

Table des matières

RÉSUMÉ	III
AVANT-PROPOS.....	V
REMERCIEMENTS	VI
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
SECTION 1 : SYNTHÈSE.....	1
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 – CONTEXTE	1
1.2 – HYDRURES MÉTALLIQUES.....	2
1.3 - DÉFORMATION PLASTIQUE SÉVÈRE.....	7
1.4 - STRUCTURE DE LA THÈSE	8
1.5 - REVUE DE LITTÉRATURE.....	8
1.5.1 - <i>L'utilisation des méthodes de déformation plastique sévère pour la production de nanomatériaux.....</i>	<i>8</i>
1.5.2 - <i>L'ECAP (Equal Channel Angular Pressing).....</i>	<i>9</i>
1.5.3 – <i>Le laminage</i>	<i>9</i>
1.5.3.1 - <i>L'effet du laminage sur le magnésium et ses alliages</i>	<i>10</i>
1.5.3.2 - <i>L'effet du laminage sur les hydrures de type AB₅.....</i>	<i>10</i>
1.5.3.3 - <i>Le laminage sur les alliages à base de titane.</i>	<i>11</i>
2 - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	12
2.1 – TECHNIQUES DE SYNTHÈSE	12
2.1.1 – <i>Le broyage mécanique.....</i>	<i>12</i>
2.1.2 – <i>Le laminage</i>	<i>13</i>
2.1.3 – <i>L'ECAP (Equal Channel Angular Pressing).....</i>	<i>17</i>
2.1.4 – <i>Le forgeage.....</i>	<i>19</i>
2.1.5 – <i>Le limage</i>	<i>20</i>
2.2 – CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX.....	21
2.2.1 – <i>Caractérisation des propriétés de stockage d'hydrogène</i>	<i>21</i>
2.2.2 – <i>La caractérisation par diffraction de rayons X.....</i>	<i>22</i>
2.2.3 – <i>La diffraction des neutrons.....</i>	<i>23</i>
2.2.4 – <i>L'affinement Rietveld.....</i>	<i>25</i>
2.2.5 – <i>La microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>25</i>
2.2.6 – <i>La microscopie électronique à transmission.....</i>	<i>26</i>
2.2.7 – <i>La mesure de la conductivité thermique.....</i>	<i>26</i>

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	28
3.1 – ÉTUDE DE L’EFFET DU LAMINAGE SUR LES PROPRIÉTÉS D’HYDRURATION DU MAGNÉSIUM ET DE L’HYDRURE DE MAGNÉSIUM	28
3.1.1 – <i>Introduction et mise en contexte</i>	28
3.1.2 – <i>Détails expérimentaux</i>	28
3.1.3 – <i>Résultats et discussions</i>	29
3.1.3.1 – L’effet du laminage sur la cristallographie du magnésium.....	29
3.1.3.2 – L’activation à l’hydrogène du magnésium laminé.....	32
3.1.3.3 – L’effet du laminage sous argon sur la cristallographie de l’hydrure de magnésium	33
3.1.3.4 – Les cinétiques de désorption et d’absorption de l’hydrure de magnésium laminé sous argon.	35
3.1.3.5 – Microscopie électronique à transmission de l’hydrure de magnésium laminé sous argon	37
3.1.3.6 – L’effet du laminage dans l’air sur la cristallographie de l’hydrure de magnésium	39
3.1.3.7 – L’effet du laminage dans l’air sur les cinétiques de désorption et d’absorption d’hydrogène de l’hydrure de magnésium	40
3.1.3.8 – Étude de l’effet de l’atmosphère de laminage avec un même laminoir ..	42
3.1.3.8.1 – Méthodes Expérimentales	42
3.1.3.8.2 – Résultats	43
3.1.4 – <i>Conclusion</i>	45
3.2 – ÉTUDE DE L’EFFET DU LAMINAGE SUR L’ÉTAPE LIMITATIVE D’HYDROGÉNATION, LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE AINSI QUE LA DIFFUSION DE L’HYDROGÈNE DANS L’HYDRURE DE MAGNÉSIUM	46
3.2.1 – <i>Introduction et mise en contexte</i>	46
3.2.2 – <i>Méthodes expérimentales</i>	46
3.2.3 – <i>Résultats</i>	49
3.2.3.1 – Absorption et désorption d’hydrogène de l’hydrure de magnésium laminé cinq fois.....	49
3.2.3.2 – Calcul de l’étape limitative d’absorption de l’hydrure de magnésium laminé cinq fois.....	51
3.2.3.3 – Calcul de l’étape limitative de désorption de l’hydrure de magnésium laminé cinq fois.....	54
3.2.3.4 – Conductivité thermique de l’hydrure de magnésium laminé cinq fois...	60
3.2.3.5 – Résonance magnétique nucléaire de l’hydrure de magnésium laminé cinq fois.....	61
3.2.4 – <i>Conclusion</i>	64
3.3 – ÉTUDE DE L’EFFET DE LA MORPHOLOGIE SUR LES PROPRIÉTÉS D’ACTIVATION DU MAGNÉSIUM	64

3.3.1 – Introduction et contexte	64
3.3.2 – Méthodes expérimentales.....	65
3.3.3 – Résultats.....	66
3.3.3.1 – Effet du laminage et du limage sur la morphologie du magnésium.....	66
3.3.3.2 – L’effet du limage sur les courbes d’activation à l’hydrogène du magnésium	67
3.3.4 – Conclusion.....	69
3.4 – L’EFFET DE L’ECAP À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES SUR LES PROPRIÉTÉS D’ACTIVATION DU ZK60	70
3.4.1 – Introduction et contexte	70
3.4.2 – Méthodes expérimentales.....	70
3.4.3 – Résultats.....	71
3.4.3.1 – Absorption d’hydrogène	71
3.4.3.2 – Diffraction de neutrons	72
3.4.4 – Conclusion préliminaire	73
3.5 – L’EFFET DU FORGEAGE SUR LA POUDRE ET UN CYLINDRE DE MAGNÉSIUM.....	74
3.5.1 – Introduction et méthodes expérimentales	74
3.5.2 – Résultats.....	74
3.5.3 – Conclusion préliminaire	77
4 – CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS	79
4.1 – LE LAMINAGE DU MAGNÉSIUM ET DE L’HYDRURE DE MAGNÉSIUM	79
4.1.1 – Le laminage du magnésium	79
4.1.2 – Le laminage de l’hydrure de magnésium	79
4.2 – L’EFFET DE L’AUGMENTATION DE LA SURFACE DE CONTACT ENTRE L’ÉCHANTILLON ET L’HYDROGÈNE	80
4.3 – L’UTILISATION DE L’ECAP SUR LES ALLIAGES DE MAGNÉSIUM	81
4.4 – L’UTILISATION DU FORGEAGE SUR LE MAGNÉSIUM.....	81
SECTION 2 : LES ARTICLES	82
ARTICLE 1	83
ARTICLE 2	92
ARTICLE 3	98
RÉFÉRENCES.....	105

Liste des figures

FIGURE 1 - COURBES PCI ET COURBE VAN'T HOFF	4
FIGURE 2 - BROYAGE MÉCANIQUE, A - TYPE SPEX, B - TYPE PLANÉTAIRE, C – ATTRITEUR, D - COLLISION DE BILLES	13
FIGURE 3 – SCHÉMATIQUE DU LAMINAGE: A – LAMINOIR HORIZONTAL, B – LAMINOIR VERTICAL.....	14
FIGURE 4 - FORCES EN JEU LORS DU LAMINAGE	15
FIGURE 5 - DIRECTIONS DE LAMINAGE.....	17
FIGURE 6 - SCHÉMATIQUE DE L'ECAP	18
FIGURE 7 - SCHÉMATIQUE DU FORGEAGE.....	19
FIGURE 8 - OUTIL ET PRODUIT DU LIMAGE	20
FIGURE 9 - SCHÉMATIQUE D'UN APPAREIL PCT DE TYPE SIEVERT	21
FIGURE 10 - SCHÉMA DE DIFFRACTION DE RAYONS X	23
FIGURE 11 - LONGUEUR DE DIFFUSION DE LA DIFFRACTION DE NEUTRONS	24
FIGURE 12 - IMAGE EN ÉLECTRONS SECONDAIRES D'UN MÉTAL LAMINÉ	26
FIGURE 13 - DIFFRACTOGRAMMES X DU MAGNÉSIUM EN LINGOT AINSI QUE LAMINÉ 1, 5, 50 ET 100 FOIS.	30
FIGURE 14 - PARAMÈTRES DE MAILLE DU MAGNÉSIUM EN FONCTION DU NOMBRE DE LAMINAGES.....	31
FIGURE 15 - CINÉTIQUE D'ACTIVATIONS DE DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM À 2 MPA ET 623K	33
FIGURE 16 - DIFFRACTOGRAMMES X DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ SOUS ARGON. TOUS LES PICS DE DIFFRACTIONS SONT CEUX DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM EXCEPTÉ LES PICS INDEXÉS.....	34
FIGURE 17 - CINÉTIQUES DE PREMIÈRE DÉSORPTION (0.1 MPA, 623K) ET DE PREMIÈRE ABSORPTION (2 MPA, 623K) DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ DANS L'ARGON	36
FIGURE 18 - IMAGE TEM DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ 75 FOIS DANS L'ARGON	38
FIGURE 19 - DIFFRACTOGRAMMES X DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ DANS L'AIR. TOUS LES PICS DE DIFFRACTION SONT CEUX DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM EXCEPTÉ LES PICS INDEXÉS.....	39
FIGURE 20 - CINÉTIQUES DE PREMIÈRE DÉSORPTION (0.1 MPA, 623K) ET DE PREMIÈRE ABSORPTION (2 MPA, 623K) DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ DANS L'AIR.....	41
FIGURE 21 - LAMINOIR DANS UNE BOITE À GANTS.	42
FIGURE 22 - ABSORPTION D'HYDROGÈNE DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ SOUS DIFFÉRENTES ATMOSPHÈRES	44
FIGURE 23 - DÉSORPTION D'HYDROGÈNE DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ SOUS DIFFÉRENTES ATMOSPHÈRES.....	45
FIGURE 24 - CINÉTIQUES D'ABSORPTION ET DE DÉSORPTION À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES AVEC UNE FORCE MOTRICE CONSTANTE.....	50

FIGURE 25 - COURBES DE CALCULS D'ÉTAPE LIMITATIVES D'ABSORPTION À 623 K AINSI QUE LEUR RÉGRESSION LINÉAIRE CALCULÉE ENTRE 10 ET 90 % DE LA COMPLÉTION DE LA RÉACTION	51
FIGURE 26 - COURBES DE RÉSIDUS DU CALCUL D'ÉTAPE LIMITATIVE D'ABSORPTION À 623 K	53
FIGURE 27 - COURBES DE CALCULS D'ÉTAPE LIMITATIVES D'ABSORPTION À 598 K AINSI QUE LEUR RÉGRESSION LINÉAIRE CALCULÉE ENTRE 10 ET 90 % DE LA COMPLÉTION DE LA RÉACTION	54
FIGURE 28 - COURBES DE CALCULS D'ÉTAPE LIMITATIVE DE DÉSORPTION À 623 K AINSI QUE LEUR RÉGRESSION LINÉAIRE CALCULÉE ENTRE 10 ET 90 % DE LA COMPLÉTION DE LA RÉACTION	55
FIGURE 29 - COURBES DE RÉSIDUS DU CALCUL D'ÉTAPE LIMITATIVE DE DÉSORPTION.....	56
FIGURE 30 - COURBES DE CALCULS D'ÉTAPE LIMITATIVE DU DÉBUT DE LA DÉSORPTION À 598 K AINSI QUE LEUR RÉGRESSION LINÉAIRE	58
FIGURE 31 - COURBES DE CALCULS D'ÉTAPE LIMITATIVE DU COEUR DE LA DÉSORPTION À 598 K AINSI QUE LEUR RÉGRESSION LINÉAIRE	59
FIGURE 32 - COURBES DE CALCULS D'ÉTAPE LIMITATIVE DE LA FIN DE LA DÉSORPTION À 598 K AINSI QUE LEUR RÉGRESSION LINÉAIRE	60
FIGURE 33 - MESURES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ 5 FOIS	62
FIGURE 34 - MESURES DE TEMPS DE RELAXATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	63
FIGURE 35 - IMAGES MEB: A – MG LAMINÉ, B – MG LIMÉ, C – MG LIMÉ ET ENSUITE LAMINÉ, D – MG LAMINÉ ET ENSUITE LIMÉ.....	67
FIGURE 36 – PREMIÈRE ABSORPTION D'HYDROGÈNE DE DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM.....	68
FIGURE 37 – PREMIÈRE DESORPTION D'HYDROGÈNE DE DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM.....	69
FIGURE 38 - COURBES D'ACTIVATIONS D'ÉCHANTILLONS DE ZK60 TRAITÉS À L'ECAP À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES	71
FIGURE 39 - DIFFRACTION DE NEUTRONS DU ZK60 PRÉPARÉ PAR ECAP À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES	72
FIGURE 40 - COURBES D'ACTIVATION À L'HYDROGÈNE D'ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM PRESSÉS À DIFFÉRENTES PRESSIONS ET FORGÉS.....	75
FIGURE 41 - COURBES D'ACTIVATION À L'HYDROGÈNE D'ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM EN FONCTION DE LA HAUTEUR INITIALE DE LA MASSE D'IMPACT DE FORGEAGE.....	76
FIGURE 42 - COURBES D'ACTIVATION À L'HYDROGÈNE D'ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM AYANT SUBI UN DIFFÉRENT NOMBRE D'IMPACTS DE FORGEAGE.....	77

Liste des tableaux

TABLEAU 1 - PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DU MAGNÉSIUM LAMINÉ, LA VALEUR ENTRE PARENTHÈSE EST L'INCERTITUDE SUR LE DERNIER CHIFFRE.....	31
TABLEAU 2 - PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ DANS L'ARGON.....	35
TABLEAU 3- PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ DANS L'AIR.....	40
TABLEAU 4 - TABLEAU DES PRESSIONS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE POUR UNE FORCE MOTRICE DE 275.	47
TABLEAU 5 - NOM DE MODÈLES ET DESCRIPTION DES MODÈLES UTILISÉS LORS DE LA DÉTERMINATION DE L'ÉTAPE LIMITATIVE D'ABSORPTION ET DE DÉSORPTION.....	48
TABLEAU 6 - VALEURS R^2 POUR LES RÉGRESSIONS LINÉAIRES D'ABSORPTION DES DIFFÉRENTS MODÈLES UTILISÉS	52
TABLEAU 7 - VALEURS R^2 POUR LES RÉGRESSIONS LINÉAIRES DE DÉSORPTION DES DIFFÉRENTS MODÈLES UTILISÉS	55
TABLEAU 8 - COMPARAISON DES ÉTAPES LIMITATIVES DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM LAMINÉ ET BROyé.....	57
TABLEAU 9 - RÉSULTATS DE TESTS DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE L'HYDRURE DE MAGNÉSIUM.....	61
TABLEAU 10 - NOM ET TECHNIQUE DE SYNTHÈSE D'ÉCHANTILLONS DE MAGNÉSIUM.....	65
TABLEAU 11 – PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA PHASE MG DANS LE ZK60 TRAITÉ PAR ECAP À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES. LA VALEUR ENTRE PARENTHÈSE REPRÉSENTE L'ERREUR SUR LE DERNIER CHIFFRE.	73

SECTION 1 : SYNTHÈSE

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 1

1. INTRODUCTION

1.1 – Contexte

L'accroissement de la population mondiale et de la demande énergétique des pays émergents amènent un épuisement des ressources fossiles à un rythme alarmant. La société se doit de trouver des solutions alternatives écologiques et économiquement viables pour combler la demande énergétique des citoyens de la planète. Dans cette optique, l'hydrogène est un vecteur énergétique très attirant pour remplacer, au moins en partie, les carburants fossiles.

L'hydrogène peut être produit à partir de sources d'énergie telles que les combustibles fossiles, les énergies nucléaire, solaire, hydroélectrique ou éolienne. Lorsque l'hydrogène est produit à partir d'une énergie verte, son utilisation comme vecteur énergétique contribue à combattre le réchauffement climatique, car sa production et son utilisation ne relâchent aucun CO₂.

L'hydrogène peut aussi servir de stabilisateur de réseau électrique dans les pays en développement. Dans cette application, une unité statique de stockage d'hydrogène, telle que décrite par Jehan [1], peut fournir de l'énergie lors de la chute du réseau électrique. Ce type d'unité pourrait être utilisé dans des stations d'épuration d'eau, dans un service de soins de santé ou même comme source d'énergie pour un petit village. Dans les pays ayant des réseaux électriques peu fiables, l'utilisation d'unité de stockage d'hydrogène permettrait d'augmenter le niveau de vie de la population en apportant une stabilité dans la distribution électrique.

L'hydrogène est facilement transportable en pipeline, mais demande des installations de haute qualité à cause de la grande diffusivité de l'hydrogène dans plusieurs matériaux et de la fragilisation par l'hydrogène [2].

Dans la recherche d'énergie alternative pouvant remplacer les carburants fossiles, le « Department of Energy » (DOE) des États-Unis a établi des cibles pour différentes caractéristiques des matériaux pouvant servir au transport et au stockage de l'hydrogène

pour des applications mobiles. Ces cibles tiennent entre autres compte du poids, du volume et de la vitesse d'emplissage du réservoir. Les cibles du DOE ont été essentiellement établies pour rencontrer les exigences des manufacturiers d'automobiles.

L'hydrogène a une faible densité volumétrique à température et pression normales. Ceci rend son utilisation dans les applications mobiles encore plus compliqué sous sa forme gazeuse car il doit alors être comprimé sous hautes pressions. Une autre méthode de stockage est sous forme liquide. Les réservoirs d'hydrogène liquide nécessitent une grande isolation thermique puisque le point d'ébullition de l'hydrogène est très bas, soit de -253°C . De plus, l'hydrogène moléculaire peut prendre deux formes distinctes, soit l'orthohydrogène et le parahydrogène. La liquéfaction de l'hydrogène est accompagnée d'une transformation de l'orthohydrogène en parahydrogène. Cette transformation est associée à un dégagement de chaleur qui s'avère être supérieur à la chaleur de vaporisation de l'hydrogène, donnant lieu à un phénomène de «*boil-off*». Les inévitables pertes thermiques du réservoir impliquent aussi une constante perte d'hydrogène. Le réservoir doit donc être muni d'une soupape de sécurité pour éviter la surpression et les risques d'explosion. Dans les réservoirs présentement utilisés, ces pertes sont au mieux 1 % de la quantité stockée par jour [3]. De plus, la quantité d'énergie nécessaire pour liquéfier l'hydrogène est très grande vu la basse température de liquéfaction. L'efficacité globale de cette technique de stockage en souffrira donc conséquemment.

Il est aussi possible de stocker l'hydrogène dans des matériaux. Il y a principalement deux types de stockage dans les matériaux, le premier dépend des forces de Van der Waals pour adsorber des molécules en surface de matériaux à haute surface spécifique tels les charbons actifs et les matériaux MOF ('Metal Organic Framework'). Ces matériaux absorbent bien l'hydrogène, mais les forces de Van der Waals étant assez faibles cette technique nécessite de très basses températures. Les hydrures métalliques sont le deuxième type de matériau pouvant stocker l'hydrogène.

1.2 – Hydrures métalliques

Dans un hydrure métallique, un lien chimique s'établit entre l'hydrogène et le métal. Les hydrures métalliques ont en général une densité volumique d'hydrogène élevée, parfois même plus grande que celle de l'hydrogène liquide, ce qui les rend très intéressants pour

les applications mobiles et portables. Le premier hydrure métallique formellement identifié fut l'hydrure de palladium. En 1866, le chimiste écossais Thomas Graham a observé la solubilité de l'hydrogène dans le palladium et l'augmentation volumique associée [4].

Les hydrures métalliques peuvent être classés en trois principaux groupes : les hydrures ioniques, covalents et métalliques. Les hydrures ioniques sont les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux du calcium au baryum. L'hydrogène agit comme l'ion négatif dans ces hydrures. Les hydrures ioniques ont une structure cristalline semblable à celle du chlorure de sodium pour les alcalins et une structure semblable au chlorure de baryum pour les alcalino-terreux.

Dans les hydrures covalents, l'hydrogène forme un lien covalent avec un atome plus électropositif. En général, ces hydrures ne sont pas assez stables pour être à l'état solide à température et pression normales. Quelques exemples de ces hydrures sont l'eau, le SiH_4 , le $\text{Li}(\text{BH}_4)$ et les hydrocarbures. La synthèse de ces hydrures est habituellement compliquée et requiert des réactions chimiques complexes.

Le troisième grand type d'hydrure est constitué des composés d'insertion de l'hydrogène dans un réseau métallique. La majorité des matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène sont de cette nature. Ces hydrures métalliques sont des hydrures venant des éléments de transition ainsi que les terres rares et actinides. Dans ces composés, l'hydrogène prend le rôle d'un métal et forme un lien métallique avec les atomes hôtes. Ces hydrures sont généralement fragiles et non ductiles tel un élément métallique. Cette propriété vient du fait que l'électron de la couche 1s de l'hydrogène participe à la couche de conduction du métal [5].

Les hydrures métalliques ont plusieurs applications. Voici une courte liste de quelques-unes d'entre elles.

- Stockage de l'hydrogène
- Dans les piles rechargeables Ni-MH, les hydrures métalliques forment l'anode
- Peuvent être utilisée pour la compression de l'hydrogène en utilisant deux ou plusieurs hydrures métalliques

- Miroirs à taux de réflexion contrôlable
- Purification d'hydrogène
- Stockage et contrôle thermique

Pour les hydrides se formant en exposant un métal à l'hydrogène, le métal (M) forme un hydride selon la réaction suivante :

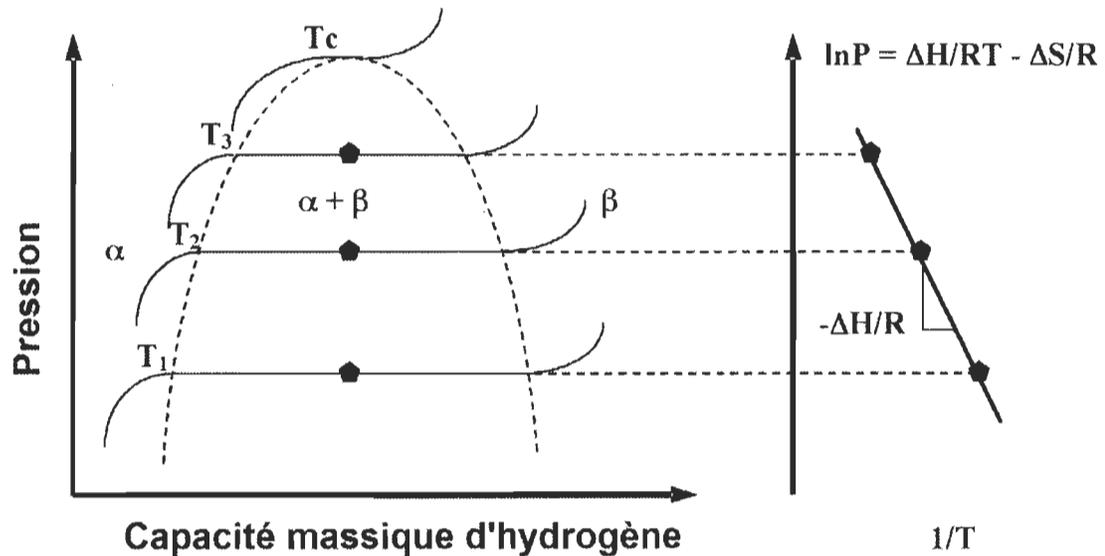
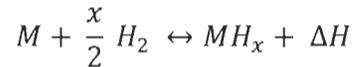


Figure 1 - Courbes PCI et courbe Van't Hoff

Où ΔH est l'enthalpie de formation de l'hydride. Une famille de ces courbes est représentée à la Figure 1. Chaque isotherme est décrite par la loi de Van't Hoff, [6] :

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

Où P est la pression à mi-capacité du plateau, ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction. Chaque isotherme peut se décomposer en trois régions distinctes. Dans la première région, l'hydrogène entre dans le matériau en solution solide,

c'est-à-dire en ne changeant pas la structure cristalline du métal. C'est la phase alpha (α) du matériau. Dans cette région, la concentration d'hydrogène n'augmente pas beaucoup en fonction de la pression. La concentration augmentera jusqu'à ce que les forces répulsives entre les atomes d'hydrogène dans la maille aient un effet important. À ce moment la phase hydrure, habituellement notée phase bêta β , se forme. Le système perd un degré de liberté et l'isotherme présente alors un plateau. Cette région contient un mélange de la phase alpha et la phase bêta. Finalement, lorsque le matériau est complètement hydruré la phase α n'est plus présente, le système retrouve un degré de liberté et l'isotherme ne présente plus de plateau.

La partie de droite de la Figure 1 est appelée un diagramme Van't Hoff. Cette courbe est formée des pressions d'équilibres en fonction de la température des isothermes. En traçant une régression linéaire du diagramme de Van't Hoff, nous obtenons la valeur de l'enthalpie à partir de la valeur de la pente

Un inconvénient des hydrures métalliques est le phénomène que l'on appelle l'activation du matériau. Cette étape est en fait la première formation de l'hydrure. La raison exacte de ce phénomène est complexe, mais il est entendu qu'un facteur déterminant est la présence d'oxyde en surface. Pour que l'hydrogène puisse entrer dans le matériau et former un hydrure métallique, il doit premièrement percer la couche d'oxyde [7]. En général, l'activation se fait en chauffant le matériau sous haute pression d'hydrogène. L'hydruration amène une augmentation de la maille élémentaire. Cette augmentation de volume peut être très importante, pouvant aller jusqu'à plus de 30 % du volume du réseau cristallin original [8]. Cette expansion fissure alors la surface oxydée et expose du matériau « frais » à l'hydrogène. L'absorption se fait alors plus facilement et lorsque tout le matériau est à sa capacité d'hydrogène maximale, on dira qu'il est actif. Ce phénomène d'activation doit être tenu en compte lors de la conception du réservoir d'hydrure. L'activation du matériau se fera soit à l'extérieur, soit à l'intérieur du réservoir. Si elle est faite à l'intérieur du réservoir, il devra pouvoir accepter les pressions et températures plus importantes nécessaires pour l'étape d'activation. Si l'activation se fait à l'extérieur du réservoir nous rencontrons alors le problème de charger le réservoir avec une poudre

activée hautement réactive. L'idéal est donc de pouvoir activer le matériau sous les mêmes conditions d'opérations que celles du réservoir.

Le magnésium et ses alliages sont des matériaux intéressants pour le stockage de l'hydrogène puisqu'ils ont une haute capacité gravimétrique (7.6 % poids, théoriquement pour le magnésium pur). Le magnésium est abondant (8^e élément le plus abondant de la croûte terrestre) et relativement peu dispendieux [9]. Il comporte toutefois quelques inconvénients. La température de formation de l'hydruure, dépendamment de la cinétique d'absorption (ou de désorption) requise, est de 350 °C pour une pression d'équilibre d'environ 600 kPa.

L'activation à l'hydrogène du magnésium sous forme de bloc pur peut prendre plusieurs jours, voire plusieurs semaines à de hautes températures et pression d'hydrogène. Pour faciliter l'activation, certains matériaux peuvent être soumis au broyage mécanique à haute intensité. Ceci produit une poudre nanométrique, crée des défauts dans la structure cristalline et augmente la surface de contact du matériau avec l'hydrogène. Cependant, plusieurs problèmes existent avec le broyage mécanique. Entre autres, la contamination de la poudre par les outils de broyage (billes et creuset). De plus, la dépense énergétique par unité de masse de matériau produit est très grande ce qui rend problématique le broyage à échelle industrielle. La poudre synthétisée par broyage mécanique peut également être pyrophorique, ce qui rend la technique difficile d'utilisation en industrie. De plus, certains matériaux ne sont pas facilement broyables. Le broyage de matériaux malléables tel que le magnésium, peut résulter en un agrégat du matériau sous forme de sphère. De toutes évidences d'autres techniques de préparation doivent être étudiées.

Notre recherche vise à tester des techniques de préparation qui pourraient faciliter le processus d'activation à l'hydrogène de nos matériaux. Nous utiliserons des techniques dites de déformation plastique sévère (SPD) pour créer des défauts dans la structure cristalline de nos échantillons tout en la rendant nanométrique. Plus particulièrement, nous avons utilisé le laminage, l' « Equal Channel Angular Pressing » (ECAP) et le forgeage. Les matériaux étudiés sont le magnésium et un alliage de magnésium, soit le ZK60. La composition du ZK60 est d'environ 6 % de zinc, moins de 1 % de zirconium et le reste le magnésium.

1.3 - Déformation plastique sévère

On peut classer les déformations en deux types : élastiques et plastiques. Les déformations élastiques sont des déformations réversibles du matériau : il revient à son état initial lorsque les contraintes sont retirées.

Les déformations plastiques sont des déformations irréversibles au matériau: elles se produisent par un réarrangement de la position relative des atomes. La contrainte peut également engendrer des dislocations et des lacunes.

Les techniques de déformation plastique sévère engendrent une contrainte élevée sans changer la géométrie générale de l'échantillon. Parmi ces techniques, on compte, entre autres, l'ECAP ('Equal Channel Angular Pressing'), le forgeage, l'extrusion, la torsion à haute pression, le filage à chaud et le laminage. Techniquement le laminage n'entre pas dans la définition des techniques de déformation plastique sévère, car il change la géométrie générale de l'échantillon. Dans le cadre de notre recherche on considère néanmoins le laminage comme une technique de déformation plastique sévère.

L'utilisation de ces techniques de déformation plastique sévère est particulièrement intéressante pour la synthèse et préparation d'hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène. Le principe de base est d'établir un haut taux de déformations dans le matériau pour créer des défauts et le rendre nanocristallin. Les défauts peuvent agir comme points de nucléation pour la phase hydrure et ainsi améliorer la cinétique d'activation et aussi réduire le coût énergétique rattaché à l'activation pour les hydrures métalliques. La nanocristallinité quant à elle, peut améliorer grandement les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène d'un hydrure.

Un avantage des techniques de déformation plastique sévère sur le broyage mécanique est qu'elles produisent des matériaux consolidés et non une fine poudre réactive. Ceci permet l'utilisation de ces techniques dans l'air ambiant car le danger de réaction avec l'oxygène est minimisé dû à la faible surface spécifique des échantillons.

1.4 - Structure de la thèse

Cette thèse est divisée en deux sections. La première section comporte une synthèse du sujet, la revue de littérature ainsi qu'une présentation des techniques expérimentales et des résultats obtenus.

Les résultats seront présentés en trois chapitres représentant trois articles publiés dans le cadre de cette thèse. Chaque chapitre sera précédé d'une courte introduction ainsi qu'un résumé des conclusions de l'article. Les résultats de l'article seront ensuite présentés intégralement.

Un court paragraphe sur les travaux à entreprendre dans le futur sera ensuite présenté avant de passer aux conclusions de la thèse.

Une deuxième section de la thèse consiste en un résumé de chaque article ainsi que la présentation intégrale des articles.

1.5 - Revue de littérature

Les études portant sur l'utilisation des méthodes de déformation plastique sévère pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène des hydrures métalliques ne sont pas très nombreuses puisque le sujet est encore jeune. Ce chapitre contient une revue bibliographique de l'effet des techniques de déformation plastique sévère sur les matériaux et leurs propriétés d'interaction avec l'hydrogène.

1.5.1 - L'utilisation des méthodes de déformation plastique sévère pour la production de nanomatériaux

L'utilisation des techniques de déformation plastique sévère utilisées pour la synthèse de nanomatériaux est traitée dans un article de revue de Valiev [10]. De cet article on peut se rendre compte que l'utilisation des techniques de déformation plastique sévère pour la préparation des hydrures métalliques est prometteuse. En effet, ces techniques produisent des matériaux nanostructurés ayant un grand taux de déformations. Parmi les techniques de déformation plastique sévère, nous avons étudié particulièrement l'ECAP, le forgeage et le laminage.

1.5.2 – L'ECAP (Equal Channel Angular Pressing)

Il a été démontré par Langdon que l'ECAP permet de produire une grande quantité de lingots nanostructurés de façon plus efficace qu'en utilisant le broyage mécanique [11].

Le groupe de V.M. Skripnyuk semble avoir été le premier à étudier l'effet de l'ECAP sur les propriétés d'hydrogénation d'un matériau. Un article, publié en 2004, rapporte qu'une combinaison de l'ECAP et du broyage mécanique améliore les propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage ZK60 [12]. Le groupe de Skripnyuk démontra aussi des améliorations aux propriétés de stockage d'hydrogène de l'eutectique magnésium nickel [13] ainsi que pour un mélange de magnésium et de nanotubes de carbone [14]. Un autre article démontre que l'ECAP à haute température améliore les propriétés d'hydrurations du ZK60 [15].

En 2007, Løcken et al. [16] ont publié un article sur l'effet de l'ECAP et du broyage mécanique pour la synthèse et les propriétés d'hydruration de l'alliage eutectique ternaire Mg-Mg₂Ni-MmMg₁₂. L'article démontre une accélération des cinétiques d'absorptions d'hydrogène pour les échantillons passés à l'ECAP et une amélioration encore plus grande pour ceux qui ont ensuite été broyés mécaniquement.

En 2011, Krystian et al. [17] ont rapporté que, pour l'alliage ZK60, aucune détérioration des cinétiques d'absorptions et de désorptions d'hydrogène n'est observée même après 1000 cycles.

Également en 2011, le projet 'Novel Efficient Solid Storage for Hydrogen (NESSHY)', émit son rapport final dans lequel est rapportée l'utilisation de l'ECAP comme méthode de production économique d'alliage de magnésium pour le stockage d'hydrogène [18].

1.5.3 – Le laminage

L'effet du laminage sur les propriétés d'hydruration des matériaux a été jusqu'à présent relativement peu étudié. En effet, seulement trois types de matériaux ont été investigués, soit les solutions solides à base de titane, les hydrures de type AB₅ et les alliages de magnésium.

