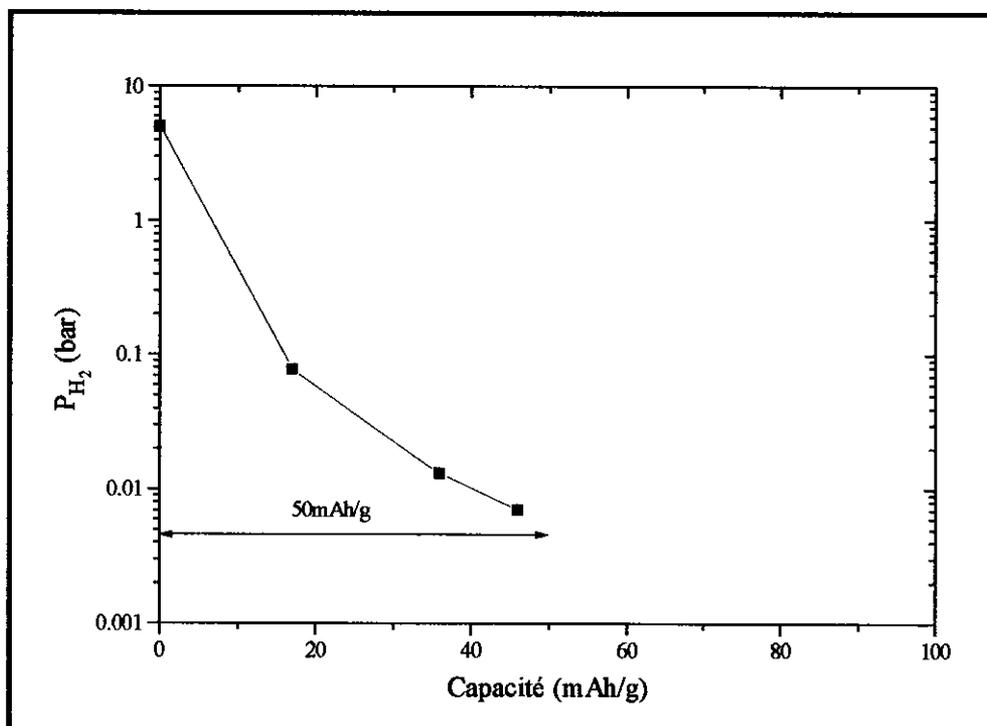


Figure v.3: Isotherme de désorption de Zr₇Ni₁₀ à 25°C et visualisation de la capacité de décharge électrochimique.

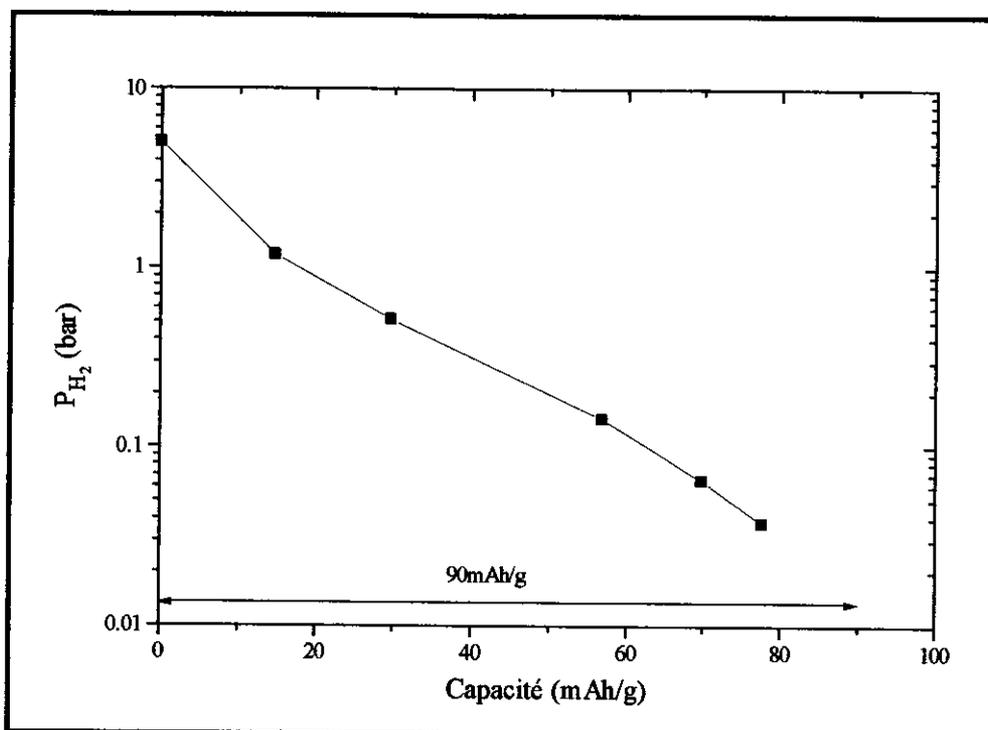


Figure v.4: Isotherme de désorption de Zr_8Ni_{21} à $25^\circ C$ et visualisation de la capacité de décharge électrochimique.

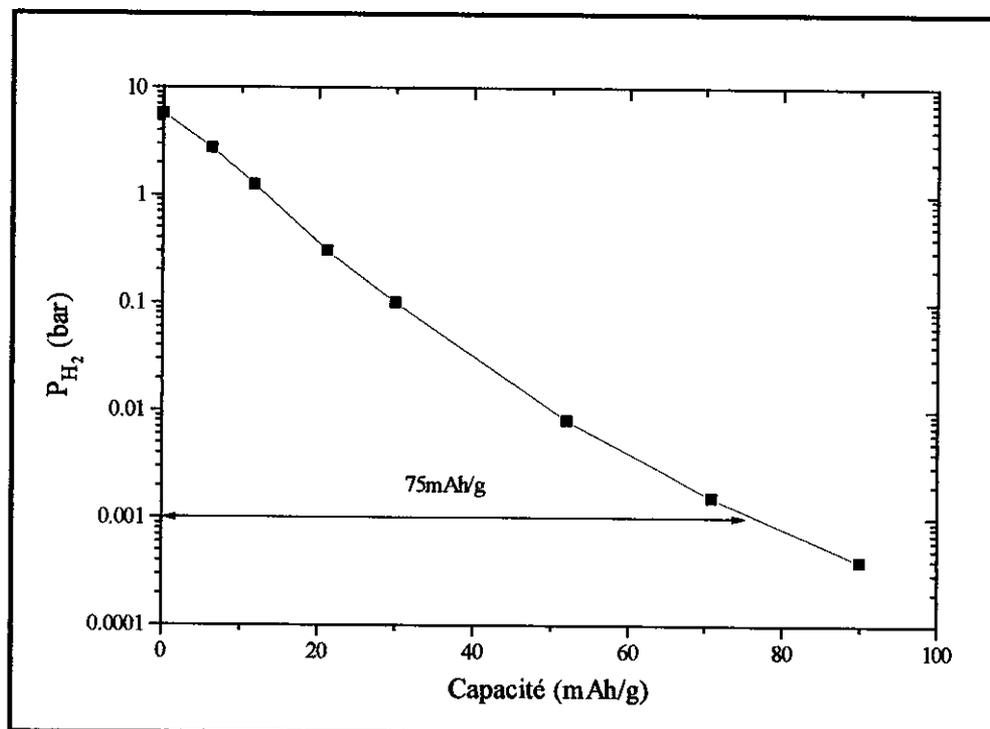


Figure v.5: Isotherme d'absorption de Zr_2Ni_7 à $25^\circ C$ et visualisation de la capacité de décharge électrochimique.

On peut donc conclure que la limitation des capacités de décharge de tous les composés du système Zr-Ni étudiés est due à des caractéristiques thermodynamiques c'est-à-dire à la stabilité des hydrures formés.

La faible valeur des capacités pour $ZrNi$, Zr_9Ni_{11} et Zr_7Ni_{10} , malgré de larges capacités d'absorption est due à la très grande stabilité de leurs hydrures et à leur faible réversibilité. La faiblesse des capacités pour Zr_8Ni_{21} et Zr_2Ni_7 qui forment des hydrures de stabilité moindre est due simplement à la faible capacité d'absorption d'hydrogène.

En résumé, pour ces composés du système binaire Zr-Ni, aucun problème d'activation électrochimique ni de réduction de capacité en cyclage n'a été observé. Cela traduit une bonne activité de la surface et l'absence de corrosion importante. Les propriétés de volume observées (capacité de charge et de décharge) sont conformes aux propriétés mesurées par réaction solide-gaz.

V.3 Propriétés électrochimiques des alliages à base de phases de Laves du système ternaire Zr-Ni-Cr

V.3.1 Phases de Laves monophasées

Des essais ont tout d'abord été menés sur les alliages contenant les phases de Laves avec le minimum de phase secondaire de façon à caractériser les propriétés de la phase pure. Ces essais ont été effectués en cellule ouverte. Les alliages choisis sont les alliages 0.4- (1% $ZrNi$, 3% Cr), 0.5- (3% Zr_9Ni_{11} , 1% Cr) et 0.6₁₁₇₅ (monophasé). Les capacités sont stables au moins à partir du 4^{ème} cycle et les résultats obtenus au régime de 20mA/g (capacité à 80mA/g à laquelle on ajoute les décharges résiduelles à 40 et 20mA/g) sont 50mAh/g pour 0.4-, 29mAh/g pour 0.5- et 25mAh/g pour 0.6₁₁₇₅.

Ces résultats sont extrêmement médiocres comparés aux capacités réversibles mesurées en réaction solide-gaz (capacités réversibles de 400mAh/g pour 0.4 et 0.6, 430mAh/g pour 0.5). Un essai en cellule étanche a alors été effectué sur l'alliage 0.6₁₁₇₅. Il démontre, bien qu'il soit difficile de donner des valeurs exactes des capacités chargées, que la faiblesse de la décharge est due à une quasi-absence de charge du matériau. En effet, il apparaît que le dégagement d'hydrogène commence dès le début de la charge, que celle-ci se fait à un rendement très faible et qu'une charge plus lente (20mA/g au lieu de 40mA/g) permet d'augmenter un peu la capacité déchargée (35mAh/g).

Il semble donc qu'un problème lié à la nature de la surface de nos alliages en milieu électrolytique (potasse concentrée) empêche le passage de l'hydrogène de l'électrolyte vers l'intérieur du matériau.

Le traitement de surface effectué jusqu'alors consiste en un décapage par la potasse à chaud (70°C, 3h). Ce traitement est connu comme donnant de bons résultats pour l'activation des électrodes. Un autre traitement a été proposé par Züttel et coll. [Züttel 94] et semble donner de meilleurs résultats sur les électrodes de type $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$. Il consiste en une attaque du matériau en milieu HF dilué (1%) pendant 5mn. L'acide fluorhydrique est censé réduire les oxydes ou hydroxydes de surface responsables du blocage des réactions.

Ce traitement a été effectué sur une électrode du matériau 0.6₁₁₇₅. La différence de comportement est très marquée. L'électrode charge au premier cycle une capacité d'environ 215mAh/g qui est déchargée au premier cycle. Cependant, la capacité chute très vite en cyclage comme le montre la figure v.6 pour retrouver des valeurs de l'ordre de celles obtenues avec l'électrode non traitée par l'acide fluorhydrique.

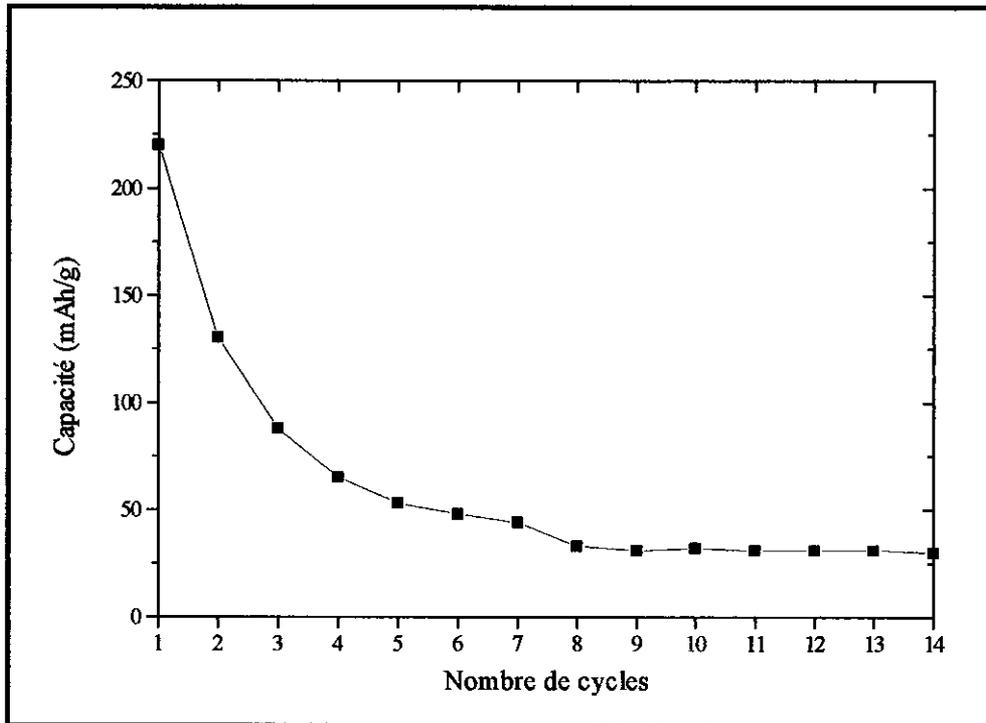


Figure v.6: Capacités de décharge à 20mA/g de l'alliage 0.6₁₁₇₅ après traitement HF (1%) en fonction du nombre de cycles.

Conclusion

Les capacités de décharge électrochimiques des phases de Laves monophasées sont très faibles (25 à 50mAh/g). De telles valeurs ne sont pas dues à des propriétés thermodynamiques des hydrures mal adaptées. On a en effet montré dans le chapitre précédent que les capacités étaient importantes (de l'ordre de 400mAh/g) et que la stabilité (au moins pour les alliages 0.5 et 0.6) était conforme à l'application électrochimique.

Les problèmes rencontrés sont en fait des problèmes de chargeabilité dus à un blocage à l'interface matériau-électrolyte. Le traitement à l'acide fluorhydrique permet de surmonter en partie le problème par attaque de la couche de passivation. Cependant, la diminution rapide de la capacité en cyclage prouve que cette couche se reforme en milieu électrolytique. Ces résultats montrent la nécessité de modifier les propriétés de surface des grains pour améliorer les performances de ces électrodes. Cette modification peut être obtenue par précipitation de phases secondaires. Nous allons montrer maintenant l'effet des phases du système Zr-Ni contrôlées par la connaissance du diagramme de phases ternaire sur les performances électrochimiques des composés du système Zr-Ni-Cr.

V.3.2 Alliages polyphasés

Les alliages synthétisés précédemment dans le but d'obtenir à composition ou volume de maille constant de la phase de Laves, un taux variable de phases secondaires de différents types, nous ont servi pour les mesures électrochimiques. Celles-ci ont toutes été effectuées dans les mêmes conditions: cellule ouverte, traitement à la potasse à chaud (70°C, 3h), charge à 40mA/g et décharge à 80mA/g complétée à 40mA/g et 20mA/g après relaxation.

Le comportement de chaque électrode est similaire: activation en 3 à 5 cycles puis stabilisation de la capacité de décharge. Le tableau v.2 donne les résultats de capacité à 80mA/g puis la valeur après décharge complémentaire. Ces valeurs sont calculées sur la moyenne des cycles où la capacité est stable.

