



Étude d'un nouvel alliage de titane tolérant à l'oxygène

Fabienne Amann

► To cite this version:

Fabienne Amann. Étude d'un nouvel alliage de titane tolérant à l'oxygène. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. ⟨NNT : 2023UPSLC011⟩. ⟨tel-04835766⟩

HAL Id: tel-04835766

<https://pastel.hal.science/tel-04835766v1>

Submitted on 13 Dec 2024

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

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



HAL Authorization



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris / Chimie ParisTech

Étude d'un nouvel alliage de titane tolérant à l'oxygène

Soutenue par

Fabienne AMANN

Le 18 décembre 2023

École doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique,
Énergétique**

Spécialité

**Sciences et génie des
matériaux**



ParisTech



Composition du jury :

Stéphane GODET Professeur des universités, ULB, Bruxelles	<i>Président</i>
Véronique DOQUET Directrice de recherche, École Polytechnique, Palaiseau	<i>Rapporteuse</i>
Philippe CASTANY Maître de conférences, INSA, Rennes	<i>Rapporteur</i>
Amélie JUHIN Directrice de recherche, Sorbonne Université, Paris	<i>Examinatrice</i>
Céline VARVENNE Chargée de recherche, CINAM, Université Aix-Marseille, Marseille	<i>Examinatrice</i>
Ivan GUILLOT Professeur des universités, UPEC, Thiais	<i>Co-directeur de thèse</i>
Frédéric PRIMA Professeur des universités, ENSCP, Paris	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon jury de thèse, et en particulier Véronique Doquet ainsi que Philippe Castany qui ont accepté de rapporter mon manuscrit et ce dans un temps record, et qui ont su relever un certain nombre de questions pour discuter de mes résultats lors de la soutenance. J'ai rencontré Philippe dans des conditions très sympathiques à Edimbourg, à peu près en même temps que Stéphane Godet qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, un grand merci pour cela ainsi que pour les sucreries belges qui ont su jouer leur rôle d'exhausteurs de motivation au moment de la rédaction. Je remercie également Amélie Juhin ainsi que Céline Varvenne pour avoir examiné mon travail et permis de très intéressantes discussions scientifiques lors de la soutenance. En parlant de soutenance, cela n'aurait pas été possible dans de si bonnes conditions sans l'aide et le soutien de Michaël Tatoulian ainsi que Lan Nguyen que je remercie grandement.

Viennent ensuite tout naturellement mes deux directeurs de thèse, Frédéric Prima et Ivan Guillot. Fred, avec ton inaltérable optimisme, tu as su me remonter le moral quand il était au plus bas, et convaincue de continuer dans cette voie quand le doute s'installait. Tu m'as je crois transmis le goût "d'écrire des histoires" et espère en écrire davantage avec toi. Ivan, un énorme merci pour ces journées au Jeol et les heures devant Excel à t'enthousiasmer des quelques résultats qu'on arrivait à sortir de ce qui était au départ "vraiment moche". Et puis pour toutes ces discussions sur la métallurgie, mais aussi le vin, l'histoire de l'art, les catacombes... Et même si ces trois ans n'auront pas suffi à ce que je sois aussi calé que toi sur tous ces sujets tu auras au moins presque réussi à me faire aimer le chocolat pour adultes.

J'ai eu la chance d'évoluer dans deux labos en parallèle, qui m'ont tous les deux tellement bien accueillie que j'avais parfois du mal à me décider où aller... En même temps les bons moments ne manquaient pas : au labo MS à Paris je ne me lassais pas des déjeuners dans notre petite salle intime où les discussions fusaient. Stéphanie Delannoy, Lola Lilensten, j'espère que nos petits verres vont perpétuer, vous êtes toutes les deux de vraies sources d'inspiration pour moi, tant dans ma vie de scientifique que de femme en tant que telle. Philippe Vermaut, je savais que quand je passais te dire au revoir en fin de journée il fallait que je prévois encore au moins 30 minutes, pour nos discussions sur les aciers, le MET ou la course à pied. Fan Sun, Laurence Jordan, Richard Portier, Jean-François Engrand, merci pour votre soutien et votre bonne humeur infaillible dans ce sous-sol. Et puis bien sûr il y a la Best MS Team, parce qu'on sait que le prix du Quizz ATCP nous revenait de droit, ce qui me permet de

remercier Alexandre, Corentin, Pauline et tous les autres doctorants de l'IRCP avec qui on a partagé de beaux moments au foyer. The Best MS Team : Julie, Clémence, Junhui, Ioannis, you made my days more beautiful with your loving post-its and all the twix for motivation. You've become real friends and I hope we will continue our drinks at the OakenShield Tavern, themed dinners, Christmas markets... Romain, Odeline et Benoît, pour votre soutien et tous les bons conseils que vous avez su me transmettre et que j'ai essayé d'appliquer tant bien que mal. Justine, merci d'être venue à ma soutenance, ça m'a beaucoup touchée et je te souhaite tout le meilleur pour la suite. Mike and Felcitas, ich war sehr froh, euch kennen zu lernen und vielleicht treffen wir und wieder in Paris, Bochum oder Munich... Nicolas, Harena, Marine, Louis et Thomas, je vous souhaite de profiter à fond de ces trois années qui s'offrent à vous dans ce beau labo. Et puis bien sûr Théo, qui fait un peu le lien entre Paris et Thiais, continue à être aussi enthousiaste et positif, c'est contagieux et ça fait du bien.

Celui qui fait également le lien entre Paris et Thiais, c'est Régis Poulain, que je ne remercierai jamais assez, pour son énorme soutien en toutes circonstances, qui savait quand ça n'allait pas et accueillait mes plaintes et pleurs sans jugement. Vraiment tu as été d'une aide énorme, d'un point de vue scientifique au début de ma thèse pour me transmettre toutes tes connaissances sur TiO₂, au cours de ma thèse pour les séances MET, au moment de la rédaction pour les conseils et même une fois la thèse terminée sur mon expérience d'enseignement en ATER et les choix qui vont suivre. Et d'un point de vue humain pour toutes les séances de psy que tu m'as fait gratuitement... vraiment merci mille fois.

C'est ainsi qu'on arrive à la deuxième équipe choc, j'ai nommé le groupe CAM : Yvan Cotrebil, Jean-Philippe Couzinié, Julie Bourgon, Mathilde Laurent-Brocq, Barbara Laïk, Loïc Perrière, Rémy Pirès, Vincent Russier, Sylvie Lartigue, Pierre Dubot, pour ces déjeuners animés et ceux où je deviens toute rouge, j'étais trop contente de prolonger ces moments avec l'ATER et ça va faire bizarre de vous quitter... Merci en particulier à Julie pour ton aide précieuse au Jeol, et à Mathilde pour le temps que tu as su dégager pour discuter avec moi de la nano-indentation. Un grand merci également à Philippe Chevalier qui a passé beaucoup de temps sur les manip de traction (et à chaud) et de nano-indentation. Merci également à Judith Monnier, Céline Barreteau et Valérie Paul-Boncour pour leur gentillesse et leurs encouragements notamment au moment de la rédaction. Mes remerciements vont également aux doctorants et étudiants qui ont en partie partagé avec moi ces moments à Thiais : Clémence, Oscar, Inès, et Clément qui a été un vrai binôme surtout dans la galère de la rédaction et avec qui je suis presque jumelle de doctorat.

Même si la plupart de mes trajets étaient le long de la départementale D7, je me suis également aventurée sur le plateau de Saclay où les rencontres ont été très riches et intenses, notamment lors des sessions de synchrotron sur DiffAbs. Je commence par remercier Raphaëlle Guillou, avec qui j'ai partagé entre autres des japs à volonté, des nuits à pester sur Icarix ou le CIRPAD où la découverte de Mulan, et qui est devenue une vraie acolyte. Mes remerciements vont également vers Emmanuel Clouet et Jean-Luc Béchade, qui ont toujours su bien me conseiller, à n'importe heure du jour ou de la nuit... Et puis bien sûr je dois beaucoup à l'équipe de DiffAbs, le grand chef

Dominique Thiaudière et Cristian Mocuta, sans qui les analyses des données n'auraient pas été possibles, Solenn Reguer que j'ai également eu la chance de croiser. Merci également à Martin Talla-Noutack pour les discussions qu'on a pu avoir sur ces fameux nano-domaines. Je remercie également Sylviane Chevreux, Romain Borrossi et Karine Provost, avec qui j'ai eu l'occasion de discuter de près ou de loin et qui ont su me débloquer sur quelques points techniques.

Un peu plus loin à Grenoble, je tiens à remercier Frédéric De Geuser, qui s'est attelé à passer mes échantillons au SAXS et avec qui je me rappelle avoir appris beaucoup de choses lors de discussions visio, puis avoir eu la chance de discuter de l'ATER en expérience de post-thèse : un grand merci pour ta disponibilité.

On the other side of the German border, I would like to thank Baptiste Gault and his port-doc Qing Tan for their discussions and perseverance during the SAT analysis of my TiZrO samples...

Je reviens à Paris pour remercier Sophie Nowak, ta disponibilité et tout le temps que tu as passé à analyser mes échantillons en DRX et à m'expliquer tous les secrets de MAUD. C'était vraiment un plaisir de travailler avec toi, ta gentillesse et ta capacité d'écoute ont été très précieux pour moi. Tu fais aussi le lien avec mon expérience d'ATER car j'en avais discuté avec toi et ça m'avait beaucoup apporté d'avoir ton avis et ton retour d'expérience.

En parlant d'ATER, c'est vrai que cette activité a partagé quelques mois avec la rédaction... et m'a permis de rencontrer quelques personnes qui ont fait partie de mon quotidien cristolien : Agustin Rios De Anda, Mickaël Mateos, Marc Presset, Jesus Santos-Pena, merci pour votre accueil à Créteil et votre bienveillance.

J'ai aussi eu la chance de rencontrer quelques doctorants et chercheurs de l'ED ISMME qui ont également su mettre quelques rayons de soleil lors de mes deux premières années de thèse, et qui ont continué à me demander des nouvelles après, ce qui n'a pas de prix et rend compte de leur sincérité : Marie-Hélène Berger, Pamela Vaultot, Anne-Françoise Gourgues, Armelle Ringuede, et les doctorants Daniel, Maryse, Lev-Arcady, Mona, Elias, Valentin, merci à vous tous d'avoir partagé cette expérience avec moi.

Je remercie également le personnel administratif, à Paris avec Sylvie Gandziarski puis Ikrame Benkaddour et Isabelle Nicolaï, ainsi qu'à Thiais avec Gladys Bernari qui m'a très bien accueillie.

Enfin, je sors des labos pour remercier tous ceux qui m'ont soutenue au quotidien, les copines de la synchro qui ont su me faire décompresser à la piscine, tout QLF, et en particulier Eury, Marianne et Lulu, ainsi que Raph et Julia avec qui j'ai partagé les joies et doutes de la thèse, mais aussi Axel et Juliette, Mathilde, Lulu, Juliette et Julien, Alice et Valou, mon presque-coloc Arnault et Mathilde, tous ces copains sur qui je peux toujours compter pour me changer les idées et faire toutes sortes de sorties. Merci aussi à tous ceux qui sont venus à ma soutenance, Mel et Alex, Gigi, Bénédicte, Agnès et Philippe, Jacqueline, Liza et Marine, ou qui m'ont écoutée en visio (Eliane et certainement plein d'autres dont je n'ai pas connaissance). Danke auch an Daniela : Du hast mich dazu inspiriert, eine Doktorarbeit zu schreiben und hast mir schon vor Beginn enorm viel gegeben, du bist zu einer echten Freundin geworden. Un énorme merci à mes soeurs qui sont tout pour moi, même si vous êtes parties un peu trop loin à mon goût j'ai l'impression que vous n'êtes jamais très loin, et puis ça donne de bonnes excuses pour aller voir la mer...

Et bien sûr papa et maman, qui m'ont je crois transmis leur goût pour les sciences, la recherche et l'enseignement, mais qui ont pour autant toujours su me rappeler qu'il était important aussi de sortir la tête de son travail et que la famille, les amis, le sport, les marches en forêt n'étaient pas à négliger. Merci pour votre soutien et pour ces trois années de coloc aux Frêttés. Merci aussi à mamie pour les après-midi de télé-travail avec la pause thé en fin d'après-midi, les déjeuners et toutes tes histoires qui me font relativiser. J'ai une grosse pensée aussi pour papy avec qui j'aurais aimé partager mon expérience de la thèse et qui je suis sûre aurait feuilleté mon manuscrit avec plaisir. Je finis ces longs remerciements par Martin, ainsi que Loïc et Caro qui m'ont fait l'honneur d'être là le jour de ma soutenance, ce qui m'a énormément touchée. Merci Martin pour tous ces moments avec toi, d'avoir partagé avec moi cette aventure et de m'avoir écoutée avec toutes mes histoires, tu as rapidement su la différence entre le MEB et le MET... merci d'avoir su gérer mes crises et d'avoir trouvé les mots et beaucoup d'arguments pour me remotiver tout au long.

Oups ça fait quelques pages déjà, je vais m'arrêter là, j'espère n'avoir oublié personne et présente mes excuses par avance si tel était le cas. En même temps, qu'est-ce qu'une aventure scientifique si elle n'est pas accompagnée d'une aventure humaine ?

Table des matières

Introduction générale	2
1 État de l'art	6
1.1 Éléments de base sur la métallurgie du titane	6
1.1.1 Le titane pur et ses alliages	7
1.1.1.1 Les transformations de phase dans le titane pur et ses alliages	7
1.1.1.2 Paramètres de maille du titane α pur	9
1.1.1.3 Texture du titane α pur	9
1.1.2 Effet de l'oxygène sur la microstructure des alliages de titane	10
1.1.2.1 Le système binaire TiO	10
1.1.2.2 Évolution des paramètres de maille avec l'ajout d'oxygène	11
1.1.2.3 Diffusion de l'oxygène dans les alliages de titane	12
1.1.2.4 Effet de l'oxygène sur la taille des grains et la texture de la phase α du titane	13
1.1.2.5 Une mise en ordre de l'oxygène observée dans le titane α	14
1.1.2.6 Mise en évidence expérimentale et stabilité thermique des phases ordonnées	15
1.1.3 Effet du zirconium dans le titane	20
1.1.3.1 Insertion du zirconium dans les alliages de titane	20
1.1.3.2 Intérêt de l'ajout de zirconium dans le titane	21
1.2 Effet de l'oxygène sur les propriétés mécaniques des alliages de titane	22
1.2.1 Les mécanismes de déformation dans le titane pur	22
1.2.1.1 Les cinq systèmes de glissement dans le titane α pur	22
1.2.1.2 Mécanisme de maclage	23
1.2.1.3 Potentiel de Peierls et mécanisme de blocage - déblocage	24
1.2.1.4 Le glissement dévié	25
1.2.1.5 Propriétés mécaniques des alliages de titane au chauffage	28
1.2.2 Effet de l'oxygène sur les propriétés mécaniques du titane	31

1.2.2.1	Propriétés macroscopiques en traction du système binaire TiO	32
1.2.2.2	Effet durcissant de l'oxygène sur les alliages de titane	32
1.2.2.3	La perte de ductilité induite par l'oxygène	35
1.2.2.4	Effet de l'oxygène sur les propriétés dynamiques	37
1.2.2.4.1	Effet de l'oxygène sur les mécanismes de déformation et la nature du glissement	37
1.2.2.4.2	Vieillessement dynamique	39
1.2.3	Effet du zirconium sur les propriétés mécaniques des alliages de titane	43
1.3	Questions ouvertes et motivations	43
2	Étude de la barre industrielle Ti-4,5Zr-0,6O	45
2.1	Élaboration industrielle de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O	46
2.2	Caractérisation mécanique de la barre industrielle	48
2.3	Traitements thermiques appliqués à la barre industrielle	51
2.4	De la barre industrielle à la tôle mise en forme en laboratoire	62
3	Étude de la mise en ordre de l'oxygène dans le titane	64
3.1	Étude de la mise en ordre dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O à l'état recristallisé	65
3.1.1	Mise en forme et microstructure de la tôle laminée et recristallisée à partir de la billette Ti-4,5Zr-0,6O	65
3.1.2	Comparaison des microstructures recristallisées pour les alliages Ti-4,5Zr-0,6O, Ti-0,6O et le titane pur	68
3.2	Observation de la mise en ordre	70
3.2.1	Mise en évidence d'une mise en ordre	70
3.2.2	Structure de la phase ordonnée	74
3.2.3	La composition chimique des domaines ordonnés : une question encore ouverte	79
3.2.3.1	Étude des paramètres de maille dans l'alliage Ti-0,6O	80
3.2.3.2	Étude de la composition chimique des domaines ordonnés dans l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O	84
3.3	Domaine d'existence de la mise en ordre	88
3.3.1	Analyse de la stabilité thermique par des méthodes inspirées de la littérature	88
3.3.1.1	Mesures en chauffage continu en résistométrie	89
3.3.1.2	Lien entre la perte de durcissement et la présence des domaines ordonnés	94
3.3.2	Coalescence des domaines ordonnés à 350°C	98
3.3.2.1	Évolution microstructurale au cours des recuits à 200°C et 350°C	99

3.3.2.2	Observation <i>ex-situ</i> des états recuits à 200°C et 350°C	100
3.3.3	Étude de la dissolution des domaines ordonnés en oxygène	105
4	Rôle de la mise en ordre de l'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O	117
4.1	Propriétés mécaniques en traction de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O	117
4.1.1	Propriétés en écrouissage	118
4.1.2	Interactions entre le réseau de dislocations et les domaines ordonnés en oxygène	120
4.2	Propriétés mécaniques en chauffage	125
4.2.1	Essais de traction à température ambiante	125
4.2.2	Essais de traction en température	126
4.2.3	Effet de la vitesse de déformation	135
	Conclusions générales et perspectives de l'étude	144
A	Études complémentaires	149
A.1	Prélèvement dans la billette	149
A.2	Absence de ségrégation chimique par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et par sonde atomique	150
A.3	Anisotropie du titane pur mise en évidence par nano-indentation	151
A.4	Effet de la vitesse d'acquisition des données en traction sur les serrations observées	153
A.5	Absence de macles dans Ti-4,5Zr-0,6O	154
B	Méthodes d'élaboration et de caractérisation	155
B.1	Mise en forme	155
B.2	Microscopie électronique à balayage	156
B.2.1	Préparation des échantillons	156
B.2.2	Conditions d'images	156
B.3	Microscopie électronique en transmission	156
B.3.1	Préparation des échantillons	156
B.3.2	Microscopes utilisés	157
B.3.3	Analyse par ImageJ	158
B.4	Résistométrie	159
B.4.1	Préparation des échantillons	159
B.4.2	Appareil de résistométrie	159
B.4.3	Analyse des données	159
B.5	Diffraction des rayons X (DRX)	160

B.5.1	Préparation des échantillons	160
B.5.2	DRX statique en laboratoire	160
B.5.3	DRX en chauffage	161
B.5.4	Synchrotron	162
B.5.4.1	Le détecteur CIRPAD	162
B.5.4.2	Essais en chauffage	163
B.5.5	Affinement Rietveld	164
B.6	Traction	165
B.6.1	Caractérisation mécanique à température ambiante	165
B.6.2	Caractérisation mécanique à chaud	165
B.6.2.1	Éprouvettes	165
B.6.2.2	Machine	167
B.6.3	Analyse des données	169
B.6.3.1	Définition de la limite d'élasticité	169
B.6.3.2	Courbes d'écrouissage	169
B.6.4	Essais de multi-relaxations	170
B.7	Dureté	170
B.7.1	Micro-dureté	170
B.7.2	Nano-dureté	171
B.7.2.1	Propositions d'amélioration	175

Introduction générale

La métallurgie du titane connaît un important essor depuis les années 1960 avec une utilisation croissante pour des applications variées, telles que la fabrication de tubes échangeurs de chaleur, les secteurs automobile, aéronautique et aérospatial, mais également le domaine médical (prothèses et implants) [1, 2]. L'utilisation des alliages de titane dans des domaines aussi divers repose sur le fait qu'ils présentent de nombreuses qualités, tant d'un point de vue mécanique que physico-chimique. Nous pouvons citer en particulier leur résistance spécifique (rapport à la densité), mais également leur grande résistance à la corrosion ainsi que leurs propriétés de biocompatibilité. Ces propriétés intrinsèques remarquables ont motivé de nombreuses études scientifiques sur la conception des alliages (plusieurs familles d'alliages de titane sont actuellement utilisées industriellement) ou sur l'optimisation des chemins de traitements thermomécaniques. Les alliages de titane présentent en effet une métallurgie complexe, et une grande sensibilité intrinsèque à la chimie des alliages ainsi qu'à leur histoire thermique et/ou thermomécaniques.

Si les alliages de titane offrent donc de larges possibilités d'applications, un grand nombre de questions scientifiques restent à ce jour ouvertes. Parmi ces questions, les problématiques liées à l'étude des éléments interstitiels (O, N, C) figurent parmi les plus critiques. Le titane étant par nature très oxophile, l'oxygène fait l'objet d'une attention particulière, aussi bien pour les problématiques d'élaboration que pour la durabilité des alliages en service. En effet, si l'oxygène induit un durcissement important, celui-ci est associé à une perte drastique de ductilité et à une fragilisation du matériau ("embrittlement effect" en anglais), et ce pour des teneurs parfois très limitées. De fait, l'introduction d'oxygène, le plus souvent non maîtrisée, est en général dramatique concernant les propriétés mécaniques de l'alliage, et ce sur toute la chaîne métallurgique associée (de l'élaboration à la tenue en service). Cette problématique se trouve donc être très "critique" dans la mesure où, de fait, elle conditionne et contraint toute la chaîne liée à l'emploi du titane.

Ainsi, s'il est possible de contrôler l'introduction d'oxygène lors des processus de mise en forme industrielle (par l'utilisation de procédés longs et coûteux), il est cependant impossible de l'éviter complètement lors d'une utilisation à haute température. Pour cette raison, la communauté scientifique s'est plus largement penchée ses dernières années sur les mécanismes liés à la compréhension fine des effets de l'oxygène sur le titane, le but étant d'établir des stratégies d'optimisation des propriétés mécaniques, malgré la présence d'oxygène. Dans ce contexte, les effets de l'oxygène sur les propriétés mécaniques ont été largement étudiés, et en particulier les aspects liés aux

mécanismes de fragilisation (on peut citer ici les travaux importants de l'équipe d'A. Minor à Berkeley [3-5]). On peut par ailleurs noter que, faute d'une compréhension complète des phénomènes, l'industrie limite volontairement les teneurs en oxygène à 0,4% massique (c'est le cas des différents "grades" de titane α), qui semble à ce jour être considérée comme la concentration maximale à ne pas dépasser afin d'éviter d'importantes pertes de ductilité. Il faut néanmoins noter que la fragilisation par l'oxygène n'est pas systématique [6-8], ce qui tend à montrer que les mécanismes impliqués sont complexes et que la communauté scientifique n'a pas, jusqu'à présent, établi de lien univoque entre l'ajout d'oxygène et les propriétés mécaniques mesurées. Ce présent projet prend par exemple largement appui sur les travaux de Régis Poulain qui propose, dans son travail de thèse [8], un alliage de titane α Ti-4,5Zr-0,6O (mass%), pour lequel une excellente combinaison résistance mécanique / ductilité est observée, malgré l'ajout de 0,6% massique d'oxygène. Le travail de thèse présenté ici a donc été mené dans le but de répondre à un certain nombre de questions soulevées par le travail de thèse de Régis Poulain, et y fera donc souvent référence.

Régis Poulain a, en particulier, mis en évidence un phénomène de mise en ordre de l'oxygène dans des alliages binaires Ti-xO et Ti-4,5Zr-xO (x allant de 0,15 à 0,8 mass%), qui tend à remettre en question l'idée pourtant largement admise que l'oxygène se trouve complètement en solution solide dans un domaine de composition allant jusqu'à 13,6% massique [9]. La présence d'ordre dans les systèmes TiO avait parfois été prédite par les calculs *ab-initio* par le passé, et des "sous-oxydes" ordonnés en oxygène, du type Ti₂O, Ti₃O ou Ti₆O, avaient certes déjà été détectés par des techniques d'analyses indirectes (diffraction, résistométrie), mais il s'agissait d'études dans des alliages binaires TiO fortement alliés en oxygène (autour de 5% massique) [10], très différents des systèmes dilués considérés par Régis Poulain. Par ailleurs, et c'est ce qui a fait la force de ce travail, les domaines ordonnés ont été pour la première fois explicitement mis en évidence par des images de microscopie électronique en transmission, et les conditions strictes d'observation (ils ne sont visibles que dans certains axes de zones seulement) expliquent pourquoi ils n'ont jamais pu être clairement mis en évidence auparavant.

Une des questions essentielles encore largement ouverte concerne le lien entre la présence de cet ordre et les mécanismes de plasticité. En effet, les excellentes propriétés en traction observées dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O ont pu en partie être liées à la présence des nano-domaines ordonnés en oxygène (par interaction forte avec les dislocations mobiles), ce qui tend à remettre en question les mécanismes de déformation proposés jusqu'à présent. Ainsi, comprendre d'une part quelle est la distribution chimique des atomes d'oxygène entre les nano-domaines et la matrice et, d'autre part, quels sont les mécanismes de déformation impliqués permettrait de redéfinir le rôle de l'oxygène, qui ne peut donc plus être considéré sous la forme d'atomes en solution solide uniquement.

Par extension, la compréhension des conditions de formation des domaines ordonnés en oxygène (qui est donc, à ce jour, une question complètement ouverte) revêt aussi un intérêt important afin d'envisager éventuellement une proposition de stratégie de développement de nouveaux alliages de titane plus fortement alliés en oxygène et tout de même "insensibles" à la perte de ductilité que cet élément interstitiel pourrait induire. Enfin, l'étude de leur stabilité thermique pourrait permettre d'étendre cette stratégie à des alliages de titane plus complexes (comprenant

donc des éléments d'alliages additionnels) destinés à des applications pour les hautes températures.

Ces nombreux questionnements, qui concernent à la fois la détermination de structures à l'échelle atomique, les mécanismes de déformation plastique ainsi que leur évolution avec la température ont conduit à rassembler différents acteurs au sein d'un même projet ANR "TiTol" (pour **T**itane **T**olérant à l'oxygène) dans lequel cette thèse s'inscrit. L'ANR TiTol permet ainsi de combiner l'expertise des laboratoires de l'IRCP (Paris) et de l'ICMPE (Thiais), du CEA (Saclay) et de la ligne DiffAbs au Synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin) afin de poursuivre l'étude réalisée par Régis Poulain sur les domaines ordonnés en oxygène et les mécanismes de déformation impliqués.

Ce travail de thèse est construit en quatre chapitres qui sont présentés par la suite.

Le premier chapitre propose un état de l'art non exhaustif sur l'effet de l'oxygène dans les alliages de titane. Dans un premier temps, le rôle de l'oxygène sur les propriétés microstructurales du titane est rappelé, pour finalement se concentrer sur la possible mise en ordre observée dans les alliages fortement alliés en oxygène (5 mass%). Dans un second temps, les mécanismes de déformation généraux des alliages de titane sont évoqués avant de montrer que l'effet de l'oxygène sur ces derniers, ainsi que sur les propriétés mécaniques qui en découlent, sont complexes et méritent une attention particulière, surtout à présent que l'oxygène peut être considéré en solution solide, mais également ordonné sous la forme de nano-domaines.

Afin de poursuivre l'étude des mécanismes de déformation dans les alliages TiO et TiZrO contenant des domaines ordonnés en oxygène, il est proposé dans le deuxième chapitre d'étudier la nature et l'évolution des interactions au cours de la déformation. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec la nuance Ti-4,5Zr-0,6O, dont les propriétés mécaniques ont conduit, suite à la thèse de Régis Poulain, à la production d'un lingot de la même composition, puis à la mise en forme industrielle en des barres de 6 mm, destinées à être usinées en des implants dentaires. Ces barres ont donc été utilisées pour étudier dans ce deuxième chapitre les mécanismes de déformation par des essais de charge - décharge, après une caractérisation microstructurale, qui restait à établir au commencement de ce projet.

On s'intéresse dans le troisième chapitre aux nano-domaines ordonnés en oxygène observés dans des alliages de titane dilués en oxygène. Pour des questions de matière disponible, nous avons pris le parti de continuer à travailler sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, mais ici mis en forme en laboratoire par un processus de recristallisation afin de s'affranchir de certaines difficultés rencontrées avec les barres industrielles, et surtout de pouvoir travailler à partir d'une microstructure initiale reproductible. Les travaux précédant cette thèse montrent que la structure des domaines ordonnés est de type Ti_6O , ce qui est discuté dans ce chapitre. Puis nous essayons de répondre à la question de la partition chimique des atomes d'oxygène entre la matrice et les domaines ordonnés, n'ayant jusqu'à présent jamais été détectée. Ces considérations laissent penser que la nature de la mise en ordre dans les alliages de titane "dilués" (0,6 mass% d'O) diffère de celle observée dans les alliages binaires TiO fortement enrichis en oxygène (5 mass%), ce qui nous a motivé à examiner si ces objets présentaient également des différences quant à leur stabilité thermique. Enfin, l'observation des nano-domaines ordonnés après un refroidissement rapide dans

l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O contraste de nouveau avec les conditions de mise en ordre de l'oxygène étudiées jusqu'à présent (dans les alliages avec 5 mass% d'O), pour lesquels un recuit long à basse température était nécessaire à la mise en ordre. Nous terminerons donc ce chapitre par l'étude de l'effet de la vitesse de refroidissement et proposerons un scénario pour expliquer la formation des nano-domaines ordonnés dans les alliages peu enrichis en oxygène.

Le quatrième et dernier chapitre rappelle dans une première partie les propriétés mécaniques en traction obtenues dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O et tente de mettre en évidence par microscopie électronique en transmission les interactions entre les domaines ordonnés en oxygène et les dislocations mobiles. Une seconde partie se concentre sur les propriétés mécaniques en température de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, avec pour objectif d'estimer comment l'évolution thermique des nano-domaines pourrait impacter les propriétés mécaniques au chauffage, afin de potentiellement proposer une stratégie de conception d'alliages de titane α pour des applications haute température.

Enfin, une conclusion générale ainsi que les perspectives qu'offre cette étude sont proposées.

Chapitre 1

État de l'art

Depuis les années 1950, l'utilisation du titane connaît un essor remarquable dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique [11], le biomédical ou le sport, du fait de sa faible masse volumique, sa grande résistance mécanique et ses propriétés de biocompatibilité [2]. Depuis, de nombreuses travaux ont permis d'élaborer de nouveaux alliages avec des microstructures diverses qui donnent des propriétés fonctionnelles ou mécaniques particulières. Cet état de l'art est volontairement partiel et ne vise pas à faire un recensement exhaustif des nombreuses microstructures accessibles par traitements thermiques ou thermomécaniques dans les alliages de titane. Il a en fait pour objectif d'apporter les principaux éléments nécessaires à la compréhension de ce travail, et propose ainsi une présentation générale des alliages de titane qui permettra d'introduire la famille des alliages dits α qui seront au cœur de ce travail. Il permet aussi d'introduire les problématiques liées à l'ajout d'oxygène dans le titane, notamment sur les propriétés mécaniques, sujet vaste et amplement étudié par le passé mais qui laisse aujourd'hui de nombreuses questions ouvertes, qui offrent de nouvelles perspectives, à condition d'accepter de remettre en question certains principes que la communauté scientifique partage.

1.1 Éléments de base sur la métallurgie du titane

La métallurgie du titane offre un large domaine d'étude scientifique car le titane peut présenter une grande variété de microstructures selon les éléments d'alliage introduits ou les traitements thermomécaniques appliqués, permettant ainsi d'obtenir des propriétés physico-chimiques ou mécaniques diverses. En effet, la phase β , stable à haute température, peut être stabilisée à température ambiante et former avec la phase α des microstructures multiphasées complexes qui motivent un grand nombre d'études scientifiques à comprendre leur origine et les propriétés qu'elles induisent. Comme expliqué précédemment, cet état de l'art non exhaustif ne présentera que brièvement les différentes phases possibles avant de se concentrer sur la phase α et l'effet de l'oxygène et du zirconium sur celle-ci.

1.1.1 Le titane pur et ses alliages

Le titane pur peut se présenter sous différentes phases selon le domaine de température considéré. L'ajout d'éléments peut influencer le domaine de stabilité des phases en présence.

1.1.1.1 Les transformations de phase dans le titane pur et ses alliages

Le titane est un métal de transition de la colonne IV présentant une transformation allotropique à 882°C. Au-delà de cette température, le titane est sous la forme β qui présente une structure cubique centrée, jusqu'à sa température de fusion de 1660°C. En dessous de cette température, c'est la phase hexagonale compacte α qui est stable [2]. Ces deux structures sont présentées sur la Figure 1.1.

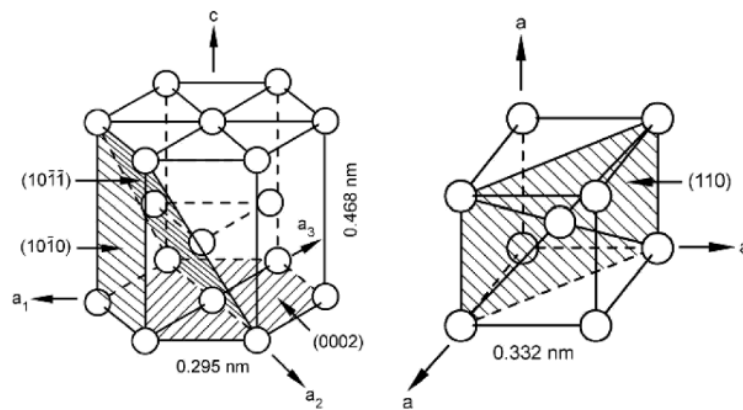


FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques de la phase α (gauche) et de la phase β (droite) du titane [12]

La transformation β/α peut être de nature martensitique, c'est à dire par cisaillement instantané des plans de la phase β (conduisant à la formation de martensite hexagonale compacte α' ou orthorombique α''), ou bien par germination et croissance de la phase α par diffusion. Dans les deux cas, les phases α et β sont orientées l'une par rapport à l'autre selon la relation de Burgers [13] (Figure 1.2) :

$$(110)_{\beta} \parallel (0002)_{\alpha}$$

$$[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha}$$

Ainsi, une orientation donnée de la phase parent β peut donner naissance à douze variants pour la phase α qui auront tous une orientation différente. La composition chimique, la température à partir de laquelle l'alliage est refroidi ainsi que la vitesse de refroidissement influencent la morphologie, la taille et la composition des phases α , α' ou α'' obtenues à température ambiante [2]. Ces différentes phases martensitiques ne seront pas détaillées ici car elles sont en dehors du champ de notre étude.

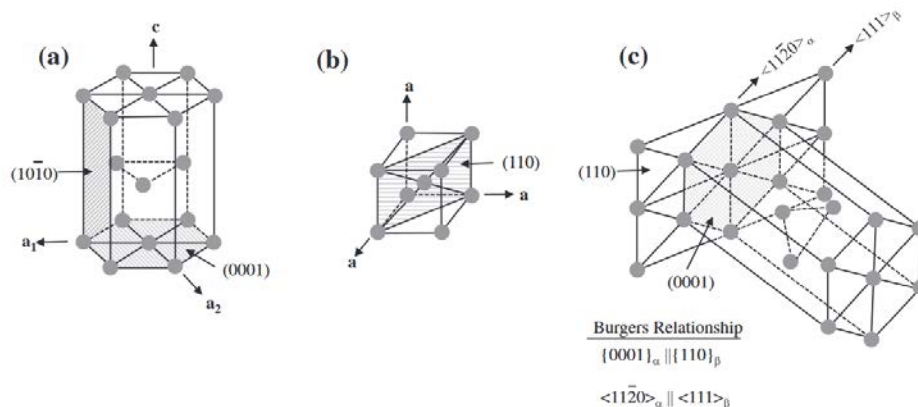


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de (a) la phase hexagonale compacte α , (b) la phase cubique centrée β et (c) la relation d'orientation entre les phases α et β lors de la transformation allotropique [14]

La température de transformation allotropique est de 882°C dans le titane pur mais l'ajout d'éléments d'alliages peut modifier les domaines de stabilité de ces deux phases et faire apparaître de nouvelles microstructures. Des éléments dits α -gènes augmentent le domaine d'existence de la phase α et peuvent faire apparaître un domaine de coexistence des phases α et β à haute température. À l'inverse, certains éléments dit β -tagènes stabilisent la phase β , ce qui explique la possibilité de stabiliser la phase cubique centrée à température ambiante. On distingue les éléments β -tagènes isomorphes, qui forment des solutions solides étendues et permettent d'obtenir la phase β à température ambiante, des éléments β -tagènes eutectoïdes, qui font apparaître un composé intermétallique. D'autres éléments dits neutres n'exercent aucune influence sur la stabilité "haute température" (vis-à-vis de la température de transus β) des phases α et β (Figure 1.3). Ainsi, l'ensemble des éléments majoritairement utilisés dans la métallurgie du titane sont classés selon leur caractère α - ou β -gène dans le Tableau 1.1.

Éléments alphasgènes		O, N, B, C, Al
Éléments β -tagènes	isomorphes eutectoïdes	Mo, V, Nb, Ta Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si
Éléments neutres		Sn, Zr

TABLE 1.1 – Classification des éléments selon leur caractère α - et β -gène [15]

On comprend ainsi que l'ajout d'éléments dans le titane permet d'obtenir une grande variété de phases en fonction de la composition nominale et du chemin thermomécaniques appliqué à l'alliage. Cependant, ce travail se concentre sur les alliages TiO et TiZrO qui sont des systèmes peu alliés et stabilisés en phase α [15]. C'est pourquoi cet état de l'art s'attardera plus particulièrement sur les caractéristiques de la phase α , ainsi que sur les effets de l'oxygène et du zirconium sur ses propriétés physiques et chimiques.

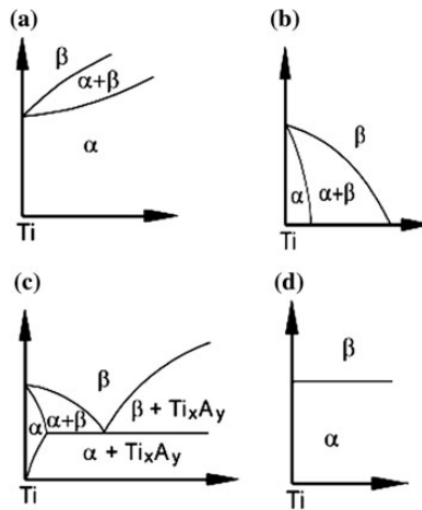


FIGURE 1.3 – Effet de l'ajout d'éléments α - ou β -gènes sur la transformation allotropique du titane [16]

1.1.1.2 Paramètres de maille du titane α pur

La phase α est de structure hexagonale compacte et appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ [9] avec comme paramètres de maille $a = 0,2957$ nm et $c = 0,4685$ nm à température ambiante [17]. Des valeurs de paramètres de maille $a = 0,295111 \pm 0,000006$ nm et $c = 0,468433 \pm 0,000010$ nm avaient déjà été obtenues pour du titane de Kroll (100 ppm d'oxygène) au début de l'utilisation massive du titane dans les années 1960 au moyen de mesures par diffraction des rayons X [18]. Le fait que le rapport $c/a = 1,58$ soit inférieur à la valeur théorique calculée dans le système hexagonal compact (1,63) justifie l'activation de plus de cinq systèmes de glissement indépendants et explique les propriétés mécaniques intéressantes du titane, notamment en termes de ductilité, en comparaison des autres métaux hexagonaux de la même famille comme le zirconium [19]. Ceci sera détaillé dans la section 1.2.1.1. Les paramètres de maille augmentent avec la température sans changer le rapport c/a jusqu'à 480°C. Au-delà de 480°C, le rapport c/a augmente légèrement tout en restant inférieur à la valeur critique de 1,63 [17].

1.1.1.3 Texture du titane α pur

Après un traitement de recristallisation dans le domaine de température de la phase α , des plaques de titane obtenues par laminage unidirectionnel présentent des grains équiaxes et une forte texture, avec l'axe \vec{c} de direction [0001] désorienté de 30-90° par rapport à l'axe normal à la plaque, et l'axe prismatique $[10\bar{1}0]$ parallèle à la direction de laminage (Figure 1.4) [16, 20, 21].

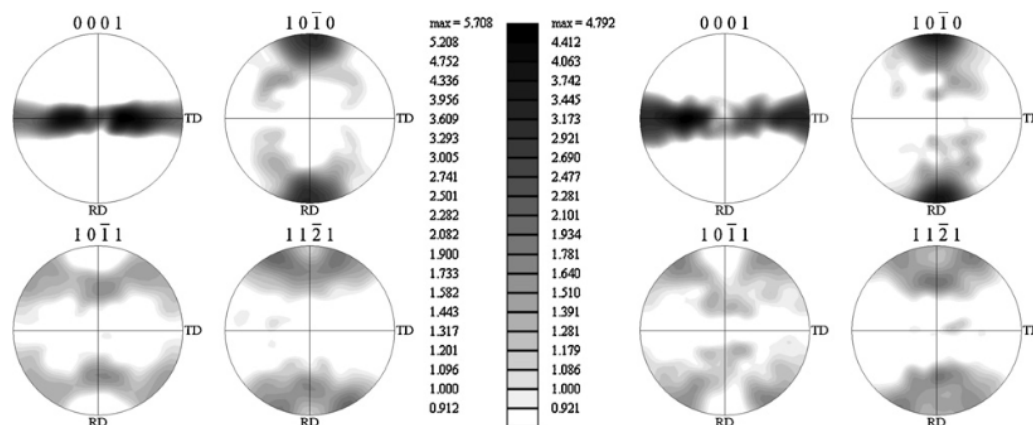


FIGURE 1.4 – Figures de pôles stéréographiques d'alliages de titane Grade 1 (à gauche) et Grade 4 (à droite) après recuits. ND est la direction normale au plan et RD est la direction de laminage. Ces figures de pôles sont déduites d'analyses statistiques conduites par EBSD (pas de 1 μm sur une largeur de 1 mm^2) [22]

1.1.2 Effet de l'oxygène sur la microstructure des alliages de titane

L'effet de l'oxygène sur le titane a largement été étudié du fait de son incorporation difficile à éviter lors des processus d'élaboration et de mise en forme. L'utilisation massive de titane contenant différentes quantités "d'impuretés" a d'ailleurs donné naissance à la définition de "Grades" de titane selon la teneur en oxygène. Ainsi, le Grade 2 contient au maximum 0,25 mass% d'oxygène et le Grade 4 admet 0,4 mass% d'oxygène et 0,5 mass% de fer [2]. L'effet de l'oxygène sur les propriétés physico-chimiques (et mécaniques) du titane a ainsi largement été étudié par le passé, et la plupart des travaux concernent les alliages "dilués" en oxygène, des concentrations trop importantes n'étant pas envisageables pour des applications industrielles. Cependant, certaines études, menées pour la plupart au début de "l'ère du titane" dans les années 1960, se sont intéressées à la mise en ordre de l'oxygène, observée dans des alliages binaires TiO fortement alliés en oxygène (5 mass%). Par ailleurs, le travail de thèse de Régis Poulain a récemment mis en évidence des nano-domaines ordonnés dans des alliages binaires TiO et TiZrO "dilués" en oxygène, remettant alors en question un certain nombre d'aspects généralement admis par la communauté scientifique.

1.1.2.1 Le système binaire TiO

Le rayon atomique de l'oxygène est de 0,06 nm et est donc bien plus faible que celui du titane (0,15 nm), ce qui explique qu'il soit en insertion dans la maille du titane α . Comme la maille hexagonale du titane α présente des sites octaédriques et tétraédriques de rayons atomiques 0,062 nm et 0,035 nm, respectivement, on retrouve l'oxygène préférentiellement dans les sites octaédriques et donc dans des plans atomiques intermédiaires à ceux où se trouvent les atomes de titane [9], comme montré sur la Figure 1.5.

Depuis les premiers calculs thermodynamiques de la fin des années 1960, il est généralement admis que l'oxygène présente une grande solubilité dans le titane α proche de 30% atomique, soit 13% massique [25, 26].

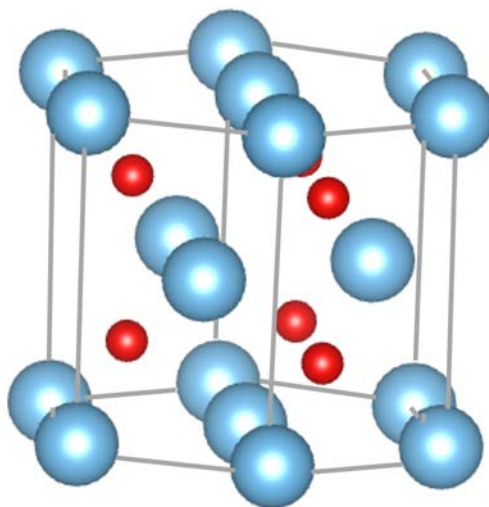


FIGURE 1.5 – Maille hexagonale compacte multiple du titane α en présence d'atomes d'oxygène dans les sites octaédriques. Les atomes de titane sont indiqués en bleu et les atomes d'oxygène en rouge. Représentation réalisée à l'aide du logiciel **VESTA** et de la base de données de Wyckoff [23]

On retrouve ce résultat dans une étude calculatoire plus récente, du moins pour des températures supérieures à 350°C [27]. L'élément important à rapporter est que l'oxygène a donc toujours été considéré comme étant en solution solide dans le domaine de composition considéré pour les alliages structuraux industriels (donc dilués). Cependant, en 1987, Murray [9] propose à partir de données expérimentales un diagramme de phases qui fait intervenir des "sous-oxydes", qui sont des phases intermédiaires entre la phase désordonnée (solution solide Ti/O) et l'oxyde TiO_2 , et ce pour des teneurs en oxygène inférieures à la limite de solubilité établie jusque-là. Les domaines de stabilité de ces "sous-oxydes" du type Ti_2O et Ti_3O sont ainsi introduits sur le diagramme de phases (Figure 1.6a), sans pour autant avoir été observés par des méthodes expérimentales dites "directes". De plus, cette étude ne fait pas de distinction entre les phases Ti_3O , Ti_6O et Ti_{12}O et les englobe toutes sous le terme de Ti_3O car il s'agirait en fait d'une unique phase dont la teneur en oxygène peut varier entre une composition proche de celle Ti_2O jusqu'à une composition très faiblement enrichie en oxygène. Néanmoins, il est à noter qu'un diagramme de phases obtenu ultérieurement par simulation de Monte Carlo fait apparaître la phase Ti_6O de façon distincte (Figure 1.6b), sans que celle-ci n'ait été, une fois de plus, observée directement.

1.1.2.2 Évolution des paramètres de maille avec l'ajout d'oxygène

L'ajout d'oxygène conduit à une plus grande expansion de la maille α dans la direction \vec{c} que dans la direction \vec{a} (Figure 1.7) [28, 29]. De plus, l'expansion selon l'axe \vec{a} passe par un maximum à 25 at% d'oxygène (soit la composition stœchiométrique de Ti_3O). Quand on augmente encore la quantité d'oxygène, le paramètre a décroît et le paramètre c augmente brutalement [9, 29]. Le changement de comportement au-delà de la composition Ti_3O

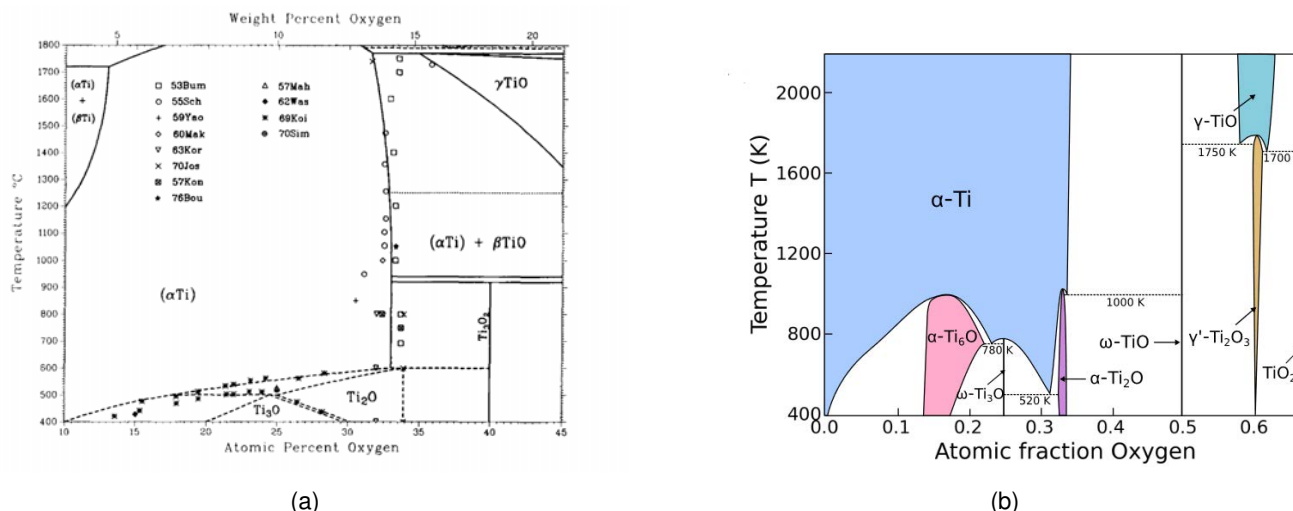


FIGURE 1.6 – (a) Diagramme de phases du système binaire TiO avec les frontières à la phase α du titane obtenu à partir de données expérimentales [9] et (b) diagramme de phases TiO avec l'introduction d'un domaine pour Ti_6O obtenu par simulations de Monte Carlo[24]

est expliqué par le changement de symétrie lorsque la structure du titane pur avec de l'oxygène dilué se transforme en une phase ordonnée de type Ti_3O . C'est un point particulier qui sera développé dans la section 1.1.2.5

1.1.2.3 Diffusion de l'oxygène dans les alliages de titane

Les paramètres de la loi d'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans le titane ont été mesurés dès la fin des années 1960 grâce à des méthodes expérimentales diverses (diffraction des rayons X, couples de diffusion, friction interne. . .) [30, 31]. Plus tard, la technique de résonance nucléaire a permis de déterminer plus exactement ces quantités qui seront ensuite vérifiées par des calculs de type DFT [32]. Différentes valeurs ainsi que la méthode utilisée et le domaine de température considéré sont présentés dans le Tableau 1.2.

Alliage (mass%)	D_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	E_a ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Méthode	[Ref]
Ti	$0,02 \pm 0,01.10^{-5}$	169 ± 5	350-600	Résonance nucléaire	[33]
Ti-0,930 O	$4,5.10^{-5}$	200	460-700	Analyse nucléaire	[30]
Ti-1,2 O	4.10^{-5}	201	450	Frottement interne	[34]
Ti	$4,08.10^{-5}$	197	650-875	Oxydation	[35]
Ti	$7,78.10^{-5}$	203	932-1142	Oxydation	[36]
Ti	$0,218^{-5}$	200	300-1200	Calculs DFT	[32, 37]

TABLE 1.2 – Paramètres de la loi d'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans le titane avec D_0 le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation. ΔT correspond aux domaines de température pour lesquels les valeurs de diffusion sont mesurées.

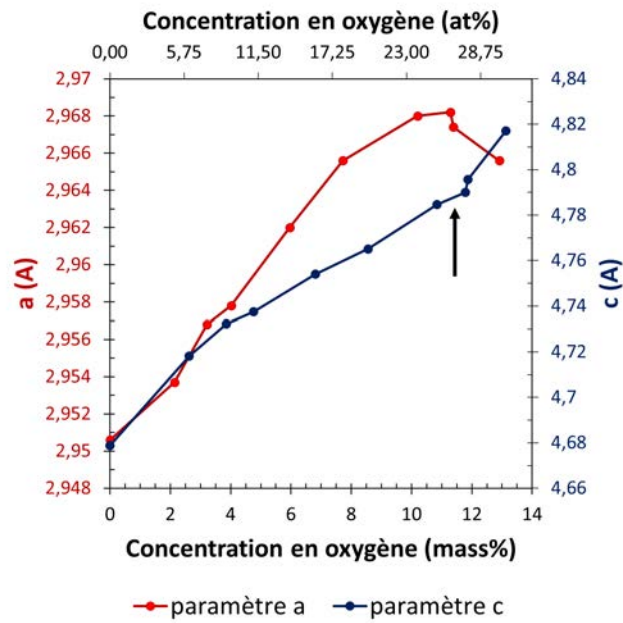


FIGURE 1.7 – Évolution des paramètres de maille a (en rouge) et c (en bleu) du titane en fonction de la teneur en oxygène d'après [29]. La flèche noire indique le changement de comportement du à une mise en ordre au-delà de la composition de 25 at% d'oxygène.

Ces valeurs sont comparables aux paramètres de la loi d'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium, dont quelques valeurs mesurées sont reportées dans le Tableau 1.3 [38-40].

Alliage (mass%)	D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (kJ/mol)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Méthode	[Ref]
Zr selon [0001]	$1,15 \cdot 10^{-5}$	186	200-400	Spectroscopie d'électrons Auger	[39]
Zr selon $[10\bar{1}0]$	$10,7 \cdot 10^{-5}$	193	200-400	Spectroscopie d'électrons Auger	[39]
Zr	$94 \cdot 10^{-5}$	217	460-700	Oxydation	[40]
Zr	$2,2 \cdot 10^{-5}$	197	450	Micro-dureté	[38]

TABLE 1.3 – Paramètre de la loi d'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium avec D_0 le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation. ΔT correspond aux domaines de température pour lesquels les valeurs de diffusion sont mesurées.

1.1.2.4 Effet de l'oxygène sur la taille des grains et la texture de la phase α du titane

D'après l'ensemble de la littérature, l'ajout d'oxygène entraîne une diminution légère de la taille moyenne des grains α du titane [41] car l'oxygène a tendance à migrer vers les joints de grains [5, 42]. On peut donc généralement observer un léger durcissement par une contribution de l'effet Hall-Petch [43].

Cependant, selon la littérature, l'ajout d'oxygène ne modifie pas significativement la texture de la phase α , avec

toujours l'axe \vec{c} orienté perpendiculairement à la direction de laminage (Figure 1.8) [6, 44].

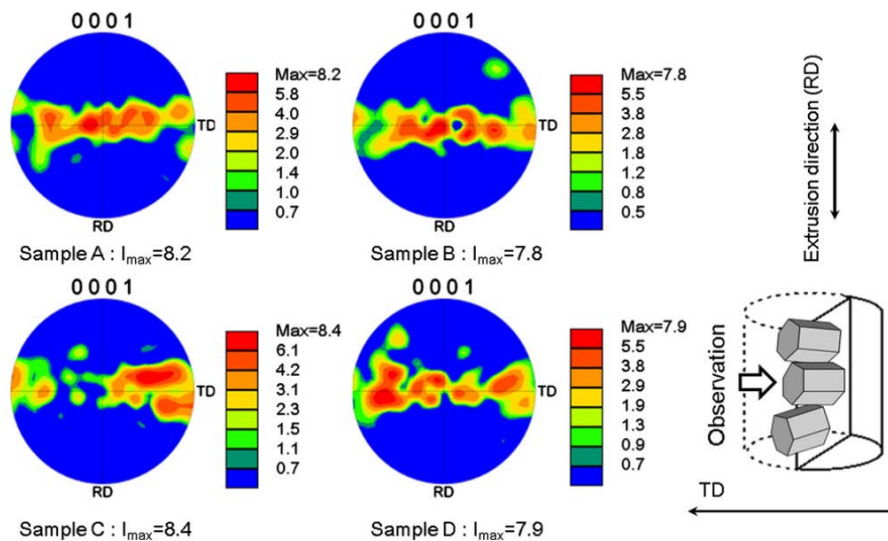


FIGURE 1.8 – Figures de pôles suite à des analyses d'EBSd de poudres de titane compactées par SPS (A), à froid (B), ou à chaud (C et D) puis extrudées à 1000°C pendant 180 s (1,8 ks pour D). Les échantillons A et B contiennent environ 0,25 mass% d'oxygène tandis que les échantillons C et D sont chargés à 0,64 mass% [6]

1.1.2.5 Une mise en ordre de l'oxygène observée dans le titane α

Si une tendance à mise en ordre de l'oxygène a historiquement été évoquée assez tôt dans les systèmes TiO, cette mise en ordre était jusqu'à présent exclusivement étudiée dans des alliages présentant des teneurs en oxygène supérieures à 5 mass% (15 at%) [45], soit très loin des domaines de composition concernés quand des applications mécaniques sont envisagées. Cependant, des études récentes ont permis de retenir l'hypothèse que ces phénomènes de mise en ordre puissent se produire sur des domaines de composition plus étendus et pour des teneurs en oxygène plus réduites. Une mise en ordre du type Ti_6O a ainsi été récemment observée dans des alliages contenant seulement 0,15 mass% (0,45 at%) d'oxygène [46]. Le point marquant est que cette mise en ordre a été pour la première fois directement mise en évidence par des outils d'imagerie électronique, alors qu'elle n'avait, jusqu'à présent, été évoquée qu'en explication à des mesures indirectes de diffraction ou de résistométrie. Cette étude récente ouvre ainsi de nombreuses nouvelles questions sur la structure des objets observés, leur composition chimique ainsi que leurs conditions de formation et de dissolution.

Comme cela a déjà été mentionné dans la section 1.1.2.1, il a été longtemps admis que l'oxygène introduit dans des proportions inférieures à 30 at% (limite de solubilité) est réparti dans les sites octaédriques de la maille α du titane de façon aléatoire. La structure hexagonale compacte du titane α , si on considère la maille triple avec trois mailles élémentaires, compte six atomes de titane et six sites octaédriques (Figure 1.5), donc tous les sites octaédriques sont occupés pour la composition stœchiométrique TiO. A la composition Ti_2O , les atomes d'oxygène peuvent donc occuper la moitié des sites octaédriques et ce de façon aléatoire. Cependant, dès les années 1960,

une mise en ordre de l'oxygène a été observée dans certaines conditions dans des alliages binaires TiO avec cette composition stœchiométrique Ti_2O [10]. Ce sont notamment des analyses de diffraction des électrons qui permettent de mettre en évidence la mise en ordre par l'observation de tâches supplémentaires sur les clichés de diffraction obtenus (Figure 1.9).

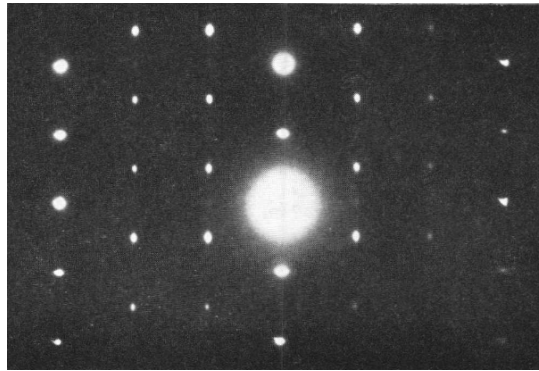


FIGURE 1.9 – Cliché de diffraction électronique de la structure ordonnée Ti_2O montrant les tâches de surstructure. Le faisceau incident est parallèle à $[11\bar{2}0]$ [10]

Les plans interstitiels dans lesquels se trouvent les sites octaédriques sont espacés d'une distance $c_0/2$ selon l'axe \vec{c} et on peut distinguer les trois sites possibles pour l'insertion de l'oxygène en A, B et C (Figure 1.10a). Pour la composition Ti_2O , il a été déterminé que les atomes d'oxygène occupent les trois sites octaédriques A, B et C de la couche interstitielle mais seulement dans une couche sur deux (Figure 1.10b à droite). Étant en dessous de la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane, on appelle cette phase un "sous-oxyde", qui serait finalement une phase intermédiaire entre la solution solide et l'oxyde. Des structures ordonnées sont également observées dans le titane pour les compositions stœchiométriques plus faibles $\text{O}/\text{Ti} = 1/3$ et $\text{O}/\text{Ti} = 1/6$. On obtient ces sous-oxydes en retirant un puis deux atomes d'oxygène des plans interstitiels où se trouvaient les atomes d'oxygène dans la structure Ti_2O (Figure 1.10b au milieu et à gauche, respectivement).

Pour ces trois sous-oxydes, le point commun est que les atomes d'oxygène se trouvent dans un plan interstitiel sur deux selon l'axe \vec{c} . Il est important de noter que ce n'est pas le cas lorsque l'oxygène se met en ordre dans le zirconium : les atomes d'oxygène se trouvent en effet dans tous les plans interstitiels, ce qui s'explique par le paramètre de maille c du zirconium plus grand que celui du titane. En effet, les atomes d'oxygène, bien qu'ils soient présents dans tous les plans interstitiels de la maille du zirconium, sont assez éloignés pour avoir une faible répulsion, ce qui permet alors cette configuration [28, 48].

1.1.2.6 Mise en évidence expérimentale et stabilité thermique des phases ordonnées

La structure de Ti_6O exposée plus haut a été déterminée à partir de clichés de diffraction électronique réalisés dans les années 1960 (Figure 1.9) [45]. Des analyses de diffraction par rayons X [28] ou par neutrons [49] ont également permis de détecter et établir les structures de type Ti_2O , Ti_3O et Ti_6O dans des alliages fortement concentrés

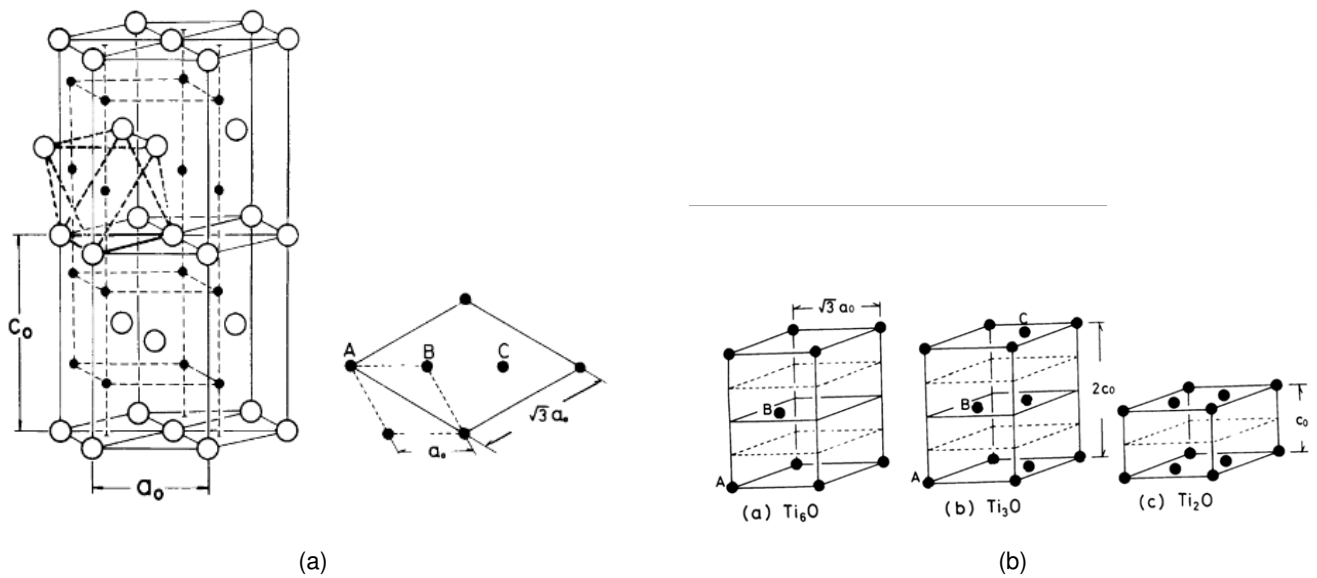


FIGURE 1.10 – (a) Sites octaédriques dans la maille hexagonale compacte et (b) schémas de la mise en ordre des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques de la maille hcp du titane pour les compositions suivantes, de gauche à droite : Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O . Sur (b), les atomes de titane ne sont plus indiqués [47].

en oxygène et proches des compositions stœchiométriques. Le travail récent de Régis Poulain sur des alliages moins concentrés (entre 0,15 mass% et 0,8 mass% d'oxygène) a également mis en évidence l'existence de nano-domaines ordonnés [8, 46]. La diffraction électronique permet d'une part d'établir la relation d'orientation de la phase Ti_6O avec la matrice ($[0002]_\alpha // [0002]_{\text{Ti}_6\text{O}}$ et $(1\bar{1}00)_\alpha // (1\bar{2}10)_{\text{Ti}_6\text{O}}$), et d'autre part d'imager les nano-domaines en sélectionnant une des tâches de surstructure pour réaliser des images en champ sombre (Figure 1.11).

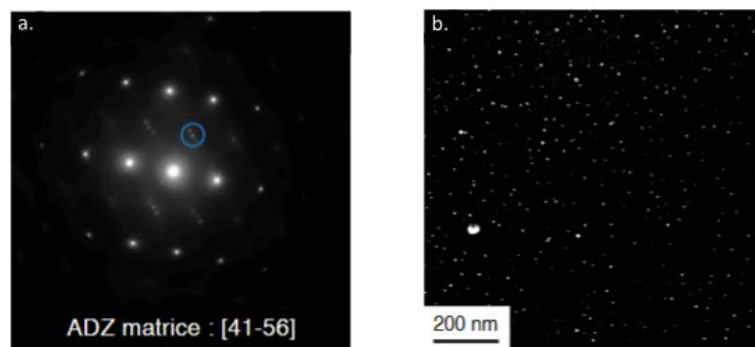


FIGURE 1.11 – a. Cliché de diffraction et b. image en champ sombre pris dans l'alliage binaire $\text{Ti}-0,4\text{O}$. La tâche de diffraction utilisée pour l'image en champ sombre est entourée en bleu sur a. [8].

Concernant la diffraction des rayons X, les pics supplémentaires de la phase Ti_6O semblent avoir une trop faible intensité pour pouvoir être détectés distinctement. Cependant, la structure cristallographique de Ti_6O (P31c) étant proche de celle du titane, certains pics de la matrice et de Ti_6O se confondent partiellement et on peut détecter des épaulements à gauche des pics du titane α , qui peuvent alors être interprétés comme la présence de la phase Ti_6O [46]. Ces épaulements rendent compte du désaccord paramétrique entre les deux phases. La Figure 1.12a.

présente les diffractogrammes théoriques de la phase titane α en noir ainsi que de la phase ordonnée de type Ti_6O en rouge et un grandissement permet de révéler les pics supplémentaires de très faible intensité (Figure 1.12b).

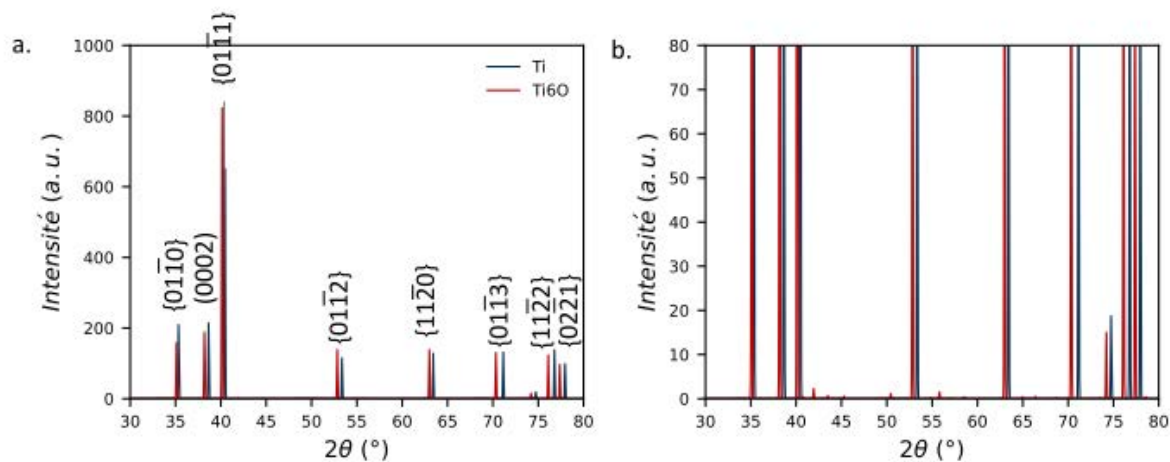


FIGURE 1.12 – a. Diffractogramme théorique du titane α en noir et de la phase ordonnée Ti_6O en rouge et b. dilatation du diffractogramme pour mettre en évidence les pics de plus faible intensité.

Enfin, des mesures calorimétriques ainsi que de résistivité *in-situ* en chauffage ont permis de mettre en évidence des températures de transition ordre / désordre autour de 440°C pour Ti_6O (Figure 1.13a). La Figure 1.13b concernant des alliages avec des compositions proches de la stœchiométrie Ti_6O montre que la température de transition ordre / désordre augmente avec la teneur en oxygène. Des températures de transition légèrement plus basses autour de 480°C ont d'autre part été mesurées par résistométrie (Figure 1.13c) [48, 50].

Les analyses thermiques montrent par ailleurs que deux températures de transitions ordre / désordre sont observées, et un processus en deux étapes avec deux types d'arrangement est donc proposé. À basse température, c'est la phase α'' qui est stable, et qui regroupe les trois phases possibles Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O pour lesquelles les atomes d'oxygène occupent les sites octaédriques dans un plan sur deux (à $1/3$ et $2/3$ de la hauteur c de la maille de titane hexagonale compacte). En franchissant la première température de transition ordre / désordre (appelée T_1), la phase α'' se transforme en une phase appelée α' , qui contient les atomes d'oxygène répartis de façon aléatoire dans les trois sites octaédriques possibles A, B et C, mais en laissant toujours un plan interstitiel sur deux vide. On perd en fait l'ordre au sein des couches interstitielles mais on garde quand même un "ordre" du fait qu'une couche sur deux seulement est occupée par des atomes d'oxygène : on parle alors d'une perte d'ordre "intraplanaire". Puis un désordre "interplanaire" s'opère pour passer de la phase α' à la phase α totalement désordonnée, à partir de la température de transition T_2 [48]. Il est intéressant de noter que sur le diagramme de phases TiO proposé (Figure 1.14), la transition de la structure ordonnée α'' à la phase désordonnée est quasiment directe sans passage significatif par la phase intermédiaire α' pour la composition Ti_6O , ou du moins sur un domaine de température restreint. On retrouve cette idée de perte d'ordre en plusieurs étapes dans une étude calculatoire de type DFT qui propose une mise en désordre de Ti_6O et de Ti_3O par une "cascade de transitions de premier ordre" [52].

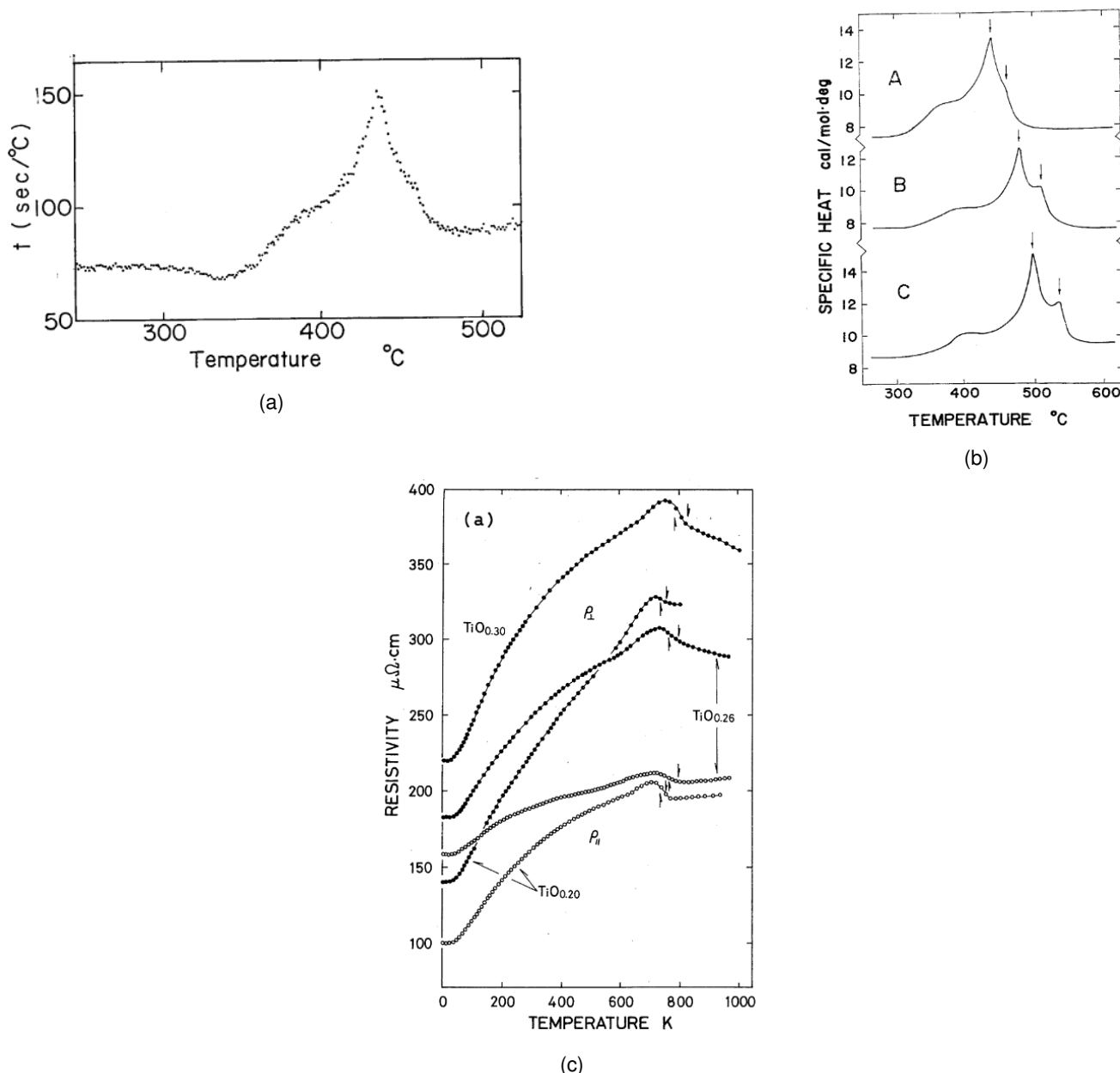


FIGURE 1.13 – Analyse calorimétrique de (a) Ti_6O [45] et de (b) $\text{TiO}_{0.19}$ (soit Ti_6O) (A), $\text{TiO}_{0.24}$ (B) et $\text{TiO}_{0.27}$ (C) [51]. (c) Mesures de résistivité en chauffage de $\text{TiO}_{0.20}$, $\text{TiO}_{0.26}$ et $\text{TiO}_{0.30}$ selon les orientations du cristal. Les flèches indiquent les températures critiques T_{c1} et T_{c2} [50]

Ces études suggèrent une perte d'ordre pour des températures inférieures à 600°C et c'est aussi ce qui est constaté antérieurement par Yamaguchi *et al.* [45] : après un recuit à 700°C suivi d'une trempe, le cliché de diffraction obtenu ne présentait plus de tâches de surstructure, suggérant ainsi la perte d'ordre à une température supérieure. Cependant, comme déjà montré sur la Figure 1.6b, il a également été proposé que la phase Ti_6O reste stable jusqu'à 820-830°C, avec un large domaine bi-phasé $\text{Ti-Ti}_6\text{O}$ [9, 24]. Selon certains travaux, la phase Ti_3O serait même stable jusqu'à 1400°C [54]. Le domaine d'existence plus élargi proposé pour Ti_6O pourrait expliquer que des domaines ordonnés de type Ti_6O puissent être observés suite à une trempe depuis la température de 750°C

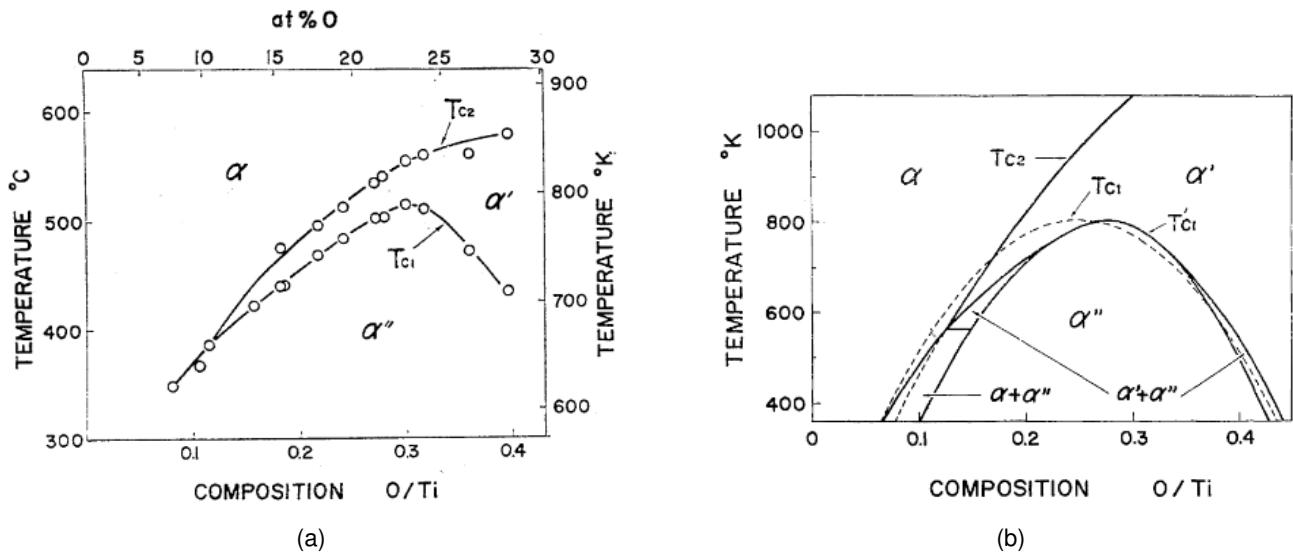


FIGURE 1.14 – Diagrammes de phases (a) expérimental [51] et (b) simulé [53] du système binaire Ti-O.

dans la thèse de Régis Poulain [8]. Il est cependant important de rappeler que ce domaine d'existence de la phase ordonnée Ti_6O proposé par certains auteurs précédemment à la thèse de Régis Poulain concernait des alliages binaire TiO avec des compositions en oxygène comprises entre 4,3 mass% et 5,7 mass%, bien supérieures aux teneurs introduites dans l'étude menée par Régis Poulain [46]. Cela justifie l'intérêt que peut avoir l'étude de ces phases ordonnées observées dans des alliages de titane "dilués" (0,15-0,8 mass%) et après une trempe depuis une température *a priori* élevée. Ainsi, si les domaines d'existence de ces phases ordonnées font encore l'objet de nouvelles recherches, ce sont également les conditions de formations de cette mise en ordre de l'oxygène qui sont questionnées.

Holmberg écrit dès 1962 que, contrairement au cas du zirconium, la mise en ordre de l'oxygène dans le titane ne dépend pas que d'une concentration en oxygène qui serait dépassée mais aussi de la température de recuit [28]. Ainsi, un recuit serait nécessaire car il permettrait de stabiliser ces phases ordonnées. D'ailleurs, les courbes de calorimétrie présentées plus haut (Figure 1.13) avaient été obtenues pour des échantillons recuits à 250-400°C pendant une semaine, ce qui permettrait la formation de la phase ordonnée et donc la mise en évidence possible de leur dissolution par les analyses calorimétriques.

Les différentes études sur des alliages binaires TiO fortement alliés en oxygène mettent en évidence une mise en ordre de l'oxygène sous différentes formes possible mais la structure, la stabilité et les conditions de formations des différentes phases ordonnées possibles ne sont pas clairement expliquées. De plus, les températures de transition ordre / désordre ne font pas l'unanimité, les études calculatoires ne répondant pas forcément aux résultats expérimentaux qui, de plus, ne sont issus que de méthodes indirectes. Il apparaît donc important de requestionner la mise en solution de l'oxygène dans le titane jusqu'ici admise pour des compositions inférieures à 30% atomique. Les conditions de formation de cette phase ordonnée, ainsi que la température de perte d'ordre restent à ce jour

des questions ouvertes et le mécanisme associé à étudier complètement.

1.1.3 Effet du zirconium dans le titane

Ce travail de thèse se concentrant principalement sur un alliages ternaire Ti-4,5Zr-0,6O, il nous a semblé nécessaire de rapporter quelques éléments concernant l'ajout de zirconium dans les alliages de titane.

1.1.3.1 Insertion du zirconium dans les alliages de titane

Le zirconium appartenant à la même famille que le titane (même colonne) dans la classification périodique, il présente la même valence et des propriétés chimiques similaires. Le zirconium a notamment une électronégativité relativement proche de celle du titane (1,33 contre 1,54), ce qui justifie le caractère métallique de leur liaison et exclut ainsi la possibilité de former un composé intermétallique. De plus, le zirconium se rapproche du titane de par sa structure cristalline hexagonale compacte aux basses températures et cubique centrée aux hautes températures [55], expliquant ainsi sa miscibilité totale dans le titane, comme cela est suggéré par le diagramme de phases proposé par Turchanin à partir de données expérimentales issues de diverses études (Figure 1.15) [56].

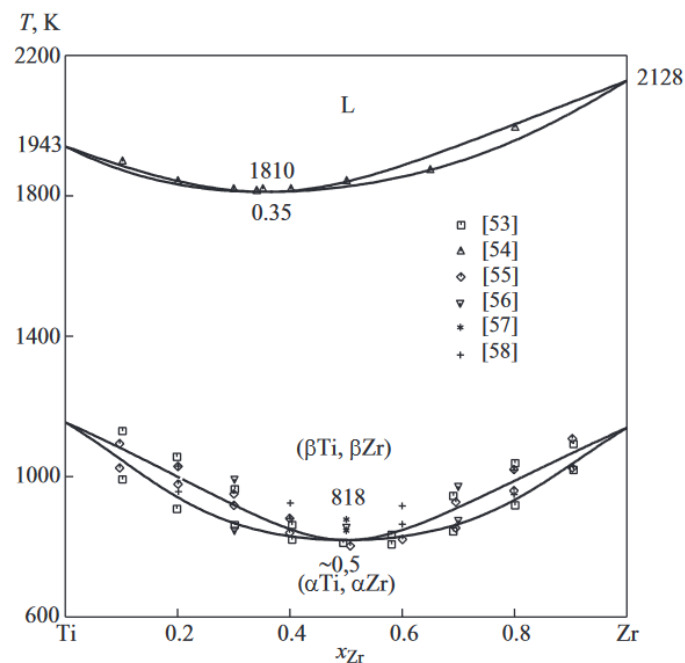


FIGURE 1.15 – Diagramme de phases du système binaire TiZr [56]

Par ailleurs, le zirconium ayant un rayon atomique de 0,162 nm très légèrement supérieur à celui du titane (0,157 nm), on peut former une solution solide de substitution en toute proportion dans le système TiZr [57]. Enfin, son rayon atomique étant légèrement supérieur, l'ajout de zirconium induit une augmentation des paramètres de maille a et c de la phase hexagonale formée, en conservant un rapport c/a constant [58, 59].

