

## Contrat doctoral – ED Galilée

**Titre du sujet :** Caractérisation des capacités de stockage d'hydrogène d'un alliage HEA modèle

- Unité de recherche : Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux CNRS UPR3407
- Discipline : Sciences pour l'ingénieur
- Direction de thèse : Yann Charles ; co-encadrement : Nadjib Iskounen
- Contact : yann.charles@univ-paris13.fr ; nadjib.iskounen@univ-paris13.fr
- Domaine de recherche : Mécanique des matériaux
- Mots clés : Alliages à Haute Entropie, hydrogène, hydrures, microstructure, comportement mécanique

### Contexte

Dans la perspective et le souci de produire des systèmes basés sur un vecteur énergétique propre, à savoir l'hydrogène, de nouveaux matériaux sont en voie de développement afin d'aboutir à des solutions alternatives pour son stockage. L'une d'entre elle consiste au stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures [1-3] : ces solutions sont en effet considérées comme permettant de stocker l'hydrogène à grande échelle de façon sûre tout en opérant sous des pressions modérées [9, 10].

Parmi les nombreux métaux et alliages qui réagissent avec l'hydrogène, le magnésium, en raison de sa capacité de stockage de l'hydrogène (jusqu'à 7,6 % wt.) et de son abondance, apparaît comme l'un des métaux les plus prometteurs pour les systèmes de stockage d'hydrogène [11-13]. Cependant, le magnésium et ses alliages présentent une cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène assez lente ainsi qu'une réactivité élevée à l'égard de l'oxygène, ce qui limite fortement les applications qui lui sont associées.

Une classe récente d'alliages métalliques, à savoir les Alliages à Haute Entropie (HEAs pour « High Entropy Alloys »), est étudiée pour le stockage de l'hydrogène en raison de leur forte sensibilité à la formation d'hydrures [1]. Leur composition s'appuie sur de nombreux éléments d'alliage, ce qui permet d'obtenir des propriétés physiques et mécaniques remarquables [4]. De plus, étant donné que les propriétés des hydrures métalliques sont fortement influencées par la nature des phases cristallographiques et la composition chimique, les HEAs (avec leur vaste gamme de compositions) présentent un potentiel élevé pour le développement de matériaux prometteurs pour le stockage de l'hydrogène [14].

Les HEAs sont livrés ou générés sous forme de poudres à la granulométrie contrôlée, des pièces massives optimisées pouvant alors être générées par fabrication additive, ce qui n'est pas sans conséquences : porosités, anisotropie, contraintes résiduelles... [5]. Tous ces aspects auront un impact sur la réponse (thermo)mécaniques des structures, en particulier dans une optique de fatigue [6].

Par ailleurs, la présence d'hydrogène au sein de la microstructure des matériaux métalliques est connue pour avoir des effets antagoniques sur les mécanismes élémentaires de plasticité induisant une altération des propriétés mécaniques [7, 8]. De plus, la formation d'hydrures, même à faibles taux, semble constituer des sites d'amorçage de fissures induisant ainsi un endommagement prématuré des structures.

L'alliage Ti-Nb-Zr-Ta-Mo, ayant une très faible composition en Ta (2,5%) et Mo (2,5%) (éléments réfractaires), obtenus par fabrication additive, a été récemment synthétisé au LSPM [15] et sera choisi comme matériau modèle pour cette étude. Il s'agit d'un alliage principalement étudié pour des applications biomédicales en raison de sa biocompatibilité élevée et de son faible module élastique.

Ce choix s'inscrit dans une stratégie mettant en avant le développement de matériaux qui se distinguent par diverses fonctionnalités et pouvant s'insérer dans différents domaines d'application.

## Objectif

Les objectifs de ce projet de doctorat sont doubles :

1. Étudier la capacité de l'alliage Ti-Nb-Zr-Ta-Mo à stocker de l'hydrogène sous forme d'hydrures, et à le relâcher ; cela induit donc l'analyse précise des cinétiques de diffusion, de formation d'hydrures et de dissolution, en fonction de la température en particulier.
2. Estimer l'impact de cette formation d'hydrures sur le comportement mécanique de l'alliage, que ce soit au niveau de la réponse élasto-plastique ou vis à vis de la présence d'hydrures comme sites d'endommagement probables.

Ce travail, expérimental, sera complété par des études numériques au travers de stages M2 tout au long du doctorat. Il est en continuité d'un stage M2 préparatoire réalisé en 2025, portant sur l'alliage Ti-Nb-Zr en présence d'hydrogène, qui a permis de révéler l'effet des conditions de chargement de l'hydrogène gazeux sur les quantités d'hydrogène absorbées ainsi qu'une réponse mécanique fortement modifiée par ces conditions. Ainsi, il s'agira en particulier, dans le cadre de ce projet de doctorat, de caractériser les éléments principaux de l'interaction de l'hydrogène avec les HEAs depuis l'échelle de la microstructure, d'un part, et d'étudier l'impact de l'hydrogène et des hydrures potentiellement formés sur la réponse mécanique de cette famille d'alliage, d'autre part

Il s'agira dès lors de mettre en œuvre les actions suivantes :

1. Caractérisation microstructurale de l'alliage d'étude à l'état de réception ;
2. Caractérisation mécanique de l'alliage d'étude à l'état de réception ;
3. Contrôle des conditions de chargement en termes de pression et de température ;
4. Mise en œuvre de cycles de charge/décharge d'hydrogène ;
5. Contrôle du taux des hydrures formés, leur forme, leur taille et leur distribution ;
6. Caractérisation microstructurale et mécanique des échantillons chargés en hydrogène ;
7. Étude de l'effet du chargement mécanique sur l'absorption d'hydrogène et la formation d'hydrures ;
8. Étude de l'effet du couplage température et chargement mécanique sur la réponse mécanique en présence d'hydrures ;

Ce travail sera effectué en s'appuyant sur le savoir-faire et les équipements du LSPM et de l'axe MECAMETA pour tout ce qui a trait aux investigations expérimentales hydrogène-matériaux (MEB/EBSD, DRX, DSC, Catharométrie, chargement en hydrogène HPHT, essais de traction sous hydrogène, essais de traction en température, ...).