Alliage	Capacité à 80mA/g (mAh/g et % de la capacité totale)	Capacité à 20mA/g (mAh/g)
0.4-	11 (23%)	48
0.4	12 (26%)	46
0.4+	35 (34%)	101
0.4++	25 (29%)	86
0.5-	10 (34%)	29
0.5	24 (25%)	96
0.5+	48 (29%)	163
0.5++	65 (50%)	130
0.6 ₁₁₇₅	15 (60%)	25
0.6-	80 (43%)	186
0.6	110 (48%)	227
0.6+	214 (81%)	263
0.6++	176 (78%)	227

Tableau v.2: Capacités de décharge à 80mA/g et 20mA/g.

On peut alors tracer figures v.7 à v.9, à composition constante de la matrice, la capacité déchargée en fonction du taux de phases secondaires. On a par ailleurs fait figurer la capacité ramenée à la quantité de phase principale (c'est-à-dire la capacité réellement déchargée par la phase de Laves) en considérant pour la phase secondaire une capacité constante égale à la valeur mesurée précédemment et dans les mêmes conditions pour la phase seule.

Dans chacun des cas, c'est-à-dire pour les trois types de phases secondaires considérées, on observe une forte augmentation de la capacité de décharge globale qui présente un maximum autour de 20% de phases secondaires. Elle chute ensuite à cause de la proportion croissante de ces phases secondaires qui présentent des capacités faibles. Par contre, la capacité déchargée réellement par la phase de Laves tend à se stabiliser vers une limite. Cette limite est de 120mAh/g pour les alliages de type 0.4, 160mAh/g pour les alliages de type 0.5 et 330mAh/g pour les alliages de type 0.6.

Cette augmentation de capacité réversible avec le taux de substitution en nickel est facilement corrélée avec la stabilité décroissante des hydrures, une capacité réellement

intéressante n'étant obtenue que pour les alliages de la famille 0.6, les seuls à dépasser une pression d'équilibre de 0.1 bar à température ambiante.

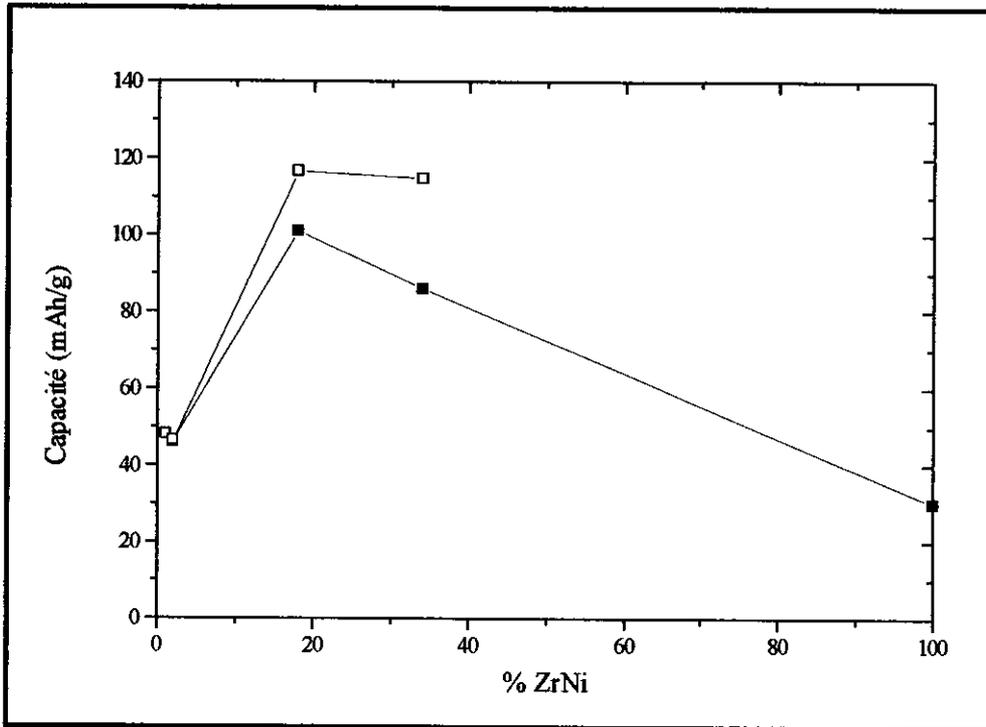


Figure v.7: Capacités de décharge (globale (■) et déchargée par la phase de Laves (□)) des alliages 0.4-, 0.4, 0.4+, 0.4++ et ZrNi en fonction du taux de phase secondaire.

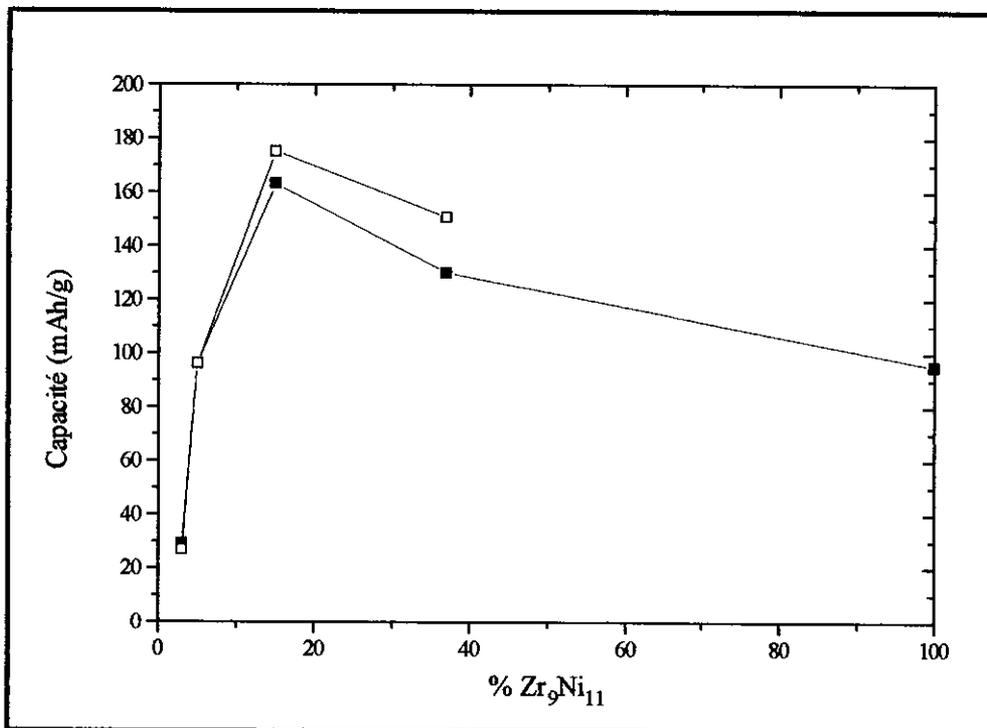


Figure v.8: Capacités de décharge (globale (■) et déchargée par la phase de Laves (□)) des alliages 0.5-, 0.5, 0.5+, 0.5++ et Zr₉Ni₁₁ en fonction du taux de phase secondaire.

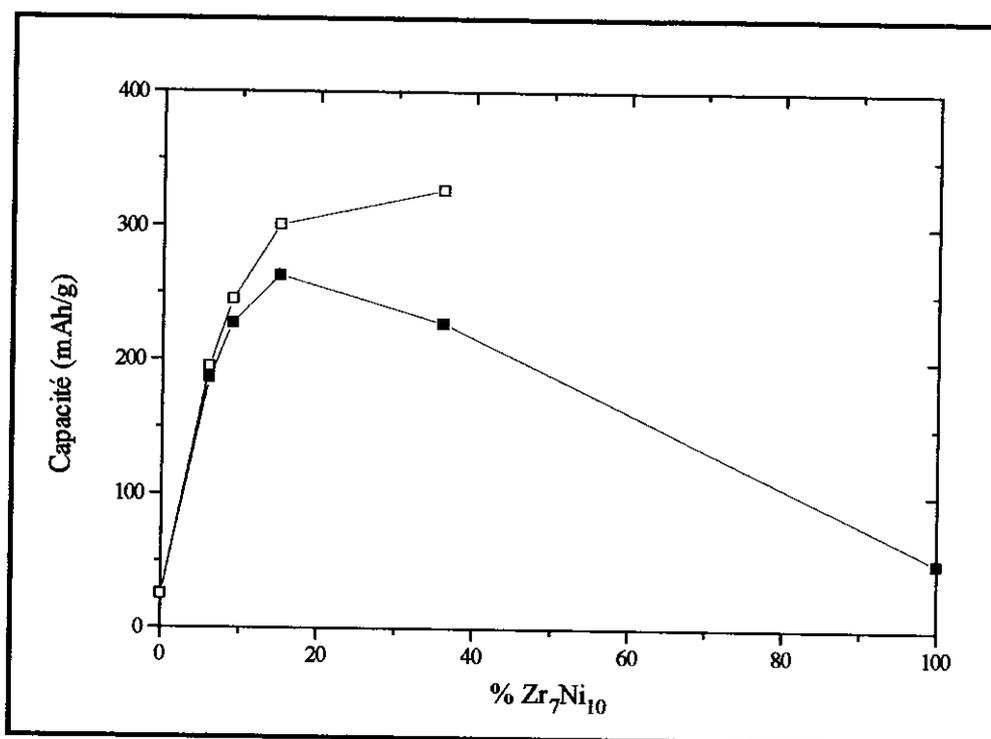


Figure v.9: Capacités de décharge (globale (■) et déchargée par la phase de Laves (□)) des alliages 0.6₁₁₇₅, 0.6-, 0.6, 0.6+, 0.6++ et Zr_7Ni_{10} en fonction du taux de phase secondaire.

V.4 Discussion

Considérons simplement les résultats obtenus pour les alliages de la famille 0.6, les conclusions établies ici peuvent se transposer aux deux autres familles.

Ces alliages contiennent en proportions variables deux phases aux propriétés radicalement différentes:

- une phase de Laves (C15, 40at%Ni) possédant une capacité de stockage de l'hydrogène en réaction solide-gaz d'environ 400mAh/g, 90% de cette capacité étant absorbée à des pressions comprises entre 0.1bar et 10bar donc tout à fait compatibles avec le domaine de réversibilité électrochimique. Pourtant, les capacités de décharge sont très faibles car le transfert de l'hydrogène de l'électrolyte au volume du matériau (ou inversement) ne peut s'effectuer à cause d'une réaction de blocage à l'interface (présence d'une couche de passivation).

- une phase, Zr_7Ni_{10} , possédant une capacité importante de stockage de l'hydrogène (370mAh/g) mais une grande stabilité à température ambiante. La mesure des isothermes de désorption ne permet pas d'espérer de grandes capacités électrochimiques. La capacité en effet obtenue est conforme aux mesures effectuées en réaction solide-gaz ce qui signifie le bon fonctionnement du processus électrochimique et l'absence de problèmes de surface.

En résumé, on étudie un système où sont intimement mélangées deux phases, l'une possédant vis-à-vis de l'hydrogène des propriétés de volume intéressantes mais une surface passivée par l'électrolyte, l'autre possédant une surface permettant les mécanismes électrochimiques mais des propriétés thermodynamiques d'absorption inadaptées. Ces deux phases possèdent des capacités de décharge très faibles.

L'augmentation de la capacité globalement déchargée par le mélange ne peut s'expliquer que par l'augmentation de la capacité déchargée par la phase de Laves, phase pour laquelle une décharge plus importante est thermodynamiquement possible. Cette amélioration est interprétée par la modification des propriétés de surface des grains mis en jeu dans la réaction électrochimique c'est-à-dire par la présence sur cette surface de la phase secondaire précipitée. En d'autres termes, on peut supposer que si la phase de Laves profite de la présence au sein du grain d'une surface nouvelle entre la phase secondaire et l'électrolyte, c'est que la charge et la décharge peuvent s'effectuer à travers cette surface. La diffusion de l'hydrogène entre la phase principale et la phase secondaire par l'intermédiaire d'un joint de grain métallurgique ne pose aucun problème. De plus, la phase secondaire formant un hydrure, la diffusion de l'hydrogène est relativement aisée à travers cette phase. Pour la charge ou la décharge, deux processus peuvent exister et sont schématisés figure v.10, reproduction d'après une micrographie optique de l'alliage 0.6++ (photo iii.25): le transfert de l'atome d'hydrogène par l'interface phase de Laves-électrolyte ou le double transfert phase de Laves-phase secondaire et phase secondaire-électrolyte.

Les résultats montrent que c'est ce second processus qui est mis en jeu dans les alliages étudiés.

Un processus semblable a été décrit par Gutjahr [Gutjahr 74] dans le cadre de la décharge de mélanges des phases TiNi et Ti₂Ni. Il apparaît en effet, là aussi, que le mélange conduit à des capacités électrochimiques supérieures à celles de chaque phase prise isolément. La capacité de la phase TiNi est limitée par sa capacité en réaction solide-gaz. La limitation de la capacité de la phase Ti₂Ni est expliquée non par des raisons thermodynamiques mais par des raisons cinétiques (formation d'une couche passivante). La présence de joints de grains entre les deux phases permet à la charge comme à la décharge le transfert de l'hydrogène de l'électrolyte à la phase Ti₂Ni par l'intermédiaire de la phase TiNi.

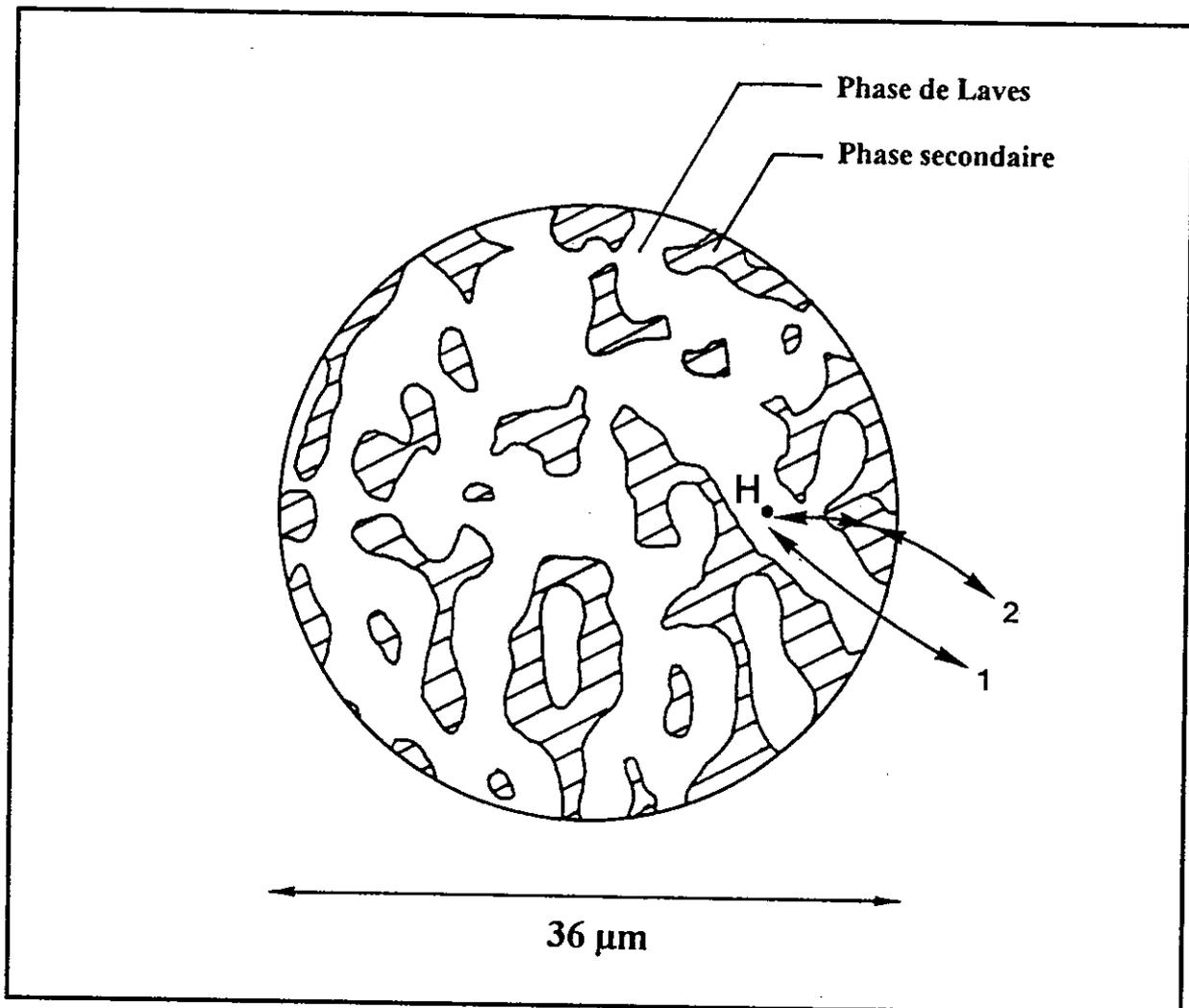


Figure v.10: Schématisation des processus de charge ou de décharge dans un alliage polyphasé (0.6++):
 (1) transfert phase de Laves-électrolyte
 (2) transfert phase de Laves-phase secondaire et phase secondaire-électrolyte

V.5 Conclusion

Les problèmes rencontrés lors de la mise en application électrochimique des phases de Laves du système Zr-Ni-Cr ne sont pas dus à des raisons thermodynamiques mais à une réaction entre le solide et l'électrolyte (formation d'une couche de passivation) qui bloque les mécanismes électrochimiques dès la première charge. Un traitement de la surface, comme le traitement à l'acide fluorhydrique, permet de réaliser la charge de l'hydrure et d'effectuer quelques cycles. Cependant, ce type de traitement s'attaque aux effets plutôt qu'à la cause du blocage de sorte que la couche de passivation est vite reformée.

