

Hydruration de Ti–Ni hypertrempe par l’hydrogène électrolytique à 25 °C puis par l’hydrogène gaz active thermiquement: Relation entre la structure de TiNiH_x et sa capacité de stockage d’hydrogène

F. BASILE

Centre d’Etudes de Chimie Métallurgique, UPR 2801, CNRS, 15 rue G. Urbain, 94407 Vitry-sur-Seine Cedex, France

Received 21 December 1995; revised 6 December 1996

TiNi alloys are potentially able to include in their structure a significant quantity of hydrogen which allows them to be used as electrodes in hydrogen batteries providing their electrical characteristics are suitable. TiNi alloys were produced in hyperquenched tape shape. These tapes were then electrolytically hydrided. X-ray analysis of hydrided and nonhydrided samples was performed. In the hyperquenched tape the B2 and the “R”(H) phases, the presence of which is linked to the hyperquenched constraints, coexist. The hydrided electrolytically hyperquenched tape has the TiNiH_x ($x = 0.3$) formula and contains the two hydrided forms corresponding to those that are unhydrided. At around 100 °C, under hydrogen gas, the quadratic hydride parent of B2 remains alone. The $\text{TiNiH}_{0.3}$ sample has been analysed using differential calorimetry under argon and hydrogen gas. In the cubic structure only two octahedral sites are occupied by hydrogen. In $\text{TiNiH}_{0.3}$ only the smaller octahedral sites are occupied by electrolytic hydrogen. If $\text{TiNiH}_{0.3}$ is then charged with hydrogen gas, this gas occupies the other larger octahedral site. The hydride has the formula $\text{TiNiH}_{0.85}$.

L’alliage TiNi est un matériau potentiellement apte au stockage d’hydrogène. Produit sous la forme de rubans hypertrempés, il a été hydruré électrolytiquement et analysé par RX tout comme les échantillons non hydrurés. Les rubans hypertrempés contiennent les phases B2 et “R”(H), la présence de cette dernière étant liée aux contraintes de l’hypertrempe. Les rubans hydrurés électrolytiquement ont pour composition $\text{TiNiH}_{0.3}$ et ils renferment deux formes d’hydrures correspondant aux deux formes non hydrurées B2 et “R”(H). Vers 100 °C sous hydrogène gaz l’hydrure quadratique parent de B2 subsiste seul. $\text{TiNiH}_{0.3}$ a été analysé par calorimétrie différentielle (DSC) sous argon et hydrogène gaz. Dans la structure cubique seuls deux sites octaédriques peuvent être occupés par l’hydrogène. Dans $\text{TiNiH}_{0.3}$ l’hydrogène électrolytique n’occupe que les sites les plus petits. Si, au cours d’un cycle DSC, $\text{TiNiH}_{0.3}$ est chargé par de l’hydrogène gaz celui-ci remplit les sites les plus grands. L’hydrure a alors pour formule $\text{TiNiH}_{0.85}$.

1. Introduction

$\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}$ est le prototype des alliages à mémoire de forme. La phase de haute température B2 subit au refroidissement une transformation de type martensitique avec passage intermédiaire par une phase hexagonale ainsi que l’a montré une étude structurale par diffraction de neutrons [1].

Les alliages $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}$, en plus de leur propriété d’alliages à mémoire de forme, sont potentiellement capables d’inclure dans leur structure une quantité importante d’hydrogène, qui peut les rendre utilisables comme électrodes dans des piles à hydrogène si leurs caractéristiques électriques sont adéquates. Différents types de structure ont été proposés, qui dépendent de l’état initial de l’alliage, du processus de charge et du traitement thermique appliqué à l’hydrure.

Différentes méthodes d’hydruration utilisant soit l’hydrogène gaz soit l’hydrogène électrolytique ont été testées par les auteurs pour des résultats variables. La réaction directe hydrogène gaz-métal en autoclave à une pression et une température données, ne se produit pas si elle n’a été activée que modérément par cyclage thermique [2]. Une hydruration significative s’obtient si la réaction de l’hydrogène gaz sous haute pression sur l’alliage TiNi massif est activée sévèrement et catalysée par du palladium [3]. Avec TiNi en ruban hypertrempé l’hydruration par l’hydrogène gaz n’est pas concluante [4]. Seule la réaction entre l’hydrure TiH_2 et le nickel à 850 °C sous une pression de 0.5 bar d’hydrogène donne directement TiNiH [5]. Enfin si l’hydruration par l’hydrogène électrolytique ne se fait pas sur un échantillon massif de structure B2, elle peut s’effectuer si elle s’applique à un

échantillon $Ti_{1-x}Ni_{1+x}$ hypertrempe où la forme martensitique est présente [4].