1.5.3.1 - L'effet du laminage sur le magnésium et ses alliages

La première utilisation du laminage pour synthétiser des hydrures métalliques fut pour le système Mg_2Ni [19]. Par la suite, plusieurs travaux sur le laminage du magnésium avec des éléments de transitions dans le but d'en former des alliages pour l'absorption d'hydrogène ont tous démontré qu'un traitement thermique est nécessaire pour l'interdiffusion des atomes, menant à la formation de l'alliage. Bien que le laminage seul ne suffise pas à synthétiser ces alliages, il améliore tout de même les propriétés d'absorption d'hydrogène comparativement aux alliages non laminés [20-28].

Un récent article présente l'effet du laminage sur plusieurs types d'alliages de magnésium et sur les alliages cubiques à corps centré. Les résultats démontrent que le laminage, dans la majorité des cas, a un effet similaire au broyage mécanique. Dans certains alliages cubiques à corps centré, le laminage et le broyage sont tous deux désavantageux aux propriétés de stockage d'hydrogène du matériau [29].

Plus récemment, Jain et al. [30] ont étudié l'effet de la combinaison du laminage et du broyage mécanique de l'hydrure de magnésium. Les résultats démontrent qu'en laminant un échantillon de magnésium et le broyant ensuite avec de l'hydrure de magnésium, l'activation à l'hydrogène de l'échantillon est grandement améliorée.

Huot et al. [31] ont également rapporté l'effet du laminage sur l'alliage de magnésium AZ91D et l'ont comparé au magnésium pur laminé. Les résultats démontrent une accélération de la cinétique de désorption et un temps d'incubation plus court pour l'alliage comparativement au magnésium pur. Les cinétiques des cycles subséquents sont également plus rapides pour l'alliage comparé au magnésium pur.

1.5.3.2 - L'effet du laminage sur les hydrures de type AB_5

Jusqu'à maintenant, et à notre connaissance, un seul article sur le laminage des hydrures de type AB_5 a été publié [32]. Il rapporte les effets du laminage sur les propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage $LaNi_5$. Dans le cas de cet alliage, le laminage a été effectué sur de la poudre et non sur une plaque. Les résultats démontrent que le laminage réduit grandement la taille des particules et des cristallites et augmente la rapidité de l'activation de l'échantillon.

1.5.3.3 - Le laminage sur les alliages à base de titane.

Zhang et al. [33] ont étudié l'effet des déformations sur un alliage de titane, d'aluminium et de niobium. Le résultat est une amélioration de la vitesse d'absorption de l'hydrogène pour les échantillons laminés. Dans la littérature, on rapporte que les alliages laminés absorbent l'hydrogène plus facilement que les échantillons non déformés [34]. Certains échantillons laminés présentent aussi une augmentation de 25 % en capacité lorsque comparé avec un échantillon non laminé [35]. L'effet du laminage sur les alliages de titane et de chrome réduit leur taille des cristallites jusqu'à l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces alliages présentent des propriétés d'hydruration semblable à ceux des échantillons broyés mécaniquement [36].

CHAPITRE 2

Pour alléger le texte du chapitre, le terme absorption sera utilisé, mais les concepts sont aussi applicables pour la désorption.

2 - Méthodes expérimentales

2.1 – Techniques de synthèse

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs techniques de synthèse furent utilisées. Nous présentons ici chacune de ces techniques ainsi qu'une courte description des forces en jeux.

2.1.1 – Le broyage mécanique

Le broyage mécanique est une méthode largement utilisée en laboratoire pour la préparation des hydrures métalliques. Le broyage mécanique améliore les propriétés d'absorption des hydrures métalliques en augmentant la surface spécifique du matériau, en créant des défauts, et en réduisant la taille des cristallites jusqu'à un niveau nanométrique [37].

Dans cette technique, un mélange de poudre est placé à l'intérieur d'un creuset avec des billes. La composition du creuset et des billes dépend des besoins et peut varier de la céramique à l'acier. Lors de la préparation des hydrures métalliques, un creuset et des billes d'acier sont normalement utilisés. Le creuset est étanchement fermé et est placé sur un broyeur. Selon le type de broyeur, les billes sont agitées en mettant en mouvement tout le creuset tel les broyeurs Spex (Figure 2A) ou broyeurs de type planétaires (Figure 2B). D'autres types de broyeurs agitent seulement les billes : par exemple le broyeur à attrition illustré sur la Figure 2C.

Dans tous les types de broyeurs, les billes entrent en collision avec les parois du creuset ou entre elles. Lors de certaines de ces collisions, une partie de la poudre métallique sera écrasée, amenant une fracture des grains métalliques et/ou une soudure à froid des grains entre eux, tel qu'illustré sur la Figure 2D. C'est la répétition de ces fractures/soudures à froid qui rend le matériau nanocristallin et permet la formation d'alliages.

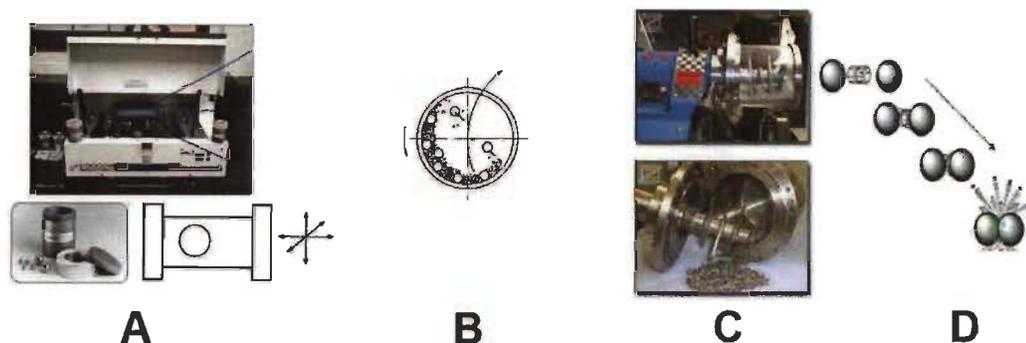


Figure 2 - Broyage mécanique, A - type Spex, B - type planétaire, C – attriteur, D - collision de billes

Quelques désavantages sont toutefois associés au broyage mécanique. Le principal étant la faible efficacité énergétique. En effet la majeure partie de l'énergie est perdue à mettre en mouvement les billes et, pour les broyeurs planétaires et de type 'Spex', le creuset lui-même. De plus, comme les collisions sont aléatoires, le processus n'est pas très efficace et les temps de broyage peuvent être prohibitifs (plusieurs dizaines d'heures).

Avec des broyages qui durent plusieurs heures, il est pratiquement impossible de ne pas avoir de contamination provenant de l'acier du creuset et des billes [38]. De plus, l'endommagement des parois du creuset et des billes rend l'appareillage difficile à nettoyer complètement et facilite ainsi les contaminations entre les espèces broyées dans différentes études.

2.1.2 – Le laminage

Le laminage est défini comme laminage à froid si la température du laminage est sous celle de recristallisation du matériau et comme laminage à chaud si la température de laminage excède celle de recristallisation. Seul le laminage à froid est étudié dans cette thèse. La mention du laminage signifie donc implicitement le laminage à froid.

Typiquement utilisé dans l'industrie de l'aluminium, le laminage est une technique simple où un matériau passe entre deux cylindres d'axe parallèle et tournant en sens inverse l'un de l'autre pour produire une plaque ou une feuille. Dans le cas des hydrures métalliques, le laminage comprime l'échantillon en plaque que l'on plie et repasse entre

les rouleaux, obtenant ainsi un taux de compression de 50 % à chaque passe. Habituellement le passage entre les rouleaux se fait horizontalement comme sur la Figure 3A. Un tel arrangement est utile pour des matériaux en feuille, mais n'est pas adapté si on veut laminier des échantillons de poudre. Tel qu'illustré à la Figure 3B, il est possible de laminier une poudre à l'aide d'une simple modification de l'orientation des rouleaux. Des rouleaux juxtaposés au lieu de superposés permettent de laminier la poudre et de la récupérer dans un bac sous les rouleaux.

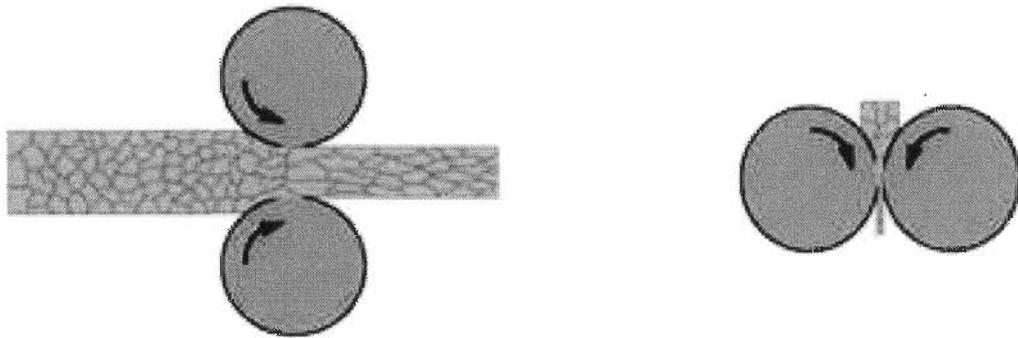


Figure 3 – Schématisation du laminage: A – laminoir horizontal, B – laminoir vertical

Dans le cas du laminage d'une plaque, une décomposition analytique des forces en jeu est possible. La Figure 4 montre ces forces dans ce cas.

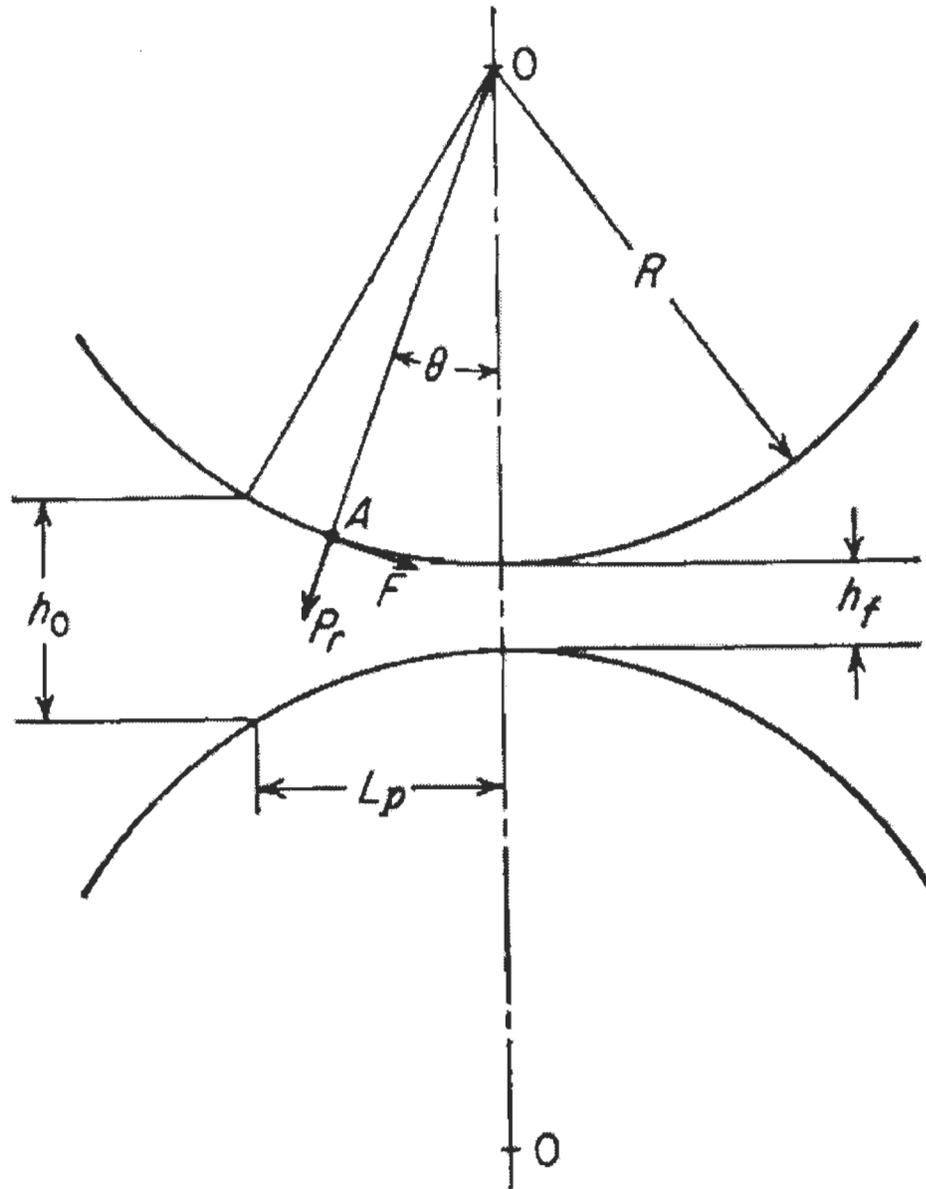


Figure 4 - Forces en jeu lors du laminage

Sur cette figure, h_0 représente l'épaisseur initiale de l'échantillon, h_f l'épaisseur finale, R le rayon du rouleau, P_r la pression de laminage, A un point arbitraire à l'entrée des

rouleaux, L_p la longueur de l'arc de contact entre le matériau et les rouleaux alors que F représente la force de friction entre la plaque laminée et le rouleau. En première approximation, la largeur de la plaque est estimée constante à l'entrée et à la sortie du laminoir. Au point A , deux forces agissent sur la plaque. La pression de laminage P_r et la force de friction entre la plaque et le rouleau F . La composante verticale de P_r est appelée la pression de séparation P_s

$$P_s = P_r \cos \theta \quad (2)$$

La pression spécifique agissant sur l'échantillon est égale à cette pression de séparation divisée par la surface de l'échantillon étant en contact avec les rouleaux. Avec b , la largeur de l'échantillon, cette pression spécifique est

$$P = P_s / b L_p \quad (3)$$

Une explication plus détaillée de ces forces est donnée par Dieter [39].

Cette description analytique s'applique pour un échantillon en forme de plaque. Dans notre cas, certains laminages ont été faits sur de la poudre. Une expression analytique des forces en jeu est alors plus complexe. Cependant, nous constatons expérimentalement que les échantillons de poudre ayant été passés au laminoir ressortent sous forme de plaquette. La taille des cristallites peut être réduite jusqu'à des dimensions nanométriques et des microdéformations seront induites [40].

Lors du laminage, il existe un risque de contamination provenant des cylindres. Pour contrer ce problème, le matériau à laminer est inséré entre deux plaques d'acier. Bien entendu, la surface de laminage augmente et conséquemment, la pression de laminage diminue. Les plaques d'acier absorbent aussi une certaine quantité de l'énergie et se déforment. Cependant, après une dizaine de passes, les plaques sont amincies et ne se déforment pratiquement plus.

Représentons la direction de laminage par X, la direction transversale par Y et la direction normale à ces directions par Z, tel qu'illustré sur la Figure 5.

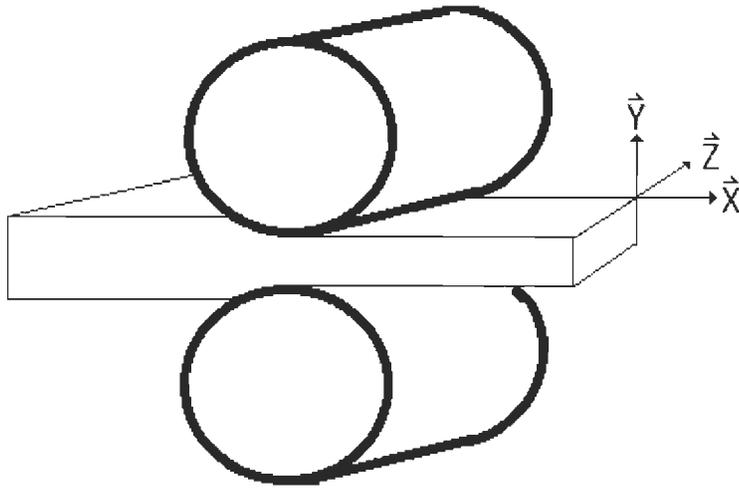


Figure 5 - Directions de laminage

Dans une représentation macroscopique idéale avec 50 % de déformation par laminage et aucune déformation transverse du matériau, le seul élément de tension actif lors du laminage est la compression selon l'axe Y, les autres sont essentiellement nulles. Dans ce cas, la tension dans l'échantillon est définie par l'équation de von Mises :

$$\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{1}{2} \right) \cong 0.8N \quad , \quad (4)$$

où N est le nombre de passes de laminage. Dans une situation réelle, la tension transmise au matériau est grandement affectée par les forces de friction et le changement des conditions localement entre les rouleaux¹.

2.1.3 – L'ECAP (Equal Channel Angular Pressing)

L'ECAP («*Equal Channel Angular Pressing*») est une technique dans laquelle un matériau, habituellement en barreau, est poussé à l'aide d'un piston à travers une matrice comportant un conduit ayant un angle abrupt, cet angle étant typiquement de 90 à 120 degrés. L'angle de la courbure de l'intersection des deux conduits est déterminé par l'angle ψ illustré sur la Figure 6.

¹ Par exemple, l'augmentation de la température de l'échantillon lors du laminage.

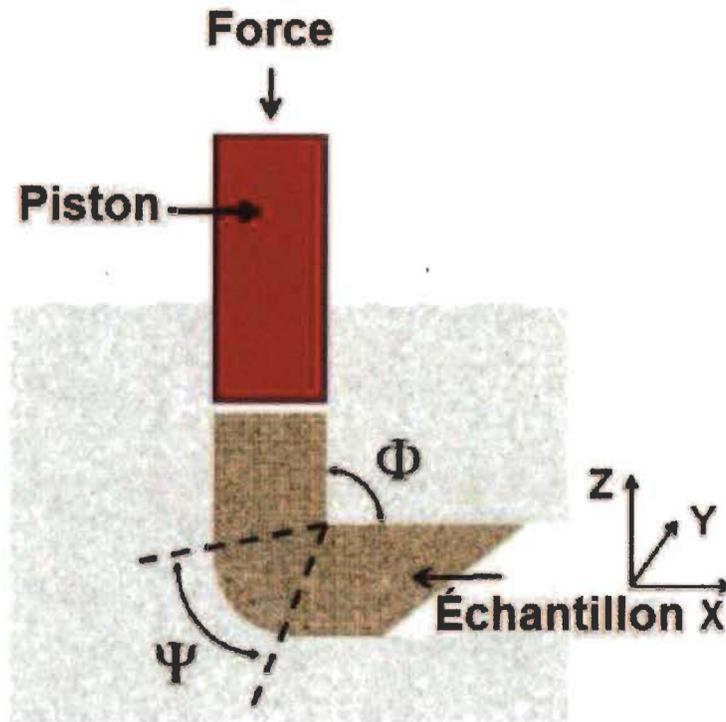


Figure 6 - Schématisation de l'ECAP

L'échantillon ressort de la matrice en n'ayant que marginalement changé sa géométrie. Il est donc possible de le repasser répétitivement. La tension de cisaillement dans le coude réduit la taille des cristallites, pouvant rendre le matériau nanocristallin [11]. Les barreaux passant dans la matrice d'ECAP sont souvent recouverts d'un lubrifiant, tel le graphite, pour éviter la friction du matériau sur les parois de la matrice. Il est important de bien nettoyer la surface d'un matériau sortant de l'ECAP avant la mesure de ses propriétés pour éviter l'interaction du graphite avec l'environnement de l'expérience.

La contrainte induite (ε) dans un matériau lors de l'ECAP est estimée par l'équation [31] :

$$\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{3}} \left[\cot \left\{ \frac{\Phi}{2} \right\} \right] \quad , \quad (5)$$

où N est le nombre de passes à l'ECAP. Une variété de paramètres peuvent être modifiés, par exemple la vitesse du piston de pressage, la température de la matrice ou les angles des canaux. Ces divers paramètres ont un impact sur la microstructure, la texture ainsi que la densité de défauts. Une revue de ces effets est présentée dans Valiev et Langdon [41].

2.1.4 – Le forgeage

Le forgeage est une technique très simple : seules une masse et une matrice de forgeage sont nécessaires. La masse est élevée au-dessus de la matrice et est relâchée directement sur le piston de la matrice. La Figure 7 présente le schéma de montage d'un appareil de forgeage (7A) et de la matrice (7B). La quantité d'énergie dépend donc uniquement de la hauteur de la masse et est facilement contrôlable.

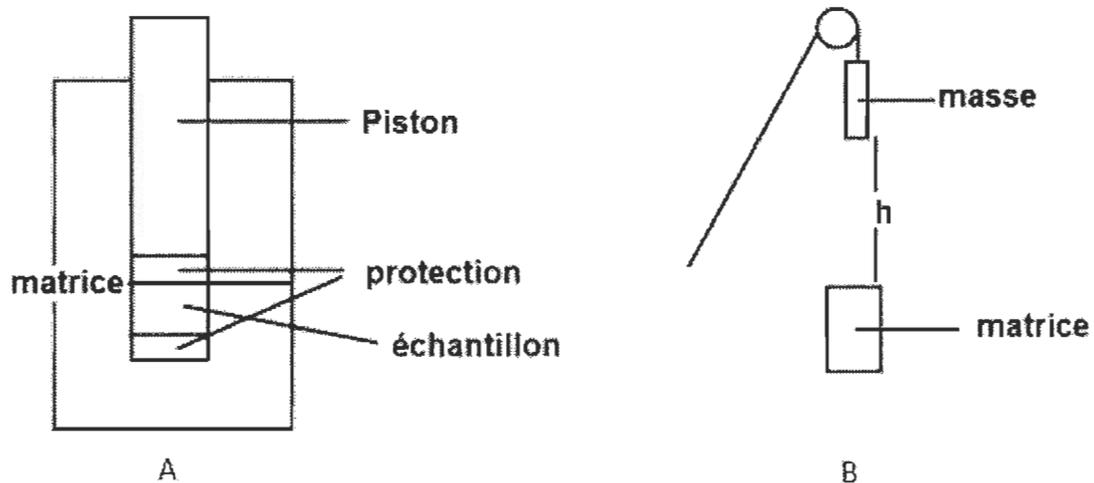


Figure 7 - Schématique du forgeage

La tension sur l'échantillon est très grande puisqu'il est restreint à l'intérieur de la matrice et ne peut donc pas se déformer pour relâcher la tension. Si le matériau n'est pas à sa densification maximale, par exemple dans le cas d'une poudre, il se densifiera. Il faudra donc le frapper à plusieurs reprises si l'on veut créer des défauts, réduire la taille des cristallites et ainsi espérer améliorer les propriétés d'absorption de l'hydrogène des matériaux. Dans cette technique, les sources de contaminations sont presque totalement

exclues. Pour réduire les risques de bris de matrice par friction, il est primordial d'appliquer un agent lubrifiant sur le piston et les parois de la matrice.

2.1.5 – Le limage

Habituellement lorsqu'un matériau consolidé est synthétisé on doit le réduire en poudre avant d'étudier ses propriétés d'hydruration. Il est donc important d'étudier l'effet de la morphologie d'un échantillon sur ses caractéristiques d'hydruration. Pour ce faire, nous avons utilisé une lime à métal de forme plate mesurant 25.4 cm de longueur et 2.54 cm de largeur. La lime utilisée ainsi qu'un exemple d'échantillon est présenté à la Figure 8.

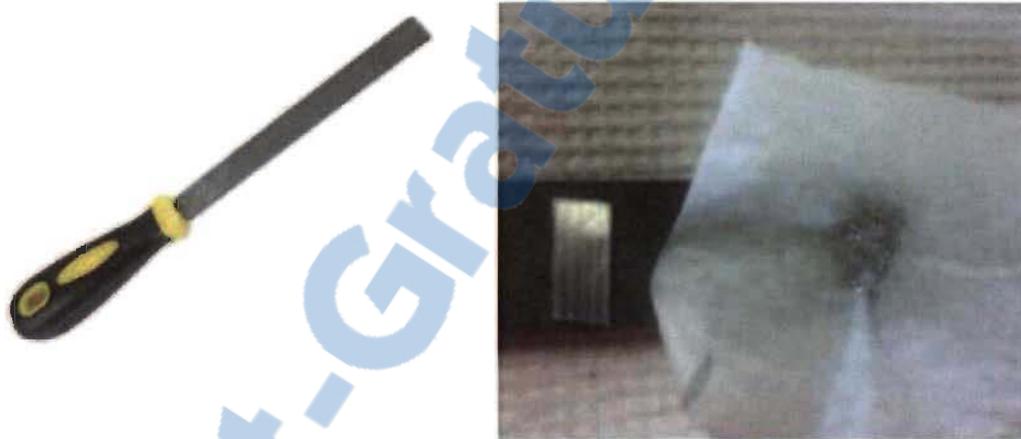


Figure 8 - Outil et produit du limage

En limant nos échantillons, leur surface spécifique est fortement augmentée. Il est évident qu'une augmentation de la surface spécifique d'un matériau a un impact favorable sur la cinétique de sorption d'hydrogène.

Le limage peut cependant amener une contamination des matériaux. Pour réduire cette contamination, nous avons utilisé une lime différente pour chaque famille d'échantillon. On s'est ainsi assuré que les contaminations possibles provenaient de la lime seulement et non d'une contamination croisée entre les échantillons.

2.2 – Caractérisation des matériaux

Nous présentons ici les techniques de mesure utilisées pour caractériser les échantillons.

2.2.1 – Caractérisation des propriétés de stockage d'hydrogène

La caractérisation des propriétés de stockage d'hydrogène des hydrures métalliques se fait à l'aide d'un appareil PCT (Pression Composition Température). Cet appareil utilise une méthode volumétrique ou gravimétrique pour calculer la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé par un échantillon. Dans notre cas, le logiciel de calcul utilise la méthode volumétrique. L'appareil est constitué d'un système de tuyauterie, de valves et de jauges de pressions, tel qu'illustré à la Figure 9. Le volume de chaque composante du système est mesuré précisément.

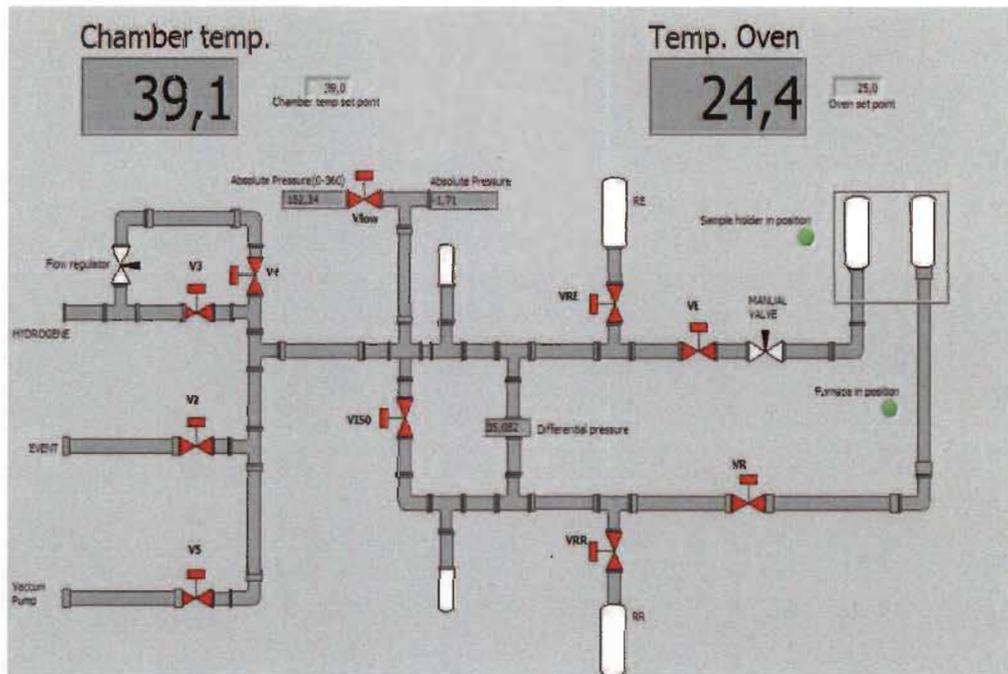


Figure 9 - Schématisation d'un appareil PCT de type Sievert

En enregistrant la pression en fonction du temps pendant une réaction d'absorption, il est possible de calculer le volume d'hydrogène absorbé en utilisant le développement du viriel du deuxième ordre de l'équation d'état de l'hydrogène :

$$V_m = RT/p + B \quad , \quad (6)$$

où T est la température, V_m le volume molaire absorbé, p la pression et B une constante qui dépend de la nature du gaz et sa température.

Le schéma montré à la Figure 9 est un système à pression différentielle. Dans ce type d'appareil, un volume de référence et une jauge différentielle sont utilisés pour mesurer la différence de pression entre l'échantillon et la référence. La séparation entre l'échantillon et la référence est assurée par une valve pneumatique et les deux parties ont des volumes pratiquement égaux. Les jauges différentielles étant plus précises que les jauges absolues, les systèmes PCT à pression différentielle sont excellents pour mesurer les petites différences de pressions et faire des mesures de haute précision.

Le système comporte aussi un réservoir avec un grand volume. Ce volume sert principalement à limiter la variation de pression lors de la désorption de l'échantillon. Lorsque l'échantillon désorbe l'hydrogène, la pression augmente puisque l'hydrogène sort de l'échantillon et retourne en phase gazeuse. Pour éviter l'augmentation de la pression jusqu'à la pression d'équilibre, un volume supplémentaire est utilisé. Ce volume est typiquement une dizaine de fois plus grand que le volume du système ce qui implique que la différence de pression entre le début et la fin de la désorption sera de l'ordre de dix fois moins important que la différence de pression entre le début et la fin de l'absorption, lorsque le grand volume n'est pas utilisé.

2.2.2 – La caractérisation par diffraction de rayons X

La structure cristalline des matériaux a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X. Le principe de base est illustré à la Figure 10. La position des pics de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad , \quad (7)$$

où n est un entier naturel, λ la longueur d'onde incidente, d l'espacement entre les plans atomiques et θ l'angle de diffraction.

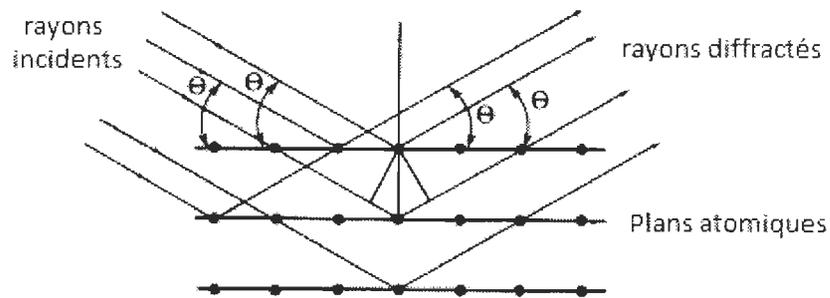


Figure 10 - Schéma de diffraction de rayons X

En étudiant l'intensité relative des rayons diffractés à chaque angle, il est possible de reconstruire la densité électronique du cristal. Les paramètres de mailles, la structure cristalline et la microdéformation dans le matériau peuvent aussi être évalués.

Un désavantage rattaché à l'utilisation exclusive des rayons X est que cette méthode sonde le nuage électronique seulement. Il est donc très difficile de localiser dans la maille élémentaire les atomes n'ayant pas beaucoup d'électrons, tel l'hydrogène. Heureusement, une autre technique complète très bien la diffraction de rayons X.

2.2.3 – La diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est une technique homologue à la diffraction de rayons X. Avec la diffraction de neutrons, le nuage électronique de l'échantillon n'est pas sondé puisque les neutrons n'ont pas de charges et n'interagissent pas avec les électrons. C'est plutôt le noyau atomique qui est responsable de la diffraction quand le faisceau de neutrons entre en collision élastique avec le cristal. Tandis que le pouvoir de diffraction des éléments au rayon X est directement proportionnel au nombre d'électrons, le pouvoir de diffraction de neutrons est pratiquement aléatoire, tel qu'indiqué sur la Figure 11.

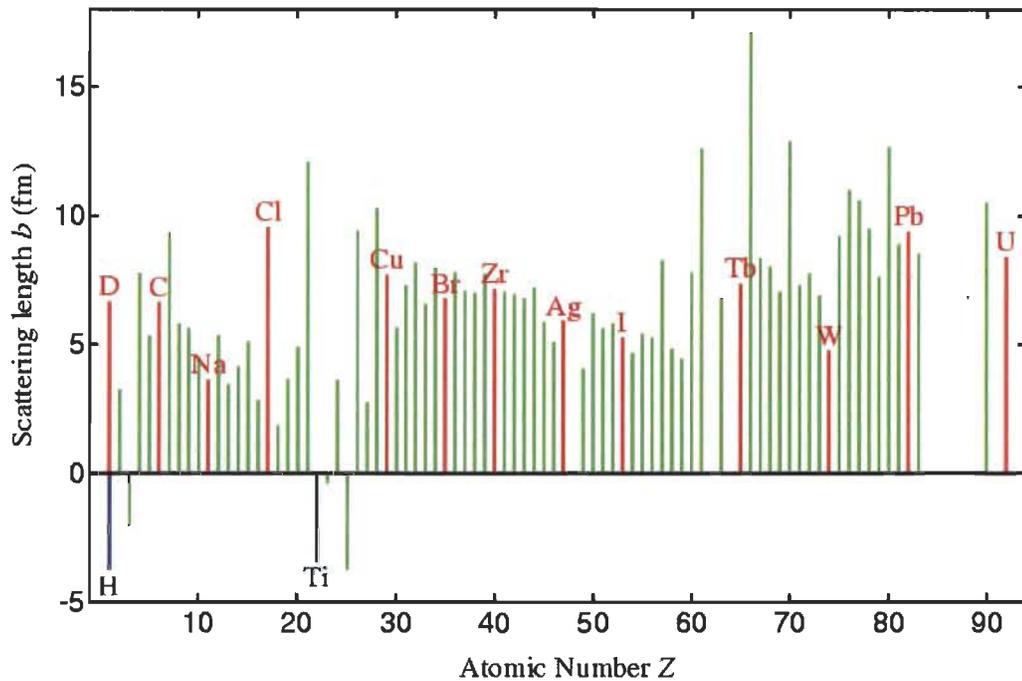


Figure 11 - Longueur de diffusion de la diffraction de neutrons

En observant la Figure 11, on remarque que la longueur de diffusion de l'hydrogène est négative. Ceci nous indique que les neutrons diffractés de l'hydrogène sont en antiphase avec les neutrons incidents.