Les phases secondaires du système binaire Zr-Ni en équilibre avec la phase de Laves sont finement précipitées et occupent donc une part de la surface des grains en rapport avec leur quantité. On a mesuré la réactivité de ces phases avec l'hydrogène et démontré leur activité électrochimique. Ces phases permettent la charge et la décharge des alliages dans la mesure où la stabilité de l'hydrure de la phase de Laves le permet. C'est ainsi que les meilleures capacités

sont atteintes pour les phases de Laves à 40at%Ni (famille 0.6) qui présentent une pression de plateau comprise entre 0.1 et 1bar à température ambiante.

La capacité obtenue (330mAh/g) représente 83% de la capacité réversible mesurée en réaction solide-gaz sous 10bar. On peut supposer qu'une part des grains sont trop fins pour présenter des contacts entre les deux phases et qu'ils ne participent donc pas à la réaction. En plus, la décharge électrochimique ne peut s'effectuer aussi profondément qu'à 80°C sous vide et la charge ne permet sans doute pas, en cellule ouverte, une absorption à une pression équivalente de 10bar ce qui, étant donné la large solubilité en branche β , représente un manque à gagner de capacité important.

Cette capacité comparée aux capacités d'environ 350mAh/g obtenues pour des alliages de type LaNi₅ est insuffisante. Surtout, la technologie de mise en forme est tout à fait inadaptée. On rappelle en effet que cette capacité est obtenue par seulement 65% de la matière active qui est elle-même mélangée avec 70% de poudre de nickel.

Conclusion

Dans le cadre de la recherche de composés de type AB_2 pour l'application aux batteries nickel-hydrure, une étude systématique du système Zr-Ni-Cr à 1000°C a été effectuée, les hydrures formés par les composés intermétalliques de ce système ont été caractérisés et les capacités électrochimiques d'alliages monophasés ou polyphasés ont été mesurées.

L'étude de la coupe isotherme à 1000°C du système ternaire fait apparaître un domaine d'existence très important des phases de Laves C14 ou C15 en fonction du taux de nickel, alors qu'il est restreint en fonction du taux de zirconium. Les équilibres à 2 et 3 phases mettant en jeu ces phases de Laves ont été mis en évidence. Cette étude, outre le contrôle de la stoechiométrie de la phase, permet la précipitation en quantité choisie de phases secondaires du système binaire Zr-Ni.

L'étude à température ambiante des propriétés d'hydrogénation des composés binaires du système Zr-Ni a permis de mettre en évidence des capacités importantes ou des cinétiques d'hydrogénation très rapides. La substitution du chrome par le nickel dans $ZrCr_2$ provoque une déstabilisation importante de l'hydrure qui permet d'adapter les propriétés thermodynamiques de ce composé à l'application électrochimique c'est-à-dire d'obtenir une capacité réversible d'hydrogénation supérieure à 400mAh/g exprimée en unité électrochimique avec une pression de plateau comprise entre 0.1 et 1bar à température ambiante.

L'étude du comportement des phases de Laves du système Zr-Ni-Cr en milieu électrochimique a permis de mettre en évidence un dysfonctionnement qui n'est pas lié à des propriétés thermodynamiques mal adaptées mais à un problème de chargeabilité lié à un mauvais état de surface. Les composés binaires du système Zr-Ni présentent eux une réactivité électrochimique adéquate mais leur faible capacité est expliquée par les caractéristiques thermodynamiques de leurs hydrures. Il a été démontré que la coexistence de ces deux types de phases au sein des grains utilisés dans les électrodes permettait de profiter des avantages de chacune des phases en présence (propriétés thermodynamiques de la phase de Laves et propriétés de surface des phases binaires du système Zr-Ni) et d'obtenir la charge et la décharge de la phase de Laves.

Deux points restent cependant à améliorer:

- les capacités obtenues restent d'une relative faiblesse comparées aux capacités obtenues par les batteries nickel-cadmium et celles obtenues par certains composés de type $LaNi_5$.
- la méthode de mise en forme des électrodes qui permet une bonne caractérisation des matériaux à l'échelle du laboratoire n'est pas transposable industriellement.

Il appartient désormais à d'autres de poursuivre ce travail par une étude approfondie de systèmes plus complexes. Pour des raisons de réduction de la masse molaire des composés, le titane peut être substitué au zirconium et permettre ainsi un gain de capacité massique [Ziminski 95]. L'introduction de manganèse en remplacement du chrome peut permettre

l'amélioration des propriétés de surface. Dans le système quinaire (Zr,Ti)(Mn,Cr,Ni)₂ les relations composition-pression d'équilibre-capacité-forme des isothermes doivent être obtenues. Une démarche identique à celle adoptée dans ce travail peut être en partie conservée malgré les difficultés posées par le nombre de degrés de liberté supplémentaires. En effet, on pense avoir démontré l'intérêt d'une étude systématique et à l'équilibre pour la précision qu'elle procure sur la composition et la nature des phases en présence, paramètres agissant de façon très sensibles sur les propriétés thermodynamiques et électrochimiques des hydrures.

L'étude d'hydrures nouveaux tels les hydrures des composés binaires du système Zr-Ni étudiés dans ce travail rappelle de façon évidente que d'autres composés moins connus que les composés de type LaNi₅ ou les phases de Laves peuvent absorber réversiblement l'hydrogène. Le simple examen des diagrammes binaires ou ternaires mettant en jeu le zirconium, le titane et des métaux de transition révèle l'existence d'un très grand nombre de composés intermétalliques dont les propriétés d'hydrogénation, sans parler des capacités électrochimiques, n'ont été que dans de très rares cas étudiées. L'étude de ces composés ouvre des perspectives de recherche pour le développement de nouveaux hydrures pour des applications diverses.

Concernant l'intérêt des phases secondaires précipitées pour augmenter les capacités de décharge des phases de Laves, il a été montré dans le système Zr-Ni-Cr mais pourrait aussi s'étendre à d'autres systèmes. Il est clair cependant que puisque ces phases n'apportent que très peu de capacité, l'objectif est de limiter leur volume et d'augmenter leur surface sur le grain. Ceci ne peut être obtenu avec le procédé de synthèse que nous avons employé qui conduit au contraire à un mélange très homogène. Deux types de méthode peuvent être envisagées: la première consiste à partir de la phase de Laves pure et à effectuer un traitement de surface pour y faire apparaître la phase Zr₇Ni₁₀. Dans la seconde, on part des deux phases pures et on effectue un revêtement de la phase de Laves par la phase secondaire.

Dans le premier cas, le diagramme de phases ternaire montre que, partant de la phase de Laves à 40at%Ni, une diminution de la quantité de chrome fait apparaître la phase Zr₇Ni₁₀. On peut ainsi envisager sur les grains un traitement d'évaporation du chrome, l'élément le plus volatil, à chaud et sous vide qui doit conduire à la formation en surface de la phase Zr₇Ni₁₀. Le même effet pourrait être obtenu par un traitement d'attaque chimique en solution qui conduirait à une dissolution sélective du chrome en surface.

Le revêtement à partir d'un mélange des poudres des deux phases pures pourrait lui aussi être obtenu de plusieurs façons. On peut envisager d'abord un frittage d'un mélange des poudres. Une seconde méthode consiste à faire passer un arc électrique dans un mélange des poudres en suspension. L'arc provoque alors la soudure des grains l'un à l'autre. Une dernière méthode peut aussi donner des résultats, il s'agit de la mécanosynthèse [Gaffet 95]. Les poudres sont introduites dans un broyeur et un choix correct des paramètres de puissance injectée peut conduire à la friction des grains de ductilité différente l'un sur l'autre et à leur adhésion plutôt qu'au broyage.

Les objectifs de cette étude étaient plus tournés vers la caractérisation des composés intermétalliques et des hydrures et vers la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le cadre d'une étude systématique que vers un souci de rentabilité immédiate en terme de capacités électrochimiques. Dans cette optique, les résultats obtenus sont satisfaisants. La méthodologie employée, bien que lourde de mise en oeuvre, est tout à fait originale dans le domaine des hydrures et de leur application électrochimique: on pense avoir fait ici la preuve de son efficacité.

Annexe

Micrographies optiques et électroniques

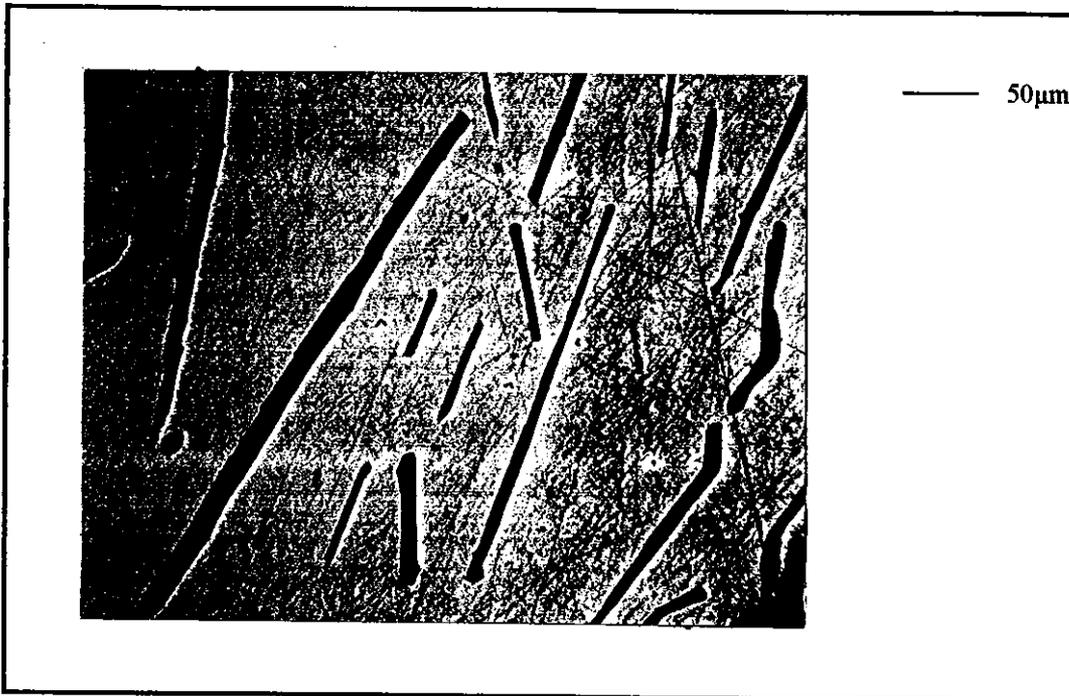


Photo iii.1: Zr_9Ni_{11} , image optique.
Présence importante d'aiguilles de $ZrNi$ (noir).

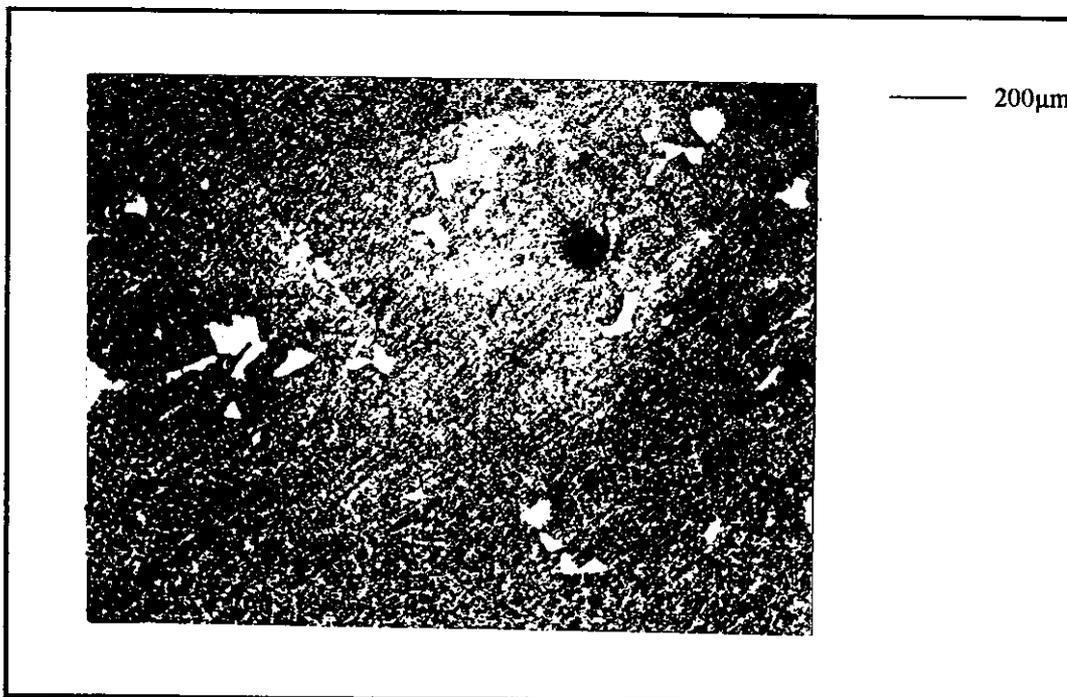


Photo iii.2: Echantillon 1, $Zr_{8.85}Ni_{11.15}$, image optique.
Inclusions de Zr_7Ni_{10} (blanc).