Dans ce qui suit sont résumées les techniques utilisées et la nature des études qui seront développées dans l'article. L'hydruration des rubans hypertrempe par l'hydrogène électrolytique ayant donné des résultats prometteurs cette technique a été choisie pour obtenir dans une première étape à 25 °C une poudre d'hydrure. La possibilité de poursuivre l'hydruration par l'hydrogène gaz à la pression atmosphérique au cours de cycles thermiques entre 25 et 300 °C a été étudiée dans une seconde étape. Les échantillons obtenus au cours de ces deux étapes ont été suivis par diffraction de RX, microscopie électronique à transmission (TEM), microscopie électronique à balayage (SEM), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (TG).

La structure de l'hydrure $TiNiH_x$ au cours de ses différents stades d'élaboration a été reliée à sa capacité d'absorber l'hydrogène sous ses différentes formes.

2. Techniques expérimentales

2.1. Elaboration de TiNi sous forme de rubans

L'alliage TiNi (50-50) présentant souvent un écart à la stoechiométrie, du fait de l'apparition de précipités de Ti_2Ni après une trempe rapide à l'eau depuis 700 °C, la formule $Ti_{1-x}Ni_{1+x}$ [6] lui est généralement attribuée. Aucun précipité de Ti_2Ni n'ayant été détecté dans les échantillons hypertrempe la formule TiNi sera conservée.

Pour en faire des rubans, l'alliage TiNi massif industriel a été découpé en parallélépipèdes de dimension 5 mm × 5 mm × 30 mm. L'échantillon de 10 g est alors fondu par induction à la température de 1430 °C, soit environ 100 °C au dessus de son point de fusion, dans une buse de silice transparente. L'argon est utilisé comme gaz d'injection à la pression de 180 kPa et l'alliage fondu est trempé sur une roue d'acier doux en atmosphère d'hélium en utilisant une machine permettant une coulée à flux planaire. Plusieurs mètres de rubans de 50 µm d'épaisseur et 10 mm de large sont produits sur la roue qui tourne à la vitesse de 20 m s⁻¹.

2.2. Hydruration des rubans de TiNi hypertrempe

Pour obtenir une absorption d'hydrogène par les rubans de TiNi, il a été nécessaire dans un premier temps de les utiliser comme cathode dans une cellule d'électrolyse contenant une solution aqueuse sodique à 10 ou 20 g dm⁻³ de NaOH. En effet l'hydruration directe de TiNi sous forme de rubans par l'hydrogène gaz en autoclave ne se fait pas [4].

Pour que l'hydrure soit facilement récupérable après l'électrolyse, les rubans de TiNi découpés en morceaux de 5 mm × 2 mm sont introduits dans un creuset d'alumine poreuse et polarisés cathodiquement par contact avec un fil de platine qui descend jusqu'au fond du creuset tandis qu'un tube de Pyrex

comprime les fragments de TiNi hypertrempe. L'anode de grande surface est constituée d'un enroulement de fils de platine. La réaction d'hydruration étant très exothermique, l'électrolyte a été continuellement agité et refroidi par de la glace pour que la température reste voisine de l'ambiante. Le courant imposé est de 2A sous une tension de 3 à 9 V. Après 12 à 48 h, les rubans sont très fragiles et peuvent par broyage se réduire totalement en poudre fine.

L'hydrogène électrolytique est un hydrogène plus réactif que l'hydrogène gaz [7], il est en particulier beaucoup plus réducteur. Il permet d'obtenir à la température ambiante une hydruration partielle de TiNi qui ne permet pas de remplir tous les sites disponibles, mais qui concerne chacune des phases présentes dans le ruban hypertrempe puisque celui-ci est totalement réduit en poudre.

2.3. La calorimétrie différentielle (DSC)

Le calorimètre différentiel à balayage utilisé, de type Setaram, permet d'enregistrer les variations d'énergie libre d'un échantillon de masse connue au cours d'un balayage en température depuis l'ambiante jusque vers 350 °C dans le cas présent. L'échantillon placé dans un creuset de nickel est introduit dans un tube de silice à l'intérieur duquel est établie une circulation de gaz, hydrogène ou argon. Le four qui entoure le dispositif assure au chauffage et au refroidissement une vitesse de variation de la température de 5 °C min⁻¹ et les effets thermiques sont mesurés par comparaison avec un échantillon étalon de Al₂O₃. Toute réaction de perte ou de gain d'hydrogène par l'échantillon se traduit par un flux thermique endo ou exothermique respectivement.

2.4. L'analyse thermogravimétrique (TG)

Cette analyse consiste à enregistrer les variations de masse d'un échantillon, placé dans une nacelle suspendue à une thermobalance à peson de quartz, au cours de réactions survenues pendant un balayage en température. Dans le cas présent, les pertes en hydrogène des hydrures de TiNi sont étudiées en atmosphère d'argon et leurs gains ou pertes en atmosphère d'hydrogène. La vitesse de variation de la température est de 10 °C min⁻¹. De la perte de poids totale est déduite la composition de l'hydrure.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude structurale