## Planning

**Tache 1** : Prise en main

- 1.1 Étude bibliographique : HEAs, interactions hydrogène-matériaux, ...
- 1.2 Prise en main des appareils et protocoles expérimentaux du LSPM.
- 1.3 Propriétés et mise en œuvre de Ti-Nb-Zr-Ta-Mo (synthèse, caractérisation, ...).

**Tache 2** : Caractérisation du transport de l'hydrogène dans le HEA de l'étude

- 2.1 Prise en main de la cellule de chargement en hydrogène HPHT.
- 2.2 Étude paramétrique de la formation d'hydrures (Cycle : chargement hydrogène avec P, T, t donnés ; catharométrie) et identification des paramètres cinétiques (diffusion, ...).
- 2.3 Étude de l'effet de la déformation sur la formation d'hydrures du HEA.

**Tache 3** : Cycles hydruration/dissolution

- 3.1. Pour quelques conditions critiques, mise en place de cycle hydruration/dissolution.
- 3.2. Caractérisation de l'endommagement induit par les cycles.

**Tache 4** : Rédaction

Taches / Semestre	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Tache 1.1						
Tache 1.2						
Tache 1.3						
Tache 2.1						
Tache 2.2						
Tache 2.3						
Tache 3.1						
Tache 3.2						
Tache 4						

### Environnement

Les appareils de caractérisation sont tous disponibles au LSPM ou le seront bientôt (Financement Labex de 15k€ obtenus pour compléter la mise en œuvre de la mini-machine de traction in situ – Projet DEMIURGE, Y. Charles & F. Amendola).

Les fonds nécessaires à la mise en œuvre des essais et des caractérisations (matériaux, consommables) seront financés par l'équipe MEM sur fonds propres (déjà acquis) ou au travers de projets qui pourraient être déposés (projet JCJC, ...). Il en sera de même pour les conférences.

### Profil recherché :

Étudiant(e) en master ou ingénieur en science des matériaux, ayant une formation portant sur la caractérisation des matériaux et ayant des connaissances en comportement mécanique et structure de la matière. Un goût pour les processus multi-physique est un plus

### Bibliographie

- [1] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Sci. Rep.* 6 (2016) 36770.
- [2] T. P. Yadav, A. Kumar, S. K. Verma, N. K. Mukhopadhyay. High Entropy Alloys for Solid Hydrogen Storage: Potentials and Prospects. *Trans. Indian Natl. Acad. Eng.* 7 (2022) 147–156.
- [3] Y.-h. Zhang, Z.-c. Jia, Z.-m. Yuan, T. Yang, Y. Qi, D.-l. Zhao. Development and Application of Hydrogen Storage. *J. Iron & Steel res. Int.* 22 (2015) 757–770.
- [4] B. E. MacDonald, Z. Fu, B. Zheng, W. Chen, Y. Lin, F. Chen, L. Zhang, J. Ivanisenko, Y. Zhou, H. Hahn, E. J. Lavernia. Recent progress in high entropy alloy research. *Jom* 69 (2017) 2024–2031.
- [5] S. Chen, Y. Tong, P. K. Liaw. Additive manufacturing of high-entropy alloys: a review. *Entropy* 20 (2018) 937.
- [6] J. Hu, X. Li, Q. Zhao, Y. Chen, K. Yang, Q. Wang. An Overview on Fatigue of High-Entropy Alloys. *Materials*, 16 (2023) 7552.
- [7] R.B. McLellan, C.G. Harkins. Hydrogen interactions with metals. *Mater. Sci. Eng.* 18 (1975) 5–35.
- [8] X. Zhou, A. Tehranchi, W. A. Curtin. Mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in fcc stainless steels and high entropy alloys. *Phys. Rev. Lett.* , 127 (2021) 175501.
- [9] N.A.A. Rusman, M. Dahari. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrog. Energy* 41(2016) 12108-12126.
- [10] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs. Hydrogen: the future energy carrier. *Philos. Trans. R. Soc. A* 368 (2010) 3329–3342.
- [11] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 1121–1140.
- [12] L. Ouyang, F. Liu, H. Wang, J. Liu, X.-S. Yang, L. Sun, M. Zhu. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review. *J. Alloys Compd.* 832 (2020) 154865.
- [13] M. G. Shelyapina (2019). Metal Hydrides for Energy Storage. In: Leticia Myriam Torres Martínez, Oxana Vasilievna Kharissova, Boris Ildusovich Kharisov (eds), *Handbook of Ecomaterials* (p. 775–810). Springer, Cham.
- [14] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, M. Felderhoff. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 5191–5227.
- [15] F. Arjmand, A. Mourgout, A. Chali, M. Djemai, C.-Y. Languéh, O. Monasson, E. Peroni, M. Boissière, S. Ammar, G. Dirras. L-PBF processing and characterization of a Ti 35 Nb 30 Zr 29 Mo 3 Ta 3 multiprincipal element alloy for medical implants. *Appl. Phys. Lett.* 125 (2024) 041904.