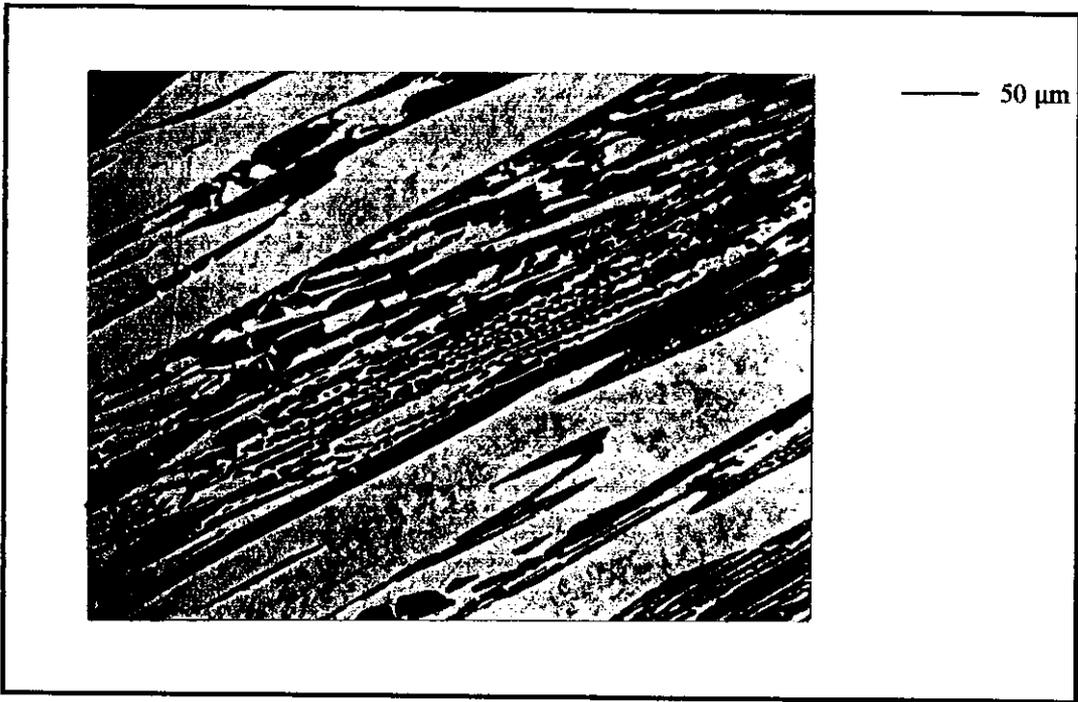


Photo iii.3: Echantillon 5, ZrNi_2 non recuit, image optique.
Cristaux primaires de $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ (blanc), eutectique $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$ (blanc)- $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (gris).

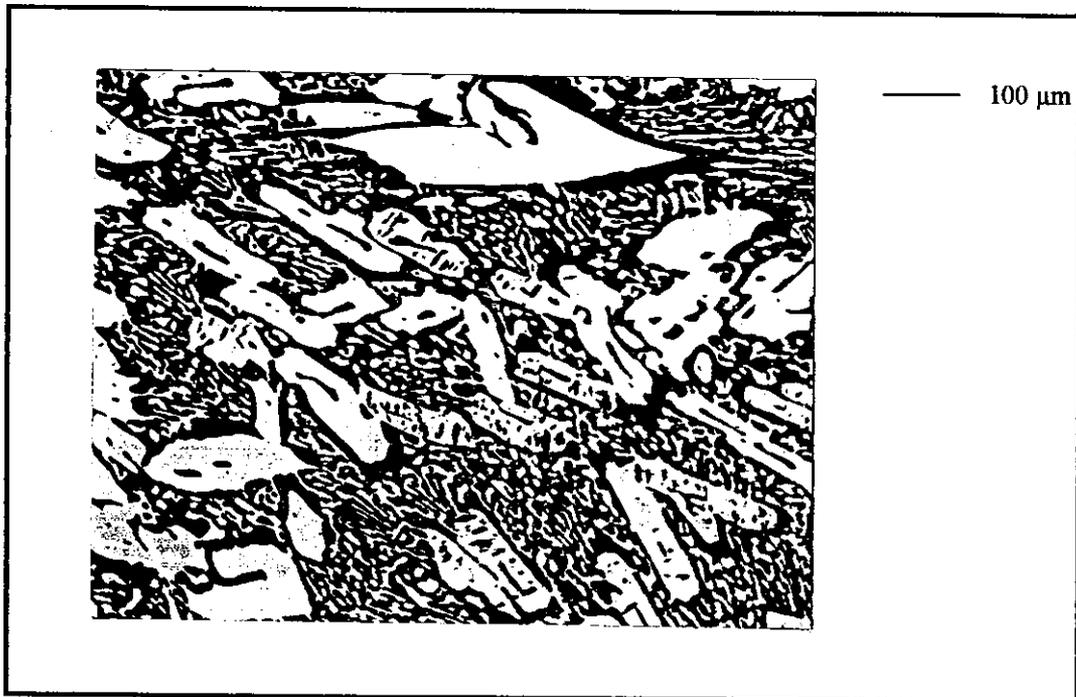


Photo iii.4: Echantillon 5, ZrNi_2 (recuit), image optique.
Idem.

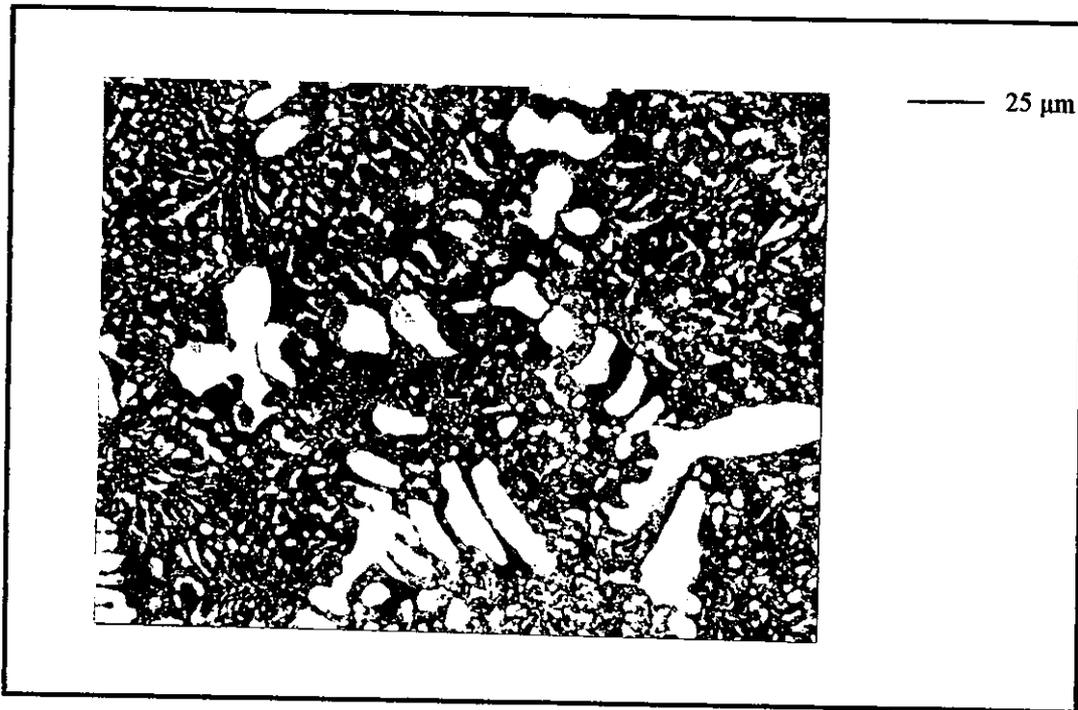


Photo iii.5: Echantillon 19, $\text{Zr}_{20}\text{Ni}_4\text{Cr}_{76}$, image optique.
Dendrites de Cr (blanc), eutectique Cr (blanc)-C15 (gris).

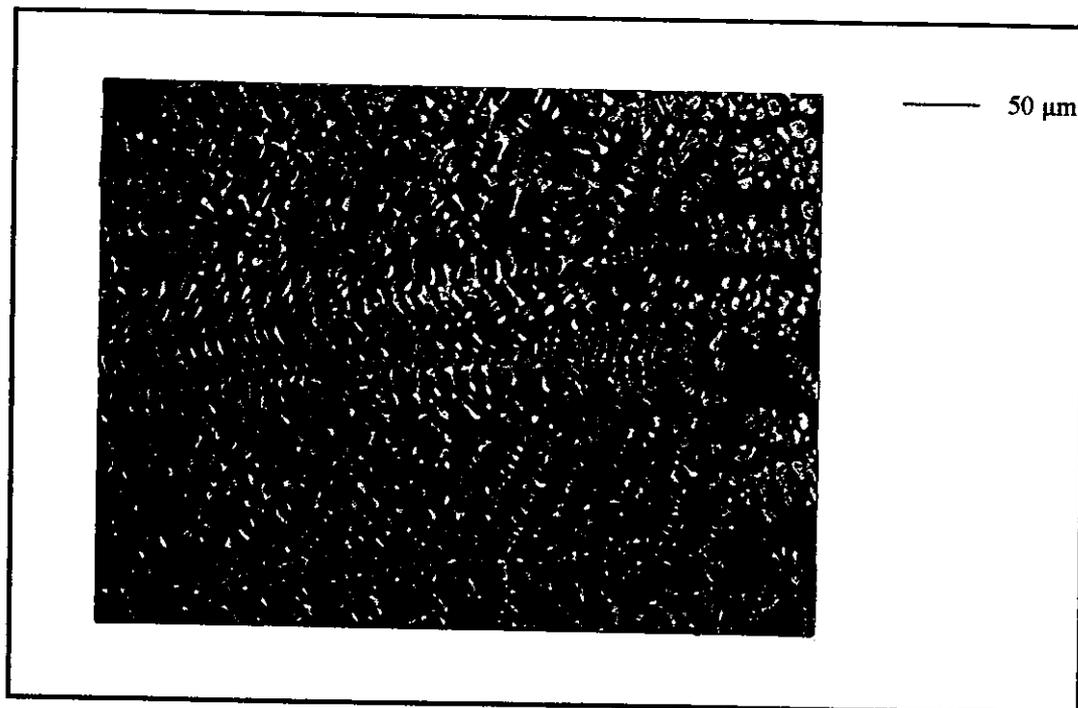


Photo iii.6: Echantillon 21, $\text{Zr}_{20}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{67}$, image optique.
Dendrites de Cr (blanc), phase C14 (noir).

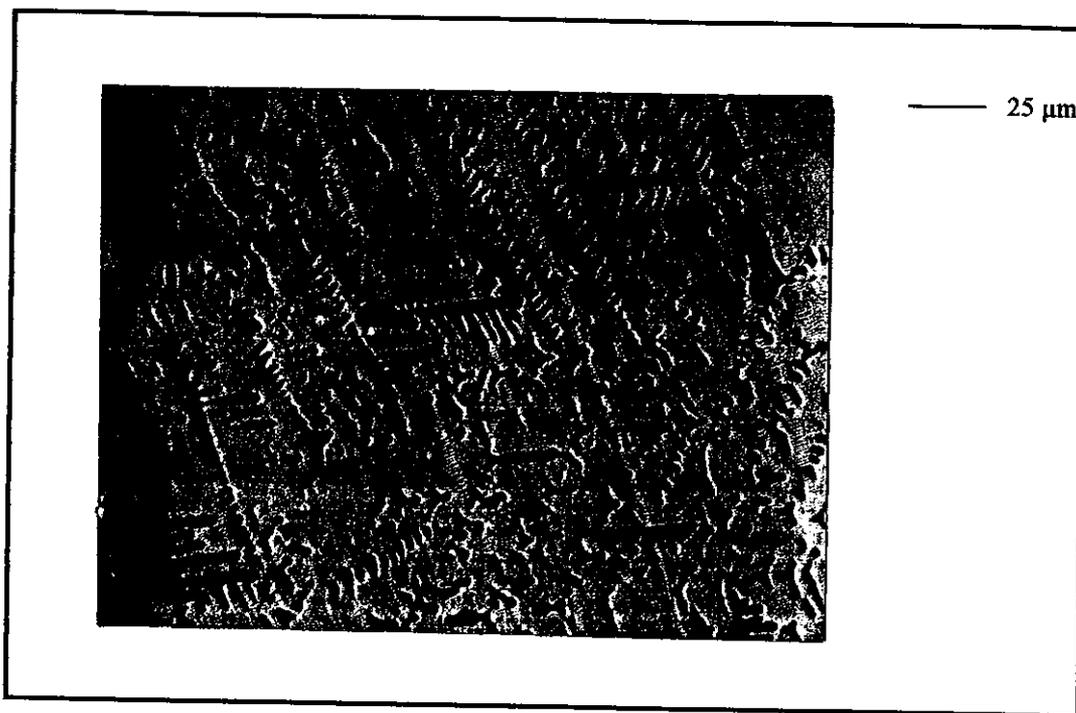


Photo iii.7: Echantillon 24, $Zr_{20}Ni_{40}Cr_{40}$, image électronique.
Dendrites de Cr (noir), phase C15 (blanc).

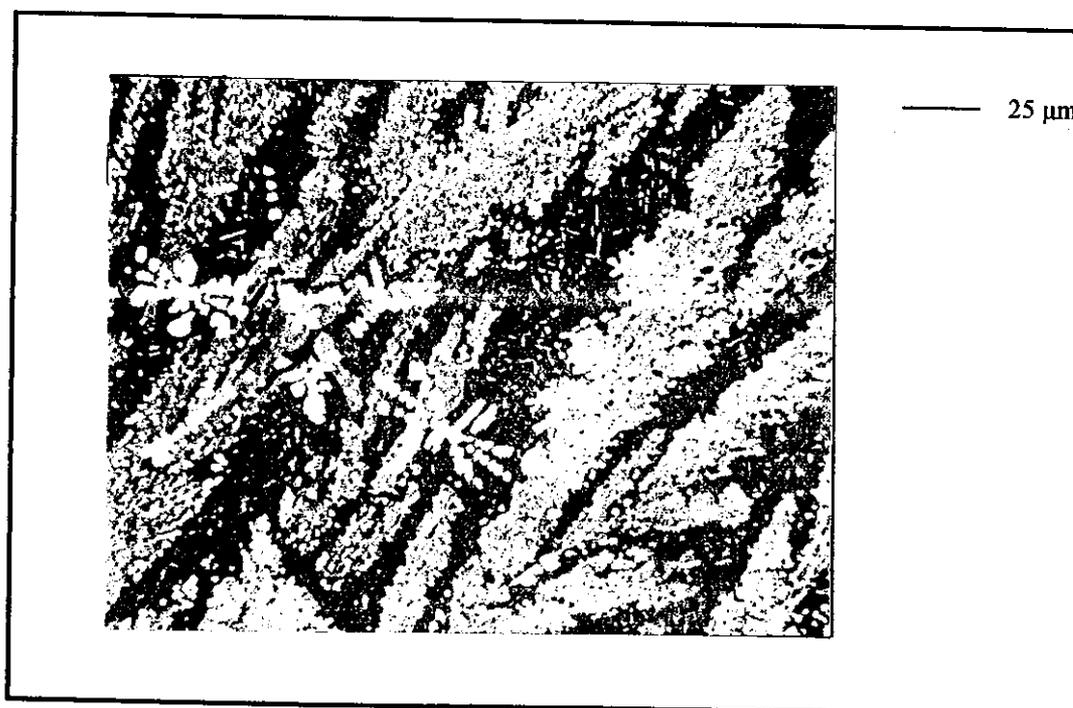


Photo iii.8: Echantillon 25, $Zr_{22}Ni_{58}Cr_{20}$, image optique.
Dendrites de Cr (blanc), Zr_2Ni_7 (gris clair), C15 (gris foncé).