1.1.3.2 Intérêt de l'ajout de zirconium dans le titane

Un élément important à prendre en compte est que le zirconium est connu pour sa capacité à diminuer fortement la taille de grains lorsqu'il est ajouté comme élément d'alliage au titane [60]. Cela s'explique par la ségrégation des atomes de zirconium au joints de grain qui conduit à un effet de "solute drag", empêchant la croissance des grains [61]. Ainsi, l'ajout de 5% massique de zirconium peut réduire la taille des grains de 13,5 μm du titane pur à moins de 2,7 μm [62]. La réduction de la taille moyenne des grains a pour conséquence principale l'augmentation de la résistance mécanique, qui sera développée dans la section 1.2.3. L'intérêt potentiel de l'ajout de zirconium au titane tient également dans sa capacité à abaisser la température de fusion du système. Ainsi, l'élaboration par fusion de l'alliage peut s'effectuer à une plus faible température, ce qui limite potentiellement une contamination involontaire par l'oxygène [57]. Enfin, l'utilisation du titane pour des implants dentaires ou des prothèses orthopédiques nécessite d'abaisser le module élastique des alliages utilisés. En effet, une trop grande différence entre les modules élastiques de la partie métallique d'une part (environ 105 GPa pour Ti-0,15O [2]) et de l'os d'autre part implique que l'implant métallique supporte beaucoup plus de chargement mécanique que l'os, qui est donc moins sollicité et par ailleurs de façon hétérogène. La dégradation du tissu osseux implique l'atrophie de l'os et peut même conduire au rejet de l'implant métallique [63, 64]. Ce phénomène est connu sous le nom de "stress-shielding" en anglais. Si le développement d'alliage β [65] ou β -métastable [66] permet d'abaisser le module élastique, les alliages TiZr s'affranchissent de certains éléments d'alliages β -stabilisateurs toxiques (comme l'aluminium ou le vanadium) et présentent tout de même un module élastique relativement faible, se rapprochant ainsi du module élastique osseux, ce qui motive leur utilisation pour des implants intra-osseux [59]. Elias *et al.* [67] proposent également un alliage de titane α avec des grains ultra-fins afin d'augmenter la limite d'élasticité et, dans un même temps, de diminuer le module élastique. Le zirconium en tant qu'affineur de grains peut donc présenter, en soi, un intérêt pour l'obtention de petits grains et la minimisation du module élastique. Enfin, la conservation, voire l'amélioration des propriétés de biocompatibilité par l'ajout de zirconium explique le développement récent et rapide d'alliages de type TiZr dans le domaine biomédical [68, 69].

1.2 Effet de l'oxygène sur les propriétés mécaniques des alliages de titane

Le pouvoir durcissant de l'oxygène dans les alliages de titane a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, aussi bien expérimentaux que calculatoires. Les mécanismes proposés pour expliquer ce durcissement considèrent les atomes d'oxygène uniquement en solution solide, et rendent compte de mécanismes complexes, constamment rediscutés par la communauté scientifique. Par ailleurs, nous avons vu dans la partie précédente qu'une mise en ordre de l'oxygène était possible, aussi bien dans des alliages fortement alliés en oxygène (5 mass%) que dans des alliages "dilués" (0,15-0,8 mass%), ces derniers étant potentiellement utilisés pour des applications avec des exigences mécaniques. Ainsi, cette mise en ordre de l'oxygène pourrait également jouer un rôle dans les mécanismes de déformation impliqués dans les alliages de titane.

1.2.1 Les mécanismes de déformation dans le titane pur

Les alliages de titane présentent de nombreux mécanismes de déformation tels que le glissement des dislocations, le maclage par déformation ou la transformation martensitique sous contrainte. Dans le titane monophasé α contenant de l'oxygène, c'est le mode de déformation par glissement des dislocations qui est dominant et qui sera donc détaillé.

1.2.1.1 Les cinq systèmes de glissement dans le titane α pur

D'un point de vue cristallographique, les plans de base des systèmes hexagonaux compacts sont denses et s'empilent selon l'axe \vec{c} . Le glissement est donc plus facile par la propagation de dislocations avec un vecteur de Burgers $\langle \vec{a} \rangle$. La déformation selon l'axe \vec{c} est quant à elle accommodée par des dislocations de type $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$. Ainsi, les modes de glissement possibles à température ambiante sont, par ordre de facilité, dans les plans $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ et $\{0001\}$, avec un glissement selon les directions de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, ce qui donne en tout quatre systèmes de glissement indépendants [70-73]. L'existence de seulement quatre systèmes de glissement indépendants ne permet pas de respecter le critère de Von Mises. Un mécanisme de déformation supplémentaire comme le maclage ou bien un système de glissement additionnel est donc nécessaire pour pouvoir accommoder les contraintes selon l'axe \vec{c} . Nous verrons par la suite que l'oxygène inhibe le maclage dans le titane α donc, dans le cadre de cette étude, ce sont les dislocations avec une composante selon $\langle \vec{c} \rangle$ qui permettront très certainement de respecter le critère de Von Mises [74]. L'accommodation par des dislocations glissant selon la direction \vec{c} est envisageable dans les alliages de titane (et par exemple plus difficile dans les alliages de zirconium) du fait du rapport des paramètres de maille c/a qui est plus faible que celui d'une structure compacte idéale (1,63). En effet, de par ce faible rapport c/a , le plan basal ne peut plus être considéré comme compact et il est comparable aux plans prismatiques et pyramidaux,

qui impliquent alors des dislocations de type $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ glissant préférentiellement dans les plans pyramidaux de première espèce $\{1\bar{1}01\}$ (Figure 1.16) [3, 44]. Ces systèmes de glissement seront certes moins facilement activés car associés à un plus grand vecteur de Burgers, mais cela permet de conférer au titane α cinq systèmes de glissement indépendants et de justifier la capacité de ce métal à se déformer facilement par rapport à d'autres métaux hexagonaux [19].

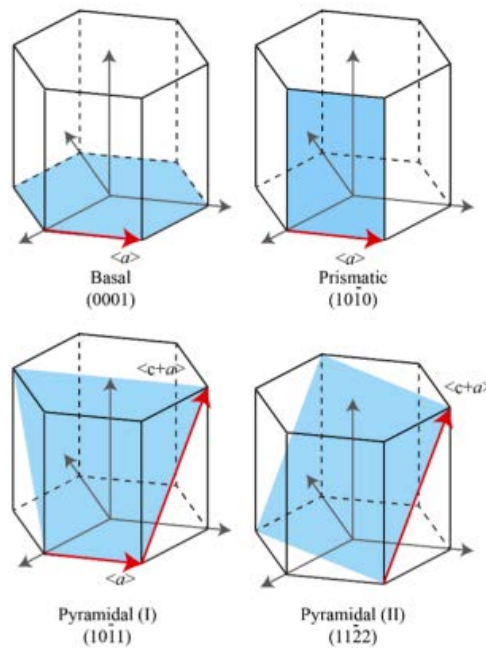


FIGURE 1.16 – Systèmes de glissement pour les dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ et $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ dans les métaux hexagonaux compacts [75].

1.2.1.2 Mécanisme de maclage

Dans le titane, l'accommodation de la contrainte selon l'axe \vec{c} est également possible par la formation de macles. Oberson *et al.* [76] définissent le processus de maclage comme le cisaillement d'atomes jusqu'à ce que la maille de la macle forme un miroir plan avec la maille non maclée. On peut ainsi définir un plan qui sépare les deux systèmes cristallins. L'activation d'une macle par la réorientation d'un grain parent dépend de la contrainte de cisaillement appliquée ainsi que du réarrangement des atomes, plus ou moins possible selon les conditions d'orientation entre le grain et la contrainte appliquée [77, 78]. Les systèmes de maclage les plus fréquents sont les suivants : $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, $\{11\bar{2}1\} \langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$ et $\{11\bar{2}3\} \langle \bar{1}\bar{1}22 \rangle$ sont des macles dites de tension et $\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$, $\{10\bar{1}1\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$, et $\{11\bar{2}4\} \langle 22\bar{4}3 \rangle$ sont des macles dites de compression [19, 79, 80]. Une représentation schématique des systèmes les plus fréquents dans le titane est présentée sur la Figure 1.17 [81, 82].

L'augmentation de la taille des grains favorise le maclage [44, 81, 83] et l'orientation de sollicitation externe a également un effet sur la quantité et la nature des macles activées [84, 85]. Une importante vitesse de déformation

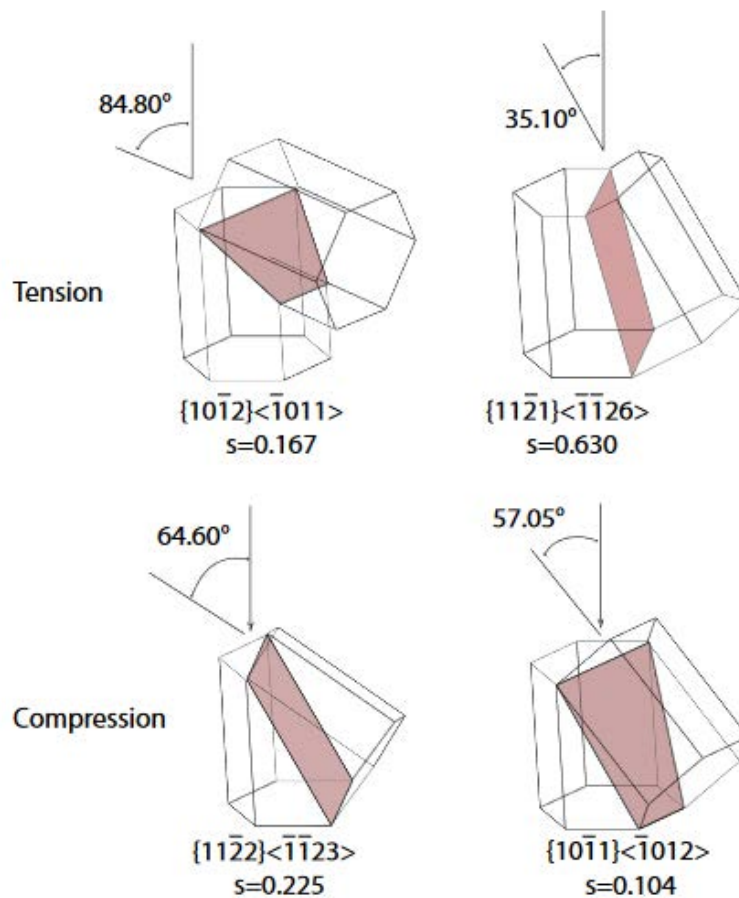


FIGURE 1.17 – Systèmes de maillage principaux dans le titane, en tension et en compression. L'angle des joints de macles ainsi que la contrainte critique de cisaillement s pour chaque type de macle sont également indiqués [82].

favorise généralement la plasticité par maillage [44, 86] ainsi que la diminution de la température, comme le montre la Figure 1.18.

La formation des macles est observée dès le début de la déformation plastique et la densité des macles augmente avec le taux de déformation [88]. À de fortes déformations, les macles interagissent entre elles et peuvent donner naissance à de nouvelles macles. Le maillage participe ainsi au durcissement de l'alliage, bien que ce durcissement soit moindre que celui affecté au glissement des dislocations [86]. L'avantage qui est retenu concernant le maillage se rapporte à l'augmentation de l'écrouissage qu'il engendre. Un palier sur la courbe écrouissage - déformation est ainsi attribué au maillage [81] et conduit à d'importantes ductilités [84].

1.2.1.3 Potentiel de Peierls et mécanisme de blocage - déblocage

Lors de la déformation plastique, les dislocations se déplacent en cherchant à minimiser leur énergie, qui dépend entre autre du réseau cristallin. Ainsi, une dislocation possède un minimum d'énergie dans une "vallée de Peierls", qui est parallèle aux colonnes d'atomes compactes dans le plan de glissement. Cela correspond à la position

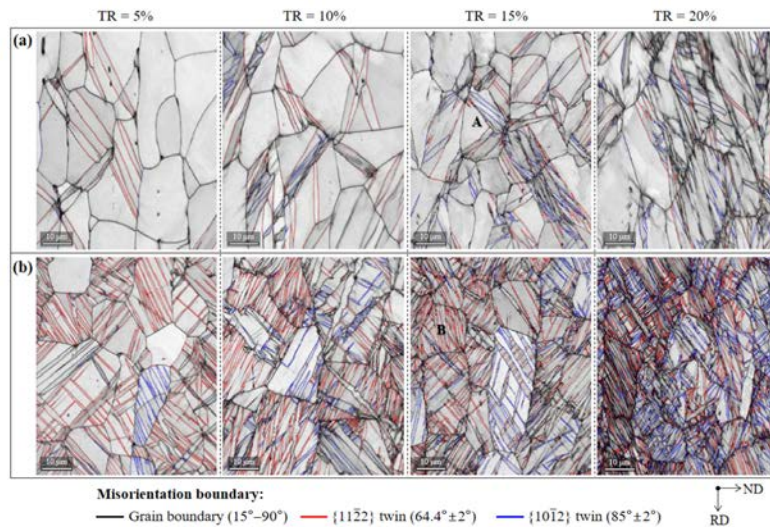


FIGURE 1.18 – Images EBSD d'un alliage de titane Ti-0,21O-0,01C-0,01N-0,07Fe (en mass%) laminé jusqu'à des réductions d'épaisseur de 5%, 10%, 15% and 20% (a) à température ambiante et (b) à température cryogénique [87]

$A_0B_0C_0$ à gauche de la Figure 1.19. Quand la dislocation se déplace dans le cristal, la modification de la configuration des atomes autour de la dislocation augmente son énergie. Elle se voit alors contrainte de se séparer en une paire de décrochements qui se recombieront une fois une nouvelle vallée de Peierls atteinte (Figure 1.19) [89]. Cette friction de réseau contrôle la déformation plastique dans des alliages de titane pur (<50 at. ppm d' O_{eq}) [90] et le potentiel de Peierls associé étant périodique, la propagation des dislocations devrait être continue. Cependant, l'observation d'un mouvement saccadé des dislocations ainsi que le calcul d'un volume d'activation incohérent avec le mécanisme de Peierls a nécessité l'introduction d'un nouveau mécanisme de "blocage / déblocage" des dislocations pour mieux rendre compte des mécanismes élémentaires de plasticité dans le titane pur. Les dislocations alternent alors entre un glissement rapide et facile dans le plan prismatique et un glissement lent et limité dans le plan pyramidal [91, 92]. Le mécanisme de blocage / déblocage se rapproche du mécanisme de Peierls mais avec une distance de saut des dislocations plus grande que la distance entre deux vallées de Peierls.

Le mécanisme de blocage / déblocage est illustré sur la Figure 1.20 par une succession d'images en microscopie électronique en transmission prises dans du titane contenant peu d'impuretés (0,046 mass% d' O_{eq}) et sollicité en traction *in-situ* : la dislocation se déplace rapidement en 0,4 secondes depuis sa position initiale A puis est bloquée à la même position entre les images (b) et (c) [93].

1.2.1.4 Le glissement dévié

Les conditions d'obtention d'un glissement dévié sont décrites par Caillard *et al.* [94] qui distinguent deux mécanismes selon la "morphologie" initiale de la dislocation. Dans le cas d'une dislocation courbée (Figure 1.21 - haut), on définit comme nœuds ("kinks") les segments dans le plan dévié qui ont une vitesse v_{k2} , supérieure à la vitesse v_2 de la dislocation glissant dans le plan dévié. La plupart du temps, v_{k2} est plus grande que la vitesse de la dislocation

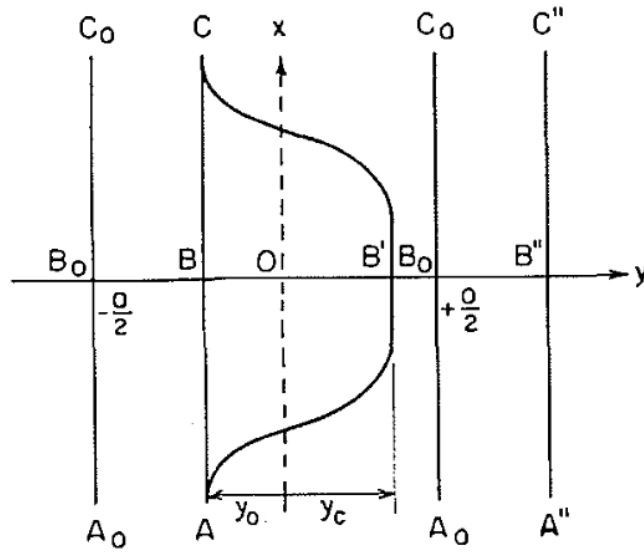


FIGURE 1.19 – Formation d'une paire de décrochement. La distance a (entre les deux plans B_0) correspond à l'espacement entre les colonnes d'atomes compactes dans le plan de glissement [89]

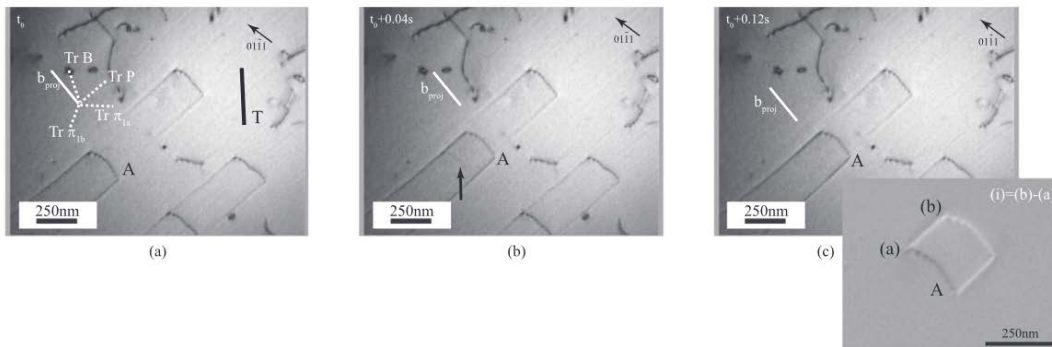


FIGURE 1.20 – Image en microscopie électronique en transmission dans du titane peu allié en oxygène qui montre le mécanisme de blocage / déblocage d'une dislocation avec un vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{3}[11\bar{2}0]$ qui se déplace dans le plan prismatique ($\bar{1}100$) [93]

dans le plan de glissement initial v_1 . Dans ce cas, les nœuds vont se déplacer rapidement sur toute la longueur de la dislocation initiale, qui sera alors entièrement transmise dans le plan de glissement final P'_1 . Cependant, si les nœuds sont ralentis, ils peuvent être dépassés par la partie de la dislocation qui est encore dans le plan initial P_1 et il se forme alors un dipôle avec un cran ("jog" en anglais, noté J sur la Figure 1.21). Ce cas de figure dans lequel $v_{k2} < v_1$ est assez rare et restrictif. Il peut cependant être rencontré si le mouvement des nœuds est empêché par un grand nombre d'obstacles, ce qui sera présenté le paragraphe 1.2.2.2. Dans le cas d'une dislocation vis droite qui glisse dans un potentiel de Peierls (Figure 1.21 - bas), la dislocation peut donner naissance à deux paires de nœuds ("kink-pair") simultanément, une paire dans le plan initial P_1 et une paire dans le plan de glissement P_2 . La collision entre deux nœuds crée un point d'épingle et fait dévier la dislocation initiale (Figure 1.21 - bas à gauche) : ce phénomène est appelé mécanisme de "cross-kink" en anglais. Ce deuxième mécanisme requière les

mêmes conditions que dans le cas d'une dislocation courbée, à savoir une grande fréquence de double glissement dévié ou une faible vitesse v_{k2} des nœuds.

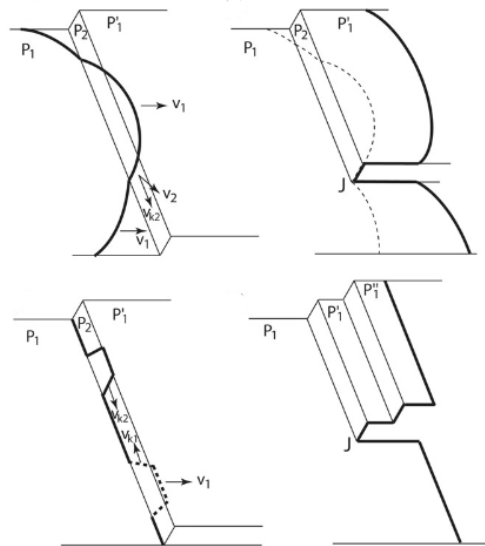


FIGURE 1.21 – Description schématique de la formation de boucles de glissement dévié dans le cas de dislocations glissiles (en haut) et dans le cas de dislocations vis sujets à des forces de friction de Peirls (en bas) et qui bougent selon un mécanisme de paires de nœuds ("kink-pair mechanism") [94].

Quelque soit le plan de glissement et donc la forme initiale de la dislocation, on constate que le glissement dévié nécessite le ralentissement des nœuds par des obstacles, dont la nature peut être intrinsèque ou extrinsèque. Une cause intrinsèque déjà évoquée est le mécanisme de Peierls, du moins pour des températures inférieures à 150 K [92, 95]. Des obstacles extrinsèques peuvent également s'opposer au mouvement des dislocations et permettre le durcissement du matériau. Il existe différents types d'obstacles, comme les arbres de la forêt de dislocations appartenant à d'autres plans de glissement, ou des débris. La notion de débris désigne des morceaux de dislocations résiduels ce qui englobe, par exemple, les boucles ou les dipôles. Des obstacles extrinsèques tels que des atomes en solutions solide ou sous forme de clusters peuvent aussi interagir avec les dislocations et influencer les mécanismes de déformation mis en jeu. Bien que ces obstacles puissent être très petits et difficiles à observer, ils peuvent être détectés du fait de la présence d'un point d'épinglage après interaction avec la dislocation [94]. Ces notions d'obstacles au glissement des dislocations seront reprises lors de l'étude concernant l'effet de l'oxygène (Section 1.2.2.2).

Les conséquences du glissement dévié sont diverses. De multiples glissements déviés peuvent faire apparaître des crans ("jogs" ou "super jogs") sur les dislocations entre deux plans, ce qui conduit à la création de dipôles [73] et de nouvelles dislocations [73, 96]. Un exemple de "jog" est illustré sur la Figure 1.22.

Les dipôles sont des lignes de dislocations entre deux plans de glissement séparés d'une certaine distance. Si cette distance est assez grande, le dipôle peut "s'échapper" et former une boucle selon le processus d'Orowan,

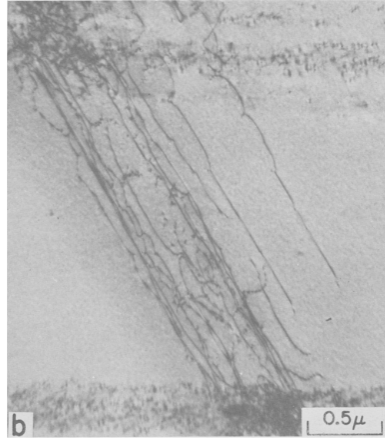


FIGURE 1.22 – Image en microscopie électronique en transmission de dislocations vis de type \vec{a} et présentant des "jogs". Cet aspect des dislocations a été observé dans des alliages binaires de type TiO contenant entre 0,2 et 0,5 mass% d'oxygène [97]

avec deux segments dans le plan de glissement initial et deux segments dans le plan de glissement dévié [73]. Le glissement dévié peut ainsi être à l'origine de la multiplication des dislocations par l'ouverture d'une boucle [72] ou de la restauration par annihilation de deux dislocations vis de sens opposés [98].

1.2.1.5 Propriétés mécaniques des alliages de titane au chauffage

Lors de la déformation d'un métal, la contrainte appliquée σ_{max} peut être séparée en deux termes :

$$\sigma_{max} = \sigma_{eff} + X \quad (1.1)$$

avec σ_{eff} la contrainte effective et X la contrainte interne.

Le terme σ_{eff} correspond à la contrainte locale qu'il faut fournir pour permettre le mouvement des dislocations et surpasser des obstacles à courte distance qui s'opposent au mouvement des dislocations. Ces obstacles à courte distance possèdent un champ de contrainte inférieur à dix fois le diamètre atomique (environ 10^{-9} m) et regroupent la friction de réseau, les atomes en solution solide, les dislocations mobiles et les forêts de dislocations [99]. À l'inverse, la contrainte interne X dépend des obstacles qui sont à "longue distance" des dislocations mobiles tels que les amas de dislocations, les joints de grains ou les précipités [100, 101].

La contrainte effective se décompose elle-même en une contrainte visqueuse σ^* dépendante de la température et d'une contrainte athermique σ_{ath} , ce qui donne :

$$\sigma_{max} = \sigma^* + \sigma_{ath} + X \quad (1.2)$$

La composante σ^* rend ainsi compte des mécanismes thermiquement activés et dépend de la température et de la vitesse de déformation [100, 102, 103]. La contrainte effective σ_{eff} diminue avec la température avant d'atteindre

une valeur nulle pour une certaine température notée ici T_{ath} , et qui varie selon les études (Tableau 1.4). Au-delà de cette température, la seule contrainte en jeu est donc la contrainte interne, notée ici X , d'une valeur proche de 70 MPa dans le titane (Tableau 1.4). En effet, la contrainte nécessaire pour surmonter les obstacles à longue distance est tellement importante qu'elle ne dépend plus des fluctuations de la température qui sont locales [99]. Cependant, et en particulier pour des alliages riches en oxygène, la contrainte interne X , en théorie indépendante de la température, peut diminuer avec la température [104] [97].

Alliage (mass%)	T_{ath} (°C)	σ_{ath} (MPa)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	[Ref]
99,99% CP-Ti	580-980	65	-	-	[105]
Ti-0,015 O	530	-	30	130	[106]
Ti-0,109 O	280	-	80	200	[107]
Ti-0,49 O	300	70	-	-	[108]

TABLE 1.4 – Températures athermiques T_{ath} et températures de transitions T_1 et T_2 des mécanismes contrôlant la déformation dans différents alliages de titane

Les différents termes constituant la contrainte totale ont des origines microscopiques différentes mais peuvent également être quantifiées à partir d'essais mécaniques macroscopiques. Ainsi, Dickson *et al.* [109] proposent une décomposition de la contrainte à partir d'une boucle d'hystérésis. Un schéma est représenté sur la Figure 1.23 avec σ_r la contrainte en retour qui marque la fin de la linéarité de courbe contrainte - déformation [110]. Cela permet de définir la partie cinématique de la contrainte

$$X = \frac{\sigma_{max} + \sigma_r}{2} \quad (1.3)$$

et la partie isotrope

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma_{max} - \sigma_r}{2} \quad (1.4)$$

Un autre paramètre pour caractériser la mobilité des dislocations dans un métal est le volume d'activation V^* qui représente l'espace disponible pour le mouvement des dislocations : plus le volume d'activation est grand et plus les dislocations pourront glisser facilement. Le volume d'activation permet de déterminer quels sont les mécanismes de déformation qui contrôlent la plasticité [98]. Certaines valeurs et mécanismes associés sont reportés dans le Tableau 1.5. Cette grandeur caractérise des propriétés microscopiques mais elle peut également s'obtenir à partir d'essais macroscopiques et on définit donc un volume d'activation apparent V_{app}^* :

$$V_{app}^* = \frac{M.k.T}{a} \quad (1.5)$$

avec $M = 2,75$ le coefficient de changement d'échelle, T la température (en K), $k=1,38.10^{-23}$ et a un coefficient à déterminer.

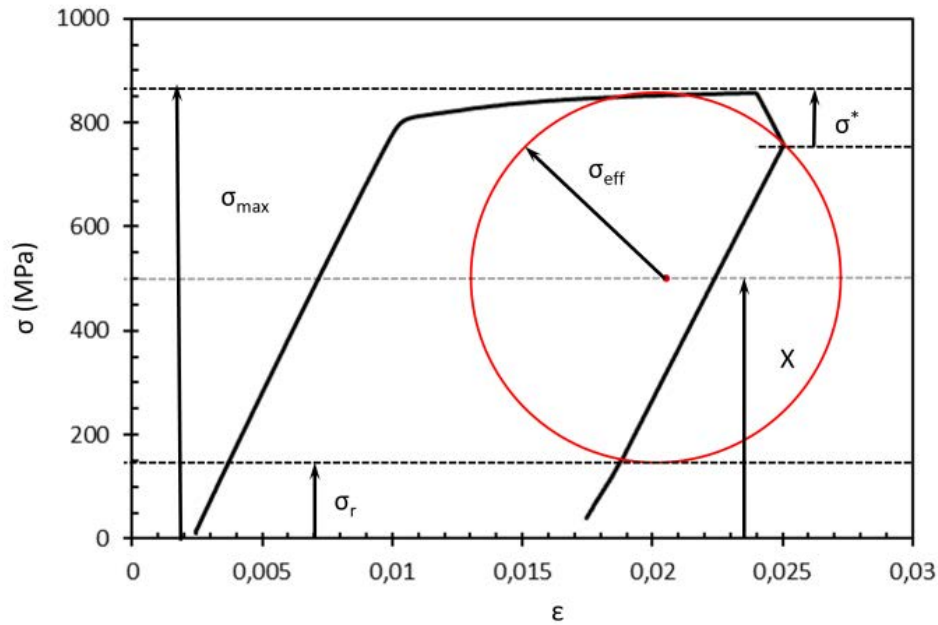


FIGURE 1.23 – Décomposition de la contrainte d'après le dépouillement de Dickson associé à une décharge [109].

Mécanisme	Volume d'activation normalisé (V/b^3)
Mécanisme de Peierls	1-20
Obstacles localisés, cas de Friedel	$100-10^3$
Obstacles localisés, cas de Mott-Labusch	$10-10^4$
Interactions des dislocations	$>10^3$ pour $\rho < 10^{-13} \text{m}^{-2}$
Mécanisme dévié (climb)	≈ 1
Épinglage par des "jogs"	$10-10^3$

TABLE 1.5 – Volume d'activation normalisé selon les mécanismes de déformation impliqués [98]. ρ est la densité de dislocations.

Le volume d'activation dépend des plans sollicités et de la direction de la contrainte et il est donc difficile de le déterminer pour des matériaux polycristallins. C'est pourquoi Conrad [70] décrit le volume d'activation pour le glissement prismatique en particulier et étudie son évolution en fonction de la température dans du titane avec différents taux d'impuretés (Figure 1.24) [70]. Il est évident que par une augmentation de la température, l'apport

d'énergie thermique et l'annihilation des défauts va faciliter le mouvement des dislocations et augmenter ainsi la valeur du volume d'activation. Cependant, pour une certaine gamme de température entre T_1 et T_2 (voir Tableau 1.4), le volume d'activation décroît avec la température [106, 107, 111]. Cette anomalie rend compte d'un changement dans le mécanisme contrôlant le mouvement des dislocations dans cette gamme de températures et est particulièrement visible pour les faibles teneurs en oxygène sur la Figure 1.24. Une des raisons serait l'activation de systèmes de glissement supplémentaires aux plus hautes températures [108] ou l'apparition de glissements déviés importants [107]. De plus, cette diminution du volume d'activation s'accompagne souvent d'une singularité sur la courbe contrainte-température qui est associée à un phénomène de vieillissement dynamique [102] qui sera détaillé dans la Section 1.2.2.4.

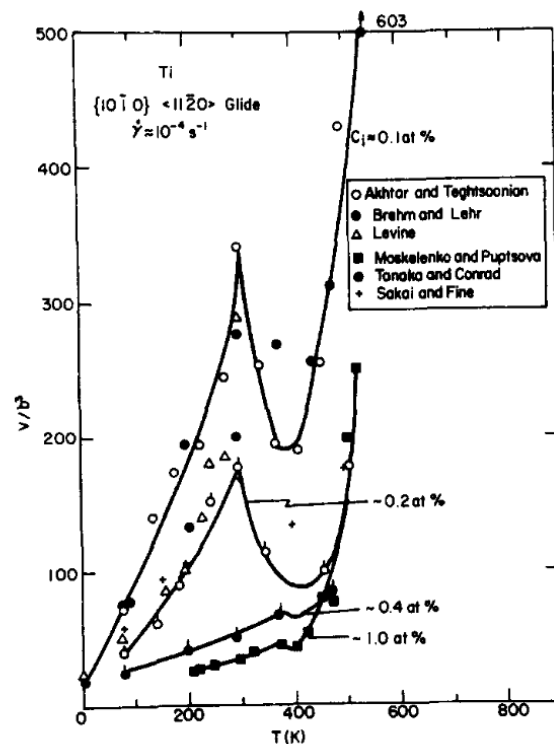


FIGURE 1.24 – Volume d'activation apparent en fonction de la température pour le glissement prismatique dans du titane avec différents taux d'impuretés (les données sont issues de différentes études indiquées dans l'encadré) [70].

1.2.2 Effet de l'oxygène sur les propriétés mécaniques du titane

Qu'il soit introduit de façon volontaire ou pas, l'oxygène a un effet notable sur les propriétés mécaniques du titane : l'observation des propriétés macroscopiques en traction montrent généralement clairement le puissant effet durcissant ainsi que la perte de ductilité constatés à la suite d'un ajout, même faible, d'oxygène. Ce constat explique qu'une grande partie de la métallurgie du titane (stratégies d'élaboration, mise en forme) se soit construite en considérant l'oxygène comme un "poison" potentiel conduisant à une fragilisation excessive des alliages.

1.2.2.1 Propriétés macroscopiques en traction du système binaire TiO

Il est bien connu que l'oxygène a un effet fortement durcissant dans les alliages de titane par un effet de solution solide. La littérature rapporte que pour 0,1% massique, la limite d'élasticité augmente d'environ 100 MPa [6, 22, 42, 112, 113]. Mais ce qui constitue la grande problématique de l'oxygène en tant qu'élément d'alliage potentiel repose sur le fait que cette augmentation de la limite d'élasticité s'accompagne généralement d'une perte drastique de ductilité, limitant ainsi la quantité d'oxygène qu'il est possible d'introduire dans le titane, volontairement ou non, à 0,4% massique [112]. Il est d'ailleurs important de noter que les alliages commerciaux les plus chargés en oxygène ne possèdent aujourd'hui qu'au maximum 0,4% massique d'oxygène. Cependant, il est manifeste qu'une étude de l'ensemble de la littérature sur le sujet montre que cette perte de ductilité ne fait pas, jusqu'à présent, l'objet d'un consensus unanime. En effet, certaines études observent un allongement à rupture de 16% avec une teneur de 0,30% massique d'oxygène [3] tandis que d'autres travaux montrent que des allongements à rupture de 26% peuvent être atteints dans certains cas avec un ajout important de 0,64% massique d'oxygène [6]. Sont rapportées sur la Figure 1.25 des données de limites d'élasticité ainsi que de ductilité (déformation à rupture) dans des alliages binaires du système TiO (et un alliage ternaire TiZrO) en fonction de la teneur en oxygène. La limite d'élasticité croît de façon quasi linéaire avec la teneur en oxygène. Concernant la ductilité, l'effet de l'oxygène semble néanmoins moins évident et les résultats sont notablement plus dispersés. En effet, la ductilité diminue linéairement jusqu'à 0,4% massique d'oxygène avant d'augmenter brusquement et de décrire de nouveau une droite décroissante pour les plus hautes teneurs en oxygène.

Si le rôle durcissant de l'oxygène a été largement étudié, les mécanismes mis en jeu sont discutés par la communauté scientifique, et la possibilité d'une mise en ordre et son effet sur les propriétés mécaniques demandent encore à être explorés. De plus, le lien entre la perte de ductilité et la présence d'oxygène, que ce soit en solution solide ou sous forme de domaines ordonnés, n'est toujours pas clair et motive à investiguer plus largement. Pour autant, un large nombre d'études proposent des mécanismes microscopiques pour expliquer l'effet durcissant de l'oxygène ainsi que les différentes contributions à la ductilité qui doivent être expliqués avant d'élargir la recherche à l'effet de la mise en ordre de l'oxygène.

1.2.2.2 Effet durcissant de l'oxygène sur les alliages de titane

L'oxygène en solution solide, en tant qu'obstacle extrinsèque, peut ralentir le mouvement des dislocations en jouant le rôle de point d'épinglage, participant ainsi au durcissement du matériau [93]. L'épinglage observé dans des alliages de titane contenant de l'oxygène s'explique également par le champ de contrainte élastique créé autour du site octaédrique dans lequel se trouve l'oxygène (et non pas par l'oxygène en lui-même) : la distorsion du site interstitiel génère ainsi une forte interaction répulsive de courte distance entre la dislocation et l'atome d'oxygène, épinglant alors la dislocation au niveau du site octaédrique dans lequel se trouve l'atome d'oxygène [117]. Il est

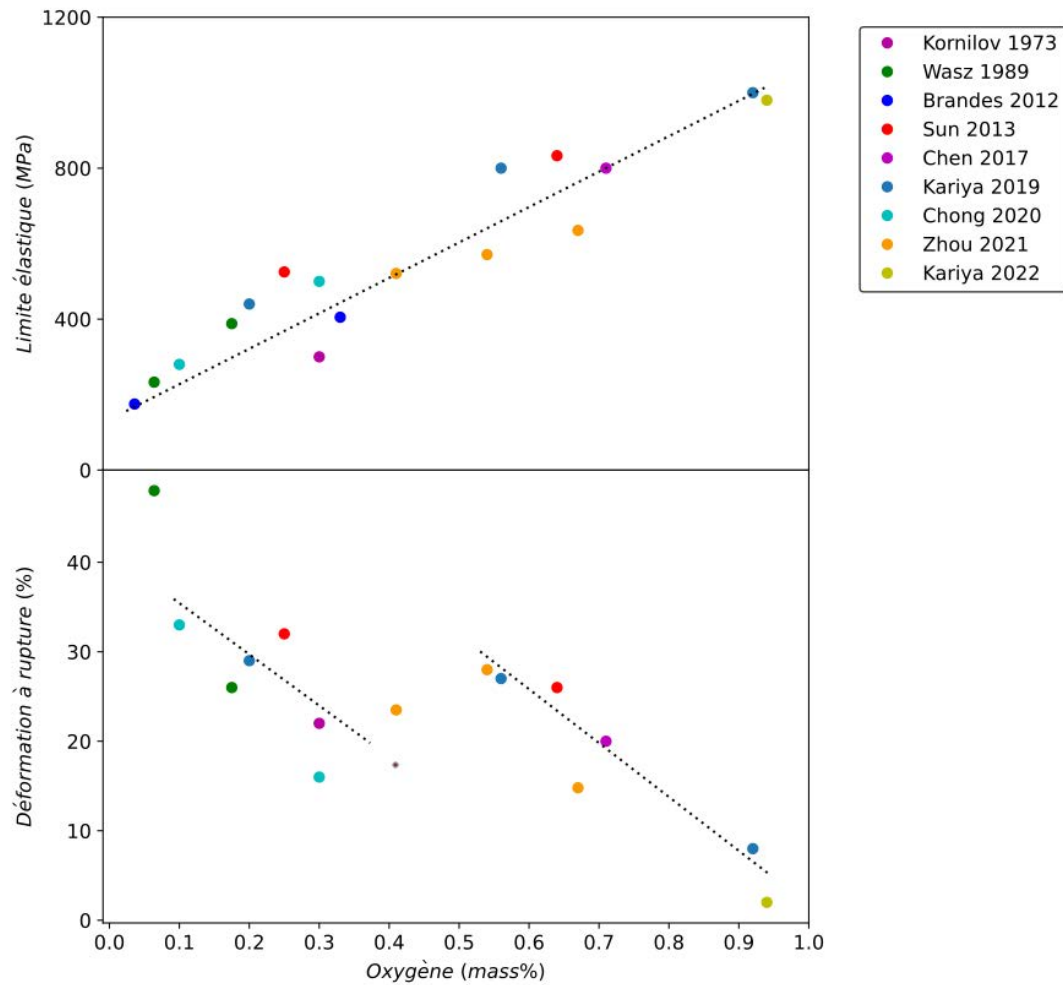


FIGURE 1.25 – Limite d'élasticité et déformation à rupture dans différents alliages α Ti-O. Les données sont issues de Kornilov [26], Wasz *et al.* [113], Brandes *et al.* [22], Sun *et al.* [6], Chen *et al.* [114], Kariya *et al.* [7], Chong *et al.* [3] et Kariya *et al.* [115]. Seules les données issues de Zhou *et al.* [116] sont dans un système ternaire TiZrO, les autres concernant des systèmes binaires Ti-O.

intéressant de mentionner que la distance mesurée entre les points d'épingle étant plus grande que la distance entre les atomes en solution, il a été supposé que les points d'épingle soient des petits clusters ou bien que seulement une partie des atomes en solution puisse former des nœuds [94]. L'épingle d'une dislocation par l'oxygène, illustré sur la Figure 1.26, peut donner lieu à la formation d'un dipôle, pouvant lui-même contribuer au durcissement de l'alliage [94]. Mais l'épingle peut également, par la formation d'un cran ("jog") entre deux plans, former une boucle qui, par son ouverture, contribue à la multiplication des dislocations et donc à un durcissement dynamique ou à une meilleure ductilité [93].

Bien que cela ne soit pas dans du titane mais dans un alliage à haute entropie, l'oxygène sous forme de composés intermédiaires entre des atomes interstitiels en solution solide et des oxydes, appelés complexes ordonnés en oxygène, est également cité comme point d'épingle pour durcir le matériau [118].

En plus d'avoir des longueurs de déplacement plus courtes du fait de l'épingle par les atomes d'oxygène [96],

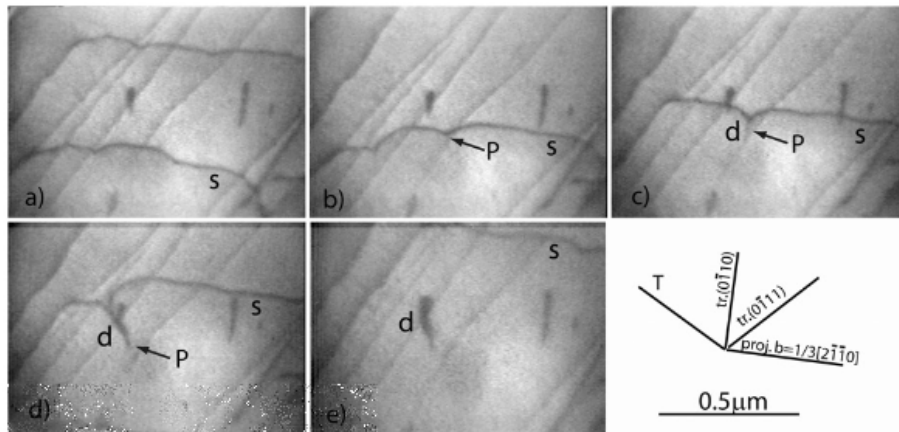


FIGURE 1.26 – Séquences d'images en microscopie électronique en transmission montrant la formation d'un dipôle (noté d) sur une dislocation vis (notée s) dans un alliage de titane avec 0,32 mass% d'oxygène [94]

les dislocations peuvent également subir un glissement dévié dans des plans autres que le plan prismatique, qui est le système privilégié pour les alliages de titane [81]. Un glissement dévié dans le plan pyramidal a été montré expérimentalement [93] ainsi que par des calculs *ab-initio* [96]. Par ailleurs, Yu *et al.* [117] proposent un glissement dévié vers le plan prismatique le plus proche du plan de glissement initial (Figure 1.27). Cela engendre deux segments de dislocations coins situés entre les deux plans prismatiques dans lesquels glissent les dislocations vis. Comme les deux segments de dislocations coins peuvent glisser seulement selon le plan basal (perpendiculaire au plan prismatique), le glissement des dislocations dans ce plan est limité, ce qui explique le durcissement observé.

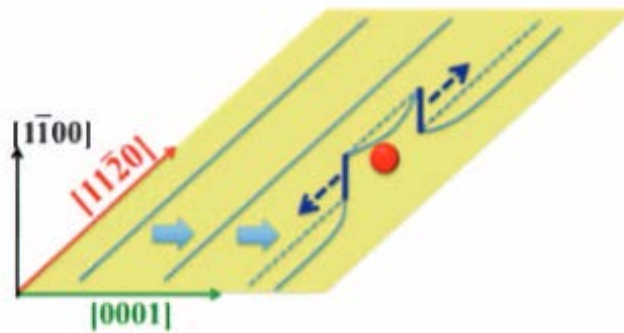


FIGURE 1.27 – Schéma du glissement dévié d'une dislocation de type \vec{a} quand elle rencontre un atome interstitiel d'oxygène [117]

Enfin, une dernière interprétation du rôle de l'oxygène en tant qu'élément en solution solide durcissant est proposé par Yu *et al.* [117] : la dislocation, à son passage à proximité d'un site octaédrique occupé par un atome d'oxygène diminue de 50 % la taille du site et force l'atome à se déplacer vers un autre site proche du plan basal. Ce "remaniement" mécanique de l'atome, bien qu'énergétiquement difficile, s'additionne à l'interaction répulsive entre l'atome et la dislocation et au glissement dévié pour expliquer les épinglages des dislocations par les atomes

d'oxygène.

1.2.2.3 La perte de ductilité induite par l'oxygène

Le pouvoir durcissant de l'oxygène dans le titane du fait que ce soit un obstacle au mouvement des dislocations, qu'il soit en solution solide ou sous forme de clusters [94] s'accompagne, en contrepartie, d'une perte de ductilité dont l'origine est multiple. Premièrement, une augmentation de la teneur en oxygène de 0,16 (T40) à 0,32 mass% (T60) inhibe l'activité des macles au profit du glissement des dislocations dans les plans prismatiques (Figure 1.28).

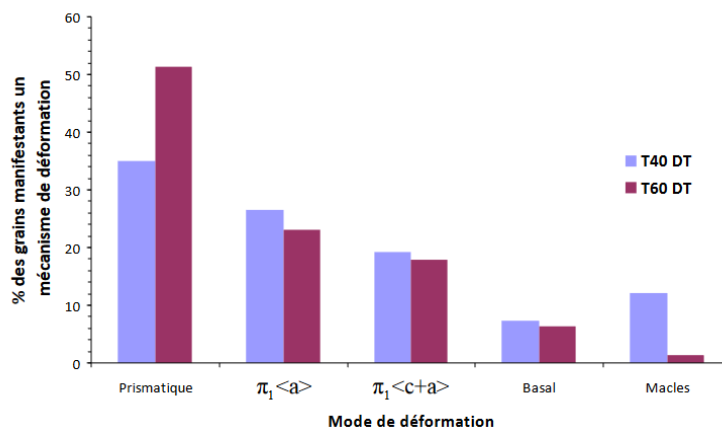


FIGURE 1.28 – Effet de l'oxygène sur l'activation des différentes modes de déformation possibles [119].

L'effet de l'oxygène sur le maclage est étudié à la fois d'un point de vue expérimental [44, 78, 120, 121] mais également calculatoire [122]. En particulier, l'oxygène diminue la fréquence et l'épaisseur des macles [97] et Kang *et al.* [44] expliquent l'annihilation du maclage par l'oxygène par deux mécanismes. Le premier est que le processus de maclage, généralement possible grâce à un remaniement des sites octaédriques pour engendrer la désorientation et le mouvement des sites octaédriques, est plus difficile si ces derniers sont occupés par des atomes d'oxygène. La deuxième explication serait l'augmentation du rapport des paramètres de maille c/a suite à l'ajout d'oxygène, ce qui augmenterait la force de cisaillement à appliquer pour générer le maclage.

La formation de macles de compression et de tension dans le titane (mais aussi dans le zirconium et le rhénium) permet en partie l'obtention d'une importante ductilité dans ces alliages hexagonaux compacts [123], donc son annihilation par l'oxygène peut expliquer indirectement la perte de ductilité observée [71]. Le schéma proposé sur la Figure 1.29 représente l'effet de l'addition d'oxygène qui inhibe le maclage et favorise donc la multiplication des dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$, nécessaires à l'accommodation selon l'axe \vec{c} . Les dislocations, plus nombreuses, sont également plus rapprochées, ce qui facilite leurs interactions les unes avec les autres et explique un fort écrouissage et l'obtention d'une large déformation uniforme. Dans un alliage avec peu d'oxygène (à gauche), le maclage permet d'induire un effet Hall-Petch dynamique et donc un durcissement par écrouissage, le nombre d'interfaces induites par les macles augmentant avec la déformation. Suite à l'ajout d'oxygène, l'augmentation du rapport c/a restreint

le nombre de plans de glissement possibles pour les dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$, favorisant la formation de bandes de dislocations et permettant également un fort écrouissage et l'obtention d'une importante déformation uniforme. Cependant, la forte densité de dislocations dans ces bandes peut également provoquer une concentration de la déformation et causer une rupture aux joints de grains plus précoce, qui diminuera alors la ductilité à rupture [44].

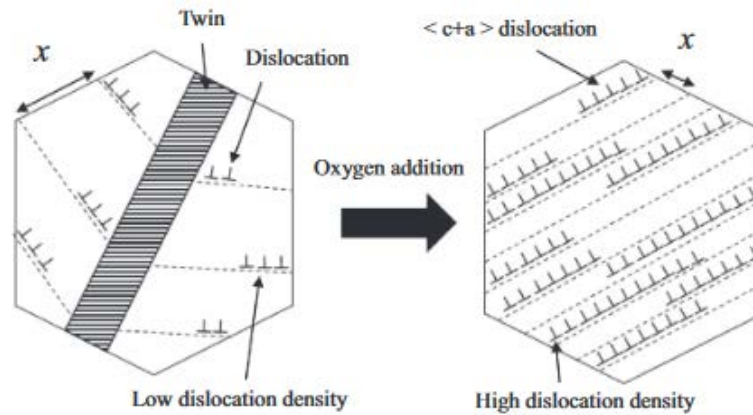


FIGURE 1.29 – Schéma de la microstructure lors de la déformation d'un alliage binaire TiO. x correspond à la distance entre les dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ [44].

Deuxièmement, la présence d'oxygène influence les systèmes de glissement activés ainsi que la nature plane ou ondulée des dislocations. En effet, lors du glissement des dislocations de type $\langle \vec{a} \rangle$, le volume des sites octaédriques diminue et l'oxygène présent dans ces sites peut être éjecté vers les sites hexaédriques : c'est ce qui est appelé le remaniement interstitiel ("interstitial shuffling" en anglais) [117, 120]. Comme le plan basal est en dehors du plan de glissement, l'obstacle stérique au glissement est diminué. Ce remaniement de l'oxygène vers les sites hexaédriques facilite ainsi le glissement des dislocations dans le plan prismatique : on dit qu'il y a un effet d'adoucissement du plan de glissement [3]. Les dislocations peuvent alors glisser dans ces plans sans restriction, on parle de glissement planaire en opposition au glissement ondulé. Des exemples de glissements planaire ou ondulé sont montrés sur la Figure 1.30b, obtenus selon la température de sollicitation appliquée [124]. On retrouve ce glissement planaire dans des alliages qui présentent un ordre à courte distance : une première dislocation casse l'ordre et permet aux dislocations suivantes de glisser plus facilement selon ce plan [97]. Williams *et al.* [97] montrent en effet que la contrainte interne évolue linéairement avec la concentration c en oxygène dans le domaine où le glissement est planaire puis en \sqrt{c} quand le mode de glissement change, donc cela rend bien compte d'un réarrangement des atomes d'oxygène et de son effet sur la nature des dislocations. Dans les deux cas, la perte de ductilité est due au passage d'un glissement ondulé vers un glissement planaire des dislocations de type $\langle \vec{a} \rangle$ dans le titane [3, 125].

Cependant, la présence de sous-oxydes, pensés comme néfastes pour la ductilité, est démentie par Jiao *et al.* [118] qui observent de nombreux dipôles et boucles dans des alliages à haute entropie contenant des sous-oxydes à l'échelle nanométrique. Ces derniers interagissent avec les dislocations et le glissement dévié induit permet ainsi de changer le mode de glissement des dislocations d'un glissement planaire vers un glissement ondulé

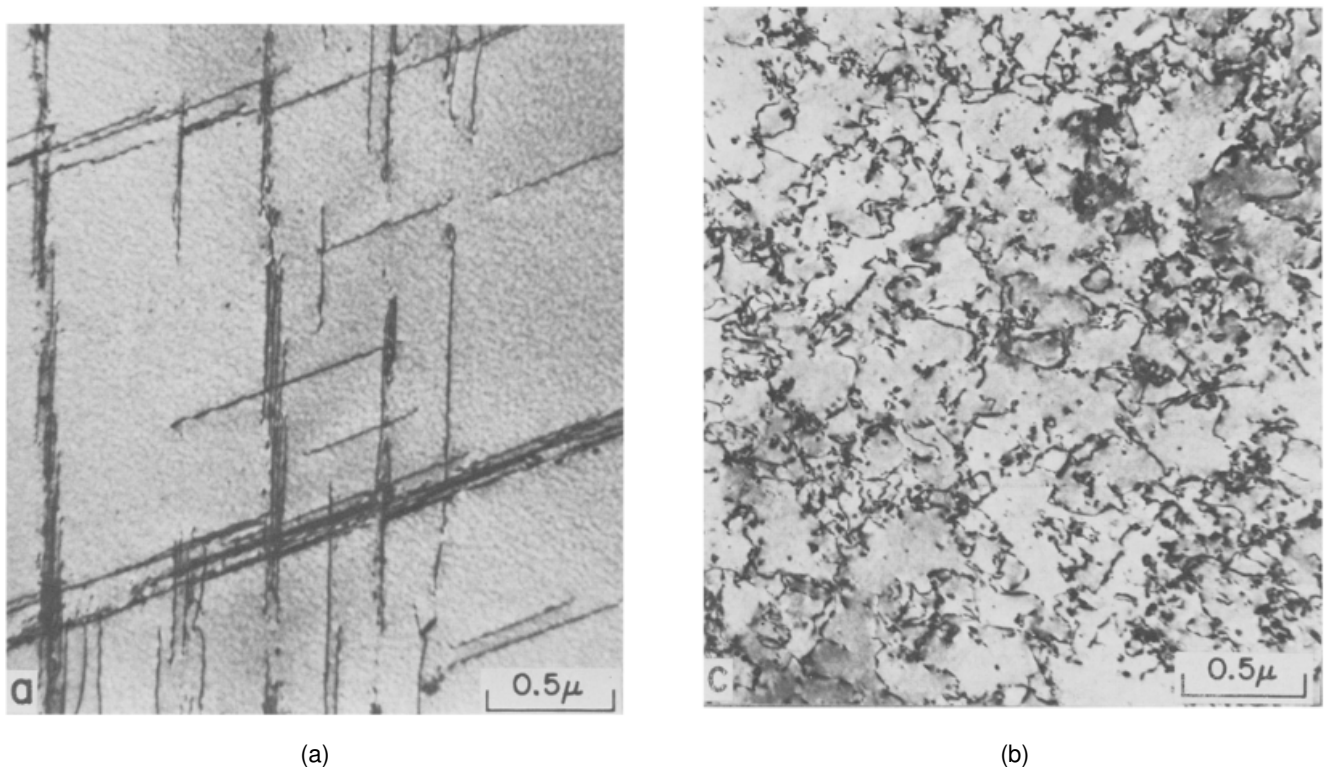


FIGURE 1.30 – Images en microscopie électronique en transmission en champ clair dans un alliage Ti-0,52O (mass%) déformé à 2-3 % de déformation à a. 77 K et b. 540 K [97]

et augmente ainsi de façon significative la ductilité.

1.2.2.4 Effet de l'oxygène sur les propriétés dynamiques

Il a été montré dans la Section 1.2.1.5 que la température jouait un rôle dans les mécanismes de déformation du titane pur. Quand des éléments interstitiels tel que l'oxygène sont ajoutés, d'autres phénomènes comme le vieillissement statique ou dynamique peuvent apparaître dans certaines conditions de températures et de vitesses de déformation.

1.2.2.4.1 Effet de l'oxygène sur les mécanismes de déformation et la nature du glissement

La première observation est que la contrainte élastique augmente avec la teneur en oxygène sur un large domaine de température (Figure 1.31). Le volume d'activation, quant à lui, diminue avec la teneur en oxygène, ce qui est logique si on considère l'oxygène comme un obstacle au glissement des dislocations [126]. L'évolution du volume d'activation en fonction de la température pour différentes teneurs en oxygène permet de constater que les valeurs T_1 et T_2 pour lesquelles il y a un changement entre le glissement dévié de Friedel, le mécanisme de Peierls et de blocage / déblocage (Section 1.2.1.5) sont les mêmes quelle que soit la teneur en oxygène, du moins pour

des concentrations inférieures à 0,3% massique [70, 107].

Par ailleurs, Naka *et al.* [107] effectuent des essais en compression sur des alliages binaires TiO avec différentes teneurs en oxygène : les résultats présentés sur la Figure 1.31 montrent que pour de faibles teneurs en oxygène (0,051 mass% et 0,109 mass%), le palier pour lequel la contrainte n'évolue plus avec la température se trouve entre 100°C et 200°C. L'augmentation de la concentration en oxygène décale ce plateau vers les hautes températures et pour 0,233 mass% d'oxygène, ce dernier semble être au-delà de 300°C.

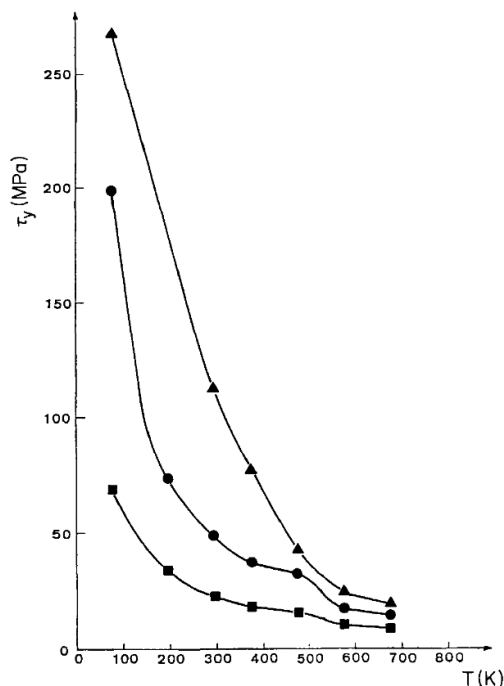


FIGURE 1.31 – Évolution de la contrainte en compression en fonction de la température dans le système binaire TiO pour trois concentrations en oxygène : triangle : 0,233 mass% ; rond : 0,109 mass% et carré : 0,051 mass% [107]

Des essais en traction réalisés par Conrad *et al.* [70] montrent cependant qu'avec une plus faible teneur en oxygène de 0,17 mass%, le palier apparaît à de plus hautes températures (entre 330°C et 430°C). Après ce palier et à partir de 530°C, il y a de nouveau une diminution de la limite élastique (Figure 1.32). Le plateau est également atteint à 300°C pour un alliage contenant seulement 0,027 mass% d'oxygène et testé mécaniquement en traction (Figure 1.32) [105]. La disparité de ces données montrent que l'effet de l'oxygène sur ce palier n'est pas très clair et suscitent encore des interrogations.

Il a été montré dans le paragraphe 1.2.2.3 que l'oxygène favorise un glissement planaire par rapport à un glissement ondulé. Mais cela est vrai à une température donnée, et un apport de chaleur peut permettre l'activation d'un glissement dévié et rendre le glissement ondulé plus favorable que le glissement plan [81]. Il existe donc une certaine température de transition d'un glissement planaire vers un glissement ondulé, qui augmente avec la teneur en oxygène [97]. Mais il est également mentionné que le glissement ondulé est caractéristique d'événements de glissements déviés [81, 97] ou d'une succession de transitions glissile / sessile thermiquement activées qui sont

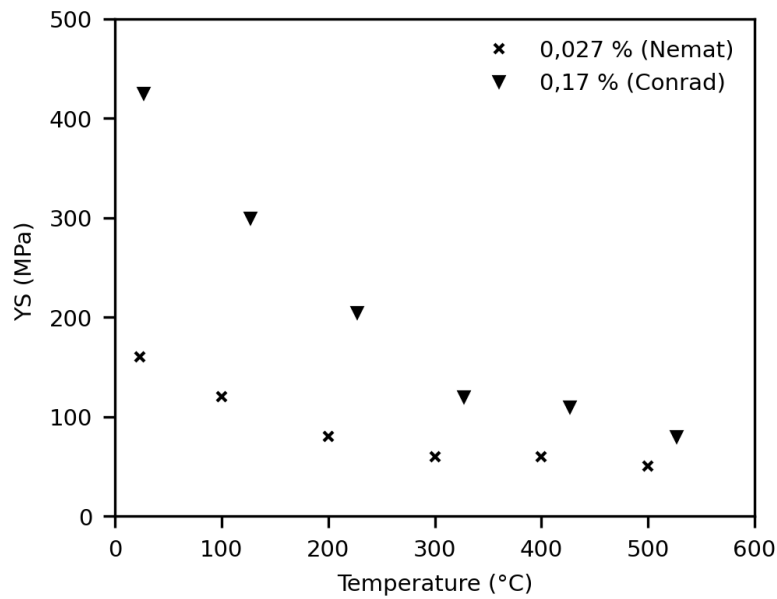


FIGURE 1.32 – Évolution de la contrainte en traction en fonction de la température dans le système binaire TiO pour 0,027 mass% d'oxygène (Nemat *et al.* [105]) et 0,17 mass% d'oxygène (Conrad *et al.* [70])

possibles si des systèmes de glissement secondaires sont mécaniquement favorables (comme le plan pyramidal dans le cas du titane) [107]. L'oxygène, en tant qu'obstacle aux dislocations qui seront déviées et donc sujet à un glissement secondaire, peut ainsi également être considéré comme favorable à un glissement ondulé. De plus, le remaniement interstitiel, déjà présenté dans la section 1.2.2.3, dépend de la mobilité de l'oxygène en solution et peut donc être influencé par la température et la vitesse de déformation. Par une augmentation de la température, l'oxygène qui avait été éjecté vers la position hexaédrique peut retourner vers sa position octaédrique et le glissement planaire qui était alors attendu se voit être remplacé par un glissement de type ondulé. De plus, si la vitesse de déformation diminue, on retarde la cadence du remaniement interstitiel : un retour hexaédrique vers octaédrique sera facilité et on obtiendra donc plutôt un glissement ondulé [3]. Ces considérations rendent compte de la complexité du rôle de l'oxygène dans les mécanismes de déformations, qui sont d'autant plus compliqués quand la température est prise en compte.

1.2.2.4.2 Vieillissement dynamique

Dans les parties précédentes, les obstacles étaient considérés immobiles dans le cristal. Cependant, à plus hautes températures, le mouvement des dislocations peut être influencé par la diffusion des atomes en solution [127]. Une contrainte chimique peut aussi causer l'auto-diffusion des atomes en solution ou plus généralement des obstacles en présence. Enfin, l'interaction des dislocations avec les obstacles peut conduire au mouvement de ces derniers [98]. Lorsque les dislocations et les obstacles ont une vitesse comparable, les dislocations sont épin-

glées et il faut donc une contrainte supplémentaire pour surpasser l'obstacle. Puis la dislocation peut de nouveau glisser facilement et il y a un adoucissement de la contrainte. On parle de vieillissement dynamique qui peut se manifester par des serrations sur les courbes de traction [105, 128].

Mécanisme du vieillissement dynamique

L'interaction entre les dislocations et les atomes en solution est possible seulement si les atomes diffusent vers les dislocations. Le cas le plus fréquent est la diffusion des atomes dans le volume vers le cœur des dislocations. La diffusion directionnelle ("pipe diffusion" en anglais), est également possible : les défauts ponctuels diffusent alors le long des dislocations où l'énergie est plus faible. Dans ce cas, la température pour laquelle le vieillissement dynamique est observé est plus faible et les défauts se trouvent en dehors du cœur des dislocations. Dans les deux cas il y a un lien fort entre la diffusion des éléments et la vitesse de glissement des dislocations : le temps d'attente de la dislocation épinglée à l'obstacle (dépendant entre autres de la densité de dislocations et de la vitesse de déformation) doit être proche du temps nécessaire à l'atome pour se déplacer entre deux dislocations (dépendant de la distance entre deux dislocations et de la diffusion). Ainsi, si on connaît les propriétés du matériau et les éléments qui peuvent engendrer du vieillissement dynamique, on peut calculer la température à laquelle la diffusion sera telle que les temps caractéristiques soient assez proches pour permettre le vieillissement dynamique [105]. Ces explications mettent déjà en lumière que la vitesse de déformation appliquée a également un impact sur le vieillissement dynamique : si la température augmente, la diffusion des atomes en solution augmente donc il faut également augmenter la vitesse des dislocations et donc la vitesse de déformation pour pouvoir observer un phénomène de vieillissement dynamique.

En considérant l'évolution de la contrainte à appliquer en fonction de la vitesse des dislocations (et donc de la vitesse de déformation appliquée), les deux paramètres évoluent dans le même sens s'il n'y a pas d'interaction dynamique entre les dislocations et les obstacles présents : si les dislocations ont une assez faible vitesse de sorte que les solutés soient épinglés ("pinned") aux dislocations, la contrainte de friction augmente avec la vitesse des dislocations, il s'agit du mode "traînage" (Figure 1.33). Et si les dislocations sont très rapides, il n'y a plus d'interaction avec les solutés et la contrainte de friction augmente pour s'opposer au mouvement des dislocations. Par contre, dans une gamme de vitesse intermédiaire, les dislocations peuvent être bloquées par les atomes en solution et une contrainte supplémentaire doit être appliquée afin de le contourner ou de le transporter sur son passage. Si le temps d'attente au niveau de l'obstacle diminue (du fait d'une vitesse de déformation qui augmente), la contrainte à appliquer diminue et la sensibilité à la vitesse de déformation est alors négative (courbe en pointillés sur la Figure 1.33). Cette sensibilité négative à la vitesse de déformation est un signe de vieillissement dynamique,

en plus d'une augmentation de la limite d'élasticité sur une courbe limite d'élasticité - température et d'une perte de ductilité [102].

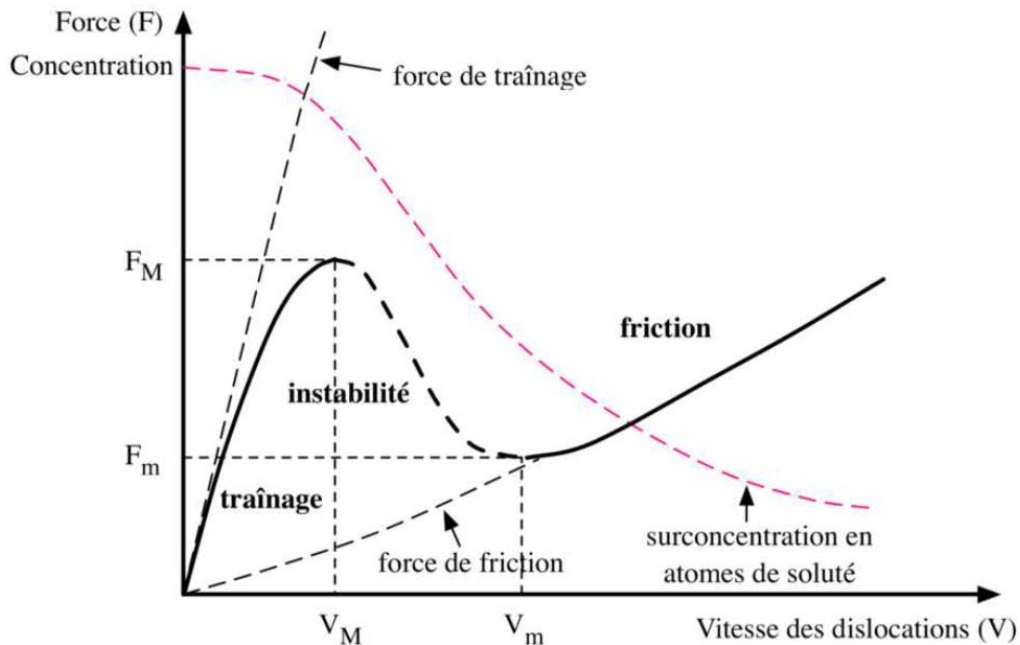


FIGURE 1.33 – Diagramme force – vitesse ressenti par une dislocation coin rectiligne se déplaçant dans un réseau contenant des atomes de soluté et résumant tous les types d'interactions possibles [129]. Entre V_M et V_m , la sensibilité à la vitesse de déformation est négative [102]

Manifestation macroscopique du vieillissement dynamique

Une manifestation macroscopique du vieillissement dynamique est l'apparition de serrations sur la courbe de traction qui reflètent la nécessité d'appliquer une force supplémentaire pour "détacher" la dislocation du soluté, puis d'un adoucissement de la contrainte avant que la dislocation ne rencontre de nouveau un soluté : c'est l'effet Portevin-Le Chatelier (PLC). Le domaine de PLC est plus restreint que le domaine du vieillissement dynamique [102]. Il faut noter que ces serrations peuvent aussi être dues à du maclage [70] ou à une évolution de la densité des dislocations mobiles et des forêts de dislocations [102], des précautions doivent donc être prises quand des serrations sont observées. Par ailleurs, différents types de serrations peuvent être observés [128]. Les serrations de type *A* sont associées au mécanisme de blocage des bandes de déformation qui sont bloquées au même endroit puis se propagent dans la même direction. Ces serrations apparaissent aux basses températures (et grandes vitesses de déformation) du vieillissement dynamique. Elles peuvent se transformer en serrations de type *E* à des plus grandes vitesses de déformation. Les serrations de type *B* sont plus petites et peuvent être contenues dans des serrations de type *A*. D'un point de vue microscopique elles sont dues au mouvement saccadé

des dislocations qui sont à l'intérieur des bandes de dislocations, elles-mêmes responsables des serrations de type *A*. On rencontre ces serrations *B* aux plus hautes températures (et faibles vitesses de déformation). Enfin, les serrations de type *C* se manifestent par une baisse de la contrainte puis une augmentation de celle-ci : c'est plutôt le mécanisme de déblocage qui y est associé et on les retrouve à des plus hautes températures (et plus faibles vitesses de déformation) que les serrations de type *A* et *B*. Les serrations de type *D* sont moins des serrations que des plateaux et ne seront pas détaillées. La combinaison des différents types de serrations sont également envisageables et rend l'étude de ces comportements complexe (Figure 1.34).

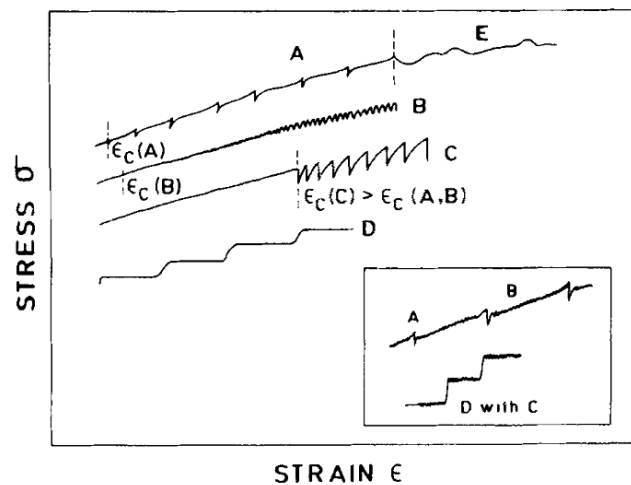


FIGURE 1.34 – Types de serrations [128]

Des essais de traction à température ambiante sur du titane avec seulement 0,16% massique d'oxygène révèlent des serrations dont l'amplitude augmente quand la vitesse de déformation diminue. De plus, l'amplitude des serrations augmente quand la quantité d'oxygène augmente donc ces serrations ne sont pas dues à du maclage mécanique (inhibé par la présence d'oxygène) mais bien à la séparation des dislocations quand elles sont confrontées à une atmosphère de solutés solides puis à la reconstitution de cette atmosphère après le passage de la dislocation [126]. Des serrations avaient déjà été observées mais pour des concentrations en oxygène plus faibles [105] ou des températures plus élevées [70].

Enfin, un cas particulier de cet effet de vieillissement est le vieillissement statique qui est visible sur une courbe de traction du fait d'un pic au niveau de la transition élasto-plastique. Cette augmentation puis diminution de la contrainte rappelle le mécanisme de vieillissement dynamique mais ici ce sont des dislocations initialement présentes qui interagissent avec les atomes en solutions et non pas les dislocations formées lors de la déformation plastique. On parle également d'effet de solution solide [70, 73].

1.2.3 Effet du zirconium sur les propriétés mécaniques des alliages de titane

La possibilité d'introduire du zirconium en grande quantité en solution solide (Section 1.1.3.1) permet d'augmenter les propriétés de résistance par un effet de solution solide. C'est ce que l'on constate sur la Figure 1.35 avec une augmentation linéaire de la dureté jusqu'à 45 at% (85 mass%).

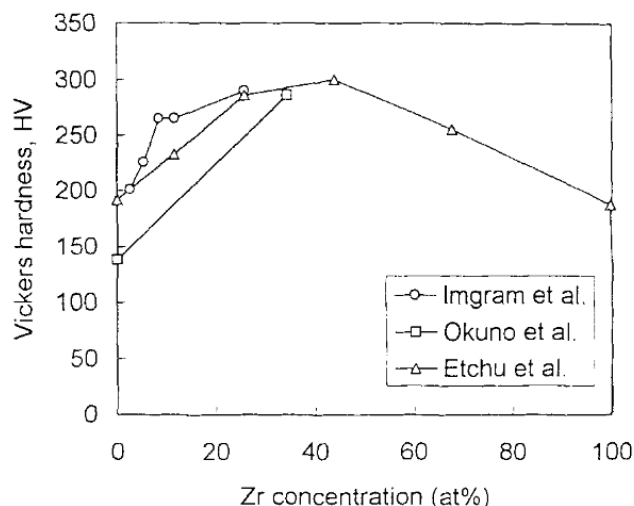


FIGURE 1.35 – Évolution de la dureté dans le système binaire Ti-Zr en fonction de la teneur en zirconium [130]

C'est aussi ce que calcule Kondoh *et al.* [62] en appliquant le modèle de Labusch à des alliages binaires TiZr avec différentes teneurs en zirconium. Pour 2,63 at% (5 mass%) de zirconium, la limite d'élasticité augmente d'environ 115 MPa du fait de la présence de zirconium en solution solide. Il a été montré dans la section 1.2.2 que le pouvoir durcissant de l'oxygène est bien plus important que celui du zirconium : pour seulement 0,1 mass% d'oxygène on augmente la limite d'élasticité de 85 MPa [112] voire 150 MPa [113] contre seulement 2 MPa avec la même quantité de zirconium [62, 131]. Cependant, un autre effet à prendre en compte est la tendance du zirconium à ségréger aux joints de grains et donc à limiter la croissance des grains lors de la recristallisation [60]. L'affinement des grains grâce au zirconium conduit à un durcissement du matériau par effet Hall-Petch. Cet effet est quantifié à environ 110 MPa pour toujours 2,63 at% (5 mass%) de zirconium [62].

1.3 Questions ouvertes et motivations

Cet état de l'art a permis de montrer que la limite de solubilité de l'oxygène dans les alliages de titane, généralement admise à 13% massique, était remise en question, depuis plus de 50 ans déjà, par la mise en évidence d'une mise en ordre de l'oxygène dans des alliages avec une composition nominale de 5% massique d'oxygène [45], et plus récemment, de façon plus surprenante encore, dans des alliages binaires TiO et TiZrO avec seulement 0,15 à 0,8 mass% d'oxygène. Cette classe d'alliage est d'autant plus intéressante qu'elle présente de très bonnes

propriétés mécaniques en traction, combinant à la fois une importante limite d'élasticité et une grande ductilité à rupture. En effet, l'oxygène est souvent considéré comme un "poison" pour les alliages de titane à cause de la perte de ductilité qu'il induit. Par ailleurs, le rôle de l'oxygène, bien qu'il n'ait été considéré, jusqu'à présent, en solution solide uniquement, est déjà complexe et continue d'être le sujet d'un grand nombre d'études : la possibilité d'une mise en ordre vient complexifier ces mécanismes.

En effet, l'observation par Régis Poulain de la mise en ordre dans les alliages "dilués" en oxygène (0,15 à 0,8 mass%) [8] requiert des conditions d'imagerie en microscopie électronique exigeantes (il faut se placer dans certains axes de zone bien particuliers) et il est donc possible que la présence des domaines ordonnés soit effective dans d'autres études de la littérature sur des alliages similaires ou ayant subi une série de traitements thermomécaniques proches et pour lesquelles ils ne sont pas mentionnés. Il est par exemple intéressant de noter que, parmi une multitude de travaux similaires, Sun *et al.* [6] attribuent l'augmentation de la résistance mécanique à l'effet de l'oxygène en solution solide pour des alliages contenant 0,25 mass% ou 0,64 mass%, et non pas à la présence de domaines ordonnés, ce qui paraît à ce moment là tout à fait acceptable. Ces auteurs considèrent que les propriétés mécaniques élevées de ces alliages (environ 800 MPa de limite d'élasticité et 25 % de déformation à rupture) reposent sur la mise en place d'un protocole de fabrication particulier avec un compactage puis une extrusion à chaud. Le point qui soulève des questions dans leur travail porte pourtant sur l'examen approfondi du diffractogramme qu'ils présentent sur l'alliage à 0,64 mass% d'oxygène, par exemple. Il est manifeste que celui-ci présente systématiquement des épaulements à gauche des pics principaux, ce que Régis Poulain observe également dans les alliages TiO et TiZrO contenant des domaines ordonnés [8]. L'observation de ces épaulements n'est pourtant pas du tout reprise dans leur analyse microstructurale et donc totalement absente de l'article publié. Cet exemple montre que la présence d'oxygène en solution solide n'a été que très rarement questionnée dans la littérature, bien que certaines analyses suggèrent qu'il pourrait y avoir sur le sujet un point de discussion indéniable.

Il semble ainsi nécessaire d'étudier plus en détails la mise en ordre observée dans les alliages de titane "dilués" en oxygène ainsi que le rôle qu'il pourrait jouer dans les mécanismes de déformations.

Chapitre 2

Étude de la barre industrielle Ti-4,5Zr-0,6O

Cette étude sur l'effet de l'oxygène dans les alliages de titane a été menée à la suite de la thèse de Régis Poulain [8] soutenue en décembre 2020, qui est centrée sur les effets de l'oxygène dans des alliages modèles Ti-xO (x variant de 0,15 mass% à 0,8 mass%) et ternaires de type Ti-4,5Zr-xO, également enrichis en oxygène. Cette étude a montré que les alliages de la série les plus chargés en oxygène présentaient une grande résistance mécanique et, de manière plus surprenante, une très faible perte de ductilité. Au-delà de ces observations, les résultats les plus marquants reposent sur la mise en évidence d'une mise en ordre de l'oxygène en nano-domaines pour cette gamme de composition. En effet, si la formation de sous-oxydes ordonnés a pu être observée pour des systèmes TiO très chargés en oxygène (voir chapitre précédent), c'est la première fois que celle-ci est observée pour des systèmes "dilués" (moins de 1% d'oxygène), ce qui ouvre de nombreuses questions sur la "forme" de l'oxygène en tant qu'élément d'alliage dans le titane. Avant de s'intéresser plus en détail à la mise en ordre de l'oxygène, ainsi qu'à ses conditions de formation et de disparition, il est pertinent de se demander quel est son effet sur les mécanismes de déformation microscopiques et les propriétés mécaniques en traction qui en découlent. En effet, si la thèse de Régis Poulain montre que les interactions entre les domaines ordonnés et les dislocations mobiles (par l'observation de points d'épinglages, de boucles, de paires de dislocations et de bandes de dislocations) participent au durcissement des alliages TiO et TiZrO ainsi qu'au maintien d'une bonne déformation à rupture, il a été suggéré de poursuivre l'étude des mécanismes de déformation, notamment en fonction de la déformation.

Par ailleurs, la thèse de Régis Poulain a été réalisée dans un contexte industriel (collaboration avec Biotech Dental et TIMET) et a conduit à une logique d'optimisation d'un alliage particulier à visées applicatives pour des implants dentaires : la nuance Ti-4,5Zr-0,6O a été retenue en raison de son excellente combinaison de propriétés mécaniques (860 MPa de résistance mécanique et 30% de déformation à rupture). La collaboration avec TIMET a permis une rapide industrialisation pour le prototypage d'implants dentaires par la société Biotech Dental. Ainsi, un lingot de deux tonnes a été coulé, mis en forme en billette puis tréfilé en barre de 6 mm de diamètre pour l'élaboration d'implants dentaires par usinage direct [8].

Nous disposons donc, au début de ce présent projet, de barres de la nuance Ti-4,5Zr-0,6O correspondant à des semi-produits traités industriellement, dont la caractérisation, tant d'un point de vue mécanique macroscopique que des aspects liés à la microstructure, restait à établir. En effet, ces semi-produits industriels ont été élaborés au commencement de cette présente thèse et nous avons donc pris le parti de démarrer notre travail par l'étude des propriétés mécaniques de ces barres, tout en prolongeant l'étude des mécanismes de déformation déjà réalisée afin d'établir le rôle que pourraient jouer les nano-domaines ordonnés en oxygène sur ces derniers.

2.1 Élaboration industrielle de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O

Le lingot de Ti-4,5Zr-0,6O a été élaboré par TIMET (centre Genderson, USA) par la fusion de titane et de zirconium purs avec un ajout contrôlé d'oxygène sous forme de poudre de TiO_2 . Une partie du lingot de deux tonnes a été forgé en des billettes qui ont elles-mêmes été soumises à une succession de traitements thermomécaniques industriels (forgeage, usinage, chauffage, laminage et tréfilage) présentés sur la Figure 2.1 pour finalement obtenir des barres de 6 mm de diamètre, qui seront le sujet de ce deuxième chapitre.

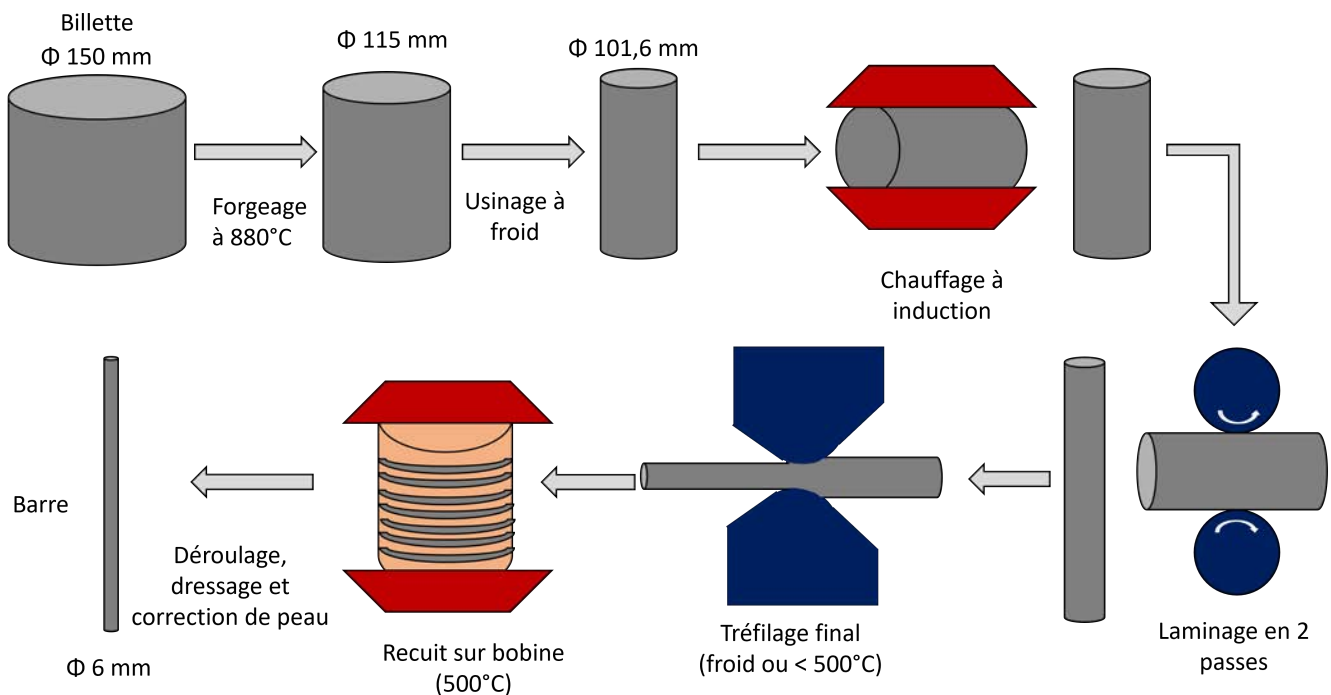


FIGURE 2.1 – Étapes de mise en forme industrielle pour transformer le lingot de deux tonnes de Ti-4,5Zr-0,6O en des barres tréfilées de 6 mm de diamètre.