3.1.1. TiNi trempé sous forme de cylindre massif. Nous avons réalisé l'étude structurale de la forme intermédiaire entre la forme austénitique de haute température et la forme martensitique de basse température sur un échantillon de TiNi fondu puis rapidement trempé dans un moule de cuivre de forme cylindrique [1]. Les techniques TEM et SEM mon-

trent que l'alliage ainsi trempé comporte des précipités de Ti_2Ni et la phase $Ti_{1-x}Ni_{1+x}$ déficitaire en titane de structure B2. Nous l'avons étudiée par diffraction de neutrons au cours de son refroidissement entre 320 et 70 K puis de son réchauffement [1]. La transition austénite \rightarrow martensite s'effectue avec la formation d'une phase intermédiaire R à laquelle la structure rhomboédrique $a = 9.092 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 34'$ a été attribuée par certains auteurs, en particulier [8], [9]. Notre détermination structurale [1] a montré qu'en réalité cette phase est hexagonale de type P31m en accord avec les travaux de Goo [10] et qu'elle a pour paramètres $a = 7.335 \text{ \AA}$ et $c = 5.271 \text{ \AA}$.

La phase R sera appelée "R"(H) dans le texte qui suit.

3.1.2. TiNi hypertrempé sous forme de rubans. TiNi hypertrempé ne renferme pas de précipités de Ti_2Ni , la forme B2 étant parfaitement maintenue par hypertrempé. Cependant dans les spectres de diffraction X les raies de B2 coexistent avec des raies attribuables à une structure de type "R"(H). Un recuit à 1000°C fait disparaître la phase hexagonale "R"(H). Elle était donc apparue aux côtés de la phase B2 par suite des contraintes importantes liées à l'hypertrempé.

3.1.3. Hydruration de rubans de TiNi hypertrempés. Le ruban hypertrempé hydruré électrolytiquement à 25°C analysé par RX est, comme le montre la Fig. 1(a), un mélange d'hydrures. L'un $TiNiH_x$ dérive de la structure TiNi B2. $TiNiH_x$ a la structure quadratique centrée I4/mmm décrite par Werner [5]. Ses raies s'indexent totalement dans ce système avec les paramètres $a = b = 6.224 \text{ \AA}$, $c = 12.358 \text{ \AA}$. L'autre hydrure dérive de la structure TiNi "R"(H) dans laquelle les atomes d'hydrogène sont en solution solide.

L'hydruration ultérieure du ruban hydruré électrolytiquement s'est poursuivie, dans l'enceinte d'une installation de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par de l'hydrogène gaz au cours d'un premier cycle entre 25 et 300°C . Comme le montre la Fig. 1(b), le diagramme de diffraction X révèle un seul hydrure bien cristallisé.

Sa structure est quadratique I4/mmm de paramètres $a = b = 6.224 \text{ \AA}$, $c = 12.343 \text{ \AA}$. Le second hydrure de structure "R"(H) a disparu au cours du cycle thermique. Cette disparition rappelle la transformation au réchauffement de la forme martensitique de TiNi en forme austénitique observée à $+44^\circ\text{C}$. La forme intermédiaire "R"(H) qui interviendrait dans cette transformation disparaît donc à cette température.

De même l'hydrure "R"(H) disparaît et se transforme en la forme quadratique qui seule subsiste après un traitement thermique sous hydrogène gaz. Si l'hydruration électrolytique est réalisée à 100°C l'hydrure "R"(H) n'apparaît pas ce qui fixe son point de transformation à une température inférieure à 100°C .

Table 1. Distances interéculaires dans le cas d'hydrures ayant subi un traitement thermique différent:

R: diffraction de RX par l'hydrure hexagonal "R"(H).

Q: diffraction de RX par l'hydrure quadratique I4/mmm.

Hydrure électrolytique (25°C)		Hydrure électrolytique après un cycle sous hydrogène gaz entre 25 et 300°C^*	
<i>hkl</i>	<i>d</i> / \AA	<i>hkl</i>	<i>d</i> / \AA
105	2.2960 Q	105	2.2995 Q
220	2.2117 Q	220	2.1988 Q
204	2.2002 Q	204	2.1840 Q
	2.1432 R	301	2.0446 Q
301	2.0512 Q	215	1.8481 Q
215	1.8486 Q	321	1.7078 Q
321	1.7095 Q	400	1.5544 Q
400	1.5543 Q	424-228	1.2647 Q
	1.4750 R	219-327	1.2309 Q
424-228	1.2666 R,Q	336	1.1955 Q
219-327	1.2344 R,Q	329	1.0720 Q
1011	1.1088 Q		0.9820 Q
329	1.0742 Q		

*Ce type de diagramme s'obtient dès que l'échantillon est chauffé au delà de 160°C .

L'analyse TEM montre sur la Fig. 2 la coexistence de spots lumineux attestant d'un bon état de cristallisation et d'anneaux identiques à ceux donnés par une poudre dans l'hydrure quadratique considéré.

Après trois cycles thermiques entre 25 et 300°C , la structure reste quadratique I4/mmm avec les mêmes paramètres que ceux observés après le premier cycle.

Dans le Tableau 1 figurent les distances interéculaires observées dans les deux cas d'hydrures.