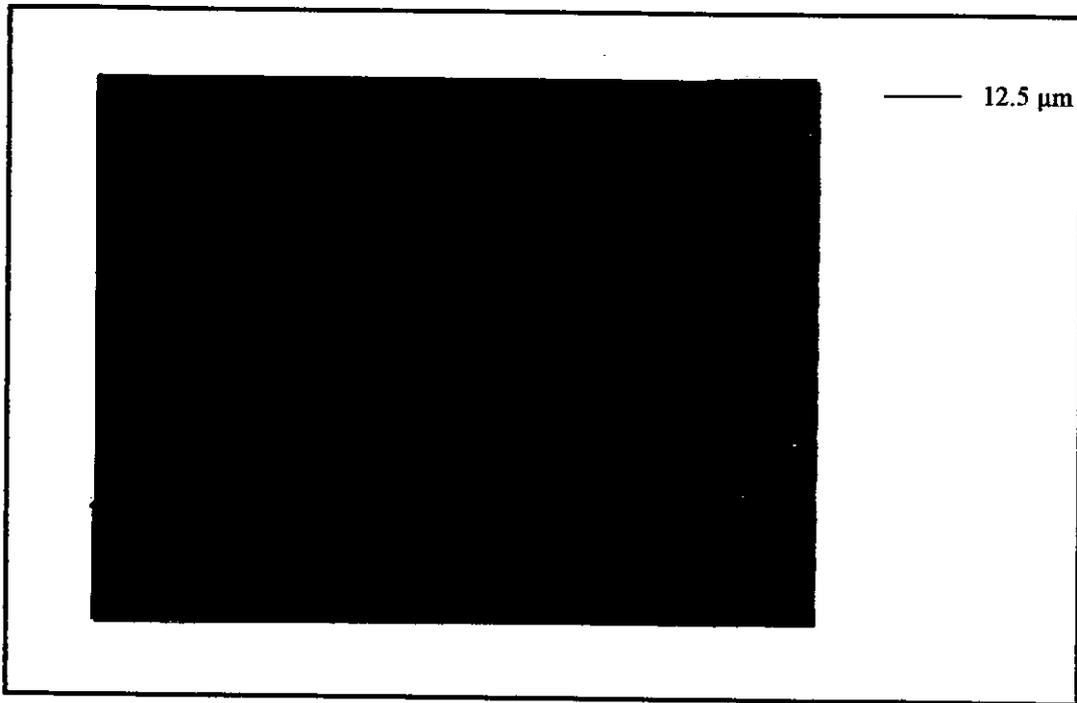


Photo iii.9: Echantillon 27, $Zr_{12}Ni_{44}Cr_{44}$, image électronique.
Dendrites de Cr (noir), Zr_2Ni_7 (gris).

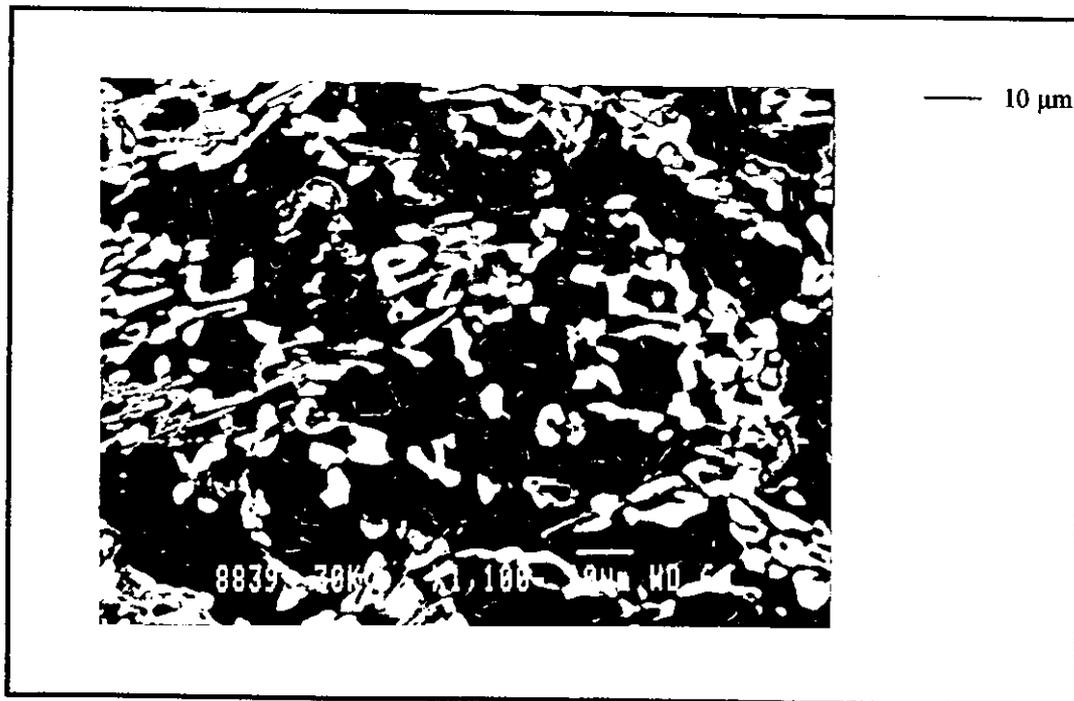


Photo iii.10: Echantillon 28, $Zr_5Ni_{47.5}Cr_{47.5}$, image électronique.
Cr (noir), Ni (gris) et Zr_2Ni_7 (blanc) formant un eutectique ternaire.

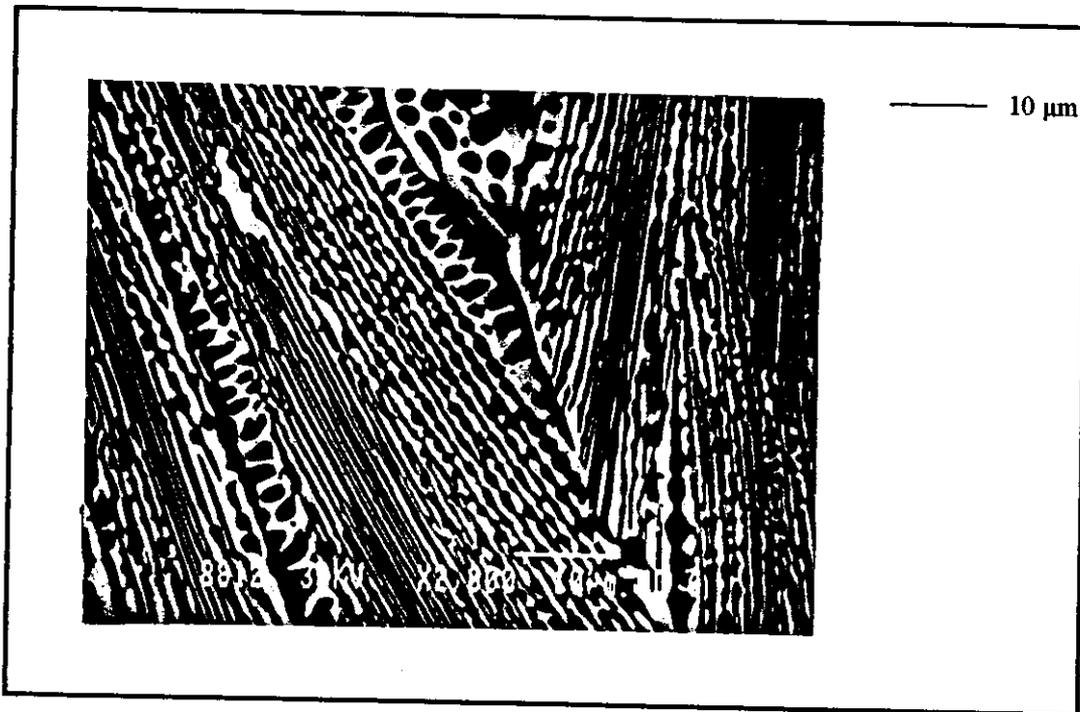


Photo iii.11: Echantillon 29, $Zr_{10}Ni_{70}Cr_{20}$, image électronique.
Ni (noir) et Zr_2Ni_7 (blanc) formant un eutectique.

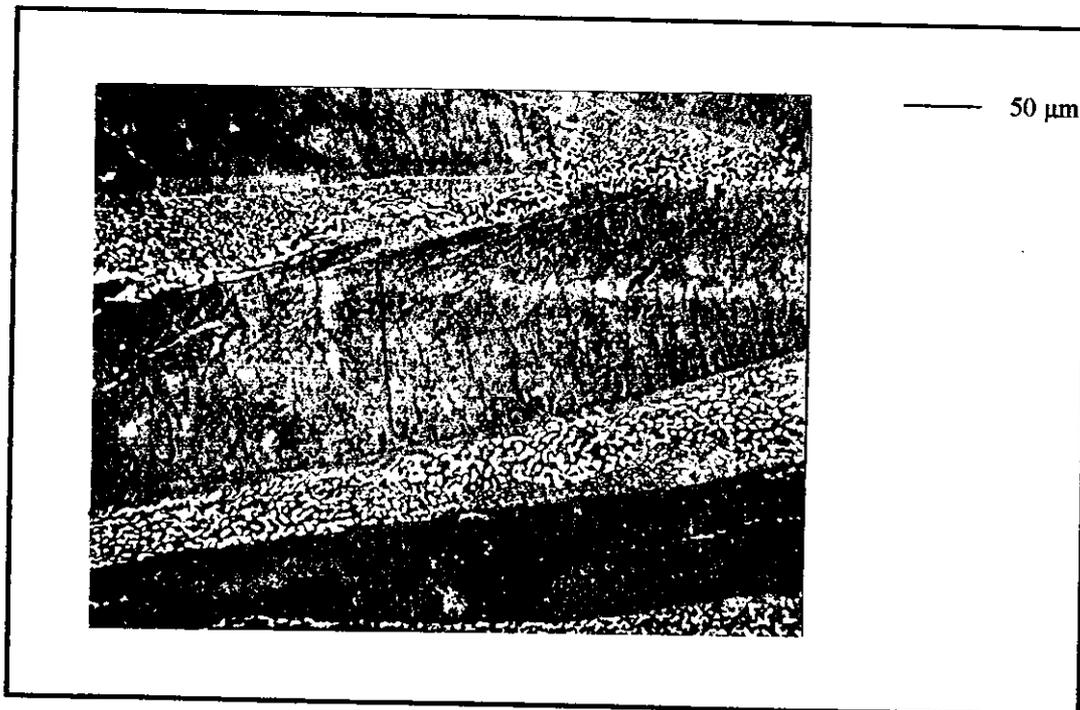


Photo iii.12: Echantillon 30, $Zr_{18}Ni_{78}Cr_4$, image optique.
Larges cristaux Zr_2Ni_7 (gris), eutectique $ZrNi_5$ (gris) - Ni (blanc).

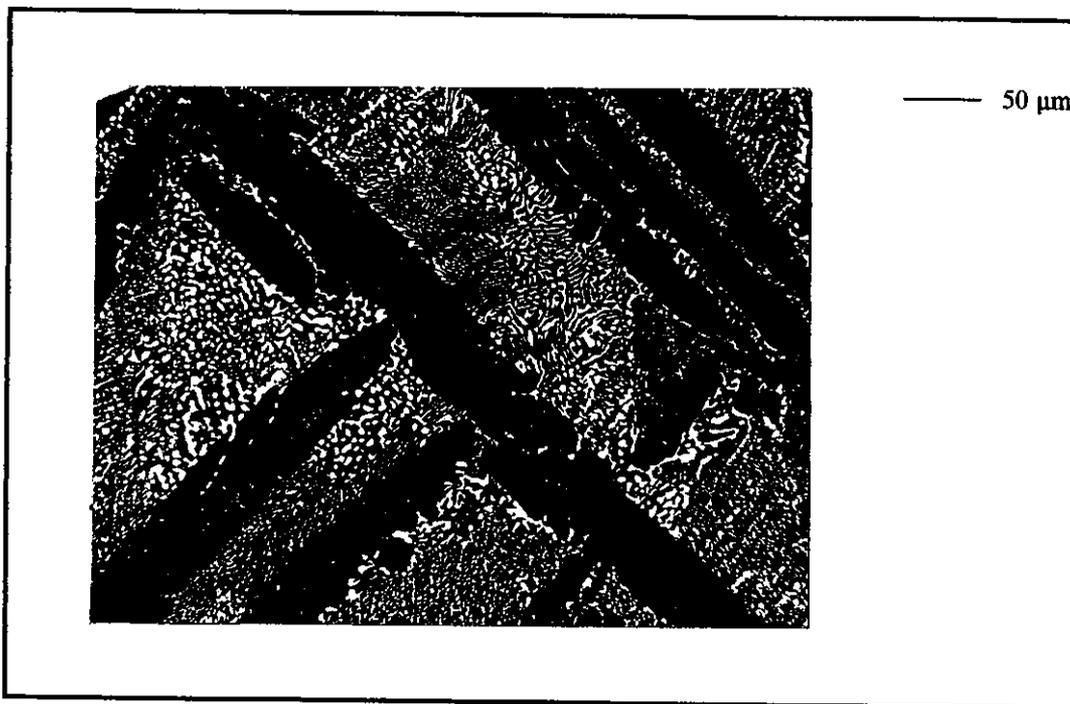


Photo iii.13: Echantillon 31, $Zr_{13}Ni_{80}Cr_7$, image optique.
Cristaux primaires de $ZrNi_5$ (gris) et eutectique $ZrNi_5$ -Ni (blanc).

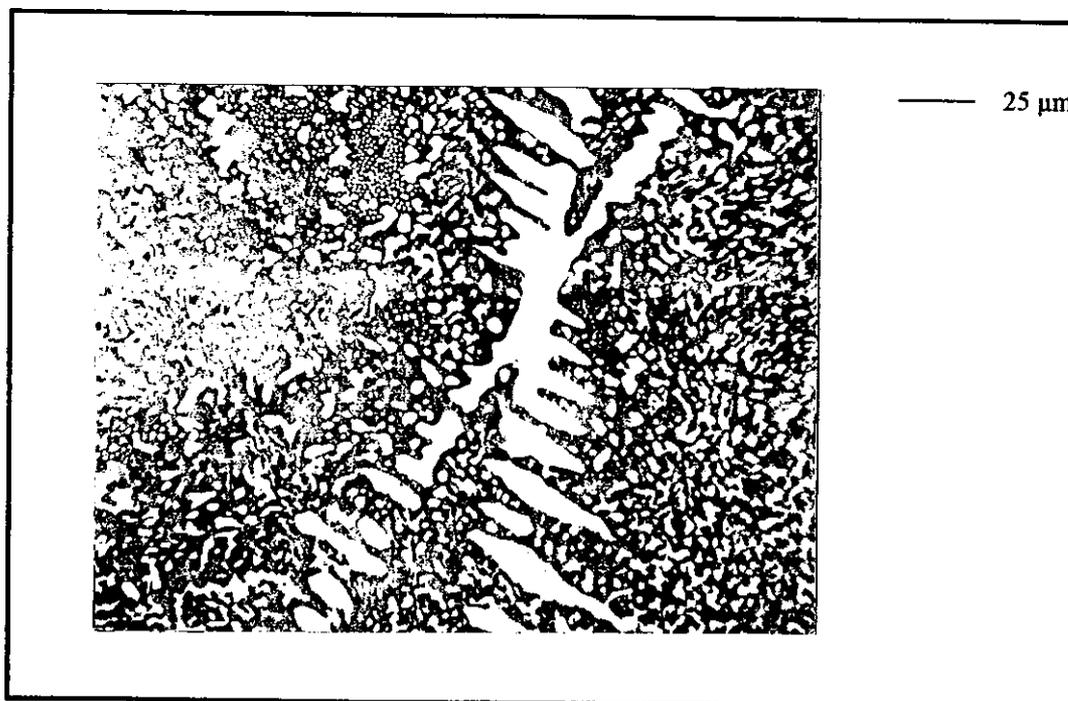


Photo iii.14: Echantillon 32, $Zr_9Ni_{89}Cr_2$, image optique.
Dendrites primaires de Ni (blanc), eutectique $ZrNi_5$ -Ni (gris).