La barre de 6 mm ainsi obtenue est monphasée α d'après l'analyse de la section transverse par diffraction des rayons X (Figure 2.2a.). Les caractères α -gène de l'oxygène et neutre du zirconium justifient la présence de la phase α du titane seule, d'autant plus que les dernières étapes thermomécaniques ont été réalisées à 500°C .

et donc dans le domaine de stabilité de la phase α . Le pic correspondant à la direction prismatique $[01\bar{1}0]$ est très peu intense, signifiant que les plans prismatiques sont préférentiellement orientés perpendiculairement à la section transverse, et que les barres sont donc texturées en raison des traitements thermomécaniques subis. Un schéma de la direction d'observation et de l'orientation approximative de la structure hexagonale du titane est proposé sur la Figure 2.2d. Cette orientation préférentielle, classique pour une tige de titane écrouie à froid puis recuite [70], est confirmée par une image obtenue par diffraction des électrons rétro-diffusés ("Electron Back-scattered Diffraction", soit EBSD), exposée sur la Figure 2.2b. Cette cartographie EBSD met également en évidence une recristallisation incomplète de la barre à l'état brut dans laquelle subsistent de fortes contraintes internes qui empêchent l'indexation de tous les clichés de diffraction et font apparaître des gradients de couleurs à l'intérieur des grains. L'état écroui de la barre à l'état brut peut également justifier quelques irrégularités observées sur le diffractogramme (notamment à droite du pic $\{01\bar{1}1\}$) et un élargissement des pics de diffraction, qui seraient liés à la présence de contraintes internes, qui font suite aux différentes étapes de mise en forme.

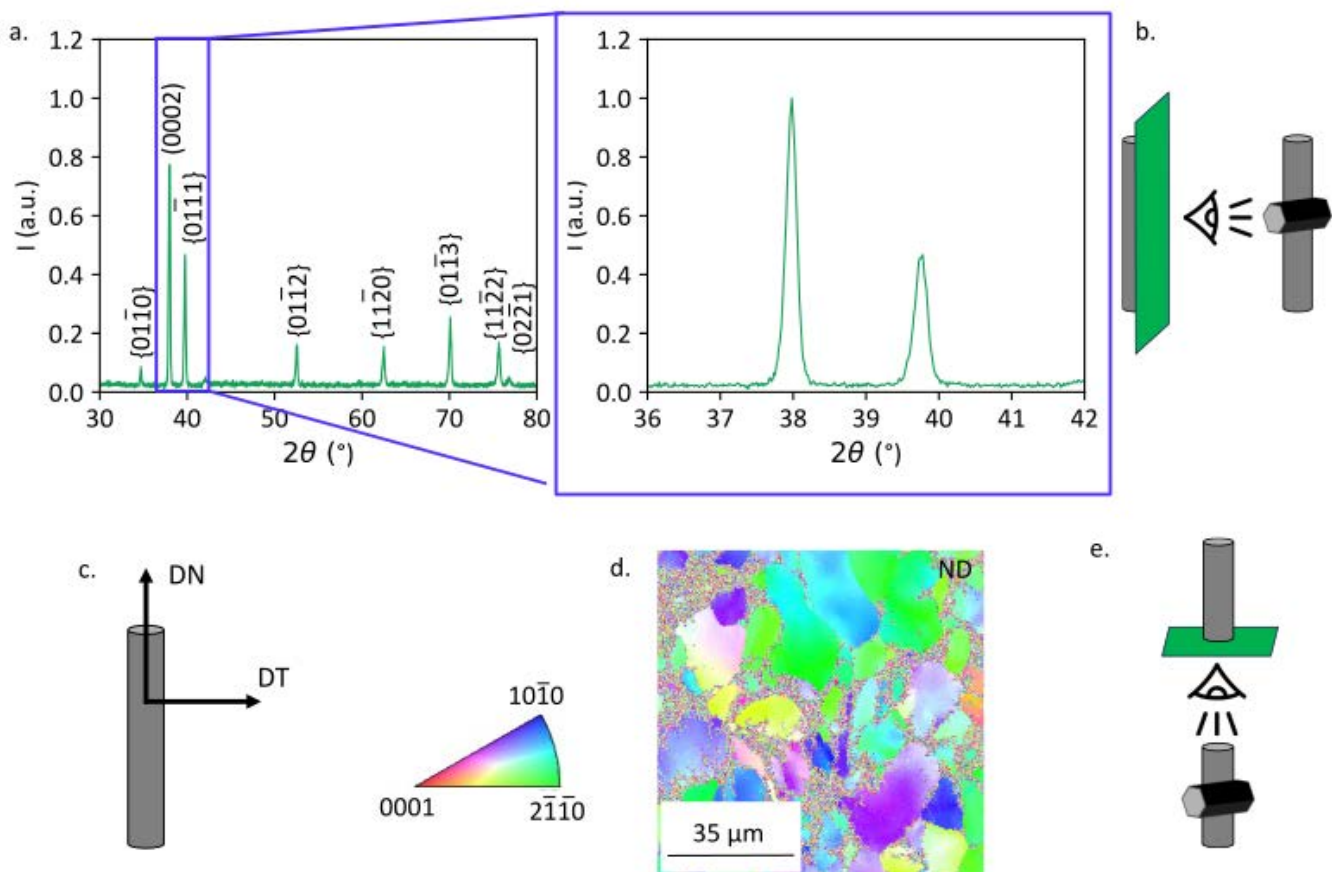


FIGURE 2.2 – a. Diffractogramme de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut acquis dans le sens transverse (DT) montré en b. et défini par c. d. Figure de pôle inverse (IPF) issue d'une analyse EBSD de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut acquise selon la direction normale (ND) montré en b. et défini par c.

Il a été montré par Régis Poulain que la présence de nano-domaines ordonnés, dans un échantillon laminé et

recristallisé à partir de barreaux forgés de Ti-4,5Zr-0,6O, conduisait à l'apparition d'épaulements à gauche des pics de diffraction de la matrice α . Il est donc naturel de supposer une mise en ordre de l'oxygène dans les barres de même composition Ti-4,5Zr-0,6O. Or, ces épaulements ne sont pas visibles ici mais il reste tout à fait possible que la barre à l'état brut contienne également des domaines ordonnés et que les épaulements qu'ils devraient faire apparaître sur les diffractogrammes soient "englobés" par l'élargissement des pics de la matrice lié à la présence d'importantes contraintes internes, ce qui est de nature à masquer leur observation. Afin de vérifier la présence des nanodomains ordonnés, des observations au microscope électronique en transmission (MET) ont été réalisées.

La Figure 2.3 illustre ainsi le cliché de diffraction de l'axe de zone $[41\bar{5}6]$ pour lequel des tâches de surstructure sont caractéristiques d'une phase supplémentaire ordonnée, qui serait de type Ti_6O d'après les travaux de Régis Poulain [8, 46]. Une image en champ sombre en sélectionnant la tâche entourée en bleu permet en effet de mettre en évidence des objets qui correspondent à des domaines ordonnés en oxygène de taille nanométrique et donc non observés en microscopie électronique à balayage.

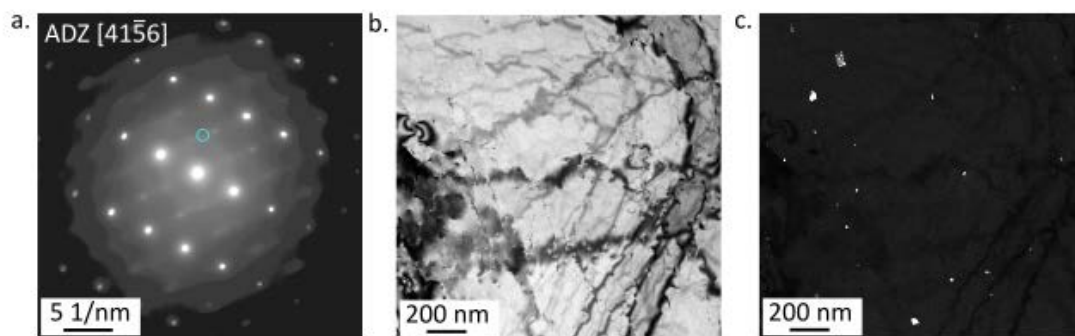


FIGURE 2.3 – a. Cliché de diffraction de l'axe de zone $[41\bar{5}6]$ de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut. Images MET b. en champ clair et c. en champ sombre réalisées à partir de la tâche de surstructure entourée en bleu sur a.

Bien que la barre industrielle de Ti-4,5Zr-0,6O ait la même composition chimique et contienne des nanodomains ordonnés de la même manière que les alliages de TiZrO étudiés précédemment, elle se distingue néanmoins fortement de ces derniers de part une microstructure très écaillée, ce qui suggère un comportement mécanique vraisemblablement différent.

2.2 Caractérisation mécanique de la barre industrielle

Afin d'étudier les propriétés mécaniques de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O produite à partir de la billette, la barre a été coupée en morceaux de 45 mm de longueur qui ont ensuite été usinés en éprouvettes cylindriques M6 de section utile de 4 mm de diamètre pour une longueur utile de 30 mm (Figure 2.4a. et b.). Une machine de traction MTS *EXCEED E43* de 50 kN munie d'un extensomètre de 10 mm de jauge (Figure 2.4c.) a été employée pour réaliser des essais de charge - relaxation - décharge à une vitesse de déformation de $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

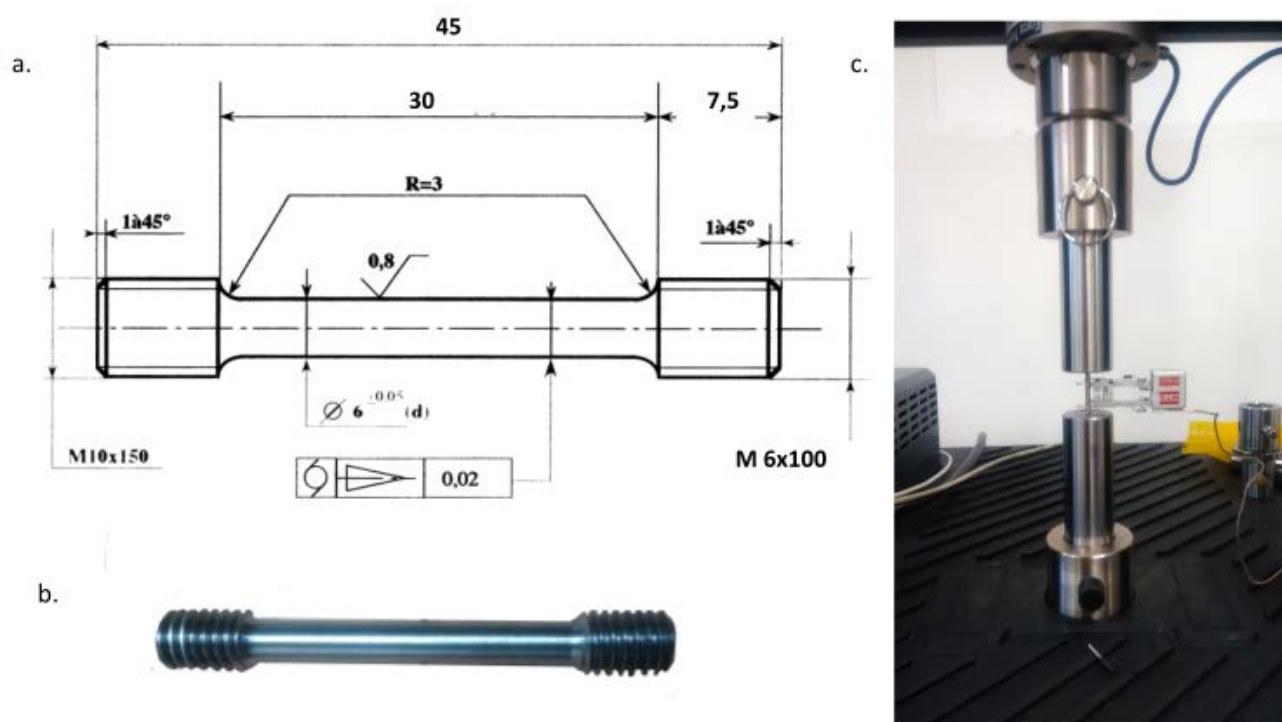


FIGURE 2.4 – a. Schéma d'une éprouvette de traction cylindrique filetée de type M6. b. Exemple d'éprouvette filetée de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O. c. Machine de traction et extensomètre de 10 mm utilisés pour les essais mécaniques sur les barres de Ti-4,5Zr-0,6O cylindriques tréfilées.

Un essai de charge - relaxation - décharge jusqu'à la rupture a été réalisé sur la barre à l'état brut (Figure 2.5) afin d'obtenir des grandeurs mécaniques en traction : la barre présente une limite d'élasticité de 900 MPa, une résistance mécanique maximale de 1025 MPa (atteinte après la troisième charge) et un allongement à rupture de 8,6 %. Il est intéressant de noter que le module élastique est de seulement 97 GPa, ce qui assure un bon compromis résistance/module élastique par rapport à une nuance commercialement pure telle que TiO ou à l'alliage Ti-6Al-4V, classiquement utilisés pour les implants dentaires (692 MPa/105 GPa et 875 MPa/110 GPa pour leur limite d'élasticité et leur module élastique, respectivement) [132]. Les propriétés élasto-plastiques dépassent même celles mesurées pour le même alliage Ti-4,5Zr-0,6O laminé et recristallisé à 750°C, qui présente un module élastique de 105 MPa, une limite d'élasticité de 830 MPa et une résistance mécanique de 900 MPa [8]. Ces propriétés de résistance restent cependant proches alors qu'une différence plus importante est observée concernant la ductilité à rupture, de seulement 8% alors que 30% était atteint précédemment pour l'échantillon laminé et recristallisé, ce qui avait en partie motivé la coulée du lingot et la mise en forme de ces barres. La microstructure écrouie de la barre à l'état brut peut en partie expliquer la présence de nombreux défauts et la rupture prématurée par rapport à un état recristallisé. Il sera donc proposé plus tard de réaliser un traitement de recristallisation sur la barre pour améliorer les propriétés de ductilité.

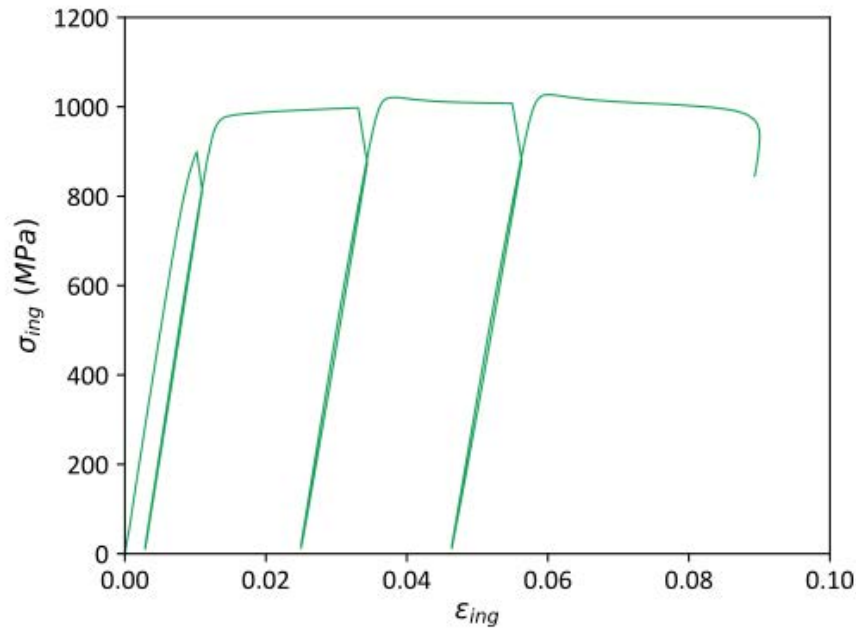


FIGURE 2.5 – Essai de charge - relaxation - décharge jusqu'à rupture de la barre Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut.

Auparavant, les mécanismes de déformation impliqués lors de la déformation de la barre ont été étudiés : les essais de charge - relaxation - décharge interrompus ont été réalisés sur d'autres éprouvettes puis l'évolution de la microstructure et des structures des dislocations au cours de la déformation a été observée par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 2.6). Les lames minces ont été prélevées dans le plan normal à la barre et donc au sens de traction. La Figure 2.6a. montre que la barre à l'état brut présente des dislocations enchevêtrées avant même d'être déformée. L'état écroui de la barre suite au déroulage de la bobine et à la correction de peau avait déjà été mentionné lors des analyses EBSD (Figure 2.2). De plus, des boucles de dislocations sont discernables dans la barre à l'état brut, et avaient également été observées dans des alliages TiZrO laminés et recristallisés [8], suggérant que des mécanismes de déformation similaires sont activés, comme par exemple des phénomènes d'épingleage ou de glissement dévié [93, 133, 134]. Par ailleurs, les dislocations s'illuminent avec un vecteur \vec{g} dans le plan basal donc ce sont des dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$, accommodant les contraintes dans la direction \vec{c} : cela est cohérent avec le fait que la barre ait été tréfilée et donc déformée dans le sens travers de la barre, qui correspond à la direction selon \vec{c} (Figure 2.2), puisque la barre est très texturée comme montré auparavant. Après 1,7 % de déformation plastique, de longues dislocations rectilignes également de type $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ sont visibles sur la Figure 2.6b. et quelques événements de glissements déviés sont indiqués en rouge, sans pour autant montrer beaucoup de points d'épingleage. À 3,7 % de déformation, il y a un enchevêtrement important des dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ et des murs de dislocations (encadrés en bleu) se forment, empêchant le glissement des dislocations et attestant d'un glissement ondulé des dislocations du fait de nombreux événements de glissement dévié [81, 135]. L'activation de dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ glissant dans des plans pyramidaux de première espèce est cohérente avec

des études antérieures qui observent également ce système de glissement suite à l'ajout d'oxygène [93, 94], alors que les dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ glissant dans un plan prismatique sont favorisées dans un alliage de titane pur [81].

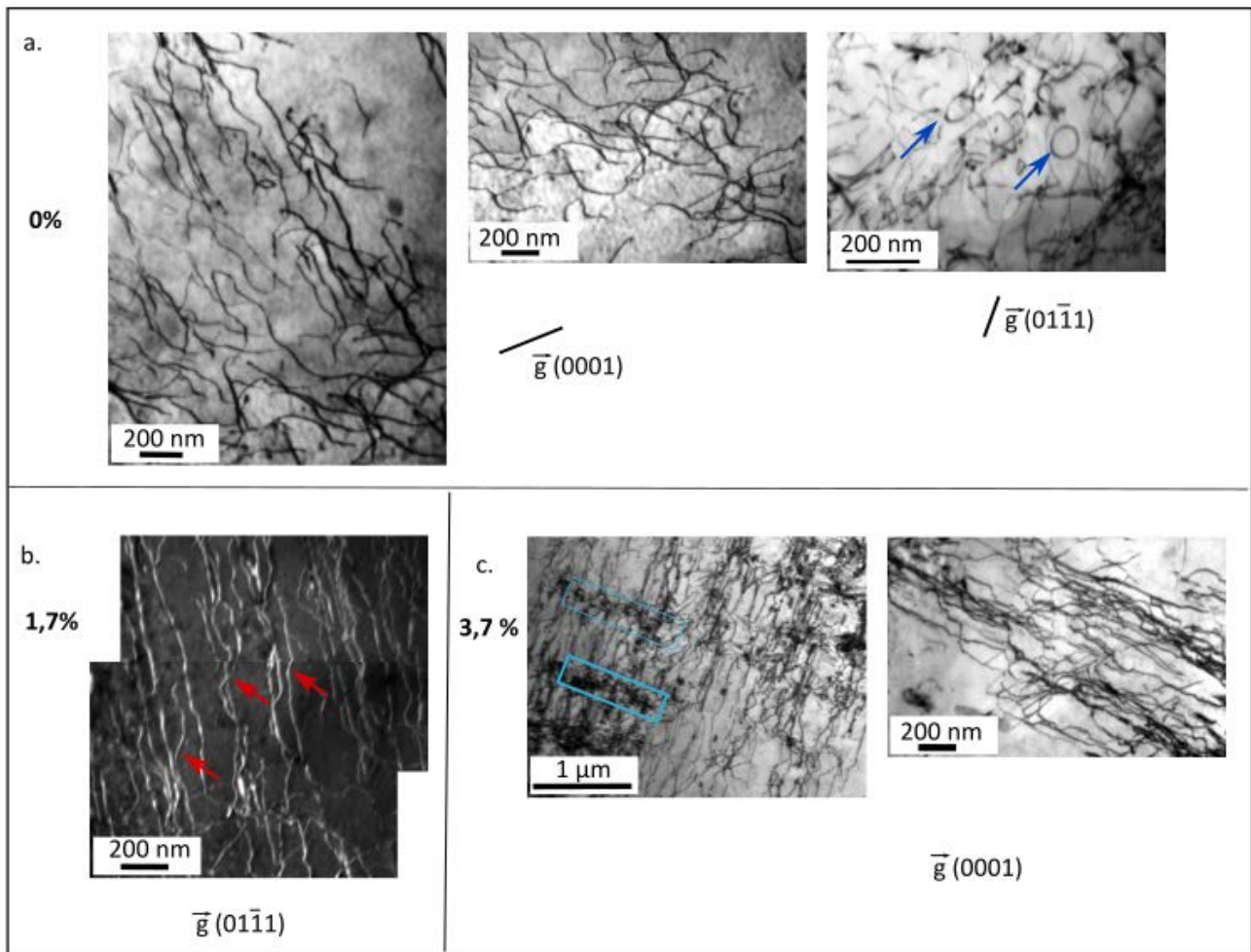


FIGURE 2.6 – Images MET en champ clair (a. et c.) et en champ faible (b.) de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut à différents taux de déformation. Le sens de traction est perpendiculaire à la page. Les pourcentages correspondent aux déformations plastiques.

Il est à présent proposé de réaliser un traitement thermique à haute température afin de recristalliser la barre de Ti-4,5Zr-0,6O et d'espérer pouvoir récupérer une ductilité similaire à celle obtenue sur les échantillons étudiés précédemment.

2.3 Traitements thermiques appliqués à la barre industrielle

Un traitement thermique à 900°C, juste en dessous du transus α/β , a été effectué sur la barre dans un four conventionnel sous vide (Annexe B.1) avec une vitesse de chauffe de 15°C/min puis un maintien de 15 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Ce traitement thermique à 900°C a permis la recristallisation complète de l'alliage tout en conservant la texture initiale observée sur la barre à l'état brut (Figure 2.7a.). La conservation de la texture

après le recuit est cohérente avec des études précédentes qui montrent que la texture est principalement due aux étapes de déformation, c'est-à-dire ici aux étapes de mise en forme jusqu'au tréfilage et dressage de la barre [21]. Les clichés EBSD de cet échantillon recuit à 900°C ont été indexés en considérant que seule la phase α du titane est en présence (Figure 2.7a.), comme le confirme le diffractogramme de la Figure 2.7b. L'absence de gradients de couleurs dans les grains indexés atteste de la totale recristallisation suite au traitement thermique à haute température, conduisant à des grains d'environ 20 μm de diamètre, ce qui est supérieur à ce qui était obtenu dans la même nuance laminée puis recristallisée à seulement 750°C [8, 133]. Pour cet état recuit à 900°C, les pics de DRX sont un peu plus affinés que pour la barre à l'état brut, et on peut distinguer des épaulements systématiques à gauche des pics principaux de la matrice, ce qui confirme la présence d'une phase supplémentaire, ici associée à des zones où l'oxygène est mis en ordre par analogie avec ce qui est observé en DRX et MET dans la thèse de Régis Poulain [8], et par MET dans la barre à l'état brut.

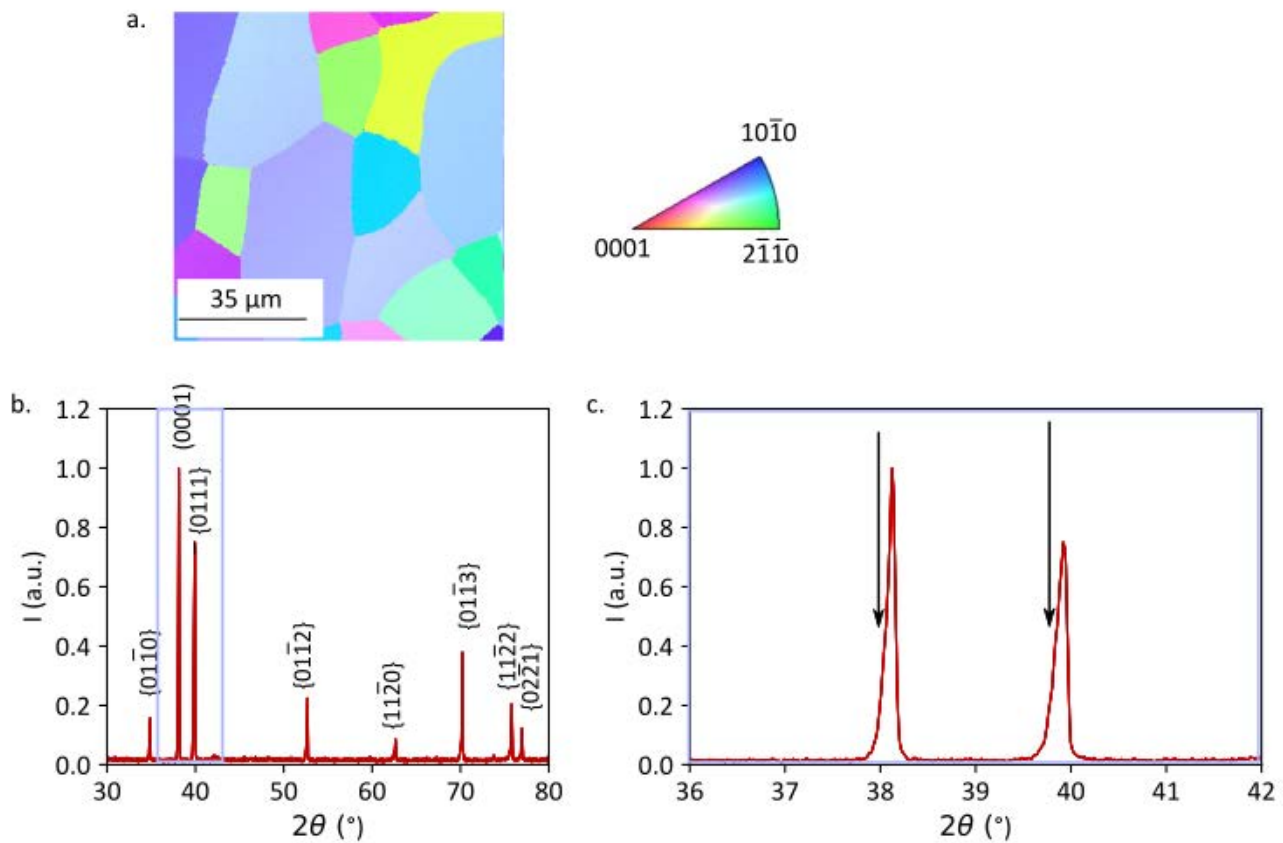


FIGURE 2.7 – a. Figure de pôle inverse (IPF) issue d'une analyse EBSD de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O traité thermiquement à 900°C, puis trempé à l'eau. b. Diffractogramme et c. grandissement du diffractogramme sur les deux pics les plus intenses. Les épaulements à gauche des pics principaux de la matrice sont indiqués par des flèches.

Des essais de charge - relaxation - décharge identiques à ceux menés sur la barre brute ont été réalisés sur la barre traitée thermiquement à 900°C. La courbe rouge de la Figure 2.8 relative à un essai conduit jusqu'à rupture de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O traité thermiquement à 900°C montre que le recuit adoucit de façon significative la barre,

avec une limite d'élasticité qui passe de 900 MPa pour la barre à l'état brut à seulement 760 MPa suite au traitement thermique. Par ailleurs, la déformation à rupture de 12,5 % est sensiblement supérieure à la valeur obtenue pour la barre à l'état brut. La perte de résistance mécanique et l'amélioration de la ductilité par rapport à la barre dans son état brut est en accord avec la recristallisation complète de la barre à 900°C. Le traitement thermique à 900°C ne permet cependant pas d'obtenir des propriétés mécaniques aussi élevées que celles observées sur des éprouvettes haltères usinées dans une tôle laminée et recristallisée à 750°C de la même nuance Ti-4,5Zr-0,6O, qui étaient à l'origine de l'industrialisation du lingot en ces barres tréfilées. C'est notamment au niveau des propriétés de ductilité que les résultats ne sont pas à la hauteur, avec une ductilité de seulement 12% au lieu de 30%. Les différentes géométries d'éprouvettes utilisées peuvent en partie expliquer ces variations dans les limites d'élasticité observées. De plus, le caractère cyclique des essais réalisés dans cette étude pourraient induire de la fatigue et justifier les plus faibles déformations à rupture obtenues. Bien sûr, la taille de grains plus élevée est également responsable d'un plus faible durcissement et d'une rupture prématurée.

Afin d'obtenir des propriétés mécaniques intermédiaires à celles de la barre à l'état brut et de la barre recuite à 900°C, des traitements thermiques ont été réalisés à 550°C et 700°C trempées à l'eau (WQ) ainsi que sur une barre recuite à 700°C puis refroidie lentement (conditions au four coupé, RL). Ces traitements thermiques permettent en effet d'atteindre des propriétés mécaniques intermédiaires entre la barre à l'état brut et la barre recuite à 900°C, avec des limites d'élasticité de 870 MPa et 850 MPa suite aux traitements thermiques à 550°C et 700°C, respectivement, suivis d'une trempe (Figure 2.8). On constate par ailleurs qu'après la mise en forme industrielle de la barre, le traitement thermique de 15 minutes à 700°C suivi d'un refroidissement lent confère à la barre un bon compromis de propriétés mécaniques (860 MPa) tout en augmentant notablement la ductilité (16%).

La Figure 2.9 montre que le recuit à 500°C ne suffit pas à recristalliser la barre initialement écrouie alors que les traitements thermiques à 700°C permettent de recristalliser en partie la microstructure, avec toujours quelques gradients dans les grains orientés selon la direction prismatique $\{10\bar{1}0\}$. Il est intéressant de noter que la cartographie EBSD de la barre recuite à 700°C et refroidie lentement a été réalisée dans le sens transverse de la barre, et montre une taille de grains similaire à celle observée dans le sens normal de la barre trempée à l'eau à partir de la même température. Cela prouve d'une part que les grains sont relativement équiaxes malgré la mise en forme en une géométrie cylindrique, qui aurait pu induire un allongement des grains dans le sens long de la barre, et d'autre part que la vitesse de refroidissement n'a aucune influence sur la morphologie et l'orientation des grains. Par ailleurs, les diffractogrammes montrent de nouveau des épaulements à gauche des pics principaux de la matrice, attestant de la mise en ordre de l'oxygène suite aux différents traitements thermiques.

Les microstructures obtenues suite aux traitements thermiques à différentes températures se distinguent de par la réorganisation de la structure cristalline, qui est seulement restaurée à 500°C et partiellement puis totalement recristallisée à 700°C et 900°C, respectivement. L'état microstructural qui se rapproche le plus de celui étudié précédemment sur des échantillons laminés et recristallisé est celui obtenu suite au traitement thermique à 900°C pendant

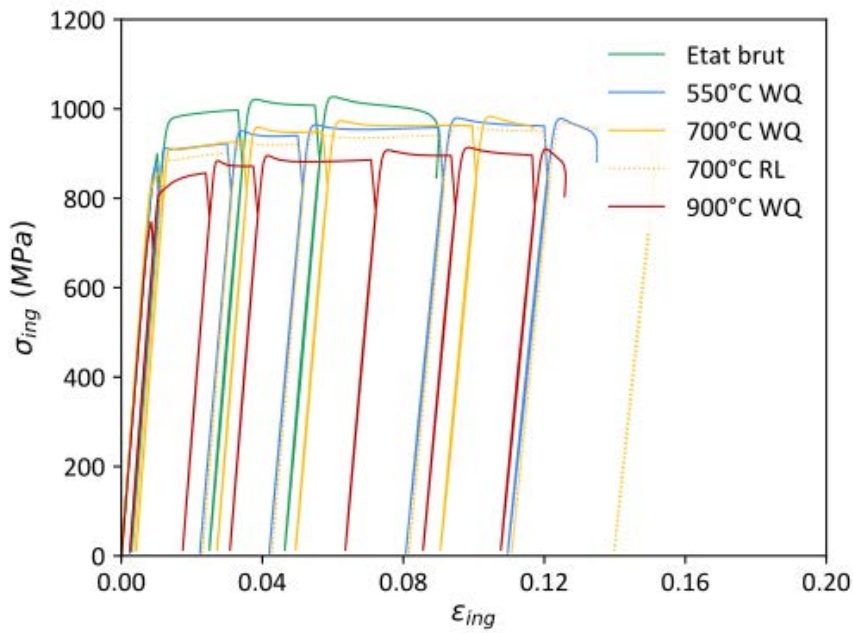


FIGURE 2.8 – Essai de charge - relaxation - décharge jusqu'à rupture des barres Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut et pour différentes températures de traitement thermique.

15 minutes puis trempé à l'eau (car totalement recristallisé et avec des épaulements à gauche des pics de diffraction relativement affinés). C'est pourquoi on propose tout d'abord d'observer par imagerie MET les mécanismes de déformation impliqués dans cet état pour différents taux de déformation. Les images MET de la Figure 2.10a. montrent que la barre traitée thermiquement à 900°C présente, avant déformation et donc dans un état microstructural recristallisé et *a priori* exempt de contraintes, quelques amas de dislocations. Mais ces dernières restent localisés, contrairement à ce qui était observé dans la barre dans l'état brut qui contenait des enchevêtrements de dislocations, même avant déformation, et pourraient par ailleurs avoir été formées lors de l'amincissement de l'échantillon. Le peu de défauts présents initialement dans la barre recuite à 900°C explique aisément la baisse de la limite d'élasticité ainsi que l'augmentation de la ductilité. Le réseau de dislocations évolue dès 1,5 % de déformation plastique (Figure 2.10b) avec la formation d'empilements de dislocations $\langle \vec{a} \rangle$. À 3% de déformation plastique, ces empilements s'intensifient et leur multiplication tend à former des bandes de dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ éteintes sous un \vec{g} basal, et qui glissent dans un plan prismatique. On observe, perpendiculairement à ces bandes, des dislocations de type $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ qui glissent dans le plan pyramidal de première espèce. À 7 % de déformation plastique, les bandes, à présent bien formées, présentent une plus grande densité de dislocations et sont plus rapprochées les unes des autres, ce qui rend plus difficile l'observation des dislocations glissant entre ces bandes. Une grande densité de dislocations grasses $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ dans le plan basal sont également identifiées sur la Figure 2.10h.

Le traitement thermique à 900°C a permis de recristalliser la barre obtenue après la mise en forme industrielle, et ce changement de microstructure modifie légèrement les mécanismes de déformation. En effet, le traitement à 900°C permet d'obtenir un glissement plutôt plan, et la formation de bandes de dislocations se distingue des

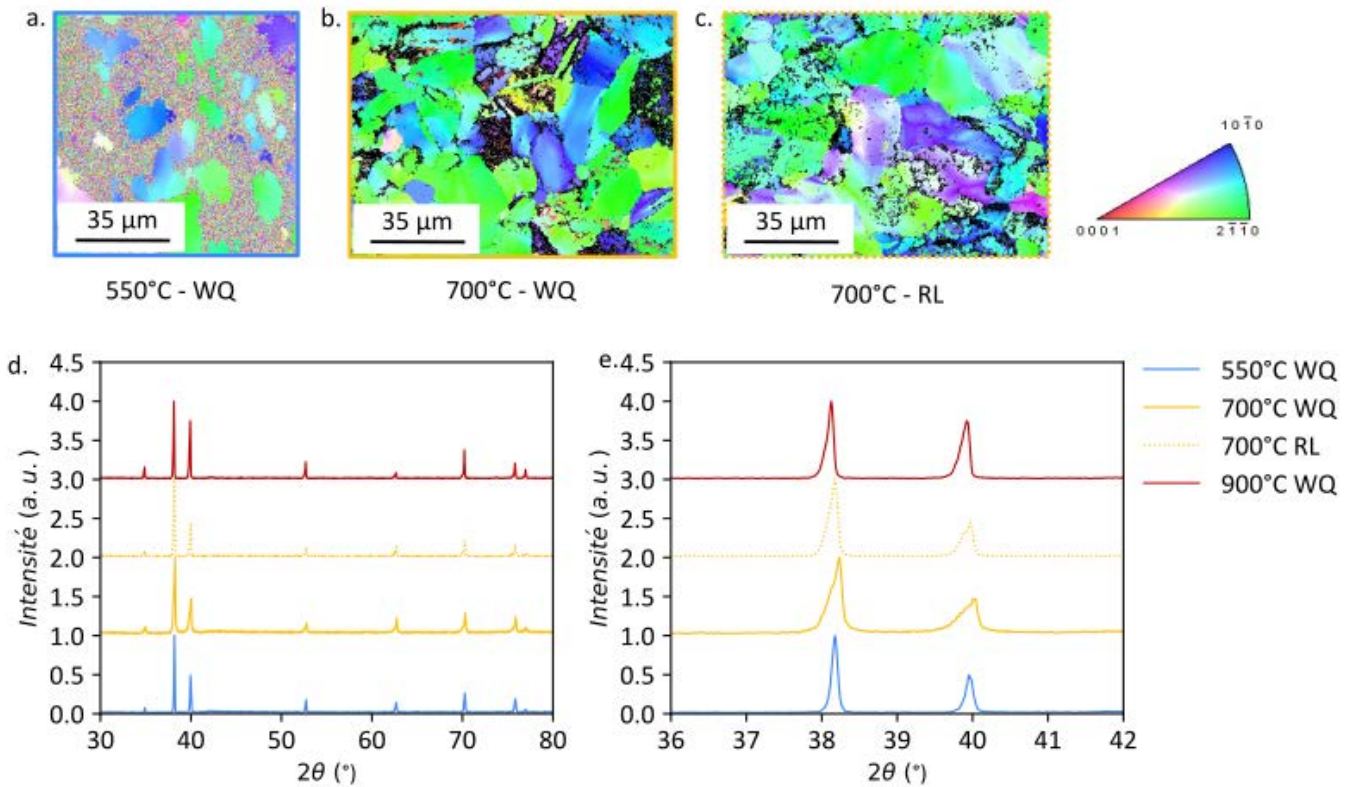


FIGURE 2.9 – Figure de pôle inverse (IPF) issue d'une analyse EBSD dans le sens normal de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O traitée a. à 550°C et b. à 700°C puis trempée à l'eau et c. dans le sens transverse de la barre traitée à 700°C puis refroidie lentement au four coupé. d. Diffractogramme des barres traitées à 900°C, 700°C et 550°C et e. agrandissement sur les pics basal et pyramidal.

murs de dislocations observés dans la barre à l'état brut, qui présente plutôt des dislocations glissant selon un mouvement ondulé. De plus, dans cet état recuit, et de façon encore plus marquante que dans la barre à l'état brut, les dislocations sont très peu épinglées sur des obstacles qui pourraient être les zones où l'oxygène est mis en ordre. Malgré ces différences, les mécanismes observés se rapprochent de ceux observés dans les alliages TiO et TiZrO contenant des domaines ordonnés et étudiés précédemment [8, 133], si on considère la formation de boucles attestant d'un épinglage des dislocations par des obstacles [93], ainsi que d'importants événements de glissement dévié.

La formation de bandes de dislocations, quant à elle, a également été observée dans des alliages TiO et TiZrO présentant une mise en ordre de l'oxygène [8, 133] : dans des alliages TiZrO laminés et recristallisés, une augmentation de la teneur en oxygène de 0,4 à 0,6 mass% induit une transition dans les mécanismes mis en jeu, une déformation par glissement des dislocations et épinglage laissant la place à la formation de bandes de dislocations [133]. La structure mise en évidence ici avec des dislocations perpendiculaires aux bandes de dislocations avait néanmoins également été observée dans un alliage binaire Ti-0,4O (mass%) contenant des domaines ordonnés mais la technique STEM ayant été employée, la nature de ces dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ n'avait pas été déterminée [133].

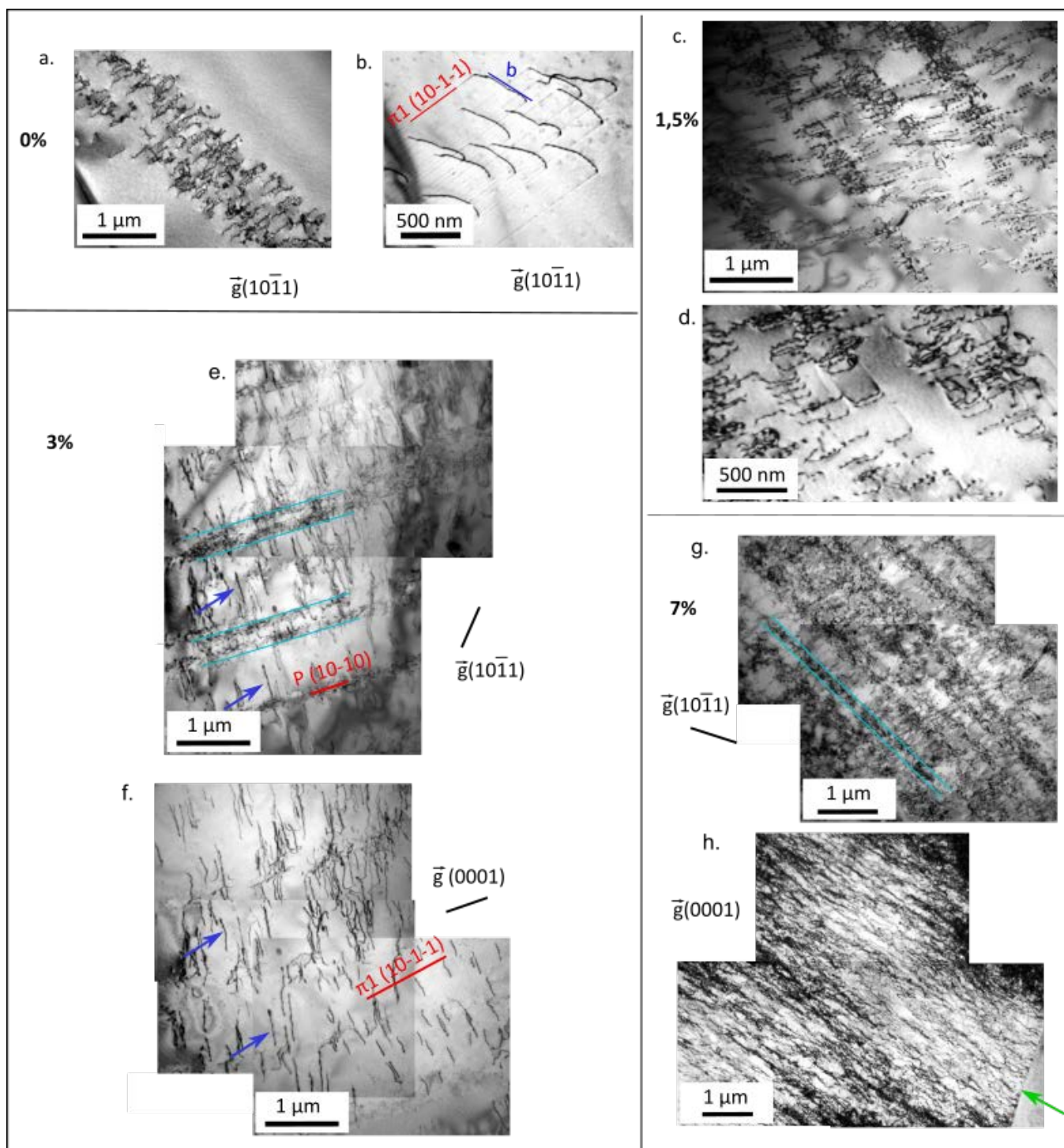


FIGURE 2.10 – Images MET en champ clair de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O recuite à 900°C avant la traction (a. et b.), à 1,5 % (c. et d.), 3 % (e. et f.) et 7 % (g. et h.) de déformation. Le sens de traction est perpendiculaire à la page pour les images c. à h. Quelques bandes de dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ sont indiquées en bleu clair sur les images e. et g. Deux dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ entre les bandes de dislocations sont fléchées en bleu foncé pour se repérer suite au changement de tilt entre les images e. et f. prises au même endroit mais dans deux orientations différentes. La flèche verte sur h. indique le joint de grain.

Dans cette étude, considérant l'orientation des grains ainsi que le sens de sollicitation, on constate que la barre de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O a une composante de l'axe \vec{c} non nulle selon la direction de traction, d'où l'activation de dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ entre les bandes de dislocations $\langle \vec{a} \rangle$. Enfin, l'activation de dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ observée ici est en adéquation avec l'ajout d'oxygène en solution solide [44].

La Figure 2.11 montre que la barre traitée à 550°C, bien que seulement restaurée, présente également des phénomènes de glissement dévié ainsi que la formation de bandes de dislocations.

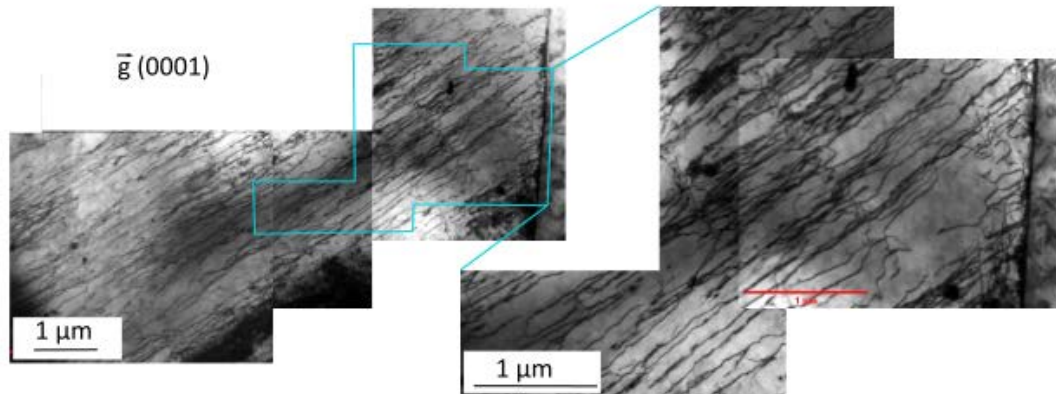


FIGURE 2.11 – Images MET en champ clair de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O recuite à 500°C déformée à 3 % de déformation plastique et agrandissement sur une zone.

Ces images MET, dans la barre à l'état brut ainsi que dans les barres ayant subi un traitement thermique, confortent les mécanismes de déformation observés dans les alliages TiO et TiZrO, mais il reste difficile de dissocier le rôle que peut jouer l'oxygène, en tant qu'atome en solution solide ou sous la forme de nano-domaines ordonnés, vu que ces derniers sont de taille nanométrique et observables seulement selon certaines conditions d'orientation [46]. Néanmoins, les nano-domaines ordonnés devraient apporter une contribution à longue distance qui se distingue des atomes d'oxygène en solution solide, dont la contribution à la contrainte totale est thermiquement activée et contenue dans un terme "à courte distance". C'est pourquoi des essais de charge - relaxation - décharge ont été réalisés afin de discuter de quelques grandeurs physiques caractéristiques des mécanismes de déformation mis en jeu, par le calcul de volumes d'activation ou la décomposition de la contrainte selon Dickson (Section 1.2.1.5). Ces calculs ont été effectués sur la barre à l'état brut, ainsi que sur les barres recuites aux différentes températures de 550°C, 700°C et 900°C.

Le calcul du volume d'activation permet dans un premier temps d'estimer le volume disponible au mouvement des dislocations, défini par les obstacles à courte distance, et de comparer les mécanismes de déformation régissant le comportement plastique des barres de Ti-4,5Zr-0,6O avec ceux observés dans des alliages modèles α -TiO largement étudiés dans des études précédentes [104, 108, 111].

Comme déjà introduit plus haut, pour différents taux de déformation, une relaxation a d'abord été effectuée en maintenant la déformation constante et en mesurant l'évolution de la contrainte pendant 300 secondes. La contrainte

relaxée notée $\Delta\sigma^*$ est une composante de la contrainte effective σ_{eff} . Les courbes de relaxation contrainte-temps ont été ajustées, à l'aide du logiciel *Curve expert Basis*, avec une expression de la forme :

$$\Delta\sigma^* = -a \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{c}\right) \quad (2.1)$$

avec $\Delta\sigma^* = \sigma(t=0) - \sigma(t)$, la différence de contrainte à $t=0$ au début de la relaxation et celle au temps t , ainsi que a et c deux paramètres à déterminer.

Un exemple d'ajustement de la courbe de relaxation est montré sur la Figure 2.12. La détermination du paramètre a est nécessaire pour calculer le volume d'activation apparent présenté dans la Section 1.2.1.5 :

$$V_{app}^* = \frac{M \cdot k \cdot T}{a} \quad (2.2)$$

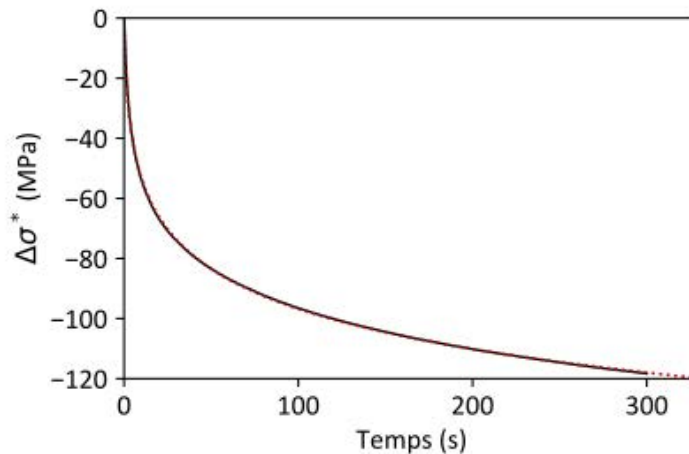


FIGURE 2.12 – Courbe de relaxation de la barre Ti-4,5Zr-0,6O recuite à 900°C (en noir) et ajustement selon l'expression 2.1 (en rouge et pointillés).

Les volumes d'activation des différents échantillons en fonction de la déformation à laquelle la relaxation a été effectuée sont représentés sur la Figure 2.13. Il faut par ailleurs garder en tête que les volumes d'activation calculés ici sont souvent surestimés par rapport au "vrai" volume d'activation microscopique [136].

La Figure 2.13 montre que le volume d'activation apparent augmente pour les états recuits par rapport à celui mesuré dans la barre à l'état brut, notamment pour les taux de déformation inférieurs à 2% plastique. L'échantillon recuit à 900°C, en particulier, présente des volumes d'activation plus élevés que l'échantillon qui est à l'état brut. Les échantillons traités thermiquement à 550°C et 700°C puis trempés à l'eau affichent des valeurs intermédiaires plus dispersées qui ne permettent pas de les distinguer entre eux. Enfin, les volumes d'activation pour l'échantillon traité thermiquement à 700°C et refroidi lentement sont moins dispersés que ceux de l'échantillon recuit à la même température et trempé à l'eau. Pour les échantillons traités thermiquement, l'évolution de la contrainte avec la dé-

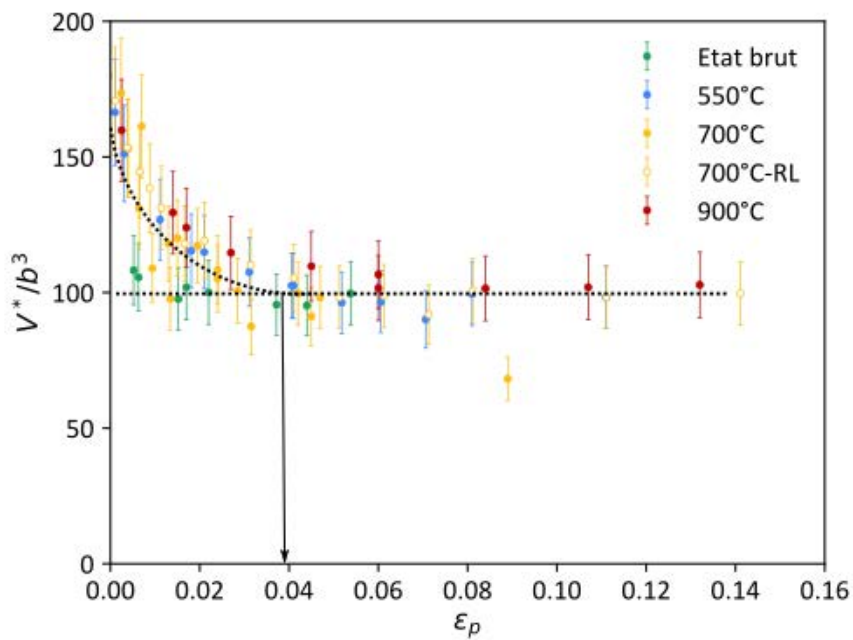


FIGURE 2.13 – Volume d'activation apparent V_{app}^* des différents échantillons de Ti-4,5Zr-0,6O en fonction de la déformation à laquelle la relaxation est effectuée. Les courbes en pointillés sont tracées pour faciliter la lecture.

formation plastique décrit une courbe parabolique qui est représentée en pointillés. La barre à l'état brut présente un volume d'activation constant, également indiqué par une droite horizontale en pointillés. Le faible volume d'activation dans l'échantillon à l'état brut est probablement dû aux nombreux amas de dislocations présents suite aux différentes étapes de forgeage et de tréfilage (Figure 2.6). Il n'est pas surprenant de constater que les traitements thermiques aux différentes températures permettent de restaurer les défauts initialement présents dans la barre et de lui conférer un plus grand volume d'activation. Il en est de même pour la barre traitée thermiquement à 550°C, qui, bien qu'encore légèrement écrouie d'après la cartographie EBSD, présente un comportement mécanique plus proche de celui des barres traitées à plus hautes températures qu'à la barre à l'état brut fortement écrouie.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que toutes les valeurs de volumes d'activation apparents, quel que soit l'état initial de la barre analysée, convergent vers une même valeur de l'ordre de 80-100, et ce dès 4% de déformation plastique. Dans l'échantillon à l'état brut, comme déjà expliqué plus haut, le volume d'activation est plus petit dès les faibles taux de déformation mais il atteint rapidement la valeur constante de volume d'activation qui se rapproche de celui des échantillons traités thermiquement (80-100). Ainsi, à partir de 4% de déformation plastique, tous les échantillons ont des volumes d'activation équivalents, ce qui signifie que les mêmes mécanismes de déformation plastique sont impliqués, quel que soit le traitement thermique appliqué. Par ailleurs, le fait d'obtenir une valeur constante de volume d'activation signifie qu'à partir de cette déformation limite, le mouvement des dislocations est stabilisé et contrôlé par les mêmes forces motrices, et ce jusqu'à la rupture.

Cependant, l'obtention du volume d'activation à partir de la contrainte de relaxation suppose que la vitesse de

déformation $\dot{\epsilon} = \rho b v$ est indépendante de la température et de la contrainte [99], avec ρ , b et v la densité de dislocations, le vecteur de Burgers et la vitesse des dislocations, respectivement. Les courbes de charge - relaxation - décharge des états recuits sur la Figure 2.8 montrent par ailleurs d'importants crochets aux niveaux des transitions élasto-plastiques à la fin de chaque recharge, jusqu'à plus de 2 % de déformation plastique. Dans ces domaines de déformation, il y a donc une importante multiplication des dislocations et les volumes d'activation obtenus ne peuvent plus être associés à un mécanisme de déformation donné. Des essais de multi-relaxation permettraient de s'affranchir de ces effets d'écrouissage. Les volumes d'activation potentiellement trop élevés aux faibles déformations n'empêchent pas de discuter des valeurs obtenues une fois que la contrainte maximale est atteinte. Ainsi, les valeurs mesurées comprises entre 80 et 100 signifierait d'après le Tableau 1.5 que des obstacles localisés sont susceptibles de contrôler le mouvement des dislocations. Ces valeurs peuvent également rendre compte de la formation de crans ("jogs") jouant le rôle de points d'épinglage et la formation de boucles, observés sur la barre à l'état brut. Enfin, les valeurs de 80-100 paraissent élevées comparées à d'autres volumes d'activation mesurés dans des alliages de titane pourtant plus faiblement alliés en oxygène, qui présentent des volumes d'activation de 10-50 [104, 108, 137]. Pourtant, l'augmentation de la teneur en oxygène devrait induire une diminution du volume d'activation. Ces résultats, bien que critiquables (déjà parce qu'on suppose ici que le volume d'activation apparent est égal au volume d'activation), poussent néanmoins à reconsidérer le rôle de l'oxygène présent dans ces alliages Ti-4,5Zr-0,6O. Nous pouvons en effet imaginer qu'une partie des atomes d'oxygène de la composition nominale est en fait contenue dans les domaines ordonnés, expliquant ainsi qu'il y ait finalement moins d'oxygène en solution solide, qui sont, de par leurs interactions à courte distance avec les dislocations mobiles, responsables d'une diminution du volume d'activation. La mise en ordre permettrait ainsi de "figer" une partie des atomes d'oxygène sous la forme de nano-domaines, ce qui diminuerait les effets néfastes connus de l'oxygène en solution solide et, en même temps, participerait à induire un durcissement supplémentaire de par la présence d'objets ordonnés.

Afin de distinguer la contribution des contraintes à courte ou longue distance, une décomposition de la contrainte (Paragraphe 1.2.1.5) a été réalisée sur les cycles de décharge - charge. La méthode de Dickson présentée dans la Section 1.2.1.5 a été appliquée pour définir les différentes contributions à la contrainte d'écoulement σ_{max} :

$$\sigma_{max} = \sigma_{eff} + X = \sigma_{\mu} + \sigma^{*} + X \quad (2.3)$$

avec σ_{max} la contrainte appliquée, σ_{eff} la contrainte effective à courte distance contenant un terme athermique σ_{μ} et un terme thermiquement activé σ^{*} , et X la contrainte interne à longue distance.

Les différentes contributions X , σ_{μ} et σ^{*} sont tracées sur la Figure 2.14. Pour les décharges qui ont été réalisées en dessous de 2 % de déformation plastique, la contrainte en retour σ_r n'a pu être déterminée que pour la barre à l'état brut. Cela suppose que pour les états recuits, σ_r est plus faible que la contrainte minimale appliquée de 10 MPa et que des décharges plus importantes, donc en compression, auraient été nécessaires pour obtenir des

valeurs de contraintes effectives et internes à ces taux de déformation.

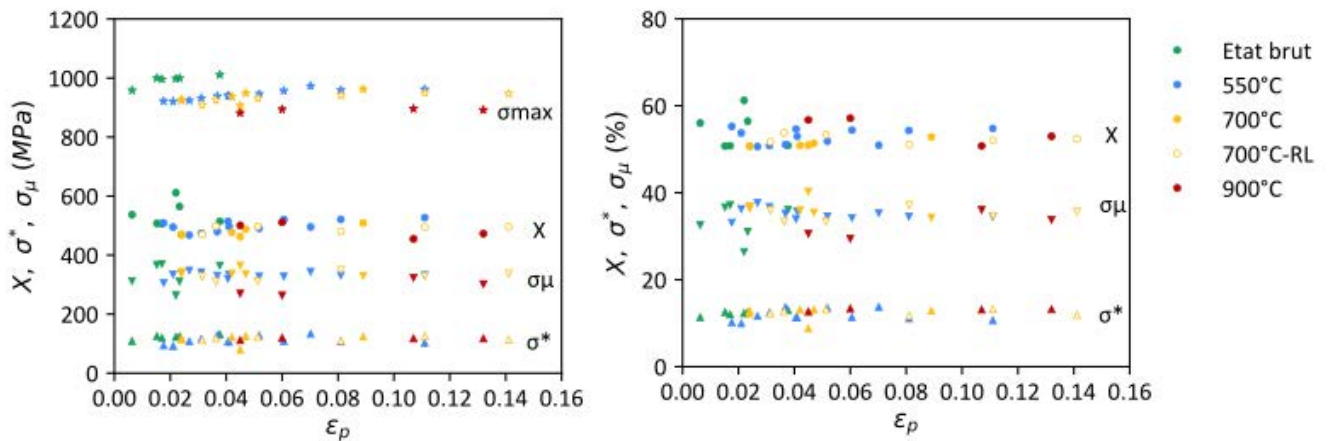


FIGURE 2.14 – Évolution des contraintes internes X , visqueuse σ^* et effective athermique σ_μ avec la déformation plastique dans la barre Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut ou recuit à différentes températures.

La Figure 2.14a. indique que les différentes composantes de la contrainte sont constantes sur l'ensemble du domaine plastique à partir de 2 % de déformation, quel que soit l'échantillon considéré. Cela confirme de nouveau que les mécanismes de déformation sont identiques quelque soit le traitement thermique effectué, et que la contribution relative des obstacles à courte ou longue distance est la même sur toute la partie plastique (du moins à partir de 2 % de déformation). Cette invariabilité des mécanismes de déformation impliqués dès 2 % de déformation plastique est même plus restrictive que ce qui avait été obtenu précédemment avec l'évolution des volumes d'activation (qui atteignait une valeur constante pour 4% de déformation plastique). L'invariabilité des différentes contributions relatives à la contrainte maximale (Figure 2.14b.) avait également été observée dans des alliages industriels binaires de Grade-2 (0,16 mass% d'oxygène) et Grade-4 (0,32 mass% d'oxygène) [119]. En ce qui concerne les décharges faites en dessous de 2 % de déformation, le fait de ne pas avoir pu mesurer la contrainte en retour σ_r signifierait que celle-ci serait plus faible, ce qui augmenterait la valeur de la contrainte effective σ_{eff} et diminuerait la valeur de la contrainte interne X . Ainsi il est possible d'imaginer une évolution croissante de la contrainte interne X avant d'atteindre le plateau (au maximum à 2 % de déformation plastique), ce qui avait été obtenu dans un alliage Ti-0,13O pour lequel la contrainte interne X augmentait avant d'atteindre une valeur constante à un taux de déformation de 6 % [138]. Ces données issues de la décomposition de la contrainte permettent également de comparer les valeurs numériques des différentes contraintes. Par exemple, la contrainte interne X liée aux obstacles à grande distance (joints de grains, amas de dislocations et précipités) est légèrement plus importante dans la barre à l'état brut que dans les échantillons recuits. Le caractère écroui et non recristallisé de cet échantillon avec beaucoup de dislocations non restaurées peut expliquer cette valeur plus élevée. Par comparaison avec des alliages de titane industriels du type Grade-2 (0,16 mass% d'oxygène) ou Grade-4 (0,32 mass% d'oxygène) [119], la contribution de la contrainte effective σ_{eff} est plus faible dans les échantillons étudiés ici (45 % contre 65 %). La contribution

visqueuse σ^* est par ailleurs de 10 % dans les deux cas, ce qui implique une contribution de la contrainte effective athermique σ_μ plus élevée dans la nuance Ti-4,5Zr-0,6O de cette étude (35 %) que dans les alliages binaires TiO (25 %). La contrainte effective σ_{eff} étant essentiellement associée à l'effet de solution solide des atomes d'oxygène et de zirconium, elle devrait être plus importante dans des alliages Ti-4,5Zr-0,6O que dans les Grades de titane classiquement utilisés. Néanmoins, la mise en ordre de l'oxygène supposée dans les barres de Ti-4,5Zr-0,6O recuites pourrait diminuer la contribution de l'oxygène en solution solide et donc amoindrir la contrainte effective au profit d'une contrainte à longue distance imposée par les domaines ordonnés en oxygène, ce qui avait par ailleurs déjà été mentionné suite à l'analyse du volume d'activation.

2.4 De la barre industrielle à la tôle mise en forme en laboratoire

Cette étude préliminaire sur les barres de Ti-4,5Zr-0,6O a montré qu'un recuit vers 550-700°C ultérieur à la mise en forme de la barre pourrait permettre d'obtenir un matériau avec une bonne résistance mécanique tout en assurant une bonne ductilité. Cependant, la température du traitement thermique, qu'elle soit à 550°C, 700°C ou 900°C ne semble pas avoir d'effet sur les mécanismes de déformation impliqués, qui sont de plus constants sur tout le domaine plastique. Une importante contribution de la contrainte interne associée aux obstacles à longue distance suggérerait que tout l'oxygène introduit ne soit pas sous la forme d'atomes en solution solide et que la mise en ordre de l'oxygène contribuerait également au durcissement, mais "à longue distance". De plus, l'observation des bandes dislocations également observées dans des alliages Ti-xO et Ti-4,5Zr-xO (x allant de 0,15 à 0,8 mass%) apportent très certainement une contribution au durcissement à longue distance, de par la création de nouvelles interfaces matrice / bandes lors de la déformation, mais également par les nombreuses interactions possibles entre les dislocations confinées dans une même bande. Par ailleurs, il est possible que les domaines ordonnés contribuent à la formation de ces bandes de dislocations, ce qui rend la détermination du rôle de l'oxygène, sous la forme de domaines ordonnés ou en solution solide, encore plus complexe. Cela justifie entièrement une étude approfondie de cette mise en ordre de l'oxygène, notamment pour comprendre quel serait son rôle dans la partition de l'oxygène et donc sur la répartition des contraintes effective ou interne, qui semblent, d'après les résultats de ce chapitre, présenter des caractéristiques différentes de celles mesurées dans les alliages binaire TiO étudiés jusqu'à présent.

Afin de s'affranchir de la mise en forme industrielle, qui semble masquer les effets de l'oxygène, et de comparer les résultats à ceux de nuances moins enrichies en oxygène et au système binaire TiO déjà étudiés [133], la billette sera laminée en laboratoire et recristallisée d'après un processus déjà déterminé au cours de la thèse de Régis Poulain précédant cette étude [8]. Ainsi, il sera possible d'étudier la mise en ordre de l'oxygène ainsi que son rôle sur les propriétés mécaniques de l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O.

Points clés à retenir

Ce travail de thèse s'est inscrit à la suite de la thèse de Régis Poulain [8], dont la collaboration avec TIMET et BioTech Dental a conduit à la coulée d'un lingot de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O puis à la mise en forme industrielle par forgeage et tréfilage en des barres de 6 mm :

- La barre à l'état brut est écrouie et présente des propriétés de résistance à la traction (limite d'élasticité de 900 MPa et résistance mécanique de 1025 MPa) suffisantes pour l'utilisation pour des implants dentaires. La faible ductilité à rupture de 8,6% peut être légèrement augmentée par des traitements thermiques, au dépend de la limite d'élasticité.
- Le meilleur compromis résistance / ductilité est obtenu suite à un traitement thermique à 700°C pendant 15 minutes suivi d'un refroidissement lent (845 MPa et 18%, respectivement) et un module élastique relativement bas de 100 GPa.

L'analyse fine de la microstructure permet de mettre en évidence une mise en ordre de l'oxygène dans les barres de Ti-4,5Zr-0,6O. Des observations en MET après différents taux de déformation ont permis de mettre en évidence certains mécanismes de déformation élémentaires :

- Des bandes de dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ glissant dans le plan prismatique se forment dès 1,5% de déformation plastique et sont "encadrées" par des dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ qui glissent dans le plan pyramidal de premier ordre.
- Des boucles de dislocations ainsi que d'importants événements de glissement dévié attestent d'un important durcissement par une interaction fortes entre les dislocations mobiles et des obstacles
- Il semblerait que les bandes de dislocations se multiplient au fur et à mesure (plutôt que de grossir), induisant ainsi un important durcissement par écrouissage.

L'observation d'une mise en ordre dans cet alliage Ti-4,5Zr-0,6O pousse à reconsidérer le rôle de l'oxygène sur les propriétés mécaniques, qu'il soit en solution solide ou ordonné sous la forme de nano-domaines :

- La barre Ti-4,5Zr-0,6O est contrôlée par les mêmes mécanismes de déformation sur tout le domaine plastique, quelle que soit la température du traitement thermique appliqué.
- Les volumes d'activation apparents normalisés par le vecteur de Burgers sont relativement élevés (80-100) et constants sur tout le domaine plastique, alors qu'une teneur aussi élevée en oxygène aurait dû diminuer le volume d'activation.
- Ces importantes valeurs de volume d'activation sont confirmées par la mesure d'une contrainte effective à courte distance relativement basse, ce qui laisse penser qu'une partie des atomes d'oxygène introduits initialement sont impliqués dans la mise en ordre et contribuent à diminuer l'effet de l'oxygène en solution solide, tout en apportant une contribution supplémentaire au durcissement, à longue distance.

Chapitre 3

Étude de la mise en ordre de l'oxygène dans le titane

Dès les années 1960, la possibilité d'une mise en ordre de l'oxygène a été démontrée dans des alliages fortement alliés en oxygène (environ 5 mass%) [45]. Des techniques indirectes de diffraction électronique ou d'analyses thermiques avaient été utilisées pour étudier les structures ordonnées en oxygène, et différentes structures cristallographiques avaient alors été proposées, avec des stœchiométries O/Ti de 1/2, 1/3 ou 1/6, respectivement [48]. Les premières observations directes par microscopie électronique en transmission (MET) n'ont été réalisées que très récemment par Régis Poulain *et al.* [46], qui ont clairement mis en évidence la présence de nano-domaines (quelques nanomètres) ordonnés dans la matrice hexagonale compacte α . Au-delà de l'observation directe elle-même, le résultat marquant repose sur le fait que cette mise en ordre puisse potentiellement se produire dans des alliages beaucoup plus "dilués" que les systèmes pour lesquels ce phénomène avait été précédemment décrit, c'est-à-dire pour seulement 0,15 à 0,8% massique d'oxygène, à la fois dans l'alliage binaire Ti-xO et l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-xO [8]. Un des points centraux est que cette observation directe des domaines ordonnés dans les alliages "peu alliés" en oxygène remet aussi en question l'idée depuis longtemps admise que l'oxygène se trouve complètement en solution solide jusqu'à des teneurs de 30% massique.

De plus, il est important de noter que ces gammes de compositions (0,15-0,8 mass% d'oxygène) présentent un intérêt spécifique puisqu'elles relient ce travail aux alliages de titane dits "structuraux", c'est-à-dire potentiellement utilisés pour leurs propriétés mécaniques. Par ailleurs, le chapitre précédent a permis de renforcer l'idée que les domaines ordonnés en oxygène jouent un rôle dans les mécanismes de déformation à température ambiante. Ainsi, les atomes d'oxygène en solution solide associés à la mise en ordre sous forme de nano-domaines contribuent à l'obtention d'une excellente combinaison de propriétés de résistance et d'allongement à rupture. Alors que la perte des propriétés de ductilité associée à la présence d'oxygène dans les alliages de titane s'explique uniquement par

des modèles de solutions solides interstitielles, il est intéressant de poursuivre l'étude sur la distribution chimique de l'oxygène entre la matrice et les domaines ordonnés. Il est également nécessaire de comprendre quelle est la nature de ces domaines ordonnés ainsi que leurs conditions potentielles de formation. En effet, nous pourrions ainsi proposer une stratégie de mise en forme afin d'obtenir cette mise en ordre qui semble apporter une réponse à la perte de ductilité induite lors d'un ajout important d'oxygène.

Par ailleurs, le chapitre précédent montre qu'il est difficile d'observer les nano-domaines ordonnés en oxygène dans un alliage déformé, et il serait donc plus facile d'étudier la mise en ordre de l'oxygène, suffisamment difficile à observer expérimentalement, sur un matériau dont la microstructure de départ est exempte de contraintes, et reproductible. Il a donc été décidé d'appliquer un processus de recristallisation à partir de la billette de Ti-4,5Zr-0,6O fournie par TIMET, dont nous disposons en grande quantité, et de partir de cet état pour comprendre quelles sont les conditions de formation des nano-domaines ordonnés et quel est leur domaine de stabilité : cela permettrait de définir un domaine de température pour lequel les domaines ordonnés sont stables et pourraient potentiellement être exploités afin d'améliorer les propriétés mécaniques d'alliages de titane utilisés dans des applications à haute température. Enfin, bien que le rôle du zirconium ne sera pas étudié en détail, on aura ponctuellement recours à des comparaisons avec un alliage binaire Ti-0,6O, ainsi qu'avec du titane pur afin de pouvoir déconvoluer les effets de l'oxygène en solution solide et de l'oxygène mis en ordre.

3.1 Étude de la mise en ordre dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O à l'état recristallisé

Le chapitre précédent a montré que les domaines ordonnés en oxygène étaient présents dans la barre de Ti-4,5Zr-0,6O après le processus de mise en forme industriel mais également après des traitements thermiques à des températures comprises entre 550°C et 900°C. Cependant, il a été plus difficile de détecter la mise en ordre dans l'état écroui, les pics de diffraction étant trop larges pour faire apparaître les épaulements à gauche des pics de la matrice, pourtant caractéristiques de cette mise en ordre [46]. C'est pourquoi il a été décidé, pour la suite de cette étude, de travailler avec des échantillons recristallisés par un unique traitement thermomécanique appliqué à la billette de Ti-4,5Zr-0,6O, à l'origine de la mise en forme des barres précédemment étudiées.

3.1.1 Mise en forme et microstructure de la tôle laminée et recristallisée à partir de la billette Ti-4,5Zr-0,6O

Afin de pouvoir poursuivre l'étude précédemment réalisée sur des systèmes de TiO et TiZrO [8, 133], un procédé identique de mise en forme par laminage et recristallisation a été réalisé. Dans ce travail, nous avons fait le choix de partir de la billette de Ti-4,5Zr-0,6O industrielle élaborée par TIMET de manière à disposer d'une quantité

suffisante de matériau homogène chimiquement. La billette industrielle a d'abord été découpée en lopins rectangulaires sur lesquels nous avons réalisé une première mise en forme par laminage à chaud selon le protocole suivant :

- Mise en température à 600°C durant 3-5 minutes dans un four à moufle
- 3 à 6 passes de laminage sur l'alliage, en sortie de four
- Remise en température de l'alliage au four
- 3 à 6 passes de laminage
- Ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un taux de réduction final de 75 % par rapport aux dimensions initiales des lopins.

Les échantillons obtenus sont donc des plaques de dimensions $2 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}^3$ sur lesquelles sera réalisé l'ensemble des analyses proposées dans cette partie de l'étude. Les échantillons sont ensuite nettoyés par polissage superficiel à l'aide de papiers abrasifs 400 afin de retirer la couche d'oxyde superficielle produite au cours des traitements de mise en forme. Une dernière étape de mise en forme par laminage à froid (à température ambiante) est ensuite réalisée jusqu'à 40 % de réduction. Les tôles ainsi laminées sont alors recristallisées dans un four à bain de sels (modèle Borel SE-1000) par un traitement thermique à 750°C pendant 10 minutes. À noter que le temps de traitement thermique est volontairement limité pour éviter les interactions "chimiques" superficielles entre l'alliage et les sels liquides. Le mélange de sels minéraux carbonatés utilisé est composé de Li_2CO_3 (43,5at%), Na_2CO_3 (31,5at%) et K_2CO_3 (25at%). À l'issue de ce traitement thermique, une trempe rapide à l'eau permet d'obtenir les échantillons Ti-4,5Zr-0,6O qui font l'objet de cette partie de notre travail (Figure 3.1). Des épaulements à gauche des pics de la matrice sont bien présents, attestant de la présence d'une phase supplémentaire (Figure 3.2), qui se trouve être les domaines ordonnés en oxygène, qui feront cependant l'objet d'une étude plus détaillée plus tard. Nous nous concentrerons ici sur les caractéristiques à l'échelle microscopique de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O.

À la suite de ce traitement de recristallisation, les échantillons ainsi obtenus ont d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X conventionnelle. L'objectif premier est d'analyser la présence éventuelle des épaulements sur les pics de diffraction de la phase α car, comme montré dans la thèse de Régis Poulain [8], ces épaulements constituent la première signature de la présence de nano-domaines ordonnés dans la microstructure des alliages recristallisés. L'indexation des pics de diffraction de la Figure 3.2 montre que l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O obtenu après laminage et recuit en bain de sels est "macroscopiquement" monophasé α , c'est-à-dire sans présence additionnelle de pics de diffraction correspondant à une phase supplémentaire. À noter que cette observation correspond bien à ce qui est attendu scientifiquement, en particulier si on considère les caractères α -gènes des éléments d'alliage (l'oxygène en particulier) en présence dans la composition nominale de l'alliage.

Les pics de diffraction observés sont étroits, ce qui tend à suggérer une recristallisation complète après le traitement thermique en bain de sels à 750°C. Cette hypothèse peut être vérifiée par une analyse complémentaire en EBSD sur une large population de près de 500 grains désorientés de plus de 15° les uns par rapport aux autres.

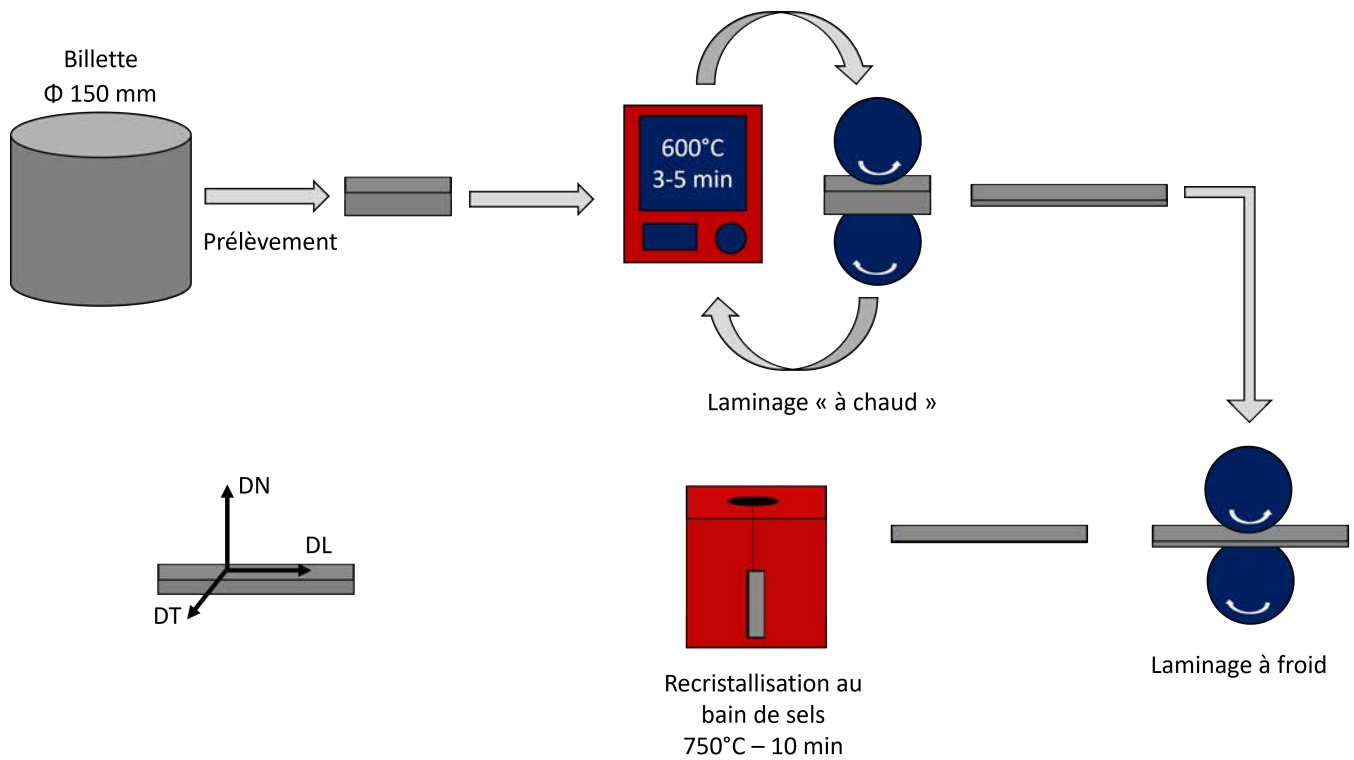


FIGURE 3.1 – Étapes de mise en forme par laminage et recristallisation de la tôle issue du lingot de Ti-4,5Zr-0,6O. En bas à gauche sont montrées les trois directions : DL, DT et DN correspondent à la direction de laminage, à la direction transverse au sens de laminage et à la direction normale à la plaque, respectivement.

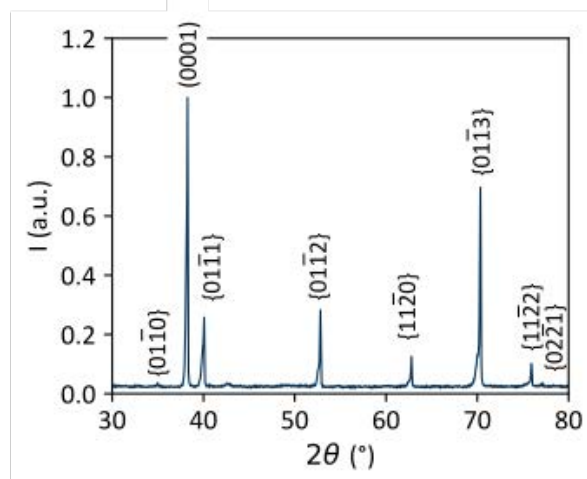


FIGURE 3.2 – Diffractogramme de la tôle laminée et recristallisée issue du lingot Ti-4,5Zr-0,6O avec une anticathode en cuivre ($\lambda = 0,154$) et un monochromateur.

L'observation conduite (Figure 3.3) atteste ainsi, de manière cohérente, d'une recristallisation complète. Les grains sont équiaxes avec une taille moyenne de $10,5 \pm 2,6 \mu\text{m}$. La cartographie présentée selon la direction (0001) ainsi que la figure de pôle montrent une texture marquée avec l'axe \vec{c} orienté de 10-30° par rapport à la direction normale à la tôle. À noter que cette texture est relativement classique pour des alliages de titane laminés et recristallisés [21].