3.2. Analyse des courbes obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mécanismes d'absorption ou de désorption d'hydrogène gaz par l'hydrure électrolytique $TiNiH_x$ avec $x = 0.3$ ont été suivis par DSC, sous argon ou hydrogène gaz à la pression atmosphérique, en fonction de la température. La relation entre ces mécanismes et la structure des différents types d'hydrures en sera déduite.

3.2.1. Sous argon. La Fig. 3(a) obtenue en étudiant par DSC sous argon l'hydrure électrolytique $TiNiH_{0.3}$ fait apparaître un pic endothermique faible de désorption vers 90°C accompagnant la disparition de la forme "R"(H). L'absence de la phase "R"(H) vers 100°C a aussi été observée lors d'une hydruration électrolytique à cette température. En dehors de ce faible pic endothermique il n'y a pas de désorption d'hydrogène électrolytique de 25 à 140°C . L'hydrogène électrolytique ne s'est donc pas fixé dans des sites de faible énergie de liaison M - H. (métal-hydrogène) de la structure quadratique. Entre 140 et 320°C se produit un effet endothermique plus intense qui correspond à un départ d'hydrogène. L'hydrogène qui désorbe en premier provient de positions cristallographiques dans lesquelles les énergies de liaison

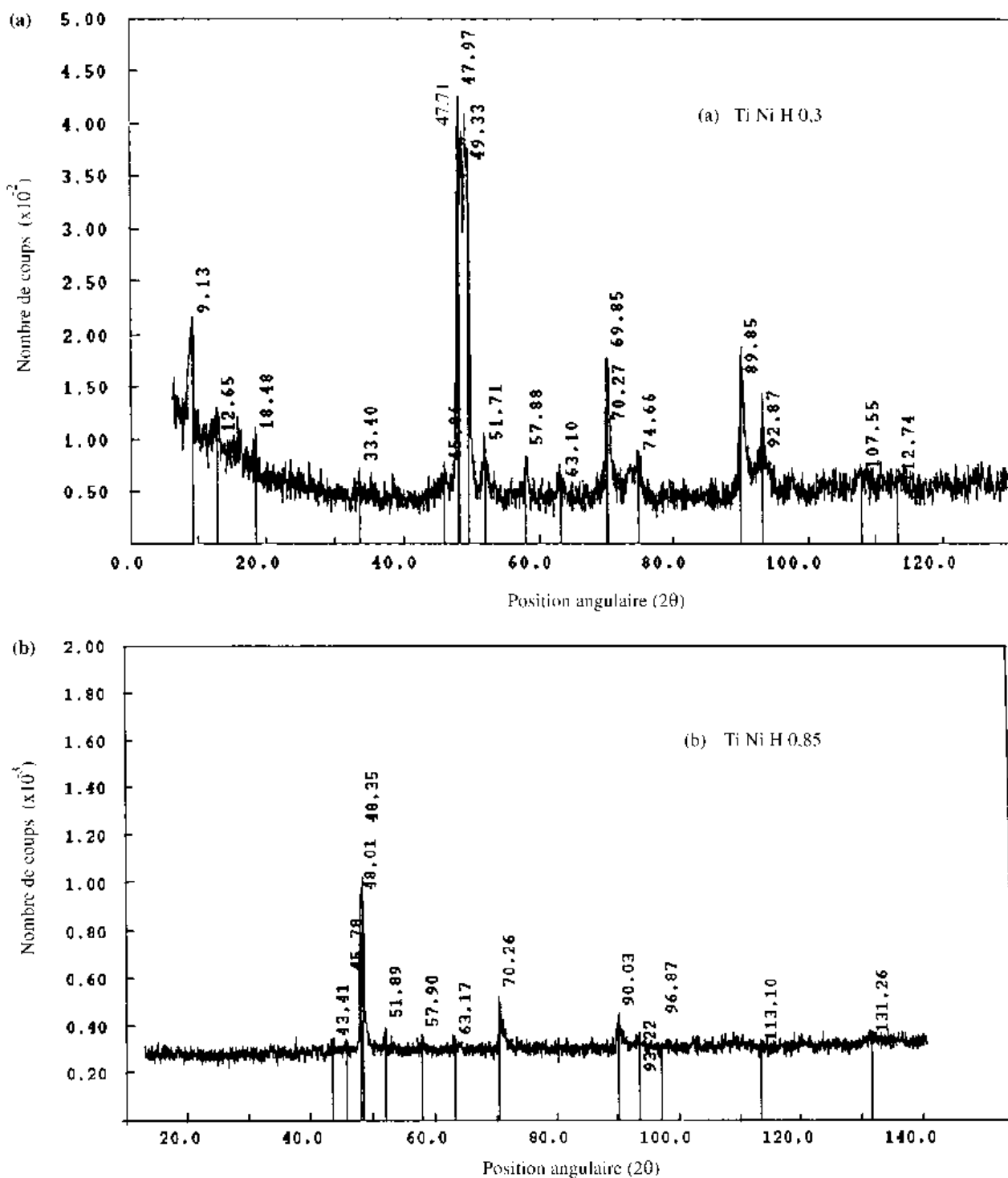


Fig. 1. Diagrammes de diffraction X utilisant le rayonnement K_{α} du cobalt ($\lambda = 1.78896 \text{ \AA}$). (a) Relatif à l'hydrure électrolytique $\text{TiNiH}_{0.3}$; (b) Relatif à l'hydrure $\text{TiNiH}_{0.85}$ obtenu après un cycle thermique de 25 à 300 °C sous hydrogène gaz appliqué à l'hydrure électrolytique.