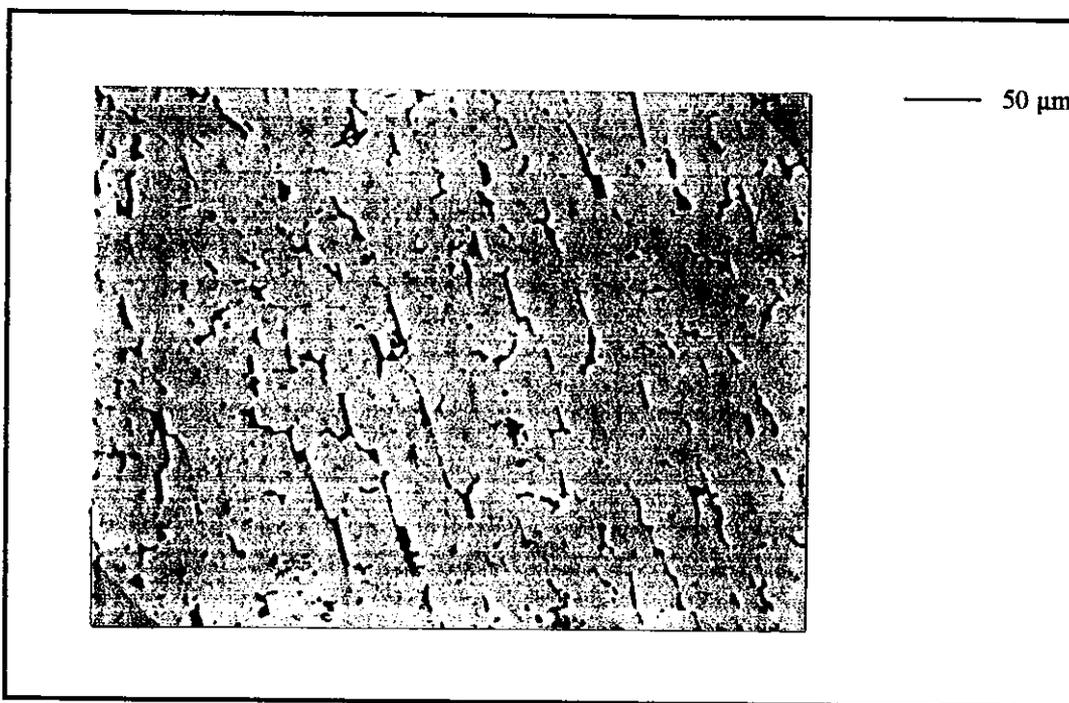


Photo iii.15: Echantillon 9, $Zr_{33.3}Ni_{26.6}Cr_{40}$ ($x=0.4$), image optique.
Phase C14, inclusions de ZrNi (noir).

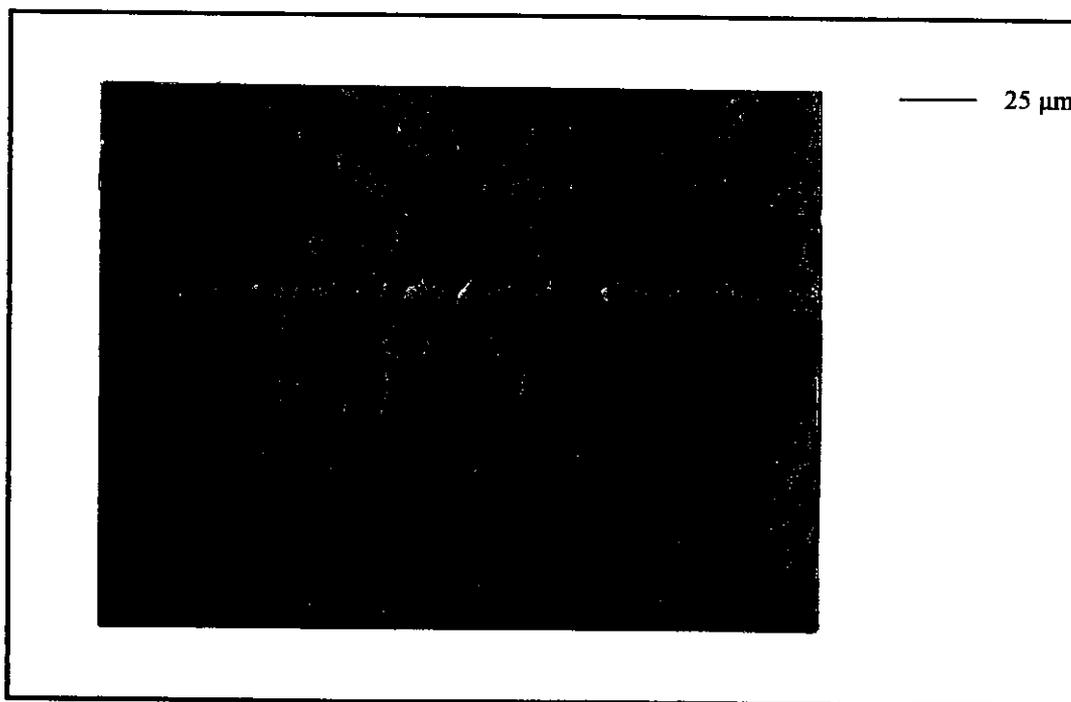


Photo iii.16: Echantillon 11, $Zr_{33.3}Ni_{33.3}Cr_{33.3}$ ($x=0.5$), image optique.
Phase C14, inclusions de Zr_9Ni_{11} (noir).

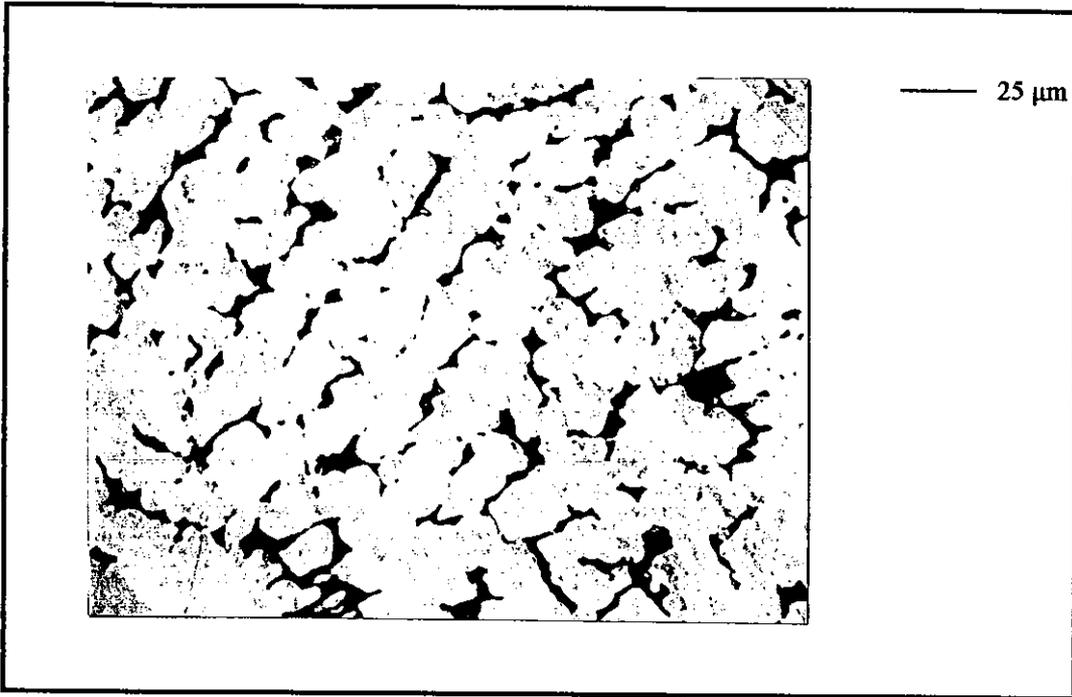


Photo iii.17: Echantillon 14, $Zr_{33.3}Ni_{40}Cr_{26.6}$ ($x=0.6$), image optique.
Phase C15, inclusions de Zr_7Ni_{10} (noir).

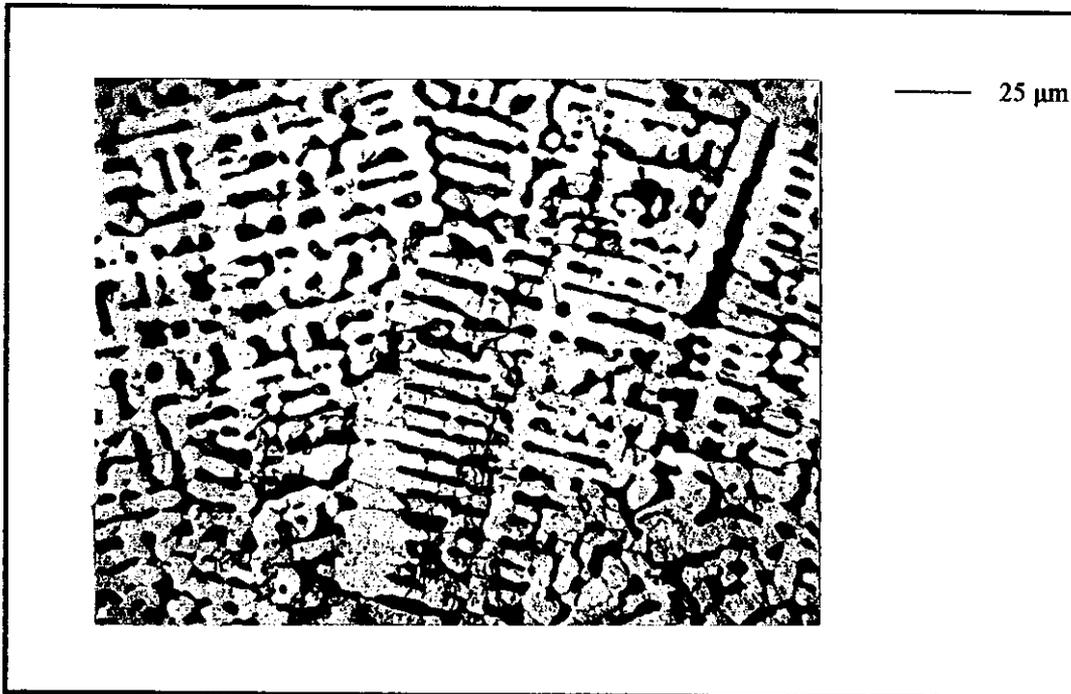


Photo iii.18: Echantillon 16, $Zr_{33.3}Ni_{53.3}Cr_{13.3}$ ($x=0.8$), image optique.
Phase C15, inclusions de Zr_7Ni_{10} (noir).

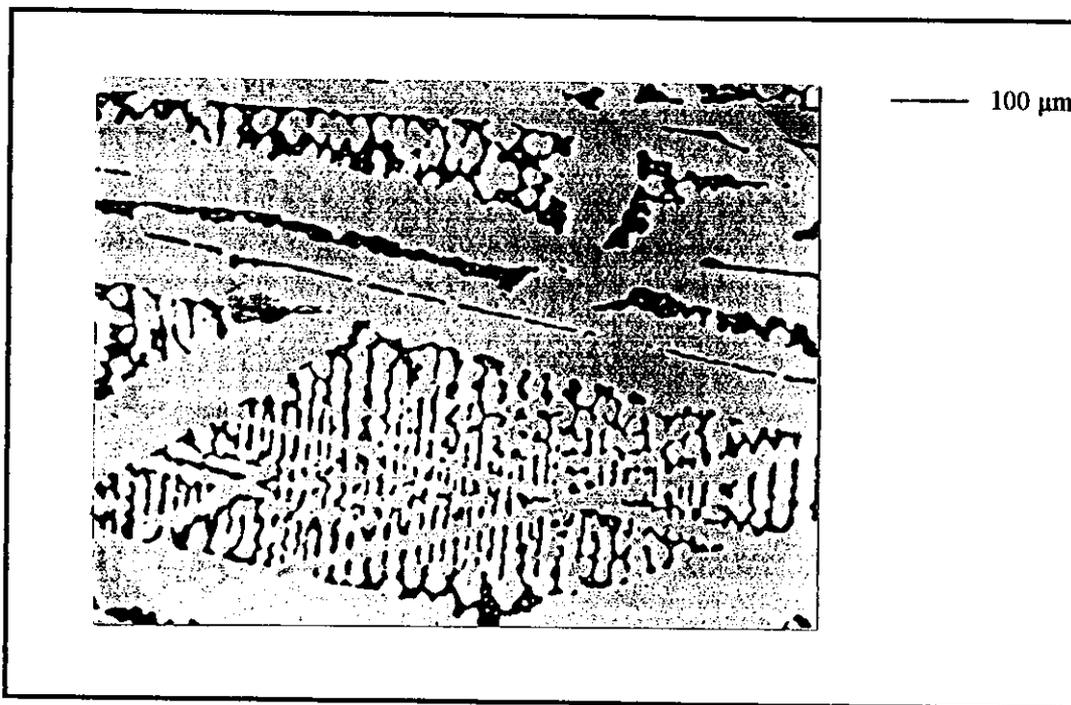


Photo iii.19: Echantillon 18, $Zr_{31}Ni_{67.5}Cr_{1.5}$, image optique.
Phase C15, inclusions de Zr_7Ni_{10} (noir).

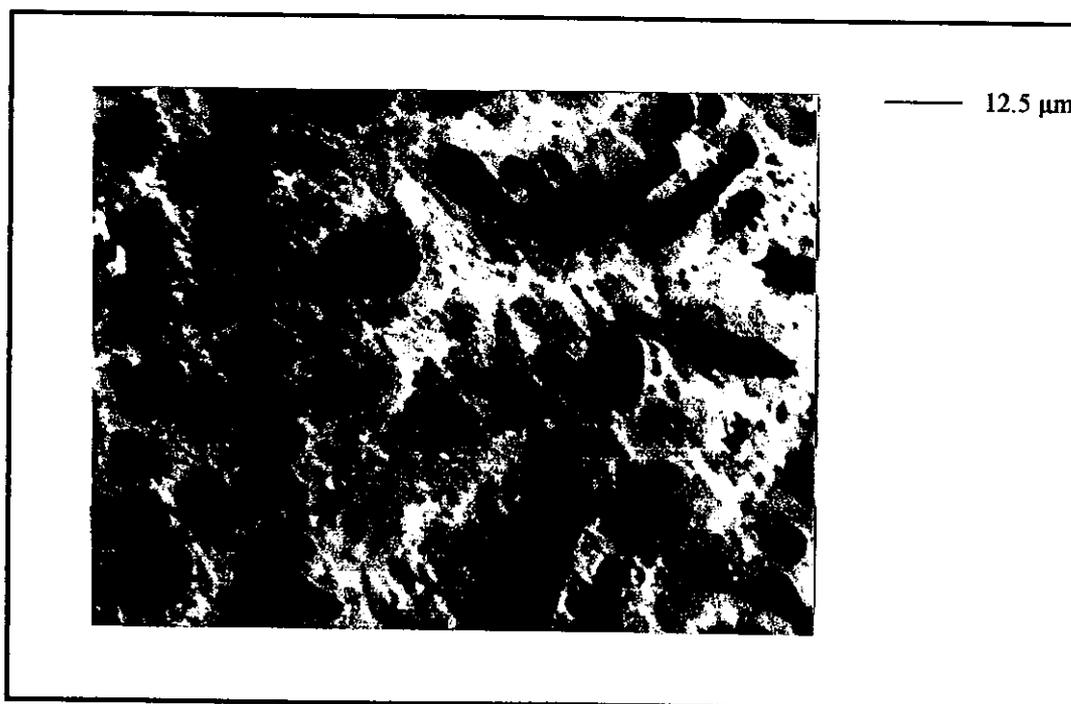


Photo iii.20: Echantillon 14, $Zr_{33.3}Ni_{40}Cr_{26.6}$ (0.6) non recuit, image électronique.
Dendrites primaires de Cr (noir), phase C15 (gris), Zr_7Ni_{10} (blanc).