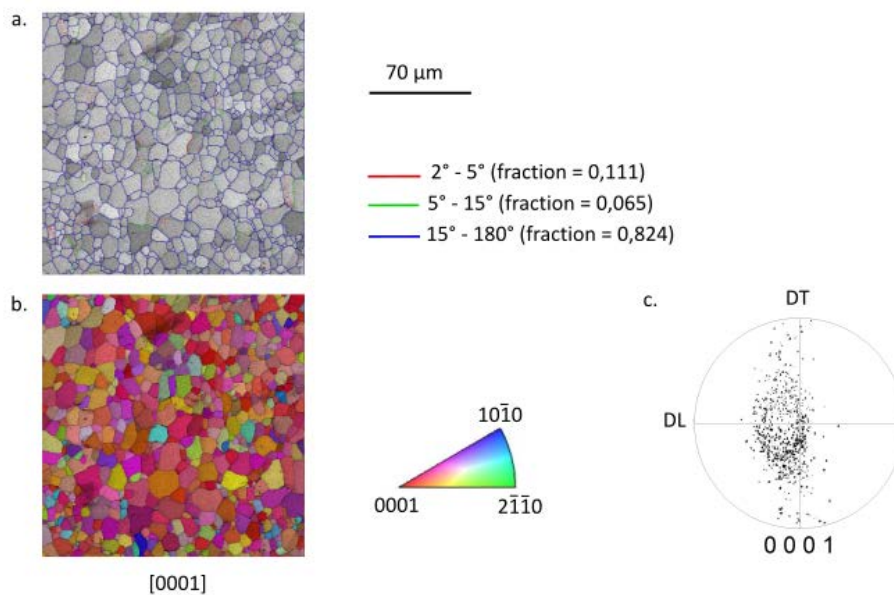


FIGURE 3.3 – a. Carte de désorientation des joints de grains issue d'une analyse EBSD de la tôle laminée et recristallisée de Ti-4,5Zr-0,6O. b. Figure de pôle inverse (IPF) dans la direction [0001] issue d'une analyse EBSD et c. figure de pôle correspondante. DT correspond à la direction transverse à la direction de laminage et DL à la direction de laminage.

Cette nuance Ti-4,5Zr-0,6O peut ainsi être comparée à un alliage binaire Ti-0,6O et à un alliage contenant dix fois moins d'oxygène (0,06 mass%), que l'on appellera par abus de langage "titane pur". L'alliage binaire Ti-0,6O et le titane pur sont donc laminés et recristallisés en utilisant un procédé thermomécanique similaire à celui appliqué à la billette de Ti-4,5Zr-0,6O, en partant d'un barreau forgé pour l'alliage de Ti-0,6O [8] et d'une billette forgée pour le titane pur, les deux ayant été fournis par TIMET.

3.1.2 Comparaison des microstructures recristallisées pour les alliages Ti-4,5Zr-0,6O, Ti-0,6O et le titane pur

Nous avons pris le parti ici de ne présenter que succinctement l'alliage binaire Ti-0,6O ainsi que le titane pur, ces derniers ayant déjà fait l'objet de certains travaux [8, 46, 133]. L'objectif est seulement de rappeler quelles sont les microstructures caractéristiques de ces deux alliages après recristallisation, en ce qui concerne la phase principale α et les domaines ordonnés en oxygène. La Figure 3.4a montre qu'après le procédé de mise en forme par laminage et traitement thermiques en bain de sels, la billette de titane pur présente une microstructure monophasée α avec des grains de $90 \pm 40 \mu m$ (Figure 3.4a.). La teneur en oxygène à la suite des étapes de mise en forme en laboratoire (laminage et traitements thermiques) a été mesurée à 0,06 mass% par fusion de gaz inerte et confirme qu'il n'y a pas eu d'enrichissement en oxygène entre la billette initiale et la tôle élaborée en laboratoire.

La mise en ordre de l'oxygène n'a pas été observée dans cet échantillon, que ce soit par diffraction des rayons X, diffraction électronique ou par microscopie électronique en transmission, comme en atteste la Figure 3.5a. reprise

de l'article de Poulain *et al.* [46].

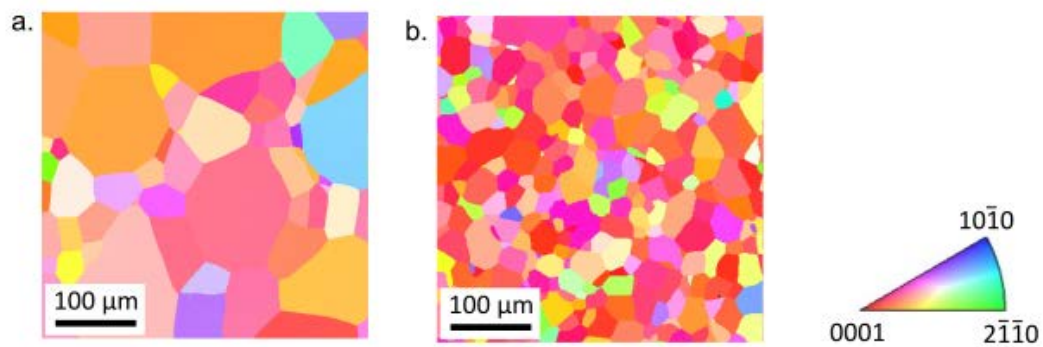


FIGURE 3.4 – Figures de pôle inverses (IPF) issues d'une analyse EBSD a. de la billette de titane pur et b. de l'alliage binaire Ti-0,6O recristallisés.

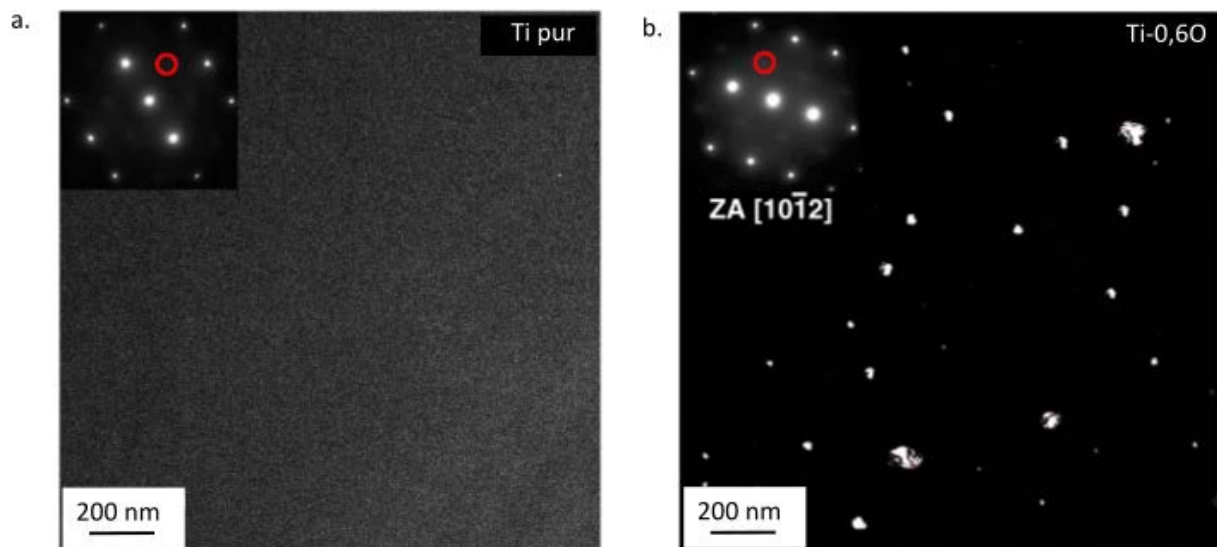


FIGURE 3.5 – Images MET en champ sombre a. dans le titane pur et b. dans l'alliage Ti-0,6O. Les tâches de surstructure qui ont servi à réaliser un champ sombre sont entourés en rouge sur les clichés de diffraction en haut à gauche de chaque image [46].

Un barreau forgé fourni par TIMET a été utilisé pour l'élaboration de tôles de Ti-0,6O de la même façon que pour la tôle de Ti-4,5Zr-0,6O. La Figure 3.4b. montre que cet échantillon présente une texture similaire que celle observée sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O. La taille des grains de $30 \pm 10 \mu\text{m}$ est cependant plus grande que dans l'alliage contenant 4,5 mass% de zirconium, ce qui était attendu de par le pouvoir d'affinement des grains du zirconium. Une mise en ordre de l'oxygène est illustrée par des images de microscopie électronique en transmission (Figure 3.5b.) et la présence d'épaulements à gauche des pics de la matrice sur les diffractogrammes [46].

Quelques propriétés de chacun des trois alliages sont récapitulées dans le Tableau 3.1.

Alliage	Concentration chimique (mass%)				Taille grains (μm)	Paramètres de maille		Nano-domaines
	O	N	C	Fe		a (nm)	c (nm)	
Ti pur	0,06	0,0023	NA	NA	90	0,295	0,469	non
Ti-0,6O	0,60	0,0025	NA	NA	30	0,295	0,470	oui
Ti-4,5Zr-0,6O	0,61 [8]	<0,005 [8]	0,004	0,015	10	0,297	0,473	oui

TABLE 3.1 – Quelques caractéristiques des trois alliages comparés dans ce chapitre

3.2 Observation de la mise en ordre

Par comparaison avec les structures connues de la littérature, Poulain *et al.* [8, 46] ont déterminé que la structure des domaines ordonnés en oxygène est de type Ti_6O mais un grand nombre de questions restaient ouvertes, notamment sur la composition chimique ou le rôle du zirconium sur la structure et la stabilité de ces domaines. Enfin, leurs conditions de formation ainsi que leur domaine de stabilité est d'un intérêt fort pour envisager, par exemple, de nouvelles stratégies de développement d'alliages pour des applications à hautes températures.

3.2.1 Mise en évidence d'une mise en ordre

Les tôles de Ti-4,5Zr-0,6O ont été observées au MET et des tâches de surstructure ont été mises en évidence dans certains axes de zones de la matrice de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O. Ainsi, sur la Figure 3.6a, les tâches intenses de la matrice permettent de définir l'axe de zone (ADZ) $[11\bar{2}6]$. Des tâches de plus faibles intensités et plus proches du centre de la figure de diffraction sont caractéristiques de la présence d'une phase supplémentaire avec des distances interréticulaires plus grandes que celles de la matrice. En sélectionnant les tâches de surstructure une à une, des images en champ sombre ont pu être réalisées. Les images en champ sombre de la Figure 3.6c. et d. présentent des objets de taille nanométrique blancs sur fond noir. Le même type d'objets avait déjà été observé dans l'alliage binaire Ti-0,6O et associé à une mise en ordre de l'oxygène, correspondant ainsi à une phase supplémentaire nanométrique non visible par microscopie électronique à balayage [46]. Une image en champ clair (Figure 3.6b.) permet également de visualiser l'existence d'un champ de contrainte élastique entre ces domaines et la matrice, qui résulte d'un désaccord paramétrique entre les deux phases. La taille des domaines ordonnés semble par ailleurs plus grande sur l'image en champ clair comparée aux contrastes visibles en champ sombre. Cela rend compte de la contribution des contraintes qui ne se limitent pas à la stricte zone où l'oxygène est ordonné mais à un périmètre plus large que les domaines ordonnés.

La taille des domaines ordonnés a été déterminée à l'aide du logiciel ImageJ (Annexe B.3.3) sur quatre champs sombres pour 305 objets et correspond à un diamètre moyen de 20 nm pour une fraction volumique de 0,1 % (Figure 3.7). Cette distribution est comparable à celle observée dans l'alliage binaire Ti-0,6O [46].

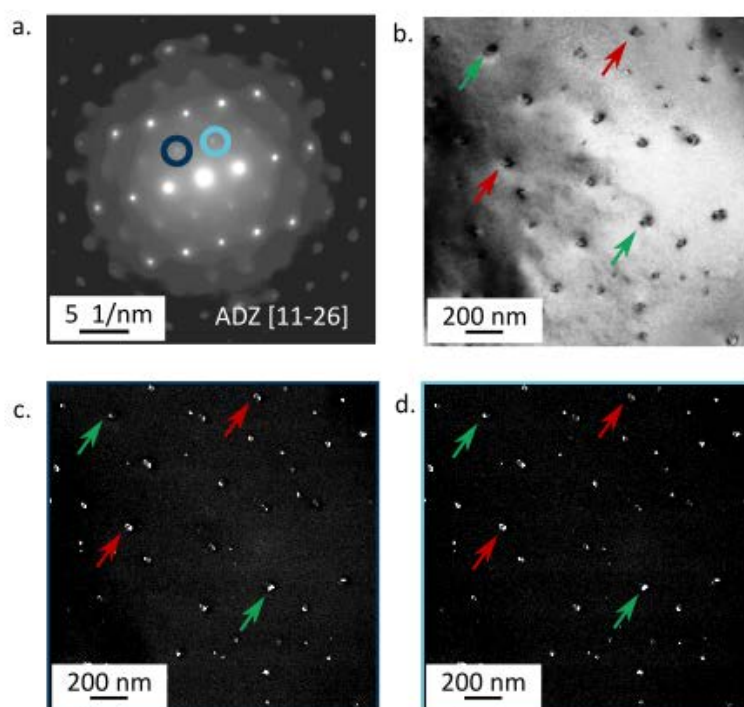


FIGURE 3.6 – a. Cliché de diffraction dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O dans l'axe de zone $[11\bar{2}6]$. b. Image en champ clair et c., d. images en champ sombre selon les tâches de surstructure sélectionnées sur a. Les flèches vertes et rouges permettent de mettre en évidence la correspondance entre les contrastes en champ clair et les objets diffractants en champ sombre.

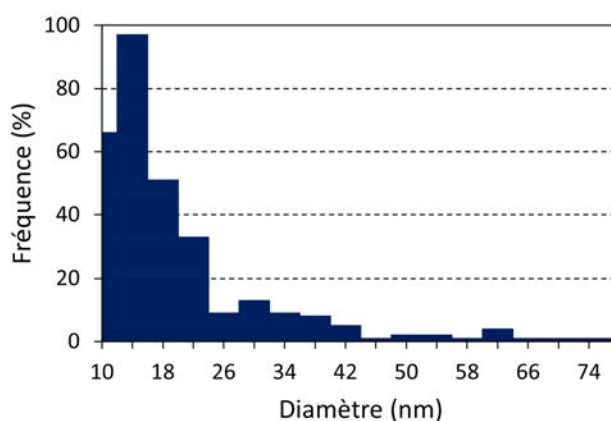


FIGURE 3.7 – Distribution du diamètre des domaines ordonnés dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O mesurée suite à l'analyse de quatre images en champ sombre comptant 305 domaines ordonnés.

La présence de tâches de surstructure en diffraction électronique signifie que les objets observés au MET, associés à une mise en ordre de l'oxygène, présentent des plans diffractants différents de ceux de la matrice et devraient donc faire apparaître des pics de diffraction supplémentaires en diffraction conventionnelle. Si nous considérons les trois structures les plus courantes dans les cas de mise en ordre de l'oxygène, c'est-à-dire les "sous-oxydes" Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O présentés dans le Chapitre 1, nous obtenons les différents diffractogrammes

théoriques présentés sur la Figure 3.8. Nous pouvons observer que les phases Ti_6O et Ti_3O présentent des pics de grande intensité qui sont systématiquement très légèrement à gauche de ceux de la matrice α du fait des paramètres a et c plus grands. Les diffractogrammes de ces phases font également apparaître des pics supplémentaires de plus faible intensité (en raison du facteur de structure). La phase Ti_2O , quant à elle, a un paramètre a plus petit, décalant certains pics dont la contribution du paramètre c est plus faible, vers les grands angles. Aucun pic supplémentaire n'est cependant observable par rapport à la phase α du titane.

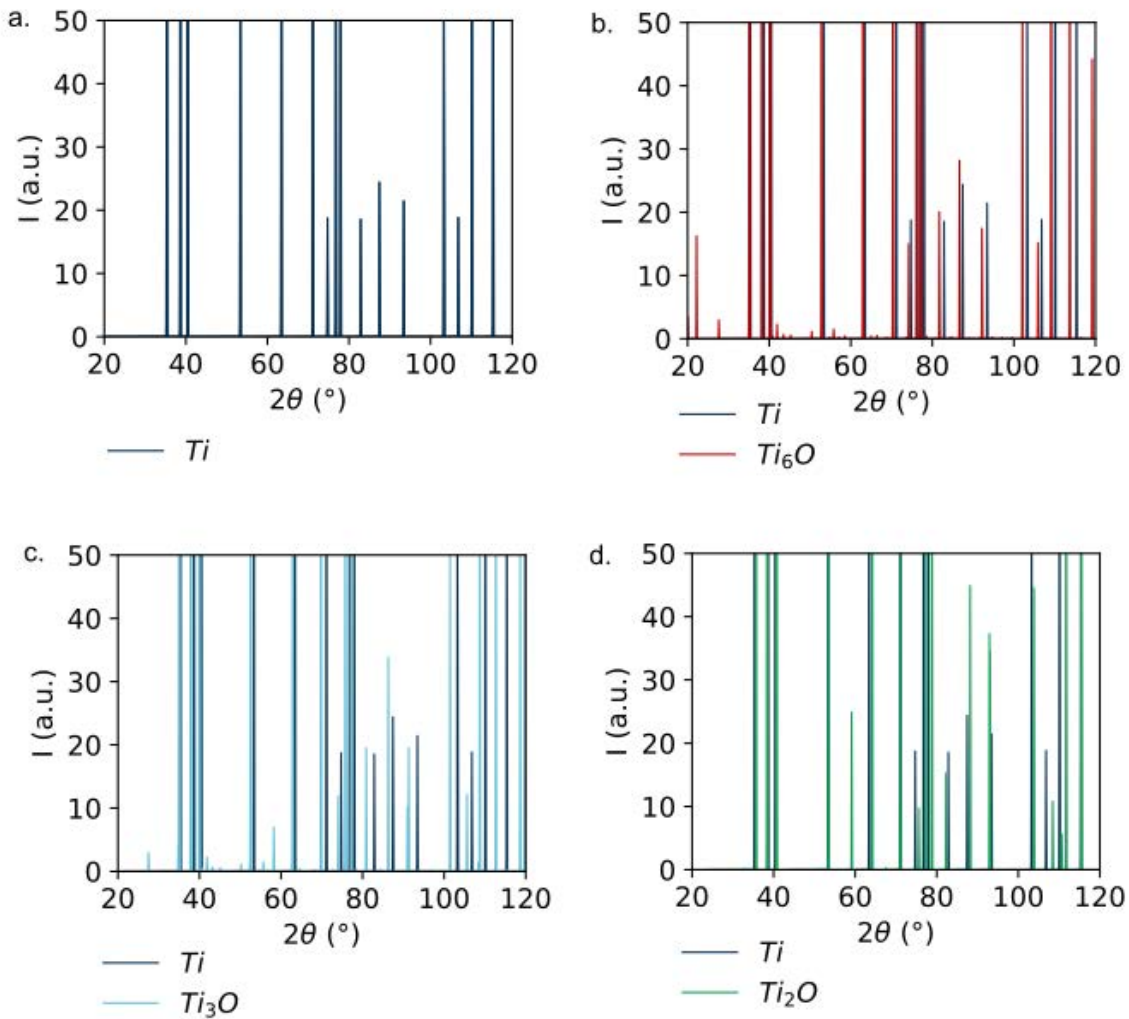


FIGURE 3.8 – Diffractogramme théorique a. de la phase titane α auquel sont ajoutés les diffractogrammes théoriques des phases ordonnés de b. Ti_6O , c. Ti_3O et d. Ti_2O

Or, sur le diffractogramme expérimental de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé (Figure 3.9), nous pouvons remarquer qu'aucun pic supplémentaire n'est détecté.

Il est à noter que le même type d'expérience, conduit sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL, a produit des résultats comparables et qu'aucun pic de diffraction supplémentaire n'a pu être identifié (Figure 3.10). Ces observations sont par ailleurs comparables aux précédents résultats obtenus sur l'alliage Ti-0,6O, pour lequel la

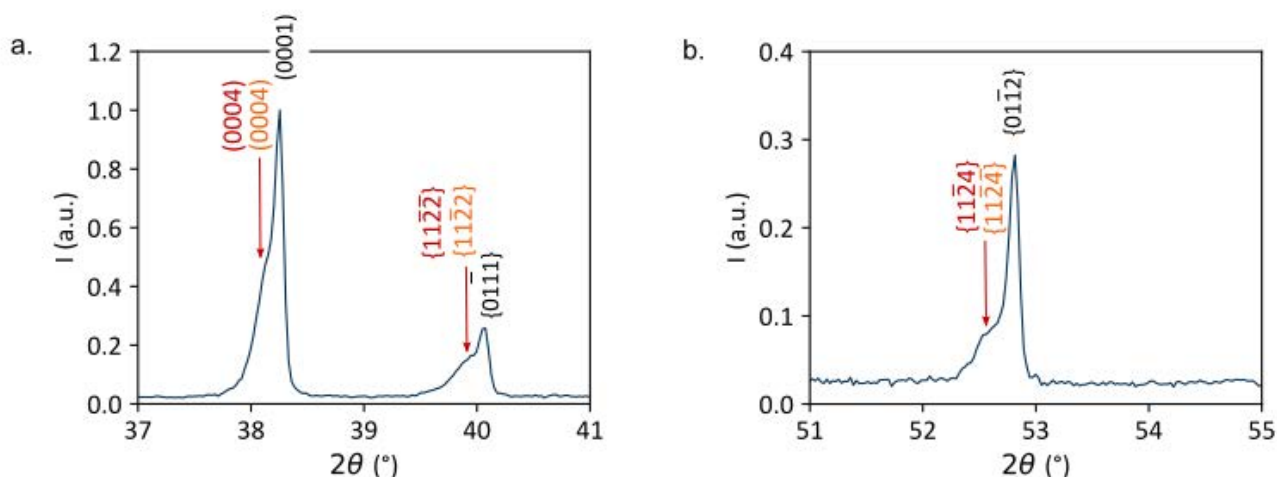


FIGURE 3.9 – Agrandissement sur les pics de diffraction a. basal (0001), pyramidal {0111} et b. {0112} à partir du diffractogramme de Ti-4,5Zr-0,6O montré sur la Figure 3.2. Les flèches mettent en évidence les épaulements à gauche des pics de la matrice. Les plans de diffraction de la matrice sont indiqués en noir et les plans de la phase supplémentaire Ti_6O ou Ti_3O sont indiqués en rouge et orange, respectivement.

présence de nano-domaines de type Ti_6O a été clairement confirmée par imagerie MET [8]. Par comparaison avec les diffractogrammes théoriques, l'absence de pics supplémentaires sur les diffractogrammes expérimentaux peut être raisonnablement expliquée par la très faible intensité théorique associée à certains pics (qui se trouvent être les pics "isolés" par rapport à ceux de la phase α du titane). Par conséquence, ces pics, pourtant discriminants, pourraient se trouver confondus avec la ligne de base du signal. Cette hypothèse paraît d'autant plus raisonnable ici car, les domaines ordonnés étant généralement nanométriques et avec un faible nombre de domaines par unité de volume, cela peut justifier l'intensité encore plus faible des pics supplémentaires correspondant à cette phase ordonnée et d'une difficulté supplémentaire à les détecter correctement en diffraction conventionnelle.

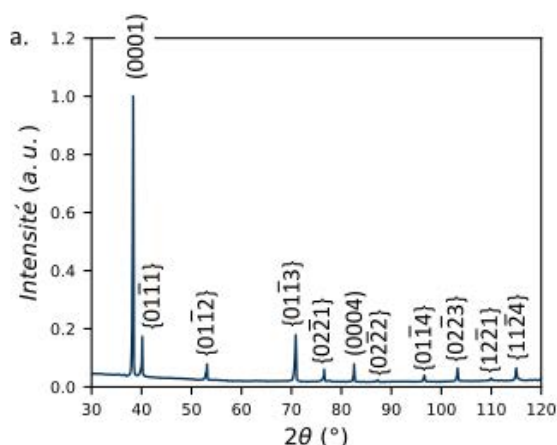


FIGURE 3.10 – Diffractogramme de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O réalisé sur la ligne Diffabs au Synchrotron SOLEIL.

Dans la cas présent, tout comme dans l'alliage Ti-0,6O, l'observation claire et systématique d'épaulements à

gauche des pics de la matrice rendent néanmoins compte de la présence de pics additionnels à ceux de la phase α du titane (Figure 3.9). Considérant les diffractogrammes théoriques présentés plus haut, la position systématique des épaulements à gauche permet donc de retirer la phase Ti_2O des structures envisagées (pour laquelle les pics seraient décalés vers les grands angles). Sur la base des indexations théoriques, une mise en ordre du type Ti_6O ou Ti_3O reste donc possible et donne lieu à des premières possibilités d'indexation. Les plans diffractants des phases Ti_6O et Ti_3O sont donc indiqués sur les agrandissements du diffractogramme sur la Figure 3.9 en rouge et en orange, respectivement.

Ces premières observations des précipités montrent que la mise en ordre de l'oxygène dans l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O semble relativement similaire à celle déjà observée dans Ti-0,6O de par la taille des domaines ordonnés, qui est voisine dans les deux alliages, ainsi que par les caractéristiques en diffraction qui révèlent des épaulements à gauche des pics principaux de la matrice sans aucun pic de diffraction supplémentaire observable.

3.2.2 Structure de la phase ordonnée

L'observation de la mise en ordre de l'oxygène dans des alliages avec des teneurs en oxygène aussi faibles (0,6 mass%) pousse inévitablement à réfléchir à quelle serait la structure et la composition chimique des domaines ordonnés. En effet, les structures stœchiométriques (Ti_6O ou Ti_3O) envisagées d'après les analyses en diffraction des rayons X impliqueraient, si la stœchiométrie est respectée, à des concentrations massiques en oxygène de 4,8%, voire de plus de 8% pour la composition Ti_3O . Avant d'évaluer la composition chimique des domaines ordonnés, qui, d'après notre connaissance, n'a par ailleurs jamais été définie expérimentalement, même dans les alliages très concentrés en oxygène, il est possible de vérifier, par des considérations de diffraction électronique, que les structures Ti_6O ou Ti_3O sont envisageables.

Poulain *et al.* montrent qu'un ensemble de clichés de diffraction acquis dans un alliage binaire Ti-0,6O mettent en évidence des tâches de surstructures dans les axes de zone $[41\bar{5}6]$, $[10\bar{1}2]$ et $[11\bar{2}6]$ et une comparaison avec des données de diffraction électronique de la littérature considérant les structures Ti_6O et Ti_3O permet de déterminer que seule la structure Ti_6O est une hypothèse raisonnable pour obtenir les clichés de diffraction dans les axes de zone $[41\bar{5}6]$ et $[11\bar{2}6]$ [46]. Il s'agit d'une mise en ordre des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques, un plan de base (0001) sur deux étant occupé, avec à chaque fois un atome d'oxygène dans un site octaédrique A ou B, conduisant à un empilement de type AB.

Pour l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O laminé et recristallisé étudié ici, les trois axes de zones mentionnés plus haut présentent également des tâches de surstructure (Figure 3.11). Les tâches de surstructure qui s'illuminent sont situées aux mêmes endroits que celles observées dans l'étude précédente sur l'alliage Ti-0,6O [8, 46]. Les domaines ordonnés de cet alliage sont donc également de type Ti_6O .

Afin d'appuyer ce propos, la simulation¹ des clichés de diffraction dans les axes de zone $[11\bar{2}6]$ et $[41\bar{5}6]$ a permis

1. Le travail de simulation, réalisé par Sylvie Lartigue-Korinek et Régis Poulain est toujours en cours pour trouver une structure qui répon-

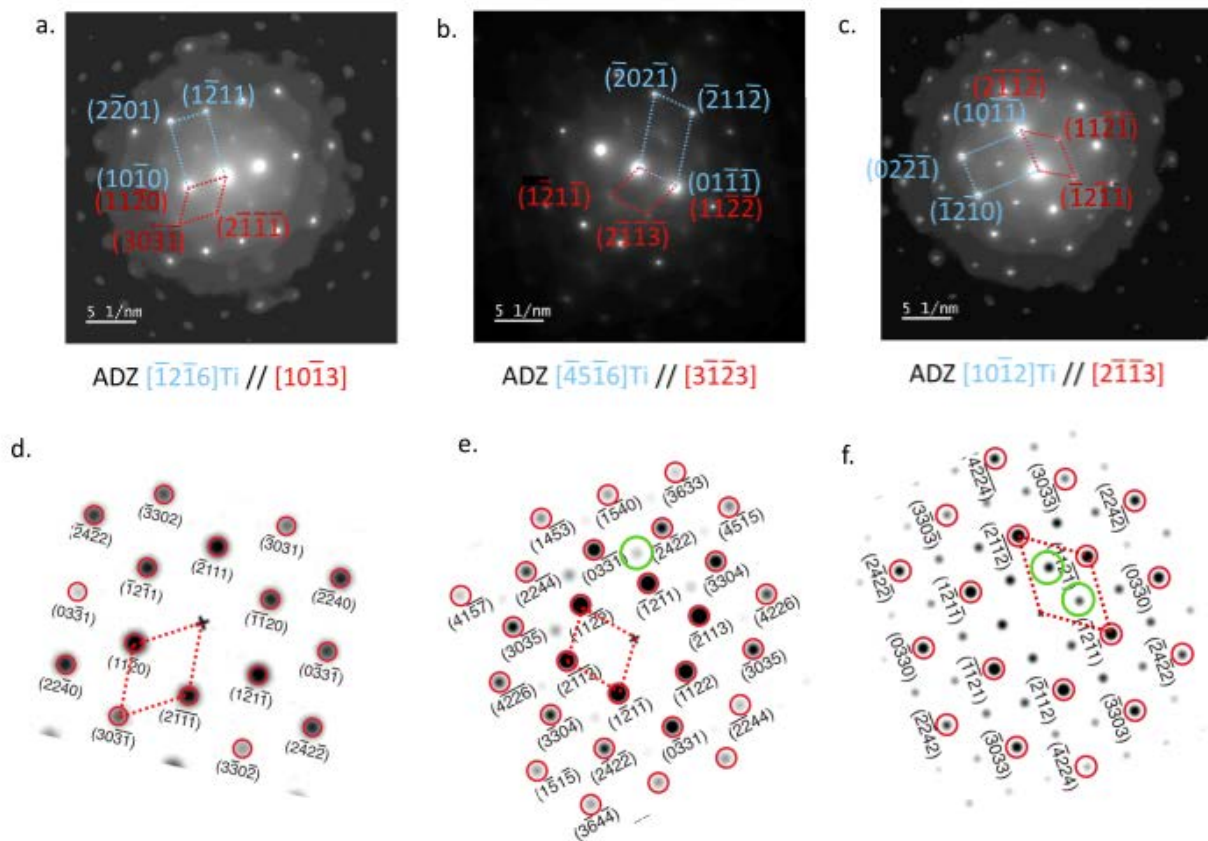


FIGURE 3.11 – Clichés de diffraction pris dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O laminé et recristallisé à partir de la billette. Les familles de plans correspondant à la matrice de titane et à la phase ordonnée de type Ti_6O sont indiquées en bleu et en rouge, respectivement, dans les axes de zone a. $[11\bar{2}6]$ b. $[41\bar{5}6]$ et c. $[10\bar{1}2]$. Les clichés de simulation sont issus de l'article de Poulain *et al.* pour chacun des axes de zone d. $[11\bar{2}6]$ e. $[41\bar{5}6]$ et f. $[10\bar{1}2]$.

de retrouver les tâches de surstructure observées expérimentalement (Figure 3.11a.-d. et b.-e.).

Cependant, une analyse plus poussée des clichés simulés de la phase Ti_6O "parfaite" et des clichés de diffraction expérimentaux, notamment dans l'axe de zone $[10\bar{1}2]$ (Figure 3.11c.) a montré qu'il existe un léger écart structural entre nos présentes observations et la présence d'une phase Ti_6O à la stœchiométrie "parfaite". En effet, on peut obtenir une correspondance exacte entre les clichés simulés et expérimentaux à la seule condition de supprimer un des éléments de symétrie (miroir à glissement) de la structure Ti_6O théorique. Les clichés de diffraction ainsi simulés sur la Figure 3.11 ont été réalisés en supposant une structure sous-stœchiométrique, avec une composition chimique différente entre deux plans (0001) [46]. L'abaissement d'un élément de symétrie entre deux plans basaux successifs a ainsi rendu possible l'illumination des tâches de surstructure dans cet axe de zone, qui ne seraient pas visibles si une structure "stricte" Ti_6O avait été considérée.

Considérer une structure sous-stœchiométrique ne semble pourtant pas convenir tout à fait, car on observe des tâches supplémentaires sur les clichés simulés des axes de zone $[41\bar{5}6]$ et $[10\bar{1}2]$ (certains sont entourés en vert sur les clichés de diffraction sur la Figure 3.11e. et f.), qui ne sont pas détectées expérimentalement.

draient aux différents résultats expérimentaux acquis

Si l'hypothèse d'une trop faible intensité non détectée par le MET utilisé est évoquée, ces résultats motivent à reconsidérer l'hypothèse d'une sous-stœchiométrie et d'une composition différente des plans basaux. En effet, l'origine de cette différence entre expérience et théorie peut, en fait, provenir de différentes raisons et nous amène à réfléchir sur les différentes façons de briser cette symétrie miroir pour être cohérent avec les clichés expérimentaux.

On pourrait ainsi :

- Considérer une structure sous-stœchiométrique, comme déjà proposé [46] : la structure ordonnée obtenue est alors de type Ti_6O mais présente une chimie "appauvrie" en oxygène par rapport au composé théorique et donc des sites interstitiels vides.
- Considérer un empilement A^*A^* plutôt que A^*B^* , d'après la définition dans la partie 1.1.2.5 et rappelée sur la Figure 3.12. En effet, l'énergie de stabilisation pour l'empilement A^*B^* est plus faible que celle de l'empilement A^*A mais des calculs *ab-initio* montrent néanmoins que cette différence est très faible et qu'une structure avec un empilement A^*A peut, par conséquence, également être envisagée [139].
- Introduire des lacunes de titane. Cela revient à introduire des sites vacants à la place des atomes de titane. Par conséquence, la structure cristallographique présenterait une composition sur-stœchiométrique, ce qui serait surprenant dans des alliages contenant déjà si peu d'oxygène.

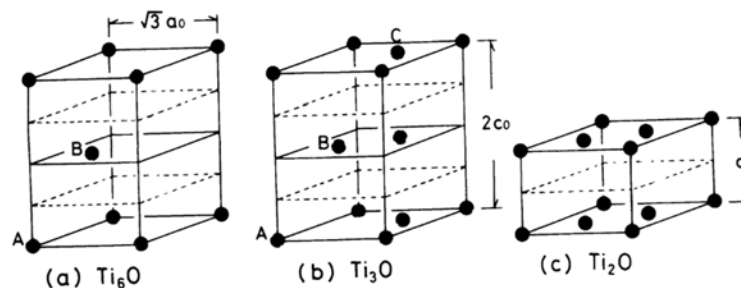


FIGURE 3.12 – Schémas de la mise en ordre des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques de la maille hcp du titane pour les compositions suivantes, de gauche à droite : Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O [47].

Afin d'essayer de mieux comprendre l'organisation de la mise en ordre de l'oxygène dans les alliages $TiZrO$, et de mettre en compétition ces différentes hypothèses, nous avons réalisé des analyses plus poussées à partir d'images MET acquises en haute résolution.

La Figure 3.13a. représente donc la structure Ti_6O théorique (stœchiométrique) avec les atomes de titane en bleu et les atomes d'oxygène en rouge qui n'occupent qu'un site interstitiel sur les trois et décrivent un empilement de type A^*B^* . Cette structure se retrouve sur l'image en haute résolution dans le mode iDPC (integrated Differential Phase Contrast) réalisée par Zachary Kloenne à l'Ohio State University dans l'alliage ternaire $Ti-4,5Zr-0,6O$ recuit à $200^\circ C$ pendant 72 heures (Figure 3.13c.). L'axe de zone $[0002]$ dans lequel est pris l'image permet de bien

distinguer la structure hexagonale décrite par les atomes de titane et identifiée en orange. Des signaux de plus faible intensité sont identifiés dans les sites octaédriques et correspondent à des atomes d'oxygène. Le profil d'intensité (Figure 3.13d.) correspondant à la ligne verte indiquée sur la Figure 3.13c. permet de bien distinguer les colonnes d'atomes de la matrice très intenses en comparaison aux intensités mesurées au niveau des sites octaédriques.

Les atomes d'oxygène indiqués par des ronds roses ou rouges apparaissent clairement, malgré leur plus faible intensité que celle des atomes de titane plus lourds qui décrivent l'arrangement hexagonal. C'est l'avantage d'une image en mode iDPC, qui est une technique d'imagerie à balayage permettant de détecter les éléments de faible numéro atomique Z (ici l'oxygène) avec un important contraste et explique la bonne résolution des colonnes atomiques, malgré leur plus faible intensité [140, 141]. Cette image montre d'abord sans ambiguïté que les atomes d'oxygène se trouvent bien dans les sites octaédriques, comme attendu par les calculs thermodynamiques. Cependant, en comparant finement la structure de Ti_6O théorique (Figure 3.13a.) et l'image en haute résolution (Figure 3.13c.), on peut observer que le site interstitiel C (indiqué en rose) est également occupé. Cela signifie que l'oxygène peut se trouver dans les trois sites notés A, B et C, alors que seulement deux positions sont occupées (A et B, arbitrairement) selon la structure théorique Ti_6O . Si la structure observée ne respecte pas l'empilement A^*B^* attendu pour la structure Ti_6O , les intensités mesurées ne permettent pas non plus d'obtenir l'empilement A^*A suspecté plus tôt pour briser la symétrie. Ici, avec tous les sites occupés, on peut faire l'hypothèse qu'il s'agit en fait d'un empilement de type A^*B^*C ou $A^*B^*C^*B$. Le profil d'intensité établi selon la ligne bleue sur la Figure 3.13c. montre bien que les trois sites interstitiels A, B et C présentent une intensité équivalente (Figure 3.13e.). Or, l'intensité d'une colonne n'est pas directement reliée à la position des atomes dans la colonne mais au taux d'occupation des atomes (ou composition chimique) dans chacune des colonnes. On peut donc supposer que les atomes d'oxygène occupent les trois sites de façon équivalente, avec un possible empilement A^*B^*C et dans tous les cas une mise en ordre qui ne correspond pas à la structure Ti_6O théorique.

Pour obtenir des informations complémentaires sur le remplissage des sites octaédriques de l'oxygène, une image en haute résolution dans l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ devrait être réalisée. Cela correspondrait à la représentation donnée sur la Figure 3.13b. et permettrait de déterminer l'empilement des sites octaédriques. Cependant, imager les domaines ordonnés en haute résolution présente une difficulté supplémentaire du fait de la structure même de Ti_6O et de sa relation d'orientation avec la matrice : si on réalise une image dans les axes de zone qui permettent de voir les tâches de surstructure, les atomes d'oxygène se trouvent être dans les mêmes colonnes atomiques que les atomes de titane et ne peuvent donc donner aucune information sur la position des atomes d'oxygène. Et selon les axes de zone dans lesquels on pourrait voir les atomes d'oxygène en haute résolution, il n'y a pas de tâches de surstructure car les tâches de diffraction de Ti_6O sont alors superposées à celles de la matrice α . L'obtention d'une image en haute résolution est donc très exigeante et cette étude, toujours en cours, a entre autre pour objectif d'obtenir une image dans l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ qui permettrait de répondre à une partie des questions sur la structure de ces objets ordonnés.

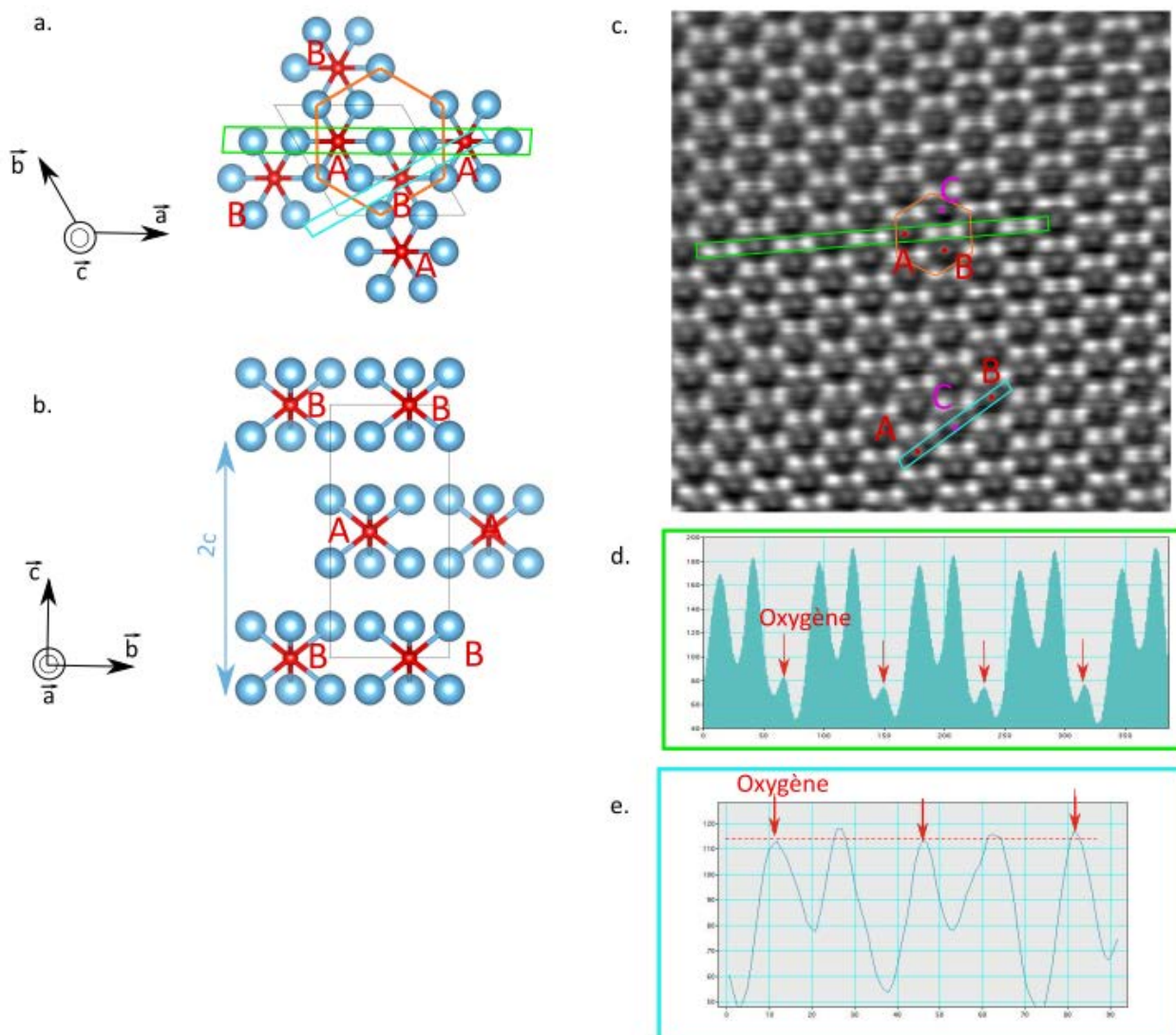


FIGURE 3.13 – a. et b. Schémas de la structure Ti_6O obtenue avec le logiciel VESTA selon deux orientations. Les sites interstitiels A et B occupés par l'oxygène sont indiqués en rouge. La maille hexagonale du titane est vue selon l'axe \vec{c} et reportée en orange sur c. l'image en haute résolution en mode iDPC dans l'alliage $Ti-4,5Zr-0,6O$. Les sites octaédriques occupés par l'oxygène d'après la structure théorique sont indiqués en rouge tandis le troisième site qui devrait être inoccupé est indiqué en rose. d. et e. Intensités du signal mesurées le long des bandes verte et bleue, respectivement, indiquées sur a. et c.

Si nous reprenons le profil d'intensité de la Figure 3.13d., nous pouvons constater une anomalie sur les pics intenses correspondant aux positions du titane. En effet, il s'agit pour ce profil de deux colonnes de titane, suivies d'un site octaédrique en position A et ainsi de suite. On distingue ainsi clairement deux pics intenses correspondant aux colonnes contenant les atomes de titane suivis d'un pic moins intense pour l'oxygène dans le site octaédrique A. Il est important de rappeler que l'intensité mesurée est la somme des contributions de tous les atomes dans la colonne atomique (ici selon l'axe \vec{c}) et les deux colonnes de titane sondées à la suite devraient donc présenter la même intensité. Cependant, un rapport d'intensité de 1,1 est ici mesuré. Cet écart entre les pics d'intensité

n'est probablement pas du à la présence de l'oxygène, étant donné que les deux sites sont positionnés de façon symétrique à la même distance des atomes d'oxygène environnants. Une des hypothèses est donc qu'il pourrait y avoir une différence de taux de remplissage pour deux colonnes de titane adjacentes. Ces lacunes en titane, déjà évoquées précédemment pour expliquer les clichés de diffraction, pourraient être envisageables pour expliquer cet écart, bien qu'une sur-stœchiométrie en oxygène que cela impliquerait soit difficile à expliquer. Une autre hypothèse envisageable ne porte pas directement sur la seule présence du titane mais repose sur le rôle et la position (aléatoire ou non) des atomes de zirconium pour lesquels nous n'avons à ce stade aucune donnée.

De fait, le zirconium se situe en position substitutionnelle dans la maille de titane donc, considérant ici les colonnes d'atomes intenses, le zirconium peut également intervenir et contribuer significativement à l'intensité intégrée du signal. En théorie, les atomes de zirconium se placent de façon aléatoire en substitution, nous devrions donc pouvoir trouver statistiquement la même proportion de zirconium dans chacune des colonnes sondées et elles devraient ainsi présenter la même intensité. Par conséquent, une mise en ordre à courte distance du zirconium dans ces zones ordonnées pourrait expliquer l'écart mesuré entre deux colonnes successives. Nous émettons ici une hypothèse forte sur l'effet que pourrait avoir les atomes de zirconium sur la composition chimique des nanodomains ordonnés, et une comparaison avec des images réalisées dans un alliage binaire TiO permettrait dans un premier temps d'infirmer ou conforter cette hypothèse.

Ces résultats de microscopie en haute résolution ont néanmoins permis de rendre compte que la structure des objets ordonnés observés dans ces alliages dilués en oxygène était complexe et ne présentait pas la structure Ti_6O attendue, déduite initialement des analyses des diffractogrammes et des clichés de diffraction électronique. Par ailleurs, la différence entre les clichés de diffraction expérimentaux et simulés et la différence d'intensité des colonnes de titane en haute résolution ouvre des pistes de réflexions nouvelles et importantes pour ce travail, dans la mesure où elles introduisent des questions relatives à la chimie des nano-domaines par rapport à celle de la matrice. A ce stade de l'étude, s'il paraît relativement bien établi qu'une mise en ordre a effectivement lieu dans les alliages TiZrO étudiés ici, rien ne dit pour autant que celle-ci s'accompagne d'une forte partition ("clustering") des atomes d'oxygène entre la matrice et les domaines ordonnés. Il existe ainsi une possibilité à envisager, plutôt cohérente si on considère que les domaines ordonnés peuvent être aussi formés à la trempe, et qui repose sur l'hypothèse que la mise en ordre puisse se réaliser sans diffusion ou presque de l'oxygène, ce qui produirait des domaines ordonnés (de type Ti_6O , donc), mais présentant néanmoins une chimie proche de celle de la matrice.

3.2.3 La composition chimique des domaines ordonnés : une question encore ouverte

Comme abordé précédemment, l'existence de domaines ordonnés en oxygène amène rapidement à se questionner sur la distribution respective de l'oxygène entre la matrice de titane α et les domaines ordonnés. Des techniques d'analyses chimiques très poussées telles que la sonde atomique ou la spectroscopie de perte d'éner-

gie des électrons (EELS) n'ont pas permis, malgré de gros efforts, de détecter une ségrégation chimique dans les domaines ordonnés (Annexe A.2), ce qui laisse cette question scientifique importante complètement ouverte.

3.2.3.1 Étude des paramètres de maille dans l'alliage Ti-0,6O

Une autre approche pour obtenir des informations sur l'évolution de la chimie liée à la formation de ces domaines ordonnés est d'aborder la question par le suivi fin des paramètres de maille, à la fois pour la matrice et pour les domaines ordonnés, l'oxygène étant potentiellement distribué entre ces deux phases en présence. En effet, nous savons qu'une élévation de la teneur en oxygène dans le titane induit une augmentation des paramètres de maille a et c de la phase α , comme cela a été présenté dans la Section 1.1.2.2. Si cette augmentation est linéaire, il apparaît donc possible, à partir de valeurs de paramètres de maille a et c déterminés par la position des pics de diffraction, d'évaluer la teneur en oxygène de la phase α . Si l'on peut appliquer la même démarche pour la phase supplémentaire ordonnée en oxygène, l'une des difficultés rencontrée est notamment de savoir si ces épaulements sont dus à un enrichissement en oxygène ou à la seule structure cristallographique de Ti_6O (donc ordonnée). L'autre difficulté importante est que l'on peut faire l'hypothèse de la présence de fortes contraintes élastiques dans la microstructure, du fait des désaccords paramétriques entre les nano-domaines ordonnés et la matrice (comme montré précédemment sur la Figure 3.6). Il est donc important de noter que l'évolution des paramètres de maille se trouve être, au final, le résultat d'une convolution complexe de plusieurs paramètres distincts.

Pour essayer d'extraire des données quantitatives plus précises sur la chimie locale des domaines ordonnés, nous avons fait le choix de nous appuyer sur une série de calculs *ab initio* pour quantifier l'effet de la mise en ordre et de la teneur en oxygène sur les paramètres de maille d'une phase TiO . Ces calculs *ab-initio* ont été réalisés par Martin Talla Noutack (post-doctorant au CEA sous la direction d'Emmanuel Clouet) dans le cadre de l'ANR TiTol (Figure 3.14). Afin de s'affranchir, dans un premier temps, de l'effet spécifique du zirconium sur les paramètres de maille, nous avons considéré une maille simplifiée du système binaire TiO et les résultats présentés par la suite portent sur l'alliage binaire Ti-0,6O. Il s'agit ici de comparer des paramètres de maille en fonction de la teneur en oxygène : ne considérant ainsi que des valeurs relatives les unes avec les autres, on fait l'hypothèse que les contraintes internes interviennent de la même façon quelle que soit la teneur en oxygène, et n'influent pas sur les variations des paramètres de maille considérées ici.

La Figure 3.14 montre que pour une composition chimique donnée, les calculs prédisent qu'une mise en ordre de l'oxygène (cercles rouges) augmente le paramètre c et diminue le paramètre a . Pour une teneur en oxygène donnée $x(\text{O})$, et d'après les paramètres de maille a et c calculés sur la Figure 3.14, il est possible de déterminer les distances interréticulaires de quelques plans atomiques pour les phases désordonnée et ordonnée avec l'expression suivante :

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + h.k) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.1)$$

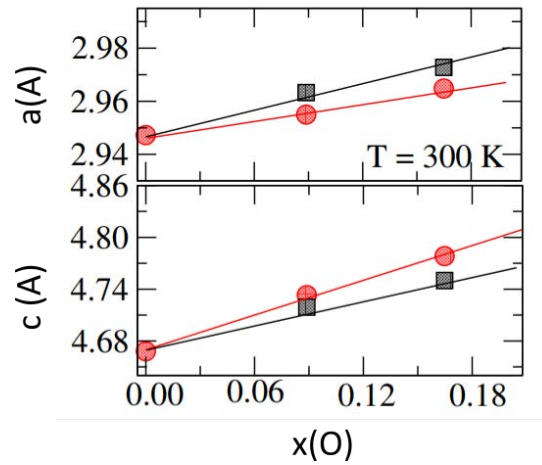


FIGURE 3.14 – Paramètres de maille déterminés à 300 K (25°C) par des calculs *ab-initio* pour différentes compositions du binaire TiO. Les cercles rouges correspondent aux domaines ordonnés avec cette composition et les carrés noirs à une solution solide désordonnée de même composition. Ici, $x(O)=N(O)/N(Ti)$ avec N le nombre d'atomes [139].

puis l'angle de diffraction 2θ pour une distance $d_{(hkl)}$ donnée :

$$2\theta = 2 \cdot \arcsin \left(\frac{\lambda}{2 \cdot d_{(hkl)}} \right) \quad (3.2)$$

Il est ainsi possible d'estimer d'une façon théorique la position relative des pics de la matrice et de la phase ordonnée avec l'hypothèse qu'elles possèdent la même teneur en oxygène. Comme la mise en ordre augmente le paramètre c , les atomes d'oxygène se plaçant dans les sites octaédriques, il est logique que la distance interréticulaire $d_{(0002)}$ soit plus grande pour Ti_6O que pour $Ti(O)$ et que le pic correspondant soit donc décalé vers la gauche. Inversement, la diminution du paramètre a suite à une mise en ordre augmente l'angle 2θ et devrait faire apparaître un épaulement sur la droite du pic $\{01\bar{1}0\}$ de la matrice par exemple. Sur le diffractogramme expérimental (Figure 3.9a.), ce pic est très peu intense en raison de la texture de la tôle recristallisée et ne permet pas, par simple observation, de trancher sur la position de l'épaulement. Cependant, concernant le pic pyramidal $\{01\bar{1}1\}$, on calcule, à partir des paramètres de maille a et c de la Figure 3.14 (à $x(O) = 0,09$ et $0,18$) et des équations 3.1 et 3.2, qu'une mise en ordre devrait induire un décalage de ce pic vers la droite. Ainsi, le seul moyen d'obtenir un épaulement sur la gauche est de supposer que la teneur en oxygène des domaines ordonnés est plus importante que dans la matrice.

Nous pouvons par ailleurs observer sur la Figure 3.14 que la mise en ordre de l'oxygène seule (la "différence" entre deux points, à composition donnée) a une influence beaucoup plus faible que la concentration en oxygène (la pente des droites) sur l'évolution des paramètres de maille. Par conséquent, si les domaines ordonnés se trouvent localement enrichis en oxygène, l'épaulement associé sera décalé vers les faibles angles, puisque les deux paramètres a et c ont tendance à augmenter avec la teneur en oxygène. L'influence de la mise en ordre seule,

qui contribue à décaler certains pics vers la droite, comme par exemple le pic relatif au plans $\pi_1 \{01\bar{1}1\}$, deviendra donc plus ou moins négligeable devant celle de la teneur en oxygène, en cas de fluctuation de cette dernière. Ainsi, la position des pics peut être, au premier ordre, associée à la composition en oxygène de la phase correspondante au pic. Un affinement Rietveld (Section B.5.5) a donc été réalisé pour déterminer les paramètres de maille de chacune des phases de la matrice et des domaines ordonnés.

Les paramètres de maille calculés à partir de l'affinement Rietveld des diffractogrammes expérimentaux sont reportés dans le Tableau 3.2.

Alliage	Phase	a (nm)	c (nm)
Ti pur	Matrice Ti	$0,29549 \pm 1.10^{-5}$	$0,46875 \pm 1.10^{-5}$
Ti-0,6O	Matrice Ti	$0,29534 \pm 1.10^{-5}$	$0,46959 \pm 1.10^{-5}$
	Ti ₆ O	$0,29626 \pm 4.10^{-5}$	$0,47094 \pm 2.10^{-5}$
Ti-4,5Zr-0,6O	Matrice Ti	$0,29605 \pm 9.10^{-6}$	$0,47092 \pm 1.10^{-5}$
	Ti ₆ O	$0,29727 \pm 4.10^{-5}$	$0,47264 \pm 3.10^{-5}$

TABLE 3.2 – Paramètres de maille de la matrice de titane α et des domaines ordonnés Ti₆O dans Ti-4,5Zr-0,6O et Ti-0,6O obtenus par affinement Rietveld

D'après les valeurs du Tableau 3.2, la phase ordonnée dans l'échantillon Ti-0,6O présente des paramètres de maille a et c supérieurs à ceux de la matrice de titane. Les épaulements dus à la mise en ordre de l'oxygène sont donc tous décalés vers les petits angles, ce qui d'après les remarques précédentes montre que la mise en ordre doit s'accompagner d'une augmentation locale de la teneur en oxygène afin d'éviter que certains pics ne soient décalés vers les grands angles. Cependant, il est important de noter que la paramètre a est difficile à déterminer du fait de la forte texture des échantillons étudiés. Par ailleurs, le paramètre a de la matrice dans l'échantillon enrichi en oxygène Ti-0,6O est légèrement inférieur à celui du titane pur (Tableau 3.2), ce qui n'est pas logique et rend compte de la difficulté à obtenir des valeurs fiables pour le paramètre a , dont la détermination dépend aussi du paramètre c puisque les pics relatifs aux plans prismatiques $\{01\bar{1}0\}$ sont trop peu intenses.

Pour remonter à la composition chimique de chacune des phases, il est nécessaire de connaître l'évolution théorique des paramètres de maille avec la teneur en oxygène. Pour cela, les coefficients linéaires ζ et γ ont été calculés à partir des données DFT présentées sur la Figure 3.14 :

$$\Delta a^{sim} = \zeta . x(O) \quad (3.3)$$

$$\Delta c^{sim} = \gamma . x(O) \quad (3.4)$$

avec Δa^{sim} et Δc^{sim} définis comme les différences de paramètres de maille a et c , respectivement, entre une phase de titane avec une composition $x(O)$ en oxygène et une phase de titane pur. Les calculs donnent $\zeta = 0,0166$ nm et $\gamma = 0,0505$ nm.

Suite à l'affinement Rietveld des diffractogrammes expérimentaux des alliages Ti-0,6O enrichis en oxygène et de titane pur, on peut déterminer les différences expérimentales Δa^{exp} et Δc^{exp} . Il faut alors retrouver la fraction atomique $x(O)$ de sorte que Δa^{exp} et Δc^{exp} se rapprochent de Δa^{sim} et Δc^{sim} , respectivement. Il faut donc minimiser par un ajustement moindre carré la fonction suivante :

$$f = (\Delta a^{exp} - \zeta \cdot x(O))^2 + (\Delta c^{exp} - \gamma \cdot x(O))^2 \quad (3.5)$$

La fonction est minimale pour :

$$x(O) = \frac{\zeta \cdot \Delta a^{exp} + \gamma \cdot \Delta c^{exp}}{\zeta^2 + \gamma^2} \quad (3.6)$$

Pour chacune des phases matrice et domaines ordonnés de l'échantillon Ti-0,6O, les différences avec les paramètres de maille de l'échantillon sans oxygène Δa^{exp} et Δc^{exp} ont permis de calculer la composition chimique $x(O)$. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3. Il a été mentionné que les paramètres de maille a de l'échantillon Ti-0,6O et du titane pur sont difficiles à déterminer par affinement Rietveld et les compositions chimiques sont donc calculées en prenant en compte soit les deux paramètres a et c soit seulement le paramètre c .

Phase	$x(O)$	c (mass%)
En prenant en compte a et c		
Ti	0,014	0,47
Ti ₆ O	0,044	1,5
En prenant en compte seulement c		
Ti	0,017	0,56
Ti ₆ O	0,043	1,4

TABLE 3.3 – Compositions chimiques dans l'alliage Ti-0,6O de chacune des phases matrice (Ti) et Ti₆O, obtenues suite aux calculs *ab-initio* et aux mesures en DRX

En prenant en compte l'affinement sur a et c on trouve pour la matrice une valeur de 0,47 mass% légèrement inférieure à la valeur attendue de 0,6 mass%. En revanche, si on prend en compte seulement le paramètre c , on trouve une valeur beaucoup plus proche (0,56 mass%) de la composition nominale (0,6 mass%). Cette différence est cohérente avec la remarque faite précédemment sur le paramètre a de la matrice dans Ti-0,6O anormalement

faible, qui fait donc diminuer la teneur $x(O)$ attendue. Pour la phase ordonnée, on retrouve une concentration d'environ 1,5 mass% en prenant en compte a et c . Cette valeur est certes supérieure à celle obtenue pour la matrice mais reste bien plus faible que la valeur de 5,4 mass% (17 at%) attendue pour la stœchiométrie 1/6. D'après les calculs *ab-initio* et les valeurs des coefficients ζ et γ calculées (Figure 3.14), il semblerait que la contribution de a sur la composition chimique $x(O)$ est trois fois moins importante que celle du paramètre c . Ainsi, il est normal de trouver des valeurs proches des compositions chimiques, en prenant en compte le paramètre a ou en le négligeant.

Ces résultats permettent de conforter l'idée que, une fois de plus, la mise en ordre présente dans les alliages de titane "dilués" en oxygène se distingue de celle observée précédemment dans des alliages fortement enrichis en oxygène. Par ailleurs, la faible différence de composition chimique entre les domaines ordonnés et la matrice conforte les résultats acquis par des techniques propres aux analyses chimiques, à savoir les techniques d'EELS et de sonde atomique.

3.2.3.2 Étude de la composition chimique des domaines ordonnés dans l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O

La relation entre les paramètres de maille et la teneur en oxygène est plus compliquée dans l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O car les calculs DFT prennent essentiellement en compte des interactions électroniques entre le titane et l'oxygène, et l'insertion de zirconium apporte une variable supplémentaire. De plus, le zirconium induit un effet sur les paramètres de maille du titane donc le décalage des pics de diffraction par rapport à ceux du titane pur ne peut plus être attribué au seul effet de l'oxygène. Cependant, nous avons vu précédemment que les profils d'intensité obtenus à partir d'une image haute résolution peuvent apporter des informations sur le taux d'occupation dans chacune des colonnes atomiques. En effet, l'intensité mesurée dépend du taux d'occupation des atomes présents ainsi que de leur numéro atomique respectif. La technique iDPC utilisée précédemment est certes avantageuse pour observer les éléments légers, mais cette technique est relativement récente et la relation entre les intensités mesurées et le numéro atomique n'est pas définie de façon claire [142]. Ainsi il a été décidé de travailler à partir d'une image réalisée dans le mode HAADF (High-angle Annular Dark Field - Imagerie Annulaire aux grands angles en Champ Sombre) pour lequel il a été déterminé que l'intensité mesurée est proportionnelle à Z^2 [143]. La Figure 3.13a. présente l'image en HAADF et filtrée ABSF (Average Background Subtraction Filter) [144] réalisée par Régis Poulain et Sylvie Lartigue-Korinek sur un MET corrigé² dans l'alliage Ti-9Zr-0,4O et selon l'axe de zone [0002]. Les atomes d'oxygène sont moins facilement discernables que sur l'image en mode iDPC mais un profil d'intensité permet de rendre compte des deux pics intenses des colonnes de titane / zirconium en substitution et des pics moins intenses des colonnes d'oxygène. Les mêmes colonnes atomiques encadrées en bleu sur la Figure 3.15a. sont considérées sur l'image originale et sur l'image filtrée pour établir les profils des Figures 3.15b. et 3.15c., respectivement. Il est important de noter que les profils sont similaires à ceux obtenus dans le mode iDPC (Figure 3.13), ce qui confirme

2. Observations faites avec un MET corrigé des aberrations JEOL ARM 200 CF sur la Plateforme de Microscopie Électronique Avancée de MPQ (Paris Diderot)

que les variations d'intensité faisant apparaître un signal dans les sites octaédriques sont bien dues à des atomes supplémentaires et non pas à un effet d'imagerie. Pour chacun des deux profils montrés ici, une ligne de base est définie par la droite en pointillés et celle pour l'image non filtrée est inévitablement plus haute, du fait du bruit avant l'application du filtre. Les pics correspondant aux atomes d'oxygène sont indiqués par des flèches rouges, et leur intensité $I(O)$ représente la différence entre le maximum du pic et la ligne de base. Pour les pics de titane, comme déjà mentionné plus tôt, les deux pics successifs n'ont pas la même intensité, c'est donc la moyenne de leur différence avec la ligne de base qui sera considérée par la suite et sera notée $I(Ti)$. Le rapport $(\frac{I(O)}{I(Ti)})_{exp}$ vaut 0,26 et 0,30 dans le cas du profil produit avec l'image initiale et l'image filtrée, respectivement. Ces deux valeurs sont relativement proches, confirmant ainsi que le filtre permet d'améliorer la qualité du signal sans pour autant altérer les rapports d'intensité mesurés. Par la suite, le rapport de 0,30 sera considéré.

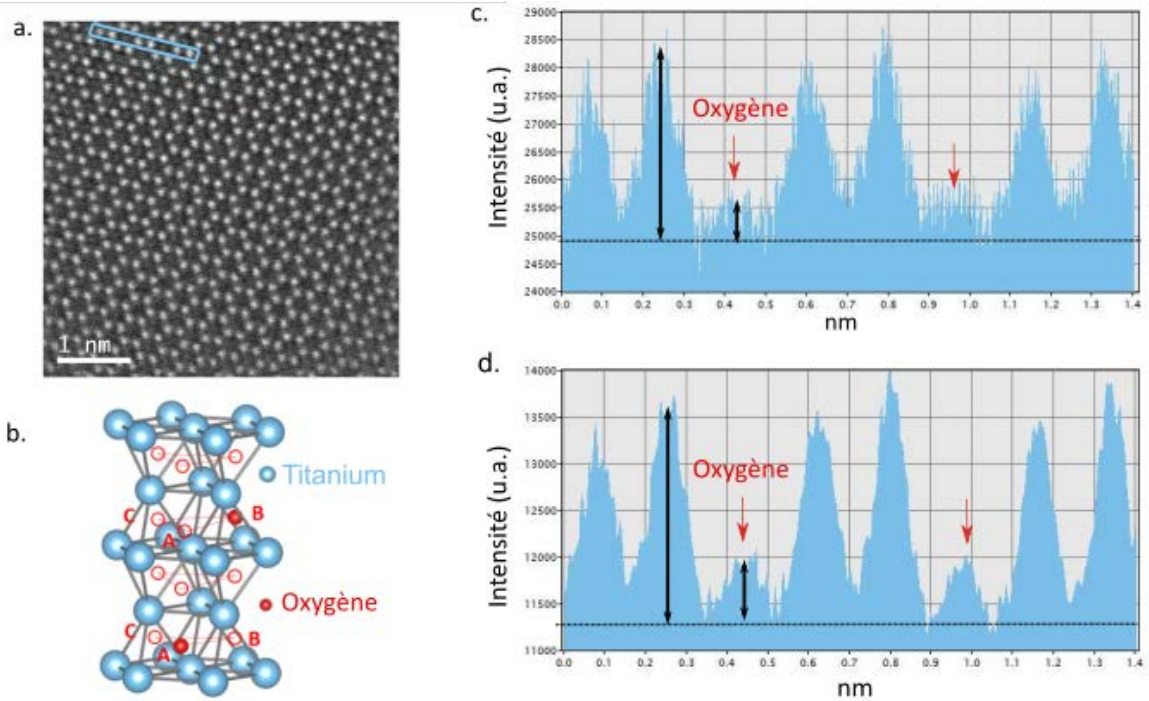


FIGURE 3.15 – a. Image haute résolution en HAADF avec un filtre ABSF dans l'alliage Ti-9Zr-0,4O. Le profil des colonnes atomiques encadrées en bleu sur a. est montré c. pour l'image non filtrée et d. pour l'image filtrée. b. Représentation schématique de la maille de titane [139].

Pour simplifier la discussion, on peut supposer ici que les colonnes atomiques en substitution sont uniquement remplis par des atomes de titane, et ne contiennent pas de zirconium. On peut ainsi écrire une relation entre l'intensité mesurée $I(Ti)$ et $Z(Ti)$ en introduisant le taux d'occupation x_{Ti} et un coefficient arbitraire γ :

$$I(Ti) = \gamma \cdot x_{Ti} \cdot Z(Ti)^2 \quad (3.7)$$

Et de façon symétrique pour les colonnes atomiques moins intenses contenant les atomes d'oxygène :

$$I(O) = \gamma \cdot x_O \cdot Z(O)^2 \quad (3.8)$$

Or, dans la maille de Ti_6O représentée sur la Figure 3.13b., une colonne d'oxygène contient seulement un atome sur la hauteur $2c$ alors qu'une colonne de titane contient deux atomes sur cette même hauteur. Le rapport d'intensité mesuré devrait être égal à $\frac{Z(O)^2}{2 \cdot Z(Ti)^2}$, qui vaut 0,07. Le rapport d'intensité de 0,30 est donc quatre fois supérieur à la valeur attendue. Pour expliquer cet écart, une idée serait de tenir compte du fait que des atomes de zirconium pourraient se trouver en substitution dans les colonnes de titane, mais le zirconium étant plus lourd que le titane, la valeur à atteindre pour le rapport des Z^2 serait encore plus faible que 0,07. Donc, dans tous les cas, le rapport d'intensité trop élevé signifie que l'intensité des colonnes de titane/zirconium (notée $I(Ti/Zr)$) mesurée est trop faible ou celle des colonnes d'oxygène trop élevée. Une déplétion en titane et/ou un enrichissement en oxygène pourrait expliquer cet écart à la valeur théorique calculée plus haut. On peut par exemple imaginer que les atomes d'oxygène occupent tous les plans contenant des sites octaédriques et non pas un sur deux comme cela est proposé pour la structure Ti_6O théorique (Figure 3.13b.). Une fois de plus, la structure Ti_6O est ici remise en question, tant d'un point de vue de la chimie que d'un point de vue de la structure cristallographique.

Par ailleurs, même en considérant la structure Ti_3O , qui serait une alternative possible si on rappelle que, dans cette structure, les trois sites octaédriques A, B et C sont occupés par des atomes d'oxygène, cela ne change rien au fait que la condition de n'avoir qu'un plan de base sur deux occupé ne serait toujours pas respectée, d'après les intensités mesurées.

Cependant, on rappelle que dans le système ZrO , l'oxygène a tendance à se mettre en ordre dans tous les plans interstitiels selon l'axe \vec{c} , donc l'idée que l'oxygène se mette en ordre dans tous les plans serait en accord avec un enrichissement ou une mise en ordre du zirconium.

Ces différentes réflexions doivent cependant être considérées avec de grandes précautions, car il est possible qu'une normalisation des intensités par le faisceau incident soit nécessaire pour obtenir des intensités absolues fiables [145]. Nous faisons ici l'hypothèse que le faisceau incident ainsi que l'épaisseur de lame ont la même influence sur les colonnes d'atomes de titane / zirconium que sur les colonnes d'atomes d'oxygène et que les coefficients γ introduits dans les expressions 3.7 et 3.8 sont égaux. Cette hypothèse forte nous a permis de calculer quels devraient être les taux d'occupation x_{Ti} et x_{Zr} en titane et zirconium, respectivement, dans les colonnes de fortes intensités de sorte à avoir un rapport en Z^2 de 0,30. On suppose ici que tous les sites octaédriques occupés par les atomes d'oxygène sont remplis sur toutes les couches. Le taux d'occupation de l'oxygène sur la hauteur $2c$ est donc $x_O = 2$. Les taux d'occupation du titane x_{Ti} et du zirconium x_{Zr} sont additionnés en une valeur $X = x_{Ti} + x_{Zr}$ qui peut prendre des valeurs entre 0 (colonne vide) et 2 (tous les sites de la maille hexagonale sont occupés). Les conditions sont donc les suivantes :

$$\frac{I(O)}{I(Ti/Zr)} = \frac{x_O \cdot Z(O)^2}{((x_{Ti} \cdot Z(Ti) + x_{Zr} \cdot Z(Zr))^2} = 0,30 \quad (3.9)$$

et

$$0 \leq X = x_{Ti} + x_{Zr} \leq 2 \quad (3.10)$$

L'équation admet des solutions réelles pour un taux d'occupation total en titane et zirconium X compris entre 0 et 0,8. Donc pour retrouver les rapports d'intensité mesurés, il faudrait que dans les domaines ordonnés les atomes d'oxygène soient situés dans tous les plans contenant les sites octaédriques (et non pas un plan sur deux comme attendu pour la structure Ti_6O) et, qu'en plus, les atomes de titane et/ou de zirconium occupent moins de la moitié des sites de la matrice. Cela signifierait donc un fort enrichissement en oxygène dans les domaines ordonnés.

Pour retrouver des fractions atomiques, on considère le cas le moins extrême avec une déplétion minimale en titane/zirconium de 0,8. Cela signifie qu'il y aurait, dans la maille hexagonale du titane, $6 * 0,8 = 4,8$ atomes de titane/zirconium. Les atomes d'oxygène, étant dans les trois sites octaédriques A, B et C et dans tous les plans interstitiels, seraient au nombre de 6. Ainsi, la teneur atomique en oxygène serait de $x(O) = 0,55$. Cette valeur est très élevée et correspondrait à une stœchiométrie proche de TiO , et il serait surprenant de ne pas pouvoir la détecter par d'autres techniques d'analyses chimiques conventionnelles (la sonde atomique en particulier). De plus, cette teneur en oxygène est bien plus élevée que celle obtenue précédemment (0,04) pour l'alliage Ti-0,6O à partir des paramètres de maille. Il est certes possible que le zirconium ait un effet sur la partition chimique de l'oxygène, mais les domaines ordonnés étant sur beaucoup d'autres résultats similaires dans les alliages binaires TiO et ternaires $TiZrO$ (diffraction conventionnelle, diffraction des électrons, conditions d'observation...), cette forte ségrégation chimique détectée par MET en haute résolution nous pousse à discuter ces résultats. Nous pensons ici que les calculs réalisés à partir des intensités des colonnes atomiques reposent sur des hypothèses trop fortes et qu'une étude plus rigoureuse, en utilisant par exemple la méthode développée par Le Beau *et al.* [145] serait nécessaire pour accéder à des valeurs de taux d'occupation que nous pourrions admettre avec plus de certitude qu'ici. En effet, le fait de n'avoir jamais observé aucune ségrégation de l'oxygène dans les domaines ordonnés par des analyses chimiques (sonde atomique, EELS) nous pousse à considérer les calculs obtenus par diffraction des rayons X plus probables que ceux obtenus par l'analyse des intensités en HAADF. De plus, la ressemblance chimique entre la matrice et les nano-domaines ordonnés n'est pas surprenante si on rappelle que ces derniers sont observés après une trempe à l'eau, qui ne permettrait pas le temps aux atomes d'oxygène de diffuser et de se partitionner entre la matrice et les objets ordonnés.

Cette première partie montre de façon claire que la mise en ordre de l'oxygène sous forme de nano-domaines dans les alliages TiO et $TiZrO$ dilués en oxygène est complexe, tant d'un point de vue de la structure cristalline que des considérations chimiques. La nature même des domaines ordonnés, qui ont des caractéristiques cristallines

et chimiques proches de celles de la matrice, et qui sont par ailleurs de taille nanométrique en faible densité volumique, rend leur caractérisation plus difficile. Ces premiers résultats exposent cependant que, si les analyses en diffraction ont en premier lieu permis d'émettre l'hypothèse que l'oxygène s'ordonnait sous la forme de "sous-oxydes" de type Ti_6O , l'observation d'atomes d'oxygène dans les trois sites octaédriques ainsi que la nécessité de briser une symétrie sont en contradiction avec une structure de type Ti_6O . De façon encore plus surprenante, l'absence de ségrégation chimique dans les domaines ordonnés est en totale contradiction avec les mises en ordre étudiées jusqu'à présent dans les systèmes binaire TiO fortement chargés en oxygène (4,5 mass%). Ainsi, la mise en ordre pourrait se produire sans mouvement collectif des atomes d'oxygène et ne serait pas régie par des mécanismes diffusifs. L'hypothèse formulée ici justifierait que les domaines ordonnés puissent être observés après un refroidissement rapide par une trempe à l'eau et que la composition chimique obtenue soit très proche de celle de la matrice et ne puisse pas atteindre la stœchiométrie 1/6 suspectée au départ. Les conditions de formations des domaines ordonnés observés dans cette étude diffèrent de nouveau de ce qui était observé dans les alliages binaires TiO fortement alliés en oxygène (5,4 mass%), dans lesquels la mise en ordre de l'oxygène n'était possible qu'en induisant des forces thermiques à l'aide de chauffages de longue durée (1 semaine) à basse température (300-400°C). À ce stade de l'étude, le caractère *a priori* métastable des domaines ordonnés ainsi que leurs conditions de formation particulières nous poussent à questionner quels traitements thermiques permettrait leur stabilisation et quel serait leur domaine d'existence, probablement différent de ceux définis expérimentalement pour les "sous-oxydes" plus largement étudiés dans les systèmes binaires TiO enrichis en oxygène.

3.3 Domaine d'existence de la mise en ordre

La mise en ordre observée dans l'alliage $Ti-4,5Zr-0,6O$ semble être différente de celle des sous-oxydes classiques Ti_2O , Ti_3O et Ti_6O , en particulier par l'occupation des sites octaédriques par l'oxygène et la teneur en oxygène des zones ordonnées proche de celle de la matrice. C'est pourquoi on s'intéresse ici à leurs conditions de formation et leur domaine de stabilité thermique, potentiellement également différents de ceux des sous-oxydes.

3.3.1 Analyse de la stabilité thermique par des méthodes inspirées de la littérature

Les travaux des années 1960 relatifs aux sous-oxydes Ti_2O , Ti_3O et Ti_6O [9, 45, 51] utilisaient largement l'analyse thermique telles que la calorimétrie ou la résistométrie pour déterminer des températures de transition ordre / désordre. Ici, la résistométrie a été privilégiée pour suivre l'évolution de la résistivité des alliages de $Ti-4,5Zr-0,6O$ en fonction de la température. Cependant, la résistométrie est une technique complexe et quelques notions doivent d'abord être abordées afin de mettre en évidence l'intérêt de cette méthode et des informations qu'elle peut fournir sur les évolutions microstructurales liées à la présence de l'oxygène.

3.3.1.1 Mesures en chauffage continu en résistométrie

La résistométrie mesure la résistance électrique d'un matériau, qui correspond à sa capacité à résister au transfert du courant électrique. Les métaux sont de très bons conducteurs électriques avec une faible résistance électrique. C'est pourquoi un appareil avec une très grande sensibilité est nécessaire pour suivre l'évolution de la résistivité des métaux. Pour mesurer la résistance, le dispositif quatre points de la Figure 3.16 a été utilisé : un courant continu I est imposé entre deux extrémités d'une barre de métal et la différence de potentiel $V = V^+ - V^-$ entre ces deux extrémités est mesurée. $R = \frac{V}{I}$ est la résistance au flux d'électrons qui traverse l'échantillon, et elle est donc fortement dépendante des dimensions de l'échantillon. Si on la normalise par les dimensions de l'échantillon on obtient la résistivité ρ [146] :

$$\rho = \frac{R.S}{L_{V^+ - V^-}} \quad (3.11)$$

avec S la section transverse au flux électronique (donc ici la largeur multipliée par l'épaisseur de l'échantillon) et $L_{V^+ - V^-}$ la distance entre laquelle le potentiel est mesuré. La résistivité du titane pur à température ambiante varie légèrement selon les auteurs : $4,8.10^{-7}\Omega.m$ [147], $4,4.10^{-7}\Omega.m$ [148] ou $4,28.10^{-7}\Omega.m$ [149].

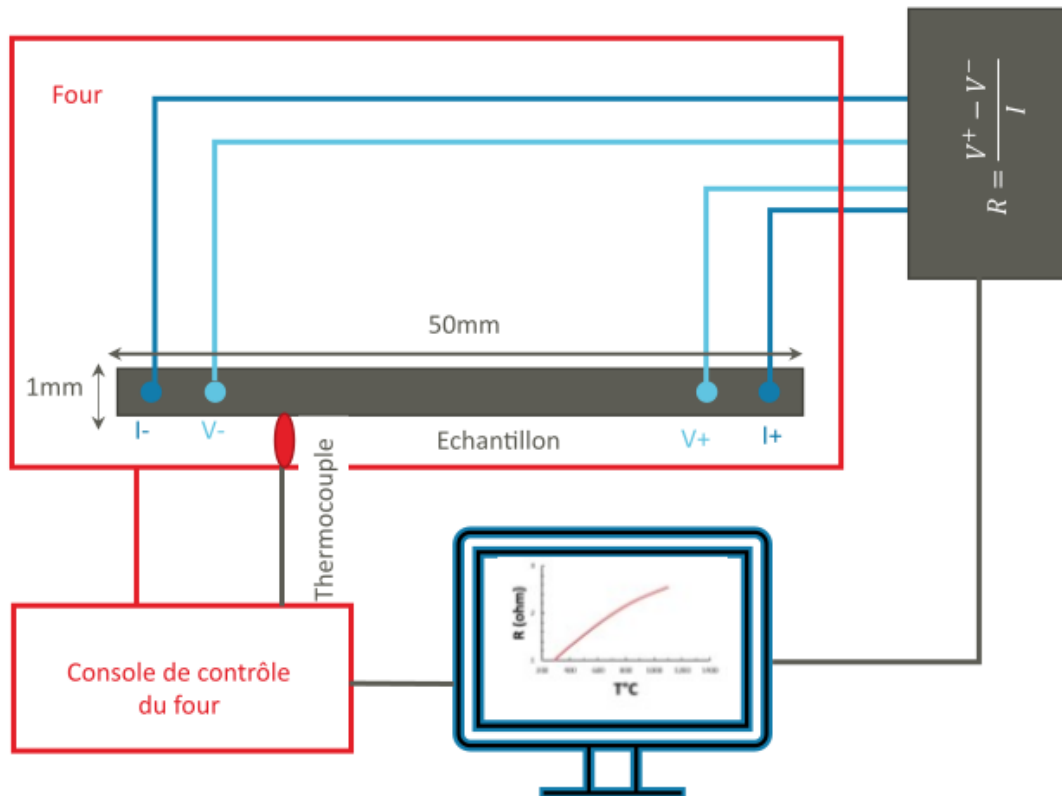


FIGURE 3.16 – Schéma du dispositif permettant de mesurer l'évolution de la résistivité en chauffage *in-situ*.

La propagation des électrons libres peut cependant être limitée par des obstacles qui peuvent être de nature statique (atomes en solution) ou dynamique (phonons) [150]. Les obstacles statiques incluent les éléments en solution solide, les précipités, les dislocations ou la distorsion du réseau. Les atomes interstitiels jouent un rôle important car ils impliquent des déplacements des atomes de titane de leur site initial, et il en résulte des distorsions du réseau cristallin : de nouveaux centres de diffusion sont créés et inhibent la propagation des électrons [148]. Par l'ajout d'éléments interstitiels, il y a ainsi un excès de résistivité par rapport au même alliage pur. En plus de ces obstacles statiques, l'augmentation de la température implique des vibrations du réseau par la propagation de phonons et participe ainsi à l'augmentation de la résistivité. Cette contribution dynamique est prédominante aux hautes températures et est notée $\rho_h(T)$ dans la loi de Matthiessen [151] :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_h(T) \quad (3.12)$$

La loi de Matthiessen permet de montrer la contribution des éléments d'alliage et de la microstructure ρ_0 indépendantes de la température et le terme $\rho_h(T)$ qui correspond à l'évolution de la résistivité du métal pur avec la température. Mais cette loi est valable avec des hypothèses assez strictes comme l'indépendance des impuretés avec la diffusion des phonons, ce qui est rarement le cas [152]. D'autres expressions pour l'évolution de la résistivité avec la température sont donc proposées [153, 154] :

$$\rho(T) = \frac{a + b_T.T}{1 + \beta.e^{\frac{-\Delta E}{k.T}}} \quad (3.13)$$

avec k la constante de Boltzmann, a la résistivité à température nulle (0 K), b_T la pente à température ambiante, ΔE la valeur effective de l'énergie d'activation de la transition des électrons vers la bande de conduction et β un coefficient empirique sans dimension, ces quatre derniers termes étant fonction de la concentration en interstitiel seulement et indépendants de la température T .