L'hydrogène possède une longueur de diffusion incohérente très grande. Conséquemment la diffraction de neutrons sur l'hydrogène contribue à augmenter le bruit de fond des diffusions cohérentes.

Heureusement, un isotope de l'hydrogène, le deutérium, a un facteur de diffusion incohérent petit. Ceci implique que l'hydruration d'un matériau à l'aide du deutérium au lieu de l'hydrogène nous permet de sonder la position des atomes de deutérium dans la structure cristalline.

2.2.4 – L’affinement Rietveld

L’analyse des patrons de diffraction (rayons X et neutron) a été faite par affinement Rietveld. Cette méthode consiste à faire varier les différents paramètres de la structure cristalline (paramètres de maille, largeur des pics de Bragg, facteurs de corrections, paramètres thermiques, position atomique, etc.) et de minimiser le résidu entre les mesures expérimentales et la courbe théorique [42].

2.2.5 – La microscopie électronique à balayage

Pour étudier la morphologie de nos échantillons, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Dans cette technique, un faisceau d’électrons est accéléré sous une tension entre 0.2 et 40 kV et est focalisé sur la surface de l’échantillon. L’interaction du faisceau avec le nuage électronique de l’échantillon produit une multitude de particules détectables, tels des rayons X, des électrons secondaires, des électrons Auger et des électrons rétrodiffusés. Ces particules sont utilisées pour produire des images contenant différentes informations sur l’échantillon comme la composition chimique ou la morphologie. Un exemple d’image de microscopie électronique à balayage est présenté à la Figure 12.

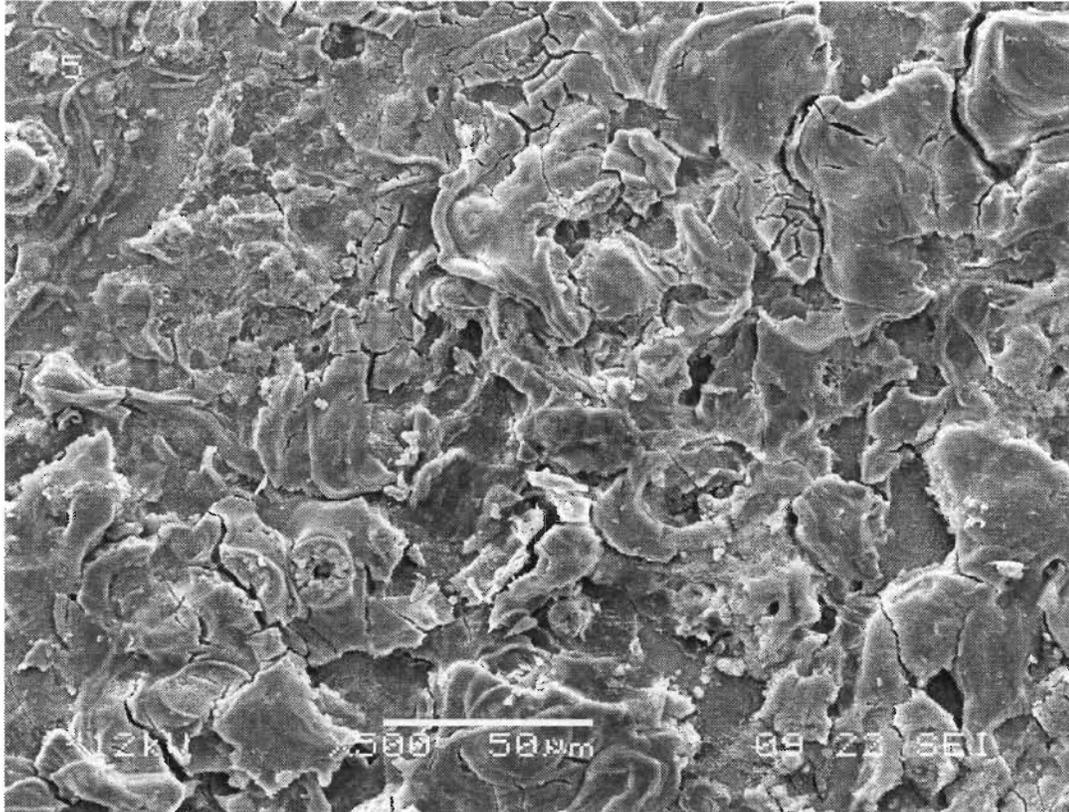


Figure 12 - Image en électrons secondaires d'un métal laminé

2.2.6 – La microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique par transmission permet une analyse plus détaillée que la microscopie à balayage. Dans cette technique, le faisceau d'électrons est accéléré avec une tension pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de kilovolts sur un échantillon très mince. Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon et ce qui en ressort est détecté par une multitude de détecteurs ayant chacune des particularités propres. L'utilisation de ces images pour l'analyse des échantillons sera discutée dans la section des résultats.

2.2.7 – La mesure de la conductivité thermique

Pour les applications nécessitant un transfert de chaleur, il est important de connaître la conductivité thermique du matériau. Dans le cas des hydrures métalliques, comme les réactions d'absorption et désorption sont respectivement exothermiques et endothermiques, l'utilisation des hydrures métalliques dans un système de grande échelle absorbera ou relâchera une grande quantité de chaleur.

Une variation de température a un impact immédiat sur les cinétiques d'absorption d'hydrogène puisque les plateaux d'absorption et de désorption d'hydrogène changent en fonction de la température. Il est donc primordial d'obtenir un matériau ayant une bonne conductivité thermique pour une application industrielle ou commerciale.

Pour mesurer la conductivité thermique de nos échantillons, un appareil « *C-Therm TCi* » mesurant leurs interactions avec une impulsion de chaleur est utilisé. L'appareil emploie une double spirale pour transmettre un pulse de chaleur à la surface de l'échantillon et mesurer sa réponse en température. En connaissant la densité de l'échantillon, la conductivité thermique peut être évaluée. Lors de la préparation des échantillons pour les tests de conductivité thermique, le contact entre la surface de l'échantillon et celle du détecteur est de première importance. Au besoin, un agent de contact peut être appliqué entre l'échantillon et le détecteur.

CHAPITRE 3

3 - Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats majeurs de cette thèse. Une introduction, une mise en contexte ainsi qu'un résumé discutant les méthodes expérimentales, les résultats et les conclusions de chaque étude seront présentés.

3.1 – Étude de l'effet du laminage sur les propriétés d'hydruration du magnésium et de l'hydrure de magnésium

3.1.1 – Introduction et mise en contexte

Nous avons étudié l'effet du laminage sur la structure cristalline et les propriétés d'hydruration du magnésium [43]. Dans le cas du magnésium, nous sommes surtout intéressés par l'activation à l'hydrogène du matériau puisque c'est une étape qui augmente grandement le coût de synthèse de l'hydrure. Le laminage induit une déformation importante dans le matériau et crée des défauts dans la maille cristalline. Son utilisation pourrait donc améliorer les propriétés d'hydruration du magnésium. Dans le cas de l'hydrure de magnésium, le laminage est utilisé pour tenter d'obtenir une structure nanocristalline pour améliorer les propriétés d'hydruration. Un mélange de magnésium laminé et d'hydrure de magnésium a aussi été broyé mécaniquement pour étudier l'effet sur l'activation à l'hydrogène du dopage du magnésium avec son hydrure.

3.1.2 – Détails expérimentaux

Dans le cas du magnésium, chaque échantillon provenait d'un lingot pur. Lors du laminage, des plaques d'acier inoxydable ont été utilisées pour protéger les rouleaux du laminoir et éviter les contaminations croisées entre les différents échantillons laminés. Après chaque passe au laminoir, la plaque de magnésium est pliée en deux et repassée entre les rouleaux, obtenant donc un taux de déformation d'approximativement 50 % à chaque passage.

Une poudre d'hydrure de magnésium, de moins de 40 μm de diamètre, pur à 98 % a été achetée d'Alfa Aesar. Le procédé de laminage est le même que pour celui du magnésium, exception faite que l'orientation des rouleaux du laminoir ont été modifiés pour laminer verticalement. Après le premier laminage, la poudre se consolide en une mince plaquette.

Puisque cette plaquette d'hydrure de magnésium est très fragile, elle ne peut pas être pliée. La plaquette est donc cassée en deux et les deux morceaux sont superposés et laminés, donnant ainsi un taux d'écrasement d'approximativement 50 % par passe.

Une boîte à gants a aussi été construite pour servir d'enceinte à un autre laminoir, nous permettant ainsi de laminier sous une atmosphère d'argon. Pour estimer la concentration en humidité et en oxygène à l'intérieur de la boîte à gant, une technique utilisant une ampoule incandescente a été utilisée. Dans cette méthode, le bulbe de l'ampoule est brisé et l'ampoule est allumée à l'intérieur de la boîte à gants. Le temps durant lequel l'ampoule demeure allumée est directement relié au taux d'humidité et d'oxygène présent à l'intérieur de la boîte [44]. Dans notre cas, l'ampoule devait rester allumée pour un minimum d'une minute, correspondant à une concentration sous la barre des 100 ppm pour l'oxygène et sous la barre des 1000 ppm pour l'humidité.

Lors de la synthèse de l'échantillon de magnésium dopé à l'hydrure de magnésium, un morceau de magnésium est laminé une seule fois et ensuite additionné de 5 % massique d'hydrure de magnésium. Le tout est ensuite broyé mécaniquement durant 30 minutes.

La caractérisation de la microstructure de l'hydrure de magnésium a été faite à l'aide de la diffraction de rayons X ainsi que par microscopie électronique à transmission. L'affinement Rietveld des patrons de diffractions avec le programme TOPAS a été utilisé pour évaluer les paramètres cristallographiques.

Les propriétés d'absorption et de désorption d'hydrogène ont été mesurées avec un appareil PCT utilisant une méthode volumétrique pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbé ou désorbé par l'échantillon.

3.1.3 – Résultats et discussions

3.1.3.1 – L'effet du laminage sur la cristallographie du magnésium

La Figure 13 montre les patrons de diffraction de rayons X pour les échantillons de magnésium laminé une, cinq, cinquante et cent fois ainsi que pour un morceau de magnésium provenant du lingot pur. Seuls les trois pics les plus intenses sont présentés afin de mieux voir les différences entre les patrons de diffraction. Le laminage a pour effet de déplacer les pics vers la gauche, ce déplacement est causé par un changement

des paramètres de mailles lors du laminage. Il est possible de voir qu'après un seul laminage, le pic de diffraction (002) (Indices de Miller), voit son intensité relative augmenter grandement. Ceci indique une importante augmentation de la texture.

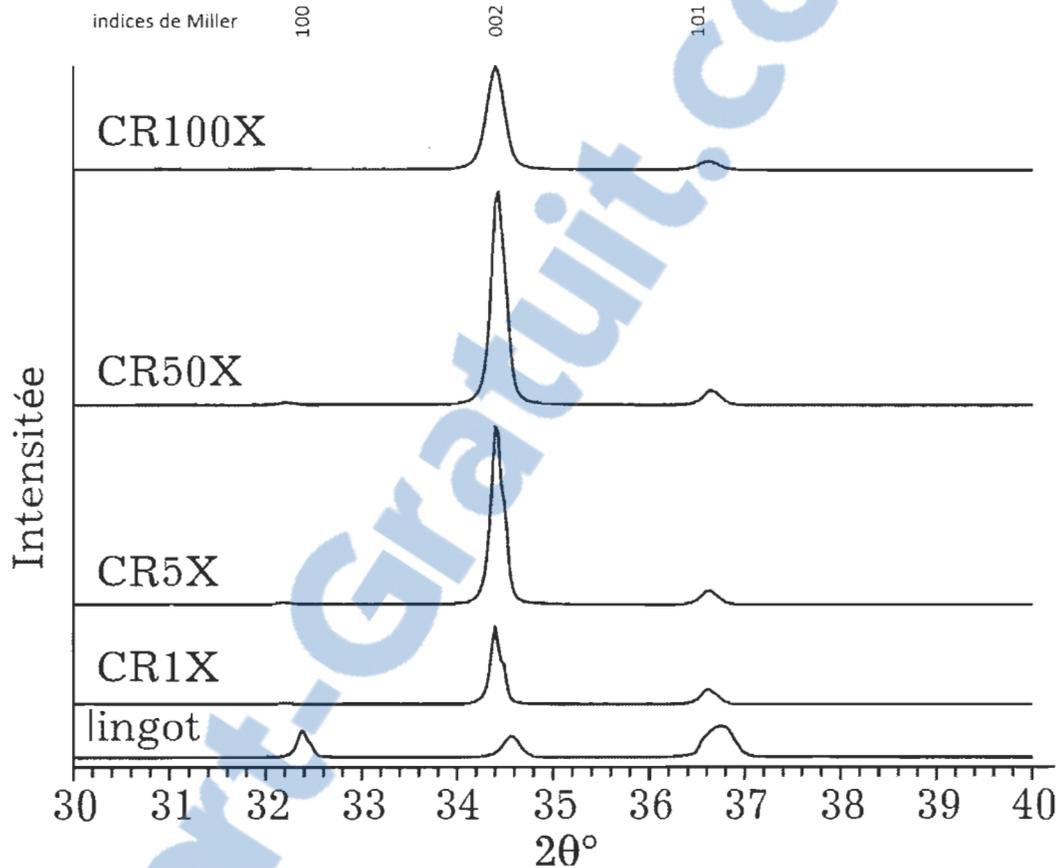


Figure 13 - Diffractogrammes X du magnésium en lingot ainsi que laminé 1, 5, 50 et 100 fois.

La Figure 14 montre la variation des paramètres de mailles en fonction du nombre de laminages. Il est possible de voir une diminution des paramètres de maille lors des premiers laminages. La taille des cristallites ainsi que les valeurs de la microdéformation sont rapportées dans le Tableau 1. On constate une diminution de la taille des cristallites du magnésium après un seul laminage. Par la suite, un grand nombre de laminages sont nécessaires pour réduire la taille des cristallites. La microdéformation de l'échantillon demeure très basse durant tout le processus.

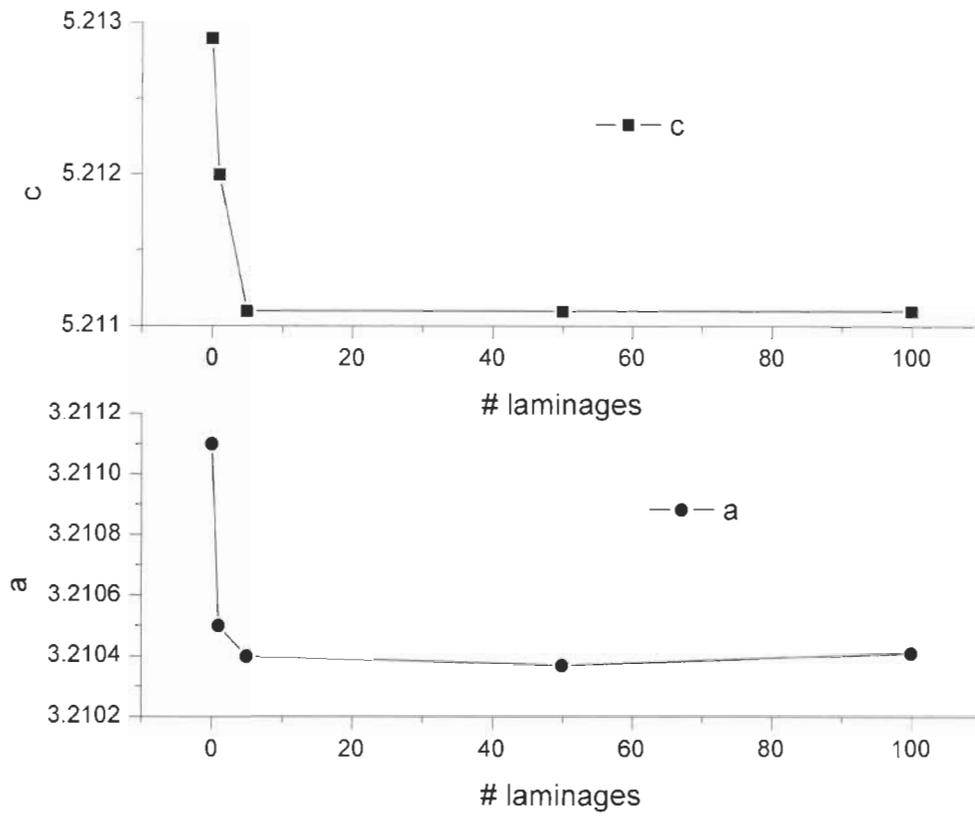


Figure 14 - Paramètres de maille du magnésium en fonction du nombre de laminages

Tableau 1 - Paramètres cristallographiques du magnésium laminé, la valeur entre parenthèse est l'incertitude sur le dernier chiffre

Échantillon	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)
Lingot	189(5)	0.027(3)
CR1X	148(7)	0.037(7)
CR5X	150(5)	0.043(5)
CR50X	127(3)	0.049(3)
CR100X	126(5)	0.063(5)

3.1.3.2 –L’activation à l’hydrogène du magnésium laminé

Les courbes d’activation à l’hydrogène des différents échantillons tels que reçus et laminés sont présentées à la Figure 15. Même après 24 heures sous 2 MPa d’hydrogène à une température de 623 K, l’échantillon provenant du lingot ainsi que celui laminé une seule fois n’absorbent pas. Avec un nombre croissant de laminages, l’activation s’accélère, phénomène qui est dû à la réduction de la taille des cristallites et l’augmentation des défauts. Un grand nombre de laminages n’est cependant pas idéal si l’on veut industrialiser le procédé. Une façon plus simple d’améliorer la cinétique d’activation est par une combinaison de laminage et de broyage mécanique tel que démontré récemment [30]. Dans cette méthode, le magnésium est laminé, mélangé avec 5 % massique de poudre d’hydrure de magnésium et ensuite broyé durant 30 minutes. L’activation est alors drastiquement améliorée.

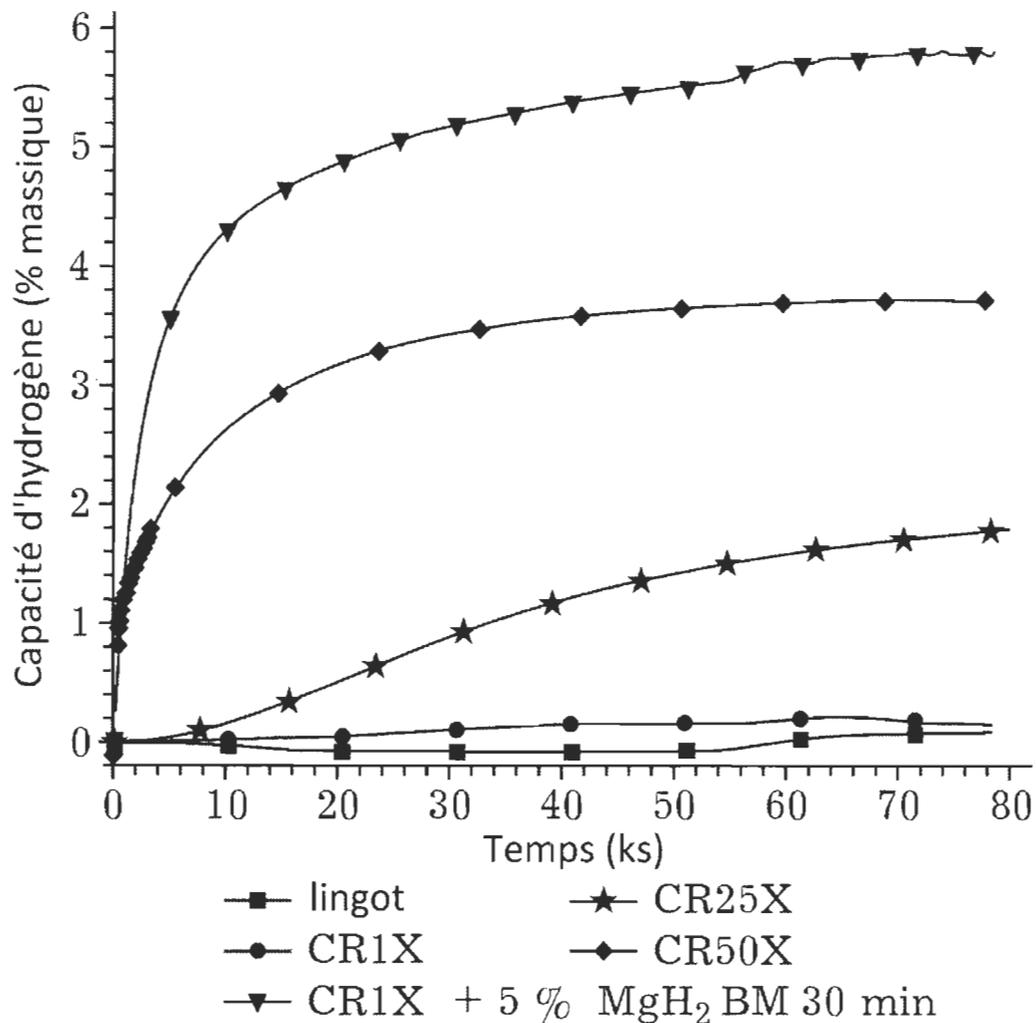


Figure 15 - Cinétique d'activations de différents échantillons de magnésium à 2 MPa et 623K

3.1.3.3 – L'effet du laminage sous argon sur la cristallographie de l'hydrure de magnésium

Lors de la préparation des hydrures métalliques il est courant de broyer mécaniquement l'hydrure pour le rendre nanométrique. Nous proposons l'utilisation du laminage pour remplacer le broyage mécanique et ainsi augmenter l'efficacité énergétique du procédé. La Figure 16 montre les patrons de diffraction de rayon X de l'hydrure de magnésium tel que reçu du fournisseur ainsi que laminé dans une atmosphère d'argon. Sur le patron de

diffraction de la poudre telle que reçue, on voit les trois pics distincts du magnésium indiquant une certaine quantité de magnésium dans la poudre d'hydrure de magnésium. Après un seul laminage, on constate un élargissement des pics de diffraction de l'hydrure de magnésium. Ceci indique une diminution de la taille des cristallites. Après cinq laminages, un changement de l'intensité relative des deux principaux pics indique que le laminage induit une texturation de l'hydrure de magnésium, tout comme dans le magnésium résiduel, qui devient également texturé. Après un nombre élevé de laminages, un pic d'oxyde de magnésium apparaît sur le patron de diffraction. Ceci nous indique que la formation de l'oxyde est pratiquement impossible à éviter malgré le fait que le laminage était fait en boîte à gants.

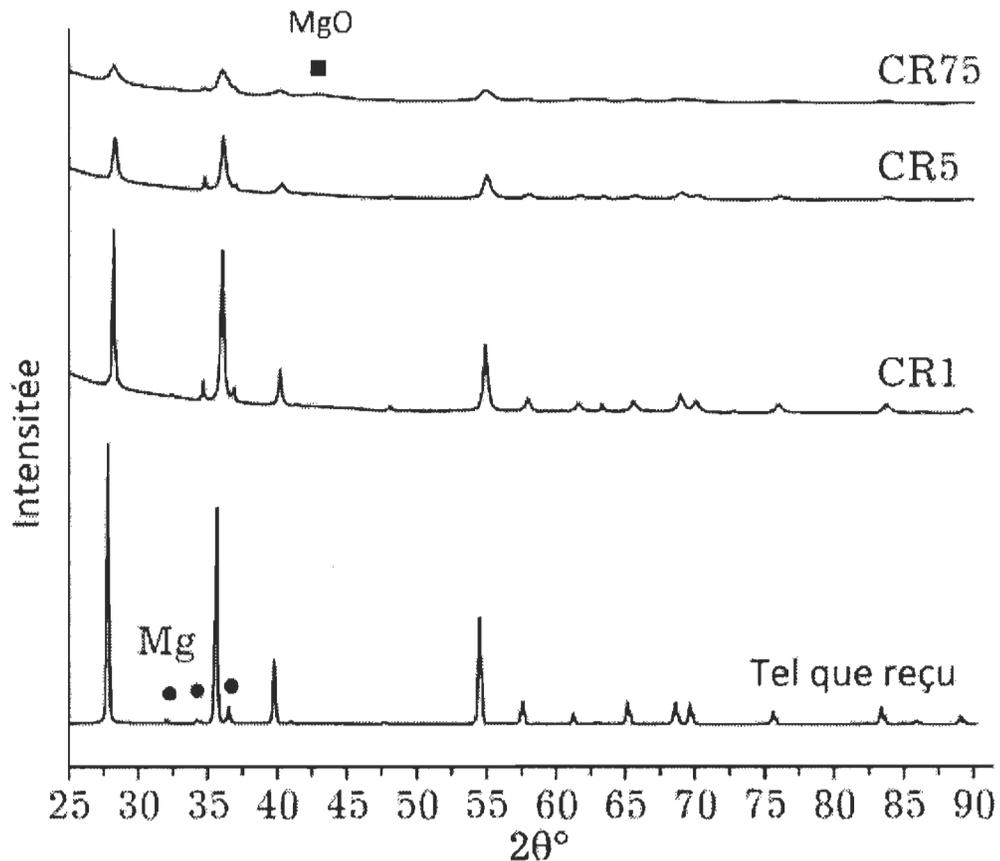


Figure 16 - Diffractogrammes X de l'hydrure de magnésium laminé sous argon. Tous les pics de diffractions sont ceux de l'hydrure de magnésium excepté les pics indexés.

Le Tableau 2 donne la taille des cristallites et la microdéformation déterminée par affinement Rietveld dans les échantillons d'hydrure de magnésium laminés sous argon. Il est clair que le laminage est une technique très efficace pour réduire la taille des cristallites de l'hydrure de magnésium. Après un seul laminage, la taille est réduite d'un facteur d'un peu plus de 3. La microdéformation, quant à elle, ne change pas beaucoup et lorsque les cristallites deviennent très petites, la microdéformation chute jusqu'à devenir nulle.

Tableau 2 - Paramètres cristallographiques de l'hydrure de magnésium laminé dans l'argon

Échantillon	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)
Tel que reçu	116(2)	0.066(1)
L1X	34.9(6)	0.067(4)
L5X	17.1(3)	0.114(7)
L75X	6.6(1)	0

3.1.3.4 – Les cinétiques de désorption et d'absorption de l'hydrure de magnésium laminé sous argon.

Les cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène des échantillons laminés sous argon sont présentées sur la Figure 17. Lors de la première désorption², on remarque que la poudre telle que reçue du fournisseur montre un long temps d'incubation avant de libérer l'hydrogène. Le laminage élimine pratiquement ce temps d'incubation et accélère la cinétique de désorption ainsi que celle d'absorption. Cette amélioration des cinétiques est due à la réduction de la taille des cristallites. Après un certain nombre de laminages, la capacité est réduite à cause de la formation d'oxyde de magnésium. Néanmoins, la cinétique de désorption est accélérée et le temps d'incubation réduit jusqu'à sa quasi-disparition.

² Puisque l'échantillon est initialement hydruré, on débute par une désorption.

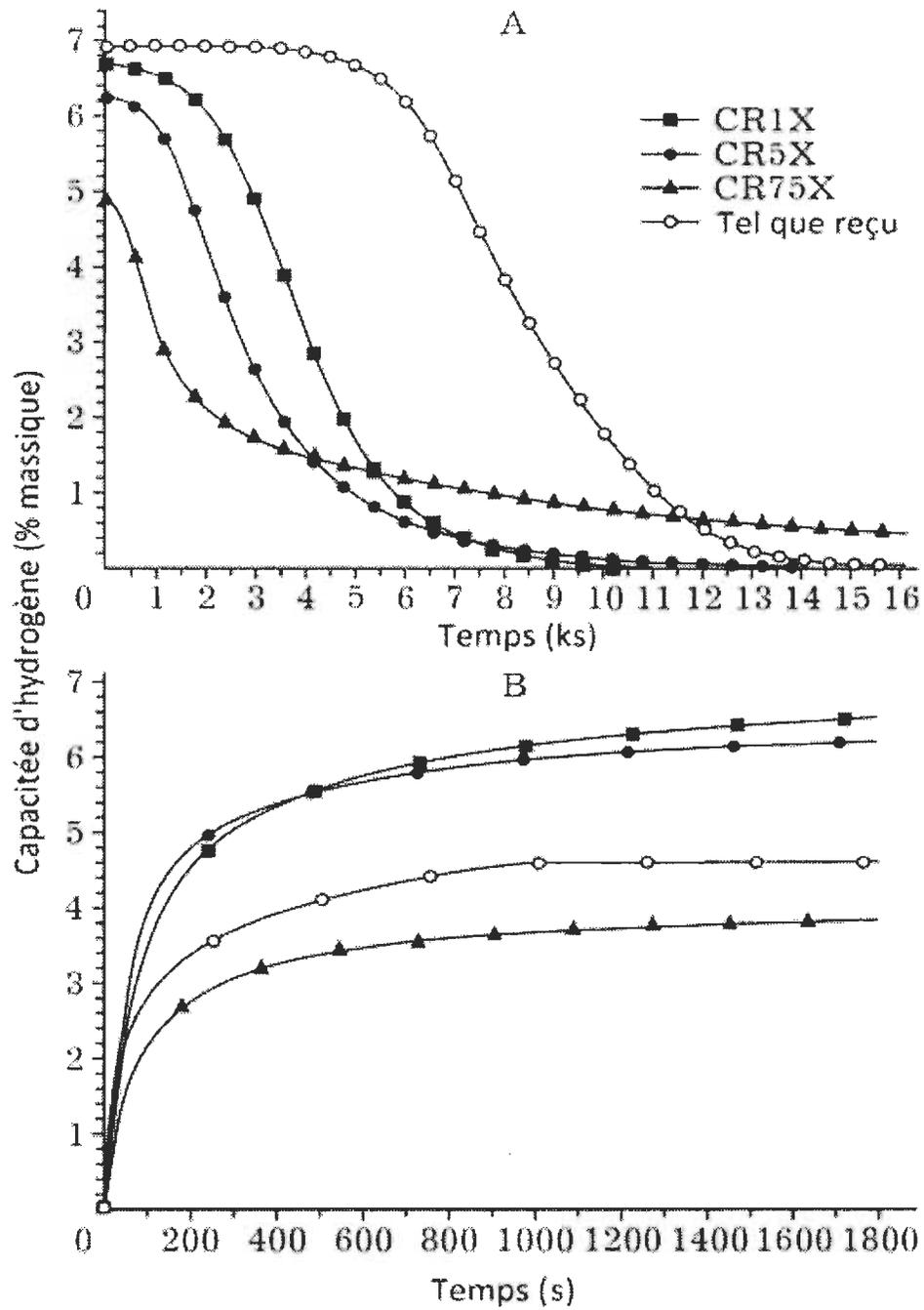


Figure 17 - Cinétiques de première désorption (0.1 MPa, 623K) et de première absorption (2 MPa, 623K) de l'hydruure de magnésium laminé dans l'argon

3.1.3.5 – Microscopie électronique à transmission de l'hydrure de magnésium laminé sous argon

La micrographie d'un échantillon laminé 75 fois sous argon est présentée à la Figure 18. La partie A de la figure présente la particule étudiée ainsi que trois régions d'intérêts sondés. On voit que l'hydrure de magnésium est la phase majoritaire dans l'échantillon, accompagné d'un peu de magnésium et d'une couche d'oxyde de magnésium en surface. La partie B de la figure présente les courbes de spectroscopie des pertes d'énergie ('Electron Energy Loss Spectroscopy') des différentes phases de l'échantillon pour chaque région d'intérêt. Comme il est possible de voir, chaque phase a une valeur de perte d'énergie particulière. La position du pic de perte d'énergie de la phase magnésium est à 10.8 eV tandis qu'il est à 15.7 eV pour l'hydrure de magnésium et 24.5 eV pour l'oxyde de magnésium. L'intensité des pics varie proportionnellement avec la concentration de la phase dans la région analysée.