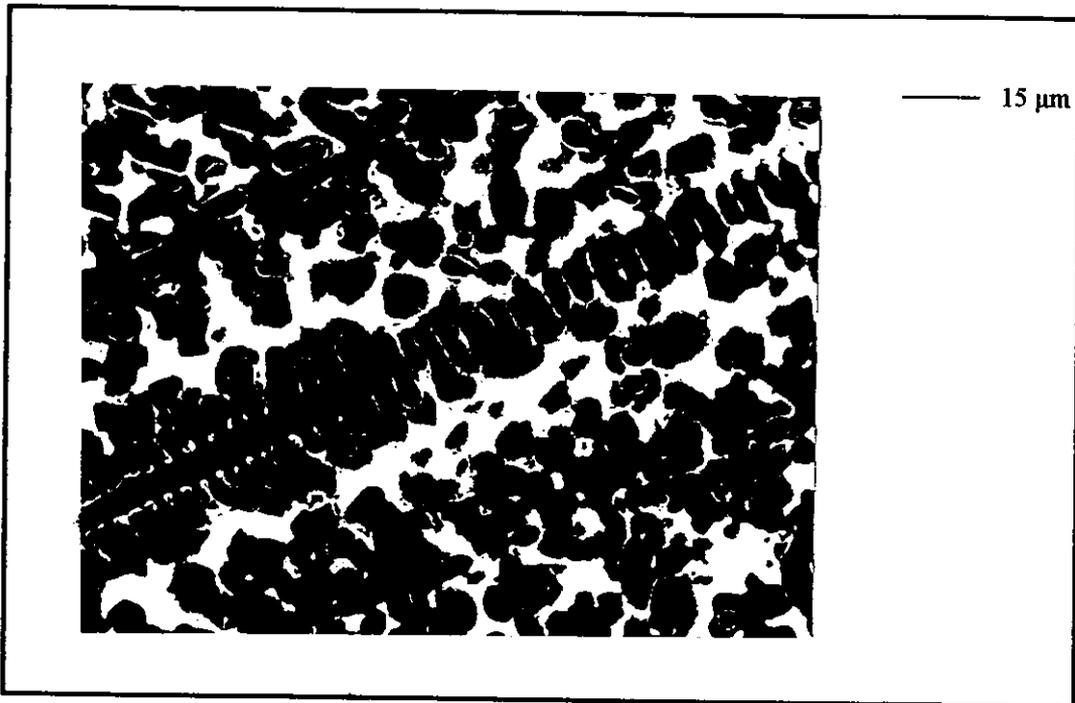


Photo iii.21: Echantillon 24, $Zr_{20}Ni_{40}Cr_{40}$ non recuit, image électronique.
Dendrites primaires de Cr (noir), phase C15 (gris), Zr_7Ni_{10} (blanc).



Photo iii.22: Echantillon 14, $Zr_{33.3}Ni_{40}Cr_{26.6}$ (0.6) recuit, image électronique.
Dendrite isolée de Cr (noir), phase C15 (gris), Zr_7Ni_{10} (blanc).

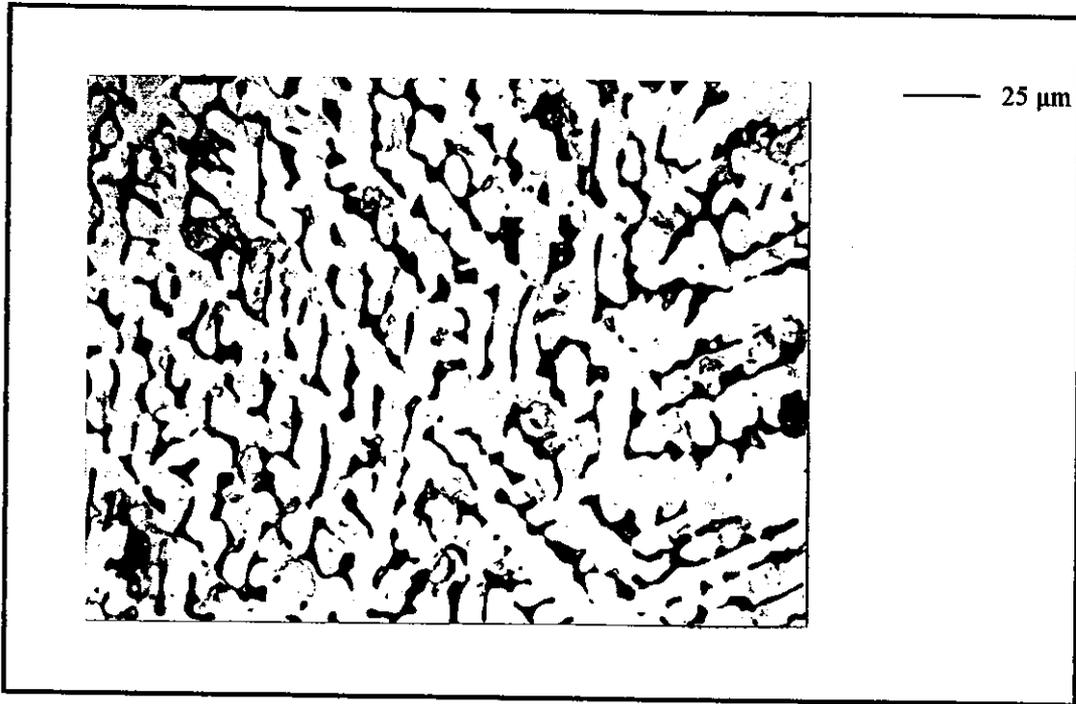


Photo iii.23: Echantillon 34, $Zr_{36}Ni_{32}Cr_{32}$ (0.4+), image optique.
Phase C14, inclusions de ZrNi (noir).

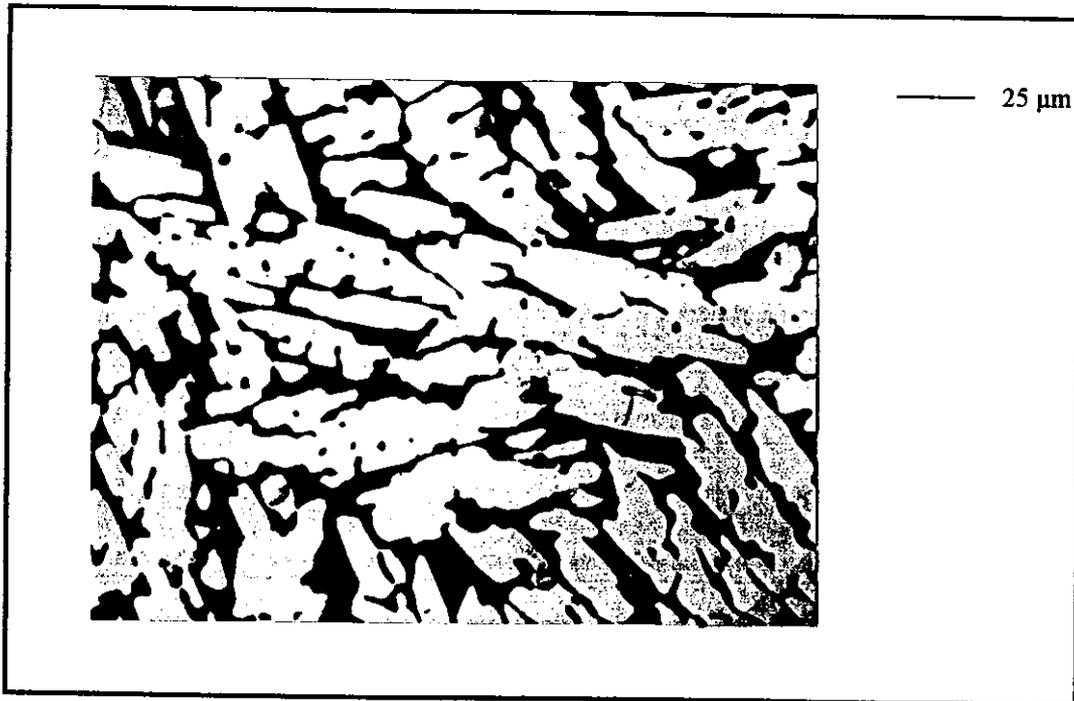


Photo iii.24: Echantillon 35, $Zr_{38.5}Ni_{35.5}Cr_{26}$ (0.4++), image optique.
Phase C14, inclusions de ZrNi (noir).

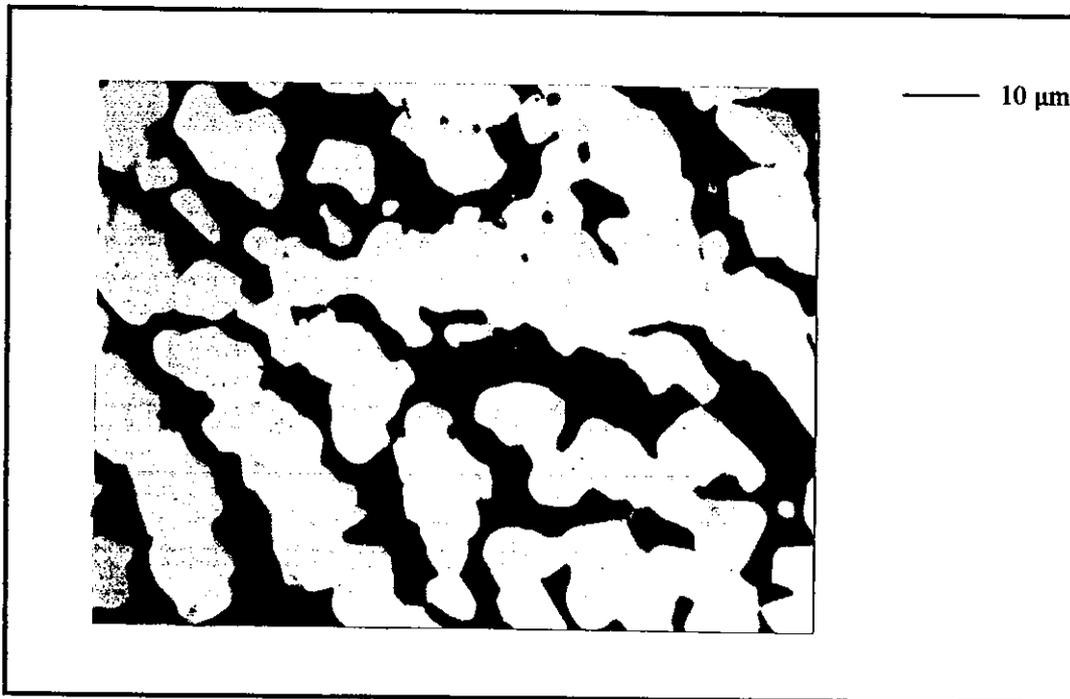


Photo iii.25: Echantillon 41, $Zr_{35.5}Ni_{46.25}Cr_{18.25}$ (0.6++), image optique.
Phase C15, inclusions de Zr_7Ni_{10} (noir).

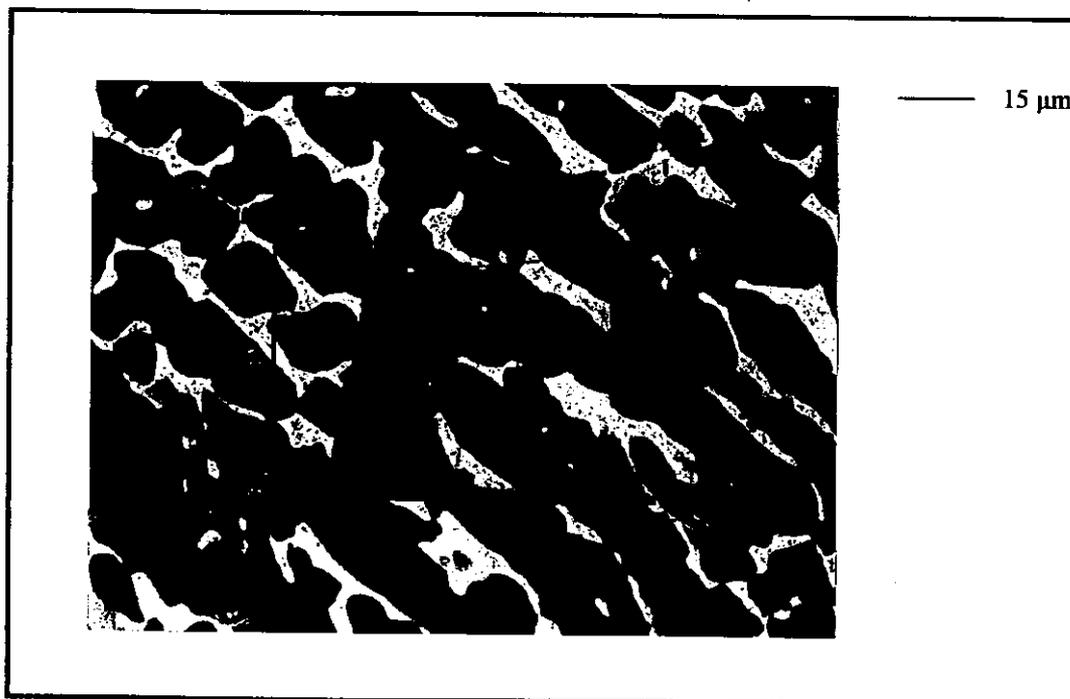


Photo iii.26: Echantillon 12, $Zr_{34.5}Ni_{37}Cr_{28.5}$ (0.5+), image électronique.
Phase C14 (noir), inclusions de Zr_9Ni_{11} (blanc), superposition de l'histogramme des niveaux de gris et
sélection du seuil.

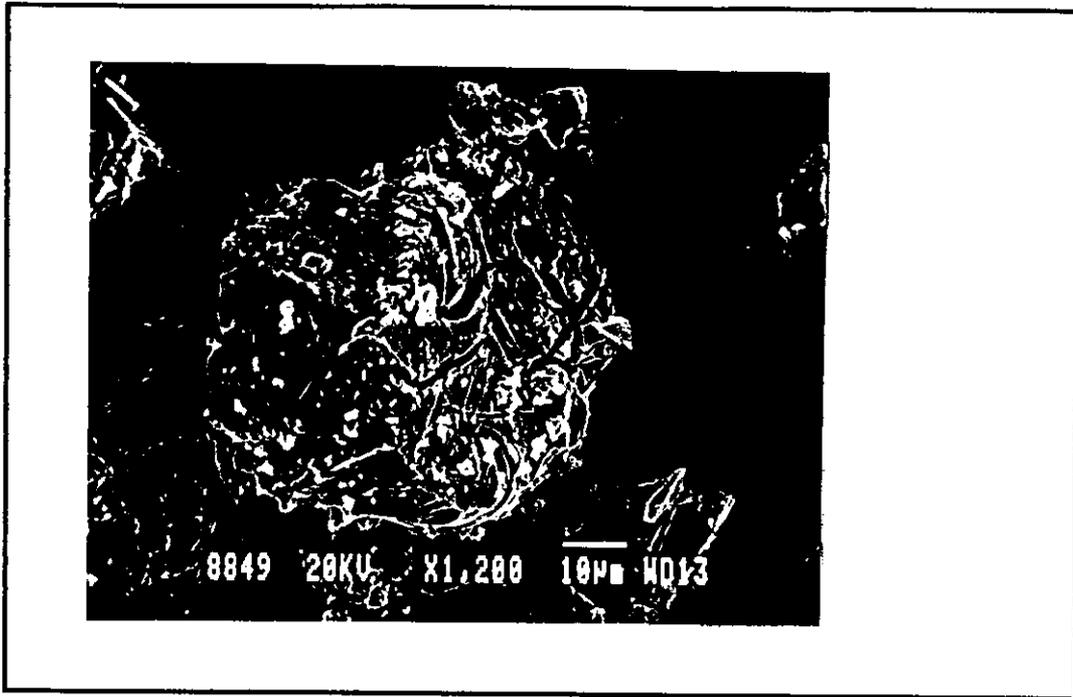


Photo iv.1: Alliage 0.4, 2 cycles d'hydruration, électrons secondaires.