D'autres équations similaires mais avec le terme exponentiel au numérateur sont également évoquées [50, 150, 155], comme par exemple :

$$\rho(T) = a + b.T - p.e^{\frac{-q}{T}} \quad (3.14)$$

Les paramètres p et q sont indépendants de la température et ne dépendent donc que des éléments d'addition, contrairement à a et b qui dépendent de la température [155].

Quelle que soit l'expression utilisée, la résistivité tend vers a à température nulle ($T=0$ K) : a est donc la résistivité de l'alliage à 0 K et ne dépend que de la microstructure initiale de l'échantillon, indépendamment des effets thermiques.

Les effets des éléments en solution solide et de la température peuvent être appréhendés avec les courbes

de résistivité acquises en chauffage *in-situ* pour le titane pur (pris comme référence) et l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O. La Figure 3.17a. montre l'évolution de la résistance R pour les deux échantillons. Si l'évolution avec la température diffère entre les deux échantillons, la valeur initiale à température ambiante est similaire, la dimension des échantillons n'ayant pas été prise en compte. Il faut donc considérer la Figure 3.17b. représentant la résistivité ρ . L'excès de résistivité, soit la différence entre la résistivité à une certaine concentration et la résistivité du métal pur, est positif quand on augmente, même faiblement, le nombre d'atomes d'oxygène [156]. Dans cette étude, à 25°C, les résistivités du titane pur et de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O sont de $2,9 \cdot 10^{-7} \Omega.m$ et $6,0 \cdot 10^{-7} \Omega.m$, respectivement (ce qui est dans les ordres de grandeurs proposés par la littérature). Il est clair ici que l'ajout de 0,6 mass% d'oxygène et 4,5 mass% de zirconium augmente la résistivité électrique ρ par rapport à l'alliage non allié.

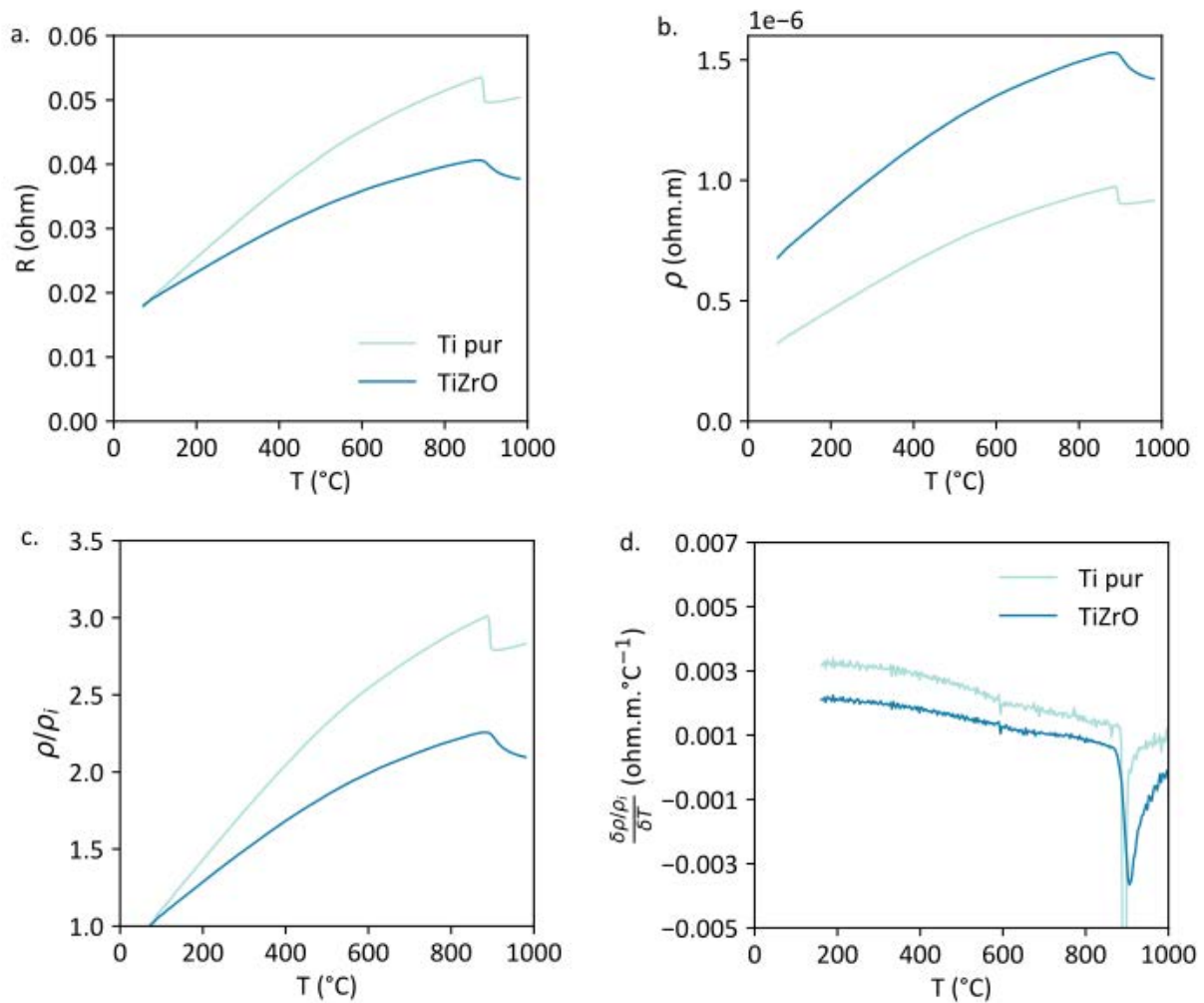


FIGURE 3.17 – a. Résistance, b. résistivité, c. résistivité normalisée par la résistivité à température ambiante ρ_i et d. dérivée de la résistivité en fonction de la température dans du titane pur (Ti pur) et l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O (TiZrO).

De plus, dans un certain domaine de basses températures (entre 0 et 450°C) [147], une approximation linéaire est possible :

$$\rho(T) = a + b_T \cdot T = \rho(T_0) \cdot (1 + \alpha_{resis} \cdot (T - T_0)) \quad (3.15)$$

avec $\rho(T_0)$ la résistivité à la température de référence et α_{resis} le coefficient thermique de résistivité, dont les valeurs pour le titane varient entre $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [147] et $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [148].

La Figure 3.17c. montre que les courbes de résistivité normalisées par la résistivité à la température de référence T_0 (ici 72°C) sont relativement linéaires jusqu'à environ 500°C avec des coefficients thermiques de résistivité de $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour le titane pur et de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O. On peut justifier la diminution du coefficient thermique α_{resis} dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O par l'interaction entre les atomes d'oxygène et de titane. En effet, l'oxygène implique un déplacement permanent des atomes de titane vers les atomes d'oxygène. Ainsi, si la teneur en oxygène augmente, ce déplacement permanent est plus important et les oscillations des atomes de titane dues à l'agitation thermique peuvent donc être négligées : la dépendance de la résistivité à la température est donc moins importante suite à l'ajout d'oxygène [154].

Pour les deux échantillons, la courbe décroît brutalement à 900°C . Cette transition à 900°C correspond à la transformation allotropique de la phase α à β . En effet, en plus de l'effet intrinsèque des vibrations thermiques qui augmente la résistivité, des processus de restauration, recristallisation, précipitation ou dissolution d'une phase s'accompagnent de la modification des obstacles mentionnés plus haut comme les dislocations ou les précipités, et peuvent ainsi impliquer des variations dans l'évolution de la résistivité. Ainsi, un changement de phase ou un phénomène de restauration ou recristallisation peut être suivi en fonction de la température lors d'essais en chauffage en continu ou en fonction du temps lors d'une mesure isotherme. Pendant un chauffage continu la diminution de la résistivité est associée à la dissolution d'une phase [157] car, au cours de la dissolution, il y a moins d'interfaces dans le volume considéré et donc moins d'obstacles à la propagation du courant électrique [158]. C'est pourquoi la dissolution de la phase α , qui se transforme en phase β , provoque une diminution du signal de résistivité sur la Figure 3.17. A l'inverse, une augmentation de la résistivité avec la température est généralement significative d'une précipitation (création d'interfaces) [159]. Le suivi cinétique de précipitation d'une phase est également possible durant un chauffage isotherme. Une loi de précipitation peut même être définie et permet de suivre l'évolution de la taille des précipités en fonction du temps à partir de courbes résistivité-temps [160]. De plus, pour d'importantes teneurs en oxygène, c'est la mise en ordre de l'oxygène qui joue le rôle dominant sur la résistivité excessive et non plus les atomes en solution solide. La modification de l'ordre lors d'un chauffage modifie ainsi l'évolution de la résistivité : proche la température pour laquelle le désordre intra-planaire s'opère, la résistivité diminue. Mais quand la perte d'ordre est totale, la résistivité augmente [50].

Ici, seule la transformation allotropique est observée, et l'ajout de zirconium et d'oxygène ne décale pas significativement la température de la transformation allotropique, bien que le caractère α -gène prévoyait un élargissement du domaine d'existence de la phase hexagonale α . Cependant, la transition est beaucoup moins abrupte dans

l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O que dans le titane pur, signifiant que le domaine de coexistence des phases α et β est plus large.

Le fait notable ici est qu'aucune autre rupture de pente due à une possible transition ordre / désordre n'est observée sur la Figure 3.17. Cela peut s'expliquer si la fraction volumique des domaines ordonnés est trop faible pour avoir une contribution suffisante à la résistivité par rapport aux effets de solution solide et d'agitation thermique. Il est également possible que le mécanisme de coalescence ou de dissolution se produise sur un domaine de température trop étendu pour que la différence de résistivité induite puisse être détectée. Ainsi, des rampes de chauffage plus rapides que 1°C/min ont été réalisées afin de fournir éventuellement une force motrice supérieure et une transformation plus abrupte capable d'induire une rupture de pente discernable (comme en calorimétrie différentielle). Des vitesses de chauffage de 5°C/min et 10°C/min ont donc été réalisées. Pour chacune des vitesses de chauffage, un échantillon de titane pur et de Ti-4,5Zr-0,6O ont été testés en parallèle, donc chauffés dans les mêmes conditions (Figure 3.18).

La Figure 3.18a. montre que la vitesse de chauffe a très peu d'effet sur l'évolution de la résistivité de TiZrO, les trois courbes se superposant presque. Cependant, la Figure 3.18b. illustre l'importance de la vitesse de chauffe sur le titane pur. Les coefficients thermiques α_{resis} du titane pur diminuent en effet de près de 50% entre l'essai à 1°C/min et celui à 10°C/min alors que ceux de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O restent proches de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Tableau 3.4). Le zirconium et surtout l'oxygène minimisent l'agitation thermique, ce qui amoindrit donc la contribution $\rho_{th}(T)$ (Relation 3.12) et implique qu'un changement de la vitesse de chauffe affecte moins l'alliage TiZrO que le titane pur.

	$\alpha_{resis} \text{ (1}^{\circ}\text{C/min)}$	$\alpha_{resis} \text{ (5}^{\circ}\text{C/min)}$	$\alpha_{resis} \text{ (10}^{\circ}\text{C/min)}$
Ti pur	$3,2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Ti-4,5Zr-0,6O	$2,1 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

TABLE 3.4 – Coefficients thermiques α_{resis} des essais de résistivité en chauffage sur Ti pur et TiZrO chauffés à différentes vitesses et calculés dans le domaine linéaire (de $\rho_i = 72^{\circ}\text{C}$ à 400°C).

Bien que de légères variations soient observées vers 150°C pour la vitesse de 5°C/min (Figure 3.18c.) et vers 350°C pour la vitesse de 10°C/min (Figure 3.18d.), elles concernent à la fois les courbes de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O ainsi que celles du titane pur. Ces incidents pourraient donc être dus à un changement microstructural de la matrice et ne peuvent pas être uniquement imputés à un changement concernant les domaines ordonnés. Des essais en chauffage continu, quelle que soit la vitesse de chauffage, ne permettent pas de détecter des variations de pente qui pourraient être attribuées à des transitions ordre / désordre, contrairement aux études précédentes concernant la mise en ordre de l'oxygène dans des alliages plus fortement alliés en oxygène [47, 50, 156].

D'autres approches doivent donc être employées en complément de ces premières analyses afin d'étudier la

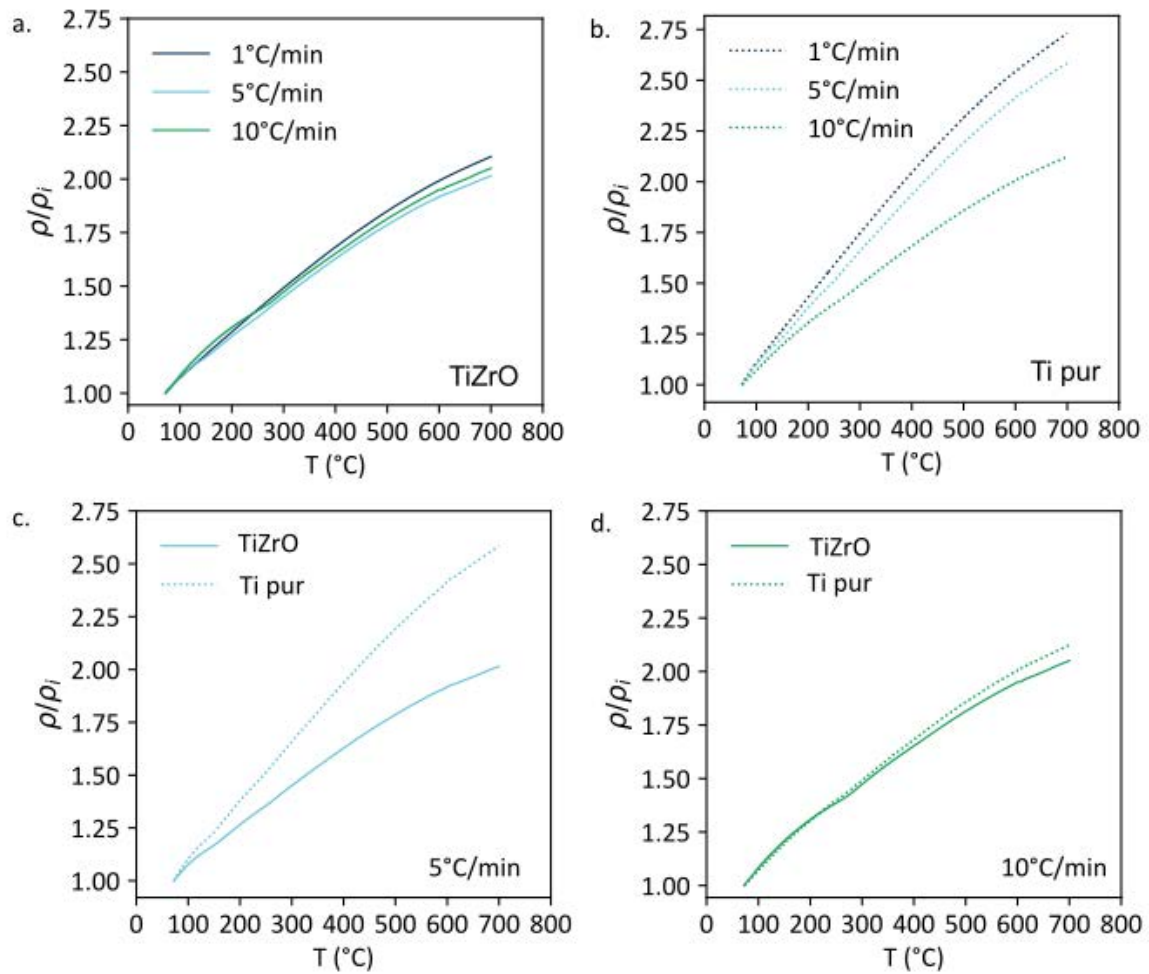


FIGURE 3.18 – Essais de résistivité *in-situ* en chauffage continu sur a. l’alliage Ti-4,5Zr-0,6O et b. Ti pur à différentes vitesses de chauffage. Les courbes de TiZrO et Ti pur à 5°C/min et 10°C/min sont reportées c. et d., respectivement. ρ_i est la résistance à la température de référence commune à tous les échantillons (72°C).

stabilité thermique des domaines ordonnés, par exemple les mesures de résistivité *in-situ* au cours de paliers isothermes. Cependant, de manière à avoir une idée des températures d’intérêt, des essais *in-situ* de nano-indentation en chauffage ont été entrepris avant de choisir des températures de recuits isothermes en résistivité.

3.3.1.2 Lien entre la perte de durcissement et la présence des domaines ordonnés

D’après les résultats dont nous disposons, les domaines ordonnés semblent jouer un rôle notable dans le durcissement des alliages TiO et TiZrO [133], et leur dissolution à une certaine température devrait donc s’accompagner d’une diminution de la limite d’élasticité et donc de la dureté. Par analogie avec certains travaux étudiant l’oxydation [35, 161, 162] ou la précipitation et dissolution de phases dans le titane [163, 164] à partir de données de dureté, la nano-indentation en température a été utilisée afin de suivre l’évolution des domaines ordonnés. Afin de pouvoir détecter une variation due aux domaines ordonnés dans l’évolution de la dureté, une comparaison avec du

titane pur dépourvu de domaines a été réalisée. La nano-dureté a été préférée à la micro-dureté pour sa plus grande sensibilité et parce que des essais en chauffage *in-situ* nécessitent une instrumentation de la mesure, qui est plus répandue sur des machines de nano-indentation, bien que le développement sur des machines de micro-dureté soit en cours [165]. La technique de nano-indentation instrumentée est différente des techniques de dureté classique car ce n'est pas la taille de l'empreinte qui est mesurée pour calculer une valeur de dureté mais l'évolution de la contrainte en fonction de la profondeur d'indentation de la pointe (Annexe B.7). Étant une méthode très sensible, la nano-indentation demande beaucoup de précautions quant à la préparation des échantillons et au calibrage de la machine. Pour valider la méthode, des indents en micro-dureté Vickers avec une force de 25 g ont également été effectués à température ambiante (Annexe [annexe:nano-indentation]). La Figure 3.19 illustre les résultats de micro- et nano-dureté réalisés à température ambiante avec une force de $25 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ et $12 \cdot 10^{-3} \text{ N}$, respectivement.

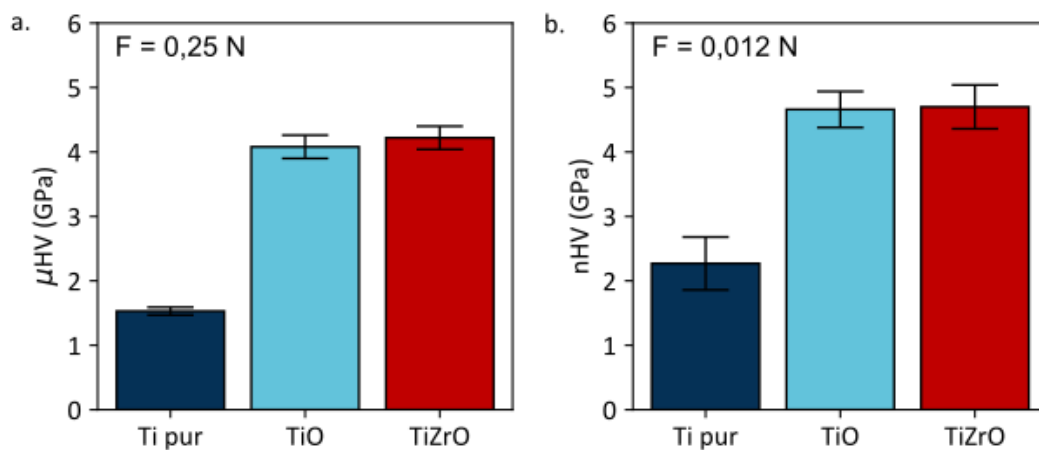


FIGURE 3.19 – Mesures de a. micro-dureté ($F=25 \cdot 10^{-2} \text{ N}$) et b. nano-dureté ($F=12 \cdot 10^{-3} \text{ N}$) à température ambiante sur les échantillons de titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O.

La Figure 3.19 montre que les résultats obtenus en micro-et nano-dureté sont très proches. L'application de forces différentes ainsi que l'emploi de pointes de géométries pyramidale en micro-dureté (Vickers) et sphérique en nano-dureté (Berkovitch)³ expliquent que les deux techniques donnent des valeurs légèrement différentes, avec des écarts suffisamment faibles pour permettre de valider la préparation des surfaces des échantillons et la calibration de la pointe Berkovitch en nano-dureté. L'importante augmentation de la micro et nano-dureté constatée entre le titane pur et les deux alliages TiO et TiZrO (Figure 3.19a.) peut être associée à un effet Hall-Petch, qui sera détaillé plus tard, ainsi qu'à la solution solide d'oxygène et de zirconium et à la présence de nano-domaines ordonnés en oxygène. De plus, l'ajout de zirconium à l'alliage TiO n'augmente la micro- et nano-dureté de seulement 3% et 1%, respectivement, ce qui n'est pas surprenant d'après des études précédentes étudiant l'effet du zirconium dans des alliages binaires TiZr [112, 130]. Cela signifie également que la diminution de la taille des grains de $30 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$

3. Pour les essais en nano-dureté, les résultats des mesures réalisées avec la pointe Berkovitch ainsi qu'avec la pointe haute température sont combinés.

suite à l'ajout de 4,5 mass% de zirconium n'augmente que très peu les propriétés de dureté, que ce soit en micro- ou nano-dureté.

Par ailleurs, bien que les valeurs obtenues par micro- ou nano-dureté soit comparables, l'augmentation observée suite à l'ajout d'oxygène et/ou de zirconium sur le titane pur n'est pas proportionnelle entre les deux techniques employées, le rapport de la dureté du titane pur par rapport aux deux autres alliages plus durs étant de 48% en nano-dureté pour seulement 36% en micro-dureté. Pour expliquer cela, l'effet Hall-Petch est questionné pour chacune des méthodes, la taille des grains du titane pur, de TiO et de TiZrO étant de 90 μm , 30 μm et 10 μm , respectivement. La diagonale des indents a été mesurée à 17 μm pour les essais de micro-dureté réalisés ici, donc les joints de grains ont certainement un effet sur les propriétés de dureté des alliages TiO et TiZrO mais pas sur celles du titane pur. En nano-indentation, les indents étant plus petits, il est possible que même les deux alliages TiO et TiZrO ne soient pas affectés par l'effet Hall-Petch. Pour évaluer si l'effet Hall-Petch doit être considéré dans les trois alliages présentant des tailles de grains variées, on décide de se référer au travail de Yang et Vehoff [166] : ils montrent que deux échantillons de même composition avec des tailles de grains de 80 μm et 1,3 μm , respectivement, présentent une différence de nano-dureté et donc un effet Hall-Petch pour des profondeurs d'indentation supérieures à 30 nm. Dans notre présente étude, la profondeur des indents en nano-indentation est de 300-450 nm et les tailles de grains du titane pur et de l'échantillon TiZrO sont comparables aux échantillons étudiés par Yang et Vehoff [166]. L'effet Hall-Petch pourrait donc contribuer au durcissement mesuré dans l'alliage TiZrO. Les deux alliages TiO et TiZrO semblent avoir le même comportement en micro- et nano-indentation et l'effet Hall-Petch intervenant en micro-indentation pour les deux alliages et en nano-indentation pour TiZrO, il est possible que les joints de grains de TiO contribuent également aux valeurs de nano-dureté mesurées. L'effet Hall-Petch ne permet donc pas d'expliquer les valeurs de dureté plus importantes obtenues en nano-dureté par rapport à celles mesurées par micro-dureté.

Par ailleurs, il est important, en nano-dureté, de considérer l'effet de taille d'indent ("Indentation Size Effect" en anglais, soit ISE), qui rend compte de la formation de dislocations géométriquement nécessaires à proximité de la pointe de l'indenteur. En nano-indentation, pour un même alliage, plus la profondeur de l'indent augmente et plus le durcissement induit par ces dislocations diminue, atteignant ainsi une dureté constante à partir d'une certaine profondeur d'indent [167, 168]. Pour s'affranchir au maximum de cet effet de profondeur d'indent, il a donc été choisi ici de travailler avec la force maximale possible par la machine, soit 12 mN. À cette force et pour un alliage binaire TiN, l'erreur sur la dureté est estimée à 20% [169], erreur que l'on retrouve par ailleurs sur la Figure 3.19. Les trois échantillons ayant été soumis à la même force de 12 mN, les profondeurs d'indents diffèrent légèrement (450 nm pour le titane pur contre 300 nm pour TiO et TiZrO). Ainsi, l'écrouissage induit dans le titane pur serait plus important que pour les deux alliages plus durs TiO et TiZrO. Bond *et al.* [170] montrent par ailleurs que l'alliage Ti-6Al-4V présente un effet de profondeur d'indent moins important que les alliages commercialement purs de titane (0,14 mass% d'oxygène). Ils l'expliquent par un durcissement additionnel par les éléments en solution solide ou la précipitation qui masquent l'effet ISE dans les alliages plus durs. Ainsi, le durcissement induit par l'effet ISE

serait moins important pour les deux alliages TiO et TiZrO de cette étude que pour le titane pur, ce qui expliquerait l'augmentation relative plus importante de la nano-dureté pour l'échantillon non allié que pour TiO et TiZrO entre les essais de micro- et nano-dureté. Par ailleurs, l'erreur relative plus importante pour le titane pur peut s'expliquer par un effet d'anisotropie étudié en Annexe A.3.

Enfin, afin de valider les valeurs obtenues, l'effet de l'oxygène en solution solide sur la micro-dureté a été évalué à l'aide de l'expression [171-173] :

$$HV[GPa] = 0,64 + 3,04\sqrt{O_{eq}} \quad (3.16)$$

avec et O_{eq} la teneur en oxygène équivalente (en at%) faisant intervenir également la teneur en carbone et azote, ici négligées. Cette expression doit cependant être considérée avec précaution, d'autres études obtenant une dépendance linéaire entre la dureté et la teneur en oxygène [44, 174, 175].

La teneur en oxygène a ainsi été calculée à partir des valeurs expérimentales de micro et nano-dureté de la Figure 3.19, en faisant l'hypothèse que seul l'oxygène en solution solide est responsable de la micro- et nano-dureté et que l'expression 3.16 est valable. Les teneurs en oxygène ainsi calculées (Tableau 3.5) révèlent que les concentrations calculées à partir des valeurs de micro-dureté sont plus faibles que celles mesurées, sur ces alliages, par fusion de gaz (0,06 mass% pour le titane pur et 0,60 mass% pour TiO et TiZrO). Par ailleurs, la nano-dureté conduit à des concentrations proches de celles attendues pour TiO et TiZrO. Pour le titane pur, la valeur de 0,10 mass% est trop élevée et peut s'expliquer par l'effet ISE discuté précédemment.

Échantillon	Micro-dureté (GPa)	O (at%)	O (mass%)	Nano-dureté (GPa)	O (at%)	O (mass%)
Ti pur	1,53	0,09	0,03	2,27	0,29	0,10
TiO	4,08	1,29	0,43	4,66	1,76	0,59
TiZrO	4,22	1,39	0,46	4,70	1,80	0,60

TABLE 3.5 – Teneurs en oxygène calculées à partir des valeurs de micro-dureté ($F=25.10^{-2}$ N) et nano-dureté ($F=12.10^{-3}$ N) ainsi que de la relation 3.16.

Malgré l'effet ISE certainement effectif ici, les valeurs de nano-dureté comparables avec celles obtenues par micro-dureté Vickers permettent de valider la qualité des échantillons préparés (en plus des caractéristiques présentées en Annexe B.7) qui peuvent être utilisés pour les essais en chauffage *in-situ*. L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure 3.20a. qui révèle que la nano-dureté diminue avec la température, quel que soit l'échantillon, mais qu'une transition dans la tendance de la courbe semble s'opérer vers 250°C.

Il est cependant difficile de comparer le titane pur avec les deux autres échantillons car les valeurs initiales à température ambiante sont très différentes. C'est pourquoi la variation relative de la nano-dureté par rapport à la valeur à température ambiante est présentée sur la Figure 3.20b. Il est ainsi plus clair que la nano-dureté diminue de

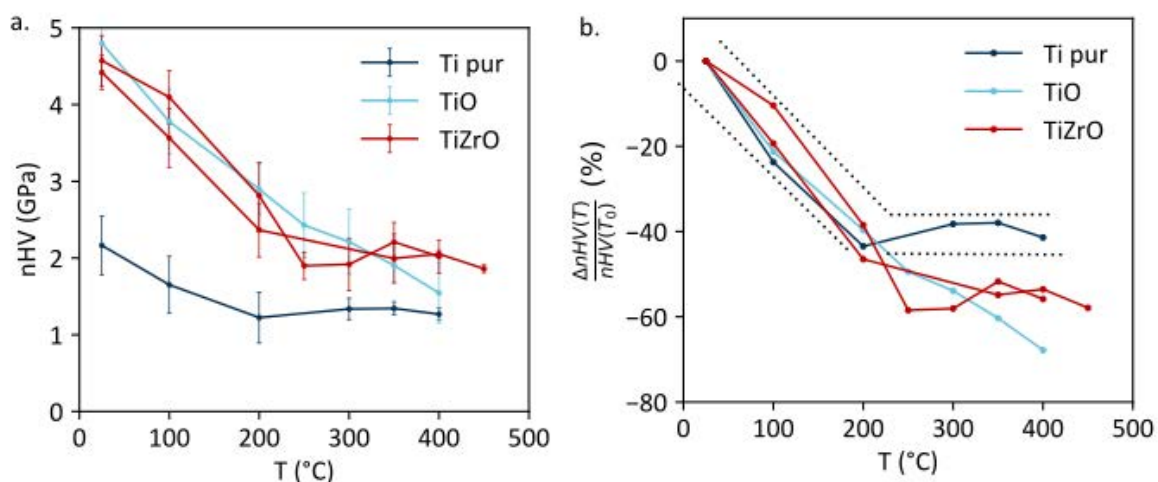


FIGURE 3.20 – a. Essais de nano-indentation sur Ti pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O en chauffage *in-situ* et b. valeurs relatives à la dureté à température ambiante $nHV(T_0)$. Les deux courbes rouges correspondent à deux essais réalisés sur Ti-4,5Zr-0,6O.

façon quasi-linéaire avec la température jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température, la dureté du titane pur semble atteindre un palier alors que l'échantillon Ti-0,6O continue de s'adoucir jusqu'à la température maximale sondée de 400°C. Considérant l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O (pour lequel l'essai a été doublé), son comportement est intermédiaire, avec une nano-dureté qui a tendance à diminuer jusqu'à 300-350°C avant d'atteindre une valeur constante. Dans tous les cas, aux températures les plus élevées de 400-450°C, la perte de dureté est plus importante pour les échantillons de Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O, ce qui signifie qu'un changement de la microstructure s'ajoute à l'effet de la température et résulte en la diminution de la nano-dureté. Les alliages TiO et TiZrO présentent donc un comportement différent du titane pur pour des températures supérieures à 250°C. Nous faisons l'hypothèse que le changement microstructural associé à cette différence de transition pourrait éventuellement être lié à la présence des domaines ordonnés durcissant aux basses températures et dont la dissolution vers 250°C contribuerait, le cas échéant, à une diminution supplémentaire de la nano-dureté. C'est une hypothèse risquée, néanmoins ces premiers résultats permettent de "cibler" des températures d'isothermes en résistivité dans le domaine s'étendant de 200°C à 350°C de façon à essayer d'observer des signatures associées aux évolutions éventuelles de la microstructure et donc des domaines ordonnés.

3.3.2 Coalescence des domaines ordonnés à 350°C

Les essais de résistivité en chauffage continu ne permettant pas de mettre en évidence une rupture que l'on pourrait associer à une évolution de la mise en ordre, il est proposé ici de sonder le comportement des domaines ordonnés au chauffage *in-situ* isotherme, pour des températures comprises entre 200°C et 300°C qui semblent montrer des caractéristiques particulières en nano-indentation.

3.3.2.1 Évolution microstructurale au cours des recuits à 200°C et 350°C

Compte-tenu des considérations précédentes sur le profil de décroissance en nano-dureté vers 250°C, des essais de résistivité isothermes ont été réalisés à 200°C et 350°C (autour de la température de transition) pendant 72 heures sous vide secondaire sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O. Les courbes en noir sur la Figure 3.21 représentent la température dont le suivi est assuré par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. Un dépassement de la température cible au début de la mesure induit une augmentation puis une diminution brutales de la résistivité, qui sont identifiées par les flèches noires, et dont l'effet est plus prononcé pour l'essai à 200°C. Une valeur constante de résistivité relative ρ/ρ_i est ensuite atteinte et n'évolue pas pendant les 72 heures de l'essai à 200°C. Concernant la mesure à 350°C, l'augmentation de la résistivité après l'overshoot est de forme parabolique (et donc non erratique) et atteint une valeur constante au bout d'une durée de 25 heures.

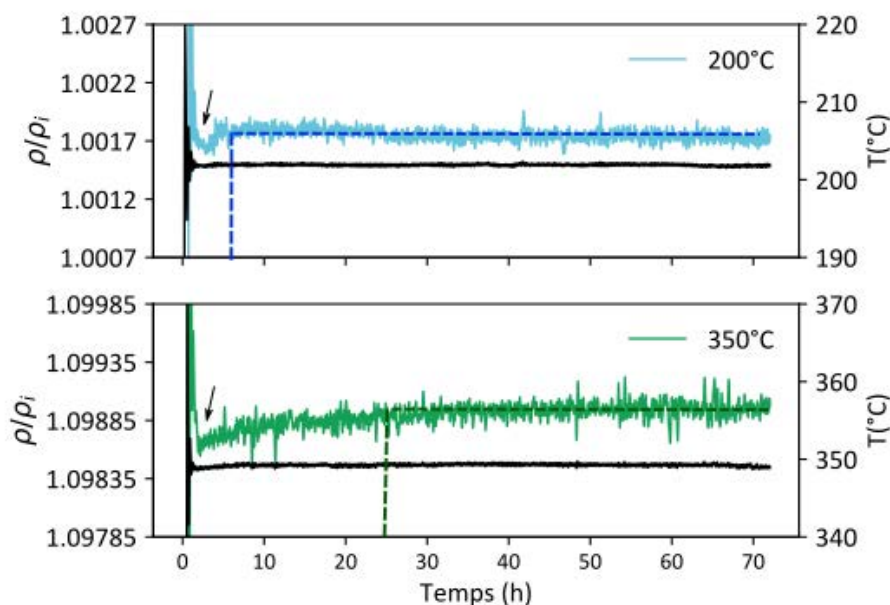


FIGURE 3.21 – Essais de résistivité *in-situ* en chauffage isotherme sur Ti-4,5Zr-0,6O. Les courbes noires correspondent à la température lors de l'essai. ρ_i est la température de référence prise 30 minutes après le début de la mesure.

Le comportement au chauffage de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O est donc différent à 200°C et à 350°C. À température constante, l'évolution de la résistivité ne dépend plus que des défauts statiques présentés dans le paragraphe 3.3.1.1, c'est-à-dire des distorsions du réseau, des joints de grains, des atomes en solution solide, des dislocations présentes ou des précipités. Les échantillons étudiés ici sont recristallisés et donc exempts de défauts mécaniques au début de l'essai, ce qui permet de retirer les phénomènes de restauration ou recristallisation des causes possibles de l'augmentation du signal, d'autant plus qu'ils se déroulent habituellement dans un domaine de température bien supérieur pour les alliages de titane. Pour discriminer les différents phénomènes impliqués dans le signal de résistivité, une analyse à différentes échelles des deux états recuits à 200°C et 350°C a été entreprise.

3.3.2.2 Observation *ex-situ* des états recuits à 200°C et 350°C

Des recuits de 72 heures à 200°C et 350°C ont été réalisés sur les échantillons recristallisés afin d'analyser quels étaient les changements microstructuraux éventuels qui pouvaient expliquer le signal de résistivité croissant observé à 350°C. Le four à bain de sels n'est pas adapté pour des recuits de longue durée. Le four à moufle est le plus pratique mais, étant sous air, il y a un risque d'oxydation, bien que limité du fait de faibles températures appliquées. Pour vérifier que l'environnement sous air n'a pas d'effet, des traitements à 350°C pendant 72 heures ont été effectués dans le four à moufle traditionnel sous air et dans le four sous vide. Des images au MET en champ sombre des domaines ordonnés montrent qu'il n'y a pas de différence (Figure 3.22). Les domaines ordonnés sont semblables quel que soit le four utilisé donc, pour des raisons de simplicité, le four à moufle sous air a été privilégié pour les traitements à basse température. On peut déjà remarquer que les domaines ordonnés ont évolué entre l'état recristallisé et ces états traités thermiquement. Avant de s'intéresser plus amplement à cette modification des domaines ordonnés, nous avons décidé d'évaluer si d'autres aspects de la microstructure avaient évolué suite aux traitements thermiques à 200°C et 350°C.

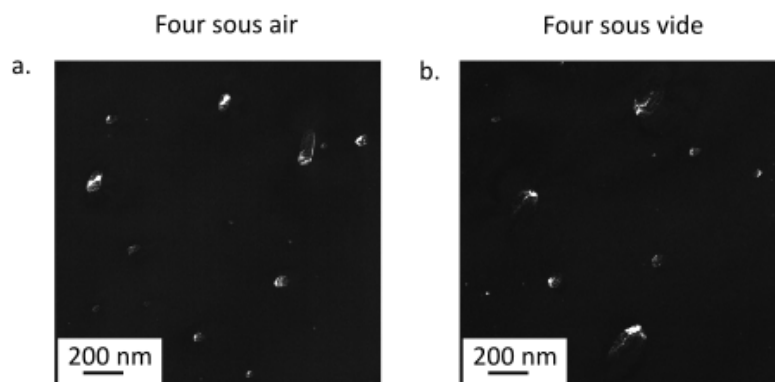


FIGURE 3.22 – Images MET des précipités après un recuit à 350°C dans un four à moufle sous air ou dans un four sous vide

Ainsi, des analyses chimiques par fusion de gaz ont été réalisées et montrent qu'il n'y a pas eu de prise d'oxygène suite au traitement thermique dans le four à moufle (Tableau 3.6).

Échantillon	O (mass%)	N (mass%)	H (mass%)
Billette avant traitement thermomécanique	0,608± 0,012	< 0,005	NA
350°C - 72h	0,564	< 20	0,065

TABLE 3.6 – Analyse chimiques par fusion de l'oxygène O, de l'azote N et de l'hydrogène H dans la billette fournie par TIMET et de la même billette après le traitement de laminage et recristallisation suivi du recuit à 350°C pendant 72h. NA signifie "Non Analysé".

Par ailleurs, la Figure 3.23 montre, par analyse EBSD, que le traitement thermique à 350°C pendant 72 heures

n'a pas modifié la taille moyenne des grains de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé. Ainsi, cela tend à montrer que la quantité de joints de grains n'évolue pas au cours d'un traitement thermique à 350°C pendant 72 heures comme celui réalisé en résistométrie, et que les variations observées sur la Figure 3.21 sont donc liées à d'autres changements microstructuraux que ceux liés aux joints de grains.

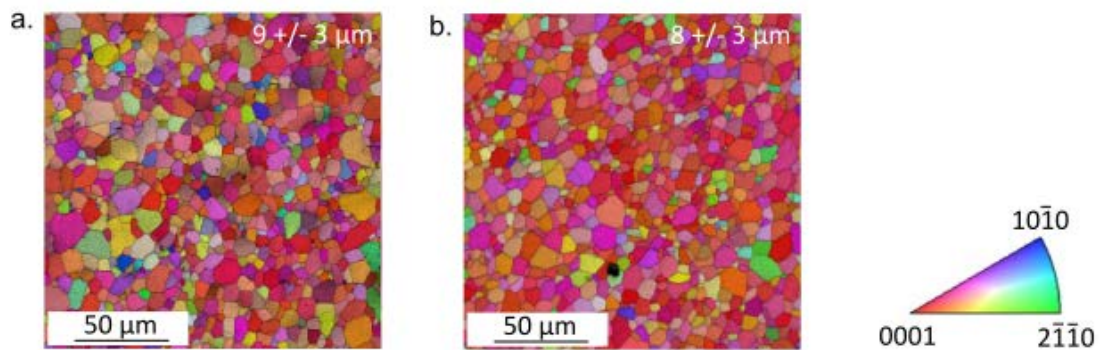


FIGURE 3.23 – Figures de pôle inverses (IPF) issues d'une analyse EBSD de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O a. recristallisé et b. recristallisé puis recuit à 350°C pendant 72 heures. La taille moyenne des grains est indiquée en haut à droite des cartographies.

C'est pourquoi ces échantillons recuits ont été plus finement analysés par microscopie électronique en transmission. Les images obtenues en champ sombre montrent que les domaines ordonnés ont grossi suite au traitement thermique à 350°C et se trouvent en nombre sensiblement plus limité (avec les précautions liées à l'effet d'épaisseur des lames minces) (Figure 3.24). Afin de quantifier cette observation, les clichés en champ sombre pour chacun des états ont été analysés en détail à l'aide du logiciel ImageJ (Annexe B.3.3) afin de déterminer la distribution de taille des domaines ordonnés ainsi que leur fraction volumique.

Les histogrammes sur la Figure 3.25a. et b. montrent que suite au traitement thermique à 200°C, les domaines ordonnés sont toujours de taille inférieure à 15 nm. La distribution de type gaussienne que l'on devine pour l'échantillon à l'état recristallisé est certes moins visible suite au recuit à 200°C mais la tendance reste la même, sachant qu'il est difficile de discriminer les domaines ordonnés de rayon inférieur à 5 nm à cause de l'analyse d'images qui ne permet pas toujours de différencier les petits objets diffractants du bruit de fond. Cependant, après le recuit à 350°C, la distribution de la taille des domaines ordonnés est plus homogène et décalée vers les plus grandes tailles, avec des rayons allant de 10 à 50 nm. La Figure 3.25c. montre une image en champ noir des nano-domaines dans l'échantillon recuit à 350°C qui illustre la croissance de ces objets.

À partir de ces mêmes images MET, le volume total sondé V_{tot} a été défini en additionnant les surfaces analysées puis en les multipliant par 100 nm (épaisseur moyenne du profil coin estimée pour que les domaines soient observables). Le volume des domaines ordonnés a été calculé à partir des rayons r . Cela suppose l'hypothèse d'une géométrie sphérique pour les domaines ordonnés en oxygène, ce qui peut être critiqué mais permet néanmoins une première approximation des fractions volumiques. De plus, les objets observés sur les images MET

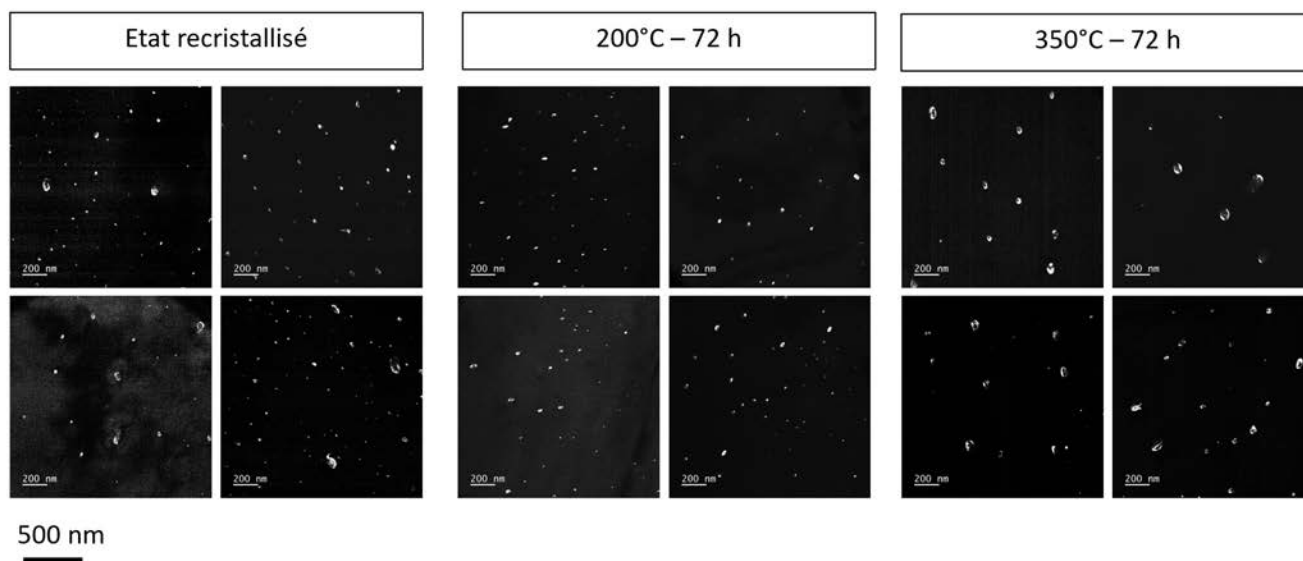


FIGURE 3.24 – Images MET en champ sombre des nano-domaines ordonnés de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé et après les traitements thermiques de 72 heures à 200°C et 350°C.

correspondent en fait à la projection d'un volume, et la projection surfacique est ici assimilée à un volume considéré comme constant sur toute l'image (alors qu'il s'agit en réalité d'un profil coin). Ces approximations, induisant certes des erreurs, permettent de calculer la fraction volumique f_v en divisant la somme des volumes des domaines par le volume total V_{tot} . Le nombre N des domaines ordonnés détectés a permis de calculer le nombre de particules par unité de volume $\rho_v = \frac{N}{V_{tot}}$, valeur pour laquelle les erreurs induites par les hypothèses faites précédemment ne concernent que le volume total.

Échantillon	Surface totale analysée (μm^2)	Nb de domaines analysés	Rayon moyen des domaines (nm)	ρ_v ($10^{19} m^{-3}$)	f_v (%)
État recristallisé	9	305	10	34	0,13
200°C - 72h	7	181	7	32	0,03
350°C - 72h	11	69	20	6	0,11

TABLE 3.7 – Surface des images en champ sombre analysées et nombre de domaines détectés permettant de calculer le rayon moyen des domaines ainsi que le nombre de domaines par unité de volume ρ_v et la fraction volumique f_v dans l'état recristallisé et suite aux recuits à 200°C et 350°C

Le Tableau 3.7 montre que le traitement thermique à 200°C n'impacte pas la taille des domaines ordonnés alors que celle-ci double suite au recuit à 350°C. De plus, l'augmentation du rayon des domaines pendant le traitement thermique à 350°C s'accompagne d'une diminution du nombre de particules par unité de volume ρ_v . Cela est cohérent avec un phénomène de coalescence où les petits domaines ordonnés initialement présents dans l'état recristallisé coalescent en des plus gros objets. Les précipités après coalescence sont en plus petit nombre pour

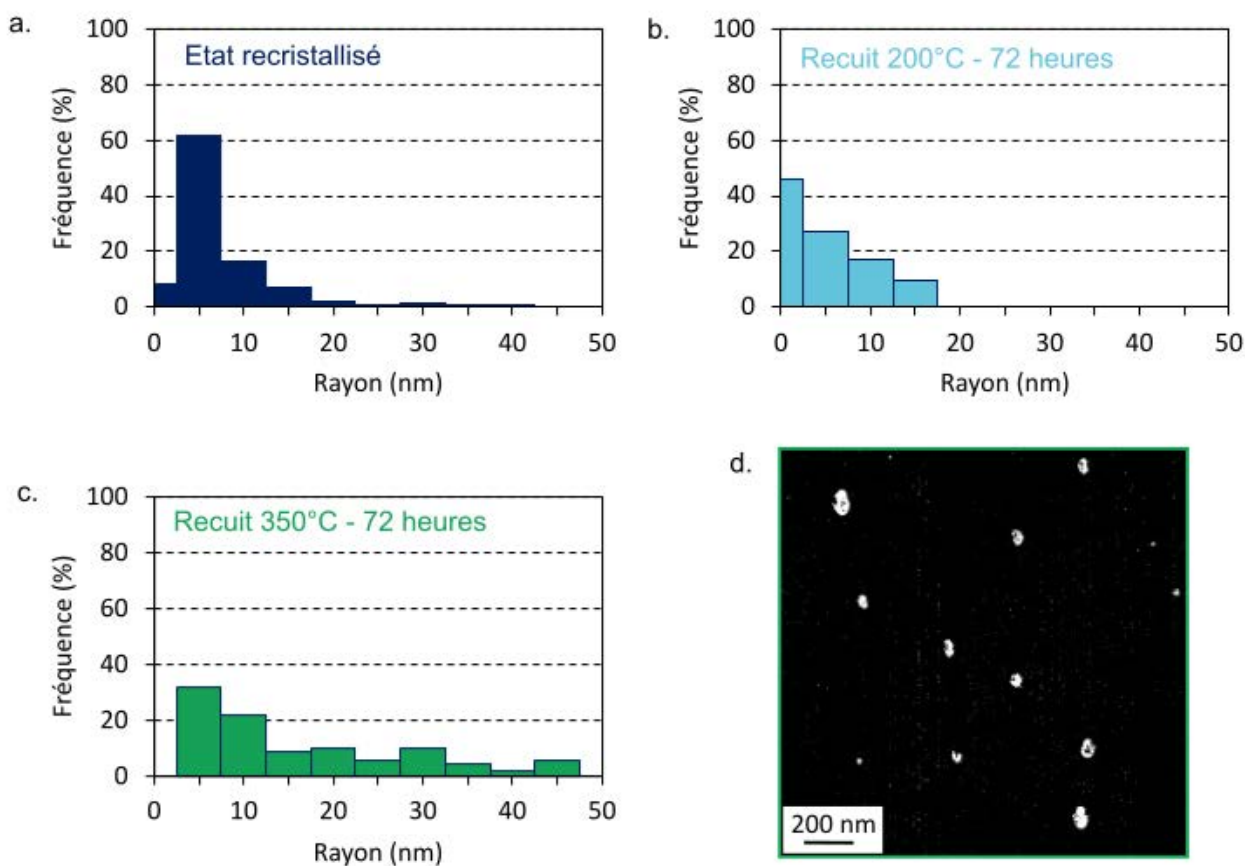


FIGURE 3.25 – Distribution de la taille des domaines ordonnés observés au MET dans l’alliage Ti-4,5Zr-0,6O a. dans l’état initial recristallisé et après un recuit de 72 heures à b. 200°C et c. 350°C. d. Image MET en champ sombre de l’état recuit à 350°C.

maintenir une fraction volumique f_v constante, reportée dans la dernière colonne du tableau. Les fractions volumiques sont très proches pour l’état recristallisé et pour l’échantillon recuit à 350°C, ce qui conforte l’idée d’un mécanisme de coalescence. Ces valeurs sont néanmoins à considérer avec prudence car l’hypothèse sur la sphéricité des domaines ordonnés induit des erreurs sur le volume calculé pour les domaines, ce qui peut par ailleurs expliquer la valeur trois fois plus faible obtenue pour l’échantillon recuit à 200°C.

L’observation et l’analyse de ces images MET permettent cependant d’attribuer la légère augmentation parabolique du signal de résistivité lors de l’isotherme à 350°C à un phénomène de coalescence. Les différences de tailles et de fractions volumiques mesurées grâce aux images MET ne sont pas discernables sur les diffractogrammes de la Figure 3.26, ce qui rend compte de la difficulté à étudier l’évolution de ces domaines ordonnés, l’emploi de techniques un peu plus "exigeantes" telle que la microscopie électronique en transmission (ne serait-ce que pour la préparation des échantillons) étant nécessaire.

Cependant, disposant à présent d’un état microstructural dans lequel les domaines ordonnés ont grossi, il est possible que leur dissolution soit assez brutale pour qu’un signal soit devenu détectable par résistométrie. L’état

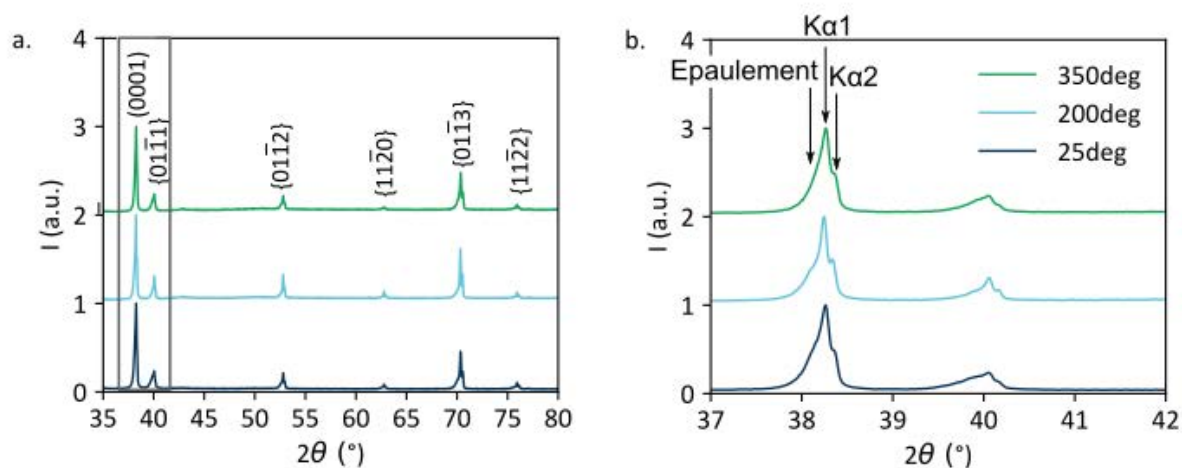


FIGURE 3.26 – a. Diffractogrammes de l’alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé et du même état puis recuit à 200°C ou 350°C pendant 72 heures et b. agrandissement sur les pics (0002) et 0111.

traité thermiquement à 350°C a donc été suivi par résistométrie en chauffage continu à 1°C/min en parallèle d’un échantillon à l’état initial recristallisé. Toutefois, considérant la Figure 3.27, on constate que l’évolution de leur résistivité apparaît strictement identique pour les deux états et la coalescence des domaines ordonnés ne permet pas de rendre compte d’un quelconque changement microstructural par résistométrie.

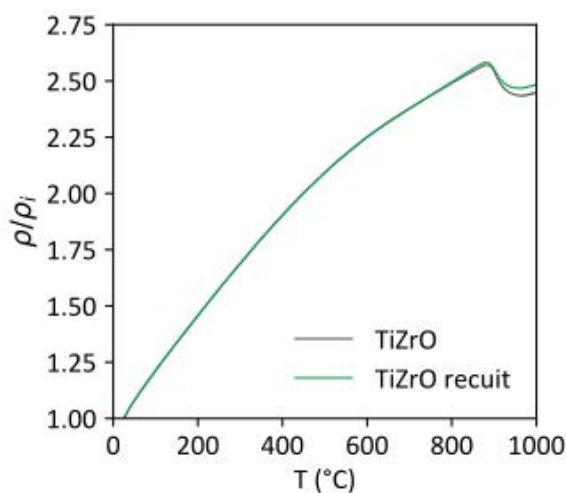


FIGURE 3.27 – Essais de résistivité *in-situ* en chauffage continu sur l’échantillon Ti-4,5Zr-0,6O et l’échantillon Ti-4,5Zr-0,6O recuit à 350°C pendant 72 heures. L’essai est réalisé sur les deux échantillons en parallèle qui sont chauffés à 1°C/min.

Si la perte d’ordre lors d’une montée en température n’a pas été détectée par résistométrie, elle pourrait éventuellement l’être par DRX ou en MET *in-situ* par disparition des épaulements à gauche des pics de la matrice et de tâches de surstructure, également caractéristiques d’une mise en ordre.

3.3.3 Étude de la dissolution des domaines ordonnés en oxygène

Nous avons montré dans les sections précédentes que les techniques de diffraction avaient été décisives pour la mise en évidence des phénomènes de mise en ordre de l'oxygène puisque c'est l'observation des épaulements à gauche des pics principaux de la matrice α détectés par diffraction des rayons X qui a d'abord permis de conclure à la présence de domaines ordonnés en oxygène. L'objectif ici, puisque la technique semble sensible à la signature de ces nano-domaines (au moins pour détecter leur présence) est d'essayer de suivre l'évolution thermique des domaines ordonnés par des mesures de DRX en chauffage *in-situ*. La Figure 3.28 présente les diffractogrammes de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé acquis à différentes températures en chauffage *in-situ* avec une source cobalt et utilisée sans monochromateur ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,1789$ nm et $\lambda_{K\alpha 2} = 0,1793$ nm). Les analyses ont été réalisées sur une large plage angulaire 2θ (Figure 3.28a.) mais seul le pic basal à 45° est assez intense pour permettre de distinguer l'épaulement. Un agrandissement sur ce pic montre que l'épaulement disparaît entre 350°C et 400°C (Figure 3.28b.). Une deuxième analyse a été réalisée sur la même nuance mais en changeant les paramètres : une plus petite plage angulaire a été sondée afin de pouvoir augmenter le temps de comptage, sans allonger la durée du maintien en température lors de la mesure, et ainsi avoir un meilleur signal tout en réduisant l'écart des températures palier autour de 350°C . On constate en effet sur la Figure 3.28b. que le signal est moins bruité. La disparition de l'épaulement est moins évidente mais on peut la définir entre 400°C et 425°C , ce qui est en léger désaccord avec les premières mesures qui indiquaient une disparition entre 350°C et 400°C . Une première mesure sans la chambre chauffante a été réalisée pour ce deuxième essai et permet de montrer que certains pics sont dus au support en alumine. Un de ces pics parasite est par ailleurs situé proche du pic prismatique à 41° , le pic identifié comme étant celui du titane α sur les Figures 3.28a. et b. et donc éventuellement caractéristique du support, qui ne peut donc pas être pris en compte pour l'étude de l'évolution des épaulements en chauffage.

Ces premiers résultats prouvent que l'évolution de l'épaulement peut être suivi en chauffage *in-situ* et ont motivé l'utilisation du faisceau synchrotron afin d'affiner ces résultats. L'utilisation du faisceau synchrotron sur la ligne DiffAbs à SOLEIL permet à la fois d'avoir un large domaine angulaire avec le détecteur CIRPAD et de pouvoir ainsi acquérir des données de façon quasi instantanée (tous les 10°C) en chauffant avec un four à induction dont le contrôle de la température est très précis (Annexe B.5.4). Ici l'énergie utilisée de 8 keV ($\lambda = 0,155$ nm) se rapproche de la longueur d'onde du cuivre donc on retrouve de nouveau le pic basal vers $38,2^\circ$ (Figure 3.29).

La Figure 3.29 montre que le pic pyramidal à 40°C est assez intense pour pouvoir distinguer l'épaulement, qui est d'ailleurs plus discernable que sur le pic basal. L'épaulement, encore présent à 380°C semble disparaître entre 435°C et 450°C . Cette température de 435°C est supérieure à celles mesurées par diffraction des rayons X en laboratoire. Cela peut s'expliquer par le fait que la mesure au synchrotron est réalisée lors d'un chauffage en continu à $1^\circ\text{C}/\text{sec}$ alors que les mesures en laboratoire sont effectuées après stabilisation d'une dizaine de minutes au palier considéré. Il est connu qu'une augmentation de la vitesse de chauffe décale les processus thermiques

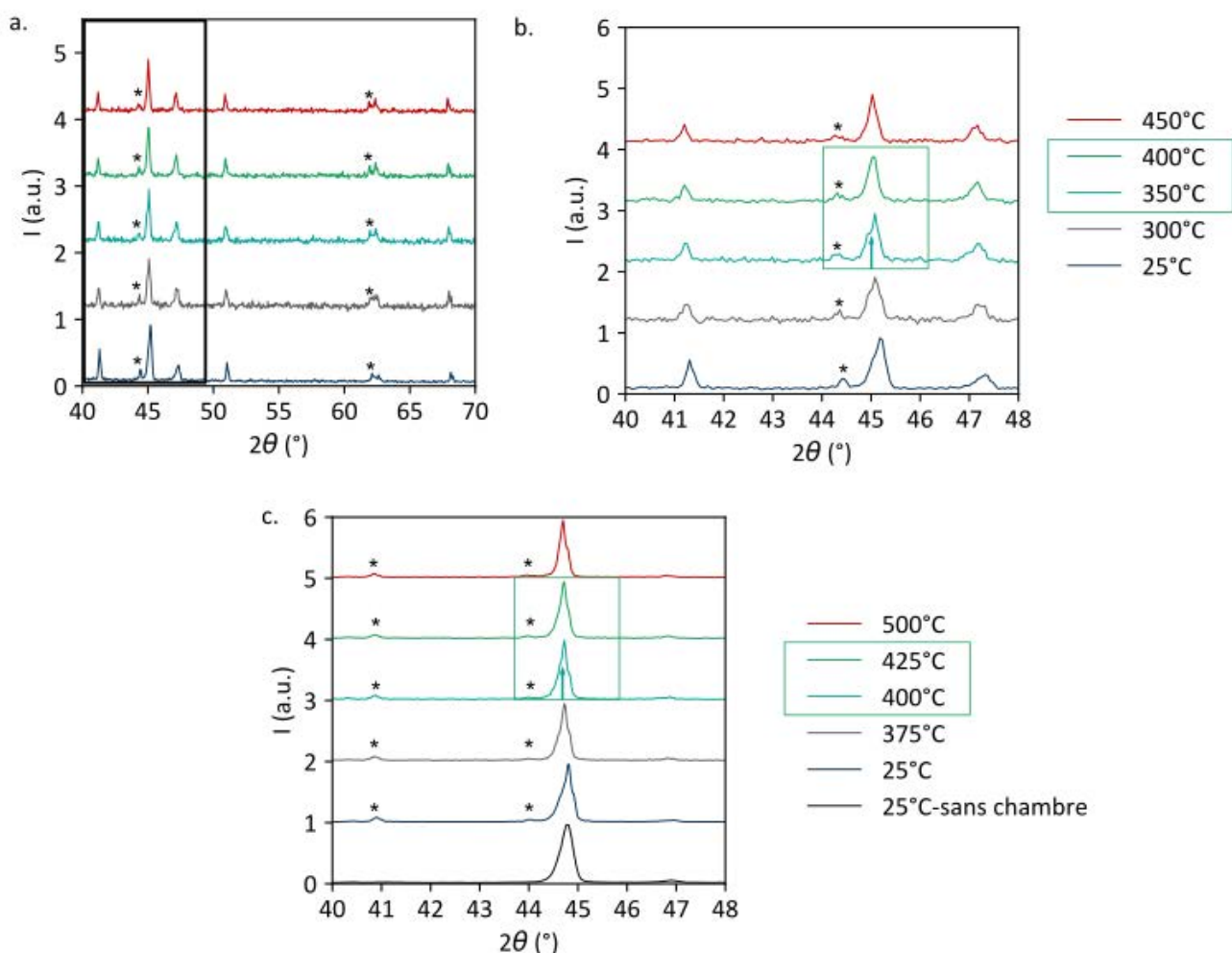


FIGURE 3.28 – a. Diffractogrammes de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O en chauffage *in-situ* réalisés sur une large plage angulaire avec seulement un scan par température et b. agrandissement sur les pics de diffraction $(10\bar{1}0)$, (0002) et $(01\bar{1}1)$. c. Diffractogramme du même alliage réalisé sur la plage angulaire 40-50° et en sommant le signal de 5 scans par température. Les étoiles indiquent les pics dus au support en alumine.

vers les hautes températures [176]. Un compromis temps / température semble être nécessaire pour permettre la disparition de l'épaulement, ce qui laisse à penser qu'il s'agit ici d'un processus diffusif.

Afin de vérifier que la disparition de l'épaulement est liée aux nano-domaines ordonnés et non pas à la matrice, la même rampe de chauffage a été appliquée à un échantillon de titane pur exempt de domaines ordonnés. La Figure 3.30 montre que le chauffage influe seulement sur la position des pics et que la forme de ces derniers, qui sont parfaitement symétriques, reste la même tout au long du chauffage, ce qui permet de confirmer que les variations d'intensité des épaulements observées pour Ti-4,5Zr-0,6O sont bien dues à des changements concernant les domaines ordonnés et non pas la matrice de titane α .

Cependant, il a été mentionné dans la Section 3.2.3.1 que l'épaulement est du à la mise en ordre de l'oxygène mais surtout à un enrichissement, même faible, en oxygène. Il a donc été émise l'hypothèse que la disparition des

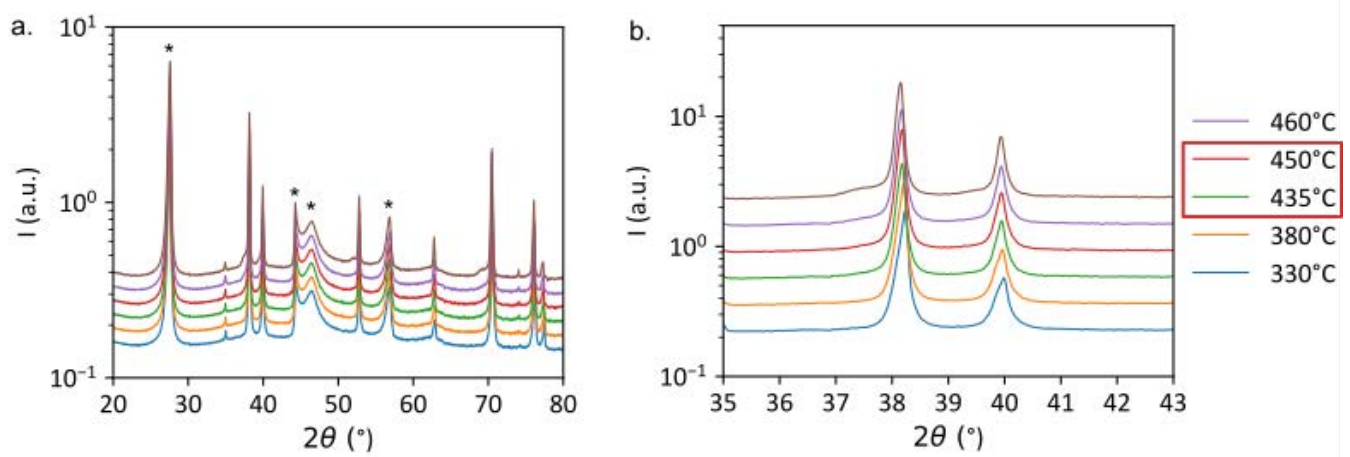


FIGURE 3.29 – Diffractogrammes de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O acquis en rayonnement synchrotron en chauffage *in-situ* à 1°C/sec.

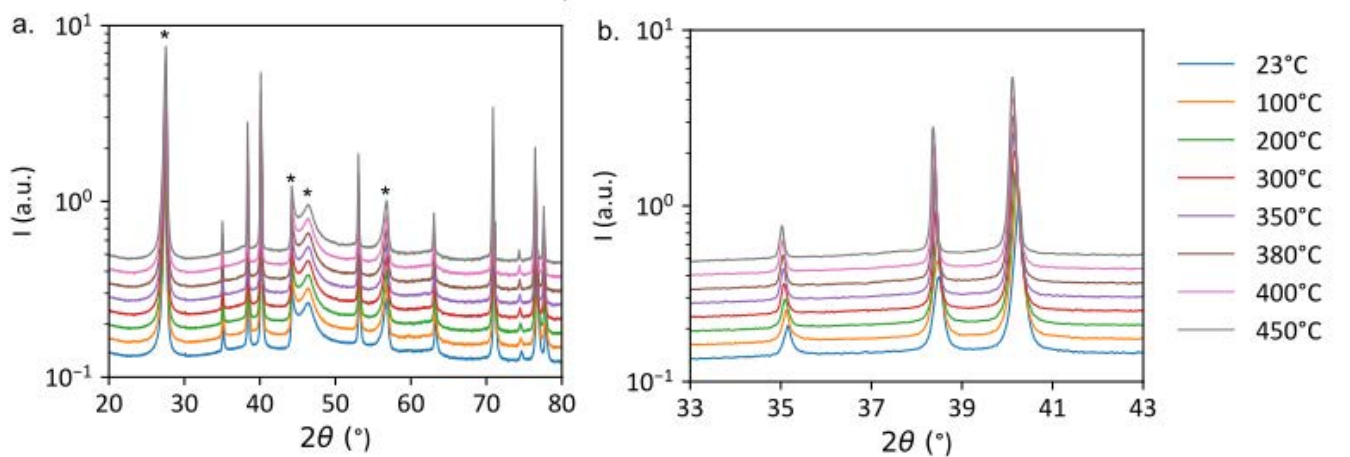


FIGURE 3.30 – Diffractogrammes du titane pur acquis en rayonnement synchrotron en chauffage *in-situ* à 1°C/sec.

épaulements soit induite par un changement de la composition chimique des domaines ordonnés, pour lesquels une mise en ordre de l'oxygène subsisterait, avec une teneur en oxygène semblable à celle de la matrice, ou du moins assez faible pour ne plus faire apparaître d'épaulements. Cette idée est certes peu probable, car il est en effet difficile d'imaginer qu'un changement de composition chimique ne soit pas accompagné d'un changement de structure et donc ici d'une perte d'ordre. Cette discussion nous a néanmoins poussés à sonder cette transformation à 450°C par microscopie électronique en transmission, afin d'obtenir une image "directe" du phénomène détecté ici par DRX.

Une lame mince a été réalisée dans l'échantillon Ti-4,5Zr-0,6O afin de faire des observations en chauffage *in-situ* au MET. La lame mince a été orientée de façon à être dans l'axe de zone $[11\bar{2}6]$ (3.31a.) et des clichés en champ clair et champ sombre ont permis d'imager les domaines ordonnés (b. à d.). Nous avons montré précédemment que les domaines ordonnés semblent évoluer à des températures proches de 350 - 450°C, donc un chauffage à 350°C

a été réalisé afin d'observer l'évolution des domaines à cette température en conditions *in-situ* (Figure 3.31e. à g.).

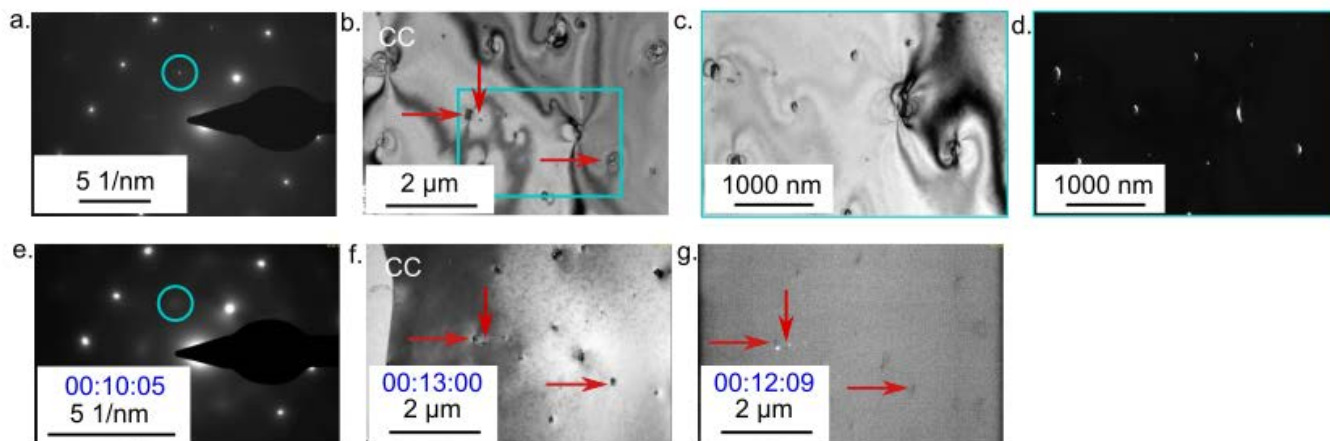


FIGURE 3.31 – a. Cliché de diffraction de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O dans l'axe de zone $[11\bar{2}6]$ avant chauffage. b. Image MET en champ clair des domaines ordonnés avec un agrandissement c. en champ clair et d. en champ sombre. La tâche de surstructure est entourée en bleu. e. Même axe de zone $[11\bar{2}6]$ après 10 minutes de chauffage *in-situ* à 350°C et f. image en champ clair de la même zone et au même agrandissement que c. et d., g. images MET en champ sombre correspondant à f. Le champ sombre est réalisé en sélectionnant l'endroit où devrait se trouver la tâche de surstructure (entouré en bleu). Les flèches rouges permettent de repérer les domaines ordonnés.

Après 10 minutes de chauffage à 350°C, la tâche de surstructure qui était présente avant le chauffage est devenue quasi invisible et bien plus diffuse (e.) que sur le cliché de diffraction initial (a.). Le champ sombre (g.) réalisé en faisant une sélection de contraste là où se trouvait la tâche de surstructure n'image plus les domaines ordonnés. Cette observation laisse penser que le maintien à 350°C a induit une perte d'ordre. Cependant, une image en champ clair (f.) permet de distinguer des contrastes là où il y avait les domaines ordonnés avant le chauffage. Une explication serait que les domaines ne sont plus ordonnés mais toujours enrichis en oxygène, bien qu'il soit peu probable que de si faibles teneurs en oxygène induisent des contrastes en champ clair si importants. Par ailleurs, cette hypothèse est en contradiction avec les observations en diffraction des rayons X faites précédemment qui supposaient qu'il y avait soit une dissolution totale des domaines ordonnés (donc plus d'ordre pour l'oxygène et plus d'enrichissement chimique) soit seulement un appauvrissement chimique en oxygène, qui était une conclusion moins restrictive. La mise en évidence d'une perte d'ordre par diffraction électronique confirme donc l'hypothèse qu'il y a une dissolution totale des domaines ordonnés, avec à la fois une perte d'ordre et une déplétion chimique. La présence d'objets en champ clair sur la Figure 3.31f. serait donc due à des résidus de contraintes induites par les domaines ordonnés dans l'état initial, qui sont importantes d'après les images en champ clairs des domaines ordonnés (Figure 3.31b. et c.).

Une dernière remarque concerne la température à laquelle ces images MET ont été réalisées. En effet, le palier avait été choisi à 350°C, pensant rester en dessous de la température de transition ordre / désordre. Or, les résultats en MET *in-situ* présentés ici montre que la perte d'ordre est observée dès 350°C, et pourrait donc même avoir lieu à des températures plus basses. Des phénomènes de diffusion en surface, expliqués par la géométrie de la lame

mince, pourraient être la cause d'un décalage entre les températures de transition ordre / désordre observées en MET et celles détectées par les analyses précédentes sur des échantillons massifs.

La transition ordre / désordre, qui s'accompagne d'une déplétion chimique des domaines ordonnés (bien que déjà peu enrichis en oxygène par rapport à la matrice), a été détectée autour de 435-450°C par diffraction conventionnelle. Par ailleurs, il semblerait qu'un mécanisme semblable à de la coalescence puisse avoir lieu pour des températures inférieures. Des observations MET sur des échantillons traités thermiquement à 200°C et 350°C ont en effet permis d'attribuer une augmentation du signal de résistométrie en isotherme à 350°C à ce changement microstructural.

Afin de confirmer que cette évolution de la résistométrie est bien due à une évolution des domaines ordonnés, et sachant à présent que ces derniers sont dissous pour des températures proches de 450°C, il est intéressant de regarder quel serait le signal en résistométrie sur un palier isotherme à une température supérieure à la température de transition ordre / désordre. La Figure 3.32 montre que le signal de résistivité diminue durant les 40 premières heures lors d'un chauffage à 450°C. Or, une diminution de la résistivité pendant un chauffage isotherme est le signe d'une réduction du nombre d'interfaces qui s'opposent à la propagation du courant électrique et peut donc correspondre à la dissolution d'une phase : ces résultats semblent confirmer que la température de 450°C est suffisante pour dissoudre les domaines ordonnés.

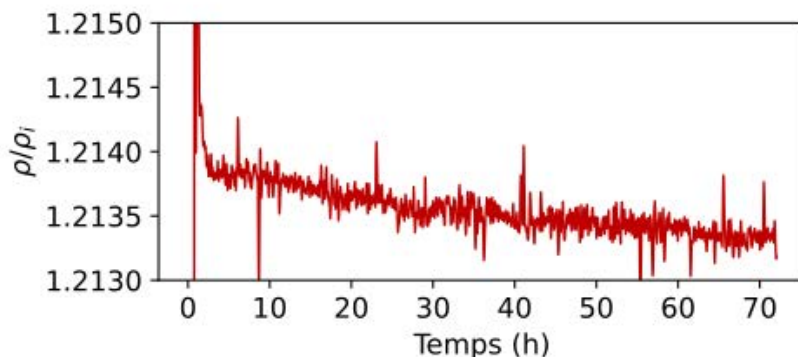


FIGURE 3.32 – Essais de résistivité *in-situ* en chauffage isotherme à 200°C sur l'échantillon Ti-4,5Zr-0,6O.

Les variations observées en résistométrie sont néanmoins de très faible amplitude et il est important à la fois de valider ces résultats par des mesures supplémentaires, et également de vérifier que les tendances observées sont bien dues aux domaines ordonnés et non pas à la matrice de titane. C'est ainsi qu'une analyse par résistométrie *in-situ* a été réalisée au cours d'un traitement thermique à 350°C pendant 35 heures suivi d'un chauffage à 450°C pendant 35 heures en restant dans le four sans interruption du chauffage sur un échantillon de Ti-4,5Zr-0,6O et de titane pur en parallèle. Les courbes pour le titane pur et pour l'alliage TiZrO sont représentées sur les graphes de la Figure 3.33, les deux paliers successifs à 350°C et 450°C ayant été séparés pour faciliter la lecture. A 350°C, la résistivité est constante pour les deux échantillons, et la faible augmentation observée précédemment et attribuée

à la coalescence des domaines ordonnés est ici moins évidente. En revanche, à 450°C, le signal diminue de façon claire pour l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O alors qu'il reste constant pour le titane pur, du moins jusqu'à 65 heures, temps pour lequel une légère diminution est observée. Cette expérience rend bien compte que la diminution de la résistivité pour l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O est reproductible et ne dépend pas des caractéristiques électroniques de la matrice de titane. La diminution du signal de résistivité à 450°C peut donc être attribuée à la dissolution des domaines ordonnés. Il est néanmoins important de noter que le signal diminue sur toute la durée de l'analyse, soit 35 heures, alors que la perte d'ordre observée à 435-450°C semblait pouvoir avoir lieu en quelques secondes uniquement. Ces résultats de résistivité demandent donc à être analysés plus en détail.

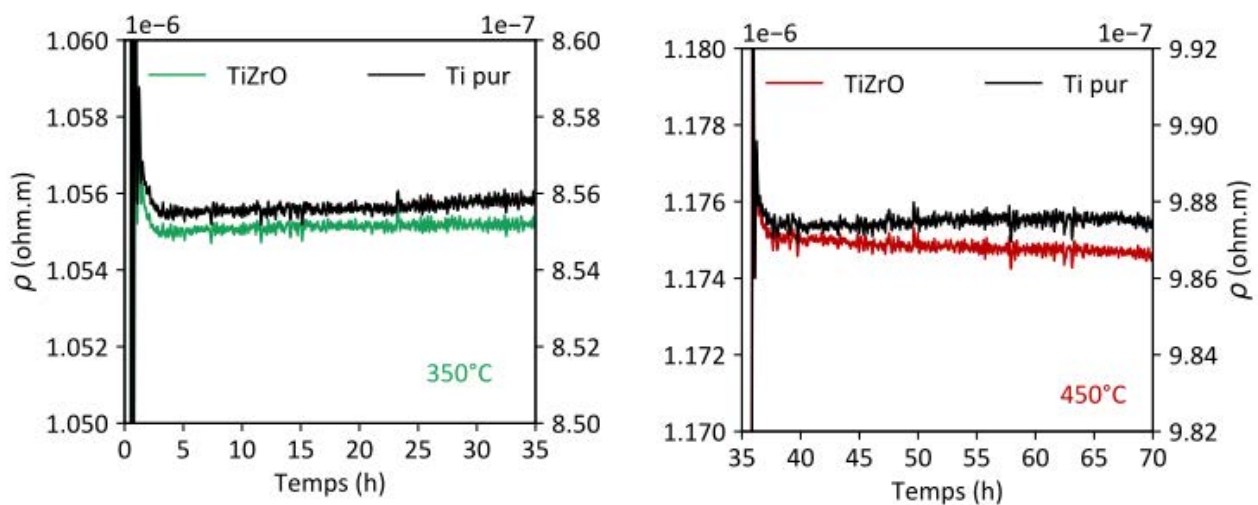


FIGURE 3.33 – Essais de résistivité *in-situ* en chauffage isotherme sur du titane pur (noir) et sur Ti-4,5Zr-0,6O (vert puis rouge) à 350°C puis 450°C sans interruption de chauffage entre les deux températures.

Un traitement thermique pendant 72 heures a donc été effectué à 450°C dans le four à moufle afin de pouvoir comparer les résultats obtenus précédemment sur les recuits à 200°C et 350°C. La Figure 3.34 montre qu'il y a toujours des domaines ordonnés après le traitement thermique à 450°C suivi d'une trempe. De plus, une analyse plus fine des images a permis de définir une distribution de taille des domaines ordonnés (Figure 3.35) qui met en évidence une distribution en taille similaire à celle obtenue suite au traitement thermique à 350°C qui montrait un phénomène de coalescence (Figure 3.25).

Une explication pourrait être une mauvaise régulation en température du four à moufle et donc un chauffage à une plus basse température ne permettant pas la transition ordre / désordre attendue dès 450°C. Ainsi, un chauffage à 600°C pendant 72 heures a été réalisé dans un four sous vide conventionnel afin d'éviter une contamination par l'oxygène (qui serait ici plus facile à 600°C). Les images MET sur la Figure 3.34 ainsi que l'histogramme de la Figure 3.35b. montrent qu'après le recuit à 600°C suivi d'une trempe, la mise en ordre est toujours détectée au MET, mais avec des domaines ordonnés dont la taille est globalement plus petite qu'à 350°C et 450°C.