M - H présentent une large variation. Les liaisons les plus faibles qui correspondent aux distances M - H les plus grandes sont rompues les premières. Le maximum de flux thermique à 200 °C est lié à la rupture d'un nombre maximal de liaisons M - H de même énergie. Ces atomes d'hydrogène occupent donc un site cristallographique déterminé appelé 'site 2' où leurs énergies de liaison avec les atomes métalliques voisins sont identiques. Lorsque la température s'élève au delà de 200 °C ce sont des atomes d'hydrogène occupant avec une énergie de liaison

M - H de plus en plus forte des positions non équivalentes réparties au hasard, qui désorbent. Ces sites ont été déformés par les contraintes de l'hyper-tempe.

3.2.2. *Sous hydrogène gaz.* Sous hydrogène gaz un ou trois cycles thermiques entre 25 et 300 °C ont été appliqués à l'hydrure $\text{TiNiH}_{0.3}$. Ils sont représentés sur la Fig. 3(b) et (c).

Le premier cycle DSC sous hydrogène gaz montré Fig. 3b, ne présente aucun phénomène thermique de

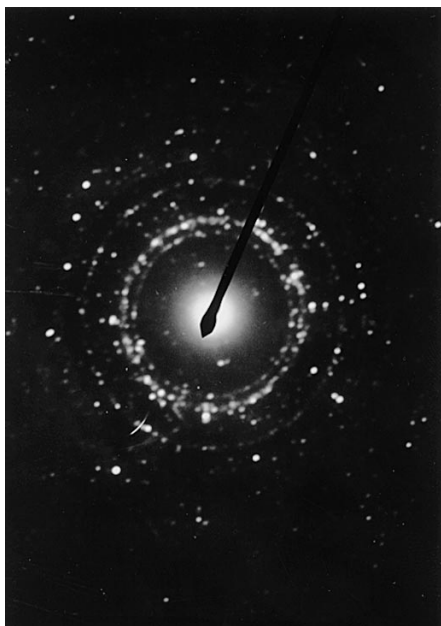


Fig. 2. Diagramme de diffraction électronique (TEM) relatif à $\text{TiNi}_{0.85}$ de structure quadratique. Coexistence de spots cristallins et d'anneaux Debye-Sherrer.

25 à 80 °C ce qui signifie qu'il n'y a pas eu d'absorption d'hydrogène gaz dans les sites les plus grands. A partir de 80 °C le cycle montre un pic exothermique intense lié à l'absorption d'hydrogène gaz. La transformation de la forme "R"(H) en la forme quadratique ayant eu lieu vers 90 °C seule subsiste cette dernière structure. Sous l'effet d'une faible élévation de température au dessus de 90 °C la structure quadratique se perfectionne dans une certaine mesure, ce qui rend possible l'hydruration, par l'hydrogène gaz activé thermiquement, de 'site 1' de dimension supérieures à celles du 'site 2' défini précédemment. En effet les liaisons dans ces 'sites 1' sont plus faibles car rompues à une température inférieure.

Par chargement électrolytique, la pression équivalente étant beaucoup plus élevée que par chargement gazeux, l'hydrogène s'est introduit dans les sites de TiNi où l'énergie de liaison est la plus grande. La structure de l'hydrure est alors quadratique et l'hydrogène gaz peut y prendre place ultérieurement.

La désorption de l'hydrogène gas en 'site 1' est maximale à 170 °C, celle des hydrogènes en 'site 2' l'est à 200 °C. Entre 200 et 300 °C se produit la désorption des hydrogènes occupant des sites déformés dans lesquels ils forment quand la température augmente des liaisons de plus en plus fortes avec les atomes de titane ou de nickel.

C'est la répartition d'atomes d'hydrogène dans des sites non déformés où les distances M—H sont bien déterminées et d'atomes d'hydrogène dans de nombreux sites déformés où les distances M—H sont variables qui est à l'origine du cliché obtenu par TEM montré Fig. 2. La charge de l'hydrure quadratique s'est accrue, la valeur de x mesurée par TG, étant de 0.85. Comme l'indique la Fig. 3(b), la déshydruration n'est pas totale à 300 °C et l'échantillon reprend de

l'hydrogène gaz lors du refroidissement entre 300 et 25 °C. Au cours de ce refroidissement sous hydrogène gaz quelques petits pics exothermiques indiqués par des flèches sur la Fig. 3(b), témoignent d'une absorption d'hydrogène sur quelques sites équivalents. Ensuite deux pics exothermiques apparaissent dont les maxima se situent à 185 et 150 °C, Ils correspondent au remplissage des sites '2' et '1' par de l'hydrogène gaz. Le remplissage des sites correspondant à des énergies de liaisons M—H supérieures à celle des 'site 2' et inférieures à celle des 'sites 1' s'effectue également. Ces derniers sites qui ne contenaient pas d'hydrogène électrolytique acceptent l'hydrogène gaz en raison de la structure quadratique et du paramètre de maille suffisamment élevé de $\text{TiNiH}_{0.3}$.