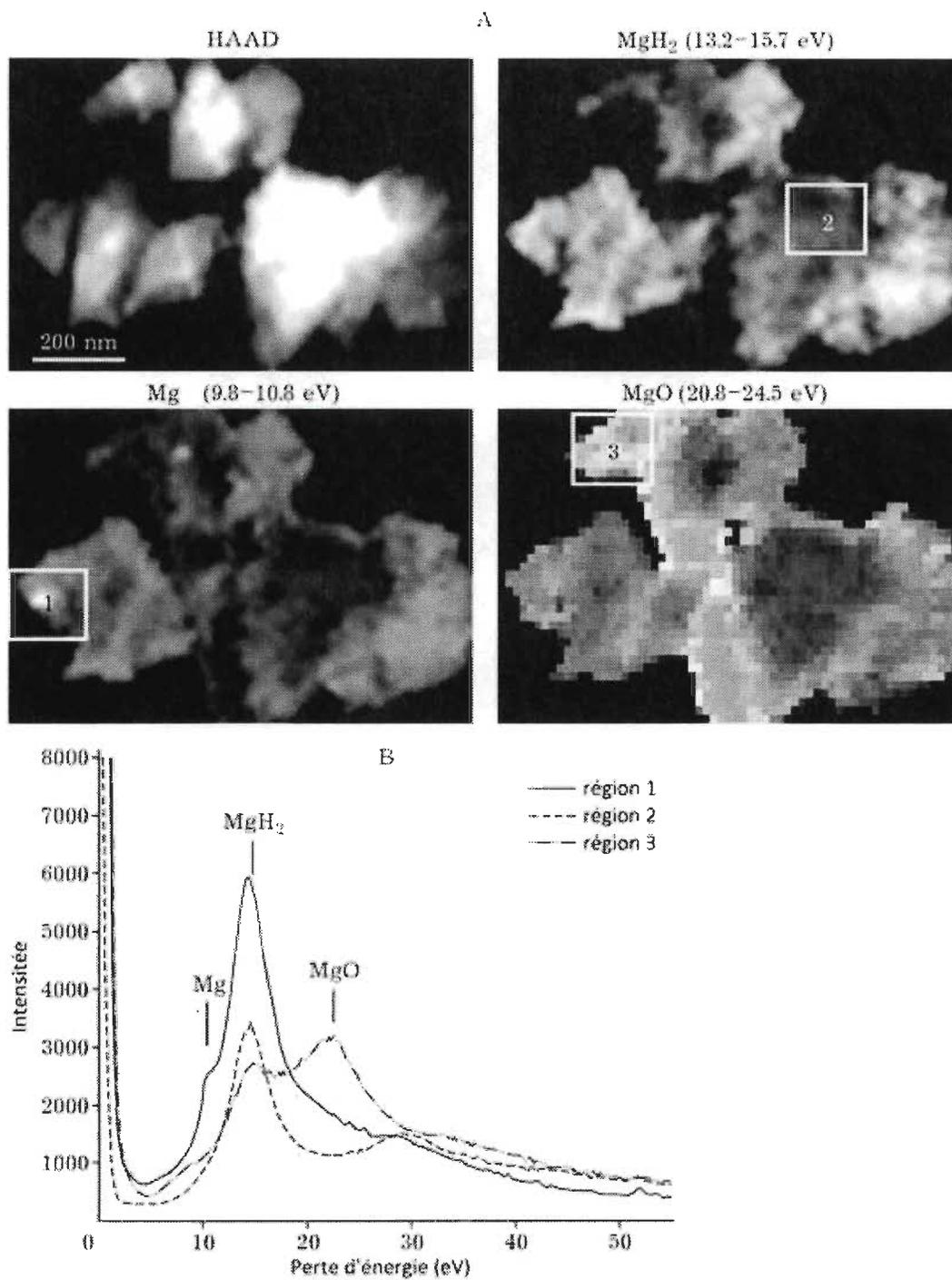


Figure 18 - Image TEM de l'hydrure de magnésium laminé 75 fois dans l'argon

3.1.3.6 – L'effet du laminage dans l'air sur la cristallographie de l'hydrure de magnésium

Pour étudier l'effet du laminage dans des conditions industrielles, le laminage de l'hydrure de magnésium a été fait dans l'air. La Figure 19 montre les patrons de diffractions des échantillons laminés dans l'air. Ils sont pratiquement identiques à ceux des échantillons laminés sous argon.

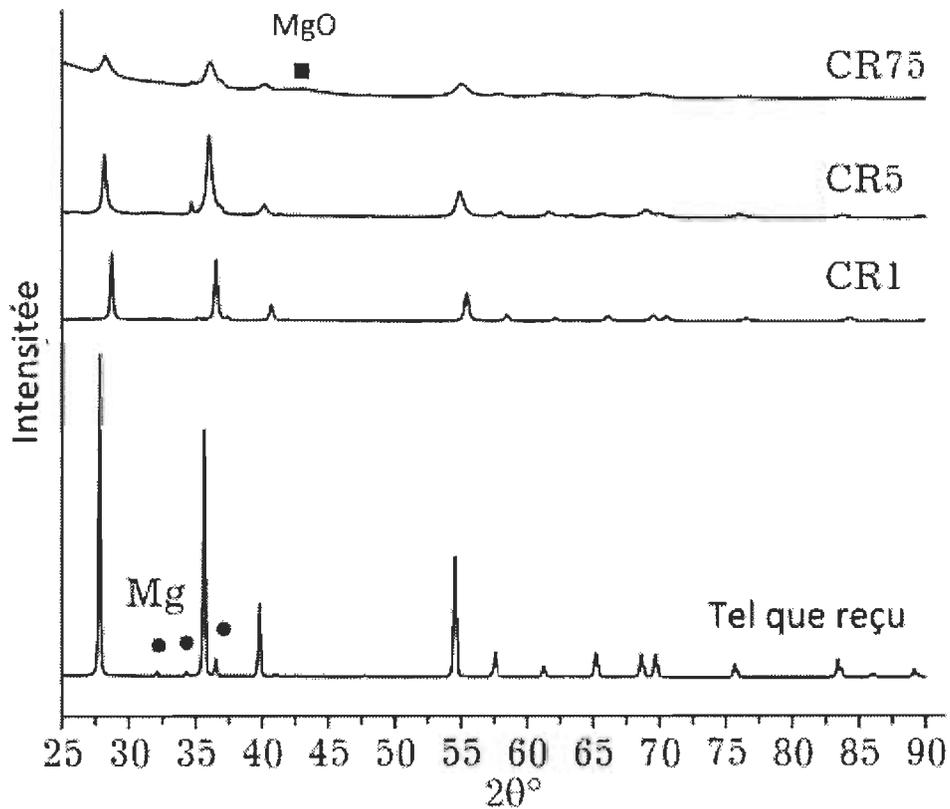


Figure 19 - Diffractogrammes X de l'hydrure de magnésium laminé dans l'air. Tous les pics de diffraction sont ceux de l'hydrure de magnésium excepté les pics indexés.

Le Tableau 3 montre la taille des cristallites et la microdéformation des échantillons laminés dans l'air. Les valeurs sont essentiellement les mêmes que pour les échantillons laminés dans l'argon.

Tableau 3- Paramètres cristallographiques de l'hydruure de magnésium laminé dans l'air

Échantillon	Taille de cristallites (nm)	Microdéformation (%)
Tel que reçu	116(2)	0.066(1)
L1X	49(1)	0.093(3)
L5X	18.3(3)	0.0184(5)
L75X	6.6(1)	0

3.1.3.7 – L'effet du laminage dans l'air sur les cinétiques de désorption et d'absorption d'hydrogène de l'hydruure de magnésium

La première cinétique de désorption ainsi que la première cinétique d'absorption des échantillons laminés dans l'air sont présentées dans la Figure 20. Lors du laminage dans l'air, il est clair que la capacité diminue avec le nombre de laminages. Il est surprenant de voir que les cinétiques d'absorption et de désorption des échantillons laminés dans l'air sont plus rapides que leurs homologues laminés sous argon. Ce résultat est contre-intuitif car en toute logique on devrait s'attendre à avoir des meilleures propriétés d'absorption et désorption d'hydrogène pour un échantillon qui a été laminé dans l'argon versus un autre qui a été laminé dans l'air. Ce résultat surprenant pourrait toutefois être dû à l'utilisation de différents laminoirs lors des manipulations dans l'argon où dans l'air.

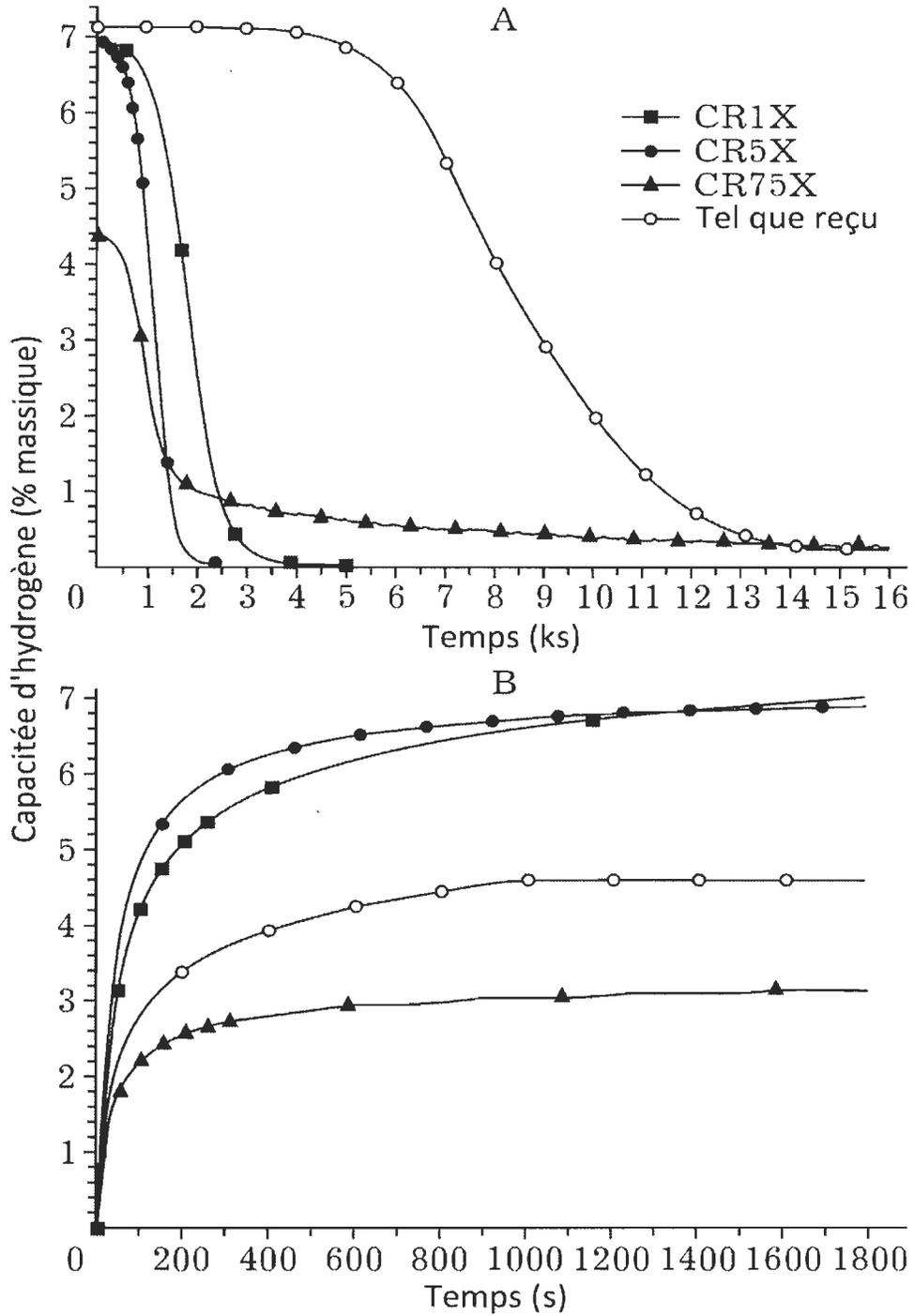


Figure 20 - Cinétiques de première désorption (0.1 MPa, 623K) et de première absorption (2 MPa, 623K) de l'hydrure de magnésium laminé dans l'air

3.1.3.8 – Étude de l'effet de l'atmosphère de laminage avec un même laminoir

Le résultat contre-intuitif du laminage sous argon et sous air présenté à la section précédente pourrait s'expliquer par l'utilisation de laminoirs différents. Pour lever cette incertitude une expérience utilisant un seul laminoir a donc été faite.

3.1.3.8.1 – Méthodes Expérimentales

Pour cette étude, un laminoir dans une boîte à gants a été utilisé. Premièrement, les échantillons laminés dans l'air ont été laminés avec la porte ouverte, telle qu'illustrée sur la Figure 21.



Figure 21 - Laminoir dans une boîte à gants.

Pour les échantillons laminés dans l'argon, la porte de la boîte à gants a été fermée hermétiquement et une purge d'argon d'au moins 24 heures a été faite. Après la purge, une mesure de la concentration d'humidité et d'oxygène est effectuée à l'aide de la

technique décrite à la Section 3.1.2. Les concentrations d'oxygène et d'humidité étaient respectivement 0.001 % et 0.0001 %.

Lors du laminage des échantillons, deux plaques d'acier inoxydable sont utilisées pour protéger les rouleaux du laminoir ainsi qu'éliminer une source de contamination des échantillons. Une poudre d'hydruure de magnésium d'Alfa Aesar de 40 μm et moins, pur à 98 % a été laminée en tentant de garder un taux de déformation de 50 % par passe.

Les courbes d'absorption et de désorptions d'hydrogène ont été mesurées sur l'appareil PCT.

3.1.3.8.2 – Résultats

Comme le démontre la Figure 22, le laminage sous argon présente une cinétique semblable à l'échantillon laminé dans l'air. Tel qu'originellement suspecté, l'échantillon laminé dans l'argon présente une capacité d'hydrogène supérieure à celle de l'échantillon laminé dans l'air. L'oxydation plus grande lors du laminage à l'air est fort probablement la raison de ce phénomène. Des études de microscopie à transmission électronique sont présentement en cours pour confirmer cette hypothèse.

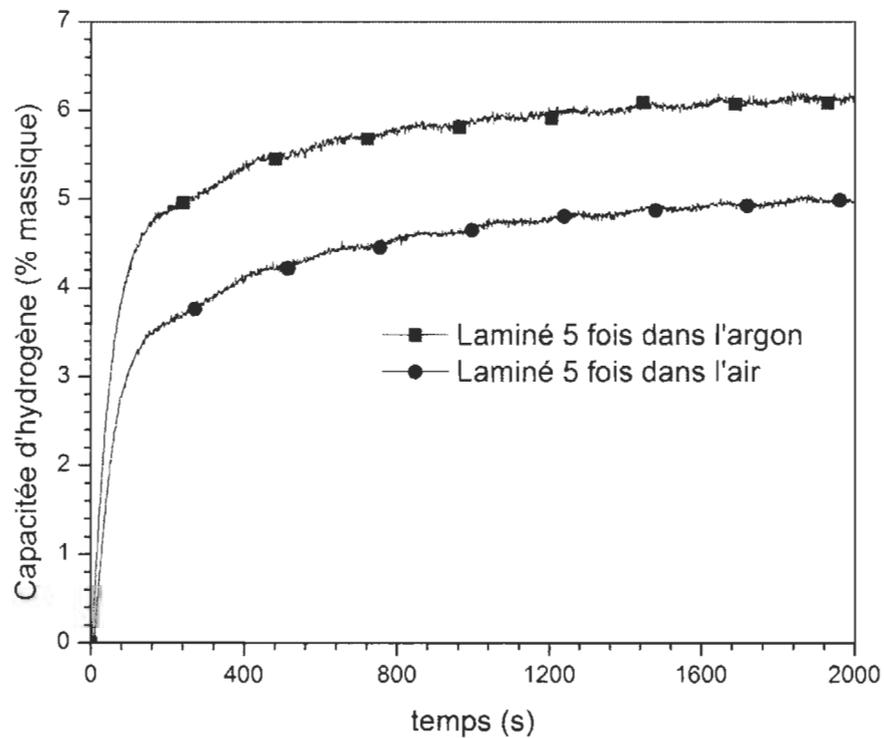


Figure 22 - Absorption d'hydrogène de l'hydruure de magnésium laminé sous différentes atmosphères

La Figure 23 montre les courbes de désorptions des échantillons laminés dans l'air et dans l'argon. Comme il est possible de voir, le temps d'incubation de l'échantillon laminé sous argon est un peu plus court que celui de l'échantillon laminé dans l'air. La présence d'une quantité supérieure d'oxydes sur l'échantillon laminé dans l'air est aussi suspectée d'être la raison de cet effet.

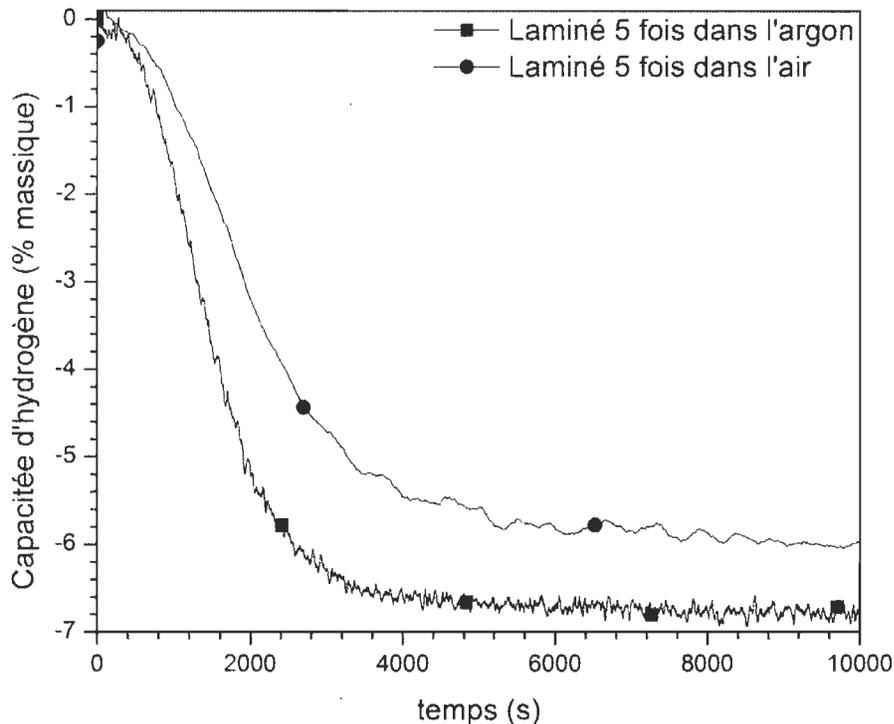


Figure 23 - Désorption d'hydrogène de l'hydruure de magnésium laminé sous différentes atmosphères

3.1.4 – Conclusion

Le laminage de l'hydruure de magnésium est démontré comme étant très efficace pour réduire la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique, accélérant du même coup les cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène de l'échantillon. Il est montré que le laminage de l'hydruure de magnésium dans l'air et dans l'argon réduit la taille des cristallites de la même façon. La différence d'atmosphère apporte toutefois un changement aux cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène des échantillons.

Lors du laminage sous différentes atmosphères avec un même laminoir, deux effets intéressants sont observés. Premièrement, la protection contre l'oxygène lors du laminage a été démontrée comme étant bénéfique. Deuxièmement, les caractéristiques intrinsèques du laminoir ont une influence non négligeable sur les propriétés des échantillons obtenus.

Il faut donc être très prudent lorsque l'on veut comparer des échantillons provenant de laminoirs différents même si ceux-ci sont en principe identiques.

Il a aussi été démontré que le magnésium laminé et subséquemment broyé avec une petite quantité d'hydrure de magnésium est grandement bénéfique à l'activation à l'hydrogène du matériau.

3.2 – Étude de l'effet du laminage sur l'étape limitative d'hydrogénation, la conductivité thermique ainsi que la diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium

3.2.1 – Introduction et mise en contexte

Cet article traite de l'effet du laminage sur diverses propriétés de l'hydrure de magnésium [45]. Nous avons identifié l'étape limitative du mécanisme d'absorption et de désorption d'hydrogène dans le MgH_2 laminé. Une étude de la conductivité thermique du MgH_2 laminé est aussi rapportée. Des tests de résonance magnétique nucléaire ont également permis d'étudier la diffusion de l'hydrogène. Tous ces résultats sont comparés à ceux retrouvés dans la littérature concernant des échantillons d'hydrure de magnésium broyé mécaniquement.

3.2.2 – Méthodes expérimentales

Dans cette étude, une poudre d'hydrure de magnésium pur à 98 % de granulométrie de moins de $44 \mu m$ a été laminée dans l'air avec un laminoir vertical. Des plaques d'acier inoxydable ont été placées entre l'échantillon et les rouleaux du laminoir pour réduire les chances de contamination croisée et protéger les rouleaux du laminoir. La poudre fut laminée cinq fois et l'épaisseur finale des plaquettes était entre 0.3 et 0.8 mm.

Les cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène des échantillons ont été mesurées à 573, 598, 623 et 648 K avec un appareil PCT de type Sievert.

Les pressions d'hydrogène appliquées à chaque température ont été choisies de façon à garder le facteur de force motrice de la réaction constante. Ce facteur est fonction de la pression d'équilibre de la réaction et de la pression appliquée lors de l'expérience. Puisque la pression d'équilibre change en fonction de la température, la pression

appliquée doit changer en conséquence pour garder la force constante. Les équations pour la force motrice ont été tirées de la littérature [46].

$$F_a = T \left[1 - \sqrt{\left(\frac{P_e}{P} \right)} \right] \quad , \quad (8)$$

$$F_d = T \left[1 - \sqrt{\left(\frac{P}{P_e} \right)} \right] \quad , \quad (9)$$

Dans ces équations, F_a et F_d représentent respectivement la force motrice pour l'absorption et la désorption, T la température, P la pression appliquée et P_e la pression d'équilibre³ de la réaction à température T . Pour un facteur de force motrice de 275 en absorption et désorption les pressions associées sont données au Tableau 4.

Tableau 4 - Tableau des pressions en fonction de la température pour une force motrice de 275.

Température (K)	Pression Absorption (kPa)	Pression désorption (kPa)	Pression équilibre (kPa)
573	675	49	183
598	1205	100	352
623	2050	195	640
648	3360	365	1113

Dans une réaction comportant plusieurs étapes, la vitesse de réaction dépend de l'étape la plus lente. Pour les hydrures métalliques, l'étape limitative en absorption et désorption est habituellement l'un des mécanismes indiqués au Tableau 5. Chacun de ces mécanismes est caractérisé par une équation donnant la variation de la quantité normalisée d'hydrogène absorbée/désorbée en fonction du temps. Pour trouver l'étape limitative il

³ Ces valeurs ont été prises dans la base de données des hydrures métalliques du "Department Of Energy". <http://www.hydrogenmaterialssearch.govtools.us/>

suffit de tracer, pour les mesures d'absorption et désorption, le membre de gauche de chacune de ces équations en fonction du temps. Le meilleur modèle de l'étape limitative donnera une droite. Une régression linéaire sert à déterminer quelle courbe est la plus linéaire et identifier l'étape limitative.

Tableau 5 - Nom de modèles et description des modèles utilisés lors de la détermination de l'étape limitative d'absorption et de désorption

Nom du modèle	Équation (avec $X = \%H / \%H_{max}$)	Description du modèle
Chimisorption	$X = kt$	Contrôlé par la surface de l'échantillon
JMA2D	$(-\ln(1-X))^{1/2} = kt$	Croissance bidimensionnelle à vitesse constante d'un site de nucléation existant
JMA3D	$(-\ln(1-X))^{1/3} = kt$	Croissance tridimensionnelle à vitesse constante d'un site de nucléation existant
CV2D	$1-(1-X)^{1/2} = kt$	Croissance bidimensionnelle à vitesse constante
CV3D	$1-(1-X)^{1/3} = kt$	Croissance tridimensionnelle à vitesse constante
Diffusion	$1-(2X/3)-(1-X)^{2/3} = kt$	Croissance tridimensionnelle contrôlée par la diffusion à vitesse décroissante

Une telle méthode nous donne en principe l'étape limitative intrinsèque du matériau. Cependant, dans le cas du stockage de l'hydrogène dans de grands réservoirs d'hydrures métalliques, l'étape limitative de la réaction sera vraisemblablement le transfert thermique à l'intérieur des réservoirs. Nous avons donc mesuré l'effet du laminage sur la conductivité thermique de nos échantillons et les avons comparés à des mesures faites avec de l'hydrure de magnésium broyé mécaniquement.

Une quantité d'hydrure de magnésium laminé a aussi été envoyée à l'université de Washington au Professeur Mark S. Conradi pour des mesures de résonance magnétique nucléaire. Dans cette méthode, la réponse de l'échantillon à un grand champ magnétique est mesurée. Cette technique nous renseigne sur la diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

Plus de détails sur la procédure expérimentale sont donnés dans l'Article 2 présenté dans la Section 2.

3.2.3 – Résultats

3.2.3.1 – Absorption et désorption d'hydrogène de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois

La Figure 24 montre les courbes d'absorption et de désorption, avec une force motrice constante, de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois. Comme il est facile de voir, l'augmentation de la température améliore la cinétique et diminue le temps d'incubation en désorption.

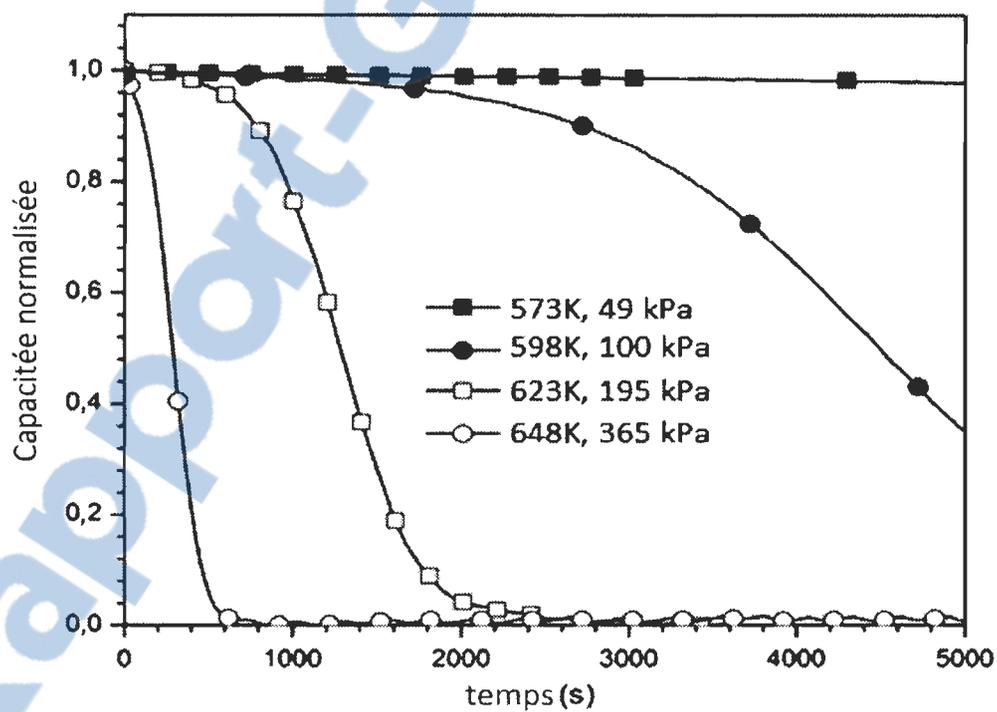
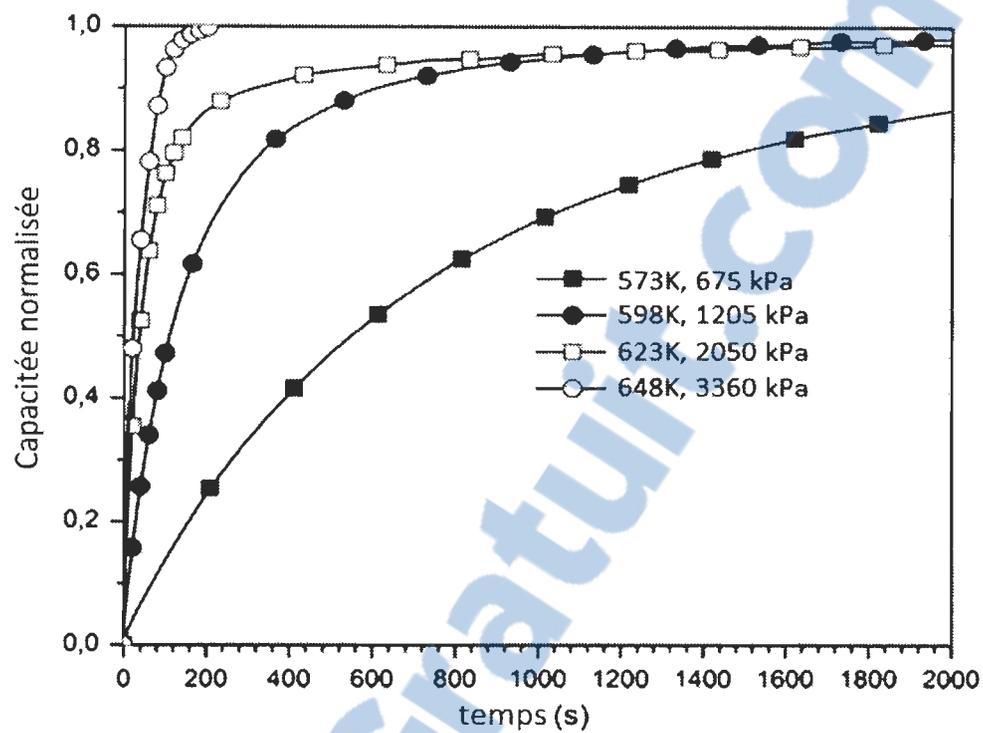


Figure 24 - Cinétiques d'absorption et de désorption à différentes températures avec une force motrice constante

3.2.3.2 – Calcul de l'étape limitative d'absorption de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois

Lors du calcul de l'étape limitative des réactions, il a été noté qu'elle ne dépendait pas de la température de mesure. Conséquemment, afin d'alléger le texte seulement les mesures à 598 et 623 K sont présentées. La Figure 25 montre les courbes modélisées ainsi que leur régression linéaire pour l'absorption. Les régressions linéaires ont été faites de 10 à 90 % de la complétion de la réaction, ce qui correspond au temps 1 et 90 secondes respectivement. Cette plage a été choisie pour éliminer les effets aux limites de la réaction. Un simple examen visuel nous permet d'éliminer quelques modèles, soit les modèles chimisorption et JMA3D vu la faible qualité de leur ajustement linéaire.

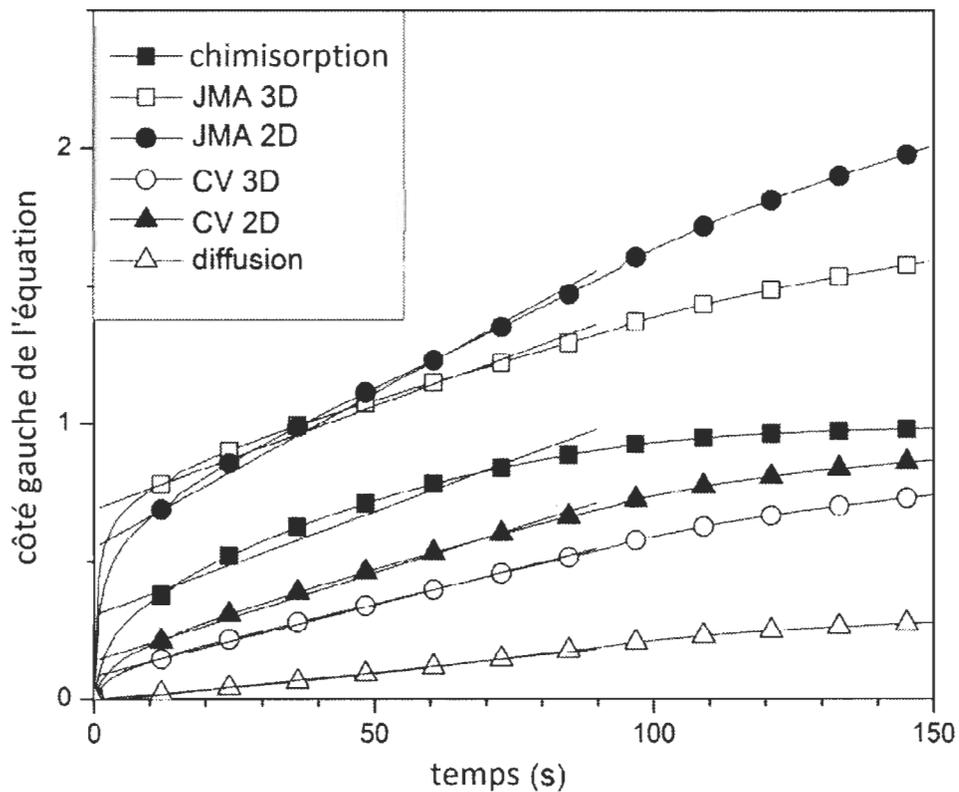


Figure 25 - Courbes de calculs d'étape limitatives d'absorption à 623 K ainsi que leur régression linéaire calculée entre 10 et 90 % de la complétion de la réaction

Le Tableau 6 présente la valeur du coefficient de régression linéaire. Plus la valeur de R^2 est près de 1, plus les données expérimentales s'approchent de la valeur théorique du modèle. On voit que trois des modèles présentent des résultats similaires, soit les modèles 'JMA2D', 'CV3D' et 'Diffusion'.

Tableau 6 - Valeurs R^2 pour les régressions linéaires d'absorption des différents modèles utilisés

Modèles	R^2
Chimisorption	0.9277
JMA2D	0.9922
JMA3D	0.9979
CV3D	0.9980
CV2D	0.9894
Diffusion	0.9975

Pour déterminer lequel ces modèles est le plus approprié pour représenter l'étape limitative, des courbes de résidus entre le modèle théorique et les courbes expérimentales ont été construites. Ces courbes pour l'absorption sont présentées sur la Figure 26.

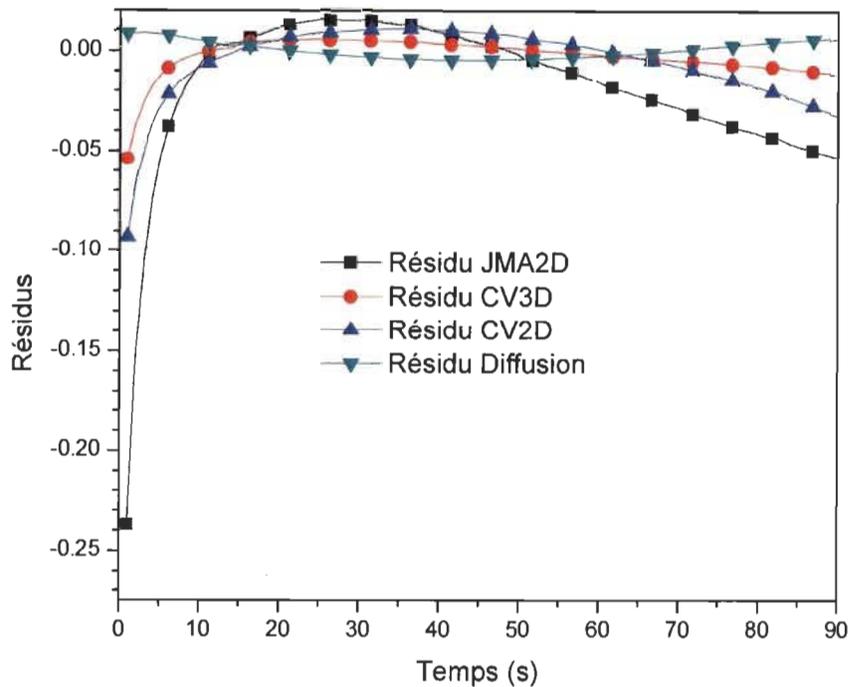


Figure 26 - Courbes de résidus du calcul d'étape limitative d'absorption à 623 K

Sur ces courbes, on voit que les modèles CV3D et Diffusion sont semblables. Le modèle JMA2D, quant à lui, diverge clairement lors des premières secondes de la réaction. Ces premières secondes sont importantes car elles représentent la majorité de la capacité absorbée. En utilisant la définition des modèles présentés dans le Tableau 5, on s'aperçoit que le modèle CV3D et celui de diffusion diffèrent en vitesse seulement. Le modèle CV3D a une vitesse constante tandis que le modèle diffusion a une vitesse décroissante. Si la vitesse diminue très lentement, les modèles CV3D et diffusion deviennent similaires. La Figure 26 montre que le résidu, à l'instant initial, de la courbe 'diffusion' est plus faible que celui de la courbe 'CV3D'. Nous pouvons donc affirmer que dans le cas de l'hydrure de magnésium laminé, l'étape limitative est la diffusion. Le modèle de diffusion est également celui rapporté dans la littérature comme étant l'étape limitative pour l'absorption dans l'hydrure de magnésium broyé mécaniquement [47].