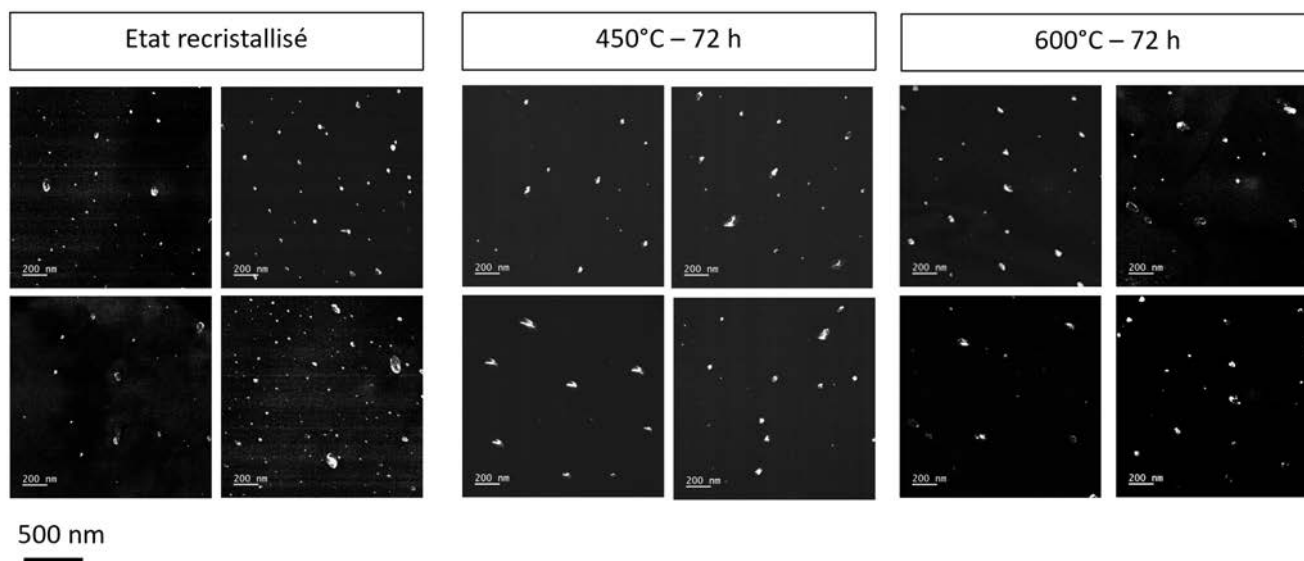


FIGURE 3.34 – Images MET en champ sombre des nano-domaines ordonnés dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé et après les traitements thermiques à 450°C et 600°C pendant 72 heures.

Ces différentes analyses montrent que la température de transition ordre-désordre doit être proche de 450°C et s'accompagne d'une déplétion en oxygène des domaines ordonnés. Mais un traitement thermique, même au-delà de la température de transition, ne permet pas d'éliminer complètement les domaines ordonnés car leur formation durant la trempe sous la formes de petits domaines ordonnés serait inévitable. Cela rend compte de la difficulté à obtenir une nuance du même alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O exempte de domaines ordonnés, qui serait pourtant très utile pour la comparer avec un état "précipité" et pouvoir discriminer l'effet de l'oxygène en solution solide ou sous la forme de nano-domaines ordonnés.

Cependant, il est très intéressant de rappeler que les domaines ordonnés obtenus après le traitement thermique à 600°C suivi d'une trempe sont de plus petite taille que ceux observés après les traitements thermiques à 350°C ou 450°C et refroidis rapidement par trempe. Il semblerait ici que les domaines ordonnés aient bien dépassés leur température de transition ordre-désordre (vers 450°C) et qu'une fois à la température de 600°C ils soient complètement absents de la microstructure, mais que la trempe qui suit forme de nouveau des domaines ordonnés. À la vue de ces résultats, nous avons pensé à faire l'analogie avec le mécanisme de précipitation de la phase ω dans les alliages de titane β -métastables. En effet, dans le cas de la phase ω , on distingue une phase athermique ω_{ath} qui se forme pendant la trempe d'une phase isotherme ω_{iso} qui se forme lors d'un maintien à basse température (200-400°C) [157, 177, 178]. La phase ω_{ath} , qui s'obtient par une transformation displacive, a la même composition chimique que la phase parent [177] (dans notre cas la phase de titane α) et est de taille nanométrique, ce qui rend son observation plus compliquée. Un déplacement des atomes à courte distance suffit pour former la phase ω_{ath} (par un mécanismes de "shuffle" [179]) et aucune vitesse de refroidissement ne sera jamais assez rapide pour éviter sa formation. Au contraire, la phase ω_{iso} se forme par des mécanismes diffusifs lors de traitements thermiques à

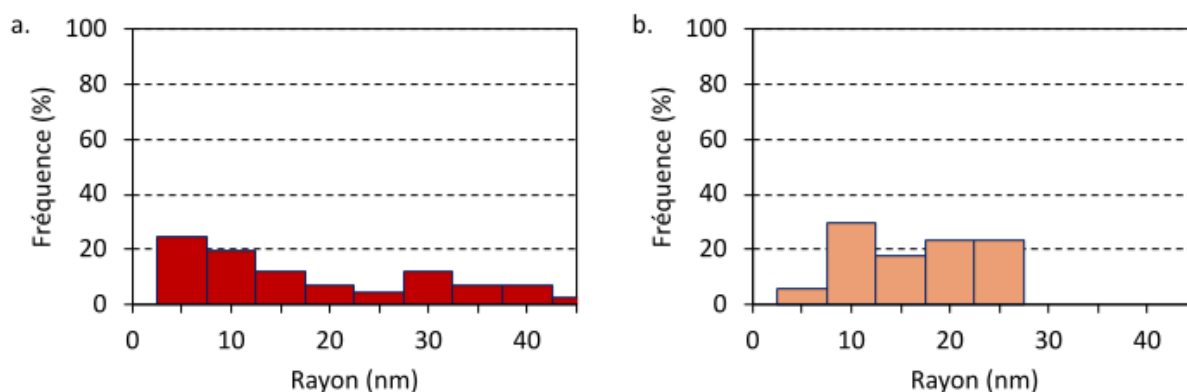


FIGURE 3.35 – Distribution de la taille des domaines ordonnés observés au MET dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé puis recuit à a. 450°C et b. 600°C pendant 72 heures.

basse température et sa taille varie avec la durée du traitement thermique [180].

Cela expliquerait la présence des nano-domaines ordonnés suite au traitement de recristallisation à haute température (750°C), qui serait, en fait, une "mise en ordre athermique" qui, lors d'un traitement thermique à basse température (ici réalisés à 350°C et 450°C), subirait une transformation diffusive et donnerait naissance à des domaines ordonnés de nature différente, avec notamment une taille plus importante. La mise en ordre serait absente au-delà de la température de transition ordre / désordre (déterminée ici étant proche d'une température de 450°C) mais un refroidissement, même rapide, ne suffirait pas à "stabiliser" cet état sans domaines ordonnés, qui seraient donc systématiquement observés à température ambiante. Il semblerait ici que la vitesse de refroidissement ait un rôle à jouer sur la mise en ordre de l'oxygène, ou du moins sur la nature que celle-ci peut prendre, "athermique" ou "isotherme". En effet, on peut imaginer qu'un refroidissement lent après le traitement de recristallisation à 750°C permette d'être suffisamment longtemps dans le domaine de transformation "isotherme" et que la mise en ordre induite soit plus proche de celle observée suite aux traitements thermiques à basses températures (350-450°C) que de celle obtenue après une trempe à partir de la même température.

Par conséquence, l'étape de recristallisation à 750°C sans la trempe à l'eau a été réalisée sur un alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O préalablement laminé dans les mêmes conditions qu'auparavant. Un traitement thermique en bain de sels ne permettant pas de faire un refroidissement lent, il a été nécessaire d'utiliser un four sous vide, avec une vitesse de chauffage de 15°C/min et un refroidissement lent au four coupé dont la courbe de refroidissement en montrée sur la Figure 3.36a. Cet état recristallisé à 750°C puis refroidi lentement est comparé à un échantillon Ti-4,5Zr-0,6O laminé puis recristallisé en bain de sels comme précédemment.

La Figure 3.36d. confirme que les domaines ordonnés sont, de nouveau, légèrement différents par rapport à ceux obtenus après une trempe à l'eau : en terme de morphologie, leur forme apparaît plus ellipsoïdale et leur taille moyenne plus importante qu'après une trempe à l'eau (Figure 3.36b.). Si la taille plus importante de ces domaines

ordonnés pourrait être associée au temps de traitement plus long dans le four sous vide qu'en bain de sels (de par la rampe de chauffage), nous savons à ce moment de l'étude que les nano-domaines ordonnés ne sont pas stables à 750°C et rester plus ou moins longtemps au-delà de leur domaine de stabilité n'a donc aucun effet. Ici c'est bien la vitesse de refroidissement qui joue un rôle sur la nature des domaines ordonnés. Par ailleurs, seule la morphologie des domaines ordonnés a été jusqu'à présent mentionnée, mais il est important également de remarquer que les tâches de surstructure, visibles du fait de la mise en ordre, semblent être plus diffuses sur le cliché de diffraction de l'échantillon refroidi rapidement par trempe (Figure 3.36c.) que sur celui correspondant à l'échantillon refroidi lentement (Figure 3.36e.). De nouveau, par analogie avec les études sur la phase ω dans le titane, la netteté des tâches de surstructure observées serait due au mécanisme de formation des objets diffractants. En effet, Fontaine *et al.* [177] expliquent que la phase omega athermique ω_{ath} , se formant de façon displacive avec un mouvement des atomes à courte distance, conduit à des tâches de surstructure diffuses, tandis que la phase isotherme ω_{iso} , issue du déplacement collectifs d'atomes à longue distance, donne naissance à des tâches plus définies ("sharp").

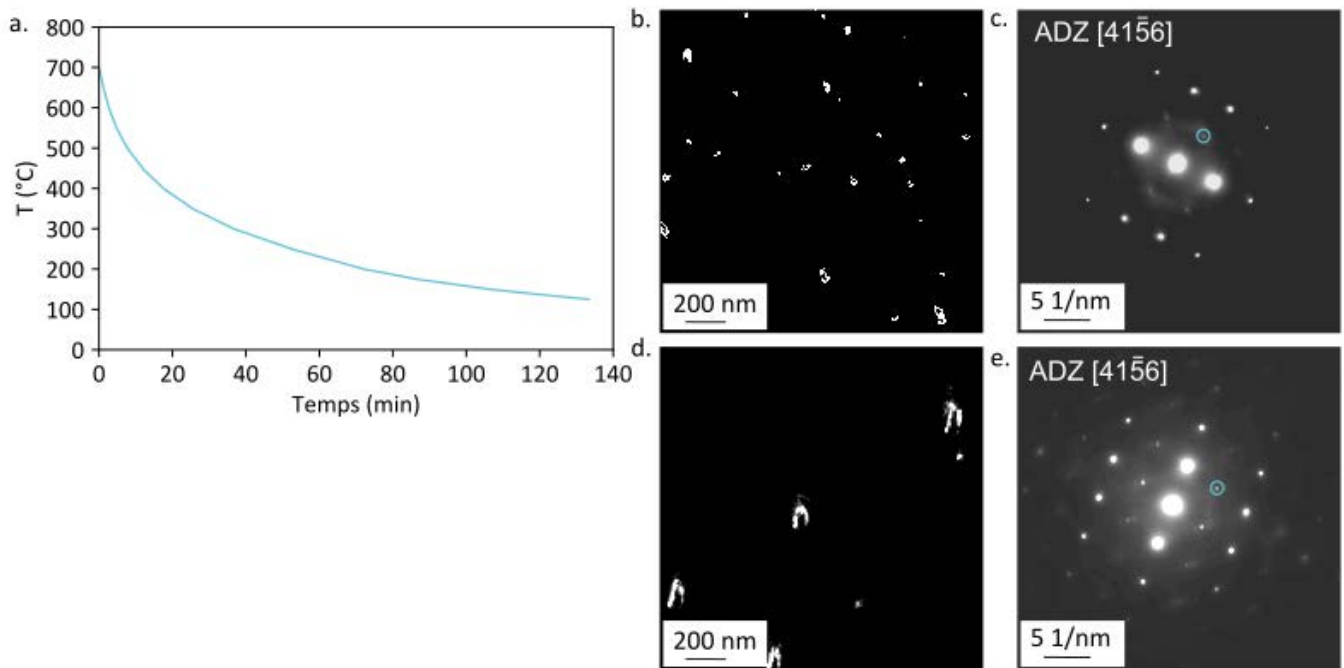


FIGURE 3.36 – a. Courbe de refroidissement à partir de 750°C pour un refroidissement dans le four coupé. b. et d. Images MET en champ sombre et c. et e. clichés de diffraction de l'axe de zone [4156] utilisés pour réaliser les images MET en champ sombre dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé aux bains de sels puis trempé à l'eau (b. et c.) et pour le même alliage recristallisé dans le four sous vide puis refroidi lentement au four coupé (d. et e.)

L'observation faite ici sur les tâches de surstructure des domaines ordonnés obtenues après un refroidissement lent ou rapide va parfaitement dans ce sens, et motive à prolonger la comparaison entre les deux familles de nano-domaines obtenus, après un refroidissement rapide par trempe ou après un refroidissement lent en four coupé. En effet, si nous continuons l'analogie avec les phases ω , les domaines ordonnés formés suite à un refroidissement lent ou à un traitement thermique à basse température devrait s'accompagner d'une ségrégation chimique, la mise

en ordre étant contrôlée par la diffusion des éléments dans la matrice, ce qui reste encore à analyser à ce jour.

Alliage	Phase	a (nm)	c (nm)
TiZrO FdT-WQ	Matrice Ti	$0,29606 \pm 1.10^{-5}$	$0,47079 \pm 1.10^{-5}$
	Ti ₆ O	$0,29783 \pm 3.10^{-5}$	$0,47237 \pm 1.10^{-5}$
TiZrO FdT-RL	Matrice Ti	$0,29608 \pm 1.10^{-5}$	$0,47081 \pm 1.10^{-5}$
	Ti ₆ O	$0,29792 \pm 3.10^{-5}$	$0,47235 \pm 1.10^{-5}$

TABLE 3.8 – Paramètres de maille de la matrice de titane α et des domaines ordonnés Ti₆O obtenus par affinement Rietveld dans Ti-4,5Zr-0,6O recristallisés au four sous vide puis refroidi lentement (FdT-RL) ou avec une trempe à l'eau (FdT-WQ)

Il a été déterminé, à l'aide de techniques expérimentales variées, que la transition ordre / désordre de l'oxygène dans le titane a lieu pour des températures autour de 450°C. Cette température de transition ordre / désordre se rapproche de celle observée dans les alliages binaires TiO fortement alliés en oxygène (4,5 mass%). Cependant, la transition ordre / désordre pouvait, dans ces études antérieures, être détectée par un signal en résistivité lors d'un chauffage continu, ce qui n'est pas le cas pour l'alliage "dilué" Ti-4,Zr-0,6O, et a rendu l'analyse plus complexe.

Bien qu'il y ait une ressemblance compte tenu de la transition ordre / désordre, il subsiste tout de même des différences entre les mises en ordre observées dans les alliages binaires fortement alliés en oxygène (5,4 mass%) ou dans les alliages plus dilués en oxygène tel que Ti-4,5Zr-0,6O. Nous pouvons citer les différences de structure et de chimie, mais également des conditions de formation. En particulier, un recuit à basse température était nécessaire pour obtenir la mise en ordre dans les alliages fortement alliés en oxygène, qui était absente après une trempe à partir d'une température de 700°C (Section 1.1.2.6) [45], alors que des domaines ordonnés sont observés dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O après un traitement de recristallisation à 750°C suivi d'une trempe à l'eau [8].

Les conditions de formation des domaines ordonnés semblent donc moins restrictives dans ces alliages peu enrichis en oxygène (0,6 mass%) que dans les systèmes binaires TiO fortement alliés en oxygène (5,4 mass%) étudiés par Yamaguchi *et al* [45] ainsi que Hirabayashi *et al.* [10, 47].

Cependant, et il s'agit du résultat le plus marquant de cet travail, la formation des domaines ordonnés semble en fait être de nature duale concernant les alliages peu enrichis en oxygène. Ainsi, un traitement thermique dans le domaine de stabilité des domaines ordonnés (jusqu'à 450°C environ), ou bien un refroidissement suffisamment lent depuis une température même supérieure à 450°C, conduirait à la formation d'une mise en ordre "isotherme". Si les conditions ne sont pas requises pour permettre cette mise en ordre, c'est-à-dire si le traitement thermique est réalisé à une température supérieure au domaine de stabilité et que le refroidissement qui suit est trop rapide pour stabiliser la mise en ordre "isotherme", des nano-domaines ordonnés seront tout de même formés, par un mécanisme displacif, pouvant expliquer qu'ils soient présents même après une trempe depuis 750°C. Si les deux

"types" de nano-domaines obtenus semblent différer de part leur taille et la nature plus ou moins diffuse des tâches de surstructure induites en diffraction électronique, une importante question concernant la chimie de ces objets reste ouverte. En effet, s'il a été déterminé que les domaines ordonnés formés après une trempe à 750°C ne sont que très peu enrichis en oxygène avec une composition chimique proche de celle de la matrice, il se pourrait que la mise en ordre formée lors d'un recuit basse température ou un refroidissement suffisamment lent présente une ségrégation chimique notable. Cela permettrait par ailleurs de déterminer qu'il s'agit bien d'un mécanisme diffusif, les mécanismes de formation précis de chacun des modes de mise en ordre étant une question encore totalement ouverte. Enfin, il se pourrait que les alliages binaires TiO fortement chargés en oxygène (5,4 mass%) et pour lesquels seule une mise en ordre "isotherme" était détectée, présentent également la possibilité de former une mise en ordre "athermique" de plus petite taille et sans ségrégation chimique, mais que les techniques d'analyse de l'époque n'aient pas permis leur observation. Cela répondrait également à un grand nombre de questions qui ont été soulevées quant à la différence entre les domaines ordonnés observés dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O trempés depuis la température de 750°C et ceux plus amplement étudiés sous le statut de "sous-oxydes" Ti_3O et Ti_6O obtenus après des traitements thermiques à basse température.

Points clés à retenir

La mise en ordre de l'oxygène observée dans des alliages dilués tels que Ti-4,5Zr-0,6O se distingue des "sous-oxydes" Ti_2O , Ti_3O et Ti_6O , plus largement étudiés précédemment dans des alliages fortement chargés en oxygène (5 mass%) :

- Si la structure de Ti_6O semble être la plus probable pour les alliages "dilués" en oxygène, un abaissement de symétrie est nécessaire pour retrouver les tâches de surstructure des clichés de diffraction électronique.
- Le très faible enrichissement des nano-domaines en oxygène laisse penser que considérer une structure sous-stœchiométrique, avec une composition chimique différente selon les plans des sites octaédriques, est la solution la plus probable pour abaisser un plan de symétrie.
- Les atomes d'oxygène se trouvent dans les trois sites octaédriques, ce qui est en désaccord avec la structure Ti_6O .

L'analyse de l'évolution thermique des nano-domaines ordonnés reste complexe de par leur très petite taille et leur faible densité volumique, rendant les signaux caractéristiques très peu intenses. Nous avons tout de même mis en évidence certaines propriétés en température :

- Des traitements thermiques à basse température (300-350°C) permettent de faire grossir les nano-domaines ordonnés. Si un mécanisme de coalescence par diffusion est suspecté, de plus amples investigations sont nécessaires pour définir la nature de cette transformation.
- La transition ordre / désordre autour de 450°C s'accompagne d'une déplétion en oxygène des domaines ordonnés. Des contraintes résiduelles sont toutefois encore observées du fait du désaccord paramétrique induit par les domaines ordonnés.

Un traitement thermique au-delà de la température de transition ordre / désordre peut conduire à deux types de mise en ordre :

- Un refroidissement rapide par trempe conduit à la formation d'une mise en ordre de l'oxygène sous forme de nano-domaines ordonnés d'environ 20 nm de diamètre et sans ségrégation chimique. C'est la mise en ordre la plus largement étudiée ici, du fait du processus de recristallisation employé qui fait intervenir une trempe à l'eau depuis la température de 750°C.
- Un traitement thermique dans le domaine de stabilité des domaines ordonnés (jusqu'à 450°C) ou un refroidissement suffisamment lent depuis une température supérieure au domaine de stabilité permet d'obtenir des domaines ordonnés de taille légèrement supérieure (jusqu'à 100 nm de diamètre). La possible partition chimique de l'oxygène entre la matrice et ces domaines ordonnés reste à déterminer, ainsi que le processus exact de mise en ordre.

Chapitre 4

Rôle de la mise en ordre de l'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O

Les travaux sur le titane très fortement allié à l'oxygène montrent une augmentation nette de la limite d'élasticité qui s'accompagne d'une chute drastique de la ductilité à rupture, voire une absence de domaine plastique. En revanche, les alliages de TiO et TiZrO précédemment étudiés et contenant des domaines ordonnés montrent une combinaison de résistance mécanique et de ductilité surprenante [8, 133]. Cela motive d'une part à repenser le rôle de l'oxygène en tant qu'élément d'alliage fragilisant et d'autre part, compte tenu des analyses microstructurales établies dans le chapitre précédent, à remettre en question le paradigme général, qui considère l'oxygène comme étant uniquement en solution solide. De plus, la mise en évidence d'une température de stabilité thermique des domaines ordonnés à 450°C motive à étudier quels seraient les effets de cette mise en ordre sur les propriétés mécaniques en températures.

4.1 Propriétés mécaniques en traction de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O

Notre hypothèse, dont découle cette partie de l'étude, repose sur l'idée que les domaines ordonnés permettent, par un mécanisme qui reste à éclaircir, de durcir l'alliage, tout en évitant la perte de ductilité imputée à l'oxygène en solution solide. Ce dernier point a déjà été évoqué pour la classe d'alliage TiO présentant une mise en ordre de l'oxygène [133], mais la preuve directe par imagerie MET de l'interaction entre les domaines ordonnés et les dislocations mobiles reste à ce jour absente de la littérature. Ainsi, nous avons essayé, dans cette partie de notre travail, de proposer quelques illustrations de ces interactions et de commencer à analyser le lien entre la présence

d'une mise en ordre et l'excellente combinaison de résistance mécanique et d'allongement à rupture obtenue en traction.

4.1.1 Propriétés en écrouissage

L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O laminé et recristallisé a été sollicité en traction en utilisant une vitesse de déformation de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et la Figure 4.1 montre des propriétés mécaniques remarquables, avec une limite d'élasticité de 850 MPa et une déformation à rupture qui atteint 20 % (soit près de deux fois la ductilité de l'alliage TA6V).

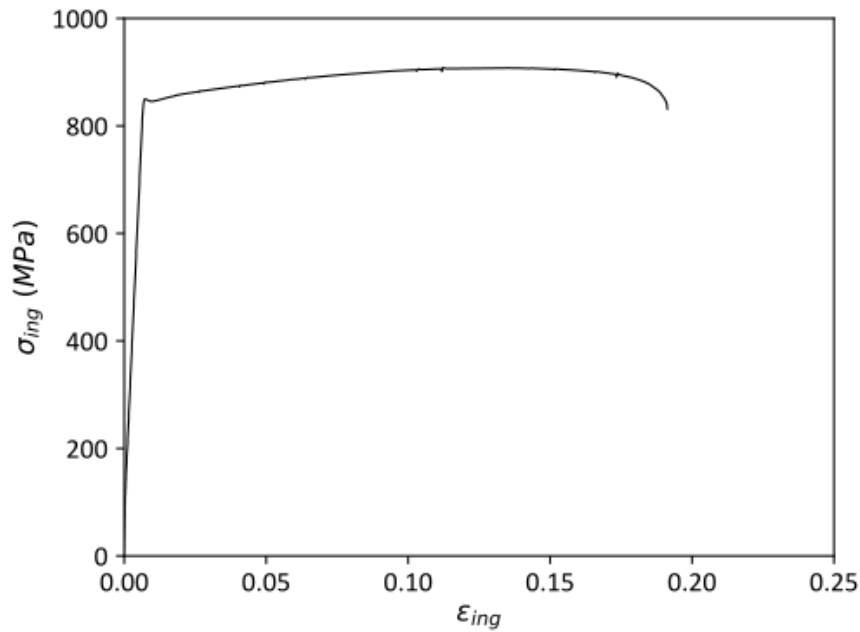


FIGURE 4.1 – Essai en traction à température ambiante sur Ti-4,5Zr-0,6O à l'état recristallisé. La vitesse de déformation est de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et un extensomètre de longueur utile de 10 mm est utilisé pour suivre la déformation.

L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O présente une transition élasto-plastique qui semble être assez abrupte comparée à celle observée dans des alliages binaire TiO [44, 181]. Pour mieux appréhender la transition élasto-plastique et étudier le comportement plastique, les courbes d'écrouissage θ et de contrainte vraie σ_{vraie} en fonction de la déformation vraie ϵ_{vraie}^p ont été tracées sur la Figure 4.2 :

$$\theta = \frac{d\sigma_{vraie}}{d\epsilon_{vraie}^p} \quad (4.1)$$

Seule la partie avant striction est représentée, la déformation à striction étant définie par le critère de Considère (Annexe B.6.3.2).

La Figure 4.2a. montre l'intersection entre les courbes de traction et d'écrouissage et permet, avec le critère de Considère, de définir le domaine de déformation uniforme, qui s'étend ici jusqu'à 10 % de déformation vraie. Après

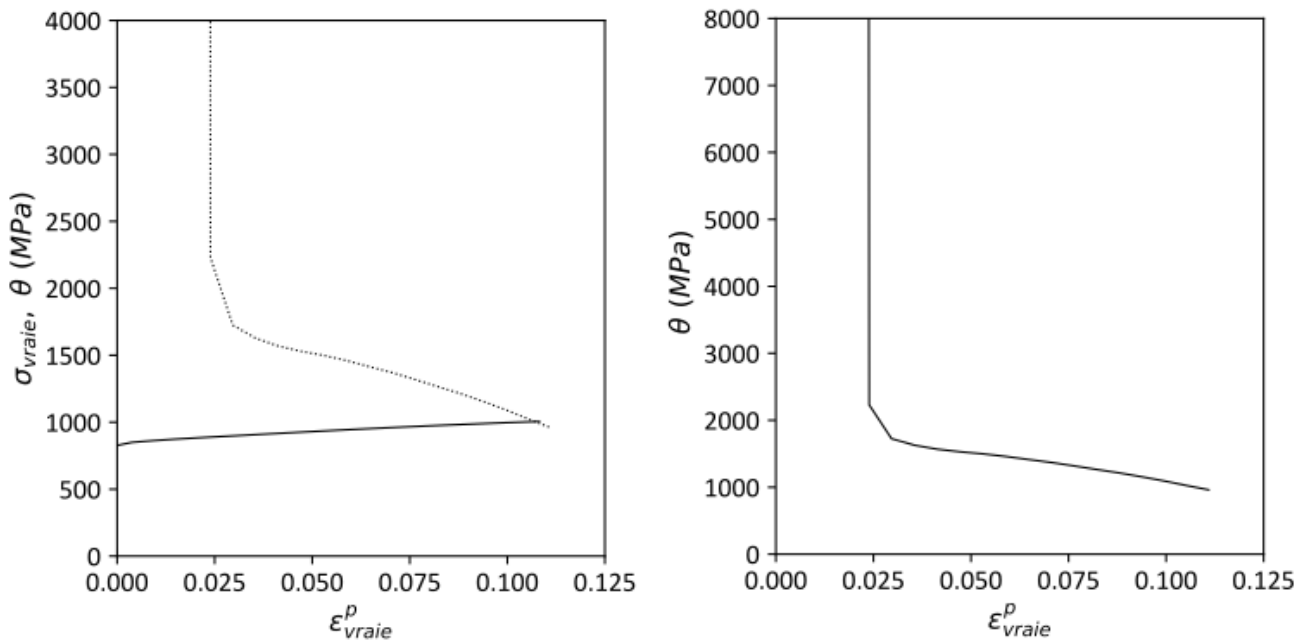


FIGURE 4.2 – a. Courbes de contrainte vraie - déformation plastique vraie (courbe continu) et d'écrouissage θ (courbe en pointillés) à température ambiante sur Ti-4,5Zr-0,6O à l'état recristallisé à partir des données en traction représentées sur la Figure 4.1. b. Courbes d'écrouissage θ issues de a.

une importante chute du taux d'écrouissage due à la transition élasto-plastique, il décroît progressivement entre 1500 et 1000 MPa. Ces premiers résultats invitent à comprendre l'origine de cet important taux d'écrouissage, et surtout de son maintien sur un large domaine de déformation.

En effet, ce comportement à température ambiante est intéressant si on rappelle qu'un tel écrouissage est observé pour les alliages de titane α faiblement alliés en oxygène (0,1 mass%), et qu'une teneur en oxygène de plus de 0,3 mass% induit une importante chute du taux d'écrouissage, le critère de Considère étant alors atteint dès 5% de déformation plastique vraie [3]. L'écrouissage plus important dans les alliages de titane "purs" peut être attribué à l'effet Hall-Petch dynamique : cela peut s'expliquer par la formation de macles au fur et à mesure de la déformation plastique qui créent dynamiquement de nouvelles barrières au mouvement des dislocations [182].

Or, la formation de macles est ici relativement exclue du fait de la concentration en oxygène élevée qui inhibe le maclage à température ambiante [44], et l'absence de macles a été vérifiée par EBSD ainsi qu'au MET (Annexe A.5). Par conséquent, il semblerait qu'un maintien du fort taux d'écrouissage sur un large domaine de déformation rende compte d'un mécanisme de déformation dynamique plastique important qui reste à déterminer par des analyses microstructurales complémentaires.

Néanmoins, ces observations mécaniques macroscopiques permettent de montrer que le taux d'écrouissage élevé et surtout son maintien sur un large domaine permet de retarder la localisation de la déformation et facilite l'obtention d'une importante déformation uniforme ce qui conduit, par la suite, à d'excellentes valeurs de ductilité [44,

183, 184].

De tels taux d'écrouissage ont également été observés pour un ensemble d'alliages Ti-xO et Ti-4,5Zr-xO (x allant de 0,15 à 0,8 mass%) contenant également des domaines ordonnés. L'observation de nombreux points d'épinglage ainsi que l'activation du glissement dévié (Figure 4.3a.) attestent d'une forte interaction entre les dislocations mobiles et les domaines ordonnés [133]. L'observation de boucles peut être associée à un phénomène de glissement dévié, qui permet généralement le contournement des zones ordonnées par les dislocations [134]. Enfin, le possible cisaillement des domaines ordonnés par les premières dislocations mobiles pourrait potentiellement expliquer la facilité des dislocations à glisser dans une même direction et à former des bandes de dislocations dans lesquelles les dislocations sont confinées (Figure 4.3b.).

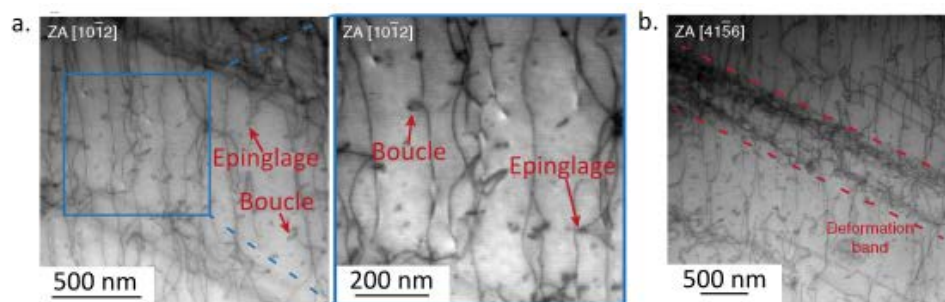


FIGURE 4.3 – Images STEM (Scanning-TEM) en conditions Annular Bright-Field (ABF) dans un alliage binaire Ti-0,4O (mass%) contenant des domaines ordonnés en oxygène et déformé à 1% de déformation plastique. Image issue de [133] et adaptée.

Cette localisation apparente de la déformation plastique à l'échelle locale induit certes un risque de rupture prématurée, néanmoins, il a été proposé précédemment que, dans cette série d'alliages TiO et TiZrO, elle induisait en fait une augmentation du taux d'écrouissage [133].

L'explication est complexe et ne fait à ce jour l'objet d'aucune donnée dans la littérature. De plus, la proposition d'un nouveau mécanisme de déformation induit par la présence des domaines ordonnés nous ont conduit à essayer d'observer les différents modes d'interaction possibles entre les domaines ordonnés et les dislocations mobiles, au cours d'essais de traction interrompus.

4.1.2 Interactions entre le réseau de dislocations et les domaines ordonnés en oxygène

L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O a été déformé à 3% de déformation plastique afin d'étudier les interactions possibles entre le réseau de dislocations et les domaines ordonnés. La difficulté expérimentale repose sur le fait que l'observation des nano-domaines ordonnés n'est possible que dans certains axes de zone particuliers, qui ne sont pas nécessairement "compatibles" avec les conditions d'extinction des dislocations. La nature des dislocations ayant déjà été déterminée dans le chapitre 2, l'objectif ici est d'essayer d'obtenir une image "directe" de l'interaction entre les dislocations mobiles et les nano-domaines ordonnés.

On propose donc ici de réaliser une première image MET en champ clair (Figure 4.4) dans l'axe de zone $[10\bar{1}2]$, qui montre deux systèmes de dislocations activés. Ce réseau de dislocations glissant dans deux plans distincts ressemble à celui observé par Naka *et al.* [107] dans un alliage binaire Ti-0,1O, suffisamment déformé pour se trouver dans le deuxième stade de déformation régi par un fort taux d'écrouissage. Cela rappelle également les bandes de dislocations observées dans les barres de Ti-4,5Zr-0,6O du chapitre 2 et dans les alliages Ti-xO (x allant de 0,15 à 0,8 mass%) étudiés précédemment [133]. Ainsi, les interactions des dislocations avec les forêts de dislocations participent au fort écrouissage observé macroscopiquement. Si la présence de domaines ordonnés est confirmée par les tâches de surstructure sur le cliché de diffraction et que certains d'entre eux peuvent être identifiés en champ clair (par les flèches rouges), il semblerait que seuls ceux qui présentent une taille relativement grande (30 nm) puissent être ici observés, alors que des domaines ordonnés de plus petite taille sont attendus d'après nos analyses reportées dans le chapitre précédent. Il est donc nécessaire de réaliser une analyse en champ sombre, à la fois pour vérifier que ce sont bien les mêmes objets que ceux observés dans le chapitre précédent, et pour pouvoir potentiellement mettre en évidence les domaines ordonnés de plus petite taille et difficilement discriminables parmi les nombreuses dislocations visibles.

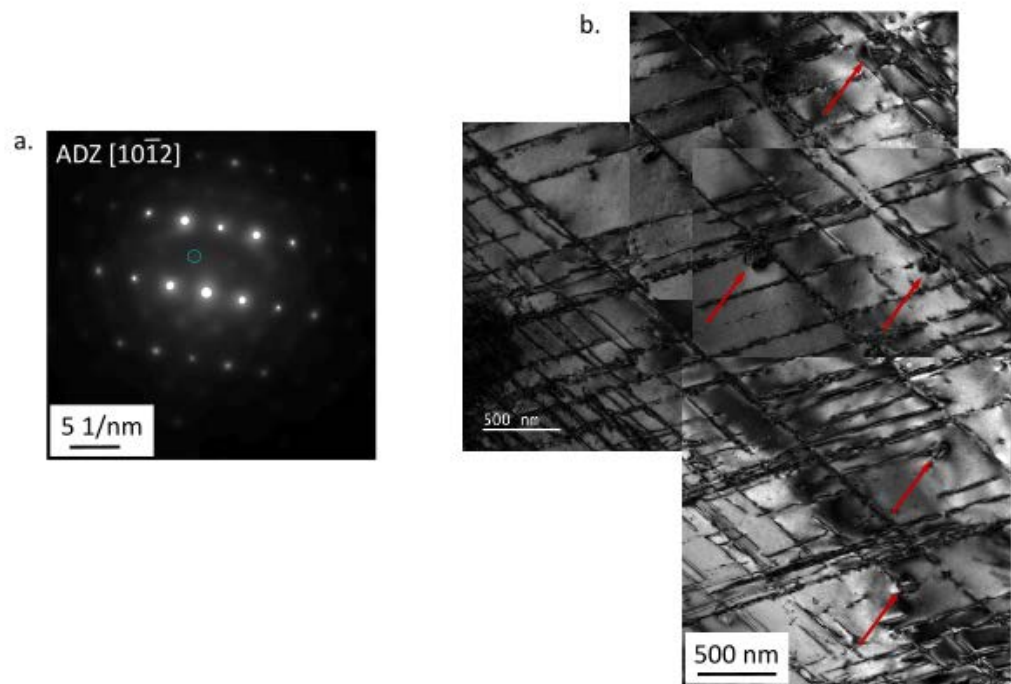


FIGURE 4.4 – a. Cliché de diffraction dans l'axe de zone $[10\bar{1}2]$ de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O déformé à 3% de déformation plastique. b. Image MET en champ clair sur laquelle on distingue deux systèmes de glissement de dislocations.

Une image en champ sombre a cependant été difficile à obtenir dans ce grain, malgré les tâches de surstructure assez intenses sur le cliché de diffraction, certainement à cause d'une épaisseur de lame trop importante dans ce grain et de la trop grande déformation induite par les dislocations. Un autre grain avec une densité de dislocations

moindre, mais qui présente toujours le double système de glissement, a donc été sélectionné (Figure 4.5). Les images en champ sombre (b.) et en champ clair (c.), sur lesquelles nous pouvons observer simultanément les domaines ordonnés ainsi que les dislocations mobiles, respectivement, permettent ainsi de confirmer la présence des nano-domaines ordonnés en oxygène après une déformation à 3%, et prouve, dans un même temps, que ces derniers ne sont pas systématiquement visibles sur une image en champ clair.

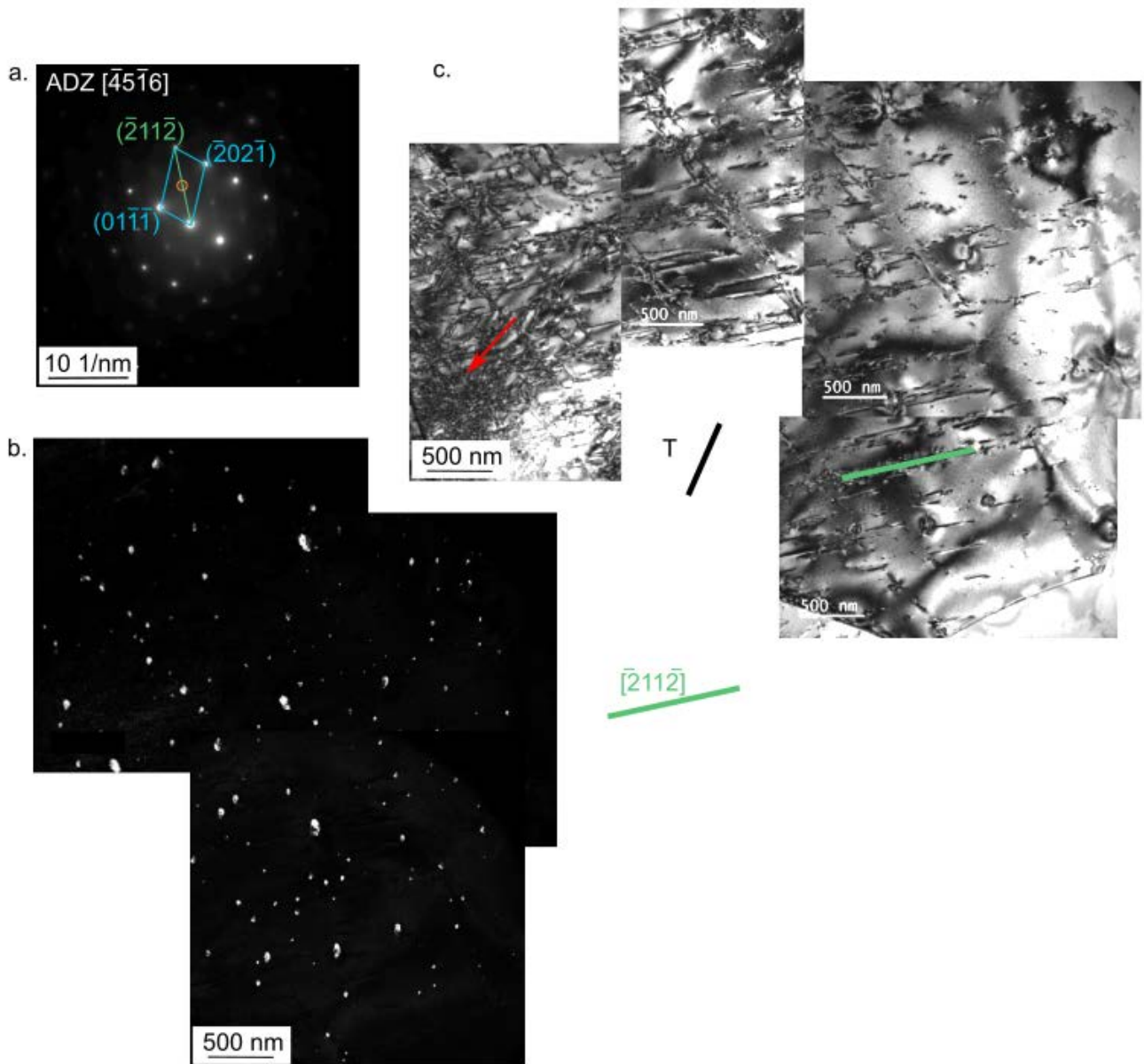


FIGURE 4.5 – a. Cliché de diffraction dans l'axe de zone $[45\bar{1}6]$ de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O déformé à 3% de déformation plastique. La tâche de surstructure utilisée pour faire diffracter les domaines ordonnés en champ sombre sur b. est entourée en orange. c. Image MET en champ clair. Le joint de grains près duquel les dislocations sont plus denses est indiqué par une flèche rouge. La direction de traction T est indiquée en noir.

Par ailleurs, l'axe de zone sur la Figure 4.5a. permet de définir le plan pyramidal de deuxième espèce π_2 , dont la trace associée (indiquée par un trait vert sur la Figure 4.5c.) est parallèle à la ligne de dislocations d'une des

deux familles de dislocations imagées en c. L'observation des dislocations et la détermination de leur nature est cependant impossible, les conditions d'extinction n'étant pas possibles en axe de zone.

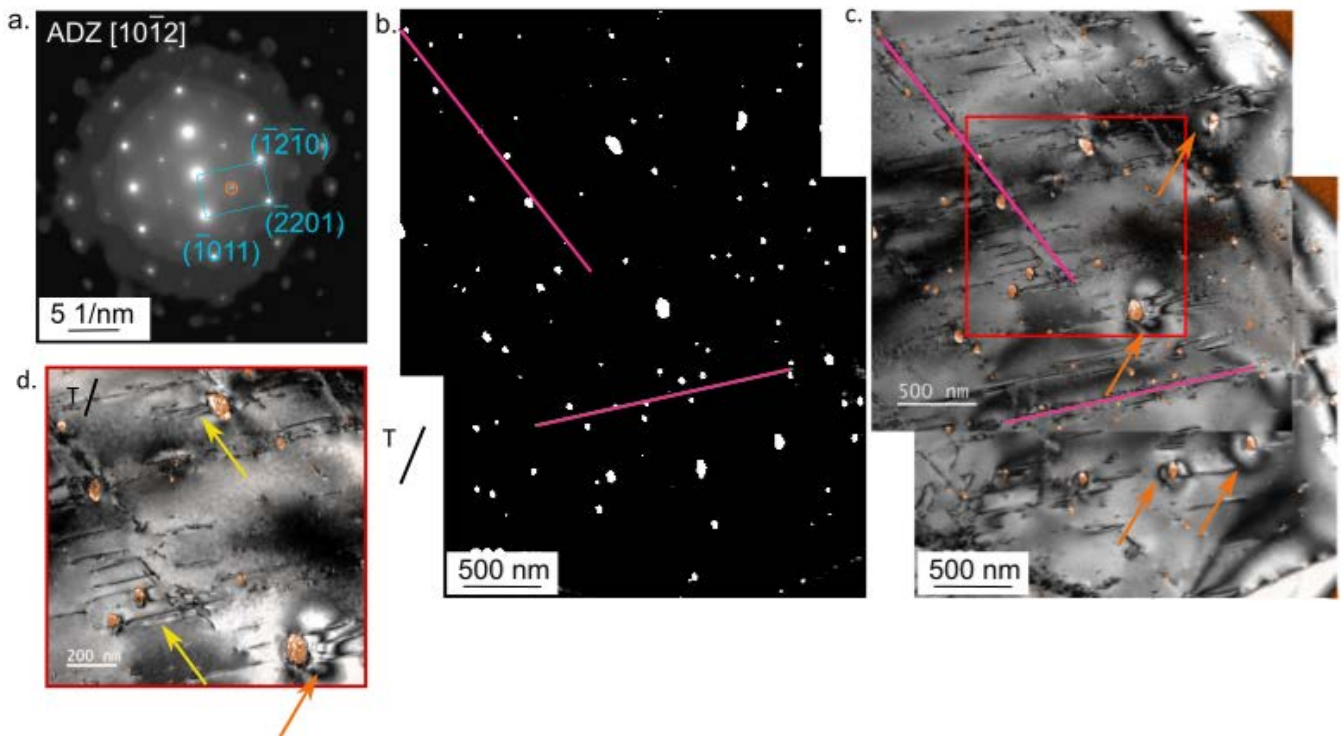


FIGURE 4.6 – a. Cliché de diffraction dans l'axe de zone $[10\bar{1}2]$ de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O déformé à 3% de déformation plastique. La tâche de surstructure utilisée pour faire diffracter les domaines ordonnés en champ sombre sur b. est entourée en orange. c. Image en champ sombre mise en transparence avec les domaines ordonnés colorés en orange puis superposée à l'image en champ clair sur laquelle les dislocations sont visibles. d. Agrandissement de la zone encadrée en rouge sur c. La direction de traction T est indiquée en noir.

L'un des objectifs étant de déterminer les interactions possibles entre les dislocations et les domaines ordonnés, une image en champ sombre des domaines ordonnés dans l'axe de zone $[10\bar{1}2]$ (Figure 4.6 b.) a été mise en transparence et superposée à une image MET en champ clair sur laquelle les dislocations sont identifiables (Figure 4.6c). On remarque sur cette image que les dislocations définissent des lignes droites qui se confondent avec une concentration plus importante en petits domaines ordonnés. Pour illustrer ce propos, deux droites roses ont été tracées sur les images en champ sombre et en champ clair. Il y a donc bien des interactions entre les dislocations mobiles et les domaines ordonnés en oxygène, dont la nature reste à être démontrée de façon plus rigoureuse. De plus, sur l'agrandissement de la zone entourée en rouge figurent d'importants contrastes de déformation autour des domaines ordonnés de taille plus importante, qui peuvent également être identifiés sur la Figure 4.6c. par les flèches oranges. Ces contrastes suggèrent que les domaines ordonnés avec une taille suffisamment importante induisent des contraintes élastiques de par leur désaccord de paramètre avec la matrice, et jouent donc également un rôle dans le durcissement de l'alliage. De plus, les flèches jaunes indiquent à chaque fois deux dislocations qui pourraient correspondre à des paires de dislocations : c'est un effet qui est généralement connu comme le résul-

tat de l'interaction entre les dislocations mobiles et des zones mises en ordre par un mécanisme selon lequel la première dislocation provoque la destruction de l'ordre par cisaillement, permettant à la seconde de glisser plus facilement dans la même direction en rétablissant l'ordre. La petite taille et l'interface cohérente entre la matrice et les domaines ordonnés, nécessaires pour justifier un phénomène de cisaillement, ont été vérifié précédemment [46]. Cependant, des images en conditions deux ondes (en +g et -g) seraient nécessaires pour justifier qu'il s'agit ici de paires de dislocations. Par ailleurs, la nécessité de se trouver dans un axe de zone particulier pour pouvoir observer les objets ordonnés implique que seule la composante des dislocations communes aux trois plans peut être imagée ici, donc une partie de l'information est très probablement manquante sur ces images. Il est donc difficile de déterminer avec certitude la nature de l'interaction entre les dislocations mobiles et les domaines ordonnés : ces derniers pourraient être cisailées, comme cela a déjà été évoqué, mais il est également possible d'imaginer qu'ils soient responsables d'un glissement dévié ou de la formation de nouvelles dislocations, comme cela a déjà été proposé dans d'autres études en la présence de clusters ou de précipités [183, 185].

En effet, une des hypothèses de ce travail est de considérer les nano-domaines ordonnés comme de potentielles sources supplémentaires de dislocations, lors d'un mécanisme de glissement dévié. La formation de nouvelles dislocations constituerait un mécanisme d'accommodation supplémentaire de la contrainte externe et pourrait peut-être permettre de conférer un double rôle aux nano-domaines, comme éléments d'accommodation en plus du rôle durcissant. Des analyses complémentaires, par exemple en MET *in-situ* ou simplement en examinant les interactions entre les dislocations et les domaines ordonnés dans d'autres directions permettraient de conforter ou d'infirmer ces hypothèses.

Ainsi, bien que ces premières images, illustrant à la fois la présence des dislocations mobiles et les domaines ordonnés, ne soient pas tout à fait suffisantes à déterminer de façon précise les mécanismes de durcissement induits par ces derniers, il semble qu'ils puissent bien jouer un rôle clé dans les propriétés plastiques de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O. D'un point de vue mécanique, ces alliages bénéficient certainement de la présence conjointe des atomes d'oxygène en solution solide (dont l'effet n'est pas remis en cause) et de la présence des nombreux nano-domaines ordonnés dans la matrice de titane α . Nous n'avons par contre, à ce stade, que très peu d'information sur le rôle particulier des domaines ordonnés : s'ils jouent certainement naturellement le rôle de barrière au glissement des dislocations (l'ordre est difficile à détruire par cisaillement), le mécanisme de "production" de nouvelles dislocations permettant d'accommoder la contrainte externe par glissement dévié n'est pas très clair et mériterait d'être plus amplement étudié.

Il serait également intéressant de pouvoir comparer les propriétés mécaniques macroscopiques ainsi que les mécanismes de déformation impliqués dans le même alliage Ti-4,5Zr-0,6O avec la même microstructure mais exempt de domaines ordonnés. Or, il semblerait, à ce stade de l'étude, que la dissolution des domaines ordonnés ne soit possible que par un traitement thermique au delà de 450°C, et qu'ils soient systématiquement formés de nouveau suite à un refroidissement à température ambiante. Ainsi, l'unique façon de tester mécaniquement cet

alliage sans domaines ordonnés est de réaliser des essais de traction en chauffage "*in-situ*".

Il est par ailleurs intéressant d'analyser les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O au chauffage, les effets positifs des domaines ordonnés à température ambiante pouvant potentiellement être également vérifiés à plus haute température et ouvrir une voie à son utilisation pour des applications à des températures supérieures à l'ambiante.

4.2 Propriétés mécaniques en chauffage

Si les domaines ordonnés en oxygène participent à améliorer les propriétés plastiques de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, leur coalescence à 350°C et surtout leur dissolution à 450°C devraient impliquer des changements dans les propriétés mécaniques en traction. De plus, comme il a été impossible, jusqu'à présent, d'obtenir un échantillon Ti-4,5Zr-0,6O sans domaines ordonnés, ces derniers se reformant systématiquement pendant le refroidissement (très probablement par un mécanisme displacif ou diffusif selon la vitesse de refroidissement), des essais de traction en chauffage ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de Ti-4,5Zr-0,6O à des températures comprises entre 25°C et 750°C afin d'observer si des changements s'opéraient bien vers 450°C, comme suggéré par les premiers résultats de ce présent travail.

4.2.1 Essais de traction à température ambiante

Les essais de traction en température ont été réalisés sans extensomètre du fait du dispositif de mise sous vide et de l'enceinte du four fermée. Ainsi, le déplacement de la traverse mesuré correspond à la déformation de l'éprouvette mais également de toute la chaîne de la machine de traction. Deux essais à température ambiante, avec et sans extensomètre, ont par ailleurs permis de rendre compte des erreurs pouvant résulter de l'absence de contrôle par extensométrie (Figure 4.7). Une vitesse de déformation de 1 mm/min a été appliquée, ce qui induit une vitesse de déformation de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour l'essai avec l'extensomètre de 10 mm de longueur et de $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'éprouvette de longueur utile de 20 mm sans extensomètre.

La Figure 4.7 montre que la limite d'élasticité obtenue est d'environ 850 MPa pour les deux essais, ce qui confirme que l'erreur induite par l'absence d'extensomètre ne concerne que la déformation. De plus, un facteur double sur la vitesse de déformation n'a pas de conséquence sur la limite d'élasticité, ce qui sera vu plus en détail par la suite.

Par ailleurs, le module élastique mesuré sans extensomètre est de seulement 25 GPa contre 133 GPa pour l'essai avec extensomètre. En effet, sans extensomètre, la partie élastique est représentative du comportement de l'éprouvette mais également de la machine qui a une certaine rigidité. Cependant, l'amplitude du domaine de déformation plastique est le même pour les deux essais, confirmant que l'erreur sur la déformation est importante

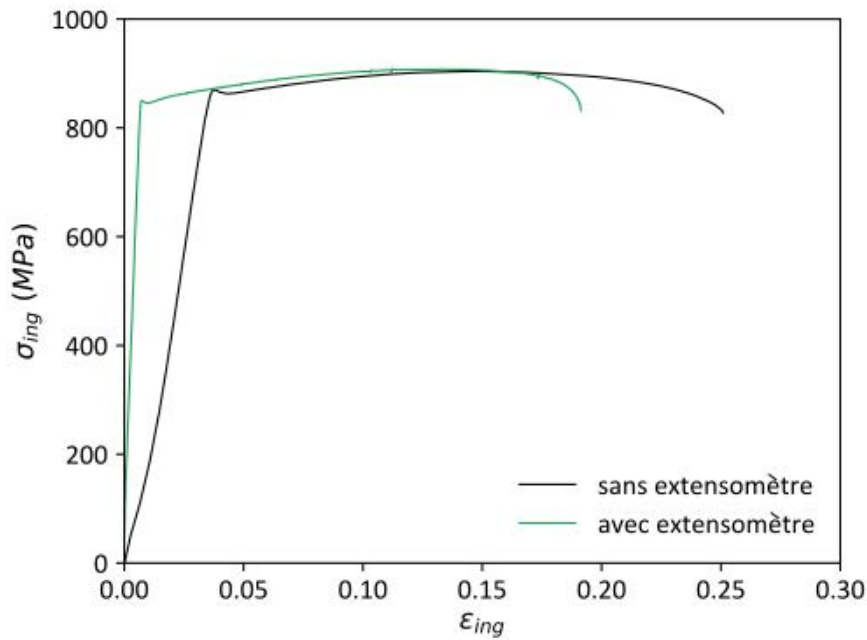


FIGURE 4.7 – Essais de traction à température ambiante sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O avec la machine de traction utilisée pour les essais réalisés en chauffage, avec ou sans extensomètre.

pour les propriétés élastiques mais négligeable pour le comportement plastique. Il sera donc préférable par la suite de ne considérer que la déformation plastique et de s'affranchir de la partie élastique. La déformation plastique ε_p est ainsi définie :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{tot} - \frac{\sigma}{E} \quad (4.2)$$

avec σ la contrainte ingénieure et E le module élastique.

Enfin, dans la suite de cette section, c'est l'essai réalisé sans extensomètre qui sera pris en compte afin de pouvoir comparer des essais à différentes températures obtenus dans des conditions expérimentales équivalentes.

4.2.2 Essais de traction en température

Il a été montré dans le chapitre précédent que les domaines ordonnés étaient stables jusqu'à une température proche de 450°C, température qui correspond donc à une transition de type ordre / désordre. Cependant, il a été impossible d'obtenir un alliage présentant la même composition chimique nominale mais sans la présence de nano-domaines ordonnés, ces derniers étant systématiquement reformés suite au refroidissement. Ainsi, afin d'établir une relation entre la présence des domaines ordonnés en oxygène et les propriétés mécaniques, des essais de traction en chauffage ont été réalisés sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O pour des températures comprises entre 25°C et 750°C (Figure 4.8). Les essais à 475°C et 565°C ont été doublés et montrent que les résultats sont reproduc-

tibles. Les courbes ingénieures sur la Figure 4.8 exposent une perte de résistance mécanique avec la température mais également des variations quant aux propriétés d'écrouissage et à la formation de serrations dans le domaine plastique : les changements des propriétés mécaniques au chauffage sont donc visiblement complexes.

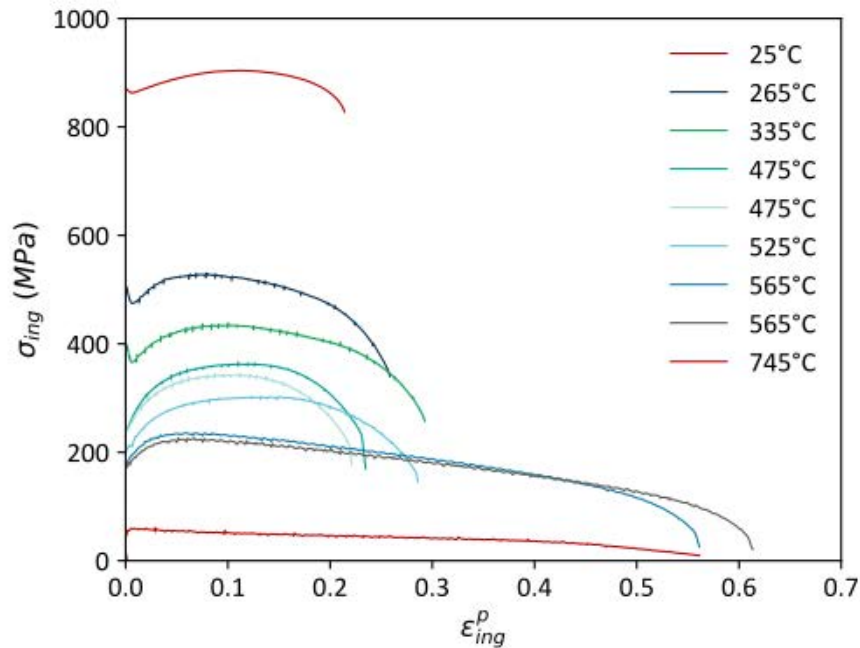


FIGURE 4.8 – Essais de traction sur Ti-4,5Zr-0,6O en chauffage.

Si un adoucissement du matériau (et donc une décroissance de la limite d'élasticité) lors des essais en température est logiquement attendue, l'évolution de la limite d'élasticité avec la température peut mettre en évidence des températures caractéristiques d'un changement de mode de déformation. Les valeurs des limites d'élasticité ont donc été mesurées pour chaque essai avec un offset compris entre de 1.10^{-4} et 1.10^{-3} , définissant ainsi les barres d'erreur (Annexe B.6.3.1). La Figure 4.9 montre une forte décroissance de la limite d'élasticité avec la température, qu'il est possible de comparer avec les mesures conduites en nano-indentation (Section 3.3.1.2). En effet, malgré la difficulté à relier physiquement les valeurs de nano-dureté avec les propriétés en traction [186], il est possible de comparer leur évolution avec la température en termes de valeurs relatives. Pour les essais de traction, la limite d'élasticité décroît de 54 % et de 63 % en augmentant la température de 25°C à 320°C et 380°C, respectivement. Ces variations sont proches de celles obtenues par nano-indentation (52 ou 55 % de 25°C à 350°C, selon l'échantillon de Ti-4,5Zr-0,6O considéré) et valident les résultats obtenus par les deux méthodes expérimentales. Il est important de noter que l'évolution de la limite d'élasticité avec la température est définie par deux régimes différents avec une décroissance linéaire entre 25°C et 325°C puis une décroissance linéaire avec une pente deux fois plus faible entre 450°C et 750°C. Les courbes correspondant aux régressions linéaires sont représentées sur la Figure 4.9 et se coupent pour une température comprise entre 400°C et 450°C.

Il a été montré dans des études précédentes qu'un plateau apparaît pour la courbe limite d'élasticité - tempé-

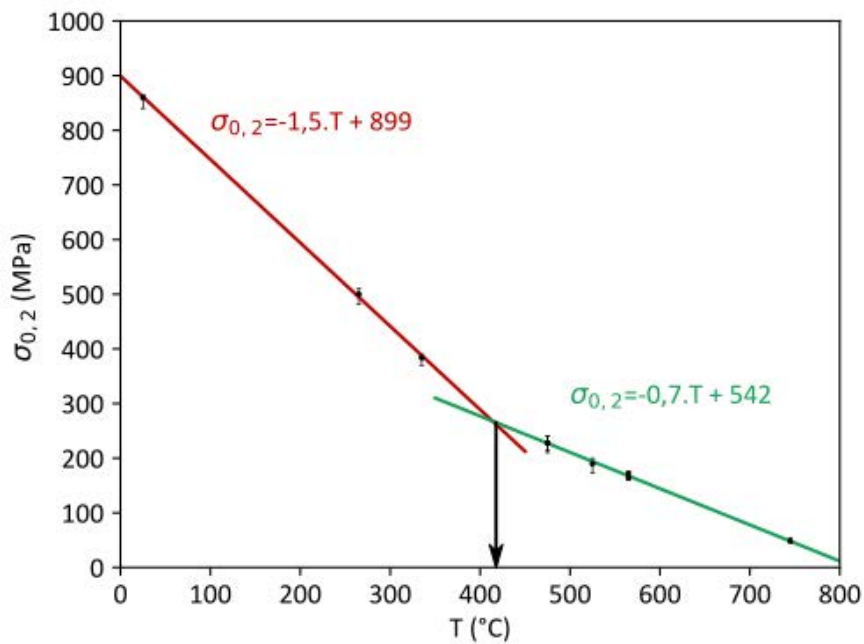


FIGURE 4.9 – Limites d'élasticité obtenues avec les essais de traction en chauffage en fonction de la température d'essai. Les droites rouge et verte et les équations correspondent aux régressions linéaires avec les trois premières et quatre dernières valeurs, respectivement.

rature dès 300-400°C pour des concentrations en oxygène comprises en 0,027 mass% et 0,17 mass% [70, 105]. Des données en compression présentées dans le paragraphe 1.2.1.5 montrent que l'augmentation de la teneur en éléments interstitiels décale le plateau vers les plus hautes températures. Il est donc envisageable que la teneur élevée en oxygène dans cette étude (0,6 mass%) puisse expliquer que la transition s'opère vers 400-450°C. Cette singularité sur la courbe contrainte-température peut, dans le cas où l'oxygène en solution solide en est la principale cause, être attribuée à l'activation de systèmes de glissement supplémentaires, et à d'importants événements de glissement dévié qui s'accompagnent de la diminution du volume d'activation. La plus faible diminution de la limite d'élasticité peut également être associée à un phénomène de vieillissement dynamique, qui est envisageable dans les échantillons étudiés ici du fait de l'observation de serrations sur les courbes de traction, qui seront étudiées plus en détail par la suite. Enfin, des alliages de zirconium avec 1,05 at% d'oxygène et présentant des clusters d'oxygène interstitiels ont été testés en traction dans un domaine de température compris entre -200°C et 225°C par Ruano *et al.* [187] et une transition dans les mécanismes de déformation impliqués a été détectée vers 25°C. Cette température limite est certes très inférieure à celle observée dans Ti-4,5Zr-0,6O (400-450°C) mais il est intéressant de noter que cette étude sur le zirconium implique une composante athermique du fait de la présence de clusters, qui s'ajouterait à la contrainte thermiquement activée en-dessous de 25°C, et explique les limites d'élasticité plus élevées aux faibles températures. Ainsi, au-delà de 25°C, la contribution des clusters au durcissement décroît en raison de leur dissolution ou d'un apport d'énergie thermique suffisant pour permettre aux dislocations de les contourner et cela permet d'expliquer partiellement la rupture de pente à cette température. Cet exemple illustre

qu'en plus de l'activation de nouveaux systèmes de glissement ou d'un mécanisme de vieillissement dynamique, des phénomènes probablement liés à des clusters ou à des domaines ordonnés en oxygène peuvent également contribuer à la présence d'une transition sur la courbe contrainte - température. Cela est par ailleurs en total accord avec la température de dissolution des domaines ordonnés en oxygène détectés vers 400-450°C dans le chapitre 3.

On peut donc retenir que, dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, un changement du comportement mécanique s'opère autour de 400-450°C et que de plus amples investigations des propriétés en traction sont nécessaires pour discuter ces premiers résultats.

Il a été montré dans la partie précédente que le fort taux d'écrouissage observé sur les courbes de traction à température ambiante peut raisonnablement être en partie imputé à la présence des nano-domaines ordonnés, de par leur possible cisaillement permettant aux dislocations de glisser dans une même direction et de conduire progressivement à des bandes de dislocations dans lesquelles les interactions entre dislocations mobiles sont fortes et entraînent donc un écrouissage non négligeable [8, 133]. Le fait que les domaines ordonnés en oxygène soient possiblement absents pour les essais réalisés au-delà de 450°C, il est intéressant de regarder si les coefficients d'écrouissage sont également modifiés au-delà de cette température. Il faut néanmoins considérer ces résultats avec précautions, des effets d'agitation thermique et de mécanismes thermiquement activés indépendamment de la présence des nano-domaines pouvant également jouer un rôle sur les courbes d'écrouissage, qui sont tracées aux différentes températures pour les déformations avant striction en appliquant le critère de Considère sur la Figure 4.10.

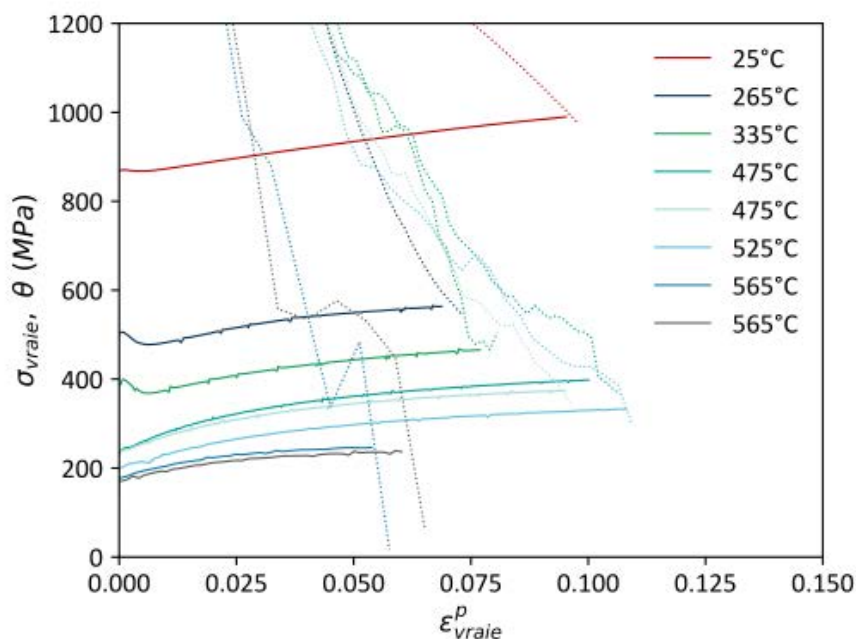


FIGURE 4.10 – Courbes de contrainte vraie - déformation vraie et courbes d'écrouissage de Ti-4,5Zr-0,6O obtenues à partir des essais de traction réalisés en chauffage.

La Figure 4.11 ne faisant apparaître que les courbes d'écrouissage, avec une échelle différente pour faciliter la lecture, montre que l'essai à température ambiante réalisé sans extensomètre présente le même comportement que celui observé dans le paragraphe précédent avec extensomètre, à savoir une diminution importante de l'écrouissage avant d'atteindre une valeur quasi constante d'environ 1100 MPa. Pour les essais réalisés à plus hautes températures, on observe une diminution plus importante du taux d'écrouissage, et ce dès 1% de déformation plastique. Le taux d'écrouissage obtenu à la fin de la déformation uniforme est plus bas qu'à température ambiante, avec une valeur d'environ 600 MPa pour les essais réalisés entre 25°C et 525°C est d'environ 500 MPa pour les essais réalisés à 565°C. L'essai à 745°C n'est pas représenté sur le graphe car la striction apparaît juste après la transition élasto-plastique donc la déformation vraie ne peut être définie. Les essais en température se distinguent donc de l'essai à température ambiante de par une transition élasto-plastique moins abrupte puis un taux d'écrouissage qui diminue plus fortement pour finalement atteindre un "palier" à une valeur plus faible qu'à température ambiante. Une telle différence dans la transition élasto-plastique a également été observée pour un alliage de titane α plus faiblement allié en oxygène, mais cela concernait les essais réalisés sur la plage de températures 25°C à -180°C [184], ce qui semble montrer que l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O se comporte de la même façon que des alliages avec moins d'oxygène mais avec des températures caractéristiques décalées vers les plus hautes températures.

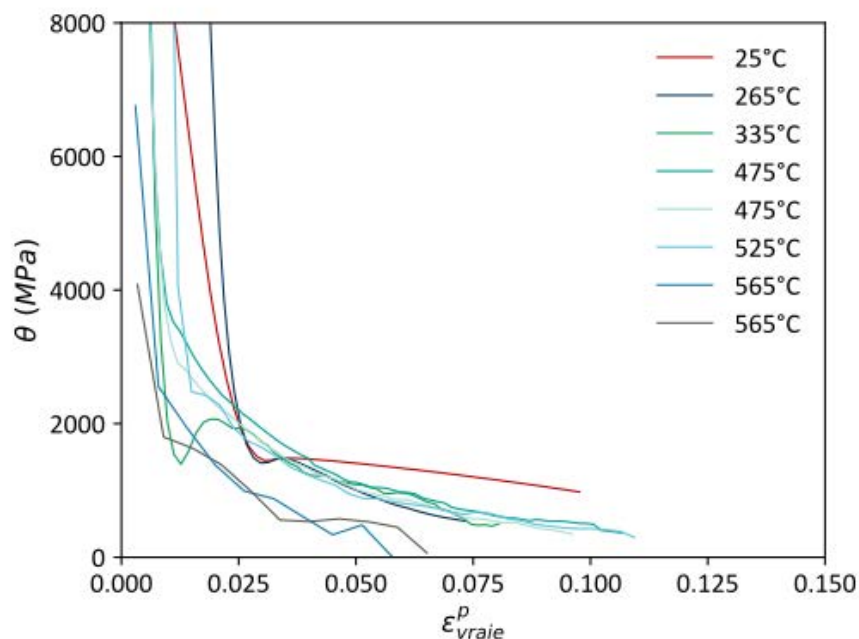


FIGURE 4.11 – Courbes d'écrouissage de Ti-4,5Zr-0,6O obtenues à partir des essais de traction en chauffage.

Cependant, et comme déjà expliqué pour l'essai à température ambiante, le taux d'écrouissage dépend de la capacité d'écrouissage mais également de la limite d'élasticité. Ainsi, afin de comparer la capacité d'écrouissage des essais réalisés aux différentes températures tout en s'affranchissant des différentes valeurs de limites d'élasticité (qui interviennent dans le calcul du taux d'écrouissage), il est possible de prendre en compte uniquement la

forme de la courbe dans le domaine d'écrouissage, qui peut être modélisée par la loi d'Hollomon [188] :

$$\sigma_{\text{vrai}} = k \cdot (\varepsilon_{\text{vrai}}^p)^n \quad (4.3)$$

La loi d'Hollomon permet de définir d'une part le paramètre k , qui correspond au coefficient de résistance associé à la limite d'élasticité à partir de laquelle l'écrouissage commence, et d'autre part le coefficient n , qui caractérise la capacité d'écrouissage du matériau. Le paramètre n est classiquement compris entre 0,02 et 0,5 et une plus grande valeur rend compte d'une plus grande capacité d'écrouissage [189]. Les paramètres k et n peuvent facilement être déterminés en traçant le logarithme népérien de la contrainte vraie en fonction du logarithme népérien de la déformation vraie plastique. Une régression linéaire permet ainsi d'obtenir k (l'ordonnée à l'origine) et n (la pente) :

$$\ln(\sigma_{\text{vrai}}) = \ln(k) + n \cdot \ln(\varepsilon_{\text{vrai}}^p) \quad (4.4)$$

Les paramètres k et n calculés pour chacun des essais de traction au chauffage sont tracés sur la Figure 4.12.

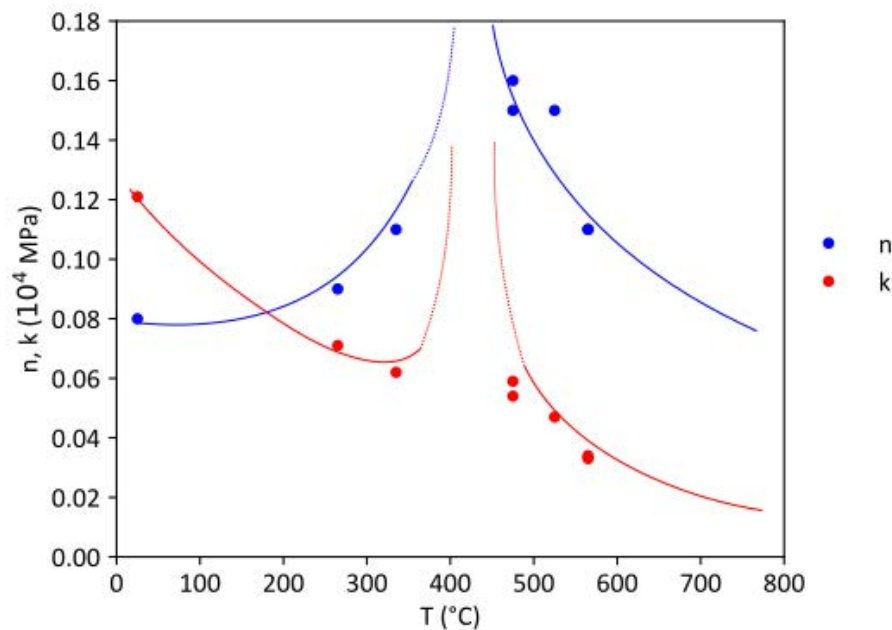


FIGURE 4.12 – Coefficients k et n calculés à partir de la modélisation par la loi d'Hollomon des courbes de traction vrai - déformation plastiques vrai aux différentes températures sur Ti-4,5Zr-0,6O. Les courbes en lignes continues ou pointillées sont tracées pour faciliter la lecture.

Les courbes bleues tracées pour faciliter la lecture permettent de mettre en évidence une évolution du paramètre n décrivant une parabole croissante jusqu'à environ 400°C avant de diminuer de nouveau à partir de 475°C. Cette anomalie vers 400-500°C est également observée dans des aciers qui présentent des effets de vieillissement dynamique [190, 191]. Si la tendance que suit le paramètre k est moins évidente, on peut imaginer la même évolution avec une augmentation importante de part et d'autre de la température de 400°C, qui suivrait les courbes rouges.

Un mécanisme de vieillissement dynamique est donc suspecté autour de 400-450°C dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O et pour une vitesse de déformation de $8,33.10^{-4}\text{s}^{-1}$.

Les courbes d'écrouissage permettent également, à partir du critère de Considère, de définir la déformation limite $\varepsilon_{\text{vraie}}^p$ (striction) pour laquelle la striction commence et qui définit la fin du domaine de déformation uniforme. De plus, les courbes ingénieures tracées sur la Figure 4.8 permettent de caractériser la ductilité totale de chacune des éprouvettes testées, au sens de la déformation finale à rupture. Les deux représentations de la ductilité sont tracées sur la Figure 4.13 en fonction de la température de l'essai (les courbes bleue et rouge sont tracées pour aider à la lecture).

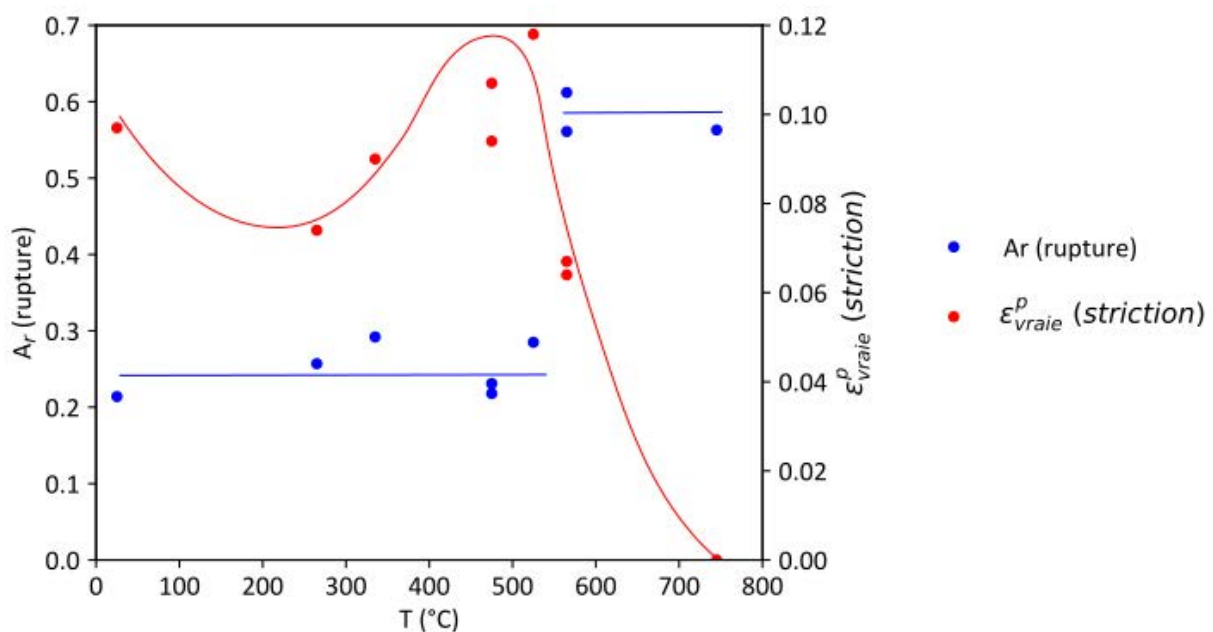


FIGURE 4.13 – Évolution de la déformation à rupture A_r ainsi que de la déformation à striction $\varepsilon_{\text{vraie}}^p$ (striction) en fonction de la température à laquelle les essais de traction sur Ti-4,5Zr-0,6O sont réalisés. Les courbes bleue et rouge sont tracées pour aider à la lecture.

La Figure 4.13 montre que la ductilité à rupture est quasiment constante jusqu'à 525°C avant d'augmenter jusqu'à 60 % de déformation à partir de 565°C (droites horizontales bleues). La déformation uniforme, représentée en rouge, diminue faiblement entre 25°C et 300°C puis augmente de façon plus importante pour atteindre une valeur maximale autour de 400-500°C. Elle diminue de nouveau quand la température dépasse 535°C. La température de 450°C marque une fois de plus une transition dans le comportement plastique de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, avec notamment une augmentation marquée du domaine de déformation uniforme.

Le changement de comportement vers 400-500°C est à rapprocher des propriétés d'écrouissage observées précédemment : une augmentation du coefficient n rend compte d'une grande capacité d'écrouissage et donc d'un élargissement potentiel du domaine de déformation uniforme, ici caractérisé par $\varepsilon_{\text{vraie}}^p$. Ainsi, à la vitesse de

déformation de $8,33.10^4 \text{ s}^{-1}$, on peut faire l'hypothèse d'une multiplication des interactions entre les dislocations mobiles et des obstacles de diverses natures (forêts de dislocations, atomes en solution, domaines ordonnés...) vers 400-500°C qui expliquerait l'important écrouissage et le large domaine de déformation dans lequel il s'opère (grande déformation ε_{vraie}^p).

Comme mentionné précédemment, ces interactions supplémentaires vers 400-500°C peuvent être associées à un mécanisme de vieillissement dynamique, qui peut également se manifester par les serrations observées sur les courbes de traction de la Figure 4.8. La Figure 4.14, qui propose un agrandissement sur les serrations, montre que tous les essais réalisés en chauffage présentent des serrations sauf l'essai à température ambiante, que ce soit avec ou sans extensomètre (Figure 4.7). Cette comparaison avec les résultats à température ambiante permet de mettre en évidence que les serrations observées à plus haute température sont dues à des mécanismes (vraisemblablement de vieillissement dynamique) propres au matériau étudié et non pas à la configuration expérimentale sans extensométrie.

Une caractérisation des serrations est donc proposée, en considérant un point toutes les 0,8 secondes pour les essais aux plus basses températures, puis 1 point toutes les 0,6 secondes pour les essais à 565°C et 745°C afin de pouvoir comparer les essais aux différentes températures malgré des vitesses d'acquisition différentes (Annexe A.4). La majorité des serrations se caractérisent ici par une diminution de la contrainte suivie d'une augmentation de cette dernière, ce qui correspond à des serrations de type C d'après la qualification proposée par Rodriguez [128]. De plus, les différents graphes de la Figure 4.14 montrent qu'à partir de 565°C, les serrations sont de plus faible amplitude en contrainte et moins localisées en déformation, se succédant les unes aux autres sans discontinuités. Conrad [70] a également mis en évidence l'apparition de serrations à 430°C dans un alliage Ti-0,17O (mass%) sollicité à 10^{-4} s^{-1} alors qu'elles étaient absentes à 150°C et 830°C. Il est donc logique d'observer des serrations pour une gamme de températures entre 25°C où les serrations sont absentes et 565°C où elles sont moins importantes (dans le sens où elles sont moins abruptes et semblent suivre davantage l'évolution de la déformation sans engendrer d'importantes variations de contraintes localement).

Or, les serrations sont caractéristiques d'un effet Portevin-Le Chatelier (PLC), qui se manifeste normalement dans un domaine de température / vitesse de déformation identique ou plus restreint que celui du vieillissement dynamique. En considérant uniquement la présence des serrations, il semblerait donc que le domaine de température pour lequel le vieillissement dynamique s'opère dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O soit plus large (au moins 265-525°C) que celui déterminé auparavant (400-450°C). Une analyse plus poussée des mécanismes de déformation impliqués, par des observations au MET par exemple, permettrait d'expliquer cette incohérence.