Après trois cycles DSC entre 25 et 300 °C, la Fig. 3(c) montre qu'absorption et désorption sont parfaitement réversibles lorsque la température maximale atteinte ne dépasse pas 350 °C c'est à dire lorsqu'il subsiste un squelette d'hydrogène qui maintient l'édifice dans la structure quadratique. Si l'hydrure est porté à plus haute température, il se décompose en formant TiNi de structure B2 qui ne s'hydrure pas sous hydrogène gaz.

La nature des sites occupés par l'hydrogène dans la structure quadratique $\text{TiNiH}_{0.85}$ a été résolue par diffraction de neutrons [11]. Seuls deux sites octaédriques sont occupés par l'hydrogène parmi les positions octaédriques possibles et aucun site tétraédrique. Ces sites qui pourraient contenir 1.5 hydrogènes au maximum par unité de formule TiNi ne sont que partiellement occupés en raison des contraintes qui proviennent de l'hypertrempe. L'hydrure $\text{TiNiH}_{0.85}$ contient encore des contraintes mais certaines ont été éliminées. En supprimant toutes les déformations il serait possible d'atteindre 1.5 hydrogènes par unité de formule TiNi compte tenu des sites disponibles dans la structure. C'est le cas du composé $\text{TiNiD}_{1.4}$ où le deutérium remplace l'hydrogène. La structure I4/mmm est conservée et les paramètres de maille ont augmenté : $a = b = 6.2364 \text{ \AA}$, $c = 12.424 \text{ \AA}$ [11]. La substitution du deutérium à l'hydrogène gaz conduit à un composé où le deutérium occupe la presque totalité des places disponibles.

3.2.3. Discussion. L'hydrogène électrolytique plus réactif que l'hydrogène gaz pénètre dans la structure B2 initiant la formation de l'hydrure $\text{TiNiH}_{0.3}$ de structure quadratique. Les 'sites 2' les plus petits sont remplis les premiers en raison de la pression équivalente beaucoup plus élevée de l'hydrogène électrolytique que de l'hydrogène gaz qui le fait pénétrer seulement dans les sites où l'énergie de liaison est la plus grande. Les paramètres de maille sont légèrement plus grands qu'après traitement par de l'hydrogène gaz car les sites déformés par l'hypertrempe ont une disposition relative les uns par rapport aux autres qui rend ces paramètres supérieurs à ceux d'une maille moins déformée. Le fait que l'hydrure électrolytique