Pour obtenir une plus grande précision sur la réaction, les courbes de calculs d'étapes limitatives d'absorption à 598 K ont été examinées. Comme le démontre la Figure 27, un ajustement linéaire ne sera possible que sur la courbe de diffusion, ce qui est en accord avec la conclusion tiré pour l'absorption à 623 K.

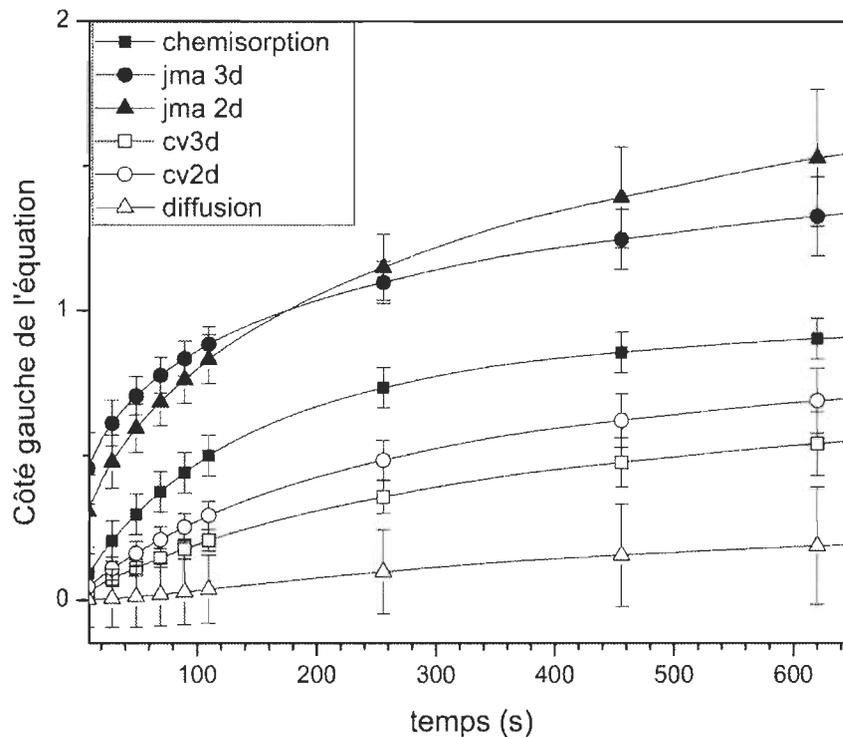


Figure 27 - Courbes de calculs d'étape limitatives d'absorption à 598 K ainsi que leur régression linéaire calculée entre 10 et 90 % de la complétion de la réaction

3.2.3.3 – Calcul de l'étape limitative de désorption de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois

La Figure 28 rapporte les courbes de calcul d'étape limitative de la désorption à 623K ainsi que leurs régressions linéaires. Par examen visuel, il est possible d'éliminer les modèles JMA2D et diffusion vu la faible qualité de leur ajustement linéaire. Le Tableau 7 donne la valeur du coefficient de régression linéaire.

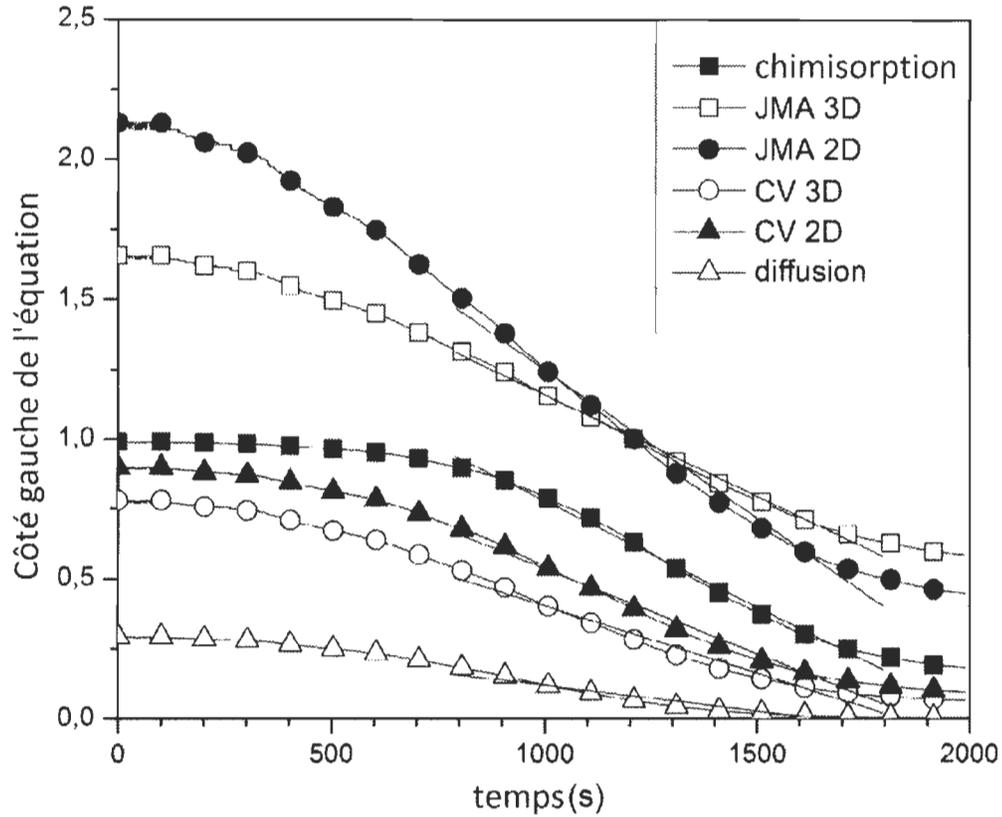


Figure 28 - Courbes de calculs d'étape limitative de désorption à 623 K ainsi que leur régression linéaire calculée entre 10 et 90 % de la complétion de la réaction

Tableau 7 - Valeurs R^2 pour les régressions linéaires de désorption des différents modèles utilisés

Modèle	Valeur R^2
Chimisorption	0.9986
JMA2D	0.9988
JMA3D	0.9960
CV2D	0.9860
CV3D	0.9940
Diffusion	0.9614

Les modèles JMA3D, CV2D, CV3D et chimisorption ont des résultats similaires, on doit donc tracer les courbes résiduelles pour trancher. Ces courbes sont présentées sur la Figure 29. Sur cette figure, on voit que la courbe résiduelle du modèle JMA3D a des valeurs limites moins divergentes que le modèle chimisorption.

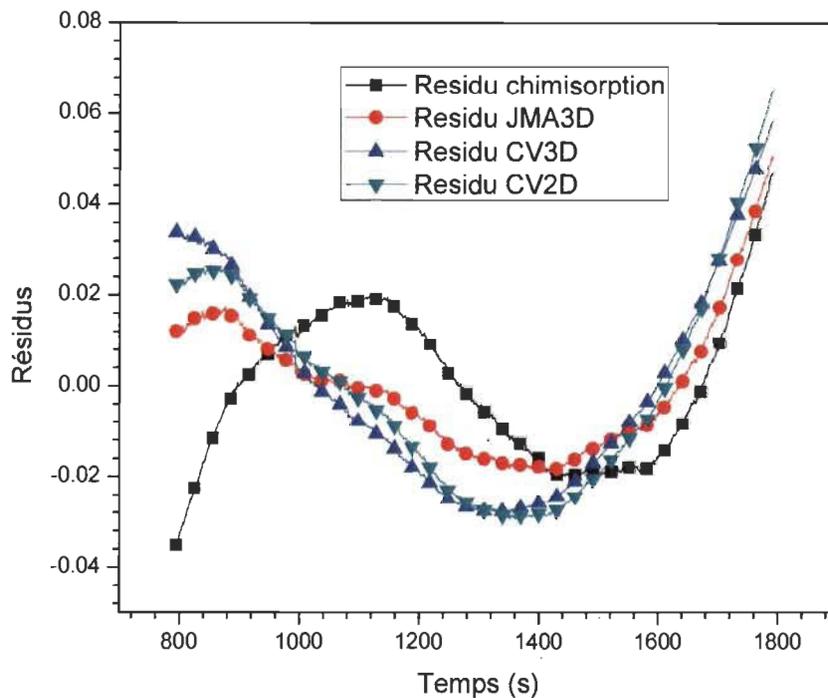


Figure 29 - Courbes de résidus du calcul d'étape limitative de désorption

L'étape limitative de la désorption pour l'hydrure de magnésium laminé est décrite par le modèle JMA3D. Dans la littérature, l'étape limitative de désorption pour un échantillon d'hydrure de magnésium broyé est décrite par le modèle de la chimisorption [47]. On voit que notre échantillon laminé a une étape limitative en désorption différente que celle d'un échantillon broyé. On peut donc conclure que pour la désorption, le laminage change l'étape limitative par rapport à celle d'un échantillon broyé. Le sommaire des résultats est présenté dans le Tableau 8.

Tableau 8 - Comparaison des étapes limitatives de l'hydrure de magnésium laminé et broyé

	Absorption	Désorption
Hydrure de magnésium broyé	Diffusion à vitesse constante	Chimisorption (contrôlé par la surface de l'échantillon)
Hydrure de magnésium laminé	Diffusion à vitesse constante ou légèrement décroissante	JMA3D (Grossissement tridimensionnel à vitesse constante d'un point de nucléation existant)

Encore une fois, pour obtenir une plus grande précision sur la réaction, les courbes de calculs d'étapes limitatives d'absorption à 598 K ont été examinées. La réaction fut aussi coupée en trois parties, soit le début de la réaction (premier 20 %) à la Figure 30, le cœur de la réaction (20 à 80 %) à la Figure 31 et la fin de la réaction (dernier 20 %), à la Figure 32.

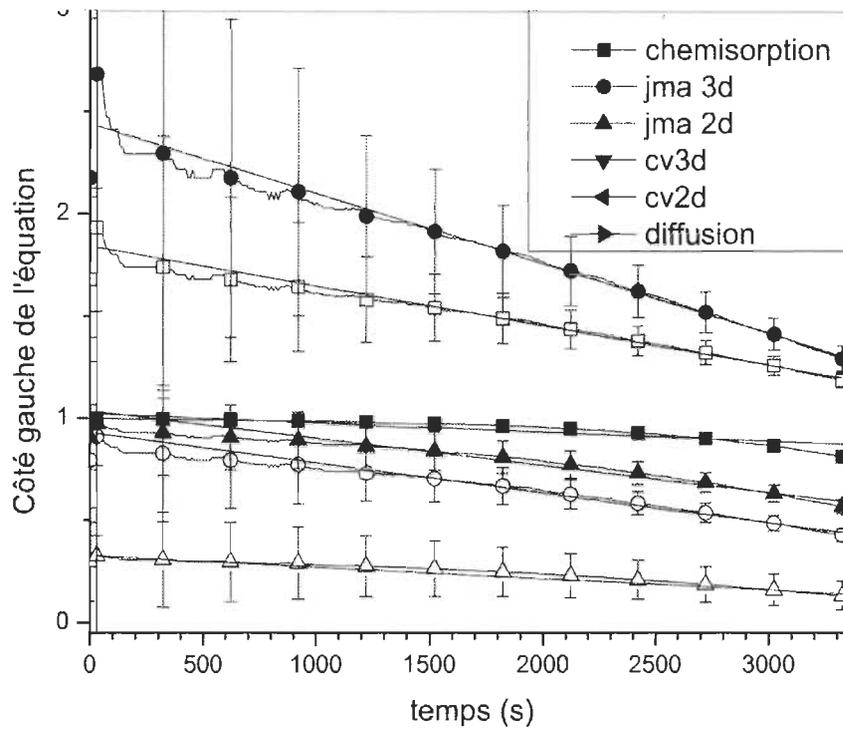


Figure 30 - Courbes de calculs d'étape limitative du début de la désorption à 598 K ainsi que leur régression linéaire

Le premier 1000 secondes semble être contrôlé par la diffusion de l'hydrogène à travers l'hydrure de magnésium pour ensuite être contrôlé par la vitesse de croissance des points de nucléations, représenté par les modèles JMA.

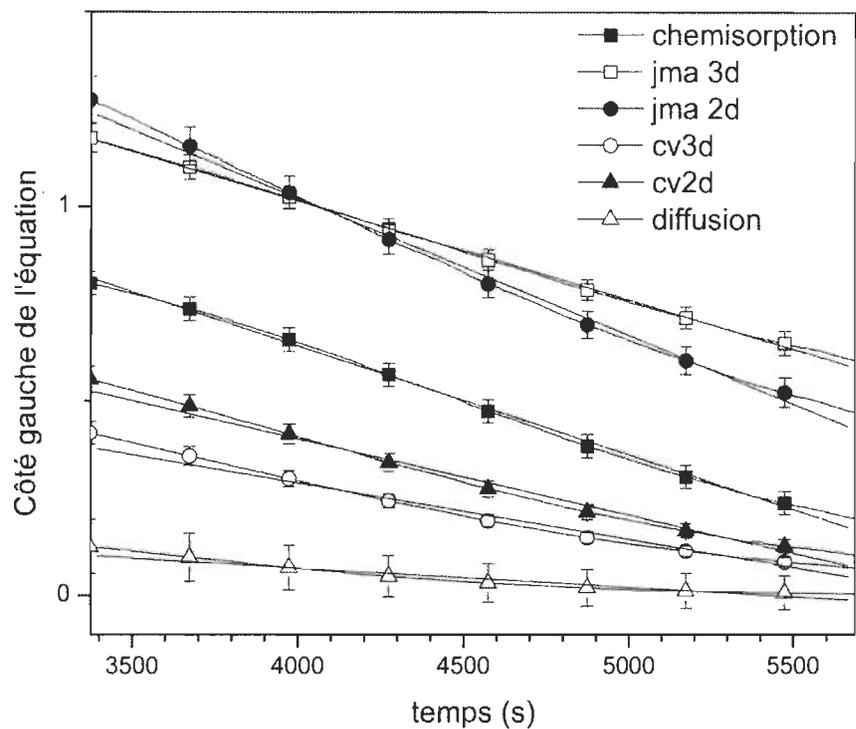


Figure 31 - Courbes de calculs d'étape limitative du cœur de la désorption à 598 K ainsi que leur régression linéaire

Le cœur de la réaction, soit de 20 à 80% de la complétion de celle-ci, semble être limité en vitesse par le modèle JMA3D. En effet, on observe un fit quasi-parfait jusqu'à environ 5500 secondes.

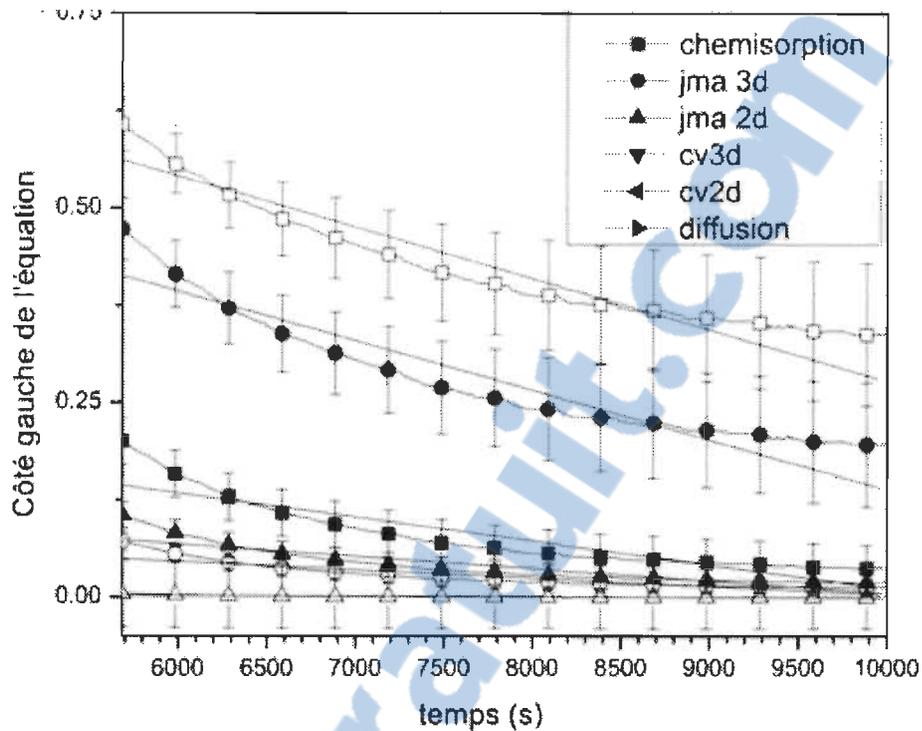


Figure 32 - Courbes de calculs d'étape limitative de la fin de la désorption à 598 K ainsi que leur régression linéaire

Le dernier 20 % de la réaction est limité par la diffusion de l'hydrogène à travers la phase magnésium.

En examinant les données présent à 598 K, nous observons que la désorption de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois semble être premièrement contrôlé par la diffusion de l'hydrogène à travers la maille pour ensuite être limité par la croissance d'un point de nucléation de magnésium pour ensuite redevenir limité par la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'échantillon. Bien que cette conclusion soit plus précise, elle est en accord avec celle tiré des observations fait à 623 K dans laquelle nous accordons l'étape limitative du cœur de la réaction comme étant décrit par le modèle JMA3D.

3.2.3.4 – Conductivité thermique de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois

La conductivité thermique de l'hydrure de magnésium a été étudiée. Quatre types d'échantillons ont été mesurés : de la poudre telle que reçue du manufacturier, de

l'hydrure de magnésium laminé, de l'hydrure de magnésium laminé et ensuite réduit en poudre et une pastille d'hydrure pressé. Le Tableau 9 présente les résultats des tests de conductivité thermique.

Tableau 9 - Résultats de tests de conductivité thermique de l'hydrure de magnésium

Échantillon	Conductivité thermique (W/(m*K))
Poudre d'hydrure de magnésium tel que reçu	0.11
Poudre d'hydrure de magnésium broyé mécaniquement	0.09
Poudre d'hydrure de magnésium laminé et réduit en poudre	0.11
Poudre d'hydrure de magnésium non laminé, compressé en pastille	1.21

De ces résultats, on voit que l'effet du laminage sur la conductivité thermique est minimal. L'hydrure de magnésium non laminé et pressé a logiquement la plus haute conductivité thermique, ceci nous indique que le laminage est potentiellement meilleur pour la conductivité thermique que le broyage mécanique puisqu'il compresse la poudre en plaquette. Dans les applications industrielles, la conductivité thermique de l'hydrure de magnésium est améliorée en ajoutant 10 % de graphite naturellement expansé [48, 49].

3.2.3.5 – Résonance magnétique nucléaire de l'hydrure de magnésium laminé cinq fois

La Figure 33 présente des courbes de résonance magnétique nucléaire. Cette technique sonde le temps de relaxation des spins magnétiques de l'échantillon après une impulsion magnétique contrôlée. Succinctement, un premier champ magnétique statique aligne les pôles (positifs et négatifs) de l'échantillon. Un second champ magnétique est pulsé pour désorienter les pôles et le temps de retour à la norme est mesuré. Trois mesures ont été faites, une première à température de pièce, une deuxième après avoir chauffé à 673 K et une troisième après que l'échantillon soit ramené à la température de pièce.

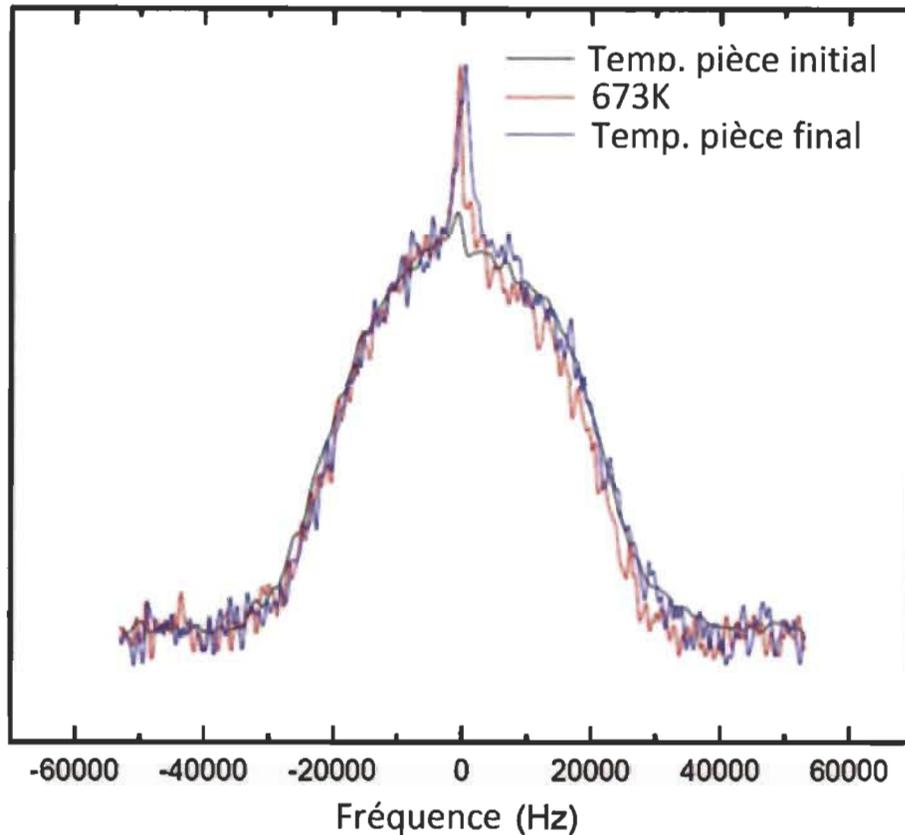


Figure 33 - Mesures de résonance magnétique nucléaire de l'hydruure de magnésium laminé 5 fois

Ces courbes ne présentent aucune différence sauf un pic étroit autour de l'origine. La cloche gaussienne de la courbe indique une diffusion très lente de l'hydrogène dans la maille de l'hydruure de magnésium. Le pic, apparaissant lors de la mesure à 673K, est dû à une désorption partielle d'hydrogène lors du chauffage. Le pic étant encore présent lors du retour à température ambiante nous indique que l'hydrogène est demeuré sous sa forme gazeuse lors de la descente en température et n'a pas été absorbé par le magnésium.

La Figure 34 présente le temps de relaxation de l'énergie des spins dipolaires. Cette technique de mesure est sensible aux mouvements atomiques modulant l'interaction

dipôle-dipôle. Ces mouvements sont actifs entre 623 et 673 K seulement. Une comparaison avec la littérature ne démontre aucun changement du temps de relaxation dipôle-dipôle entre un échantillon laminé et un échantillon tel que reçu [50].

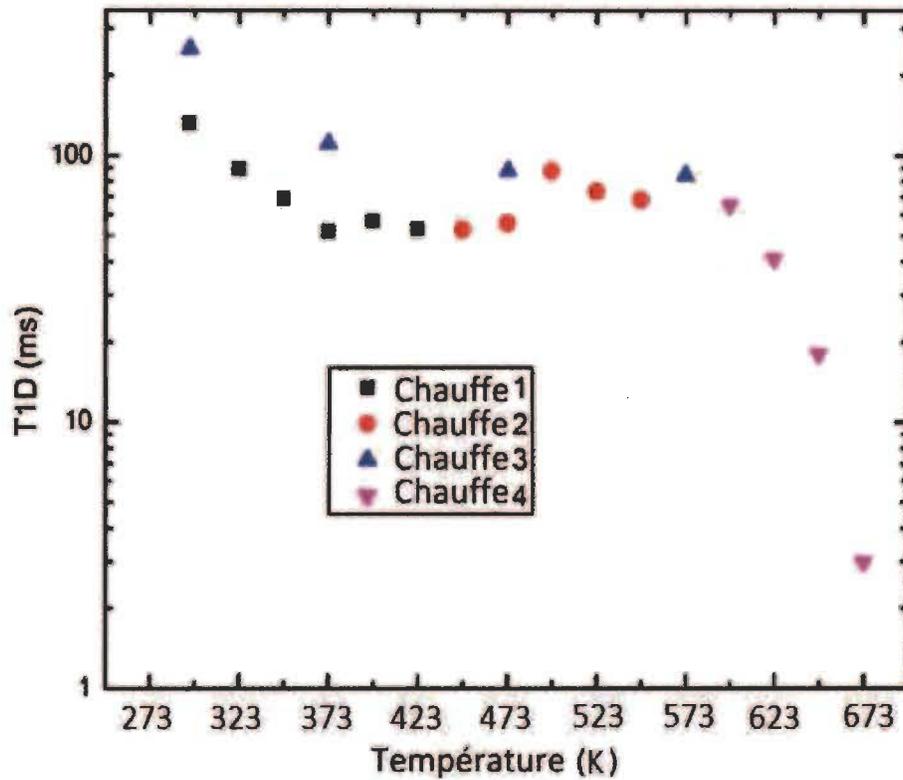


Figure 34 - Mesures de temps de relaxation en fonction de la température

Ces données nous indiquent que le laminage n'accélère pas la diffusion de l'hydrogène à travers la maille de l'hydrure. L'énergie apportée à l'échantillon lors du laminage ne sert qu'à compresser la poudre et réduire la taille des particules, mais ne crée pas des interfaces internes où la dynamique des atomes d'hydrogène est changée comme dans le cas du broyage mécanique [50].

3.2.4 – Conclusion

Dans cet article, il a été démontré que l'étape limitative de la réaction d'absorption d'hydrogène est la même pour les échantillons laminés et broyés mécaniquement. La réaction est contrôlée par un procédé de diffusion, ayant possiblement une vitesse légèrement décélérante pour les échantillons laminés. Lors de la désorption, l'étape limitative des échantillons laminés est décrite par le modèle JMA3D. La définition de ce modèle est l'opposé du modèle de diffusion présent lors de l'absorption. Il semblerait donc que l'absorption et la désorption d'hydrogène de l'hydruure de magnésium laminé empruntent un mécanisme semblable, mais inverse. Il a été démontré que la conductivité thermique des échantillons laminés est légèrement supérieure à celle des échantillons broyés mécaniquement. Ce résultat est logique puisque le broyage mécanique réduit grandement la taille des grains de poudre dans l'échantillon. Cette réduction de la taille des grains entraîne une augmentation de la surface de contact entre les grains. Chaque frontière inter granulaire agit telle une barrière thermique et la conductivité thermique du matériau est donc réduite. Des tests de résonance magnétique nucléaire ont aussi été faits sur les échantillons laminés et démontrent que le laminage n'accélère pas la diffusion de l'hydrogène dans la matrice d'hydruure de magnésium.

3.3 – Étude de l'effet de la morphologie sur les propriétés d'activation du magnésium

3.3.1 – Introduction et contexte

La première transformation du magnésium en hydruure de magnésium (activation) demande habituellement une haute pression d'hydrogène, une haute température et est très lente.

Pour améliorer la cinétique d'activation des échantillons, les méthodes SPD sont utilisées mais les matériaux résultants ont souvent une surface spécifique très petite. Lors de l'activation à l'hydrogène des échantillons, la surface de contact entre le matériau et l'hydrogène est alors très petite. Il est logique de penser qu'une plus grande surface de contact avec l'hydrogène amènera une augmentation de la vitesse d'activation. Il est cependant important de qualifier cette augmentation et d'étudier l'impact de l'outil utilisé

lors de la réduction en poudre sur les propriétés de stockage d'hydrogène du matériau [51].

3.3.2 – Méthodes expérimentales

Cinq échantillons de magnésium ont été étudiés. La description des échantillons est présentée sur le Tableau 10.

Tableau 10 - Nom et technique de synthèse d'échantillons de magnésium

Nom de l'échantillon	Description des techniques de synthèse
Mg	Plaquette de magnésium pur coupé d'un lingot
Mg limé	Morceau de magnésium pur limé
Mg L25	Morceau de magnésium pur laminé 25 fois
Mg L25 + limé	Morceau de magnésium pur laminé 25 fois et ensuite limé
Mg limé + L25	Morceau de magnésium pur limé et ensuite laminé 25 fois

Une plaquette de magnésium coupé d'un lingot pur a été utilisée comme référence. Un morceau de ce lingot a ensuite été limé afin de mesurer l'effet du limage. Pour démontrer l'effet du laminage sur l'activation à l'hydrogène, un morceau a été laminé 25 fois. Les deux derniers échantillons sont des combinaisons du laminage et du limage. L'un a été premièrement laminé et ensuite limé alors que l'autre a été limé et ensuite laminé.

La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Les propriétés d'absorption et de désorption des échantillons sont mesurées sur un appareils PCT.

3.3.3 – Résultats

3.3.3.1 – Effet du laminage et du limage sur la morphologie du magnésium

La Figure 35 illustre la morphologie des échantillons. L'image (A) montre l'effet du laminage sur la surface. La déformation de la plaque se fait dans la direction de laminage et la surface demeure relativement lisse. L'image (B) montre l'effet du limage sur un morceau de magnésium. Comme il est possible de voir, chaque morceau présente un côté lisse, où le couteau de la lime est passé, et un côté rugueux présentant des terrasses glissées les unes sur les autres par la force de compression lors du limage. L'image (C) présente la surface de l'échantillon limé et subséquentement laminé. La surface de cet échantillon ressemble à celle de l'échantillon laminé seulement. La différence étant que la surface de l'échantillon limé et laminé est beaucoup plus craquelée. L'intérieur des fissures montre que sous sa surface fragile, l'échantillon ressemble à un agrégat de petites lamelles superposées. Ceci pourrait être dû à l'exposition à l'oxygène lors du limage. Le limage expose du magnésium métallique provenant de l'intérieur du lingot à l'oxygène de l'air qui alors oxyde le magnésium. Lors du laminage de la poudre limé, le laminage se fait entre des particules enrobées d'oxyde qui empêche, du moins partiellement, la fusion des copeaux du limage en plaquette. L'image (D) montre l'échantillon laminé et subséquentement limé. Aucune différence de morphologie n'est notable entre l'échantillon laminé et limé, et celui limé seulement.

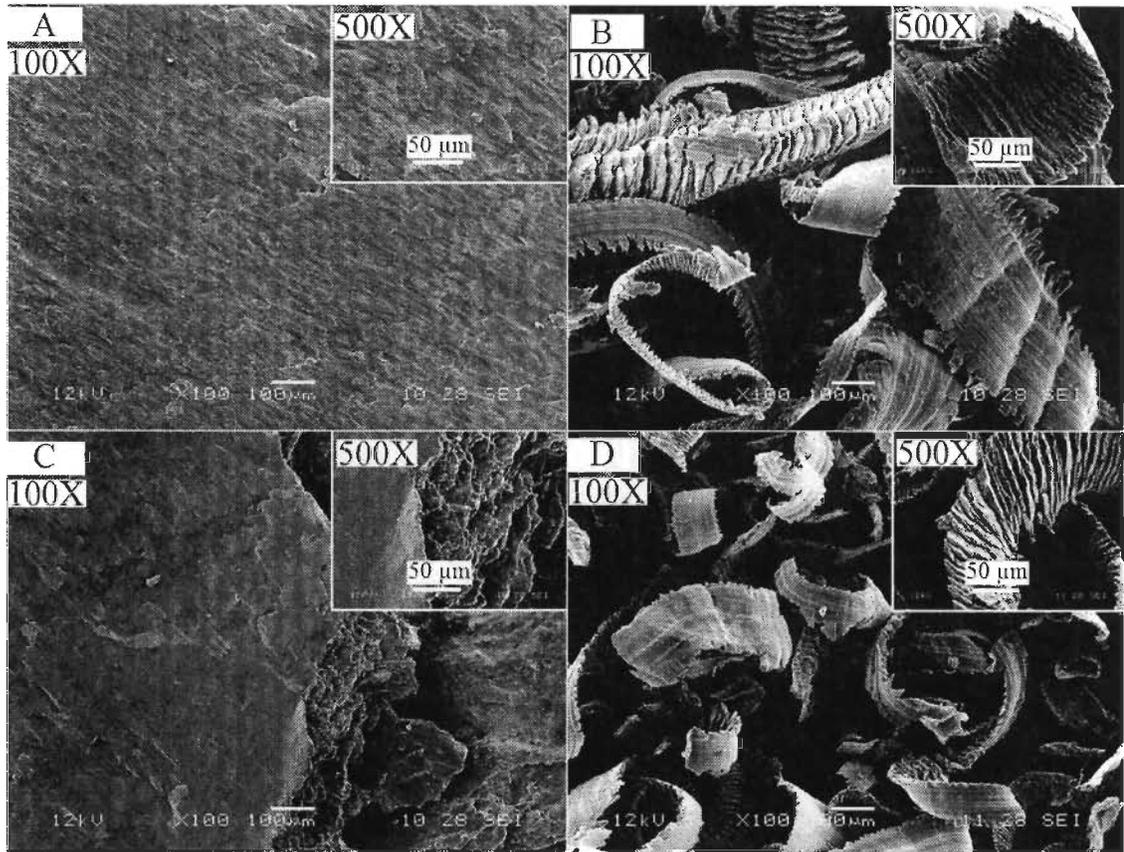


Figure 35 - Images MEB: A – Mg laminé, B – Mg limé, C – Mg limé et ensuite laminé, D – Mg laminé et ensuite limé.