Mis à part les serrations qui apparaissent pour un grand nombre de températures examinées, les autres résultats concernant la limite d'élasticité, l'écrouissage et les niveaux de ductilités, conduisent à l'hypothèse d'un mécanisme de vieillissement dynamique vers 400-450°C, qui est cohérent avec certaines données de la littérature. En effet, Nemat-Nasser *et al.* [105] assignent une rupture de pente dans l'évolution de la limite d'élasticité ainsi que

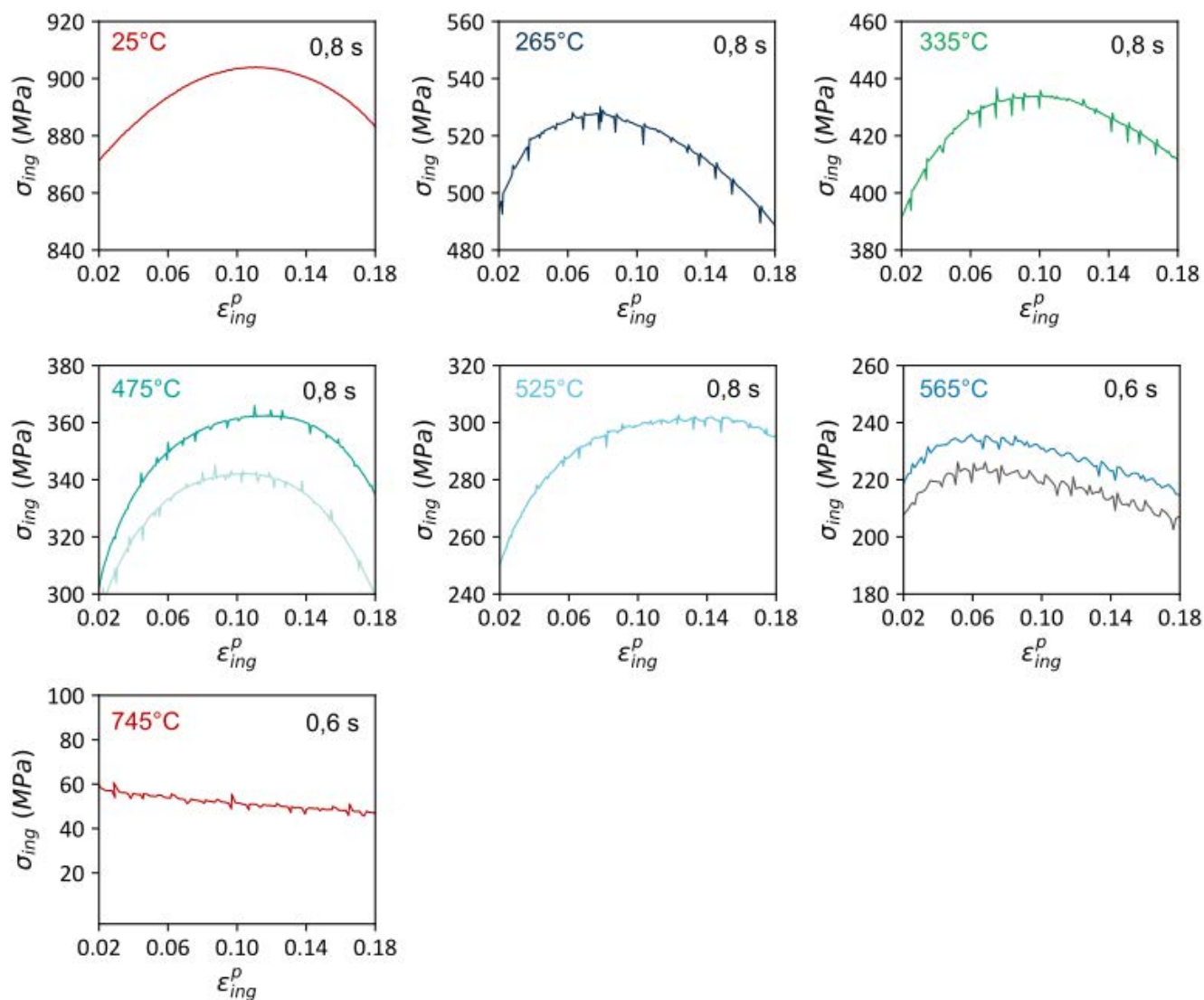


FIGURE 4.14 – Essais de traction sur Ti-4,5Zr-0,6O en chauffage et agrandissement sur la zone plastique où des serrations sont visibles. Les températures des essais sont indiquées en haut à gauche de chaque graphe et la vitesse d’acquisition en haut à droite.

l’observation de serrations à un phénomène de vieillissement dynamique dans un alliage commercialement pur. Ils justifient le phénomène de vieillissement dynamique par l’interaction entre les dislocations mobiles et les atomes en solution, qui peuvent dans leur cas être des atomes d’oxygène (0,0270 mass%), de carbone (0,0018 mass%) et d’azote (0,0006 mass%). L’oxygène, de part son coefficient de diffusion, induirait un mécanisme de vieillissement dynamique vers 400-600°C.

Cependant, la température de 450°C correspond également, selon nos hypothèses, à la température de dissolution des domaines ordonnés. Il est donc difficile de déterminer si les anomalies des propriétés mécaniques observées à 450°C sont dues au vieillissement dynamique indépendamment d’un changement microstructural, ou si la dissolution des domaines ordonnés vers 450°C conditionne une modification des modes de déformation impli-

qués autour de cette température. De plus, il est possible que le domaine de température de 400-500°C, pour lequel le vieillissement dynamique semble avoir lieu dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, ne soit valable qu'à la vitesse de déformation de $8,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En effet, il a été présenté dans le paragraphe 1.2.2.4.2 que le vieillissement dynamique se manifeste pour une certaine combinaison de température et de vitesse de déformation. Il est donc intéressant de regarder les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O en maintenant la température d'essai constante et en faisant varier la vitesse de déformation. Par ailleurs, cela permettrait de mesurer la sensibilité à la vitesse de l'alliage à différentes températures, qui est une grandeur pouvant caractériser le vieillissement dynamique. Nous serions ainsi capables de mieux appréhender si les anomalies observées autour de 400-450°C sont dues à un mécanisme de vieillissement dynamique ou à la dissolution des nano-domaines ordonnés. Nous rappelons ici que lorsqu'un mécanisme de vieillissement dynamique s'opère, une diminution de la vitesse de déformation permet de durcir le matériau, les dislocations étant plus facilement "accrochées" par les obstacles qui diffusent et l'activation de leur glissement et d'un "décrochage" nécessitant donc une contrainte plus importante. Au contraire, lorsque les modes de type "traînage" ou "friction" sont impliqués, une augmentation de la vitesse de déformation conduit à un durcissement du matériau.

La présence des serrations pourrait, dans un premier temps, être analysée, mais on a vu précédemment qu'elle n'était pas forcément discriminante pour les essais réalisés aux différentes températures, et que les propriétés de résistance et d'écrouissage pouvaient apporter d'avantage d'informations sur le fait que le vieillissement dynamique soit impliqué ou pas. Dans la mesure où 450°C semble être une température de transition pour les mécanismes de déformation plastique et proche du domaine de température pour lequel le vieillissement dynamique est déclenché à $8,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, des essais à des vitesses de déformation encadrant $8,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ont été réalisés en dessous de cette température à 335°C et à une température proche de 450°C : 475°C a été choisie, deux essais à $8,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ayant déjà été obtenus à cette température.

4.2.3 Effet de la vitesse de déformation

La Figure 4.15 montre qu'à 335°C, les serrations qui avaient été observées à $8,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ne sont plus visibles à une vitesse de déformation deux fois plus élevée ($1,67.10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Ceci s'explique par une vitesse des dislocations assez élevée pour que ces dernières ne soient plus "accrochées" par les atomes en solution : le mode friction prédomine et résulte en une évolution régulière de la déformation sans apparition de serrations. À des vitesses de déformation plus faibles, quelques serrations sont discernables mais leur fréquence est largement plus faible. Les vitesses de déformation de $8,33.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $1,67.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ne sont donc pas suffisantes par rapport à la diffusion des atomes d'oxygène en solution et les conditions de température / vitesse de déformation ne sont plus réunies pour déclencher l'effet Portevin-Le Chatelier. De plus, une diminution de la vitesse de déformation devrait s'accompagner d'une augmentation de l'amplitude des serrations en termes de contrainte [119, 126], ce qui ne

semble pas être vérifié ici et atteste de l'annihilation de l'effet PLC à ces plus faibles vitesses de déformation.

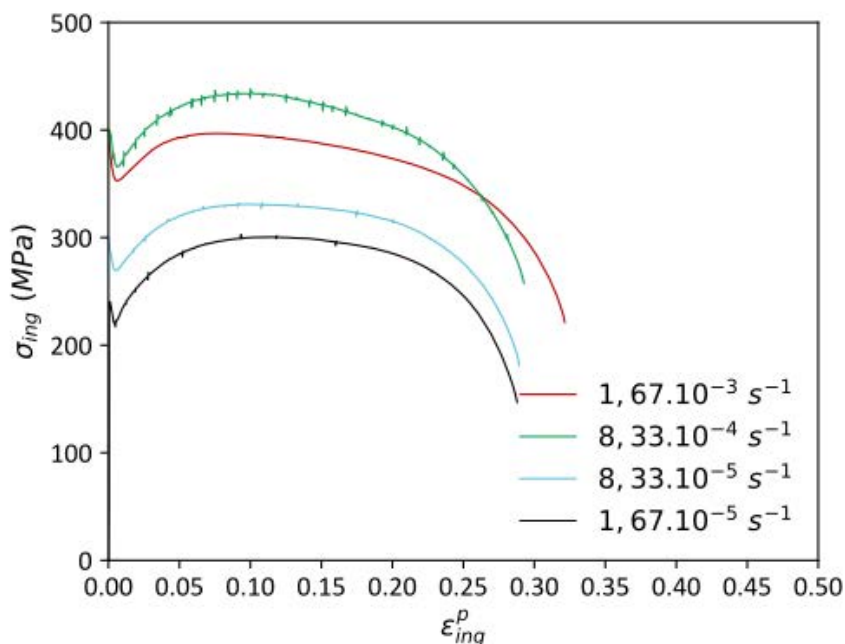


FIGURE 4.15 – Essais de traction sur Ti-4,5Zr-0,6O en chauffage à 335°C à différentes vitesses de déformation.

La température de 475°C se situe de l'autre côté de la transition à 450°C observée précédemment grâce aux essais réalisés à différentes températures, il est donc possible que les mécanismes de déformation impliqués à cette température soient différents de ceux observés à 335°C. La Figure 4.16 montre les courbes de traction obtenues à 475°C pour différentes vitesses de sollicitation. L'absence de serrations à la vitesse la plus élevée de $1,67 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ est de nouveau vérifiée : l'augmentation de la température à 475°C n'est pas suffisante pour déclencher un phénomène de Portevin-Le Chatelier à cette vitesse de déformation. Quelques serrations sont encore visibles à $8,33 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ de la même façon qu'à 335°C. Elles sont en effet moins fréquentes et de plus faible amplitude qu'à la vitesse de déformation initiale de $8,33 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Cependant, à $1,67 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, plus aucune serration n'est présente sur la courbe de traction réalisée à 475°C. Il a été mentionné dans la Section 1.2.2.4.2 que le vieillissement dynamique, dont les serrations sont une des manifestations macroscopiques, nécessite que la vitesse des dislocations, régie par la vitesse de déformation, soit du même ordre de grandeur que la diffusion des atomes en solution (ou autre obstacles s'épinglant aux dislocations), qui dépend de la température de l'essai. Il est donc ici logique qu'une augmentation de la température (de 335°C à 475°C) nous oblige au final à appliquer une vitesse de déformation plus élevée pour observer les serrations : à la vitesse de déformation de $1,67 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, les dislocations se déplacent donc trop lentement par rapport aux obstacles qui diffusent et elles ne subissent donc pas d'accrochage / décrochage par ces derniers, d'où l'absence de serrations.

Par ailleurs, les Figures 4.15 et 4.16 illustrent une différence quant à l'évolution des limites d'élasticité avec les vitesses de déformation imposées, ainsi que des propriétés d'écrouissage variées. Mais avant de considérer ces

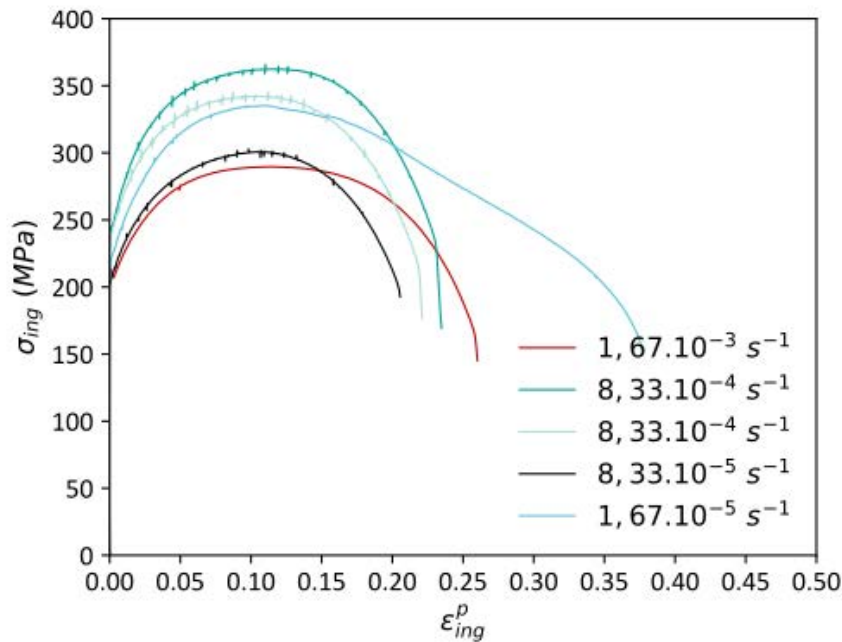


FIGURE 4.16 – Essais de traction sur Ti-4,5Zr-0,6O en chauffage à 475°C à différentes vitesses de déformation.

caractéristiques plus en détail, différentes vitesses de déformation ont également été appliquées à des éprouvettes de Ti-4,5Zr-0,6O à température ambiante (Figure 4.17). Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes plus petites avec une machine de traction INSTRON équipée d'une cellule de force de 10 kN (Annexe B.6.1). Les courbes de déformation ingénieures sur la Figure 4.17 présentent des limites d'élasticité bien plus élevées (1050 MPa) que celles obtenues précédemment sur les éprouvettes haltères plus grandes et présentées dans le premier paragraphe de ce chapitre (850 MPa). Pourtant, la seule différence est que les échantillons utilisés jusqu'ici sont plus épais (1 mm contre 0,6 mm) et plus grands (70 mm contre 40 mm), mais le procédé thermomécanique d'élaboration reste identique avant l'obtention des éprouvettes haltères de différentes dimensions, ce qui conduit à des tailles de grains similaires : $10 \pm 5 \mu\text{m}$ pour les éprouvettes utilisées précédemment et $9 \pm 4 \mu\text{m}$ pour les petites éprouvettes de traction utilisées ici. La faible différence de taille de grain prouve que le procédé d'élaboration est équivalent et ne permet pas d'expliquer la différence de limite d'élasticité obtenue. La géométrie des éprouvettes semble avoir un effet sur les propriétés élastiques mesurées, ce qui ne sera pas détaillé ici. En effet, on constate sur la Figure 4.17 que les deux essais réalisés à $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ présentent la même limite d'élasticité, ce qui était également le cas pour les deux plus grandes éprouvettes déformées à ces deux vitesses avec et sans extensomètre (Figure 4.7). Si les deux essais réalisés à $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $8,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ sont strictement superposés, l'échantillon déformé à une vitesse deux fois plus grande de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (dont la limite d'élasticité reste très proche) présente un taux d'écrouissage plus important au niveau de la transition élasto-plastique, ce qui lui confère une résistance mécanique plus élevée. Une rupture dans le comportement mécanique est par ailleurs visible pour l'essai à la vitesse de déformation la plus rapide de $1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, pour lequel l'écrouissage est nul dès

le franchissement de la transition élasto-plastique : à une telle vitesse de déformation, l'interaction entre les forêts de dislocations ou avec des obstacles permettant un durcissement dynamique ne semble plus être possible. Malgré un faible domaine de déformation uniforme, une importante déformation à rupture de 30% est tout de même atteinte et rend compte de l'intérêt que peut avoir cette famille d'alliage pour des applications industrielles. La capacité d'écrouissage semble donc diminuer avec la vitesse de déformation. Enfin, quelle que soit la vitesse de déformation, aucune serration n'est visible, ce qui suggère qu'à température ambiante, la diffusion des atomes en solution (ou autres obstacles tels que les domaines ordonnés en oxygène) n'est pas suffisante pour permettre à ces derniers d'interagir avec les dislocations mobiles. Cependant, l'effet PLC induisant les serrations peut se manifester dans un domaine de température / vitesse de déformation plus restreints que celui du vieillissement dynamique donc l'absence de serrations sur les courbes de traction à température ambiante n'exclut pas la possibilité d'avoir un phénomène de vieillissement dynamique. En effet, certains alliages binaires TiO (0,16 et 0,32 mass%) présentent un mécanisme de vieillissement dynamique, même à température ambiante, qui était cependant tellement important que des serrations étaient visibles [126]. Ainsi, il est intéressant de comparer les essais réalisés à 25°C et à 335°C car les échantillons déformés à ces deux températures devraient avoir en commun la présence des nano-domaines ordonnés en oxygène. Une différence de comportement plastique entre les deux serait donc le signe que des mécanismes de déformation thermiquement activés s'ajoutent à 335°C en plus des mécanismes athermiques déjà présents à 25°C, avec une microstructure "constante" si on considère que le temps nécessaire à l'essai est assez court pour empêcher un grossissement trop important des domaines ordonnés à 350°C.

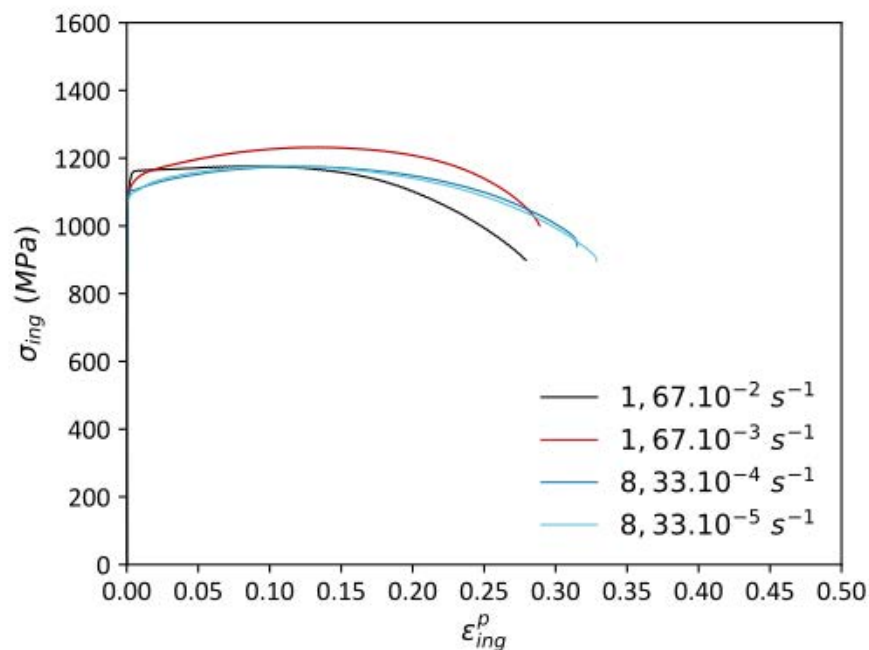


FIGURE 4.17 – Essais de traction sur Ti-4,5Zr-0,6O à température ambiante à différentes vitesses de déformation.

Afin de poursuivre la comparaison entre les trois températures d'intérêt, les limites d'élasticité ont été tracées en

fonction de la vitesse de déformation (Figure 4.18). A 335°C, la limite d'élasticité augmente de façon quasi linéaire avec la vitesse de déformation, alors qu'elle reste à peu près constante à 475°C ainsi qu'à température ambiante, quelle que soit la vitesse de déformation. Ainsi, l'évolution des limites d'élasticité sur la Figure 4.18 permet de montrer qu'il y a bien une différence de comportement entre 25°C et 335°C, comme supposé juste au-dessus, mais également entre 335°C et 475°C, ce qui avait également été suspecté dans le paragraphe précédent avec les essais à différentes températures. De plus, les résultats obtenus à température ambiante sur un large domaine de vitesses de déformation diffèrent de ce qui est classiquement observé sur des alliages de titane TiO, à savoir une augmentation de la limite d'élasticité avec la vitesse de déformation [70]. L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O présentant d'importantes valeurs de limite d'élasticité à température ambiante, on peut imaginer que les variations de contraintes induites lors d'un changement de vitesse de déformation soient négligeables par rapport à la valeur absolue et ne puissent donc pas être détectées.

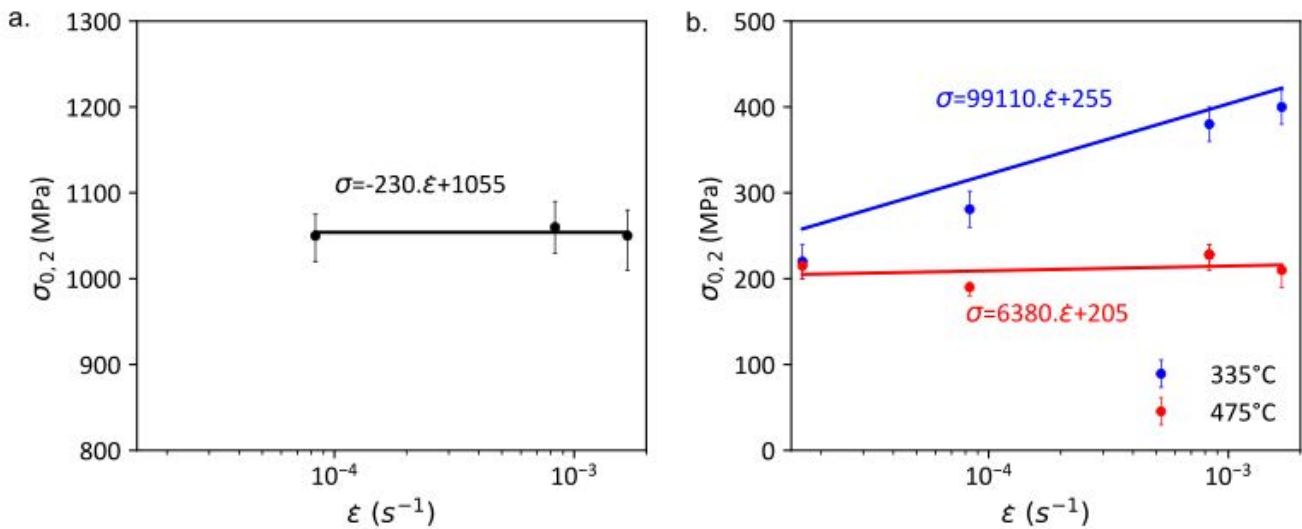


FIGURE 4.18 – Évolution de la limite d'élasticité de Ti-4,5Zr-0,6O avec la vitesse de déformation a. à température ambiante et b. à 335°C et 475°C.

Par ailleurs, il serait intéressant de regarder l'effet de la vitesse de déformation sur les propriétés d'écrouissage et de pouvoir discuter des propriétés plastiques et notamment de définir une sensibilité à la vitesse m mentionnée plus tôt :

$$m = \frac{\delta \log(\sigma_T)}{\delta \log(\dot{\epsilon})} \quad (4.5)$$

avec σ_T la contrainte vraie et $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation [70, 189].

Cependant, la sensibilité à la vitesse est le plus souvent déterminée à partir d'essais de sauts de vitesse [181] ou de calculs de volume d'activation [119]. Or, dans cette étude, une machine électrique a été utilisée, ne permettant pas de faire des sauts de vitesse et rendant la mise en place d'essais de multi-relaxation trop hasardeuse. Il a donc

été décidé de considérer le paramètre d'écouissage n défini à partir de l'équation d'Hollomon et de l'associer au coefficient m [189]. Les paramètres n calculés pour chacune des températures et des vitesses de déformation sont tracés sur la Figure 4.19 et montrent tout d'abord que la capacité d'écouissage augmente avec la température. De plus, quelle que soit la température d'essai, la capacité d'écouissage diminue avec la vitesse de déformation, signifiant que la sensibilité à la vitesse est négative. Ce résultat semble donc indiquer qu'un phénomène de vieillissement dynamique est effectif dans tout le domaine de température étudié ici. Il serait néanmoins nécessaire de réaliser des essais de sauts de vitesse ou de calculer des volumes d'activation afin d'obtenir des informations plus fiables sur la sensibilité à la vitesse. Si on considère tout de même ces valeurs de coefficients d'écouissage exploitables, il est intéressant de remarquer que la température de 335°C se distingue de nouveau des deux autres températures, avec une pente qui décroît un peu plus rapidement (Figure 4.19).

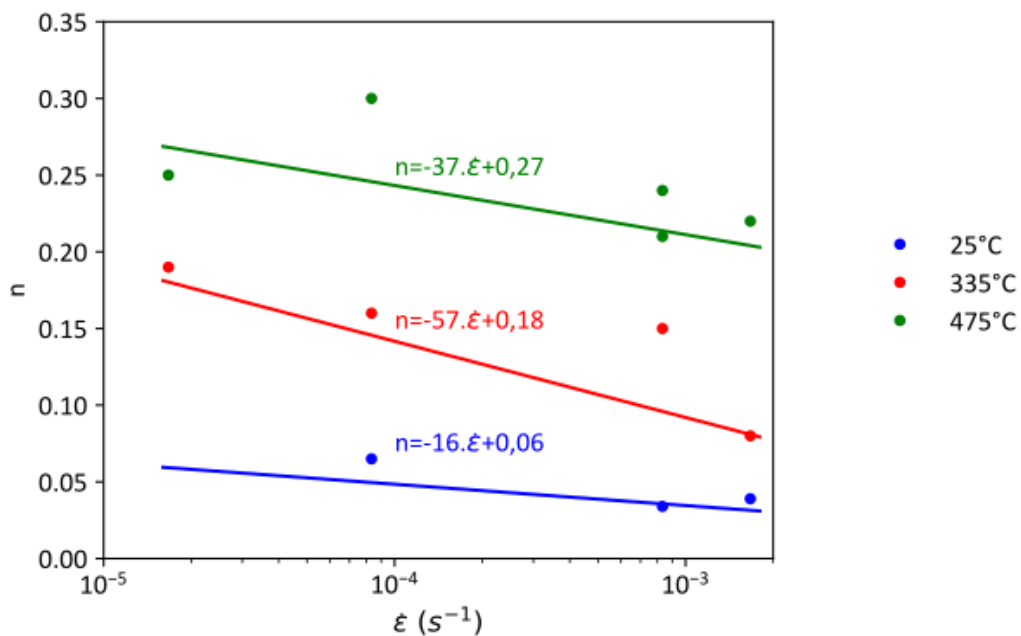


FIGURE 4.19 – Évolution du coefficient d'écouissage n de Ti-4,5Zr-0,6O (déterminé à partir de la loi d'Hollomon) avec la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ à température ambiante, 335°C et 475°C.

La loi d'Hollomon permet également de déterminer le coefficient de résistance k , tracé sur la Figure 4.20, qui rappelle l'évolution de la limite d'élasticité de la Figure 4.18, avec une courbe de tendance croissante pour l'essai réalisé à la température intermédiaire de 335°C et quasi constante à 25°C et 475°C.

Un changement dans le comportement plastique avait été supposé vers 400-450°C suite à la campagne d'essais de traction à différentes températures. Plus précisément, l'évolution de la limite d'élasticité, des déformations uniformes et à rupture ainsi que du coefficient d'écouissage avec la température avait permis de suspecter un phénomène de vieillissement dynamique vers 400-450°C, ce qui a été discuté suite aux essais à différentes vitesses de déformation. En effet, les essais réalisés à 335°C et 475°C présentent des différences sur les propriétés de résis-

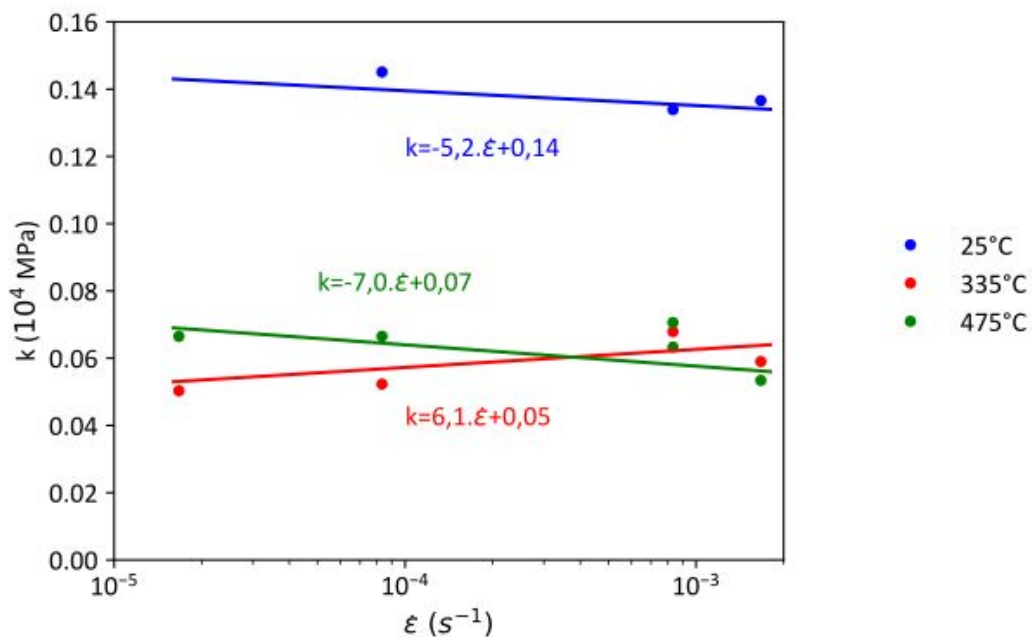


FIGURE 4.20 – Évolution du coefficient de résistance k de Ti-4,5Zr-0,6O (déterminé à partir de la loi d'Hollomon) avec la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ à température ambiante, 335°C et 475°C.

tance et d'écrouissage lorsque la vitesse de déformation est modifiée. L'ensemble des essais réalisés à différentes vitesses de déformation à 335°C ainsi qu'à 475°C semble montrer que c'est la température plus basse de 335°C qui présente les propriétés de sensibilité à la vitesse caractéristiques d'un phénomène de vieillissement dynamique, plutôt qu'à 475°C. Ce résultat peut cependant être facilement remis en question, la méthode de détermination de la sensibilité à la vitesse avec le coefficient d'écrouissage n étant discutable.

L'évaluation du vieillissement dynamique avait également pour but de pouvoir distinguer d'un côté cet effet bien connu dans les alliages de titane alliés en oxygène, et de l'autre côté le rôle des nano-domaines ordonnés en oxygène sur les propriétés mécaniques au chauffage. Il semblerait ici que le mécanisme de vieillissement dynamique soit possible dans un domaine de température proche de la température de dissolution des domaines ordonnés, ce qui rend difficile la décomposition des différents effets. Le lien entre les deux est par ailleurs envisageable si on considère que la dissolution des précipités est accompagnée d'une augmentation de la quantité d'atomes d'oxygène en solution solide, capables de diffuser vers les dislocations et de favoriser un mécanisme de vieillissement dynamique. Il est évident que ce scénario est à considérer avec précaution, de plus amples investigations étant indispensables pour établir un lien direct entre la dissolution des domaines ordonnés et le phénomène de vieillissement dynamique observé. Par exemple, élaborer un alliage Ti-4,5Zr-0,6O avec la même composition chimique mais sans mise en ordre de l'oxygène aurait permis de comparer les propriétés mécaniques avec et sans les domaines ordonnés, afin de pouvoir plus facilement définir leur rôle dans les mécanismes de déformation, à température ambiante ainsi qu'au chauffage. Ceci n'étant pour l'instant pas possible du fait de la formation inévitable

des domaines ordonnés lors de la trempe, d'autres investigations "*in-situ*" au chauffage peuvent être imaginées. En effet, les Figures 4.18 et 4.19 montrent qu'une diminution de la vitesse de déformation rapproche les propriétés de l'essai réalisé à 335°C à celles de l'essai à 475°C, en termes de résistance et de capacité d'écrouissage. Cette observation est tout à fait logique vu qu'une plus faible vitesse de déformation décale la température caractéristique du vieillissement dynamique vers les plus faibles températures. On peut donc imaginer que la déformation de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O à une vitesse de déformation plus faible (de $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, par exemple) décale suffisamment la transition observée sur la Figure 4.12 vers une température inférieure à 335°C. Ainsi, les essais à 335°C et 475°C seraient soumis aux mêmes phénomènes de vieillissement dynamique (les deux températures se trouvant "à droite" de la température caractéristique de vieillissement dynamique) et un changement de comportement plastique pourrait plus aisément être attribué aux nano-domaines ordonnés en oxygène, supposés être toujours présents à 335°C mais dissous à 475°C. Cette proposition de campagne expérimentale est schématisée sur la Figure 4.21 : si nous arrivons à décaler l'anomalie observée ici vers 400-450°C vers des températures plus basses, nous aurons tout d'abord un indice supplémentaire qu'il s'agit là d'une caractéristique propre au vieillissement dynamique, et cela permettrait potentiellement de mettre en évidence un changement de comportement mécanique vers 450°C, comme par exemple ici une diminution du coefficient d'écrouissage du fait de la dissolution des domaines ordonnés (courbe violette en pointillés).

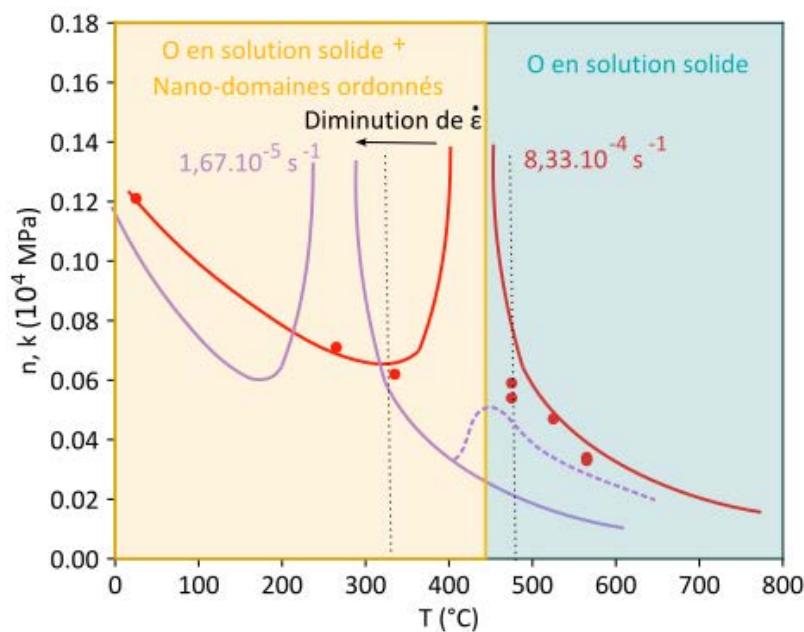


FIGURE 4.21 – Schéma proposant de faire les mêmes essais mais à une vitesse de déformation plus lente. Le cadre jaune correspond au domaine de stabilité des nano-domaines ordonnés en oxygène. La courbe rouge représente la courbe expérimentale de l'évolution du coefficient d'écrouissage n obtenue dans cette étude. La courbe violette est spéculative.

Points clés à retenir

L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O présente une teneur relativement élevée en oxygène par rapport aux alliages de titane classiquement utilisés, et relève ainsi le défi de présenter une très bonne combinaison de résistance mécanique et de déformation à rupture.

- Un fort taux d'écrouissage observé même à température ambiante peut expliquer le large domaine de déformation uniforme obtenu et le retardement de la striction et des mécanismes de rupture.
- Le réseau de dislocations avec deux systèmes de glissement activés explique en partie les fortes interactions entre les dislocations et l'important taux d'écrouissage observé macroscopiquement.

De plus, les interactions entre les domaines ordonnés et les dislocations mobiles ont été pour la première fois observées directement :

- La présence des domaines ordonnés induit des contraintes élastiques, surtout autour des domaines ordonnés de plus grande taille.
- Les dislocations sont observées dans des régions denses en domaines ordonnés, attestant de d'interactions fortes, qui restent cependant à définir.

L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O semble montrer des propriétés mécaniques différentes en-dessous et au-dessus d'une température caractéristique de 450°C :

- Des serrations sont observées pour des températures entre 265°C et 525°C, et seraient le signe d'un effet Portevin-Le Chatelier, lui-même inclus dans un domaine où s'opère un phénomène de vieillissement dynamique. Cependant, toutes les autres données poussent à croire que le vieillissement dynamique se manifeste vers 400-450°C pour une vitesse de déformation de $8,33 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$.
- Les températures de 335°C et 475°C présentent en effet des capacités d'écrouissage et des propriétés plastiques différentes en fonction de la vitesse de déformation, ce qui suppose qu'une modification des mécanismes de déformation s'opère vers 400°C.
- Ce changement de propriétés mécaniques peut par ailleurs être dû à la dissolution des domaines ordonnés dont la température de transition ordre / désordre a été déterminée autour de 450°C, donc de plus amples investigations sont nécessaires afin de pouvoir décorrélérer d'un côté l'effet des domaines ordonnés et de l'autre côté les mécanismes thermiquement activés et indépendants de ces objets.

Conclusions générales et perspectives de l'étude

Cette étude, volontairement centrée sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, a permis de commencer à répondre à un certain nombre de questions complexes relatives à la présence de nano-domaines ordonnés en oxygène dans des alliages de titane α "dilués" (seulement 0,6 mass%), concernant leur structure mais également les mécanismes de déformation élémentaires et les propriétés mécaniques qu'ils induisent.

Lien entre les domaines ordonnés en oxygène et l'excellente combinaison de résistance / ductilité obtenue

L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, malgré une teneur élevée en oxygène, présente une très bonne combinaison de limite d'élasticité et de déformation à rupture (850 MPa et 20%, respectivement, sur des éprouvette haltères plates). Le maintien d'un taux d'érouissage élevé sur un large domaine de déformation permet de retarder la striction et d'obtenir ainsi une bonne déformation à rupture.

La présence des nano-domaines ordonnés en oxygène dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O avant déformation, ainsi que les fortes contraintes élastiques induites par le désaccord paramétrique entre cette phase nanométrique et la matrice, s'ajoutent à l'effet de l'oxygène en solution solide pour finalement conduire à un important durcissement.

Les interactions entre les domaines ordonnés et les dislocations mobiles, bien que difficiles à caractériser, ont montré que la mise en ordre de l'oxygène avait également un rôle à jouer dans les propriétés de déformation dynamiques. La tentative de montrer sur une même image MET les domaines ordonnés, diffractant dans certains axes de zone, et les dislocations mobiles, plus faciles à imager et à analyser en deux ondes, a cependant présenté quelques limites. Néanmoins, si on arrive à développer une technique d'observation et de repérage des domaines ordonnés en champ sombre et, en parallèle, d'imagerie des dislocations en champ clair, cela pourrait permettre de réaliser des essais en MET *in-situ* et de répondre à certaines questions restées sans réponse :

- Les contraintes élastiques présentes avant déformation autour des domaines ordonnés sont-elles modifiées au cours de la déformation ?

- Les domaines ordonnés jouent-ils un rôle différent selon leur taille ?

L'observation de deux systèmes de glissement, et plus particulièrement de bandes de dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ entre lesquelles glissent des dislocations $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$, a permis d'expliquer le durcissement dynamique qui s'opère lors de la déformation, et la possibilité d'obtenir un large domaine de déformation uniforme.

La décomposition de la contrainte selon la méthode de Dickson a montré que la contribution des contraintes à longue distance (contrainte interne) est importante, quel que soit le taux de restauration ou de recristallisation de l'échantillon, et qu'elle est constante sur quasiment tout le domaine plastique (à partir de 2% de déformation plastique). Cela suggère que les atomes d'oxygène initialement introduits dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O ne contribuent pas tous à la contrainte effective et qu'une partie des atomes d'oxygène sous la forme de nano-domaines ordonnés apportent une contribution à la contrainte, mais cette fois à longue distance.

Cette même décomposition devrait cependant être conduite sur des alliages binaires TiO afin de s'affranchir de l'effet du zirconium, dont le rôle est encore peu clair à ce stade et qui pourrait également avoir un effet sur les mécanismes de déformation.

Le rôle de l'oxygène, dont une certaine quantité est contenue dans les domaines ordonnés, est donc en partie remis en question, l'effet de l'oxygène ayant été jusqu'à présent étudié en considérant l'oxygène totalement dissous en solution solide.

Nature et conditions de formation des nano-domaines ordonnés en oxygène

Nous avons montré que les domaines ordonnés observés dans l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O, qui ressemblent sur beaucoup de points à ceux observés dans les alliages binaires Ti-xO (x allant de 0,15 à 0,8 mass%), ne peuvent pas correspondre à la structure Ti_6O initialement proposée. Les atomes d'oxygène sont bien situés dans les sites octaédriques (image iDPC), mais les trois sites semblent être occupés, au lieu de seulement deux sur trois. Cependant, la façon dont ces trois sites sont occupés selon l'axe \vec{c} reste à déterminer, d'où l'intérêt de réaliser une image en haute résolution dans le plan $[11\bar{2}0]$.

La caractérisation des domaines ordonnés n'est pas facile car ils ne sont observables qu'en microscopie électronique en transmission, et les signatures possibles par diffraction des rayons X ou par résistivité restent très faibles. Par ailleurs, la ségrégation chimique en oxygène des domaines ordonnés n'a, jusqu'à présent, jamais pu être directement montrée expérimentalement, ce qui est de nouveau confirmé dans cette étude par l'analyse en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). La combinaison de calculs *ab initio* et de la détermination des paramètres de maille de la matrice et des domaines ordonnés dans l'alliage binaire Ti-0,6O ont permis de confirmer l'hypothèse que la mise en ordre se réalisait sans partition chimique de l'oxygène, supposant ici une forte sous-stœchiométrie par rapport à la structure Ti_6O initialement proposée.

Par ailleurs, la température de transition ordre / désordre a été déterminée autour de 400-450°C. Cependant,

nous observons qu'un traitement thermique au-delà de cette température ne permet jamais de s'affranchir des domaines ordonnés, même suite à un refroidissement rapide (trempe à l'eau). De plus, il a été montré que pendant des traitements dans un domaine de température intermédiaire (350-450°C), les domaines ordonnés évoluent : leur taille augmente et leur fraction volumique reste à peu près constante, ce qui est le signe typique d'un phénomène de coalescence.

Au final, ces résultats s'avèrent complexes à analyser et il est possible que la mise en ordre de l'oxygène présente une nature double, selon la vitesse à laquelle la température de transition ordre / désordre est franchie. En effet, lors d'une trempe au-delà de 450°C, les domaines ordonnés se formeraient au moment du refroidissement par le mouvement des atomes à courte distance (ce qui implique une germination de nature athermique donc displacive), expliquant ainsi qu'on ne puisse pas obtenir d'état microstructural sans domaine ordonné, leur formation étant tellement rapide qu'aucune vitesse de refroidissement ne serait assez importante pour éviter leur mise en forme. Dans ce cas, cela peut également expliquer le fait qu'aucune partition chimique ne puisse être observée entre les domaines ordonnés et la matrice. Par contre, nous assistons probablement à un mécanisme de croissance de nature "isotherme" en cas de traitement thermique en-dessous de la transition ordre / désordre, ce qui tend à pouvoir expliquer raisonnablement le phénomène de coalescence observé.

Le scénario que nous proposons ici pourrait donc possiblement être renforcé par quelques expériences supplémentaires :

- On peut imaginer tremper les alliages depuis une température supérieure à 450°C (par exemple 750°C pour comparer avec l'étude menée ici) dans de l'azote liquide pour augmenter davantage la vitesse de refroidissement puis observer au MET si cela a permis d'éviter la mise en ordre de l'oxygène.
- Il serait intéressant de questionner le potentiel enrichissement en oxygène des domaines ordonnés au cours de leur stade de croissance, qui semble plutôt reposer sur un mécanisme diffusif. On pourrait par exemple utiliser la sonde atomique ou la spectroscopie EELS pour analyser la composition chimique d'un échantillon refroidi lentement depuis une température supérieure à 450°C (par exemple 750°C) ou bien sur un échantillon traité thermiquement à basse température (inférieure à 450°C), et les comparer avec les résultats obtenus sur l'échantillon trempé depuis 750°C.
- On pourrait également analyser l'évolution des pics de diffraction (lors de cycles *in-situ* au synchrotron par exemple) pendant un refroidissement lent depuis une température supérieure à 450°C. La température d'apparition des épaulements pourrait ainsi fournir des informations sur une possible hystérésis du processus de mise en ordre.

Évolution des propriétés mécaniques au chauffage

Nous n'avons pas pu, au cours de cette étude, obtenir une microstructure sans domaines ordonnés dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, quelle que soit la vitesse de refroidissement appliquée. Afin de comparer les propriétés mécaniques d'un alliage avec et sans domaines ordonnés, nous avons donc été dans l'obligation de réaliser des essais de traction au chauffage, afin de pouvoir analyser une potentielle transition dans le comportement mécanique autour de 450°C.

Le premier résultat est que la perte de résistance mécanique avec la température est semblable aux autres alliages classiques de titane, et que les domaines ordonnés en oxygène ne permettent pas, à ce stade, d'améliorer les propriétés de résistance aux températures élevées.

Par ailleurs, les résultats de traction au chauffage montrent également qu'un phénomène de vieillissement dynamique s'active dans un domaine de température proche de 400°C. Ainsi, les essais à 335°C et 475°C, censés se situer dans les domaines de stabilité et d'absence des domaines ordonnés, respectivement, sont également chacun d'un côté de la température caractéristique du vieillissement dynamique. Il est donc impossible, avec les données actuelles, d'attribuer un changement de comportement vers 400-450°C aux interactions dynamiques entre les domaines ordonnés et les dislocations (vieillissement dynamique) ou à la dissolution des domaines ordonnés. Il est cependant intéressant de garder ces résultats en tête car il est possible d'imaginer que les deux effets soient reliés, et que la dissolution des domaines ordonnés s'accompagne d'une augmentation des atomes d'oxygène en solution solide, contribuant alors au vieillissement dynamique.

Afin de prolonger cette étude sur les propriétés mécaniques en température, nous proposons quelques ajustements ou compléments au protocole :

- L'emploi d'une vitesse de déformation plus faible (par exemple 1.10^{-5} s^{-1}) engendrerait un décalage du domaine de température du vieillissement dynamique vers les plus basses températures et permettrait ainsi de pouvoir détecter un changement de comportement mécanique autour de 400-450°C, qui pourrait alors plus facilement être associé à la dissolution des domaines ordonnés, censée se produire vers 450°C.
- Dans cette étude, les sensibilités à la vitesse ont été calculées à partir du paramètre d'écrouissage n pour chacune des vitesses de déformation, et des essais de sauts de vitesse permettraient de vérifier ces sensibilités à la vitesse et d'avoir plus de points et pour davantage de températures. Cette présente étude montre par ailleurs qu'il serait judicieux de sonder des températures autour de 450°C.

Ce travail de thèse a permis de conforter certaines hypothèses à propos du rôle des domaines ordonnés, à la fois sur les propriétés mécaniques mais aussi sur la structure et la chimie complexes de ces objets, qui s'éloignent de plus en plus de celles du sous-oxyde Ti_6O , proposé initialement. Par ailleurs, les différents cheminements scientifiques nous ont conduit à proposer un mécanisme "double" pour la mise en ordre de l'oxygène, qui serait ainsi de

nature différente selon la vitesse de refroidissement à laquelle la transition ordre / désordre (450°C) est franchie. Cette dualité a été proposée par analogie avec les phases ω "athermique" et "isotherme" dans les alliages de titane, et ouvre de nombreuses questions concernant la nature, mais également le rôle que pourraient avoir ces différentes mises en ordre sur les propriétés mécaniques des alliages de titane.

Annexe A

Études complémentaires

A.1 Prélèvement dans la billette

De la même façon que la barre étudiée dans le chapitre précédent, la billette à partir de laquelle les tôles ont été mises en forme peut également présenter une forte texture qui pourrait avoir un effet sur la texture observée dans cette étude. C'est pourquoi l'influence du sens de prélèvement dans la billette ainsi que de la direction de laminage a été étudiée. Dans un premier temps, le morceau découpé dans la billette a été prélevé selon le sens travers (T) ou le sens normal (N) comme indiqué en bleu sur la Figure A.1. Pour le prélèvement dans le sens travers, le laminage a pu être réalisé selon le sens travers uniquement : cet échantillon est noté "TT". Concernant le morceau prélevé selon le sens normal, le sens de laminage peut être normal ("NN") ou transverse ("NT"). Les échantillons prélevés puis laminés dans les trois sens TT, NN et NT ont ensuite été recristallisés en bain de sels.

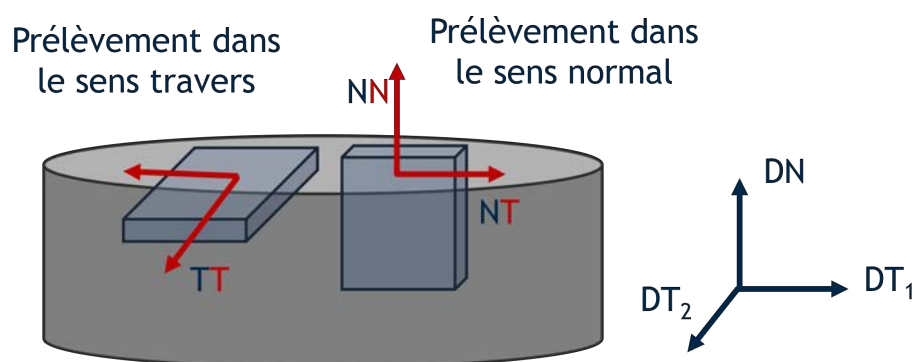


FIGURE A.1 – Sens de prélèvement des morceaux dans la billette de Ti-4,5Zr-0,6O et sens de laminage.

Les cartographies EBSD réalisées sur chacun des échantillons sont présentées sur la Figure A.2. La taille des grains ainsi que la texture sont équivalentes pour tous les échantillons, ce qui signifie que les étapes de laminage et recristallisation permettent d'avoir des états microstructuraux identiques quelque soit les sens de prélèvement et

de laminage de la billette.

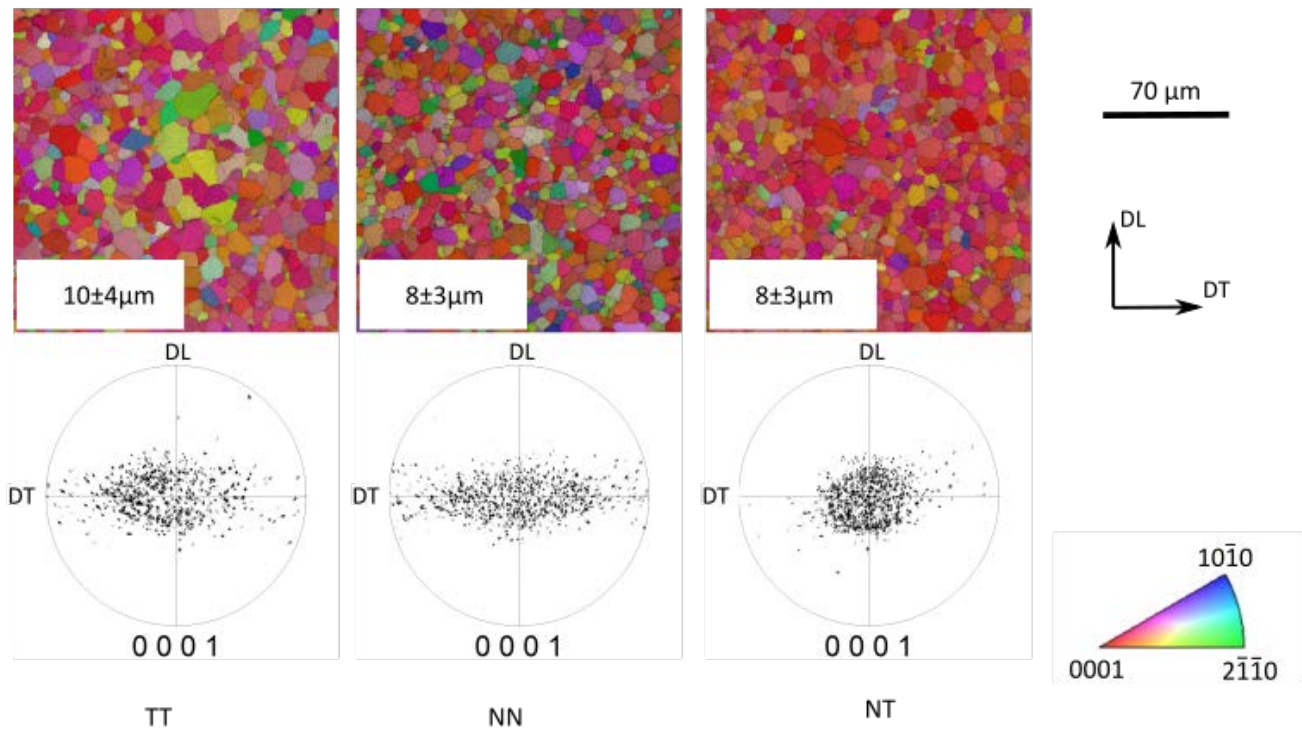


FIGURE A.2 – Figures de pôle inverses (IPF) issues d’une analyse EBSD des échantillons de Ti-4,5Zr-0,6O prélevés et laminés selon les trois sens TT, NN et NT. La taille des grains correspondante est indiquée en bas à gauche de chaque cartographie.

A.2 Absence de ségrégation chimique par spectroscopie de perte d’énergie des électrons et par sonde atomique

La question de la partition chimique de l’oxygène entre la matrice et les domaines ordonnés est d’un grand intérêt pour comprendre leur mécanisme de formation et quelle est la teneur en oxygène dans les nano-domaines ordonnés. Des techniques d’analyse complexe telles que la spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS) et la sonde atomique tomographique (SAT) ont été employées afin de répondre à cette question et les résultats sont présentés sur la Figure A.3. La Figure A.3a. montre des cartographies en EELS dans un alliage Ti-4,5Zr-0,6O laminé, recristallisé et recuit dans lequel des domaines ordonnés avaient été repérés. Les cartographies concernant le titane, l’oxygène et le zirconium sont totalement homogènes. Les résultats en sonde atomique tomographique ont été obtenus sur un alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O déformé à 1,2% par Qing Tan à l’institut Max Planck de Düsseldorf (sous la direction de Baptiste Gault). La Figure A.3b. montre une distribution de l’oxygène plus ou moins homogène. On observe toutefois des fluctuations concernant la concentration en zirconium, mais il est possible que ces dernières soient dues à la technique elle-même et une comparaison avec d’autres pointes issues du même alliage est

nécessaire pour élucider la question concernant la distribution chimique du zirconium. Cependant, la distribution de l'oxygène semble ici totalement homogène alors que la taille et la densité des domaines ordonnés dans cet alliage laminé et recristallisé assure que la point analysée ici par sonde atomique contiennent des domaines ordonnés.

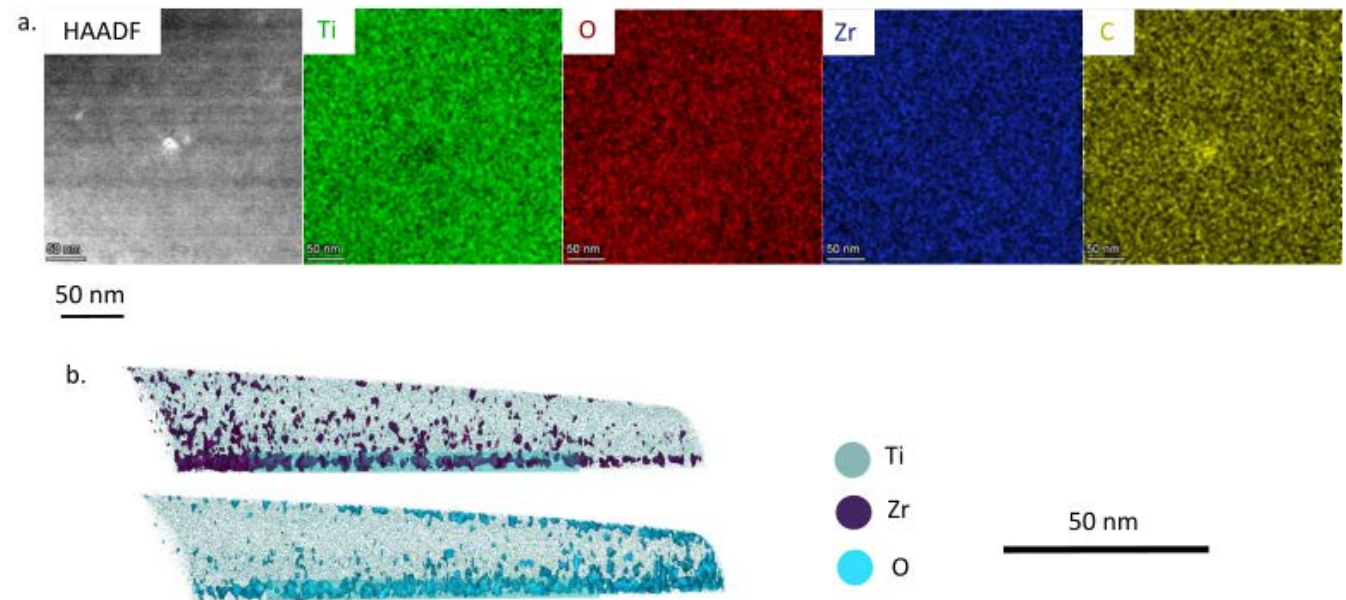


FIGURE A.3 – a. Cartographies EELS acquises sur l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O laminé et recristallisé et distribution des atomes de titane, oxygène, zirconium et carbone. b. Pointes de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O après la reconstruction SAT montrant la distribution des atomes de titane, de zirconium et d'oxygène.

A.3 Anisotropie du titane pur mise en évidence par nano-indentation

La taille de grains suffisamment grande de l'échantillon de titane pur a permis de visualiser dans quels grains étaient faits chacun des indents. A température ambiante déjà on s'est rendu compte qu'il y avait une disparité dans les mesures selon que les indents étaient faits dans des zones "foncées" ou dans des zones "claires" (Figure A.4). Afin de quantifier l'orientation de ces grains, un EBSD *a posteriori* de l'essai en chauffage a été réalisé à l'endroit où avaient été faits les indents (suite à un repérage avec des indents en microdureté pour pouvoir facilement retrouver la zone au MEB). Les zones "foncée" ou "claire" correspondent en fait à une orientation des grains selon le plan pyramidal ou le plan prismatique, respectivement.

Le tableau A.1 indique les valeurs des indents à température ambiante du titane pur selon l'orientation des grains définie sur la Figure A.4 ainsi que la moyenne des valeurs, toutes zones confondues.

L'échantillon testé avec la pointe Berkovitch présente des valeurs de nano-dureté plus élevées que celles obtenues pour l'échantillon testé avec la pointe haute température, ce qui peut être du à la préparation de l'échantillon qui présentait une surface plus écaillée (Figure B.15a. comparée à la Figure B.16a.).

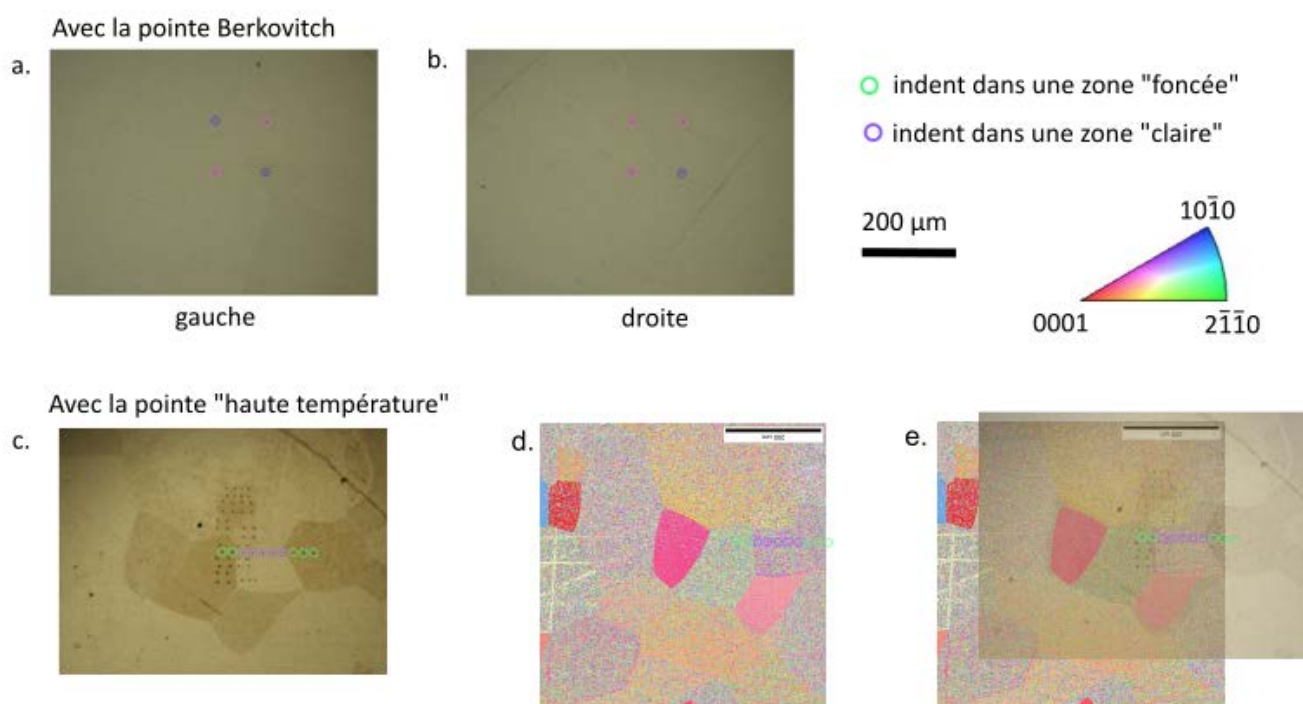


FIGURE A.4 – Image optique de l'échantillon de titane pur testé avec la pointe Berkovitch a. à gauche et b. à droite. c. Image optique de l'échantillon de titane pur testé avec la pointe haute température après avoir fait tous les indents en chauffage. Les indents réalisés à température ambiante sont entourés en vert et violet d. Cartographie EBSD de l'échantillon de titane pur après les mesures de nano-indentation en chauffage. e. Superposition de c. et d.

	Pointe Berkovitch	Pointe haute température
Zones "claires" orientées ($10\bar{1}0$)	$2,56 \pm 0,16$	$2,40 \pm 0,12$
Zones "foncées" orientées ($2\bar{1}\bar{1}0$)	$2,09 \pm 0,52$	$1,93 \pm 0,41$
Toutes les zones	$2,37 \pm 0,42$	$2,16 \pm 0,38$

TABLE A.1 – Mesures de nano-dureté dans le titane pur selon les zones où les indents sont effectués.

De plus, quelque soit la pointe utilisée, les grains orientés selon la direction prismatique sont plus durs que les grains orientés selon le plan pyramidal, avec des valeurs moins dispersées. Bien que Kvaerndrup *et al.* [173] montrent que l'orientation des grains affecte peu la valeur de dureté mesurée par nano-indentation, Fitzner *et al.* [192] constatent tout de même une diminution de la nano-dureté quand on passe du plan basal au plan prismatique. Cela est en contradiction avec nos résultats, qui mériteraient cependant d'être approfondis car si peu de points par grain et si peu de grains considérés ne suffisent pas à établir une relation stricte entre la dureté et l'orientation des grains. Ces résultats permettent tout de même d'expliquer la plus grande disparité des résultats à température ambiante pour le titane pur que pour les alliages TiO et TiZrO (Section 3.3.1.2).

A.4 Effet de la vitesse d'acquisition des données en traction sur les serrations observées

Les serrations observées sur les courbes de traction au chauffage révèlent des variations de contraintes très localisées dont la caractérisation pourrait dépendre de la fréquence d'acquisition des données. L'idée est donc de comparer des essais avec une même vitesse d'acquisition, ce qui est possible pour les essais réalisés sur les plus basses températures (jusqu'à 475°C). À partir de l'essai à 525°C, la fréquence d'acquisition avait été diminuée afin d'assurer l'enregistrement du signal en entier sans saturer le système d'acquisition du logiciel. Ainsi, sur la Figure 4.14, un point sur deux a été considéré pour les courbes à plus basses températures afin de simuler la même fréquence d'acquisition qu'à 525°C. La comparaison des serrations aux deux fréquences d'acquisition, à 265°C et 475°C (Figure A.5) montre que diminuer la vitesse d'un facteur deux ne diminue pas le nombre de serrations observées mais que leur forme change. En effet, une acquisition toutes les 0,4 secondes permet de mettre en évidence que la plupart des serrations sont caractérisées par une diminution puis augmentation de la contrainte alors que la diminution de la fréquence d'acquisition ne fait apparaître qu'une seule des deux variations.

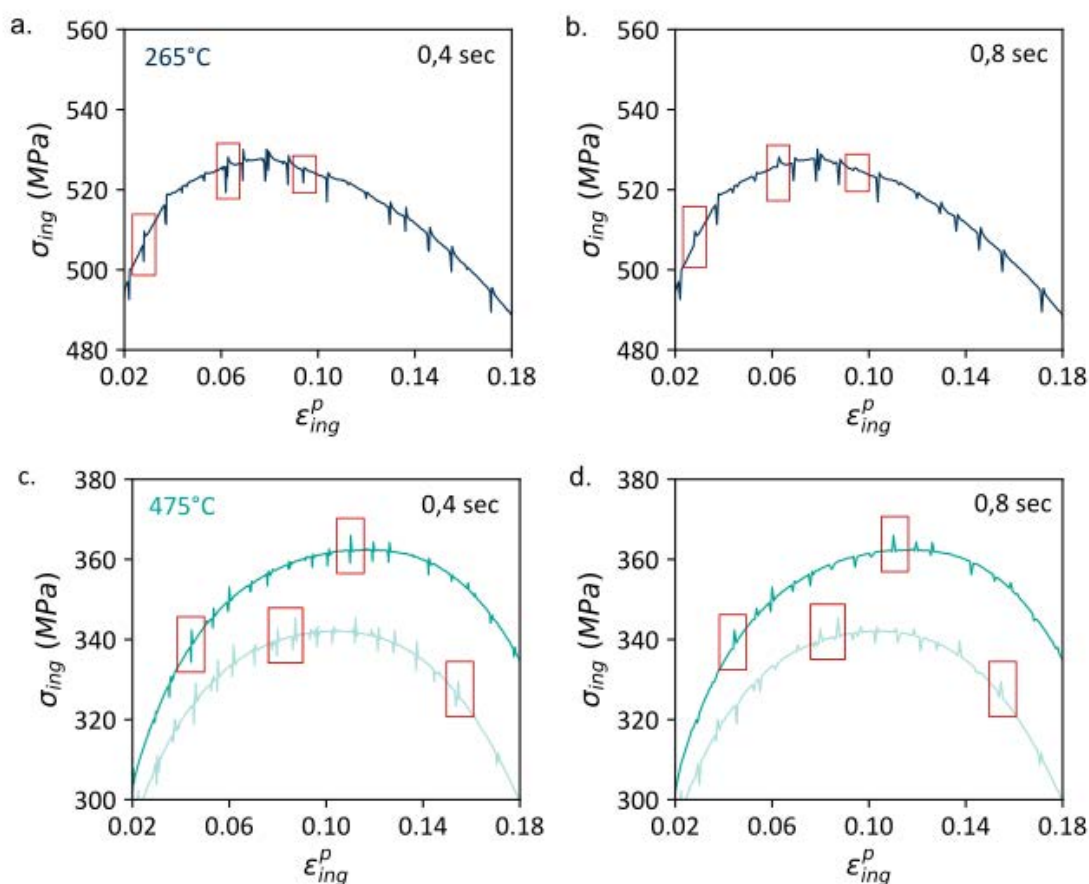


FIGURE A.5 – a. Serrations de l'essai de traction réalisé à 265°C sur l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O avec une acquisition des données toutes les 0,4 secondes. b. Même essai en prenant un point sur 2, simulant une vitesse d'acquisition plus lente (1 point toutes les 0,8 secondes). c. et d. Même comparaison pour l'essai réalisé à 475°C.

Il était donc important de modifier le nombre de points pris en compte pour la comparer les serrations entre les différentes températures d'essai de traction sur la Figure 4.14. La manipulation de données n'a cependant pas été réalisée pour les essais à 565°C et 745°C dont les points ont été acquis toutes les 0,6 secondes. En effet, même avec une plus grande fréquence d'acquisition, la forme et surtout l'étalement des serrations rend compte d'un changement de comportement dynamique pour ces températures plus élevées.

A.5 Absence de macles dans Ti-4,5Zr-0,6O

Afin de vérifier que, dans l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O à température ambiante, le maclage n'intervient pas comme mécanisme de déformation, une cartographie EBSD a été réalisée sur un échantillon déformé à 1,2%. La Figure A.6a. montre qu'aucune macle n'a été formée. De plus, des images MET après une déformation à 3% plastique confirment l'absence de macles (Figure A.6), attendue ici de par l'effet inhibiteur de l'oxygène. Les macles, se formant majoritairement aux faibles taux de déformation et étant inhibées aux plus hautes températures, les essais de traction réalisés jusqu'à rupture au chauffage sont également exempts du mécanisme de maclage.

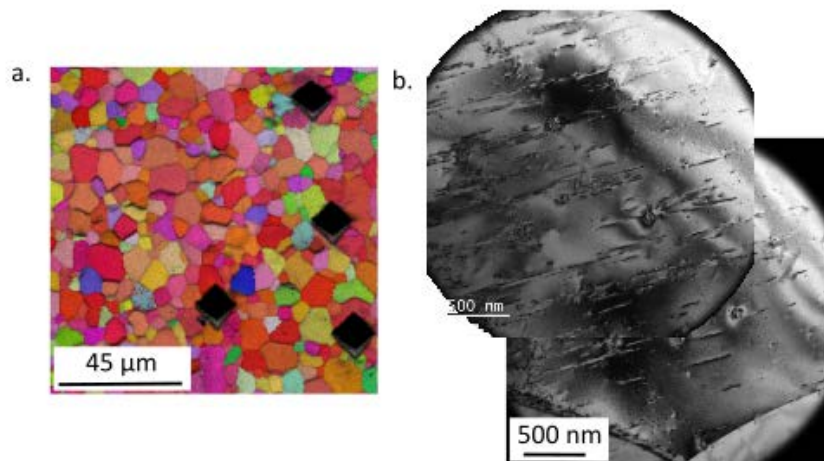


FIGURE A.6 – a. Figure de pôle inverse (IPF) issue d'une analyse EBSD de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O déformé à 0,5% de déformation plastique. b. Image MET en champ clair de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O déformé à 3%.

Annexe B

Méthodes d'élaboration et de caractérisation

B.1 Mise en forme

La section rectangulaire prélevée dans la billette de Ti-4,5Zr-0,6O a été laminée "à chaud" en faisant des étapes successives entre un recuit à 600°C dans un four à moufle et 3 à 6 passes dans le laminoir. L'épaisseur est régulièrement mesurée afin d'arrêter cette étape lorsqu'une réduction d'épaisseur de 75% est atteinte. Après polissage de la couche d'oxyde superficielle avec un papier abrasif SiC 400, des passes de laminage ont été réalisées à froid jusqu'à une réduction de 40% d'épaisseur. La réduction totale est donc de 85%. La Figure B.1a. et b. montre le laminoir ainsi que le four à moufle situé à côté, ainsi que les différents fours utilisés dans cette étude.

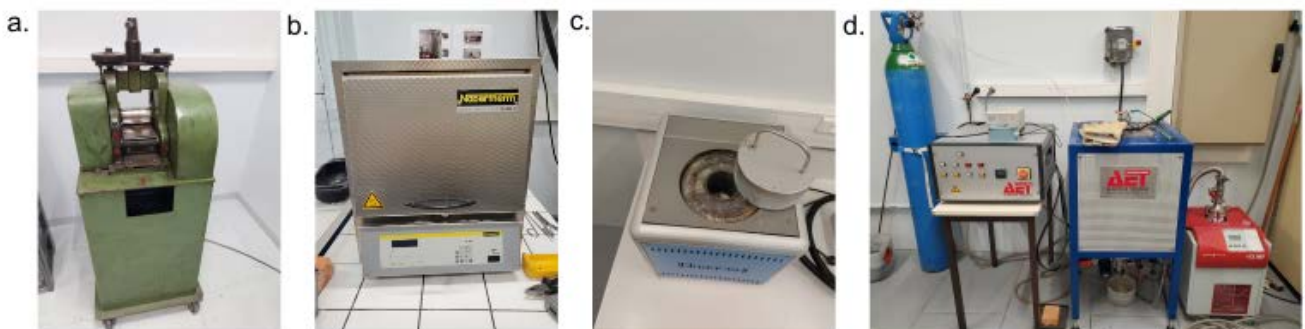


FIGURE B.1 – a. Laminoir. b. Four à moufle. c. Four à bain de sels. d. Four conventionnel sous vide.

La four à bain de sels a servi à faire les étapes de recristallisation à 750°C pendant 10 minutes. Le four sous vide a permis de faire les recuits sur la barre industrielle avec une vitesse de chauffe de 15°C/min suivi d'une trempe ou d'un refroidissement en four coupé. Ce four a également permis de faire le recuit à 600°C pendant 72 heures. Le

four à moufle a été utilisé pour faire les recuits à plus basses températures de 200°C, 350°C et 450°C ainsi que les étapes de laminage présentées ci-dessus.

B.2 Microscopie électronique à balayage

B.2.1 Préparation des échantillons

Pour les observations au microscope électronique en transmission (MEB), une section carrée a été prélevée dans la tôle laminée puis polie au papier abrasif avec une granulométrie 1200 avant d'être électropolie à l'aide d'une machine LectroPol-5 (Struers). Pour l'électropolissage, une solution électrolyte composée d'acide perchlorique (60 mL), d'acide chlorhydrique (40 mL), de butanol (360 mL) et de méthanol (600 mL) a été utilisée à des températures comprises entre 7°C et 11°C. Une tension de 35 V a été appliquée pour avoir une intensité d'environ 1 A qui est maintenue constante pendant 45 secondes.

B.2.2 Conditions d'images

Un microscope électronique à balayage LEO 1530 a été utilisé pour faire les cartographies par diffraction des électrons rétro-diffusés ("Electron Back-scatter Diffraction" en anglais, soit EBSD). L'échantillon est incliné d'un angle de 70° et distant d'environ 23 mm de la source d'électrons. Une tension de 20 kV a été utilisée avec une ouverture de faisceau de 240 μm . L'acquisition se fait avec le logiciel TSL OIM Data Collection en utilisant un pas de 0,6 μm , suffisant pour imager les grains. Le logiciel NORDIF a été utilisé pour l'indexation. Enfin, une correction de l'image par dilatation a été appliquée avec le logiciel OIM en choisissant 5° pour l'angle de tolérance et 5 pour la taille minimale d'un grain. Ainsi, un point qui est sur un joint de grain ne sera attribué à aucun des grains mais s'il est entouré d'au moins 5 points appartenant à une même grain et proche d'un point avec un désorientation inférieure à 5°, il se verra être attribué à ce grain [193].

B.3 Microscopie électronique en transmission

B.3.1 Préparation des échantillons

Pour observer les échantillons au microscope électronique en transmission (MET), il faut d'abord les mettre en forme en fonction de la géométrie du porte-échantillon utilisé. Ici, que ce soit pour les essais à température ambiante ou en chauffage, l'alliage a été découpé puis arrondi par polissage afin d'obtenir des échantillons ronds de 3 mm de diamètre. De plus, des observations en transmission nécessitent d'avoir une surface très fine donc des étapes de polissage mécanique avec des papiers de granulométrie 800 à 4000 ont été réalisées afin d'obtenir des épaisseurs

proches de 100 μm . Ensuite, un trou a été percé à l'aide d'une machine d'électropolissage Struers Tenupol-5 avec une solution de 2-butoxyéthanol (27%), d'acide perchlorique (7%) et de méthanol sous une tension de 25 V. L'électropolissage a été effectué à -35°C afin d'éviter une contamination et notamment la formation d'hydrures [8]. L'électropolissage s'arrête automatiquement quand un flux de lumière est détecté par l'appareil : cela signifie qu'un trou a été réalisé et que les observations à proximité de ce trou seront possibles au MET.

B.3.2 Microscopes utilisés

Selon les observations faites, différentes MET ont été utilisés (Figure B.2)



FIGURE B.2 – a. MET Jeol 200EX utilisé pour les observations des dislocations dans les barres industrielles. b. MET Jeol 200+ utilisé pour l'observation des nano-domaines ordonnés. c. MET FEI TECNAI F20 utilisé pour les essais en chauffage *in-situ*.

Un microscope JEOL 2000EX muni d'une caméra CCD Gatan Erlangshen ES500 a été utilisé pour faire les images de dislocations sur les barres industrielles de Ti-4,5Zr-0,6O . Une source LaB_6 soumise à une tension de 200 kV a été utilisée. Pour imager les nano-domaines ordonnés, il a été préféré de travailler sur un MET JEOL 2100+ équipé d'un double-tilt, également sous une tension de 200 kV. Pour étudier l'évolution des domaines ordonnés en chauffage *in-situ* dans le MET, les deux MET précédents auraient pu être utilisés car équipés d'un système de chauffage mais les porte-échantillons compatibles avec ces MET présentaient des inconvénients qui ont conduit à utiliser un troisième MET. En effet, le porte-échantillon du JEOL 2000EX compatible avec le chauffage est un simple tilt, ce qui aurait rendu l'observation des domaines ordonnés difficile, certains axes de zone particuliers devant être atteints. Le porte-échantillon du Jeol 2000+, quant à lui, nécessite de préparer une lame avec une forme plus complexe, ce qui aurait compliqué l'obtention d'une lame de bonne qualité. Ainsi, un microscope FEI TECNAI F20 équipé d'un canon à émission de champ (FEG) et d'une caméra Orius 1000 a été utilisé pour les essais en chauffage *in-situ*. Pour l'essai en chauffage *in-situ*, la lame a d'abord été orientée afin de se situer dans un axe de zone permettant l'observation des domaines ordonnés. Puis l'échantillon a été chauffé jusqu'à 350°C avec une rampe de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$. À ce moment, il faut à la fois noter la correspondance entre le temps indiqué sur le four et la température (qui ne sont pas enregistrés directement) ainsi que le temps affiché sur la vidéo acquise. De

plus, le chauffage induit des déformations de la lame, ce qui nécessite de constamment tilter l'échantillon afin de rester dans l'axe de zone initial.

B.3.3 Analyse par ImageJ

La taille des domaines ordonnés a été calculée à partir des images MET en champ sombre à l'aide du logiciel ImageJ. Sur ImageJ, il est nécessaire de redéfinir l'échelle puis de changer le type de l'image en 8 bit pour pouvoir appliquer un seuillage (Figure B.3).

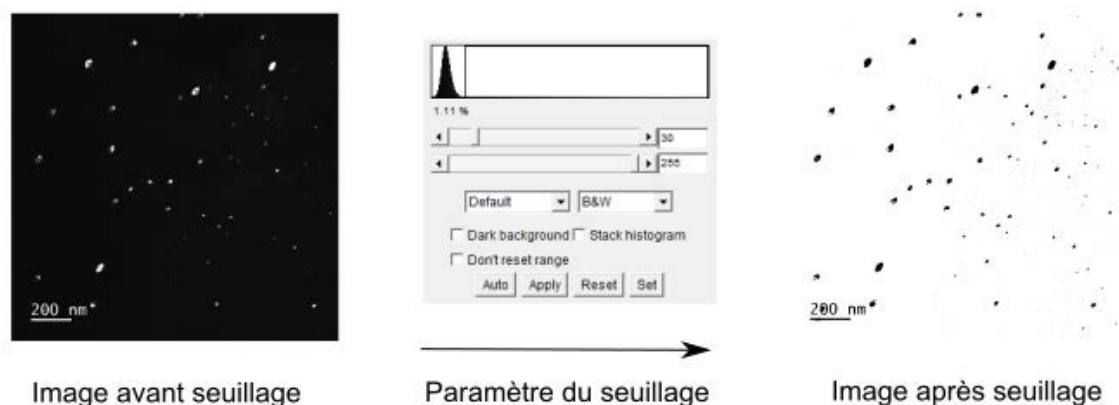


FIGURE B.3 – a. Image en champ des nano-domaines ordonnés en blanc sur fond noir. b. Paramètres de seuillage appliqué avec le logiciel ImageJ afin d'obtenir c. une image avec les domaines ordonnés en noir sur fond blanc afin de réaliser une analyse de particules.

Une surface de l'image est ensuite sélectionnée, définissant ainsi où sera faite l'analyse des particules ainsi que la surface à prendre en compte dans le calcul des fractions volumiques (l'épaisseur de l'échantillon étant prise à 100 nm dans tous les cas). Il est important d'avoir une idée de la taille minimale des objets à détecter pour chacun des échantillons analysés (entre 15-20 nm la plupart du temps dans cette étude). En effet, il est possible de définir, avant de faire l'analyse des particules, cette taille minimale à détecter, afin de pouvoir s'affranchir du signal dû au bruit de fond. ImageJ fournit, après l'analyse des particules, un tableau avec les rayons de chaque particule détectée qui peuvent être rentrés dans Excel. Plusieurs images ont été analysées et l'ensemble des rayons détectés ont été triés pour définir une distribution à partir de la création d'un tableau croisé dynamique sur Excel. Le pas des histogrammes tracés a été défini à 5 nm car c'est ce qui permettait de rendre compte de la distribution.

Pour calculer les fractions volumiques, les aires dans lesquelles les analyses de particules ont été effectuées ont été sommées puis multipliées par 100 nm (épaisseur estimée des lames MET qui permettrait de faire les observations en transmission). Le volume des domaines ordonnés a été calculé en les supposant sphériques. La fraction volumique en % a donc été obtenue en divisant la somme des volumes des domaines ordonnés par "le volume" des aires analysées. La fraction volumique en m^{-3} a été calculé en divisant le nombre de domaines

ordonnés détectés par le volume considéré.

B.4 Résistométrie

Le principe de la résistométrie a déjà été expliqué dans le chapitre 3.3.1.1 mais quelques précisions sont données ici concernant le montage de l'expérience ainsi que l'analyse des données.

B.4.1 Préparation des échantillons

Les échantillons pour la résistométrie sont rectangulaires de largeur 1 mm, de longueur 40-50 mm et l'épaisseur est celle obtenue après les étapes de laminage et polissage (0,6 mm). Quand deux échantillons sont analysés en parallèle, il est important qu'ils soient de même longueur afin qu'ils soient situés au même endroit dans la zone de chauffe une fois introduits dans le four. Bien que les données de résistivité soient normalisées par les dimensions des échantillons, une attention a été portée sur la similarité de la section entre les deux échantillons afin de d'affranchir de phénomènes qui seraient dépendants du volume considéré.

B.4.2 Appareil de résistométrie

L'appareil de résistométrie utilisé a été développé au sein du laboratoire de l'IRCP. Des fils de titane sont soudés aux quatre extrémités de l'échantillon rectangulaire : deux d'entre servent à la mesure de l'intensité et les deux autres à la mesure de la tension. Ces fils ont été protégés par une gaine en céramique. L'échantillon ainsi que la gaine ont en effet été introduits dans un four résistif pouvant chauffer jusqu'à 1200°C sous un vide de 10^{-6} mbar. Un courant continu a été appliqué et la résistivité a pu être mesurée à partir d'une résistance de référence de $2\ \Omega$ [157]. Avant le début de l'essai, le programme de chauffe a été défini sur le four et le chauffage ainsi que l'acquisition des données de résistivité ont été lancés en même temps afin de pouvoir corréler les deux jeux de données.

B.4.3 Analyse des données

A la fin de la mesure, on récupère un fichier avec les données de température du thermocouple avec la date et l'heure ainsi qu'un fichier avec les données de résistance R . Connaissant la rampe de chauffage, la vitesse d'acquisition ainsi que les dimensions de l'échantillon, on a pu tracer la résistivité ρ en fonction de la température. La résistivité ρ_i est la valeur à température ambiante. Pour le calcul de la dérivée, un point sur 100 des données en température et de $\frac{\rho}{\rho_i}$ ont été considérés pour calculer la dérivée au point n : $\frac{\rho/\rho_i(n+1) - \rho/\rho_i(n)}{T(n+1) - T(n)}$ en fonction de la température prise en $\frac{T(n+1) + T(n)}{2}$.