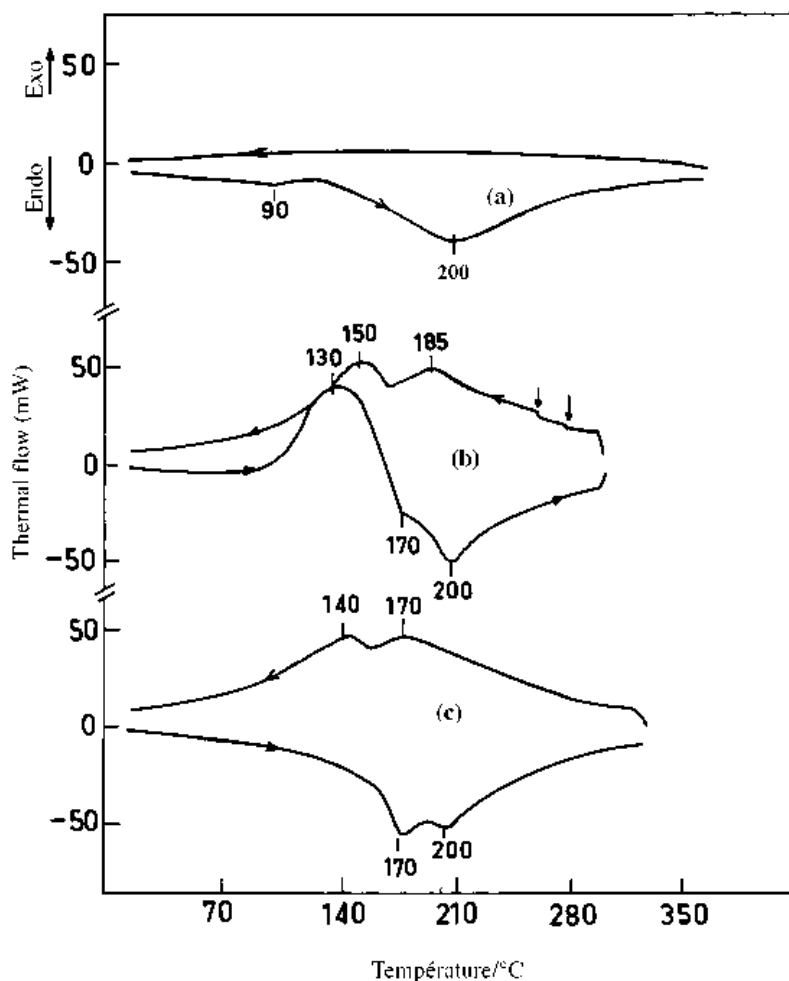


Fig. 3. Cycles de chauffage et de refroidissement en calorimétrie différentielle obtenus avec $\text{TiNiH}_{0.3}$ issu de l'hydruration électrolytique de l'alliage TiNi en rubans hypertremés. (a) Sous argon: Le pic endothermique de la Fig. 2(a) montre l'occupation de seul 'site 2'. L'hydrogène désorbe entre 150 et 300°C. (b) Sous hydrogène: Le premier cycle représenté Fig. 3(b) montre un premier pic exothermique débutant à 80°C du à la fixation d'hydrogène gaz dans les sites octaédriques '1' de dimensions supérieures à celles des 'sites

2'. Ce pic est suivi d'un pic endothermique débutant vers 150°C et maximum à 170°C correspondant à la désorption de cet hydrogène. Ce pic endothermique est suivi d'un autre pic endothermique de 200 à 300°C du à la désorption de l'hydrogène inclus dans les 'sites 2' d'une part et les sites de petites taille très déformés d'autre part. Le troisième cycle sous hydrogène, représenté Fig. 3(c), montre une parfaite réversibilité.

ait déjà la structure quadratique I4/mmm permet à l'hydrogène gaz par ailleurs activé thermiquement d'occuper les 'sites 1' plus grands. Les paramètres de maille de $\text{TiNiH}_{0.85}$ sont un peu inférieurs à ceux de $\text{TiNiH}_{0.3}$ par suite de perfectionnement de la structure.

3.3. Analyse thermopondérale (TG)

L'analyse thermopondérale complète les renseignements fournis par DSC.

3.3.1. *Etude sous argon.* Sous argon, comme le montre la Fig. 4, l'hydrure électrolytique $\text{TiNiH}_{0.3}$ perd de l'hydrogène en trois étapes: la première entre 80 et 120°C, la seconde entre 120 et 150°C et la troisième au delà de 150°C.

De 80 à 150°C une perte d'hydrogène en deux étapes provenant de deux hydrures différents est observée. L'hydrure de plus basse température, de structure "R"(H), évolue de 80 à 120°C par une transformation de type "R"(H)→ TiNiH_x avec une

légère perte d'hydrogène. L'hydrure TiNiH_x quadratique subit d'abord une perte de poids faible jusqu'à 150°C ce qui signifie que cette température corre-

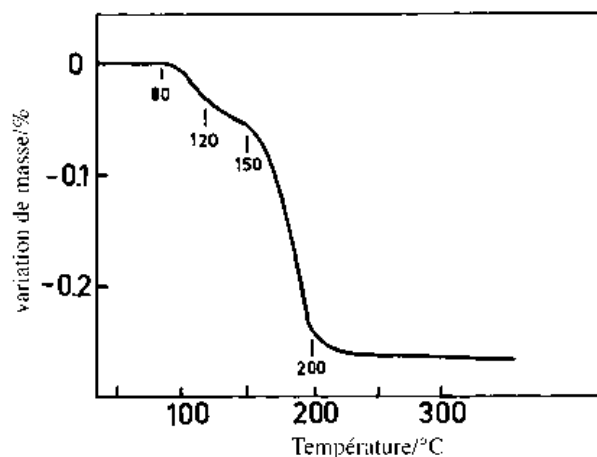


Fig. 4. Courbe thermopondérale sous argon de $\text{TiNiH}_{0.3}$ hydruré électrolytiquement: premier cycle, vitesse de chauffage $10^\circ\text{C min}^{-1}$, prise d'essai 50 mg.

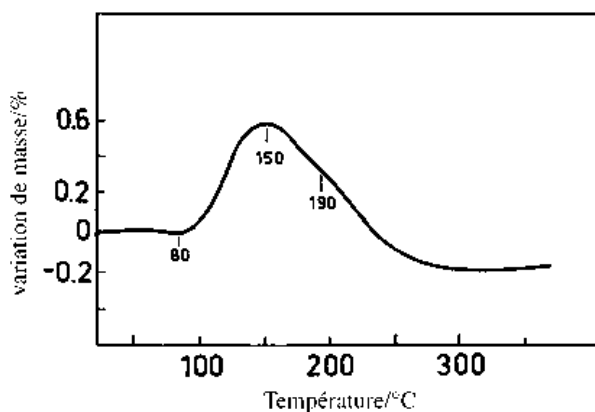


Fig. 5. Courbe thermopondérale sous argon de $\text{TiNiH}_{0.3}$ hydruré électrolytiquement: premier cycle, vitesse de chauffage $10^\circ\text{C min}^{-1}$, prise d'essai 50 mg.

spend à une localisation de l'hydrogène dans un site cristallographique donné. La perte d'hydrogène beaucoup plus importante observée jusqu'à 200°C correspond à une localisation de l'hydrogène dans un deuxième site cristallographique. Il est suivi à température croissante d'une perte d'hydrogène provenant de sites répartis au hasard où les énergies de liaison M—H sont variables.