3.3.3.2 – L’effet du limage sur les courbes d’activation à l’hydrogène du magnésium
 Les courbes d’activation à l’hydrogène de ces échantillons sont illustrées sur la Figure 36. La référence, soit le morceau de magnésium, n’absorbe pas, même après 24 h d’exposition à 2 MPa d’hydrogène et 623 K. Ceci est principalement dû à la faible surface spécifique.

En limant un morceau de magnésium, nous augmentons la surface spécifique de l’échantillon et l’activation est améliorée. L’échantillon limé atteint la pleine capacité d’hydrogène après environ 24 h.

Le laminage élimine le temps d’incubation de l’échantillon, mais la pleine capacité d’hydrogène n’est pas atteinte. L’échantillon sature relativement rapidement à une valeur d’environ 2 % massique d’hydrogène.

Le laminage d'un échantillon préalablement limé est nuisible comparativement aux techniques seules. La cinétique est très lente et le temps d'incubation de l'ordre de celui de l'échantillon limé seulement. La combinaison inverse, soit de laminier en premier et limer ensuite, présente les meilleurs résultats de l'étude en termes de capacité et de cinétique d'activation à l'hydrogène. Cette procédure tire bénéfice des deux techniques, soit un temps d'incubation écourté par le laminage ainsi qu'une surface spécifique élevée due au limage. La présence d'une différence entre l'échantillon laminé et limé et celui limé seulement nous indique que l'effet du laminage n'est pas totalement perdu lors du limage. Il est notable que dans tous les cas, sauf pour le morceau de magnésium pur et l'échantillon laminé seulement, le temps d'incubation des échantillons est toujours de l'ordre de 12 000 s. Ce temps pourrait être le temps nécessaire pour fissurer la couche d'oxyde en surface.

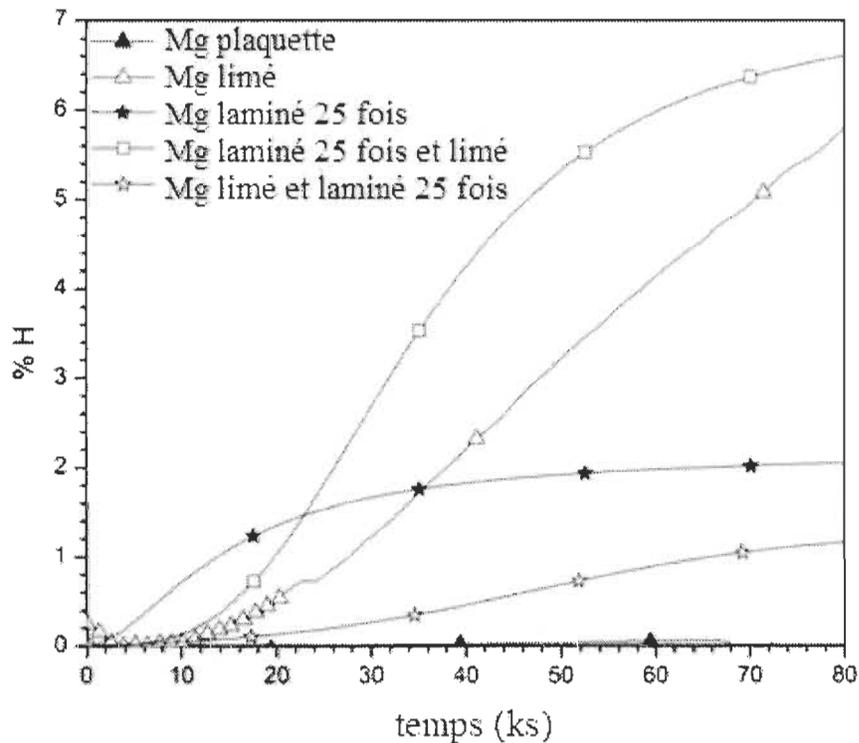


Figure 36 – Première absorption d'hydrogène de différents échantillons de magnésium

Les courbes de désorption des échantillons sont présentées sur la Figure 37. Les courbes se comportent de la même façon qu'en absorption. Il est encore une fois possible de voir que le laminage réduit le temps d'incubation et que le limage d'un échantillon laminé accélère sa cinétique de désorption.

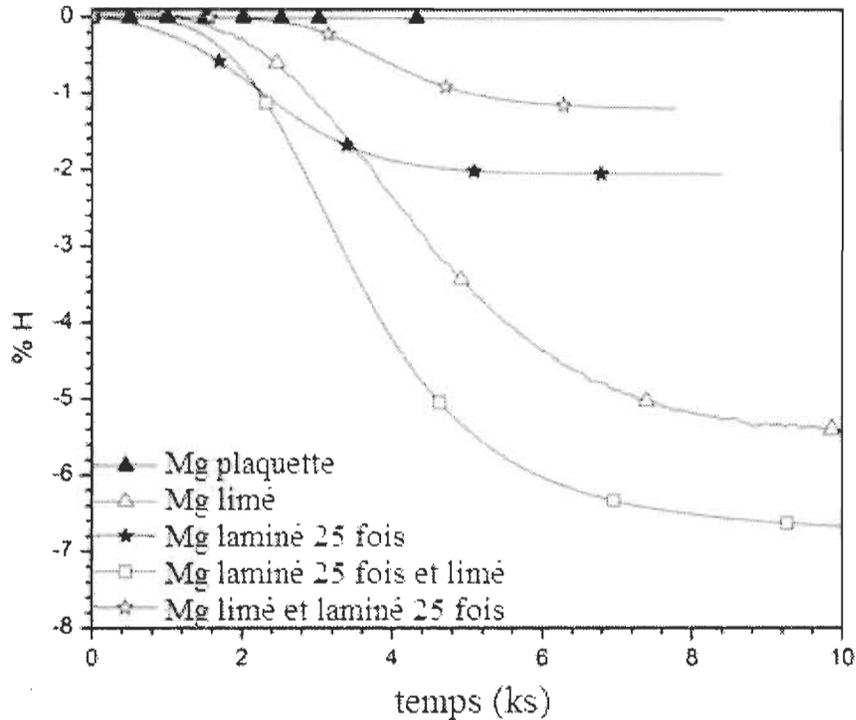


Figure 37 – Première désorption d'hydrogène de différents échantillons de magnésium

3.3.4 – Conclusion

Dans cet article, l'effet de la morphologie sur l'activation à l'hydrogène de nos échantillons a été étudié et les résultats démontrent qu'une simple augmentation de la surface de l'échantillon contribue grandement à l'accélération du procédé d'activation. Il a été démontré qu'il est possible d'utiliser des techniques simples et peu dispendieuses pour réduire l'échantillon en poudre et ainsi améliorer grandement ses propriétés de réactions à l'hydrogène. Plus de recherche doit être effectuée sur l'automatisation ainsi

que le développement de ces techniques simples pouvant potentiellement réduire l'utilisation de machinerie complexe et ainsi simplifier l'industrialisation des applications utilisant les hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène.

3.4 – L'effet de l'ECAP à différentes températures sur les propriétés d'activation du ZK60

3.4.1 – Introduction et contexte

L'utilisation de l'ECAP à haute température a été rapportée comme améliorant les propriétés d'hydruration du ZK60 [11-14]. Nous avons comparé l'ECAP à différentes températures pour mieux comprendre le mécanisme apportant une amélioration au système. Dans cette étude, des barreaux de ZK60 sont soumis à une seule passe d'ECAP à quatre différentes températures, soit approximativement 300 K (température de la pièce), 443 K, 473 K et 523 K.

3.4.2 – Méthodes expérimentales

Des barreaux de 120 par 124 mm d'alliage ZK60, composé de 4.95 % poids de Zn, 0.71 % poids de Zr et le reste de magnésium, ont été utilisés pour étudier l'effet de l'ECAP sur le ZK60. Les barreaux d'alliage ont été recouverts d'une couche de graphite en aérosol afin de réduire la friction entre le barreau et les parois de la matrice d'ECAP. L'angle entre les conduits de la matrice (angle Φ de la Figure 6) était de 110 degrés. La matrice était équipée d'élément chauffant permettant l'ECAP à haute température. Pour chaque échantillon, une seule passe ECAP a été effectuée.

Pour essayer de mieux comprendre l'effet de l'ECAP sur l'activation de l'alliage ZK60, la diffraction de neutrons a été utilisée. L'échantillon a été exposé au deutérium de façon à ce qu'il en absorbe une petite quantité. Les changements aux patrons de diffraction de neutrons sont alors étudiés pour tenter de comprendre le mécanisme d'activation du système. La diffraction de neutron a été faite dans les laboratoires du centre canadien de faisceau de neutrons à Chalk River en Ontario sur le diffractomètre C2 Dualspec.

Les propriétés d'absorption d'hydrogène ont été mesurées sur un appareil PCT. L'absorption a été faite à une pression de 2 MPa et une température de 623 K.

3.4.3 – Résultats

3.4.3.1 – Absorption d'hydrogène

La Figure 38 montre les courbes d'activation à l'hydrogène des échantillons passés à l'ECAP une seule fois.

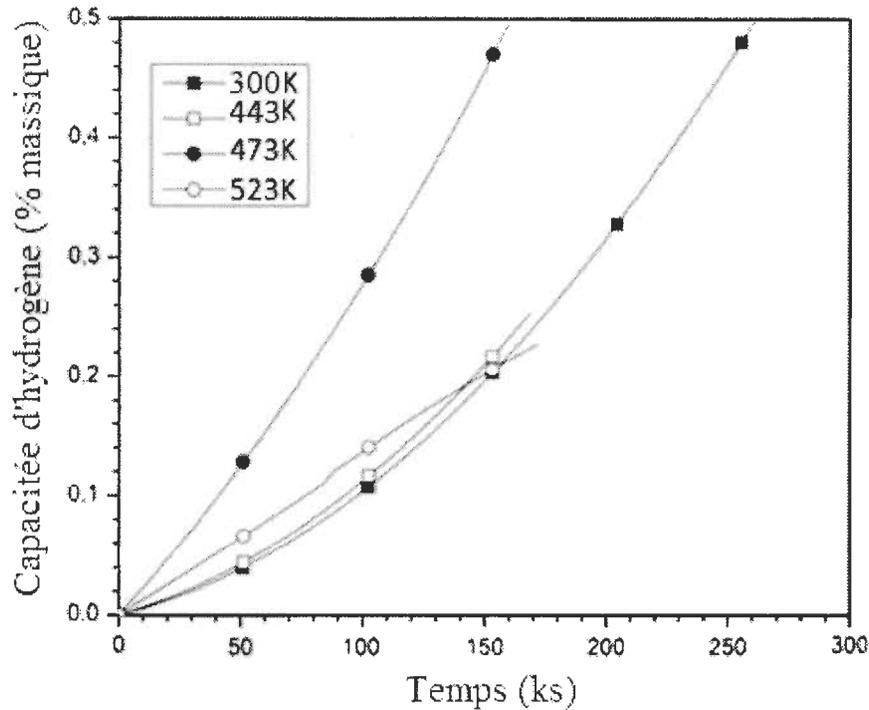


Figure 38 - Courbes d'activations d'échantillons de ZK60 traités à l'ECAP à différentes températures

Tel qu'on peut le voir, une seule passe à l'ECAP n'est pas suffisante pour l'amélioration de la courbe d'absorption de l'alliage avec une absorption de moins d'un pourcent d'hydrogène massique après deux jours d'exposition à l'hydrogène. Pour améliorer l'activation du matériau, un deuxième procédé ou plusieurs passes d'ECAP seront nécessaires. Un effet peut tout de même être perçu. L'augmentation de la température de l'ECAP semble être bénéfique jusqu'à 473K. Après cette température, l'effet de l'ECAP sur les propriétés d'absorption de l'alliage change et l'absorption devient plus lente.

3.4.3.2 – Diffraction de neutrons

La Figure 39 montre les patrons de diffraction de neutrons de l'alliage de magnésium ZK60.

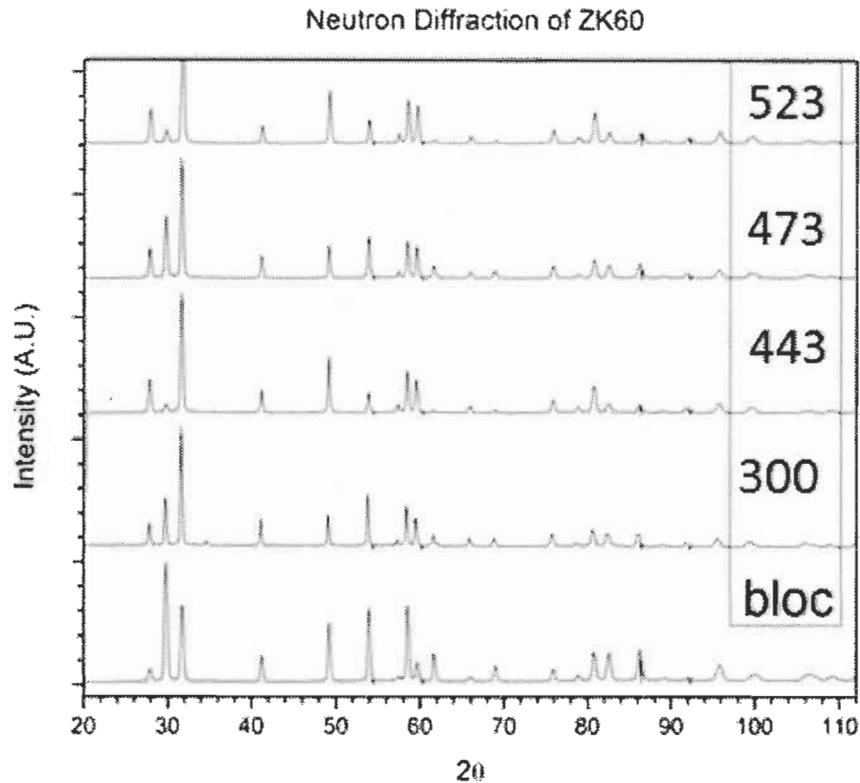


Figure 39 - Diffraction de neutrons du ZK60 préparé par ECAP à différentes températures

Après une seule passe à l'ECAP, les patrons diffèrent passablement les uns des autres, principalement en ce qui a trait à la texture. Ces différentes textures peuvent s'expliquer par l'orientation différente des blocs utilisés lors de la diffraction. En changeant l'orientation physique du bloc lors de la diffraction de neutrons, l'intensité relative des pics sera changée. Il est d'ailleurs bien connu qu'après une passe ECAP la texture du bloc est inhomogène [41]. Une comparaison physiquement significative ne peut se faire que sur la taille des cristallites et la déformation. Le Tableau 11 présente le paramètre

thermique ainsi que la microdéformation de la phase magnésium de l'alliage obtenu à partir de l'affinement Rietveld. Le paramètre thermique représente la vibration des atomes sur leurs sites dans la maille cristalline.

Tableau 11 – Paramètres cristallographiques de la phase Mg dans le ZK60 traité par ECAP à différentes températures. La valeur entre parenthèse représente l'erreur sur le dernier chiffre.

Échantillon	Microdéformation (%)	Paramètre thermique
ZK60 bloc	0.113(3)	1.10(4)
ZK60 ECAP 300K	0.074(3)	1.59(6)
ZK60 ECAP 443K	0.097(2)	1.64(4)
ZK60 ECAP 473K	0.098(3)	1.92(6)
ZK60 ECAP 523K	0.105(2)	1.54(3)

Comme on peut le voir, une seule passe d'ECAP permet de diminuer la micro tension dans la phase magnésium. De plus, la relaxation de la micro tension est plus intense pour les plus basses températures. Ce résultat n'est pas très surprenant puisque plus la température d'ECAP est basse, plus l'échantillon a tendance à se fracturer, relâchant ainsi une partie de la tension de l'échantillon. Ceci nous indique que la micro tension à l'intérieur de l'échantillon est probablement liée aux effets remarqués lors des cinétiques d'activation à l'hydrogène. La taille des cristallites n'est pas présentée car lors de l'affinement, la valeur de la taille des cristallites était à la valeur maximale permise par le calcul. Ceci nous indique donc qu'une seule passe à l'ECAP n'est pas suffisante pour réduire la taille des cristallites.

3.4.4 – Conclusion préliminaire

L'effet de la température d'ECAP sur l'alliage ZK60 a été investigué par rapport aux propriétés d'absorption d'hydrogène et de la taille des cristallites. Plus de recherches devront être faites sur le sujet, par exemple, plusieurs passes d'ECAP, une combinaison de températures et une meilleure investigation de la transition entre 473 et 523 K.

3.5 – L'effet du forgeage sur la poudre et un cylindre de magnésium

3.5.1 – Introduction et méthodes expérimentales

Pour étudier l'effet du forgeage sur le magnésium, de la poudre de magnésium a été pressée afin d'en produire des pastilles. Trois pressions de pastillage ont été testées, soit 17, 33 et 50 MPa. Ces pastilles ont ensuite été placées dans une matrice de forgeage et une masse de 23 kg a été relâchée sur la matrice d'une hauteur de 50, 100 et 150 cm. Les pastilles obtenues ont ensuite été limées pour augmenter leur surface et ainsi améliorer la cinétique d'activation des échantillons. Les propriétés d'absorption d'hydrogène ont été mesurées sur un appareil PCT fait maison. L'absorption a été faite à une pression de 2 MPa et une température de 623 K tandis que la désorption est faite à 0.1 MPa à 623 K.

3.5.2 – Résultats

La Figure 40 montre l'effet d'utiliser différentes pressions de pastillage lors de la préparation des pastilles de magnésium.

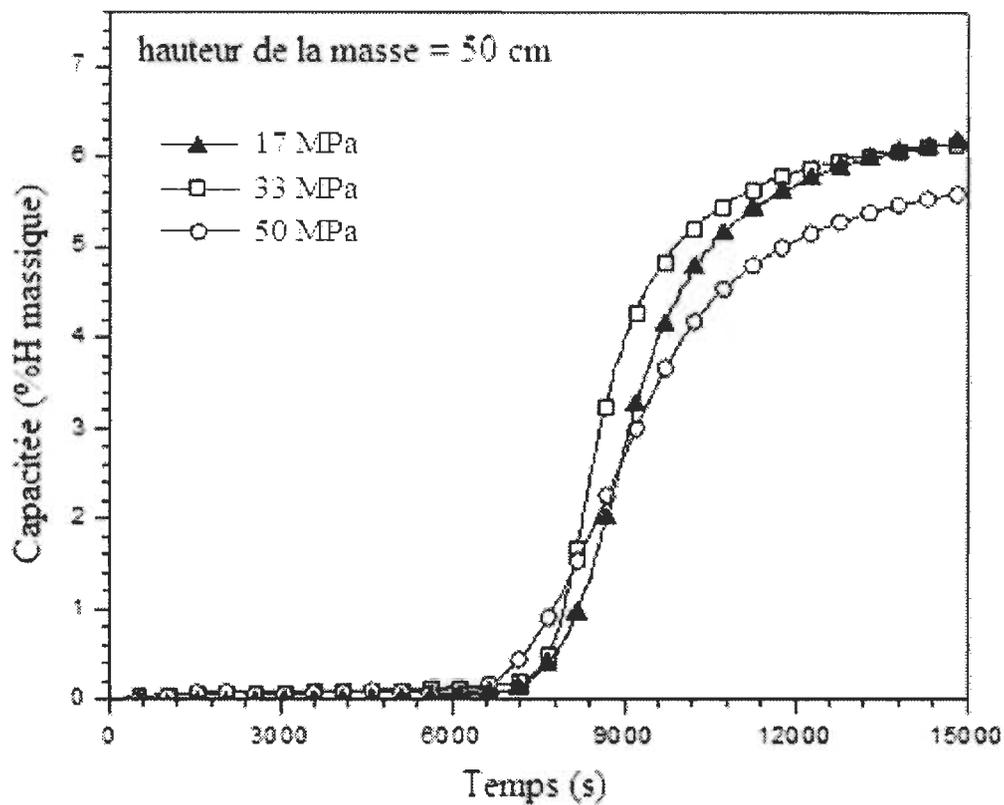


Figure 40 - Courbes d'activation à l'hydrogène d'échantillons de magnésium pressés à différentes pressions et forgés

Les échantillons ont été pressés et ensuite forgés une seule fois en relâchant la masse d'une hauteur de 50 cm. Dans les limites d'incertitudes de ce type de mesures, il semble que la pression de pastillage a peu d'effet sur la cinétique d'activation.

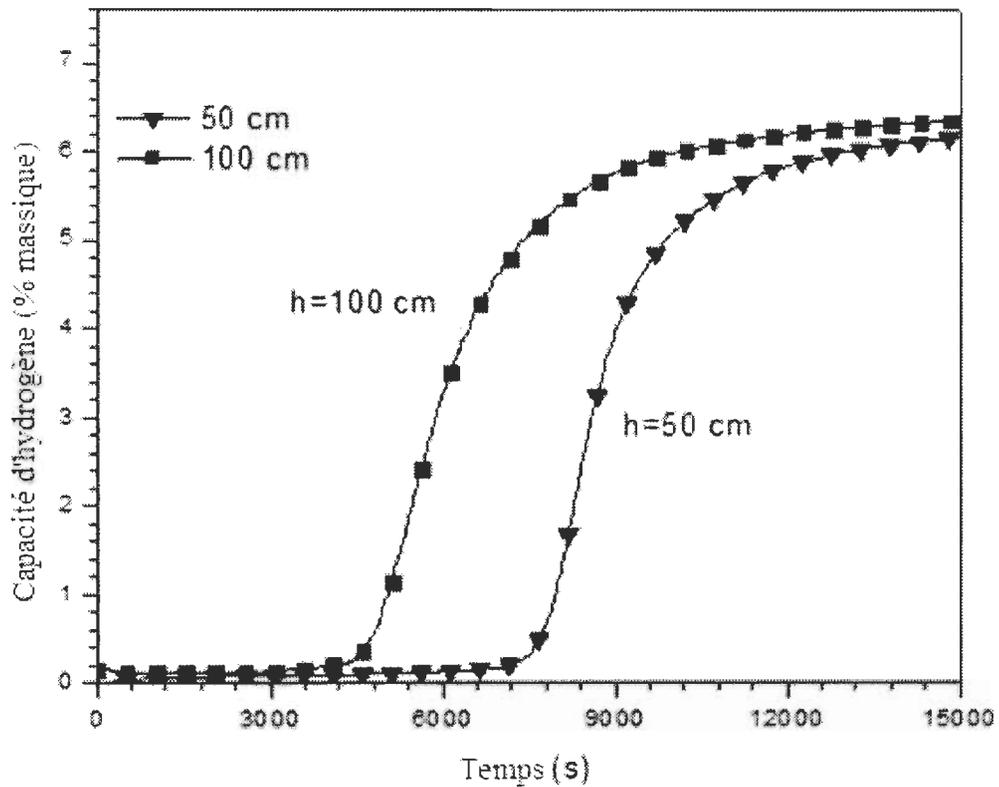


Figure 41 - Courbes d'activation à l'hydrogène d'échantillons de magnésium en fonction de la hauteur initiale de la masse d'impact de forgeage

Tel qu'illustré sur la Figure 41, l'amélioration de la cinétique d'activation est plus importante lorsque l'énergie cinétique de la masse est plus grande. L'amélioration est principalement causée par la réduction du temps d'incubation.

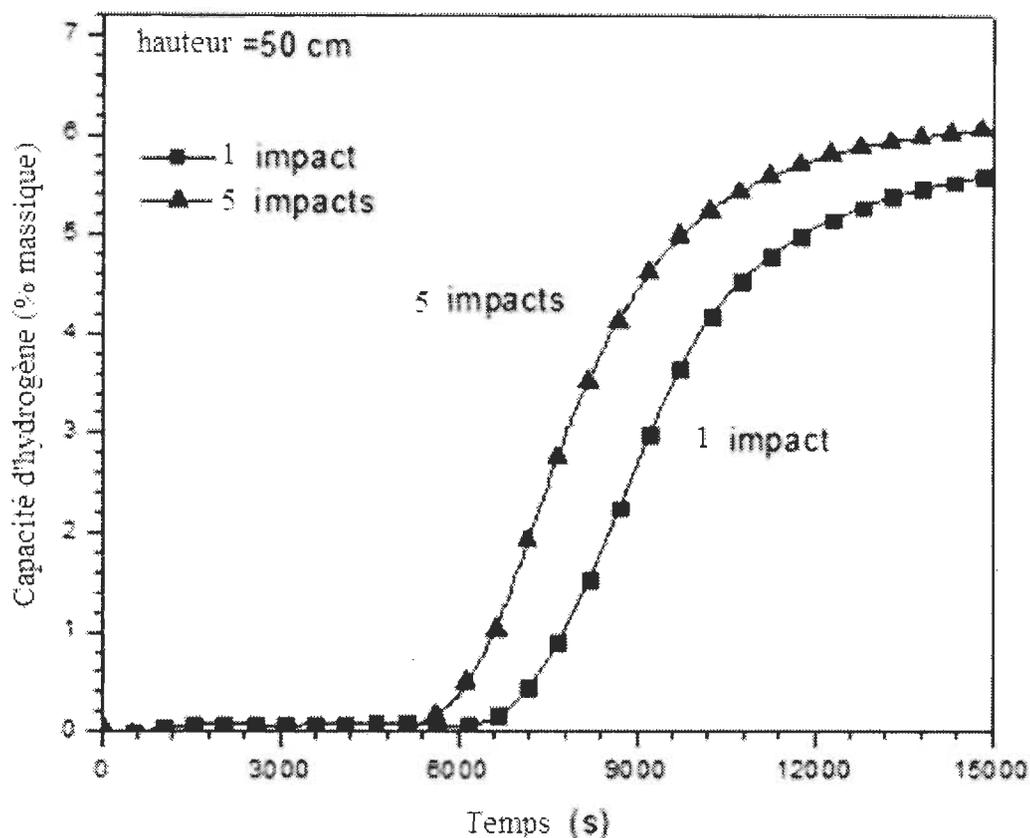


Figure 42 - Courbes d'activation à l'hydrogène d'échantillons de magnésium ayant subi un différent nombre d'impacts de forgeage

La Figure 42 montre l'effet de plusieurs impacts sur l'échantillon. Il semblerait qu'un plus grand nombre d'impacts soit bénéfique pour les propriétés d'absorption d'hydrogène du magnésium. Cependant, en comparant avec la Figure 41, on voit que la hauteur de chute de la masse a un effet plus grand que le nombre d'impacts.

3.5.3 – Conclusion préliminaire

Le forgeage de pastilles de magnésium a été fait en utilisant différentes hauteurs, un nombre d'impacts différent ainsi qu'une pression de compression de pastillages différente. Les résultats montrent une amélioration de la cinétique d'activation des échantillons avec l'augmentation de l'énergie cinétique de la masse. L'augmentation du

nombre d'impacts est aussi bénéfique à la cinétique d'activation mais de façon moins importante que l'augmentation de la hauteur initiale de la masse. La pression de pastillage semble avoir un effet négligeable sur les échantillons.

CHAPITRE 4

4 – Conclusion et travaux futurs

Les travaux de cette thèse de doctorat s'incorporent aux efforts visant à améliorer les techniques de synthèse des hydrures métalliques en augmentant leur rendement énergétique ainsi qu'en facilitant le processus d'activation à l'hydrogène des matériaux. Ces deux critères sont directement liés au coût de production, et donc à l'utilisation à grande échelle des hydrures métalliques.

Nous avons utilisé les techniques dites de déformation plastique sévère (SPD) pour créer des défauts dans la structure cristalline de nos échantillons tout en les rendant nanométriques, améliorant ainsi ses propriétés d'activation à l'hydrogène. Plus particulièrement, nous avons étudié le laminage, l'ECAP, le forgeage, le limage ainsi qu'une combinaison du laminage et du broyage mécanique.

Il a été démontré que les techniques utilisées sont généralement efficaces pour améliorer l'activation à l'hydrogène du magnésium. Dans cette section, nous présentons les conclusions tirées des différents sujets d'étude ainsi que quelques idées de travaux futurs pour la préparation des hydrures métalliques.

4.1 – Le laminage du magnésium et de l'hydrure de magnésium

4.1.1 – Le laminage du magnésium

Il a été démontré que le laminage du magnésium élimine le temps d'incubation avant l'absorption mais l'échantillon présente une capacité réduite puisque l'absorption rapide se passe en surface seulement. Il a aussi été démontré que le magnésium laminé et subséquemment broyé avec une petite quantité d'hydrure de magnésium s'active très rapidement.

4.1.2 – Le laminage de l'hydrure de magnésium

Il a été établi que l'étape limitative de la réaction d'absorption d'hydrogène ne change pas entre les échantillons laminés et broyés mécaniquement. La réaction est contrôlée par un procédé de diffusion, ayant possiblement une vélocité légèrement décélérante pour les échantillons laminés. Lors de la désorption, l'étape limitative des échantillons laminés est mieux représentée par le modèle JMA3D. La définition de ce modèle est l'opposé du

modèle de diffusion représentant l'absorption. Il semblerait donc que l'absorption et la désorption d'hydrogène de l'hydrure de magnésium laminé empruntent un mécanisme semblable, mais inverse. Nous avons trouvé que la conductivité thermique des échantillons laminés est légèrement supérieure à celle des échantillons broyés mécaniquement. Ce résultat est logique puisque le broyage mécanique réduit grandement la taille des grains de poudre dans l'échantillon. Cette réduction de la taille des grains entraîne une augmentation de la surface de contact entre les grains. Chaque frontière intergranulaire agit comme une barrière thermique et la conductivité thermique du matériau est donc réduite. Des tests de résonance magnétique nucléaire ont aussi été faits sur les échantillons laminés et démontrent que le laminage n'accélère pas la diffusion de l'hydrogène dans la matrice d'hydrure de magnésium.

Le laminage de l'hydrure de magnésium est très efficace pour réduire la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique, accélérant du même coup les cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène de l'échantillon.

Lors du laminage sous différentes atmosphères avec un même laminoir, la taille des cristallites a été réduite de la même façon et la protection contre l'oxygène et l'humidité a été démontrée comme étant bénéfique après cinq laminages. Il a toutefois été remarqué que la concentration d'oxygène et d'humidité lors du laminage influe grandement sur les cinétiques d'absorption et de désorption d'hydrogène de l'hydrure de magnésium. Un meilleur contrôle des conditions expérimentales sera essentiel à la continuité de cette investigation. Par exemple, une soupape anti retour devrait être placée à la sortie de la boîte à gants pour empêcher l'entrée de gaz provenant de l'extérieur de la boîte lors de manipulations. Le laminage avec un débit d'argon localisé autour des rouleaux pourrait aussi être bénéfique en concentrant l'argon autour du processus de laminage mais le flux devra être minutieusement ajusté pour ne pas faire voler la poudre de départ.

4.2 – L'effet de l'augmentation de la surface de contact entre l'échantillon et l'hydrogène

L'effet de la morphologie sur l'activation à l'hydrogène de nos échantillons a été étudié et les résultats démontrent qu'une simple augmentation de la surface de l'échantillon contribue grandement à l'accélération du procédé d'activation. Il a été démontré qu'il est

possible d'utiliser des techniques simples et peu dispendieuses pour réduire l'échantillon en poudre et ainsi améliorer ses propriétés d'absorption d'hydrogène.

4.3 – L'utilisation de l'ECAP sur les alliages de magnésium

L'effet de la température d'ECAP sur l'alliage ZK60 a été investigué. Après une passe à l'ECAP, une amélioration marginale des cinétiques d'activations est observée. La cinétique d'activation s'accélère en augmentant la température du processus d'ECAP jusqu'à une transition entre 473 et 523 K où l'on observe un changement drastique de l'allure des courbes d'activations à l'hydrogène. Les effets sur la cinétique et sur la micro tension lors de la transition entre 473 et 523 K sont probablement liés mais une étude plus détaillée de cette transition de mécanisme d'activation en fonction de la température doit être faite afin de mieux comprendre le lien entre la cristallographie du ZK60 passé à l'ECAP et son activation à l'hydrogène.

4.4 – L'utilisation du forgeage sur le magnésium

Le forgeage de pastilles de magnésium a été fait en utilisant différentes hauteurs, un nombre d'impacts différents ainsi qu'une pression de compression de pastillages différente. Les résultats montrent une amélioration de la cinétique d'activation des échantillons avec l'augmentation de la hauteur initiale de la masse. L'augmentation du nombre d'impacts est aussi bénéfique à la cinétique d'activation mais de façon moins importante que l'augmentation de la hauteur initiale de la masse. Dans la plage de pression testée, l'augmentation de la pression de pastillage semble avoir un effet négligeable sur l'échantillon. L'utilisation d'une matrice imposant des contraintes géométriques à l'échantillon lors du forgeage aurait pu être néfaste. En effet, le rebondissement de la masse sur le piston de la matrice aurait pu dépenser l'énergie disponible lors du forgeage. Des tests de forgeage sans matrice doivent être faits pour discerner l'effet de la masse de l'effet de la matrice de forgeage.

SECTION 2 : LES ARTICLES

Article 1

'Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications'

J. Lang, N. Skryabina, D. Fruchart, M. Danaie, J. Huot

Chemie for Stable Development 21 2013 p.599-606.

Les techniques de déformation plastique sévère, particulièrement le laminage, ont récemment été étudiées comme méthode de synthèse d'hydrure métallique nanostructuré pour les applications d'absorption et de désorption d'hydrogène. Le laminage est particulièrement intéressant puisqu'il est facilement applicable au niveau industriel. L'étude suivante, publiée dans la revue 'Chemie for Stable Development', présente l'effet du laminage sur les propriétés de stockage d'hydrogène du magnésium et de l'hydrure de magnésium. En modifiant un laminoir de façon à ce que les rouleaux soient positionnés pour laminer verticalement, une poudre d'hydrure de magnésium a pu être laminée sans problèmes. Dans le cas du magnésium pur, un seul laminage suffit pour texturer l'échantillon ainsi que pour améliorer son activation à l'hydrogène comparativement au magnésium non laminé. Dans le cas de l'hydrure de magnésium, cinq passes au laminoir suffisent pour améliorer grandement les propriétés d'hydruration et de déshydruration des échantillons sans perte de capacité massique d'hydrogène. L'effet du laminage sur les cinétiques d'absorption et de désorption des échantillons est attribué à la structure nanocristalline et au nombre de défauts dans celle-ci. Une investigation de la morphologie de la poudre laminée comparée à celle de la morphologie d'une poudre broyée mécaniquement démontre l'équivalence entre le laminage et le broyage pour l'hydrure de magnésium.

