

Surface modifications of titanium-based alloys using mechanical/chemical treatments to enhance hydride formation kinetics

PhD Thesis

Presented and defended publicly on 21 may 2026 to obtain the title of

DOCTOR OF THE UNIVERSITY OF LORRAINE

Discipline: Materials Science

Presented by

Anthony ALHAYEK

Jury members :

Reviewers:	Ms. MONNIER Judith Mr. MERCIER Dimitri	Professeure, ICMPE Paris, France Chargé de Recherche, IRCP Paris, France
Examiners:	Ms. de RANGO Patricia Mr. POLANSKI Marek Mr. EDALATI Kaveh Mr. SAUVAGE Xavier	Directrice de recherche, Institut Néel Grenoble, France Professeur, Université militaire de technologie de Varsovie, Pologne Professeur, Université de Kyushu, Japon Directeur de Recherche, GPM Rouen, France
Supervisor :	Mr. GROSDIDIER Thierry	Professeur, LEM3 Metz, France
Co-supervisor:	Mr. LEDIEU Julian	Directeur de Recherche, IJL Nancy, France

Abstract

English

Hydrogen is one of the promising alternatives energy carrier in the transition from fossil fuels to renewable energy. However, the storage of the hydrogen is a crucial challenge. One viable option is the solid-state storage with metal hydrides. This type of storage requires activation of the metal to absorb hydrogen and, in addition, there are several kinetics barriers that slow down the hydriding reaction. Mechanical deformation and the use of catalyzers are considered as methods to activate and improve the kinetics of the hydriding process. The aim of this thesis is to better understand the mechanisms of hydrogen absorption by exploring various strategies involving microstructural modifications by mechanical deformation and surface chemical changes. Titanium has been used as a model material for studying hydriding mechanisms where three complementary approaches were investigated. The first approach involved using plastic deformation through cold-rolling of commercial α -titanium to introduce varying amounts of deformation, with the aim of understanding its effect on hydrogen sorption kinetics. It was demonstrated that increasing the level of deformation improves absorption kinetics, primarily due to a higher fraction of high-angle grain boundaries, a favorable (00.2) crystallographic texture, and a faster reduction of the native surface oxide layer. In addition, the effect of plastic deformation on the hydride microstructure, cracking behavior and hydride formation mechanisms was studied. Hydride grain size and the resulting cracking were found to strongly depend on cold-rolling conditions. Hydrogenation in cold-rolled titanium was heterogeneous, and similarities in hydride formation mechanisms with zirconium were observed at low cold-rolling ratios. The second approach was surface chemical modification, by adsorption of an Fe thin layer to study the surface evolution of a Fe/Ti model system during activation. It was shown that titanium diffusion and the restructuring of the iron layer into clusters greatly influence hydrogen molecule dissociation. A high density of small iron clusters was found to enhance absorption kinetics, confirming the catalytic effect of iron. Finally, a multiphase TiFeMn alloy capable of absorbing hydrogen at room temperature was characterized to gain new insights into the reasons behind its effective

activation. XPS and TEM analyses revealed that different phases have distinct surface oxide compositions. In particular, the Ti_4Fe_2O phase, enriched in iron, may have a catalytic role thus enabling hydrogen activation at room temperature. These observations highlight the crucial importance of the surface local chemical composition, and phase interfaces in sorption mechanisms.

Keywords : Plastic deformation, surface modification, titanium hydride, activation, absorption kinetics.

Français

L'hydrogène constitue l'un des vecteurs énergétiques alternatifs les plus prometteurs dans la transition des combustibles fossiles vers les énergies renouvelables. Cependant, son stockage demeure un défi crucial. Une option viable consiste à recourir au stockage à l'état solide sous forme d'hydrures métalliques. Ce type de stockage nécessite une activation préalable du métal pour absorber l'hydrogène et présente par ailleurs plusieurs barrières cinétiques qui ralentissent la réaction d'hydruration. La déformation mécanique et l'utilisation de catalyseurs sont considérées comme des méthodes permettant d'activer et d'améliorer la cinétique du processus d'hydruration. L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes d'absorption de l'hydrogène en explorant diverses stratégies impliquant des modifications microstructurales par déformation mécanique et des altérations chimiques de surface. Le titane a été utilisé comme matériau modèle pour l'étude des mécanismes d'hydruration, à travers trois approches complémentaires. La première approche consistait à utiliser la déformation plastique par laminage à froid du titane α commercial avec différents taux de déformation, dans le but de comprendre son effet sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène. Il a été démontré qu'une augmentation du niveau de déformation améliore la cinétique d'absorption, principalement grâce à une fraction plus élevée de joints de grains à grands angles, une texture cristallographique favorable (00.2), et une réduction plus rapide de la couche native d'oxyde de surface. De plus, l'effet de la déformation plastique sur la microstructure de l'hydrure, le comportement de fissuration et les mécanismes de formation des hydrures a été étudié. La taille des grains d'hydrures et la fissuration associée se sont

révélées fortement dépendantes des conditions de laminage à froid. L'hydrogénation dans le titane laminé à froid s'est avérée hétérogène, et des similitudes dans les mécanismes de formation des hydrures avec le zirconium ont été observées pour de faibles taux de laminage à froid. La deuxième approche était une modification chimique de surface par le dépôt d'une fine couche de Fe, afin d'étudier l'évolution de la surface d'un système modèle Fe/Ti pendant l'activation. Il a été montré que la diffusion du titane et la restructuration de la couche de fer en cluster influencent fortement la dissociation des molécules d'hydrogène. Une forte densité de petit cluster de fer a été corrélée à une amélioration de la cinétique d'absorption, confirmant l'effet catalytique du fer. Enfin, un alliage multiphasé TiFeMn capable d'absorber l'hydrogène à température ambiante a été caractérisé afin d'obtenir de nouvelles informations sur les raisons de son activation possible. Les analyses XPS et MET ont révélé que les différentes phases possèdent des compositions distinctes d'oxydes de surface. En particulier, la phase Ti_4Fe_2O , enrichie en fer, pourrait jouer un rôle catalytique, permettant ainsi l'activation à température ambiante. Ces observations mettent en évidence l'importance cruciale de la composition chimique locale de surface et l'interface des phases dans les mécanismes de sorption.

Mots clés : Déformation plastique, modification de surface, hydrure de titane, activation, cinétique d'absorption.