3.3.2. Etude sous hydrogène gaz. Une analyse effectuée sur un nouvel échantillon d'hydrure électrolytique $\text{TiNiH}_{0.3}$ sous hydrogène gaz, représentée Fig. 5, montre que l'absorption qui s'effectue jusqu'à 150°C est suivie d'une désorption provenant de deux sites à 150 et 190°C . Cette désorption est en accord avec l'interprétation des courbes DSC donnée plus haut et la localisation de l'hydrogène dans deux sites cristallographiques octaédriques de dimensions différentes. Elle se produit aussi à des températures supérieures à 190°C et jusque vers 300°C dans des sites d'énergie M—H variable. La décomposition de l'hydrure semble totale à 300°C . Les valeurs de x attribuées aux hydrures TiNiH_x dont nous avons parlé dans ce texte ont été mesurées par TG: x vaut 0.3 dans le cas de l'hydrure électrolytique et 0.85 après traitement thermique de cet hydrure électrolytique sous hydrogène gaz.

4. Conclusion

L'hydruration de rubans hypertexturés de TiNi de structure B2 par voie électrolytique s'effectue partiellement grâce à un hydrogène électrolytique beaucoup plus réactif que l'hydrogène gaz. L'hydruration conduit à un mélange d'hydrures : l'hydrure quad-

ratique TiNiH_x d'une part, et l'hydrure hexagonal résultant de la mise en solution d'atomes d'hydrogène dans la structure "R"(H) de TiNi d'autre part. La teneur en hydrogène du composé électrolytique quadratique TiNiH_x obtenu à 25°C est de $x = 0.3$. Dans la structure quadratique I4/mmm les hydrogènes ne peuvent occuper que deux sites octaédriques parmi les différents sites octaédriques possibles et aucun site tétraédrique. Les études par DSC et par TG montrent que dans $\text{TiNiH}_{0.3}$ c'est essentiellement le 'site 2' le plus petit et de plus grande énergie de liaison M—H qui est occupé par l'hydrogène électrolytique. Ceci provient du fait que ce dernier présente une pression équivalente beaucoup plus élevée que l'hydrogène gaz. Il s'insère aussi dans d'autres sites d'énergie M—H plus élevée et variable, qui ont été déformés par les contraintes de l'hypertrempe.

Une augmentation de la charge en hydrogène de ce mélange d'hydrures a été obtenue en lui appliquant un cycle thermique entre 25 et 300°C sous hydrogène gaz. L'hydrure de structure "R"(H) disparaît vers 100°C . Les 'sites 1' plus grands que les 'sites 2' fixent de l'hydrogène gaz activé thermiquement dans un hydrure rendu quadratique par l'hydrogène électrolytique. Il en est de même des sites d'énergie de liaison M—H plus faible que celle des 'sites 1'. La quantité d'hydrogène contenue dans l'unité de formule TiNi est de 0.85 ce qui signifie qu'il subsiste des sites qu'il n'est pas possible de saturer par de l'hydrogène gaz. Ce sont des sites déformés d'énergie de liaison M—H élevée.

Références

- [1] D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, S. Miraglia, S. Obbade, G. Lorthioir, F. Basile, C. Colin, F. Faudot, P. Ochin and A. Dezellus, *Z. Phys. Chem. B* **179** (1993) 225–36.
- [2] P. de Lamberterie, M. Forestier, J. Guitton, A. Rouault, R. Fruchart and D. Fruchart, *C. R. Acad. Sc. Paris* **300**, II, **14** (1985) 663.
- [3] R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus and M. Mullner, *J. Phys. Condens. Matter* **1** (1989) 2473.
- [4] P. de Lamberterie, Phil. Doc. thesis, I. N. P. Grenoble (1986).
- [5] D. Noréus, P. E. Werner, K. Alasafi and E. Smith-Ihn, *Int. J. Hydrogen Energy* **10** (1985) 547.
- [6] M. Amara, D. Colin, G. Lorthioir and F. Basile, *Ann. Chim. Fr.* **15** (1990), 119.
- [7] Pascal, 'Hydrogène', tome I, Masson et C^{ie}, Paris (1956).
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, XVth Cong. Int. Union of Crystallography, Satellite Meeting on 'Powder Diffraction', Toulouse, (1992), p. 127.
- [9] P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *Acta Metall* **29** (1981) 1535.
- [10] E. Goo and R. Sinclair *ibid.* **33** (9) (1985) 1717.
- [11] J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, G. Lorthioir, P. Ochin and D. Colin, *J. Alloys Comp.* **196** (1993) 127.