UDC 644-16

Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications

J. LANG¹, N. SKRYABINA², D. FRUCHART³, M. DANAIE⁴ and J. HUOT¹

¹Chemistry and Physics Department, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7 (Canada)

²Department of Physics, Perm State University, Ul. Bukireva 15, Perm 614990 (Russia)

³Institut Néel BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9 (France)

⁴Department of Materials Science and Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario (Canada)

E-mail: jacques.huot@uqtr.ca

Abstract

It has recently been shown that Severe Plastic Deformation (SPD), and particularly cold rolling, techniques could be used to obtain nanostructured metal hydrides with enhanced hydrogen sorption properties. Cold rolling is a particularly interesting technique because it is easily scalable to industrial level. We present here the effect of cold rolling on hydrogen storage properties of magnesium and magnesium hydride (MgH₂). Commercial magnesium and magnesium hydride were processed in a vertical cold rolling apparatus. For pure magnesium, a highly textured material was obtained after only one roll and first hydrogenation was faster than unprocessed magnesium. In the case of magnesium hydride, after only five rolling passes hydrogen sorption kinetics at 623 K were greatly enhanced without noticeable loss of capacity. The improvement in sorption kinetics is attributed due to the nanocrystalline structure and number of created defects. Investigation of the powder morphology and crystal structure indicates that cold rolling is equivalent to ball milling.

Key words: hydrogen absorbing materials, magnesium alloys, cold rolling, gas-solid reactions

INTRODUCTION

Magnesium is considered to be a good candidate for hydrogen storage technologies mainly because of its large hydrogen storage capacity (7.6 mass %), reversibility and low cost. However, magnesium hydride has to be at a temperature of at least 280 °C to be able to desorb hydrogen under a pressure of one bar. This puts high constraints on the applicability of magnesium for practical applications. Another constraint is the cost to produce and process magnesium hydride. Even if magnesium itself is relatively inexpensive, the first hydrogenation of magnesium could be very expensive because the material has to be either exposed

to high hydrogen pressure at high temperature for a long time or cycled many times. In either case, the process is slow and greatly increases the production cost of magnesium hydride. Therefore, researches have been targeted to improve the hydrogenation properties of magnesium, such as appropriate alloying of magnesium [1–3], adding catalyst, and manufacturing nanocrystalline powder.

The technique of ball milling has been extensively used to synthesize and process metal hydride in order to get nanocrystalline structures and nanocomposites [6–9]. However, high energy milling may be difficult to scale up to industrial level due to capital and operational costs. Cold rolling is an attractive alternative

to ball milling because it is already used by the industry and, under specific conditions, has similar mechanical effect as ball milling. In the last few years a series of papers have shown that repeated cold rolling (CR) produces enhancement of hydrogen storage properties in metal hydride, particularly for magnesium and magnesium-based alloys [10–23].

Amongst the numerous severe plastic deformation (SPD) techniques, we report here just one technique: cold rolling. This technique was selected because it could be easily scaled up to industrial level. In this paper, we report the effect of cold rolling on the crystal structure and hydrogen storage properties of magnesium and magnesium hydride. In the case of magnesium, the main subject of investigation was the first hydrogenation, the so-called activation step. It is well known that activation of magnesium is a very slow process and has to be carried out at high temperature and pressure and/or many hydrogenation/dehydrogenation cycles. For commercial products activation should be as easy as possible in order to reduce the production cost of the hydride. Our proposition is that, by inducing strain and increasing the number of defects, severe plastic deformation techniques could be a way to improve the activation rate in magnesium-based alloys. We also studied the effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of magnesium hydride. Similarly to ball milling, we expected that cold rolling could change the hydrogen sorption properties of magnesium hydrides.

EXPERIMENTAL

The magnesium used in this study was coming from a Norsk-Hydro ingot that was cut in small pieces. The magnesium plates were inserted between two Stainless Steel (316) plates of 0.8 mm thickness and rolled in air in a Durston DRM 100 modified in order to have the sample pass vertically through the rolls. This configuration enables easy processing of magnesium hydride powders. The apparatus' stainless steel rolls have a diameter of 6.5 cm and a length of 13 cm. Magnesium foils were rolled in air and after each roll, the foil was folded in two and rolled again thus giving a 50 % thickness

reduction on each roll. The final thickness of the foil was 0.3 mm.

Magnesium hydride powder of 300 mesh and 98 % purity was provided by Alfa Aesar. New stainless steel plates were cleaned with alcohol prior to each experiment in order to protect our rolls and samples from cross-contamination. Cold rolling magnesium hydride powder consolidates the powder and changes its morphology to thin plates. The MgH_2 plate thicknesses varied from 0.3 to 0.8 mm. They were collected and rolled again to the desired number of rolling passes. Cold rolling under argon atmosphere was performed with the rolling machine inside a home-made glove box. From a light bulb method, the oxygen concentration inside the glove box was estimated to be 100 ppm and moisture level 1000 ppm [24]. A picture of the experimental set-up is shown in Fig. 1.

For microstructure characterization of the powders, we used a FEI Titan 80-300 (scanning) transmission electron microscope, equipped with a Gatan Image Filter (GIF) electron energy-loss spectrometer (EELS). A cryogenic holder was used in order to hinder *in situ* dehydrogenation. The STEM images were acquired using a high-angle annular dark-field (HAADF) detector. Low-loss EEL spectra were acquired at selected regions along with the HAADF signal (spectrum imaging). Characteristic plasmon excitation peaks of various phases ($E_{\text{Mg}} = 10.6$ eV, $E_{\text{MgH}_2} = 14$ eV, $E_{\text{MgO}} = 21$ eV) were used for mapping the location of each of the existing



Fig. 1. Picture of the experimental set-up for cold rolling under argon.

phases. Complete description of the experimental technique used is given in reference [25].

Hydrogen absorption and desorption measurements were done on a homemade Sievert type PCT apparatus. Sample temperature was 623 K with a hydrogen pressure of 2 MPa in absorption and 0.06 MPa in desorption. The crystal structures were investigated by X-ray diffraction on a Bruker D8 Focus apparatus with $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation. The samples cold rolled under argon were measured by using a special sample holder that prevents air exposure. Crystallite size and microstrain were evaluated from Topas software [26] and using the volume weighted mean column height based on integral breadth while micro strain was computed using broadening modelled by a Voigt function as recommended by Balzar *et al.* [27].

RESULTS AND DISCUSSION

Cold rolling of magnesium

Figure 2 shows the diffraction patterns of magnesium plates cold rolled 1, 5, 50, and 100 times in air compare to the as-received ingot. For easier comparison, just the three strongest peaks are shown. The ingot patterns shows the characteristics (100), (002) and (101) Bragg peaks. The peak position are shifted which indicates a change in lattice parameters. Figure 3 shows the variation of lattice parameters as a function of number of rolling passes. We see that the first rolling pass induces an important

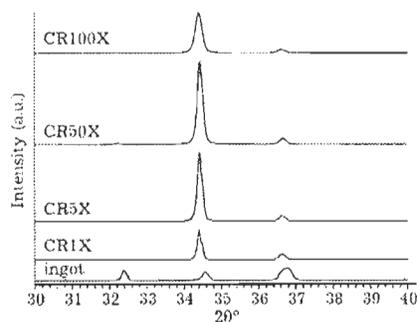


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of magnesium as-received and cold rolled.

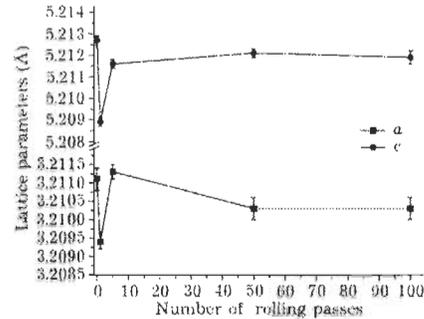


Fig. 3. Lattice parameters (*a* and *c*) of cold rolled magnesium.

change of lattice parameters but the nominal values are recovered after 5 rolling passes. The reason for such important change after just one rolling pass is not understood at this moment. The other important change in the diffraction patterns is the relative intensities of the peaks. It is clear that after only one rolling pass a strong texture along (002) is induced. This texture changes only marginally with further rolling. Crystallite sizes and microstrains evaluated from Rietveld refinement are shown in Table 1. We see that the crystallite size actually increases after the first rolling. This surprising result is explained by the fact that the crystallite size evaluated from Rietveld refinement is the volume weighted mean column height of the particles. In the ingot sample the crystallites size is the average grains having all possible orientations. After one cold rolling pass, the crystallites are mainly oriented along (002) and thus what is effectively measured is the average volume of these oriented columns of Mg crystals.

TABLE 1

Crystallite size and microstrain of cold rolled magnesium

Samples	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
Ingot	113(3)	0.017(2)
CR1X	148(7)	0.049(8)
CR5X	150(5)	0.050(2)
CR50X	127(3)	0.068(1)
CR100X	89(3)	0.106(2)

Note. Number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

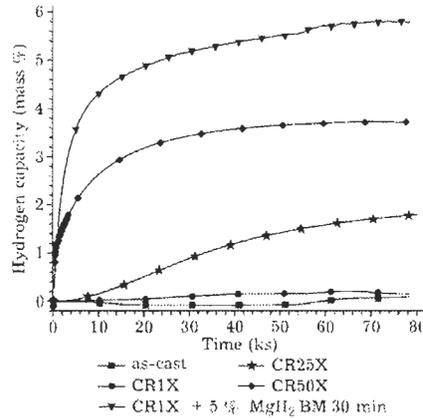


Fig. 4. First hydrogenation (activation) at 623 K under 2 MPa of hydrogen of magnesium ingot as received, cold rolled one time, and cold rolled one time followed by a doping with 5 mass % MgH_2 by ball milling 30 min.

It is well known that the first hydrogenation of magnesium is very difficult. In order to get magnesium hydride, pure magnesium has to be exposed to high pressure of hydrogen at high temperature and for a long time. Activation at 623 K under 2 MPa of hydrogen of as-received magnesium as well as cold rolled 1, 25 and 50 times are shown in Fig. 3. It is clear that the as-received magnesium as well as cold rolled one time do not absorb hydrogen even after 80 000 s. As rolling number increases the activation is getting faster. This means that cold rolling has a positive effect on the activation behaviour. This could be explained by the decrease of crystallite size and the increases of defects as the number of rolling passes increases. However, such a high number of rolling pass-

TABLE 2
Crystallite size and microstrain of cold rolled MgH_2 in argon

Samples	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
As-received	110(2)	0.060(1)
CR1X	34.9(6)	0.067(4)
CR5X	17.1(3)	0.114(7)
CR75X	6.0(1)	0

Note. Number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

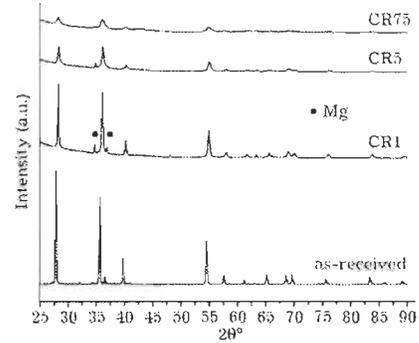


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of magnesium hydride as-received and cold rolled in argon.

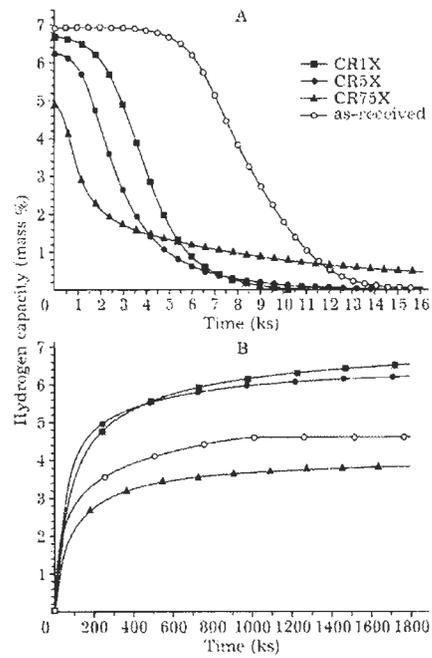


Fig. 6. Hydrogen sorption kinetics at 623 K of magnesium hydride cold rolled in argon: A - desorption under 0.06 MPa of hydrogen; B - absorption under 2 MPa of hydrogen.

es may not be practical for an industrial process. A potentially simpler method was recently shown [28]. In this method, the cold rolled magnesium is doped with 5 mass % of MgH_2 and the mixture is ball milled for 30 min. The sample then absorbs hydrogen very quickly and reaches a high hydrogen capacity as seen in Fig. 4.

Cold rolling of magnesium hydride

Usually, cold rolling is performed on metals or alloys. However, for hydrogen storage applications it may be interesting to directly cold roll the fully hydride material and study the effect on the hydrogen sorption behaviours.

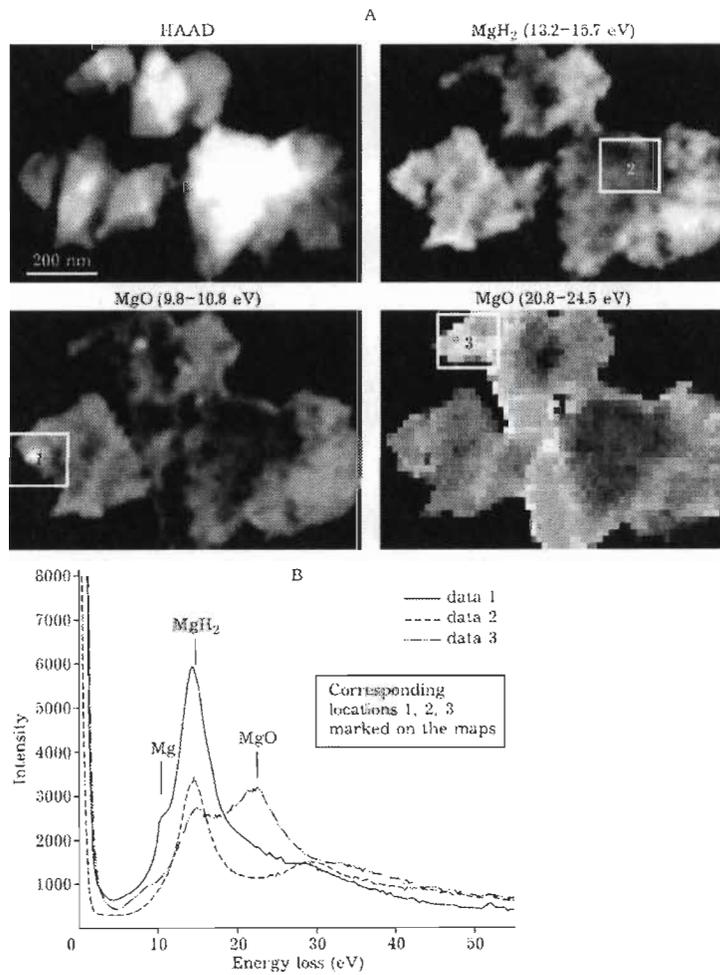


Fig. 7. (A) STEM-HAADF image of MgH_2 cold rolled in argon for 75 times along with energy-filtered maps corresponding to the various phases present. The energy range used for each map is given in the brackets. (B) EEL spectra from three locations, marked on the maps shown in (A).

especially sorption kinetics. The goal here is to see if cold rolling could replace ball milling as a way to obtain nanocrystalline structures in metal hydrides. As ball milling of magnesium hydride has been extensively studied, this hydride is a good candidate for this investigation.

Cold rolling in argon. Cold rolling of magnesium hydride was first performed in argon. Figure 5 shows the diffraction patterns of MgH_2 in the as-received state and rolled in argon atmosphere for 1, 2 and 75 times. The pattern of as-received material shows that there is a small amount of unreacted magnesium but all other peaks belong to the rutile type $\beta\text{-MgH}_2$. After only one roll the peaks are broadened which is an indication that the crystallite size is reduced. The pattern of the hydride rolled 5 times has broader peaks but also the relative intensities of the peaks are different. This means that a texture has been induced in the $\beta\text{-MgH}_2$. Moreover, close inspection of the pattern indicates that the remaining magnesium phase is also textured. Table 2 shows the crystallite sizes and microstrains as determined from Rietveld refinement. We see that cold rolling is very efficient to reduce crystallite size. The microstrain increases for the first few rolls but when the crystallites are very small then microstrain is essentially zero. The pattern of the sample rolled 75 times shows a broad peak associated to the presence of magnesium oxide. Even if the sample was processed in a glove box under argon after many rolling passes the materials is quite reactive and could easily be oxidized even under an atmosphere with low oxygen content. The hydrogen sorption kinetics of as-received and cold rolled in argon samples are shown in Fig. 6. The as-received sample presents a long incubation time in desorption. Cold rolling almost totally eliminates the incubation time and increases desorption kinetic. We see that just one cold rolling in argon drastically improves the sorption kinetics. Five rolling passes only marginally improves the sorption kinetics but the capacity is a little lower. Further rolling to 75 times greatly reduces the capacity due to the formation of magnesium oxide but even with the presence of oxide, the intrinsic desorption kinetic is faster than for the samples rolled one and five times. Thus, presence of a significant amount of oxide does not seem to reduce the sorption kinetics.

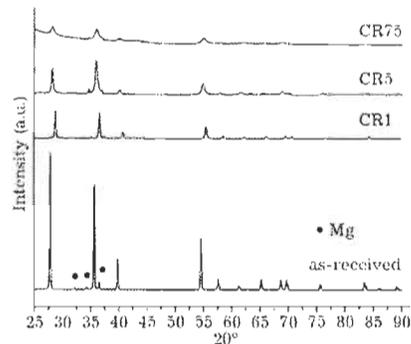


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of magnesium hydride as-received and cold rolled in air.

In order to get a better knowledge of the microstructure of the rolled sample we performed TEM investigation. Figure 7A shows a STEM-HAADF image along with energy-filtered mappings of Mg, MgO and MgH_2 phases acquired by spectrum imaging (STEM/EELS) technique. These maps show that the particles are mainly MgH_2 , with a small amount of Mg and a surface layer of MgO. Representative EEL spectra from the three locations of the sample is presented in Fig. 7B. Variation in brightness in the MgH_2 map is due to changes in thickness. This is a confirmation that even if the cold rolling was performed in argon atmosphere there is still formation of oxides and that these oxides are mainly on the surface of the particle.

Cold rolling in air. We have established that cold rolling magnesium hydride in argon improves the sorption kinetics but only for a few rolling passes. Performing cold rolling in protected atmosphere could be complicated and costly for industrial processes therefore we test-

TABLE 3
Crystallite size and microstrain of cold rolled MgH_2 in air

Samples	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
As-received	116(2)	0.066(1)
CR1X	49(1)	0.093(3)
CR5X	13.3(3)	0.184(5)
CR75X	6.6(1)	0

Note. Number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

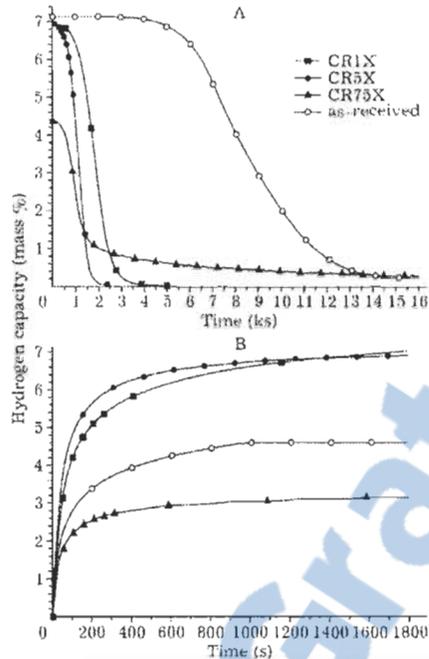


Fig. 9. Hydrogen sorption kinetics at 623 K of magnesium hydride cold rolled in air: A - desorption under 0.06 MPa of hydrogen; B - absorption under 2 MPa of hydrogen.

ed the effect of rolling in air. Figure 8 shows the diffraction patterns of MgH_2 rolled in air for 1, 2 and 75 times. The diffraction patterns are almost identical to the ones shown in Fig. 3. In fact, the crystallites sizes and microstrain deduced from Rietveld refinement and shown in Table 3 are essentially the same as the ones presented in Table 2. This could be expected because the rolling parameters were the same for the processes under air and argon.

Figure 9 shows the hydrogen absorption and desorption kinetics of magnesium hydride cold rolled in air. As in the case of rolling under argon atmosphere, the capacity decreases with the number of rolling. This is expected because rolling in air could easily produce oxides which will decrease the hydrogen capacity of the material. However, the surprising result is that, for each rolling number, the kinetics is faster than the corresponding material processed un-

der argon. For small number of rolls the hydrogen capacity is only slightly reduced. When the number of rolls is high we see an important reduction of capacity.

CONCLUSIONS

In this investigation we showed that cold rolling of magnesium combined with a doping by MgH_2 by ball milling drastically reduces the first hydrogenation. However, for a better industrial process it would be preferable to perform all steps by cold rolling. We also showed that cold rolling of magnesium hydride is a good way to increase the hydrogen sorption kinetics as long as the number of rolling passes is limited. Rolling in air and in argon was performed and from a structural point of view both atmosphere produced similar materials. Even under protective atmosphere some oxidation takes place when the number of rolls is too large. The surprising result was that rolling in air is in fact better than rolling in argon in terms of hydrogen capacity and kinetics. The exact reason for this behaviour is still unknown and deeper investigation is needed.

Acknowledgements

N. Y. S., D. F. and J. H. would like to thanks the Ministry of Education of Perm Region (Russia) for funding project C-26/211. J. L., M. D., and J. H. would like to thanks the H2Can network for support. M. D would like to thank Prof. Gianluigi A. Botton for commenting on the microscopy results. The microscopy work was carried out at the Canadian Centre for Electron Microscopy, a facility supported by NSERC and McMaster University.

REFERENCES

- 1 Vegge T, Hedegaard-Jensen L, S, Bonde J, Munter T, R, Nørskov J.K. // *J. Alloys Compounds*. 2005. Vol. 386. P. 1.
- 2 Sato T, Blomqvist H, Nørskov D. // *J. Alloys Compounds*. 2005. Vol. 356-357. P. 404.
- 3 Song M.-Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 20. P. 221.
- 4 Song M.-Y, Heng S.-H, Kwon I.-H, Kwon S.-N, Park C.-G, Bae J.-S. // *J. Alloys Compounds*. 2005. Vol. 398. P. 293.
- 5 Au M. // *Mater. Sci. Eng. B*. 2009. Vol. 117. P. 37.
- 6 Bellemare J., Huot J. // *J. Alloys Compounds*. 2012. Vol. 512. P. 33.
- 7 Vincent S. D., Huot J. // *J. Alloys Compounds*. 2011. Vol. 509. P. L173.
- 8 Lesho D. R., Floriano R., Huot J., Jorge A. M., Boffarini C., Kimisaki C. S., Ishikawa T. T., Botta W. J. // *J. Alloys Compounds*. 2011. Vol. 509. P. S444.

- 9 Lang J., Huot J. // *J. Alloys Compounds*. 2011. Vol. 506. P. L13
- 10 Zhang L.T., Ito K., Vasudevan V. K., Yamaguchi M. // *Acta Materialia*. 2001. Vol. 49. P. 751.
- 11 Zhang L. T., Ito K., Vasudevan V. K., Yamaguchi M. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. Vol. 329-331 P. 362.
- 12 Ueda T. T., Tsukahara M., Kamiya Y., Kikuchi S. // *J. Alloys Compounds*. 2004. Vol. 386. P. 253
- 13 Dufour J., Huot J. // *J. Alloys Compounds*. 2007. Vol. 439. P. L5.
- 14 Dufour J., Huot J. // *J. Alloys Compounds*. 2007. Vol. 446-447. P. 147.
- 15 Huot J., Ravensbrück D. B., Zhang J., Cuevas F., Latroche M., Jensen T. R. // *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 56. P. 30.
- 16 Leiva D. R., Costa H. C. A., Huot J., Pinheiro T. S., Jorge A. M., Ishikawa T. T., Botta W. J. // *Mater. Res.-Ibero-Am. J. Mater.* 2012. Vol. 15. P. 813.
- 17 Huot J., Skryabina N. Y., Fruchart D. // *Metals*. 2012. Vol. 2. P. 329.
- 18 Huot J. // *Metals*. 2012. Vol. 2. P. 22.
- 19 Amira S., Huot J. // *J. Alloys Compounds* 2020. Vol. 520. P. 287.
- 20 Amira S., Santos S. F., Huot J. // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. P. 140.
- 21 Coufflaud S., Enoki H., Amira S., Bobet J. L., Akiba E., Huot J. // *J. Alloys Compounds*. 2009. Vol. 484. P. 54.
- 22 Pedneault S., Roué L., Huot J. // *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 570. P. 33.
- 23 Pedneault S., Huot J., Roué L. // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 185. P. 566.
- 24 Mao O., Altounian Z., Strom-Olsen J. O. // *Rev. Sci. Instrum.* 1997. Vol. 68. P. 2438.
- 25 Danaie M., Asseli A. A. C., Huot J., Bolton G. A. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 25701.
- 26 BRUKER_AXS Topas v4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, Karlsruhe, Germany, 2006.
- 27 Balzar D., Audebraund N., Daymond M. R., Fitch A., Hewat A., Langford J. L., Bail A. L., Louër D., Masson O., McCowan C. N., Popa N. C., Stephens P. W., Toby B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37. P. 911.
- 28 Jain P., Lang J., Skryabina N. Y., Fruchart D., Santos S. F., Binder K., Klassen T., Huot J. // *J. Alloys Compounds* (in press).

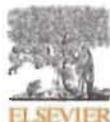
Article 2

**'Hydrogenation rate limiting step, diffusion and thermal conductivity
in cold rolled magnesium hydride'**

Julien Lang, Mitch Eagles, Mark S. Conradi, Jacques Huot

Journal of Alloys and Compounds 583 2014 p. 116-120

Cet article présente une étude plus approfondie de l'effet du laminage sur l'hydrure de magnésium. L'étape limitative des réactions d'absorption et de désorption d'hydrogène est calculée et comparée avec les résultats de la littérature pour l'hydrure de magnésium broyé mécaniquement. Une étude de l'effet de la température sur l'étape limitative des réactions d'absorption et de désorption est faite. En gardant la force motrice des réactions constante, aucun changement aux étapes limitatives avec la température n'a été observé. Pour l'absorption, l'étape limitative trouvée est la diffusion de l'hydrogène à travers la maille cristallographique et pour la désorption, elle est contrôlée par une croissance tridimensionnelle des points de nucléations. Des mesures de résonance magnétique de l'hydrure de magnésium laminé ne démontrent aucune augmentation du taux de diffusion de l'hydrogène à travers la maille. Finalement, une étude sur la conductivité thermique des échantillons indique une conductivité thermique légèrement supérieure pour l'hydrure de magnésium laminé comparativement à l'hydrure broyé mécaniquement.



Hydrogenation rate limiting step, diffusion and thermal conductivity in cold rolled magnesium hydride



Julien Lang^{a,*}, Mitch Eagles^b, Mark S. Conradi^b, Jacques Huot^a

^aHydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

^bWashington University, Dept. of Physics, 1105, One Brookings Drive, Saint Louis, MO 63130, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 May 2013

Received in revised form 14 August 2013

Accepted 20 August 2013

Available online 30 August 2013

Keywords:

Metal hydrides

Hydrogen absorbing materials

Kinetics

Thermal analysis

Nuclear resonances

ABSTRACT

In this paper, the investigation of the rate limiting steps in hydrogen absorption and desorption of cold rolled magnesium hydride is reported. Absorption and desorption curves were made at different temperatures with constant driving force. Results show that the rate limiting step of the reactions of magnesium with hydrogen does not change with temperature. After cold rolling, hydrogen absorption is diffusion controlled, while the desorption process is three dimensional growth of existing nuclei. NMR measurements are also reported; there is no increase in the rate of hydrogen diffusive motions in the cold rolled material, compared to bulk. The effect of rolling and ball milling on thermal conductivity was also investigated.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Despite its high hydrogen storage capacity, magnesium hydride is difficult to use in practical hydrogen storage applications because of its high temperature of operation and slow kinetics. Recently, it has been shown that severe plastic deformation (SPD) techniques can enhance hydrogen sorption kinetics of magnesium and magnesium-based hydrides [1–9].

Leiva et al. have investigated the effect of SPD using techniques such as high pressure torsion (HPT), cold rolling, and forging on MgH₂ and MgH₂-Fe mixtures [10]. They found that SPD reduces the crystallite size and, similar to ball milling, can also produce the high pressure high temperature γ -MgH₂ phase. This means that for magnesium hydride, SPD methods can be considered as replacements for the ball milling technique. In a previous investigation, we have reported the effect of cold rolling on MgH₂'s morphology, crystallography and hydrogen sorption kinetics [11]. We found that five rolling passes are equivalent to 30 min of high energy milling in terms of hydrogen sorption enhancement while using significantly less energy. Thus, cold rolling may be important in “activating” magnesium hydride for large-scale hydrogen storage applications, where the energy required for ball-milling becomes prohibitive.

To get a better understanding of the effect of cold rolling on magnesium hydride, we investigated the rate limiting step, nuclear

magnetic resonance and thermal conductivity. Cold rolling MgH₂ for five rolling passes enhances the hydrogen absorption properties so that they are equivalent to the result of 30 min of high energy ball milling [11]. The present investigation will give a better understanding of the differences between cold rolling and ball milling of MgH₂ powder on the hydrogenation mechanism (rate limiting step). We also examined the changes in thermal conductivity upon cold rolling, because thermal conduction can be rate limiting in absorption and desorption of large hydride beds. Finally, hydrogen NMR was used to determine whether cold rolling enhances the rate of hydrogen atomic diffusive motions in MgH₂.

2. Experimental methods

The cold-rolling apparatus used in this study was a Durront DDM 100 modified in order to have the sample pass vertically through the rollers. This configuration enables easy processing of powders. The apparatus' stainless steel rollers have a diameter of 6.5 cm and a length of 13 cm. The driving motor is a 1.1 kW Rossi Motoriduttori DC electric motor. For the rolling experiment, 300-mesh MgH₂ powder (98% purity), provided by Alfa Aesar, was inserted in between two 1 mm thick 316 stainless steel plates and rolled. New stainless steel plates were cleaned with alcohol prior to each experiment in order to protect the rollers and samples from cross-contamination. Cold rolling magnesium hydride powder consolidates the powder and changes its morphology to thin plate. The MgH₂ plate thicknesses vary from 0.3 to 0.8 mm. They were collected and rolled again to the desired number of rolling passes. For this study, the samples were cold rolled a total of five times before characterization.

Hydrogen absorption and desorption data were gathered using a homemade Sieverts type PCT apparatus (pressure, composition, temperature). Absorption and desorption kinetics were performed at temperatures of 373, 598, 623, and 648 K while keeping the driving force constant. The driving force, F_d , for absorption and

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011x3581.
E-mail address: julien.lang@uqtr.ca (J. Lang).

Table 1
Experimental conditions for absorption and desorption at different temperatures.

Temperature (K)	Absorption pressure (kPa)	Desorption pressure (kPa)	Equilibrium pressure (kPa)
573	675	49	183
598	1205	100	352
623	2050	195	640
648	3360	365	1113

F_d for desorption, is a function of the ratio of the reaction's equilibrium pressure and the applied H_2 pressure. Since the reaction's equilibrium pressure varies with temperature, the applied pressure should also change with temperature. According to Rudman, the driving forces for absorption and desorption are respectively given by [12]:

$$F_a = T(1 - \sqrt{P_e/P})$$

and

$$F_d = T(1 - \sqrt{P/P_e})$$

where F represents the driving force, T is the temperature of the experiment, P_e is the equilibrium pressure, and P is the applied H_2 pressure. The equilibrium pressures were taken from the DOE metal hydride data base [18]. In this investigation, the driving force (F) was kept constant at a value of 275 for both absorption and desorption. Table 1 presents the absorption and desorption applied pressures giving a driving force of 275 for the temperatures used in this investigation.

The shape of the absorption and desorption curves are controlled by the slowest process in the reactions, the rate limiting step. The absorption and desorption reactions' rate limiting steps were determined using the experimental raw data files and plotting the hydrogen uptake ratio ($X = 3H_{me}/3H_{max}$) into the known models developed by Mintz et al. and Avrami [13,14]. Linear regressions were performed on the resulting curves; the model with the best fit to the data then represents the reaction's rate limiting step.

Thermal conductivity was measured using a TCI C-Therm Thermal Analyser. As-received MgH_2 powder was measured with the apparatus' loose powder mode. This was compared with the measurement of MgH_2 that had been cold rolled five times and subsequently reduced to a powder in a mortar and pestle. Thermal conductivity of a compressed pellet, to simulate cold rolled MgH_2 plates, was also measured.

NMR measurements were performed on the cold rolled samples. Loaded into glass tubes for NMR in a N_2 -atmosphere glove bag, the NMR samples (~0.2 g) and flame sealed into glass tubes approximately 5 mm OD, 4 mm ID, and 20 cm long with 0.9 bar N_2 gas.