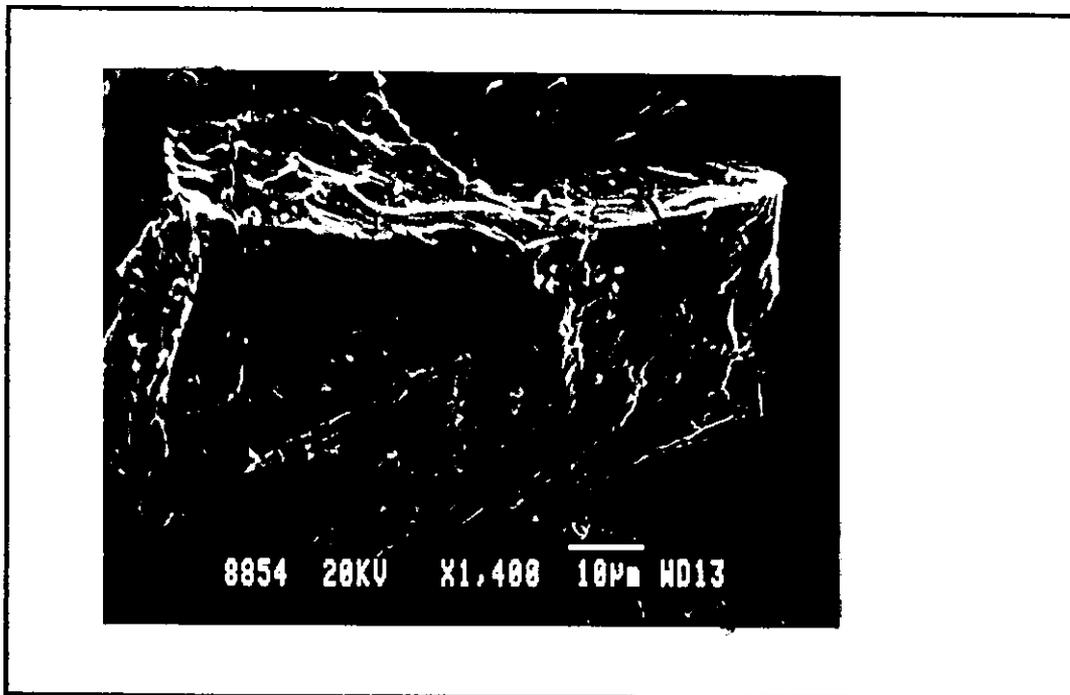


Photo iv.2: Alliage 0.6, 3 cycles d'hydruration, électrons secondaires.

Références

- [Abe 85] F. Abe, T. Tanabe
Zeit. Metallkde., 76 (6) (1985) 420.
- [Antoniadis 90] A. Antoniadis, J. Berruyer, A. Filhol
Rapport 90AN08T, ILL (1990), Ed. "Les docs d'une plombe du mat".
- [Arias 86] D. Arias, J.P. Abriata
Bull. Alloy Phase Diagrams, 7(3) (1986) 237.
- [Bard 74] A.J. Bard
Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Ed. Dekker, vol. I (1974).
- [Bérar 91] J.F. Bérar, H. Lelann
J. Appl. Cryst., 24 (1991) 1.
- [Bernauer 89] O. Bernauer, J. Töpler, D. Noreus, R. Hempelmann, D. Richter
Int. J. Hydrogen Energy, 14 (3) (1989) 187.
- [Bouet 92] J. Bouet, B. Knosp, A. Percheron-Guégan, J.M. Cocciantelli
Brevet Français 92 14662 (1992).
- [Boulghallat 93] M. Boulghallat, N. Gérard, O. Canet, A. Percheron-Guégan
Zeit. Phys. Chem., 179 (1993) 211.
- [Bouten 80] P.C.P. Bouten, A.R. Miedema
J. Less-Common Met., 71 (1980) 147.
- [Brindley 45] G.W. Brindley
Phil. Mag., 36 (1945) 347.
- [Bsenko 78] L. Bsenko
Acta Cryst., B34 (1978) 3204.
- [Bsenko 79] L. Bsenko
J. Less-Common Met., 63 (1979) 171.
- [Buschow 72] K.H.J. Buschow, M.H. Van Mal
J. Less-Common Met., 29 (1972) 203.
- [Canet 92] O. Canet
Thèse de doctorat, Université de Paris XI (1992).
- [Canet 94] O. Canet, M. Latroche, F. Bourée-Vigneron, A. Percheron-Guégan
J. Alloys Comp., 210 (1994) 129.
- [CECAD 92] Collectif pour l'Etude du Cadmium
Le cadmium en "questions", Avril 1992.
- [Daams 91] J.L.C. Daams, P. Villars, J.H.N. Van Vucht
Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM International (1991).
- [Dattagupta 73] J.K. Dattagupta, K. Schubert
Zeit. Metallkde., 64(11) (1973) 789.
- [Diaz 78] H. Diaz
Thèse de docteur ingénieur, Université de Paris VI (1978).
- [Didisheim 79] J.J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fisher
Solid State Com., 31 (1979) 47.
- [Domagala 63] R.F. Domagala
Trans. ASM, 56 (1963) 878.
- [Drasner 90] A. Drasner, Z. Blazina
J. Less-Common Met., 163 (1990) 151.

- [Dwight 61] A.E. Dwight
Trans. ASM, 53 (1961) 479.
- [Eberhart 89] J.P. Eberhart
Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed. Dunod, 1989.
- [Eshelman 72] F.R. Eshelman, J.F. Smith
Acta Cryst., B28 (1972) 1594.
- [Fauvarque 92] J.F. Fauvarque
L'actualité Chimique, Janvier-Février 1992, p. 87.
- [Friauf 27a] J.B. Friauf
J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 3107.
- [Friauf 27b] J.B. Friauf
Phys. Rev., 29 (1927) 34.
- [Fruchart 80] D. Fruchart, A. Rouault, C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker
J. Less-Common Met., 73 (1980) 363.
- [Fruchart 84] D. Fruchart, J.L. Soubeyrou, R. Hempelmann
J. Less-Common Met., 99 (1984) 307.
- [Fujitani 91] S. Fujitani, I. Yonezu, T. Saito, N. Furukawa, E. Akiba, H. Hayakawa, S. Ono
J. Less-Common Met., 172-174 (1991) 220.
- [Gaffet 95] E. Gaffet
Communication personnelle.
- [Gilbert 94] F. Gilbert
Rapport de stage ingénieur, INSA Rennes (1994).
- [Glimois 79] J.L. Glimois, C. Beclé, G. Develey, J.M. Moreau
J. Less-Common Met., 64 (1979) 87.
- [Gray 93] E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi
Zeit. Phys. Chem., 179 (1993) 85.
- [Griessen 84a] R. Griessen, A. Driessen
Phys. Rev. B, 30(8) (1984).
- [Griessen 84b] R. Griessen, A. Driessen, D.G. De Groot
J. Less-Common Met., 103 (1984) 235.
- [Gutjahr 74] M.A. Gutjahr
Thèse de doctorat, Université de Genève (1974).
- [Hansen 58] M. Hansen, K. Anderko
Constitution of Binary Alloys, Genium Publishing Corp. (1958).
- [Havinga 72] E.E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling
J. Less-Common Met., 27 (1972) 169.
- [Hedenmark 92] M. Hedenmark, H. Lindved, P.A. Nilsson
Poster présenté à l'International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Uppsala (Suède), 8-12/6/92.
- [Hill 91] R.J. Hill
Powder Diffraction, 6(2) (1991) 74.
- [Houvert 84] B. Houvert
Thèse de 3^{ème} cycle, Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1984).
- [Irodova 82] A.V. Irodova, O.A. Lavrova, G.V. Laskova, L.N. Padurets
Sov. Phys. Solid State, 24(1) (1982) 22.
- [Jordy 94] C. Jordy
Thèse de doctorat, Université de Paris VI (1994).
- [Joubert 92] J.M. Joubert
Rapport de DEA, Université de Rennes I (1992).

- [Joubert 93] J.M. Joubert, J.C. Achard, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Bouet, B. Knosp
Poster présenté aux Journées de la Chimie du Solide, Montpellier, Mai 1993.
- [Joubert 95a] J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron
J. Alloys Comp., 217 (1995) 283.
- [Joubert 95b] J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan
Article présenté à l'International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fujiyoshida (11/1994), à paraître dans *J. Alloys Comp.* (accepté).
- [Kandasamy 89] K. Kandasamy, F.A. Lewis, W.D. Mac Fall, R.A. Mac Nicholl
Zeit. Phys. Chem Neue Folge, 163 (1989) 41.
- [King 81] H.W. King
Bull. Alloy Phase Diagrams, 2(3) (1981) 402.
- [Kirkpatrick 61] M.E. Kirkpatrick, W.L. Larsen
Trans. ASM, 54 (1961) 580.
- [Kirkpatrick 62a] M.E. Kirkpatrick, J.F. Smith, W.L. Larsen
Acta Cryst., 15 (1962) 894.
- [Kirkpatrick 62b] M.E. Kirkpatrick, D.M. Bailey, J.F. Smith
Acta Cryst., 15 (1962) 252.
- [Kornilov 65] I.I. Kornilov, P.B. Budberg, K.I. Sahova, S.P. Alisova
Dok. Akad. Nauk SSSR, 161 (6) (1965) 1378.
- [Kramer 59] D. Kramer
Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 256.
- [Lacher 37] J.R. Lacher
Proc. Roy. Soc. (London), A161 (1937) 525.
- [Lamloumi 82] J. Lamloumi
Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Paris VI (1982).
- [Lartigue 79] C. Lartigue
Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Paris VI (1979).
- [Latroche 94a] M. Latroche
NEWDIST.
- [Latroche 94b] M. Latroche
SITE4N.
- [Latroche 95] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Y. Chabre, J. Bouet, J. Pannetier, E. Ressouche
Article présenté à l'International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fujiyoshida (11/1994), à paraître dans *J. Alloys Comp.* (accepté).
- [Laves 32] F. Laves, K. Löhberg
Nachr. Göttinger Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. IV Neue Folge, 1 (6) (1932) 59.
- [Laves 35] F. Laves, H. Witte
Metallwirt., 14 (1935) 645.
- [Laves 36] F. Laves, H. Witte
Metallwirt., 15 (1936) 840.
- [Lundin 77] C.E. Lundin, F.E. Lynch
Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo (Norway), Andresen&Maeland editors (1977).
- [Luo 90] W. Luo, A. Craft, T. Kuji, H.S. Chung, T.B. Flanagan
J. Less-Common Met., 162 (1990) 251.
- [Magee 81] C.B. Magee, J. Liu, C.E. Lundin
J. Less-Common Met., 78 (1981) 119.

- [Massalsky 86] T.B. Massalsky, J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Baker
Binary Alloys Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park,
OH, 1 (1986) 841.
- [Miedema 73] A.R. Miedema
J. Less-Common Met., 32 (1973) 117.
- [Miedema 75] A.R. Miedema, R. Boom, F.R. De Boer
J. Less-Common Met., 41 (1975) 283.
- [Nash 81] P. Nash, D.R.F. West
Metal Science, 15 (1981) 353.
- [Nash 84] P. Nash, C.S. Jayanth
Bull. Alloy Phase Diagrams, 5(2) (1984) 144.
- [Nishimura 89] C. Nishimura, Y. Kaieda, M. Amano
MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 2 (1989) 105.
- [Notten 91] P.H.L. Notten, P. Hokkeling
J. Electrochem. Soc., 138 (7) (1991) 1877.
- [Notten 94] P.H.L. Notten, J.L.C. Daams, R.E.F. Einerhand
J. Alloys Comp., 210 (1994) 233.
- [Ogawa 88] H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano, I. Matsumoto
Power Sources, 12 (1988) 393.
- [Ovshinsky 93] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetcenko, J. Ross
Science, 260 (1993) 176.
- [Panda 73] S.C. Panda, S. Bhan
Zeit. Metallkde., 64(11) (1973) 793.
- [Panda 74] S.C. Panda, S. Bhan
J. Less-Common Met., 34 (1974) 344.
- [Park 90] J.M. Park, J.Y. Lee
J. Less-Common Met., 160 (1990) 259.
- [Pawley 80] G.S. Pawley
The Edinburgh Powder Profile Refinement Program
J. Appl. Cryst., 17 (1980) 55.
- [Pebler 67] A. Pebler, E.A. Gulbransen
Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) 1593.
- [Percheron 75] A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël
Brevet français, 75 16160 (1975).
- [Percheron 77] A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël
Brevet français 77 23812 (1977).
- [Percheron 78] A. Percheron-Guégan, J.C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël
Brevet américain 688537 (1978).
- [Petkov 72] V.V. Petkov, V.Ya. Markiv, V.V. Gorskiy
Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, 2 (1972) 188.
- [Petkov 73] V.V. Petkov, S.B. Prima, L.A. Tretyachenko, Yu.A. Kocherzhinsky
Metallfizika (Kiev), 46 (1973) 80.
- [Rodriguez 90] J. Rodriguez-Carvajal
XVth Congr. Int. Union of Crystallography, Satellite Meeting on Powder
Diffraction, Toulouse, (1990) 1-127.
- [Sawa 89] H. Sawa, K. Ohzeki, H. Nakano, S. Wakao
Zeit. Phys. Chem Neue Folge, 164 (1989) 1521.
- [Schlapbach 88] L. Schlapbach
Topics in Applied Physics, Ed. Springer Verlag, 63 (1988) 2.
- [Scholtus 63] N.A. Scholtus, W.K. Hall
J. Chem. Phys., 39 (1963) 868.

- [Shadangi 84] S.K. Shadangi, U.K. Shadangi, S.C. Panda
J. Appl. Cryst., 17 (1984) 359.
- [Shaltiel 77] D. Shaltiel, I. Jacob, D. Davidov
J. Less-Common Met., 53 (1977) 117.
- [Shaltiel 80] D. Shaltiel
J. Less-Common Met., 73 (1980) 329.
- [Smirnov 65] Yu. N. Smirnov, V.A. Finkel
Soviet Physics-JETP, 20(2) (1965) 315.
- [Smith 57] E. Smith, R.W. Guard
J. Metals, Trans. AIME, 209 (1957) 1189.
- [Spit 80] F.H.M. Spit, J.W. Drijwer, S. Radelaar
Scripta Metallurgica, 14 (1980) 1071.
- [Suprunenko 84] P.A. Suprunenko, V.Ya. Markiv, T.M. Tsvetkova
Russ. Met., 1 (1984) 207.
- [Svechnikov 71] V.N. Svechnikov, A.Ts. Spector
Russ. Met., 4 (1971) 141.
- [Svechnikov 72] V.N. Svechnikov, V. Ya. Markiv, V.V. Petkov
Metallofizika (Kiev), 42 (1972) 112.
- [Switendick 79] A.C. Switendick
Zeit. Phys. Chem. Neue Folge, 117 (1979) 89.
- [Tannenbaum 62] I.R. Tannenbaum, W.L. Korst, J.S. Mohl, G.G. Libowitz
Rapport NAA-SR-7132, Atomics international, Canoga Park (1962).
- [Thompson 69] E.R. Thompson, F.D. Lemkey
Trans. ASM, 62 (1969) 140.
- [Westlake 83] D.G. Westlake
J. Less-Common Met., 90 (1983) 251.
- [Willems 84] H.G. Willems
Thèse, Phillips J. of Research, 39 (1) (1984).
- [Yartys 82] V.A. Yartys, V.V. Burnasheva, K.N. Semenenko, N.V. Fadeeva, S.P. Solovev
Int. J. Hydrogen Energy, 7 (12) (1982) 957.
- [Ye 94] Z. Ye, L.C. Erickson, B. Hjörvarsson
J. Alloys Comp., 209 (1994) 117.
- [Yongquan 95] L. Yongquan, Y. Xiaoguang, W. Jing, W. Qidong
Article présenté à l'International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fujiyoshida (11/1994), à paraître dans *J. Alloys Comp.*
- [Young 88] R.A. Young, A. Sakthivel
J. Appl. Cryst., 21 (1988) 416.
- [Ziminski 95] A. Ziminski
Rapport de DEA, Université de Rennes 1 (1995).
- [Züttel 94] A. Züttel, F. Meli, L. Schlapbach
J. Alloys Comp., 209 (1994) 99.