The NMR apparatus was a home-built pulsed superheterodyne with quadrature phase detection and 4-phase transmitter. The final transmitter output power was 25 W. A pulse generator based on the Pulse Blaster card provided automation of pulse sequences, particularly for measuring relaxation times. An iron-core Varian XL-100 magnet provided 2.0 T (H frequency of 85.03 MHz) with F-19 NMR field stabilization. The NMR probe was a rectangular aluminum box fitting the magnet gap with tuning components at room temperature. The rf coil and sample were immersed in a 50 L per minute stream of temperature-regulated air in a vacuum-insulated Dewar tube. Temperatures were measured with a type-T thermocouple approximately 2 cm from the sample. Line shapes were obtained by Fourier transforming the free induction decays (FID), being careful to minimize the receiver dead time following the rf pulse (the dead time was reduced to about 2 μ s by means of a low-Q rf probe circuit). The dead time data were replaced by extrapolating the later-time data back to the end of the rf pulse. Because of the low transmitter power, the $\pi/2$ pulse time was typically 10 μ s. Thus, good line shapes were obtained using 1 or 2 μ s excitation pulses to minimize relaxation and dephasing during the rf pulse.

The decay time $T_{1\rho}$ of dipolar spin-order was measured with the Jeener-Brockaert sequence: $(\pi/2)_{x-} - t - (\pi/4)_{y-} - \tau - (\pi/4)_{y-}$ acquire. The time t was chosen to generate the largest amplitude Jeener echo following the third pulse; the optimum t was very short at 2 μ s, because of the long rf pulses used. The first pulse was phase-cycled ($x- - x$) and data were acquired in the receiver with cycling (add, subtract). The Jeener echo amplitude A was fitted to $A \sim \exp(-t/T_{1\rho})$ to obtain $T_{1\rho}$. We were always careful to be on-resonance to within a very small fraction of the 50 kHz line width. The laboratory-frame T_1 was determined by the saturate-wait-inspect strategy. The saturation sequence used ten $\pi/2$ rf pulses separated by 1 ms each; the inspection sequence was a single $\pi/2$ pulse followed by the acquired FID.

3. Results and discussion

3.1. Rate limiting step

The absorption and desorption curves used to identify the rate limiting step in cold rolled MgH_2 are presented in Figs. 1 and 2

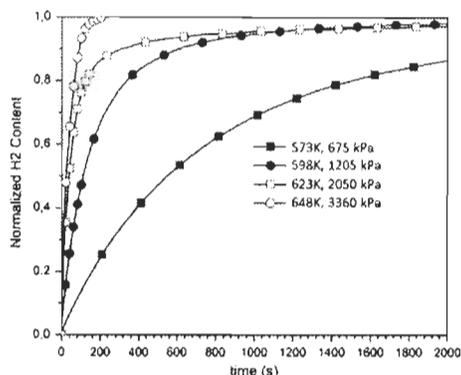


Fig. 1. Cold rolled MgH_2 absorption curves. The smooth curves simply connect the data points.

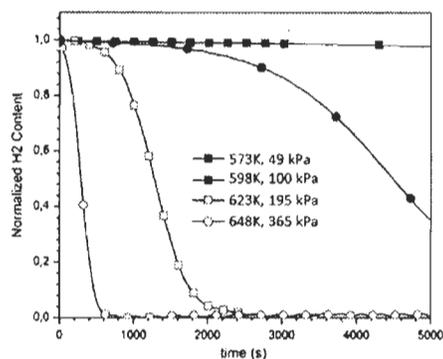


Fig. 2. Cold rolled MgH_2 desorption curves. The smooth curves simply connect the data points.

respectively. It is clear that raising the temperature while keeping the driving force constant greatly enhances the sorption kinetics. For the desorption curves shown in Fig. 2, raising the temperature also diminishes the desorption incubation time. All the samples were found to have the same rate-limiting step; we present here the details of only the measurements at 623 K.

As shown in the literature, different reaction mechanisms are represented by different equations [13,14]. The models tested in this study are presented in Table 2. The left side of the equations is a function solely of the reaction's completion ratio (X). In the present case, the absorption ratio is given by the absorbed quantity of hydrogen in the sample divided by the sample's maximum absorption capacity. To find the correct rate-limiting step, we plotted the left side of these equations as a function of time. For this kind of plot, the correct rate-limiting step will be the one giving a linear curve. Fig. 3 shows this type of plot for absorption at 623 K. Linear regressions were performed on each model, Barkhordarian et al., calculated the linear regressions from 20% to 80% of the reaction's completion ($X = [0.2 \dots 0.8]$) [12]. We chose to calculate our regressions from 10% to 90% of the reaction's completion ($X = [0.1 \dots 0.9]$) to get a wider range of the reaction fitted while

Table 2
Rate limiting step model equations as found in Mintz et al. and Avrami [13,14].

Rate limiting step model name	Rate limiting step model equation where X is the reacted fraction ($\frac{H}{\%H_{max}}$)	Rate limiting step model description
Chemisorption	$X = kt$	Surface controlled [13]
JMA2D	$[-\ln(1 - X)]^{1/2} = kt$	2D growth of existing nuclei with constant interface velocity [13,14]
JMA3D	$[-\ln(1 - X)]^{1/3} = kt$	3D growth of existing nuclei with constant interface velocity [13,14]
Contracting volume (CV) 2D	$1 - (1 - X)^{2/3} = kt$	2D growth with constant interface velocity [13]
Contracting volume (CV) 3D	$1 - (1 - X)^{3/3} = kt$	3D growth with constant interface velocity [13]
Diffusion	$1 - (2X/3) - (1 - X)^{3/2} = kt$	3D growth, diffusion controlled with decreasing interface velocity [13]

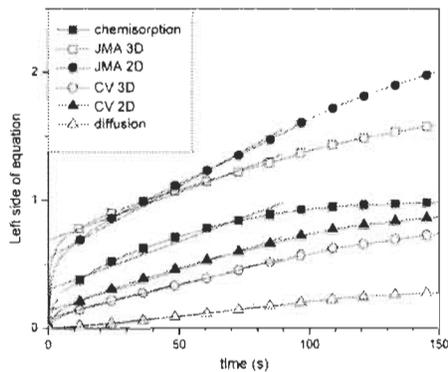


Fig. 3. Rate limiting step curves for the absorption reaction at 623 K, using the equation left sides given in Table 2. The points are data from Fig. 1; the smooth curves connect the points. The straight lines are best linear fits to the data for X between 0.1 and 0.9.

keeping the effects of the transient period at the beginning and end of the reaction minimal. Table 3 presents the correlation coefficients of the curves shown in Fig. 3. We see that three curves (JMA2D, CV3D, and Diffusion) have almost the same regression coefficient. To select the best one, we used the residual plot shown in Fig. 4. It is clear that the JMA2D model has more extreme values at the beginning and end of the range while the other two models (CV3D and Diffusion) have quite similar residues. From the descriptions of the CV3D and Diffusion models in Table 2, we see that the only difference between these two models is the growth interface velocity. In the CV3D model, the velocity is constant while in the Diffusion model it is decreasing. We can easily imagine a mixture of those two rate limiting step models for our sample, since there is very little difference between them. We can also see that the two dimensional model diverges; thus, we determine that the rate limiting step is a three dimensional model. As the Diffusion model gives a slightly better residual plot, especially at the beginning of the reaction, we can conclude that the absorption kinetic is probably diffusion controlled. It should be noted that this is the same rate-limiting step as found by Barkhordarian et al. for ball milled samples [12].

Table 3
Adjusted R^2 values for absorption rate limiting step linear regressions.

Model	Adjusted R^2 value
Chemisorption	0.9277
JMA3D	0.9922
JMA2D	0.9979
CV3D	0.9980
CV2D	0.9894
Diffusion	0.9975

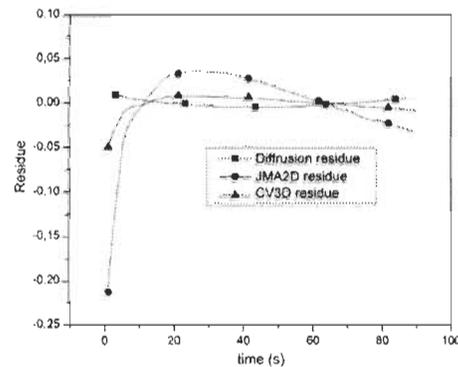


Fig. 4. Residual plots for linear fits of rate limiting step calculations for absorption, from Fig. 3.

In Fig. 5 we present the desorption's rate limiting step curves at 623 K. Regressions were made from 10% to 90% of the reaction's completion, as with the absorption curves. Looking at the calculated curves and their correlation coefficients shown in Table 4, we see that the JMA2D, CV2D, CV3D and diffusion models can be eliminated since the shapes of the curves are far from linear. However, the correlation coefficients of chemisorption and JMA3D are so close that we should again inspect the residual curves of these two plots, as presented in Fig. 6. From this figure we see that the JMA3D model has less extreme values than the Chemisorption model. It also agrees with the fact that the R^2 value is slightly higher than for the Chemisorption model. Therefore, we may conclude that the rate limiting step for our cold rolled samples in desorption is JMA3D. When comparing with the literature, Barkhordarian et al. reported a rate limiting step of chemisorption for desorption of ball milled MgH_2 [12]. We can thus conclude that the desorption's mechanism is slightly different for ball milled and cold rolled samples. These results are summarized in Table 5.

3.2. Thermal conductivity

We compared the effect of five cold rolls and 30 min of ball milling on the thermal conductivity. In order to completely cover the apparatus' detector, the cold rolled sample was reduced to powder after rolling. The results presented in Table 6 show that the difference in thermal conductivity between as-received MgH_2 powder, ball milled powder, and cold rolled MgH_2 (reduced to powder) is very small. This tells us that cold rolling has a minimal effect on thermal conductivity. To simulate a large cold rolled plate, a MgH_2 pellet compressed by a 10 ton press was also measured. Its thermal conductivity is about ten times larger than loose powder,

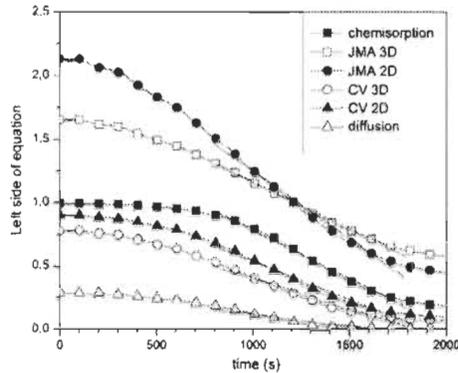


Fig. 5. Rate limiting step for the desorption reaction at 623 K, the data points are from Fig. 3. The smooth curves simply connect the points, while the straight lines are best linear fits for X between 0.9 and 0.1.

Table 4
Adjusted R^2 values for desorption rate limiting step calculations.

Model	Adjusted R^2 value
Chemisorption	0.9986
JMA3D	0.9988
JMA2D	0.9960
CV3D	0.9860
CV2D	0.9940
Diffusion	0.9614

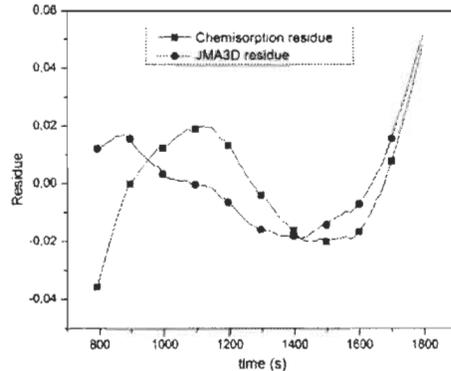


Fig. 6. Residual plots for linear fits of rate limiting step calculations for desorption, from Fig. 5.

Chaise et al. found a value of $0.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for their 10-ton compressed MgH_2 pellet while we found a value of $1.21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [15]. The difference between our value and theirs could come from a difference in the microstructure induced by different preparation times and techniques. The general conclusion is that ball milled MgH_2 has a slightly lower thermal conductivity than cold rolled MgH_2 .

Table 5
Rate limiting step results for cold rolled and ball milled MgH_2 .

	Absorption	Desorption
Ball milled MgH_2	Diffusion with constant interface velocity	Chemisorption (surface controlled)
Cold rolled MgH_2 [12]	Diffusion with constant or decreasing interface velocity	JMA3D (3D growth of existing nuclei with constant velocity)

Table 6
Thermal conductivity of different MgH_2 .

Sample	Thermal conductivity (W/(m K))
MgH_2 as-received powder	0.11
Ball milled MgH_2 powder	0.09
Cold rolled MgH_2 reduced to powder	0.11
Compressed MgH_2 pellets	1.21

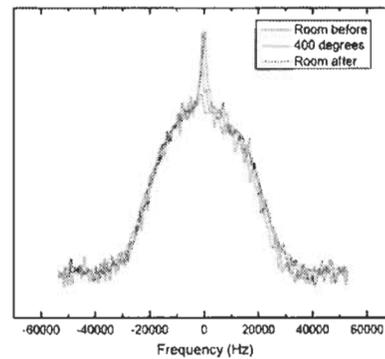


Fig. 7. Hydrogen NMR lineshapes of MgH_2 at room temperature, 400 °C and at room temperature after heating. Other than the weak, sharp central peak from liberated H_2 gas, no line narrowing is evident.

3.3. NMR

Fig. 7 shows the hydrogen NMR line shapes at room temperature before heating, at 400 °C and at room temperature again after heating; there is essentially no difference. The wide Gaussian-like shape is the rigid-lattice line shape and indicates that the hydrogen diffuses only very slowly, or not at all, through the MgH_2 lattice. In specific, the rate of atomic hopping of H must be slower than 10^5 s^{-1} . There is a sharp peak at 0 Hz that we have identified as trapped hydrogen gas in two ways. First, the sharp signal has an exceptionally short T_1 , a property of H_2 gas. Second, this same signal is present in regions of the long sample tube that have no MgH_2 . Before heating at 400 °C the sharp peak at 0 Hz is essentially absent and appears at 400 °C as the MgH_2 has desorbed a little bit of its hydrogen [16]. The major part of the hydrogen is still in the MgH_2 sample, as indicated by the bulk of the spectral area residing in the broad peak. The narrow H_2 gas peak remains present after going back to room temperature, as the hydrogen is evidently not reabsorbed by the Mg.

Fig. 8 presents $T_{1\rho}$ data for the cold rolled MgH_2 . $T_{1\rho}$ represents the decay time constant of spin dipolar energy. As such, it is

Article 3

'The influence of morphology on the hydrogen storage properties of magnesium based materials processed by cold rolling'

Julien Lang, Alexandre Asselli, Nicolas Hebert, Jacques Huot

Advanced Materials Research 922 2014 p.400-405

Cet article montre l'effet de la macro et micro structure du magnésium sur ses propriétés d'hydruration et de déshydruration. Après laminage, les échantillons présentent une capacité d'hydrogène limitée par la surface spécifique très faible des échantillons. Les échantillons ont donc été limés pour les réduire en poudre et ainsi augmenter leur surface. La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique et les propriétés d'absorption et de désorptions d'hydrogène sont présentées. La réduction en poudre des échantillons s'avère être une étape importante apportant une activation accélérée des échantillons.

The influence of morphology on the hydrogen storage properties of magnesium based materials processed by cold rolling

Julien Lang, Alexandre Asselli, Nicolas Hebert, Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières – Institut de Recherche sur l'Hydrogène

3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Canada, G8Y 5H7

Keywords: Hydrogen storage, Magnesium Alloy, Cold Rolling, metal hydride

Abstract

In this communication we report the effect of macro and microstructure on the hydrogen storage properties of magnesium based materials. Magnesium hydride is an attractive material for hydrogen storage applications since it has a high hydrogen volumetric density. Furthermore, the high enthalpy of hydride formation makes it attractive for thermal energy storage applications. Besides, magnesium is an abundant and low cost material. However, the Mg/MgH₂ system requires high operating temperatures due to its thermodynamic stability and slow hydrogen absorption and desorption kinetics. Magnesium's first hydrogenation is a very long and costly process. This work aims to ameliorate this process which would effectively reduce the cost of MgH₂.

Commercial pure magnesium samples were processed by cold rolling. After processing, the samples presented limited hydrogen absorption due to their small surface area to volume ratio. To overcome this problem the samples were then reduced to powder using a bastard file. The samples were characterized by scanning electron microscopy and presented different morphology. Hydrogen storage properties and morphology are discussed and correlated. Results show an important improvement on the hydrogen absorption and desorption kinetics for the comminuted samples.

Introduction

Magnesium is widely known to be a good candidate for hydrogen storage applications because it has a high volumetric density of hydrogen while being abundant in the earth crust and low cost. Its high enthalpy of hydride formation makes it particularly attractive for thermal energy storage. However, its thermodynamic stability tends to make the hydrogen sorption kinetics relatively slow at low temperatures. Improvement in the kinetics could be achieved by using nanocrystalline and nanocomposite powders prepared by high energy ball milling under inert or hydrogen atmosphere [1-3]. However, magnesium-based powders prepared by ball milling have some handling and safety problems due to their pyrophoricity. In addition, the capital and the operation costs of high energy ball milling at industrial level could be very expensive.

In this perspective, severe plastic deformation (SPD) techniques have been explored as a way to prepare magnesium based materials for hydrogen storage applications. These processing techniques, such as cold rolling, fast forging, equal channel angular pressing and high pressure torsion, to name a few, induce very large strains in the materials and produce nanocrystalline materials which have a high density of crystal defects. These characteristics are known to enhance their hydrogen storage properties [4-6].

Cold rolled magnesium samples are coming out in the form of a thin plate. This leads to very small specific surface area and limited hydrogen capacity since the absorption happens mainly on the surface. To see the effect of the surface area on the hydrogenation properties of cold rolled Magnesium samples, we decided to study the effect of reducing our sample to powder. We especially focused on the activation, because usually this step is time consuming and has to be done at elevated temperature and under high hydrogen pressure. A reduction of activation time and activation conditions will have an important impact on production cost of the hydride.

Experimental Details

The starting material, were cut in plates of approximately 1 mm of thickness from a pure NorskHydro magnesium ingot. Cold rolling was performed using a Durston DRM 100 rolling mill with rolls of 65 mm diameter and 130 mm length. The samples were cold rolled 25 times in air between two 316 stainless steel plates of 0.8mm thickness each. With each pass the samples were folded in two and rolled again. Thus, a thickness reduction of approximately 50% was obtained after each pass. The final thickness was 0.4 mm.

Cold rolling and filing were used alone or in combination to create 5 different samples. As a baseline for this study, we used plates from the commercial Mg ingot. Filing was done on the ingot, creating the 'Mg filings' sample. Some filed Mg powder was also cold rolled 25 times to get the 'filed + CR25' sample. Some Mg plates were cold rolled 25 times for the 'CR25' sample and filings from the cold rolled sample was also done to create the 'CR25 + filed' sample.

The morphology of the samples was characterized by scanning electron microscopy (SEM) using secondary electron detector in a JEOL JSM-5500 microscope. The samples were metalized with a POLARON SC 7620 sputter coater. A gold deposit of 37nm was sputtered on the samples to improve conductivity.

The kinetics of hydrogen absorption and desorption were measured at 350°C using a home-made Sieverts-type apparatus. The kinetics of hydrogen absorption and desorption were measured under 20 and 0.7 bar of H₂ respectively.

Results

Fig. 1 shows SEM pictures of different samples investigated in this study. The top left micrograph (A) shows the effect of cold rolling on a magnesium plate. We see that rolling induced a deformation along the rolling direction. Diffraction pattern (not shown) indicate that the sample is highly textured along the (002) direction [7]. Top right picture (B) shows the effect of filing the pure magnesium ingot. It can be seen that one side of the filings present a smooth surface where the 'blade' of the file passed while the other side presents buckling due to the high level of stress during filing. Micrograph C shows the sample that was filed and subsequently rolled. As can be seen, filing first and then cold rolling makes the sample crack and look much like a cluster of layers laid on top of one another. This could be due to the oxide layer that covers the filings before cold rolling and prevent the fusion of the filings into a continuous magnesium plate as is the case for cold rolled magnesium. Micrograph D shows the sample first rolled and then filed. We see that the geometry is quite similar to the filed magnesium ingot.

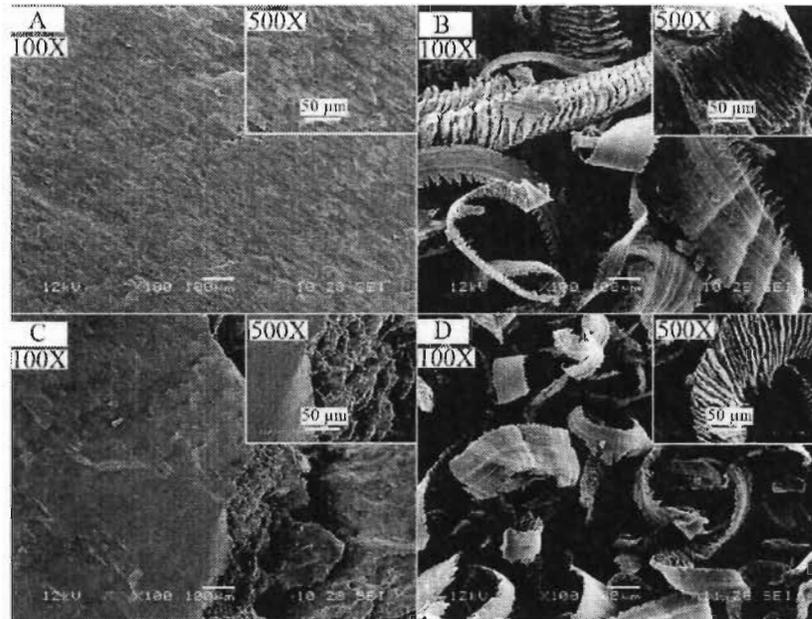


Figure 1 - SEM photographs of: A – cold rolled Mg, B – filed Mg, C – filed then cold rolled Mg and D – cold rolled then filed Mg.

Fig. 2 shows the activation curves of all samples. As expected, the magnesium plates do not activate at all because of the small specific surface area. When the plates are filed (Mg filed) the activation is much faster, mainly due to the higher specific surface area. Cold rolling also has beneficial effect as shown by the curve marked (Mg CR25). We see that by simply cold rolling the magnesium plate the activation is quite fast right from the beginning but it quickly saturate to a low hydrogen capacity. Cold rolling has a beneficial effect on the plate but the effect is detrimental if it is performed on the filed sample as shown by the curve noted (filed + CR25). The activation kinetic for this sample is slower and the capacity much smaller than the sample simply filed. The best combination is to first cold roll the sample and afterward file it as shown by the curve (CR25 + filed). In this case we get the benefit of the two processes i.e. the high strain and many defects induced by cold rolling and the high specific surface due to filing. The fact that the filed magnesium and cold-rolled then filed magnesium present a difference in their activation curve tells us that the effect of cold rolling is not completely lost during filing. We notice that for all samples, except the (Mg CR25), there is an incubation time of about 15 ks. The incubation time could be the time needed to crack the oxide layer created on the filed particles by filing the Mg bloc in air.

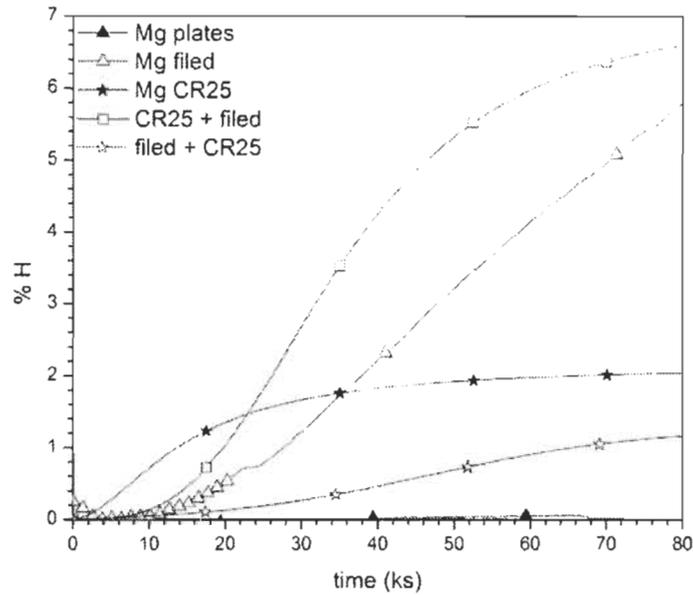


Figure 2 - First hydrogen absorption of different preparation methods for Mg samples under 2000 kPa of hydrogen pressure and 623 K temperature.

Desorption curves present similar behavior to the absorption curves in respects to the incubation time, capacity and kinetics. Again, we see that cold rolling effectively reduces the incubation time and that cold rolling and subsequent filing leads to a smaller incubation time and a faster desorption kinetic.

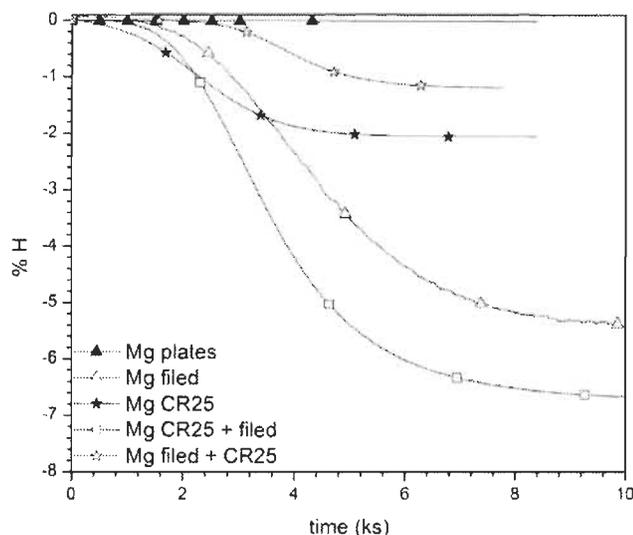


Figure 3 - First hydrogen desorption of different preparation methods for Mg samples under 2000 kPa of hydrogen pressure and 623 K temperature.

Conclusion

The effect of morphology on the hydrogenation properties of magnesium samples was studied. The results show that increases in specific surface area drastically improves the hydrogenation kinetics. This could lead to a reduction in the cost of MgH_2 . Much work is being done with several techniques to improve the first hydrogenation of magnesium. This investigation shows that we can achieve a big improvement of the hydrogenation properties by a safe, cost-effective way of reducing the sample to powder with simple everyday tools. More work must be done on these simple techniques as they eliminate the need for complicated and expensive heavy machinery.

Acknowledgement

We would like to thank the National Research Council of Canada for funding this project.

References

- [1] Chen, Y. and J.S. Williams, *Formation of metal hydrides by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**: p. 181-184.
- [2] Liang, G., et al., *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems*. Journal of Alloys and Compounds, 1999. **292**: p. 247-252.
- [3] Zaluska, A., L. Zaluski, and J.O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*. Journal of Alloys and Compounds, 1999. **288**: p. 217-225.
- [4] Skripnyuk, V., et al., *The effect of ball milling and equal channel angular pressing on hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt% Zn-0.71wt%Zr (ZK60) alloy*. Acta Materialia, 2004. **52**(2): p. 405-414.

-
- [5] Skripnyuk, V.M., et al., *Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(15): p. 6320-6324.
- [6] Krystian, M., et al., *Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(Supplement 1): p. S449-S455.
- [7] Amira, S. and J. Huot, *Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **520**(0): p. 287-294.

Références

1. Michel Jehan, D.F., *McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems*. Journal of Alloys and Compounds, 2013: p. S343-S348.
2. http://avt.inel.gov/pdf/hydrogen/h2station_appendixc.pdf, *Idaho national Engineering Laboratory Recommendations for Piping for Gaseous Hydrogen*, I.N.E. Laboratory, Editor. 2001.
3. Ekins, P., *Hydrogen Energy: Economic and Social Challenges*. 2010: p. 43.
4. http://www.ucl.ac.uk/chemistry/history/chemical_history/slides/1836.
5. Maeland, A.J., *Hydrides for hydrogen storage*, in *Recent Advances in Hydride Chemistry*, M. Peruzzini and R. Poli, Editors. 2001, Elsevier. p. 531-556.
6. Schlapbach, L., I. Anderson, and J.P. Burger, *Hydrogen in Metals*, in *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II*, K.H.J. Buschow, Editor. 1994, VCH: Weinheim. p. 271-331.
7. Huot, J., *Metal Hydrides*, in *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, M. Hirscher, Editor. 2009, Wiley-VCH. p. 95.
8. Griessen, R. and R. Feenstra, *Volume changes during hydrogen absorption in metals*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1985. **15**(4): p. 1013-1019.
9. Housecroft, C.E.S., A. G., *Inorganic Chemistry (3rd ed)*. 2008: p. 305-306.
10. Valiev, R., *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*. Progress in Materials Science, 2000. **45**: p. 103-189.
11. Langdon, T.G., *The characteristic of grain refinement in materials processed by severe plastic deformation*. Rev. Adv. Mater. Sci., 2006. **13**(1): p. 6-14.
12. Skripnyuk, V., et al., *The effect of ball milling and equal channel angular pressing on hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt% Zn-0.71wt%Zr (ZK60) alloy*. Acta Materialia, 2004. **52**(2): p. 405-414.
13. Skripnyuk, V., et al., *The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg-Ni alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **436**: p. 99-106.
14. Skripnyuk, V.M., et al., *Hydrogen storage properties of as-synthesized and severely deformed magnesium - multiwall carbon nanotubes composite*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(11): p. 5471-5478.
15. Skripnyuk, V.M., et al., *Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(15): p. 6320-6324.
16. Løken, S., et al., *Nanostructured Mg-Mm-Ni hydrogen storage alloy: Structure-properties relationship*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **446-447**: p. 114-120.
17. Krystian, M., et al., *Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(Supplement 1): p. S449-S455.
18. Fruchart, D., *Novel Efficient Solid Storage for Hydrogen*, in *NESSHY report*. 2011. p. 32.
19. Ueda, T.T., et al., *Preparation and hydrogen storage properties of Mg-Ni-Mg₂Ni laminate composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **386**: p. 253-257.

20. Pedneault, S., J. Huot, and L. Roué, *Nanostructured Mg₂Ni materials prepared by cold rolling and used as negative electrode for Ni-MH batteries*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(1): p. 566-569.
21. Dufour, J. and J. Huot, *Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg-Pd_{2.5}at.%* Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**: p. L5-L7.
22. Takeichi, N., et al., *The hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **446-447**: p. 543-548.
23. Dufour, J. and J. Huot, *Study of Mg₂Pd alloy synthesized by cold rolling*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **446-447**: p. 147-151.
24. Mori, R., et al., *Hydrogenation characteristics of Mg based alloy prepared by super lamination technique*. Materials Science Forum, 2007. **561-565**: p. 1609-1612.
25. Danaie, M., et al., *Hydrogen storage in bulk Mg-Ti and Mg-stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(4): p. 3022-3036.
26. Tanaka, K., et al., *Investigation of micro-structural transition through disproportionation and recombination during hydrogenation and dehydrogenation in Mg/Cu super-laminates*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(11): p. 3812-3816.
27. Leiva, D.R., et al., *Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH₂ Processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes*. Advanced Engineering Materials, 2010. **112**(8): p. 786-792.
28. Suganuma, K., et al., *Hydrogen storage properties of Mg-Al alloy prepared by super lamination technique*. Advanced Materials Research, 2007. **26-28**: p. 857-860.
29. Huot, J., *Nanocrystalline Metal Hydrides Obtained by Severe Plastic Deformations*. Metals, 2012. **2**(1): p. 22-40.
30. P. Jain, J.L., N.Y. Skryabina, D. Fruchart, S.F. Santos, K. Binder, T. Klassen, J. Huot, *MgH₂ as dopant for improved activation of commercial Mg ingot*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **575**.
31. Huot, J., N.Y. Skryabina, and D. Fruchart, *Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties*. Metals, 2012. **2**(3): p. 329-343.
32. Tousignant, M.H., J., *Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi₅*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **595**: p. 22-27.
33. Zhang, L.T., et al., *Effects of cold-rolling on the hydrogen absorption/desorption behavior of Ti-22Al-27Nb alloys*. Materials Science and Engineering A, 2002. **329-331**: p. 362-366.
34. Zhang, L.T., et al., *Hydrogen absorption and desorption in a B2 single-phase Ti-22Al-27Nb alloy before and after deformation*. Acta Materialia, 2001. **49**: p. 751-758.
35. Patselov, A.M., et al., *Hydrogen absorption in as-cast bcc single-phase Ti-Al-Nb alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **505**(1): p. 183-187.

36. Amira, S., S.F. Santos, and J. Huot, *Hydrogen sorption properties of Ti-Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling*. Intermetallics, 2010. **18**(1): p. 140-144.
37. Fecht, H.J., *Formation of nanostructures by mechanical attrition*, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition*, A.S.E.R.C. Cammarata, Editor. 1998, Taylor & Francis.
38. Balaz, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Springer, 2008: p. Ch.2.
39. Dieter, G.E., *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill.
40. Lang, J. and J. Huot, *A new approach to the processing of metal hydrides*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(3): p. L18-L22.
41. Valiev, R. and T.G. Langdon, *Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement*. Progress in Materials Science, 2006. **51**: p. 881-981.
42. Young, R.A., *The Rietveld Method*, in *IUCr Monographs on Crystallography-5*, R.A. Young, Editor. 1993, Oxford University Press: Oxford. p. 298.
43. Julien Lang, N.S., Daniel Fruchart, Mohsen Danaie, Jacques Huot, *Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications*. Chemie for Stable Development, 2013. **01**: p. 599-606.
44. Mao, O., Z. Altounian, and J.O. Strom-Olsen, *A simple method to determine the purity of an inert gas*. Rev. Sci. Instrum., 1997(68).
45. Lang, J., et al., *Hydrogenation rate limiting step, diffusion and thermal conductivity in cold rolled magnesium hydride*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **583**(0): p. 116-120.
46. Rudman, P.S., *Hydrogen-diffusion-rate-limited hydriding and dehydriding kinetics*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(11): p. 7195.
47. Barkhordarian, G., T. Klassen, and R. Bormann, *Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **407**: p. 249-255.
48. Delhomme, B., et al., *Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(11): p. 9103-9111.
49. Garrier, S., et al., *MgH₂ intermediate scale tank tests under various experimental conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(16): p. 9719-9726.
50. Corey, R.L., et al., *Hydrogen Motion in Magnesium Hydride by NMR*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(49): p. 19784-19790.
51. Julien Lang, A.A., Nicolas Hebert, Jacques Huot, *The influence of morphology on the hydrogen storage properties of magnesium based materials processed by cold rolling*. Advances Materials Research, 2014. **922**: p. 400-405.