Pour les essais en chauffage isotherme, la résistivité ρ a été obtenue de la même façon que précédemment. La résistivité de référence ρ_i a cette fois été prise 30 minutes après le début de la mesure, une fois que la température

visée pour la mesure isotherme est atteinte et stabilisée. Ainsi, les essais aux différentes températures présentent tous des variations de résistivité autour de l'unité, ce qui a permis de s'affranchir de l'effet thermique et de faciliter la comparaison entre les différents essais.

B.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes "statiques" ou au chauffage ont été réalisés sur deux diffractogrammes présentés sur la Figure B.4.

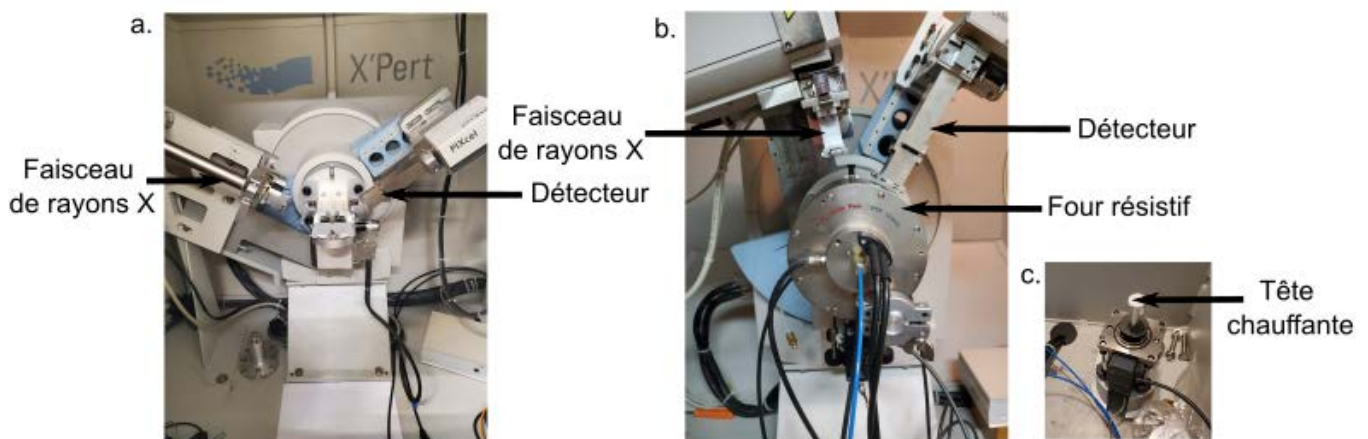


FIGURE B.4 – Diffractomètres Panalytical X'Pert PRO utilisés a. pour les essais à température ambiante et b. pour les essais en chauffage, d'où l'introduction du four résistif. c. Tête chauffante sur laquelle est posé l'échantillon pour les essais en chauffage.

B.5.1 Préparation des échantillons

Un polissage avec un papier abrasif d'une granulométrie d'au moins 1200 a été réalisé sur une section carrée d'environ 10x10 mm² de l'échantillon. L'échantillon a ensuite été fixé sur le support en alumine avec de la pâte à modeler pour les essais à température ambiante ou posé sur la tête chauffante en alumine pour les essais au chauffage. Une attention a été portée sur la hauteur et la planéité de la surface en appliquant une pression avec une plaque en verre.

B.5.2 DRX statique en laboratoire

Pour les essais à température ambiante, une machine de diffraction des rayons X Panalytical X'Pert PRO a été utilisée avec une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. Une anticathode en cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) a été employée. Selon le moment de la mesure, un monochromateur était en place ou pas. Sans le monochromateur, les deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont visibles et un étalon de CeO₂ entre 26° et 140° a été utilisé afin d'avoir les paramètres de

l'appareil pour l'affinement Rietveld. Avec le monochromateur, seule la raie $K_{\alpha 1}$ est sélectionnée et l'étalon utilisé est de la poudre de LaB_6 . Dans tous les cas, une rotation du support a été imposée afin d'augmenter le nombre de cristaux détectés.

Les paramètres d'acquisition des diffractogrammes du titane pur, de Ti-0,6O et de Ti-4,5Zr-0,6O qui ont servi à déterminer les paramètres de maille par affinement Rietveld sont présentés dans le Tableau B.1.

Échantillon	Plage angulaire (°)	Pas de scan (°)	Temps de comptage (s)
Ti pur	10 -> 110	0,013	40,80
Ti-0,6O	10 -> 110	0,013	40,80
Ti-4,5Zr-0,6O	30 -> 80	0,026	160

TABLE B.1 – Paramètres utilisés pour les diffractogrammes de Ti pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O qui ont permis de déterminer les paramètres de maille par affinement Rietveld.

Les diffractogrammes des états recuits à 200°C et 350°C ont été acquis au moment où le monochromateur du diffractomètre était en panne donc pour faciliter les comparaisons, l'état recristallisé a également été analysé en prenant en compte la $K_{\alpha 2}$ en plus de la $K_{\alpha 1}$, visible à droite des pics de la matrice sur la Figure 3.26. Le diffractogramme a été réalisé entre 30° et 80° avec un pas de 0,013° et un temps de comptage de 40,80 secondes.

B.5.3 DRX en chauffage

Les diffractogrammes en chauffage *in-situ* ont également été obtenus avec un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO (40 kV, 40 mA). Cette fois, une source cobalt ($K_{\alpha 1} = 0,1789 \text{ nm}$ et $K_{\alpha 2} = 0,1793 \text{ nm}$) sans monochromateur a été utilisée. Un premier diffractogramme a été obtenu à température ambiante sans la chambre du four afin de connaître la position des pics et de pouvoir ajuster la hauteur de l'échantillon une fois la chambre installée. Il s'agissait d'un chauffage par résistance électrique à 10°C/min avec un four Anton Paar HTK 1200N. Un balayage d'argon a permis d'être en atmosphère inerte et d'éviter l'oxydation. Après un temps de stabilisation de la température (d'environ 15 minutes), un diffractogramme a été acquis avec un pas angulaire de 0,017° et un temps de comptage de 80 secondes. Pour l'essai préliminaire avec une large plage angulaire, un scan entre 35° et 120° nécessitait une heure de mesure par palier de température (en comptant la durée de stabilisation de la température). En diminuant la plage angulaire de 40° à 50°, on a pu réaliser 5 scans pour un même palier, qui donnent un meilleur signal avec moins de bruit de fond une fois additionnés les uns aux autres. Un palier ne nécessitait plus que 30 minutes et la réduction du temps de mesure a ainsi permis de faire des essais à plus de températures et de préciser le domaine de disparition de l'épaulement.

B.5.4 Synchrotron

La ligne DiffAbs (Diffraction - Absorption) est située sur un aimant de courbure du synchrotron SOLEIL de 3^{me} génération, ce qui permet d'avoir un faisceau monochromatique et de faire des analyses de diffraction et d'absorption sur une large gamme d'énergie (de 3 keV à 23 keV) avec une résolution en énergie de $\Delta E/E = 10^{-4}$. Un large détecteur 2D CIRPAD a permis d'acquérir des données rapidement sans aucun mouvement moteur et de pouvoir ainsi suivre l'évolution microstructurale de l'échantillon au cours des essais *in-situ* en chauffage. Dans notre cas, l'énergie a été fixée à 8 keV ($\lambda = 0,155$ nm). Le faisceau a été élargi avec les fentes primaires à $265 \times 241 \mu m^2$.

B.5.4.1 Le détecteur CIRPAD

Le détecteur CIRPAD [194] (Figure B.6), propre à la ligne DiffAbs, est un détecteur 2D incurvé qui est en fait la somme de vingt capteurs XPAD S140 à deux dimensions (modules) et qui permet ainsi une acquisition instantanée sur un large domaine angulaire (137° à 8 keV). Le détecteur CIRPAD compte $1,344 \cdot 10^6$ pixels d'une résolution angulaire de $0,0115^\circ$ et peut acquérir jusqu'à $7 \cdot 10^6$ photons/sec/pixel, ce qui permet d'avoir un signal intense en peu de temps.

Suite à une acquisition avec le CIRPAD, on avait pour chaque module une image déployée (en 2θ et Ψ) qu'on a pu intégrer selon l'angle d'inclinaison de l'échantillon Ψ pour avoir une intensité pour chaque angle 2θ . Un exemple d'image déployée pour l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O en considérant le module n°5 du CIRPAD est montré sur la Figure B.5.

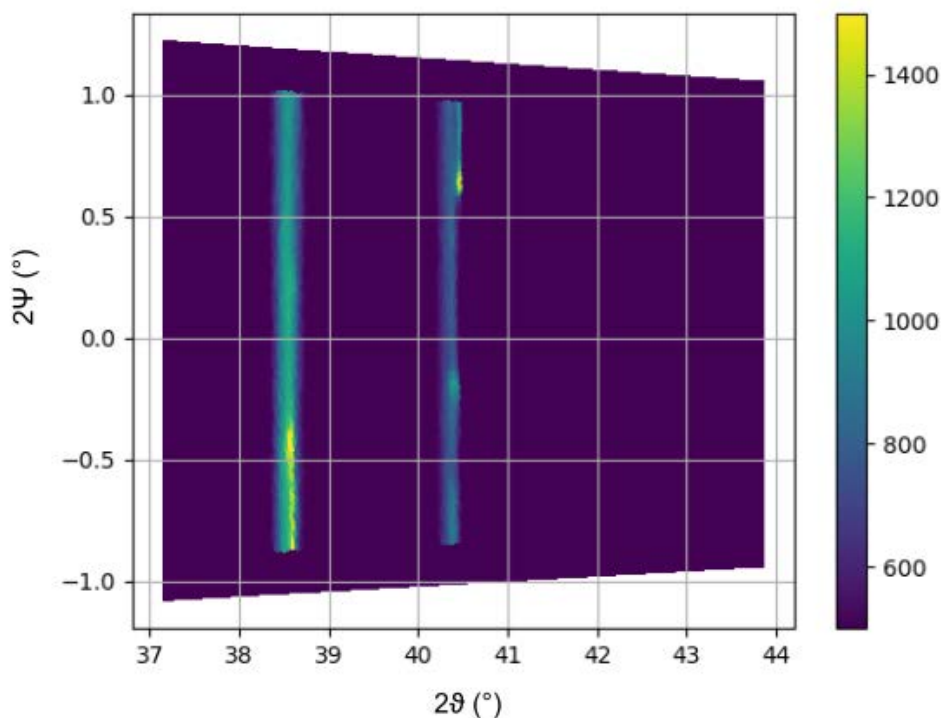


FIGURE B.5 – Image déployée du module n°5 du CIRPAD lors d'une analyse de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O.

Ces étapes d'extraction et d'intégration nécessitaient au préalable quelques ajustements, à la fois du bruit de fond et de la géométrie du CIRPAD. Ainsi, plusieurs diffractogrammes ont été collectés "à blanc", puis sommés et lissés : c'est ce qu'on appelle le "Flat Field" ou plus simplement "Flat" par la suite. Ici on a fait deux Flat dans la configuration géométrique de l'expérience, un à 8 keV (scans 214 à 224) et un à 18 keV (scans 489 à 492). Le Flat permet de définir le bruit du signal qui peut alors être retiré des données acquises. On a constaté qu'ici la correction avec le Flat n'était pas suffisante pour supprimer des variations d'intensités périodiques sur le fond des diffractogrammes et la division des scans expérimentaux par le scan #214 (un des scan pris "à blanc") a permis d'éliminer complètement le bruit de fond. Il a également fallu corriger la géométrie du CIRPAD grâce à l'acquisition d'un diffractogramme de référence, ici celui du LaB_6 .

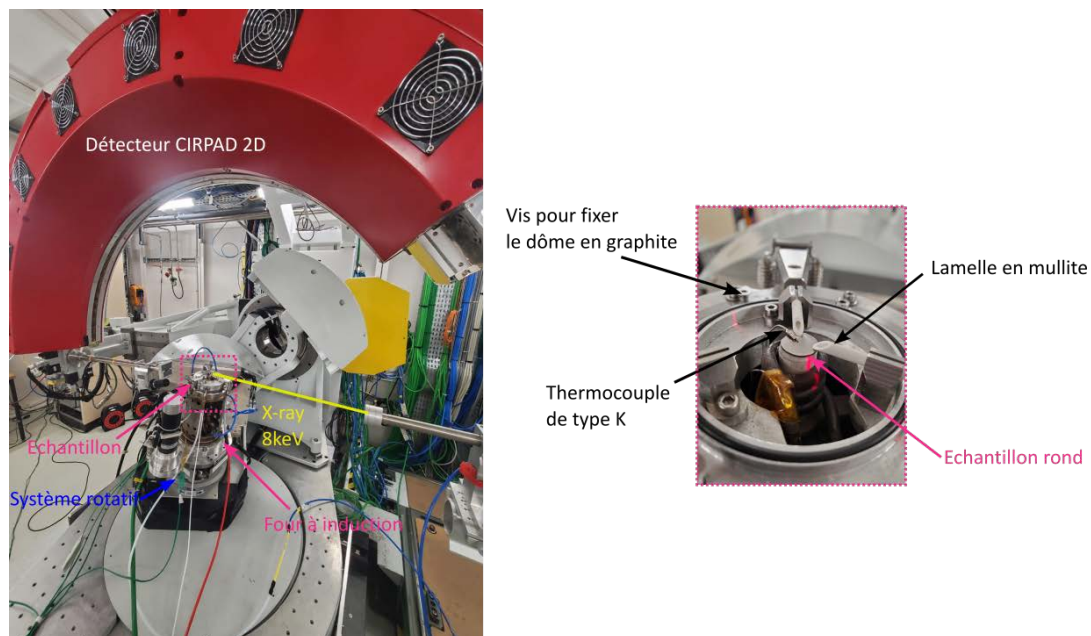


FIGURE B.6 – Détecteur CIRPAD sur la ligne DiffAbs au Synchrotron SOLEIL pour des essais *in-situ* en chauffage.

B.5.4.2 Essais en chauffage

La forme des échantillons doit être adaptée au four utilisé. Ici, l'échantillon est fixé sur un tube de céramique d'environ 10 mm de diamètre (Figure B.6 à droite) donc les échantillons ont été arrondis avec ces dimensions afin de pouvoir être positionnés sur la céramique et tenus avec des lamelles en mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) tout en assurant la planéité de l'échantillon, indispensable pour une mesure DRX. Le chauffage a été réalisé avec un four à induction qui peut chauffer jusqu'à 1200°C . Ainsi, la régularité de la forme ronde de l'échantillon est également importante pour éviter des effets de bords dus à l'induction et pour assurer une température homogène dans tout l'échantillon. Une circulation d'air a permis de refroidir la tête chauffante dont la température était surveillée avec un thermocouple. L'échantillon chauffé était sous atmosphère contrôlée avec un flux d'hélium Grade-4 pour limiter

l'oxydation, et protégé par un dôme en graphite fermé par un joint pour assurer l'étanchéité. Le graphite a été choisi car il est transparent aux rayons X et la géométrie dôme est compatible avec l'utilisation d'un détecteur courbe comme le CIRPAD. De l'air comprimé doit également circuler dans le dôme pour éviter que ce dernier ne chauffe trop et s'endommage. Le contrôle de la température a été assuré par un thermocouple de type K qui était fixé sur l'échantillon, enroulé de feuille de platine elle-même fixée sous une mullite. L'enregistrement du fichier avec la température de consigne et la température réelle d'une part, et l'acquisition des diffractogrammes d'autre part, ont été démarrés en même temps afin de pouvoir faire une correspondance précise entre les scans enregistrés et la température. Comme une rotation du four à $210^\circ/\text{min}$ (course de 28° en 8 sec.) a été imposée pour augmenter la statistique de grains détectés (limitée par la plus faible ouverture du faisceau qu'en DRX laboratoire), le temps d'acquisition d'un scan a été fixée à 10 secondes afin d'avoir un scan qui prend en compte tous les grains détectés lors d'une rotation complète.

B.5.5 Affinement Rietveld

Un affinement Rietveld a été appliqué sur les données acquises en laboratoire en utilisant le logiciel MAUD. Le diffractogramme acquis sur la poudre de LaB_6 a permis de définir un fichier instrument propre à la machine utilisée et à sa configuration au moment de la mesure. Les paramètres Caglioti du diffractomètre ont également été calibrés grâce à la poudre de LaB_6 . Le fichier #9008517 de la base de données cristallographique COD (Crystallographic Open Database) a été utilisé pour affiner la matrice de titane α mais également pour la phase ordonnée Ti_6O . En effet, il a été montré que cette phase secondaire ne présentait pas de pics supplémentaires et n'était caractérisée que par les épaulements sur les pics principaux de la matrice. Un ajustement avec la base de donnée de Ti_6O (ID #1529015) a tout de même été testé mais ne donnait pas de résultat satisfaisant. L'affinement Rietveld permet de fixer ou d'affiner certains paramètres. La hauteur de l'échantillon a été affinée grâce à la position des pics sur l'ensemble du diffractogramme (les pics sont de plus en plus décalés quand l'angle 2θ augmente). Après plusieurs essais, il a été défini que l'affinement était meilleur si des orientations préférentielles étaient définies, en utilisant ici une approche de March-Dollase qui prend en compte les intensités relatives des pics. De plus, le modèle d'anisotropie taille-déformation de Popa a été utilisé pour ajuster la taille des cristallites. Cet ajustement joue sur l'élargissement des pics. Comme l'intensité et la largeur des pics de la matrice peuvent aussi être dues à des défauts plans ou faites d'empilement (intrinsèques ou extrinsèques), leur probabilité d'existence, calculée avec le modèle de Warren, a été prise en compte puis négligée car elle était très faible. Enfin, la fraction volumique de chaque phase a également été laissée libre. Pour quantifier la qualité de l'affinement, deux valeurs sont d'intérêt. La première est R_{wp} , qui donne la différence entre l'intensité mesurée et l'intensité calculée. Moins de 10% est attendue pour cette valeur. La deuxième est la validité de l'affinement GOF (pour "Goodness Of Fit" en anglais), notée DIG dans le logiciel MAUD, qui doit être la plus proche de l'unité. Ces valeurs quantifiant la qualité de l'affinement

sont à manipuler avec précaution : ce sont moins des valeurs à prendre de façon quantitative que des indicateurs pour savoir si on améliore l'affinement en libérant ou fixant certains paramètres. Les différents paramètres après ajustement ainsi que les valeurs de SIG et R_{wp} pour les trois échantillons de la partie 3.2.3.1 sont présentés dans le Tableau B.2.

Alliage	Phase	Fraction (%)	Paramètre Popa LB	SIG	R_{wp} (%)
Ti pur	Matrice Ti	100	539	1,33	17
Ti-0,6O	Matrice Ti	0,72	933	1,4	19
	Ti ₆ O	0,28	402		
Ti-4,5Zr-0,6O	Matrice Ti	0,97	1008	2,0	15
	Ti ₆ O	0,03	337		

TABLE B.2 – Paramètres obtenus après l'affinement Rietveld des diffractogrammes pour le titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O.

B.6 Traction

B.6.1 Caractérisation mécanique à température ambiante

Le laminage à chaud à 75 % de déformation puis à température ambiante de 40 % a permis d'obtenir des tôles de Ti-4,5Zr-0,6O d'environ 0,6 mm d'épaisseur. Ces dernières ont été usinées par fraisage mécanique pour obtenir des éprouvettes de traction en forme d'haltères de 40 mm de long, des têtes de 10 mm de largeur et de 10 mm longueur et une section utile de 4 mm de largeur et de 20 mm de longueur entre les têtes (Figure B.7).

Une machine de traction *INSTRON 5966* avec une cellule de force de 10 kN a été utilisée pour les essais de traction à température ambiante (Figure B.7). Un extensomètre de 10 mm a permis de mesurer les taux de déformation. Un pilotage par la traverse avec une vitesse de $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a été appliquée. L'acquisition des données a été réalisée avec le logiciel Instron Bluehill avec une fréquence d'acquisition de 10^{-1} s^{-1} .

B.6.2 Caractérisation mécanique à chaud

B.6.2.1 Éprouvettes

Pour les essais mécaniques à chaud, les éprouvettes devaient avoir une épaisseur de 1 mm pour s'adapter à la machine de traction utilisée. L'épaisseur initiale prélevée dans la billette de Ti-4,5Zr-0,6O était donc d'environ 6,7 mm pour obtenir des tôles de 1 mm d'épaisseur après 75 % de laminage à chaud et 40 % de laminage à froid.

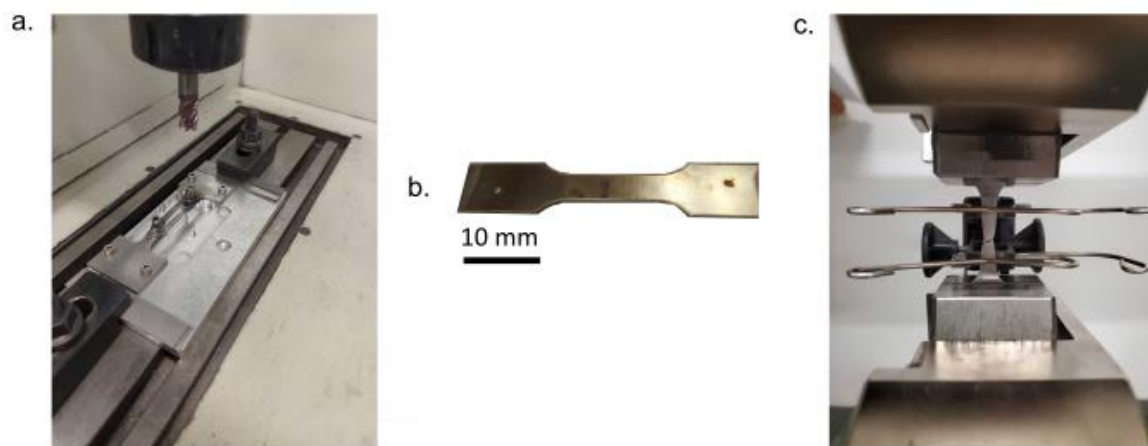


FIGURE B.7 – a. Fraiseuse utilisée pour l'usinage des éprouvettes de traction de 40 mm de longueur. b. Exemple d'éprouvette obtenue après usinage. c. Machine de traction avec un extensomètre de 10 mm de longueur installé (image réalisée après rupture).

La Figure B.8 montre qu'une faible différence de taux de laminage n'a pas de conséquence sur la taille des grains et la texture.

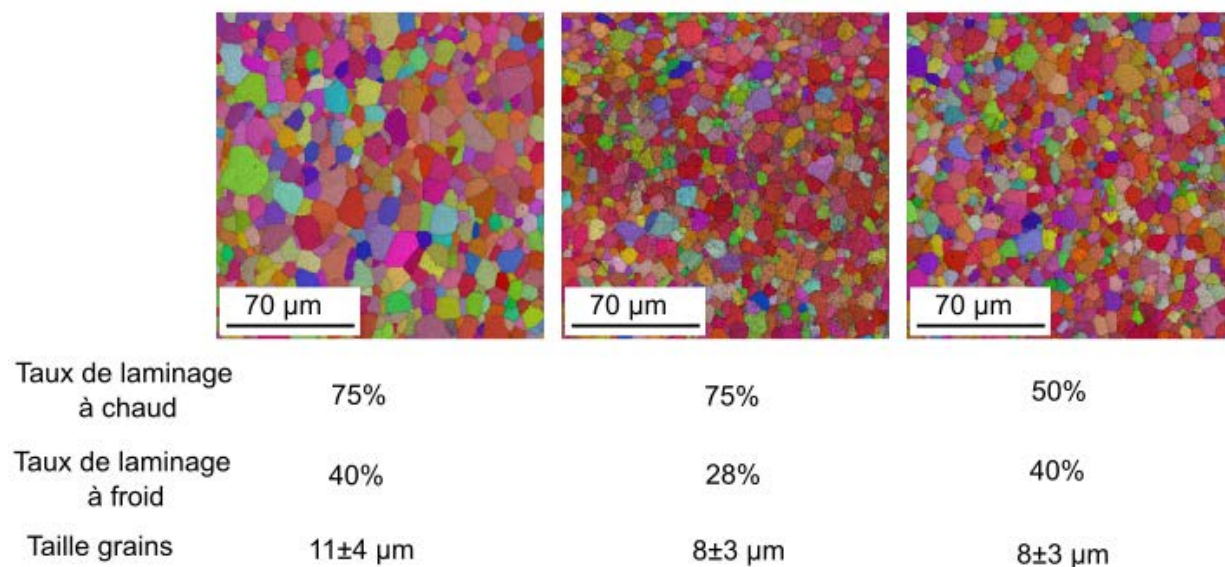


FIGURE B.8 – Figures de pôle inverses (IPF) issues d'une analyse EBSD de l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O recristallisé en bain de sels après différents taux de laminage à chaud et/ou à froid.

Les tôles recristallisées ont ensuite été usinées par électro-érosion par fil pour obtenir des éprouvettes de 70 mm de long, une longueur utile de 20 mm et une largeur dans la zone fine de 4 mm (Figure B.9). Un trou de 6,10 mm de diamètre a été usiné dans chacune des têtes de l'éprouvette afin de pouvoir la visser sur les mors de la machine.

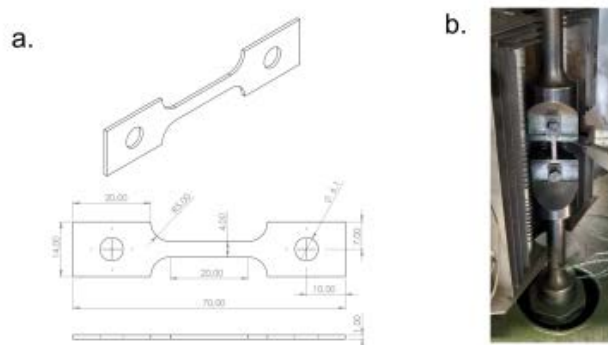


FIGURE B.9 – a. Dimensions des éprouvettes usinées par électro-érosion par fil pour les essais de traction à chaud. b. Installation d'une éprouvette vissée dans les mors.

B.6.2.2 Machine

Une machine de traction *MTS* avec une cellule de force de 5 kN a été utilisée pour les essais de traction à chaud (Figure B.10).

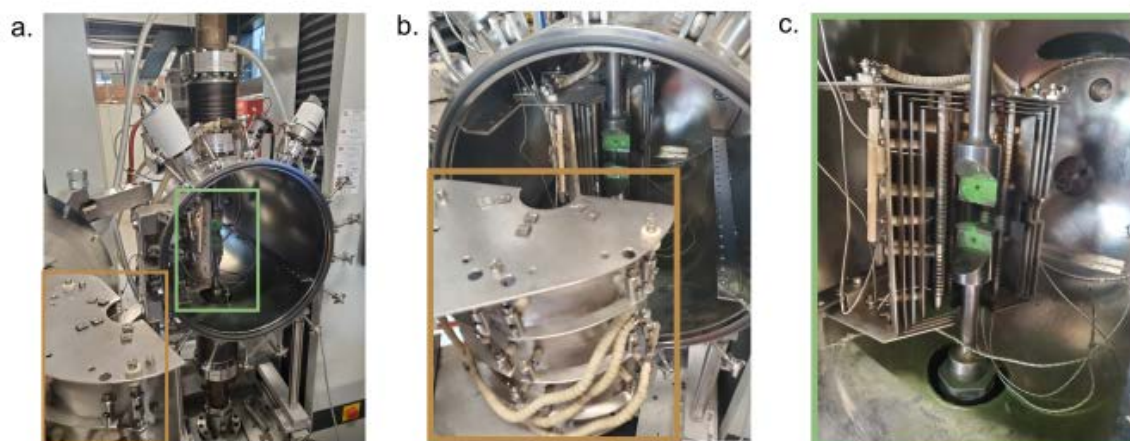


FIGURE B.10 – a. et b. Enceinte du four pour les essais de traction au chauffage. c. Intérieur de l'enceinte du four laissant voir la partie chauffante par résistances et l'échantillon mis en place sur les mors.

L'échantillon a été fixé aux mors à l'aide de vis. De l'oxyde de chrome a été préalablement déposé sur les vis et les têtes des éprouvettes pour éviter que ces différentes parties ne se soudent entre elles lors du chauffage. Un four à résistances chauffantes a été installé autour des extrémités de la chaîne de traction englobant ainsi l'éprouvette et l'extrémité des mors. La température a été mesurée avec un thermocouple qui était enroulé autour de l'éprouvette. L'ensemble four-mors-éprouvette était contenu dans une enceinte hermétiquement fermée qui permettait d'obtenir un vide primaire de 10^{-2} mBar puis un vide secondaire autour de 10^{-5} mBar. Les essais ont été contrôlés par le déplacement de la traverse. Aucun extensomètre adapté à cette configuration n'a pu être mis en place donc les déformations mesurées correspondent à la déformation de l'échantillon mais également de toute la chaîne de traction de la machine. Cela a un effet surtout sur la mesure de module élastique, comme cela a été présenté dans

la Section 4.2.

Concernant le suivi de la température, la relation entre la température de consigne et la température mesurée par le thermocouple entouré autour de l'échantillon est présentée sur la Figure B.11. A part pour la mesure effectuée à 580°C qui est éloignée de la courbe de tendance tracée en rouge, les autres points montrent que la température mesurée par le thermocouple au contact de l'échantillon est d'environ 55°C plus basse que la température imposée. Dans cette étude, les températures mesurées (55°C en dessous de la température de consigne) ont été utilisées pour décrire les résultats.

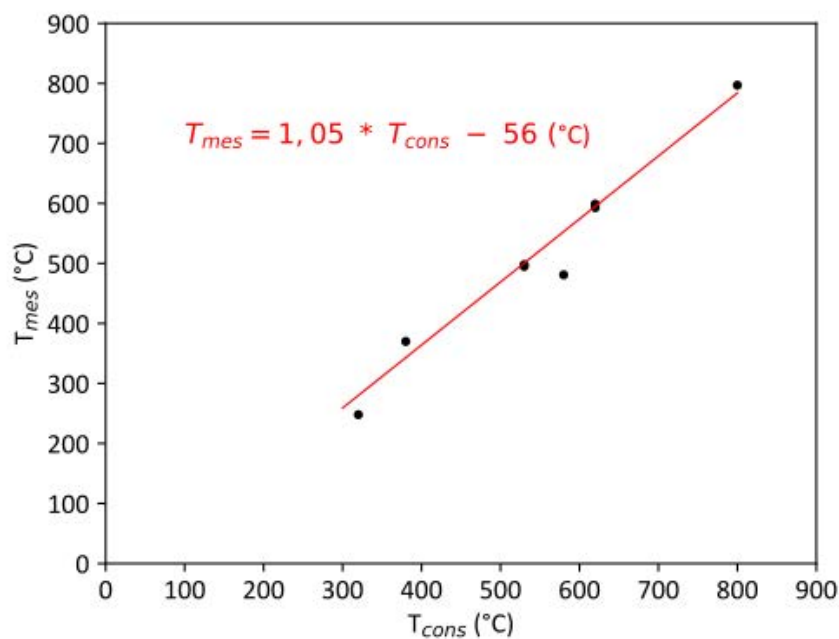


FIGURE B.11 – Comparaison entre la température de consigne et la température mesurée par le thermocouple en contact de l'échantillon lors des essais de traction en chauffage.

Lors de la mise en place des éprouvettes par vissage, une légère compression (inférieure à 10 N) était appliquée sur les mors. À la mise en marche de la pompe secondaire, les mors se contractaient et une contrainte positive proche de 1000 N (selon les échantillons) était mesurée. Enfin, une force de compression s'appliquait sous l'effet du chauffage et celle-ci devait être constamment compensée pour éviter qu'une compression ne s'applique sur l'échantillon. Ainsi, une pré-charge d'environ 100 N était imposée avant de démarrer le chauffage puis quand la force atteignait une valeur minimale (environ 200 N inférieure à la force de 1000 N atteinte après le pompage), une charge maximale était de nouveau appliquée, cela jusqu'à stabilisation de la température et donc de la contrainte appliquée. Cette étape pouvait durer près de deux heures. Une fois le système stabilisé, l'essai de traction pouvait démarrer.

B.6.3 Analyse des données

B.6.3.1 Définition de la limite d'élasticité

Pour les essais sur Ti-4,5Zr-0,6O, à température ambiante ou en chauffage, la limite d'élasticité a été définie en traçant la droite correspondant à la déformation élastique en la décalant d'un taux de déformation de $5 \cdot 10^{-4}$. L'intersection entre la droite décalée et la courbe contrainte - déformation ingénieures a ainsi permis de définir les limites d'élasticité. Pour encadrer chacune des valeurs obtenues et définir une erreur sur la mesure, un décalage de $1 \cdot 10^{-3}$ puis $1 \cdot 10^{-4}$ a également été appliqué.

B.6.3.2 Courbes d'écrouissage

Une courbe d'écrouissage a du sens seulement dans la zone de déformation avant striction. Le critère de Considère a donc été utilisé pour arrêter les courbes à l'intersection des courbes de contrainte vraie - déformation vraie et d'écrouissage (Figure 4.10).

Pour lisser les courbes, quelques manipulations ont été effectuées sur les données. La déformation plastique vraie ε_{vraie}^p a été définie par l'expression :

$$\varepsilon_{vraie}^p = \ln(1 + \varepsilon^p) \quad (B.1)$$

et la contrainte vraie σ_{vraie} par :

$$\sigma_{vraie} = \sigma_{ing}^p \cdot (1 + \varepsilon_{vraie}^p) \quad (B.2)$$

puis un point sur 20 a été considéré pour la déformation et la contrainte vraies pour tracer les courbes. Ces données "décalées" ont été utilisées pour calculer l'écrouissage θ :

$$\theta = \frac{\varepsilon_{vraie}^p(n+1) - \varepsilon_{vraie}^p(n)}{\sigma_{vraie}(n+1) - \sigma_{vraie}(n)} \quad (B.3)$$

en fonction de la déformation

$$\varepsilon_{vraie}^p = \frac{\varepsilon_{vraie}^p(n+1) - \varepsilon_{vraie}^p(n)}{2} \quad (B.4)$$

Une moyenne sur 9 points des valeurs obtenues suite à ces calculs a été appliquée pour tracer les courbes d'écrouissage.

Pour les essais en chauffage, ces manipulations ne permettaient pas d'illustrer correctement les courbes d'écrouissage. La déformation et contrainte vraies ont donc été décalées de seulement 5 points puis l'écrouissage a été calculé différemment selon les températures (Tableau B.3), en changeant l'écart entre les points pris pour calculer le taux d'écrouissage θ puis le nombre de points pris pour lisser θ avec une moyenne glissante qui sera finalement représentée.

Température de l'essai	Points considérés pour le calcul de θ	Nombre de points pour calculer la moyenne de θ
25°C	n+15 et n-15	9
265°C	n+15 et n-15	9
335°C	n+4 et n-4	9
475°C	n+4 et n-4	9
525°C	n+1 et n-1	9
600°C	n+1 et n-1	/

TABLE B.3 – Paramètres utilisés pour tracer les courbes d'écrouissage des essais en chauffage : écart entre les points pris pour calculer le taux d'écrouissage θ et nombre de points pris pour lisser θ avec une moyenne glissante qui sera finalement représentée sur les courbes d'écrouissage

B.6.4 Essais de multi-relaxations

Les essais de multi-relaxation réalisées sur la barre industrielle de Ti-4,5Zr-0,6O ont déjà été détaillée dans le chapitre 2.

B.7 Dureté

B.7.1 Micro-dureté

L'essai de dureté consiste à appliquer une force avec une pointe en diamant à la surface d'un échantillon et de mesurer la taille de la marque une fois la pointe retirée. Ainsi, il est possible de remonter à la dureté de l'échantillon en fonction de la force appliquée et de la taille de l'indent. Ici, une pointe Vickers de forme pyramidale [195] a été appliquée avec une force de 25 g sur une machine de dureté *MICRO- HARDNESS TESTER FM 700* (Figure B.12).

L'indent formé a la forme d'un losange. La moyenne des diagonales du losange mesurées a permis de calculer la dureté avec l'expression suivante :

$$HV = \frac{1,85.F}{g.d^2} \quad (B.5)$$

avec F la force appliquée en N, d la moyenne des diagonales de l'empreinte et $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ l'accélération terrestre.

Un polissage classique avec des papiers abrasifs jusqu'à 2400 est suffisant pour obtenir des valeurs de dureté cohérentes. Lorsqu'un indent est réalisé, des contraintes sont formées à proximité de l'indent. C'est pourquoi les indents doivent être espacés d'une distance au moins égale à trois fois la taille de l'indent. Pour chaque échantillon

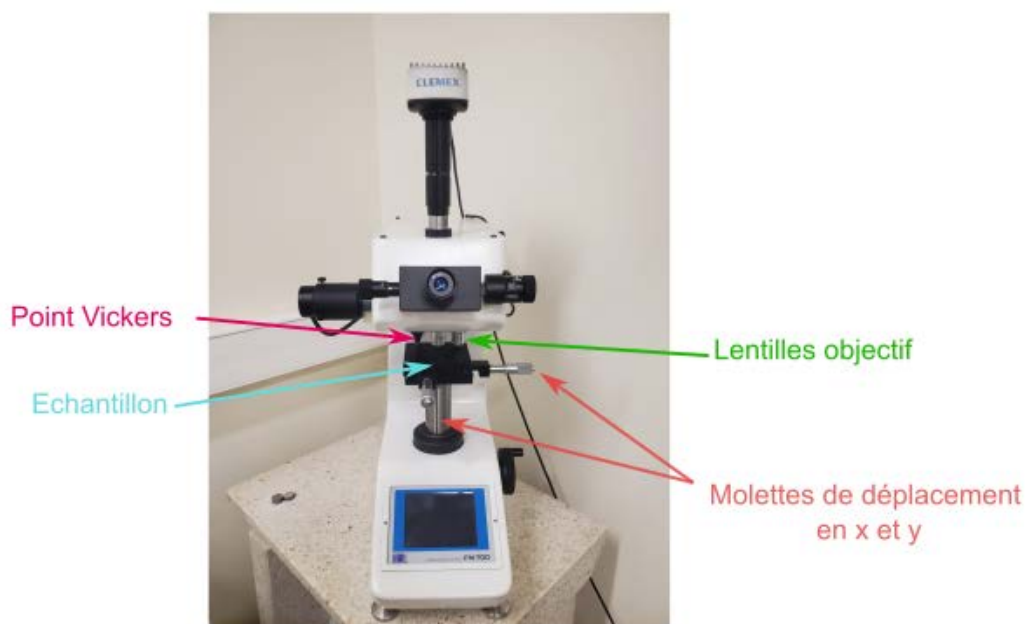


FIGURE B.12 – Machine de dureté

(titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O), dix indents ont été réalisés pour considérer la moyenne et calculer un écart-type sur les mesures.

B.7.2 Nano-dureté

La nano-indentation est une technique d'analyse locale permettant de mesurer la dureté ainsi que le module élastique d'un matériau. Une pointe en diamant impacte la surface de l'échantillon et le suivi de la force à la charge et décharge en fonction de la profondeur de l'échantillon permet de mesurer la dureté et le module élastique (Figure B.13).

Dans cette étude, une machine HYSITRON «TI950 Triboindenter» équipée d'une platine chauffante a été utilisée (Figure B.14). La cellule de force permettait d'appliquer une force de 12 mN au maximum. L'enceinte du four était sous flux gazeux (mélange d'Argon et 2% d'hydrogène, « VARIGON2 ») pour éviter des contaminations à l'oxygène lors du chauffage. Une pointe Berkovitch (pyramide à trois faces) a permis de faire les essais préliminaires à température ambiante puis elle a été changée pour une pointe dite « haute température » pour les essais en chauffage.

Afin que l'échantillon ne glisse pas quand la pointe vient en contact, il était collé sur une pastille ronde en métal. Pour éviter de déformer l'échantillon lors du décollage, il était préférable d'avoir une épaisseur d'échantillon de 1 mm. L'échantillon carré de dimensions 10 mm² devait être plan (angle de déviation de moins de 1°) et une attention particulière devait être portée à la préparation des surfaces. Ainsi, des étapes de polissage mécanique au papier SiC jusqu'à une granulométrie de 2400 puis 4000 puis un polissage mécanique avec un papier feutre et une solution

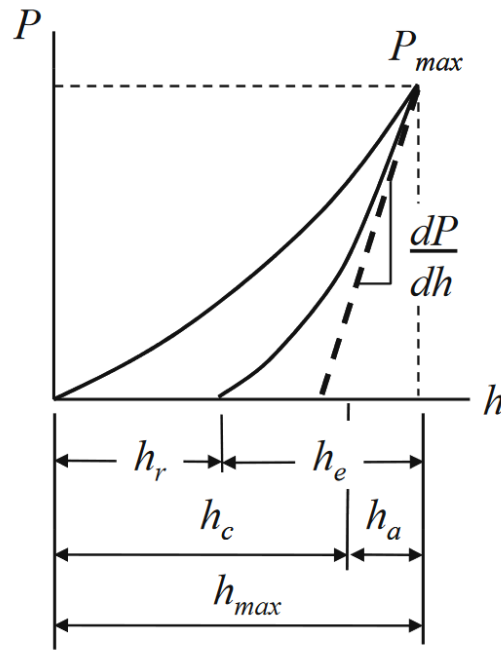


FIGURE B.13 – Caractéristiques d'une courbe de charge / décharge obtenue par nano-indentation : la force P_{max} est appliquée et l'évolution de la force P est suivie en fonction de la profondeur h . La profondeur h_c ainsi que la dérivée de la courbe en décharge $\frac{\delta P}{\delta h}$ permettent de calculer le module élastique ainsi que la dureté. h_r est la profondeur résiduelle et h_e est la profondeur associée au retour élastique lors de la décharge [196].

d'OPS diluée pendant 15-30 minutes ont été appliquées. Enfin, les échantillons ont été soumis à des vibrations en utilisant une Vibromet et une solution d'OPS à 50% dans de l'eau pendant 8 heures. Les échantillons ont ensuite été observés par EBSD. La qualité de la surface est jugée correcte si l'indexation des clichés de diffraction à partir des lignes de Kikuchi est possible. Si l'image EBSD atteste d'une qualité de surface correcte avec un polissage suffisant pour avoir peu d'écrouissage, la rugosité ainsi que la planéité de l'échantillon doivent également être vérifiées. Pour ce fait, des images topographiques avec le mode « Scanning Probe Microscopy » (SPM) ont été réalisées sur les échantillons à température ambiante : la pointe d'indentation balaye une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en appliquant une force de $2 \mu\text{N}$. La vitesse de scan était de 0,5 Hz et la pointe se déplaçait à une vitesse de $10 \mu\text{s}^{-1}$. Le balayage permettait de scanner la surface de l'échantillon et de détecter les variations de hauteur : ici, le plan moyen a été considéré pour mesurer la rugosité Ra_{max} ainsi que l'angle de déviation α_{dev} .

Une première campagne a été effectuée sur les trois échantillons de titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O afin de valider la méthode de préparation. La Figure B.15 montre que l'alliage Ti-0,6O est celui qui présente la meilleure qualité de surface d'après la cartographie EBSD. Le titane pur, certainement du fait d'une plus faible dureté, a été un peu plus écroui aux étapes de polissage, ce qui peut expliquer certains défauts visibles en EBSD (points gris qui n'ont pas pu être indexés). L'alliage Ti-4,5Zr-0,6O, du fait des plus petits grains, présente plus de variations dans les orientations des grains et rend l'indexation par EBSD plus difficile.

Les analyses par SPM ont permis d'accéder à la rugosité et à l'angle de déviation de chaque échantillon, ce qui

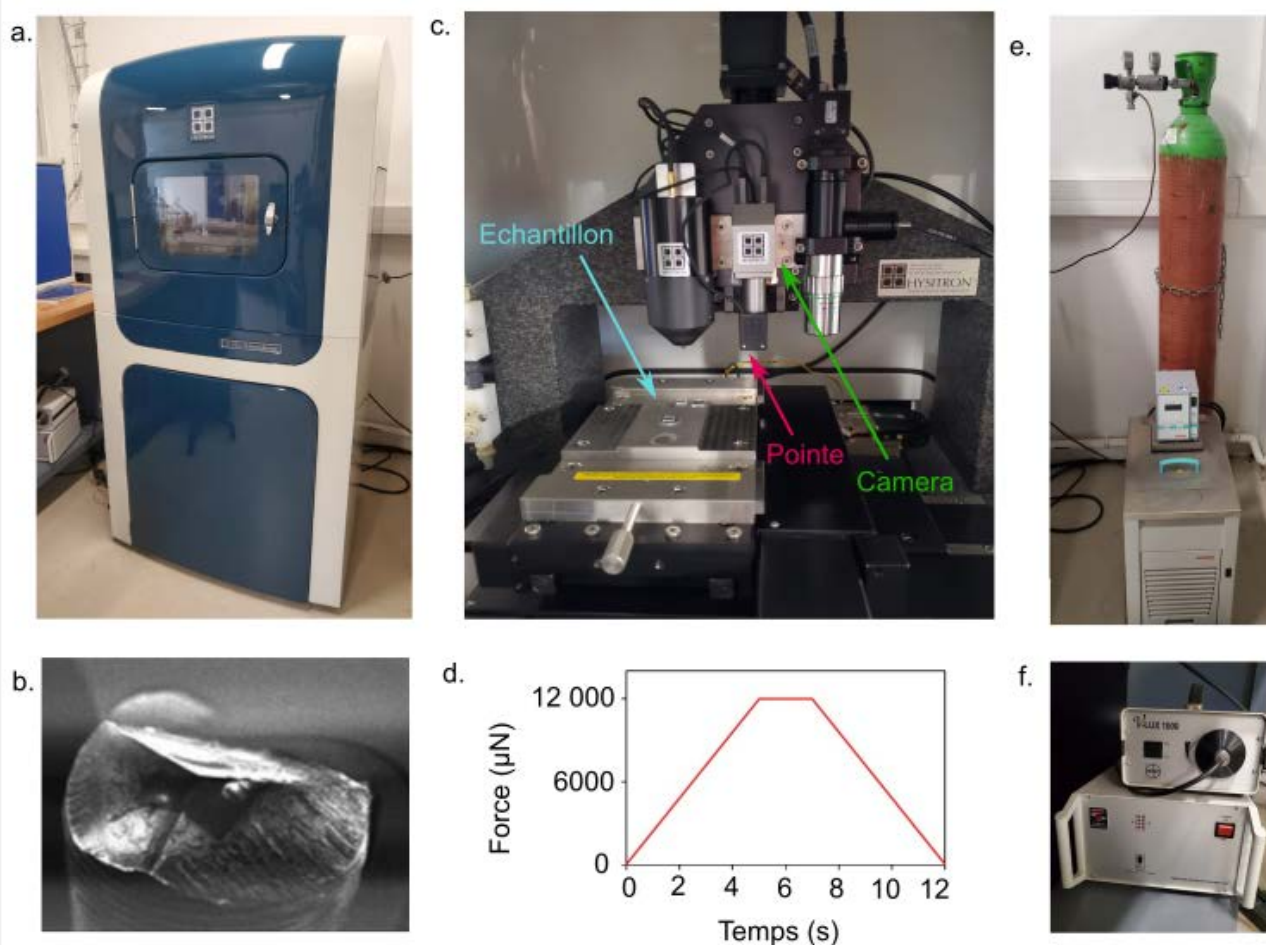


FIGURE B.14 – a. Machine de nano-indentation HYSITRON utilisée pour les essais en température. b. Pointe Berkovitch [195]. c. Intérieur de la machine de nano-indentation. d. Évolution de la force appliquée pour les essais avec un palier de 2 secondes à 12 000 μN . e. Système de pompage et bouteille de gaz pour contrôler l'atmosphère. f. Système de contrôle du chauffage.

est présenté dans le Tableau B.4.

Échantillon	Rugosité (nm)	Angle (°)
Ti pur ER2 - gauche	3,8	0,33
Ti pur ER2 - droite	4,2	0,22
Ti-0,6O	2,5	0,30
Ti-4,5Zr-0,6O	3,7	0,09

TABLE B.4 – Rugosité et angle de déviation pour les trois échantillons de titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O testés en nano-indentation à température ambiante avec la pointe Berkovitch.

La rugosité Ra_{\max} doit être au moins 20 fois plus faible que la profondeur maximale h_{\max} atteinte lors d'un essai [196]. Dans notre cas, la profondeur maximale était comprise entre 300 nm et 660 nm, tout échantillon et

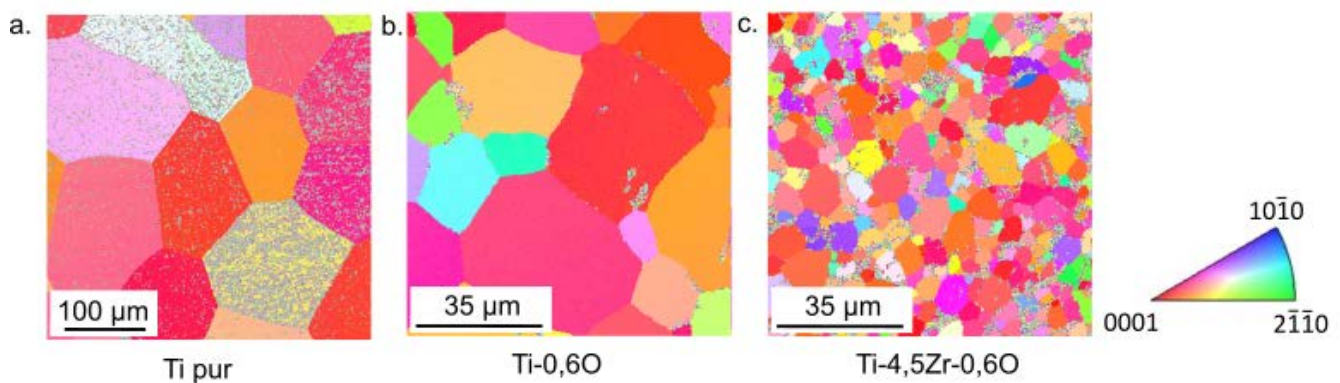


FIGURE B.15 – Figures de pôle inverses (IPF) issues d'une analyse EBSD des échantillons de titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O préparés pour les essais en nano-indentation à température ambiante avec la pointe Berkovitch.

toutes températures confondues. La rugosité devait donc être inférieure à 15 nm, ce qui est le cas ici. De plus, l'angle de déviation était inférieur à 1° , ce qui est raisonnable et permet de valider la méthode de préparation, bien qu'un effort doive être fait sur la préparation du titane pur et de l'alliage ternaire Ti-4,5Zr-0,6O.

Ces trois premiers échantillons ont permis de faire des essais en chauffage et de définir la procédure à suivre. En effet, à température ambiante il est possible de se déplacer avec la plateforme sur laquelle est posé l'échantillon et de repérer la position où faire l'indent avec la caméra optique. Mais ce n'est plus possible au chauffage car la caméra n'est pas adaptée aux hautes températures. C'est donc le scanner piezo (dont le déplacement est contrôlé par une charge électrique) qui va permettre de déterminer la position des indents. Cependant, la taille maximale d'un scan en piezo qu'on peut faire est de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. L'idée est donc de repérer à l'ambient où on veut faire les indents et de quelle distance ils seront espacés. Ainsi on pourra faire les premiers indents à l'ambient puis se déplacer « à l'aveugle » en piezo automation (sans la caméra) sans avoir à refroidir à 25°C entre chaque palier de température. Une fois placé à l'endroit où on souhaite faire les indents au chauffage, une cartographie SPM peut être réalisée afin de vérifier qu'on se trouve au bon endroit. Le protocole est le suivant :

- On se met à la température voulue et on attend que ça stabilise (5 min)
- On se place à l'endroit voulu en bougeant en piezo automation x et y
- On engage / désengage la pointe puis on fait une calibration dans l'air
- On engage la pointe puis on fait une cartographie SPM
- Quand la SPM est terminée, on peut indiquer où seront faits les indents sur la cartographie SPM afin que les indents soient réalisés de façon automatique
- A la fin, le logiciel refait automatiquement une cartographie SPM avec les nouveaux indents et la pointe est désengagée (à vérifier avant de refaire ces étapes)

Une fois les courbes obtenues, une mise à zéro était définie manuellement puis un fit était appliqué par le logiciel pour extraire les différentes grandeurs de profondeur et d'aire présentées sur la Figure B.13 et en déduire les valeurs de nano-dureté et de module élastique.

Une fois le procédé de préparation des surfaces ainsi que le protocole de nano-indentation établi, trois échantillons de titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O ont été préparés en améliorant la qualité de la surface (Figure B.16).

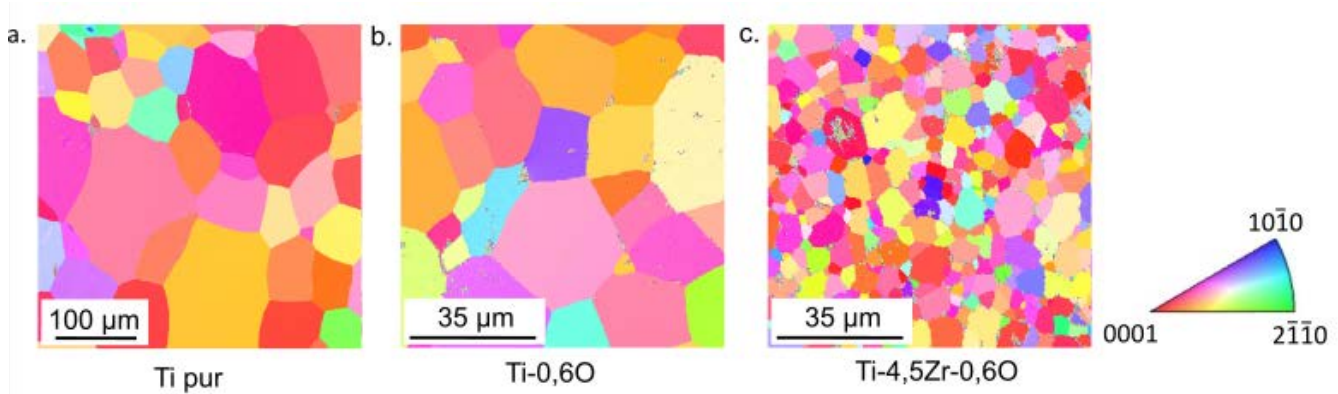


FIGURE B.16 – Figures de pôle inverses (IPF) issues d'une analyse EBSD des échantillons de titane pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O préparés pour les essais en nano-indentation au chauffage avec la pointe "haute température"

B.7.2.1 Propositions d'amélioration

La dureté mesurée par nano-indentation dépend de la profondeur, et c'est seulement à partir d'une certaine profondeur qu'il n'y a plus d'effet de la taille de l'indent (ISE). Cette profondeur limite a été déterminée à 500 nm dans le titane pur [197]. C'est pourquoi il a été décidé dans cette étude d'utiliser la force maximale disponible afin d'atteindre une profondeur maximale et de minimiser cet effet de taille d'indent. Mais la profondeur d'indent est inférieure à 500 nm et il est donc possible qu'on ait encore un effet ISE. Il aurait également été possible d'évaluer cet effet ISE en faisant des indents à différentes profondeurs. À terme, il est également possible de faire une étude préalable afin de déterminer quelle force il faudrait appliquer à chaque échantillon et pour chaque température afin d'avoir pour chaque couple échantillon - température une profondeur d'indent comparable.

Table des figures

1.1	Structures cristallographiques de la phase α et de la phase β du titane [12]	7
1.2	Représentation schématique la phase α et β du titane et leur relation d'orientation [14]	8
1.3	Effet de l'ajout d'éléments α - ou β -gènes sur la transformation allotropique du titane [16]	9
1.4	Figures de pôles stéréographiques d'alliages de titane Grade 1 et Grade 4 [22]	10
1.5	Maille hexagonale compacte du titane α en présence d'atomes d'oxygène	11
1.6	Diagramme de phases du système binaire TiO [9, 24]	12
1.7	Évolution des paramètres de maille a et c du titane en fonction de la teneur en oxygène [29]	13
1.8	Figures de pôles par analyse EBSD de poudres de titane compactées par SPS [6]	14
1.9	Cliché de diffraction électronique de la structure ordonnée Ti_2O montrant les tâches de surstructure [10]	15
1.10	Schémas de la mise en ordre des atomes d'oxygène dans la maille hcp du titane [47]	16
1.11	Cliché de diffraction et image en champ sombre de nano-domaines ordonnés dans l'alliage binaire Ti-0,4O [8].	16
1.12	Diffractogramme théorique du titane α et de la phase ordonnée Ti_6O .	17
1.13	Analyses calorimétrique et de résistivité dans des alliages binaires Ti-O [45, 50, 51]	18
1.14	Diagrammes de phases expérimental et simulé [51, 53] du système binaire Ti-O	19
1.15	Diagramme de phases du système binaire TiZr [56]	20
1.16	Systèmes de glissement pour les dislocations $\langle \vec{a} \rangle$ et $\langle \vec{c} + \vec{a} \rangle$ dans les métaux hc [75].	23
1.17	Systèmes de maclage principaux dans le titane [82].	24
1.18	Images EBSD d'un alliage de titane Ti-O-C-N-Fe pour différentes conditions de laminage [87]	25
1.19	Formation d'une paire de décrochement [89]	26
1.20	Image MET dans du titane peu allié en oxygène qui montre le mécanisme de blocage / déblocage [93]	26
1.21	Description schématique de la formation de boucles de glissement dévié [94].	27
1.22	Image MET de dislocations présentant des "jogs" [97]	28
1.23	Décomposition de la contrainte d'après le dépouillement de Dickson associé à une décharge [109].	30
1.24	Volume d'activation apparent en fonction de la température pour des alliages de titane [70]	31
1.25	Limite d'élasticité et déformation à rupture dans différents alliages α Ti-O	33

1.26 Images MET montrant la formation d'un dipôle sur une dislocation vis dans un alliage Ti-O [94]	34
1.27 Schéma du glissement dévié d'une dislocation de type \vec{a} quand elle rencontre un atome interstitiel d'oxygène [117]	34
1.28 Effet de l'oxygène sur l'activation des différentes modes de déformation possibles [119].	35
1.29 Schéma de la microstructure lors de la déformation d'un alliage binaire Ti-O [44]	36
1.30 Images MET dans un alliage Ti-0,52O (mass%) déformé à 77 K et 540 K [97]	37
1.31 Évolution de la contrainte en compression en fonction de la température pour différentes teneurs en oxygène [107]	38
1.32 Évolution de la contrainte en traction en fonction de la température pour différentes teneurs en oxygène	39
1.33 Diagramme force – vitesse ressenti par une dislocation coin rectiligne se déplaçant dans un réseau contenant des atomes de soluté [129].	41
1.34 Types de serrations [128]	42
1.35 Évolution de la dureté dans le système binaire Ti-Zr en fonction de la teneur en zirconium [130]	43
2.1 Étapes de mise en forme pour transformer le lingot de TiZrO en des barres tréfilées	46
2.2 Diffractogramme et cartographie EBSD de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut	47
2.3 Cliché de diffraction et images MET de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut	48
2.4 Installation expérimentale pour les essais de traction sur les éprouvettes de TiZrO filetées	49
2.5 Essai de charge - relaxation - décharge jusqu'à rupture de la barre Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut.	50
2.6 Images MET de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O à l'état brut à différents taux de déformation.	51
2.7 Cartographie EBSD et diffractogramme de l'échantillon Ti-4,5Zr-0,6O traité thermiquement à 900°C	52
2.8 Essai de charge - relaxation - décharge jusqu'à rupture des barres TiZrO	54
2.9 Cartographies EBSD et diffractogrammes des barres de TiZrO traitées à 550°C, 700°C ou 900°C	55
2.10 Images MET de la barre de Ti-4,5Zr-0,6O recuite à 900°C et déformée à différents taux de déformation	56
2.11 Images MET en champ clair de la barre de TiZrO recuite à 500°C déformée à 3 % de déformation plastique	57
2.12 Courbe de relaxation de la barre TiZrO recuite à 900°C	58
2.13 Volume d'activation apparent V_{app}^* des barres de TiZrO en fonction de la déformation	59
2.14 Évolution des contraintes X , σ^* et σ_μ avec la déformation plastique dans les barres de TiZrO	61
3.1 Étapes de mise en forme de la tôle issue du lingot de TiZrO.	67
3.2 Diffractogramme de la tôle laminée et recristallisée issue du lingot TiZrO	67
3.3 Analyse par EBSD de la tôle laminée et recristallisée de TiZrO	68
3.4 Cartographies EBSD de la billette de titane pur et de l'alliage Ti-0,6O recristallisés	69
3.5 Images MET en champ sombre dans le titane pur et dans l'alliage Ti-0,6O recristallisés	69

3.6 Cliché de diffraction électronique dans TiZrO et images MET des domaines ordonnés en oxygène . .	71
3.7 Distribution du diamètre des domaines ordonnés dans TiZrO	71
3.8 Diffractogrammes théoriques des phases de titane α et des phases ordonnées Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O . .	72
3.9 Agrandissement sur les pics de diffraction basal et pyramidal du diffractogramme de TiZrO	73
3.10 Diffractogramme de l'alliage TiZrO réalisé sur la ligne Diffabs au Synchrotron SOLEIL	73
3.11 Clichés de diffraction pris dans l'alliage TiZrO et simulations des axes de zone	75
3.12 Schémas de la mise en ordre des atomes d'oxygène dans la maille hcp du titane	76
3.13 Schémas de la structure T_6O et image en haute résolution en mode iDPC dans TiZrO	78
3.14 Paramètres de maille déterminés à 300 K (25°C) par des calculs <i>ab-initio</i> pour différentes composi- tions du binaire TiO.	81
3.15 Image haute résolution en HAADF avec un filtre ABSF dans l'alliage Ti-9Zr-0,4O.	85
3.16 Schéma du dispositif permettant de mesurer l'évolution de la résistivité en chauffage <i>in-situ</i>	89
3.17 Essais de résistivité <i>in-situ</i> en chauffage continu sur Ti pur et TiZrO	91
3.18 Essais de résistivité <i>in-situ</i> en chauffage continu sur Ti pur et TiZrO à différentes vitesses de chauffage.	94
3.19 Mesures de micro-dureté et de nano-dureté sur les échantillons de titane pur, TiO et TiZrO	95
3.20 Essais de nano-indentation <i>in-situ</i> sur les échantillons de titane pur, TiO et TiZrO	98
3.21 Essais de résistivité <i>in-situ</i> en chauffage isotherme sur TiZrO	99
3.22 Images MET des précipités après un recuit à 350°C dans un four sous air ou sous vide	100
3.23 Cartographies EBSD de TiZrO recristallisé et recristallisé puis recuit à 350°C pendant 72 heures	101
3.24 Images MET des nano-domaines ordonnés dans TiZrO recristallisé et après les traitements ther- miques de 72 heures à 200°C et 350°C	102
3.25 Distribution de la taille des domaines ordonnés dans TiZrO dans l'état initial recristallisé et après un recuit à 200°C et 350°C	103
3.26 Diffractogrammes de TiZrO recristallisé et du même état puis recuit à 200°C ou 350°C pendant 72 heures	104
3.27 Essais de résistivité <i>in-situ</i> en chauffage continu sur TiZrO et sur TiZrO recuit à 350°C pendant 72 heures.	104
3.28 Diffractogrammes de TiZrO en chauffage <i>in-situ</i>	106
3.29 Diffractogrammes de TiZrO acquis en rayonnement synchrotron en chauffage <i>in-situ</i>	107
3.30 Diffractogrammes de Ti pur acquis en rayonnement synchrotron en chauffage <i>in-situ</i>	107
3.31 Clichés de diffraction et images MET pendant une expérience en chauffage <i>in-situ</i> au MET sur TiZrO	108
3.32 Essais de résistivité <i>in-situ</i> en chauffage isotherme à 200°C sur TiZrO	109
3.33 Essais de résistivité <i>in-situ</i> en chauffage isotherme sur Ti pur et TiZrO à 350°C puis 450°C	110

3.34 Images MET des nano-domaines ordonnés dans TiZrO recristallisé et après les traitements thermiques à 450°C et 600°C pendant 72 heures	111
3.35 Distribution de la taille des domaines ordonnés dans TiZrO après un recuit à 450°C et 600°C	112
3.36 Cliché de diffraction et images MET dans TiZrO recristallisé aux bains de sels puis trempé à l'eau ou recristallisé dans le four sous vide puis refroidi lentement	113
4.1 Essai en traction à température ambiante sur TiZrO à l'état recristallisé.	118
4.2 Courbes de contrainte vraie - déformation plastique vraie et d'écrouissage à température ambiante sur TiZrO	119
4.3 Images STEM dans un alliage binaire Ti-0,4O (mass%) contenant des domaines ordonnés en oxygène et déformé à 1% de déformation plastique [133]	120
4.4 Cliché de diffraction et image MET de TiZrO déformé à 3% de déformation plastique	121
4.5 Cliché de diffraction et image MET de TiZrO déformé à 3% de déformation plastique.	122
4.6 Superposition des images MET en champ clair et en champ sombre de TiZrO déformé à 3% de déformation plastique superposées par transparence.	123
4.7 Essais de traction à température ambiante sur TiZrO, avec ou sans extensomètre	126
4.8 Essais de traction sur TiZrO en chauffage	127
4.9 Limites d'élasticité obtenues avec les essais de traction en chauffage.	128
4.10 Courbes de contrainte vraie - déformation vraie et courbes d'écrouissage de TiZrO obtenues à partir des essais de traction en chauffage	129
4.11 Courbes d'écrouissage de TiZrO obtenues à partir des essais de traction en chauffage.	130
4.12 Coefficients k et n de TiZrO aux différentes températures d'essai.	131
4.13 Évolution de la déformation à rupture et à striction en fonction de la température des essais de traction sur TiZrO.	132
4.14 Agrandissement sur les serrations de la zone plastique de TiZrO déformé en chauffage	134
4.15 Essais de traction sur TiZrO en chauffage à 335°C à différentes vitesses de déformation	136
4.16 Essais de traction sur TiZrO en chauffage à 475°C à différentes vitesses de déformation	137
4.17 Essais de traction sur TiZrO à température ambiante à différentes vitesses de déformation	138
4.18 Évolution de la limite d'élasticité de TiZrO avec la vitesse de déformation à température ambiante, à 335°C et 475°C	139
4.19 Évolution du coefficient d'écrouissage n de TiZrO avec la vitesse de déformation à température ambiante, 335°C et 475°C	140
4.20 Évolution du coefficient de résistance k de TiZrO avec la vitesse de déformation à température ambiante, 335°C et 475°C.	141

4.21 Schéma proposant de faire les mêmes essais mais à une vitesse de déformation plus lente	142
A.1 Sens de prélèvement dans le billette de TiZrO et sens de laminage	149
A.2 Cartographies EBSD de TiZrO prélevés et laminés selon les trois sens TT, NN et NT	150
A.3 Cartographies EELS et analyses en SAT acquises sur l'alliage TiZrO laminé et recristallisé	151
A.4 Images optiques et cartographies EBSD de l'échantillon de titane pur testé avec la pointe Berkovitch ou la pointe haute température	152
A.5 Effet de la vitesse d'acquisition des données en traction sur les serrations observées sur TiZrO	153
A.6 Cartographie EBSD et image MET de TiZrO déformé à 0,5% et 3% de déformation plastique	154
B.1 Laminoir, four à moufle, four à bain de sels et four conventionnel sous vide	155
B.2 Différents MET utilisés	157
B.3 Méthode d'analyse des domaines ordonnés avec ImageJ	158
B.4 Différents appareils de DRX utilisés	160
B.5 Image déployée du module n°5 du CIRPAD lors d'une analyse de TiZrO	162
B.6 Détecteur CIRPAD sur la ligne DiffAbs au Synchrotron SOLEIL	163
B.7 Machines utilisées pour la caractérisation mécanique à température ambiante	166
B.8 Cartographies EBSD de TiZrO recristallisé après différents taux de laminage	166
B.9 Dimension et installation des éprouvettes utilisées pour la caractérisation mécanique en chauffage	167
B.10 Machine utilisée pour la caractérisation mécanique en chauffage	167
B.11 Comparaison entre la température de consigne et la température mesurée lors des essais de traction en chauffage	168
B.12 Machine de dureté	171
B.13 Caractéristiques d'une courbe de charge / décharge obtenue par nano-indentation	172
B.14 Machine de nano-indentation HYSITRON utilisée pour les essais en température.	173
B.15 Cartographies EBSD des échantillons de Ti pur, TiO et TiZrO préparés pour les essais en nano- indentation à température ambiante	174
B.16 Cartographies EBSD des échantillons de Ti pur, TiO et TiZrO préparés pour les essais en nano- indentation au chauffage	175

Liste des tableaux

1.1	Classification des éléments selon leur caractère α - et β -gène [15]	8
1.2	Paramètres de la loi d'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans le titane	12
1.3	Paramètres de la loi d'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium	13
1.4	Températures caractéristiques des mécanismes contrôlant la déformation dans différents alliages de titane	29
1.5	Volume d'activation normalisé selon les mécanismes de déformation impliqués [98].	30
3.1	Quelques caractéristiques des trois alliages Ti pur, TiO et TiZrO	70
3.2	Paramètres de maille de la matrice de titane α et des domaines ordonnés Ti_6O dans TiZrO et TiO	82
3.3	Compositions chimiques dans l'alliage TiO de chacune des phases matrice et Ti_6O	83
3.4	Coefficients thermiques des essais de résistivité en chauffage sur Ti pur et TiZrO chauffés à différentes vitesses	93
3.5	Teneurs en oxygène calculées à partir des valeurs de micro- et nano-dureté	97
3.6	Analyse chimiques dans la billette et après le traitement de laminage et recristallisation suivi du recuit à 350°C pendant 72h	100
3.7	Rayon moyen, fraction et densité volumique des domaines ordonnés dans TiZrO recristallisé et suite aux recuits à 200°C et 350°C	102
3.8	Paramètres de maille de la matrice de titane α et des domaines ordonnés Ti_6O dans TiZrO recristallisé puis trempé ou refroidi lentement	114
A.1	Mesures de nano-dureté dans le titane pur selon les zones où les indents sont effectués.	152
B.1	Paramètres utilisés pour les diffractogrammes de Ti pur, Ti-0,6O et Ti-4,5Zr-0,6O qui ont permis de déterminer les paramètres de maille par affinement Rietveld.	161
B.2	Paramètres obtenus après l'affinement Rietveld pour Ti pur, TiO et TiZrO.	165
B.3	Paramètres utilisés pour tracer les courbes d'écrouissage des essais en chauffage	170

B.4 Rugosité et angle de déviation pour Ti pur, TiO et TiZrO testés en nano-indentation à température ambiante	173
--	-----

Bibliographie

- [1] D. BANERJEE et J. WILLIAMS. « Perspectives on Titanium Science and Technology ». en. *Acta Materialia* 61.3 (fév. 2013), p. 844-879. DOI : 10.1016/j.actamat.2012.10.043.
- [2] G. LÜTJERING et J. C. WILLIAMS. « Titanium ». *Springer Berlin, Heidelberg* (2007). DOI : <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1>.
- [3] Y. CHONG, M. POSCHMANN, R. ZHANG, S. ZHAO, M. S. HOOSHMAND, E. ROTHCHILD, D. L. OLMSTED, J. W. MORRIS, D. C. CHRZAN, M. ASTA et A. M. MINOR. « Mechanistic basis of oxygen sensitivity in titanium ». en. *Science Advances* 6.43 (2020), eabc4060. DOI : 10.1126/sciadv.abc4060.
- [4] Y. CHONG, R. ZHANG, M. S. HOOSHMAND, S. ZHAO, D. C. CHRZAN, M. ASTA, J. W. MORRIS et A. M. MINOR. « Elimination of oxygen sensitivity in -titanium by substitutional alloying with Al ». en. *Nature Communications* 12.1 (2021), p. 6158. DOI : 10.1038/s41467-021-26374-w.
- [5] Y. CHONG, R. GHOLIZADEH, T. TSURU, R. ZHANG, K. INOUE, W. GAO, A. GODFREY, M. MITSUHARA, J. W. MORRIS, A. M. MINOR et N. TSUJI. « Grain refinement in titanium prevents low temperature oxygen embrittlement ». en. *Nature Communications* 14.1 (2023), p. 404. DOI : 10.1038/s41467-023-36030-0.
- [6] B. SUN, S. LI, H. IMAI, T. MIMOTO, J. UMEDA et K. KONDOH. « Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods ». en. *Materials Science and Engineering : A* 563 (2013), p. 95-100. DOI : 10.1016/j.msea.2012.11.058.
- [7] S. KARIYA, M. FUKUO, J. UMEDA et K. KONDOH. « Quantitative Analysis on Light Elements Solution Strengthening in Pure Titanium Sintered Materials by Labusch Model Using Experimental Data ». en. *MATERIALS TRANSACTIONS* 60.2 (fév. 2019), p. 263-268. DOI : 10.2320/matertrans.Y-M2018849.
- [8] R. POULAIN. « Conception et développement d'une nouvelle famille d'alliages de titane à haute résistance mécanique et biocompatibilité optimisée pour l'implantologie dentaire. » français. Thèse de doct. Université PSL, 2020.
- [9] J. L. MURRAY et H. A. WRIEDT. « The O-Ti (Oxygen-Titanium) system ». en. *Journal of Phase Equilibria* 8.2 (1987), p. 148-165. DOI : 10.1007/BF02873201.

- [10] M. HIRABAYASHI, M. KOIWA et YAMAGUCHI. « Interstitial order-disorder transformation in the titanium-oxygen system ». 1968.
- [11] R. BOYER. « An overview on the use of titanium in the aerospace industry ». en. *Materials Science and Engineering : A* 213.1-2 (août 1996), p. 103-114. DOI : 10.1016/0921-5093(96)10233-1.
- [12] H. MEHRER. *Diffusion in solids*. Springer Series in Solid State Science. T. 155. 2007.
- [13] J. NEWKIRK et A. GEISLER. « Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium ». en. *Acta Metallurgica* 1.3 (mai 1953), p. 370-374. DOI : 10.1016/0001-6160(53)90113-8.
- [14] H. BELADI, Q. CHAO et G. S. ROHRER. « Variant selection and interviant crystallographic planes distribution in martensite in a Ti-6Al-4V alloy ». en. *Acta Materialia* 80 (nov. 2014), p. 478-489. DOI : 10.1016/j.actamat.2014.06.064.
- [15] B. D. GÉLAS, M. ARMAND, L. SÉRAPHIN et R. TRICOT. « Titane et alliages de titane ». fr. *Techniques de l'Ingénieur* 557 (1976), p. 17. DOI : <https://doi.org/10.51257/a-v1-m557>.
- [16] A. BHATTACHARJEE, B. SAHA et J. C. WILLIAMS. *Aerospace Materials and Material Technologies*. en. Sous la dir. de N. PRASAD et R. J. H. WANHILL. Indian Institute of Metals Series. Springer Singapore, 2017. DOI : 10.1007/978-981-10-2134-3.
- [17] M. JAFARI, M. VAEZZADEH et S. NOROOZIZADEH. « Thermal Stability of Phase of Titanium by Using X-Ray Diffraction ». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 41.13 (2010), p. 3287-3290. DOI : 10.1007/s11661-010-0393-1.
- [18] R. M. WOOD. « The lattice constants of high purity alpha titanium ». en. *Proceedings of the Physical Society* 80.3 (1962), p. 783-786. DOI : 10.1088/0370-1328/80/3/323.
- [19] P. G. PARTRIDGE. « The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals ». en. *Metallurgical Reviews* 12.1 (1967). DOI : 10.1179/mtlr.1967.12.1.169.
- [20] J. W. WON, B.-C. SUH, J. S. JEONG, Y.-T. HYUN, M.-S. LEE et T.-S. JUN. « Tensile strain-hardening behavior and related deformation mechanisms of pure titanium at cryogenic temperature ». en. *Journal of Materials Research and Technology* (août 2023), S2238785423018227. DOI : 10.1016/j.jmrt.2023.08.010.
- [21] N. BOZZOLO, N. DEWOBRITO, T. GROSDIDIER et F. WAGNER. « Texture evolution during grain growth in re-crystallized commercially pure titanium ». en. *Materials Science and Engineering : A* 397.1-2 (2005), p. 346-355. DOI : 10.1016/j.msea.2005.02.049.
- [22] M. BRANDES, M. BAUGHMAN, M. MILLS et J. WILLIAMS. « The effect of oxygen and stress state on the yield behavior of commercially pure titanium ». en. *Materials Science and Engineering : A* 551 (2012), p. 13-18. DOI : 10.1016/j.msea.2012.04.058.

- [23] R. W. G. WYCKOFF. *Crystal Structures*. eng. 2nd ed. T. 1. New York : Interscience Publishers New York, 1963.
- [24] N. S. H. GUNDA, B. PUCHALA et A. VAN DER VEN. « Resolving phase stability in the Ti-O binary with first-principles statistical mechanics methods ». en. *Physical Review Materials* 2.3 (mars 2018), p. 033604. DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.2.033604.
- [25] W. R. TYSON. « Strengthening of hcp Zr, Ti and Hf by interstitial solutes – a review ». *Canadian Metallurgical Quarterly* 6 (1967), p. 301-332.
- [26] KORNILOV. « Effect of oxygen on titanium and its alloys ». en. *Met Sci Heat Treat* 15 (1973), p. 826-829.
- [27] M. CANCAREVIC, M. ZINKEVICH et F. ALDINGER. « Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase ». en. *Calphad* 31.3 (sept. 2007), p. 330-342. DOI : 10.1016/j.calphad.2007.01.009.
- [28] B. HOMLBERG. « Disorder and Order in Solid Solution of oxygen in alpha-Titanium ». *Acta Chemica Scandinavica* 16.5 (1962), p. 1245-1250.
- [29] K. E. WIEDEMANN, R. N. SHENOY et J. UNNAM. « Microhardness and lattice parameter calibrations of the oxygen solid solutions of unalloyed alpha-titanium and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo ». en. *Metallurgical Transactions A* (1987).
- [30] D. DAVID, G. BERANGER et E. A. GARCIA. « A study of the diffusion of oxygen in alpha-titanium oxidized in the temperature range 460°–700°C ». en. *Journal of The Electrochemical Society* 130.6 (1983), p. 1423-1426. DOI : 10.1149/1.2119966.
- [31] Z. LIU et G. WELSCH. « Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminum, and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium, and in Rutile ». en. *Metallurgical Transactions A* 19.4 (avr. 1988), p. 1121-1125. DOI : 10.1007/BF02628396.
- [32] H. WU. « Oxygen diffusion through titanium and other hcp metals ». en. Thèse de doct.
- [33] F. BREGOLIN, M. BEHAR et F. DYMENT. « Diffusion study of 18 O implanted into -Ti using the nuclear resonance technique ». en. *Applied Physics A* 86.4 (2007), p. 481-484. DOI : 10.1007/s00339-006-3782-y.
- [34] J. N. PRATT, J. BRATINA et B. CHALMERS. « Internal friction in titanium and titanium-oxygen alloys ». en. *Acta Metallurgica* 2 (1954).
- [35] M. DECHAMPS et P. LEHR. « Sur l'oxydation du titane alpha en atmosphère d'oxygène : rôle de la couche oxydée et mécanisme d'oxydation ». *Journal of the Less-Common Metals* 56 (1977). DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90041-8).
- [36] C. J. ROSA. « Oxygen Diffusion in Alpha and Beta Titanium in the Temperature Range of 932°C to 1142°C ». en. *Metallurgical Transactions* (1970).

- [37] H. H. WU et D. R. TRINKLE. « Direct Diffusion through Interpenetrating Networks : Oxygen in Titanium ». en. *Physical Review Letters* 107.4 (juill. 2011), p. 045504. DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.045504.
- [38] G. BERANGER et P. LACOMBE. « Contribution à l'étude de la cinétique de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde ». *Journal of Nuclear Materials* 16.2 (1965), p. 190-207. DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(65\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(65)90052-8).
- [39] B. LI, A. ALLNATT, C.-S. ZHANG et P. NORTON. « Model and theory for the determination of diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy measurements and an application to oxygen diffusion along the [0001] and [10-10] axes in single crystal zirconium ». en. *Surface Science* 330.3 (juin 1995), p. 276-288. DOI : 10.1016/0039-6028(95)00052-6.
- [40] J. P. PEMSLER. « Diffusion of Oxygen in Zirconium and Its Relation to Oxidation and Corrosion ». *Journal of The Electrochemical Society* 105.6 (juin 1958), p. 315. DOI : 10.1149/1.2428837.
- [41] K. OKAZAKI, K. MORINAKA et H. CONRAD. « Grain Growth Kinetics in Ti-O Alloys ». *Transactions of the Japan Institute of Metals* 14 (1973), p. 202. DOI : <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.14.202>.
- [42] F. J. GIL, C. APARICIO et J. A. PLANELL. « Effect of oxygen content on grain growth kinetics of Titanium ». en. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 10.5 (2022). DOI : <https://doi.org/10.1023/A:1023094126132>.
- [43] Z. CAI, J. CHEN, Z. ZHANG, K. LI, X. YANG et G. XIE. « Microstructure regulation of titanium-oxygen alloy with high strength and excellent ductility for biomedical applications ». en. *Intermetallics* 148 (2022), p. 107648. DOI : 10.1016/j.intermet.2022.107648.
- [44] D.-S. KANG, K.-J. LEE, E.-P. KWON, T. TSUCHIYAMA et S. TAKAKI. « Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy ». en. *Materials Science and Engineering : A* 632 (2015), p. 120-126. DOI : 10.1016/j.msea.2015.02.074.
- [45] S. YAMAGUCHI, M. KOIWA et M. HIRABAYASHI. « Interstitial superlattice of Ti6O and its transformation ». *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966).
- [46] R. POULAIN, S. DELANNOY, I. GUILLOT, F. AMANN, R. GUILLOU, S. LARTIGUE-KORINEK, D. THIAUDIÈRE, J.-L. BÉCHADE, E. CLOUET et F. PRIMA. « First experimental evidence of oxygen ordering in dilute titanium–oxygen alloys ». en. *Materials Research Letters* 10.7 (2022), p. 481-487. DOI : 10.1080/21663831.2022.2057202.
- [47] M. HIRABAYASHI, S. YAMAGUCHI, H. ASANO et K. HIRAGA. « Order-Disorder Transformations of Interstitial Solutes in Transition Metals of IV and V Groups ». *Order-Disorder Transformations in Alloys*. Sous la dir. de H. WARLIMONT. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1974, p. 266-302.

- [48] M. HIRABAYASHI, S. YAMAGUCHI, T. ARAI, H. ASANO et S. HASHIMOTO. « Order-disorder transformation of oxygen atoms dissolved in zirconium studied by neutron diffraction ». en. *Physica Status Solidi (a)* 23.1 (mai 1974), p. 331-339. DOI : 10.1002/pssa.2210230138.
- [49] I. I. KORNILOV, V. V. VAVILOVA, L. E. FYKIN, R. P. OZEROV, S. P. SOLOWIEV et V. P. SMIRNOV. « Neutron diffraction investigation of ordered structures in the titanium-oxygen system ». en. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1.9 (1970), p. 2569. DOI : 10.1007/BF03038386.
- [50] T. ARAI et M. HIRABAYASHI. « X-ray photoemission spectrum, electrical resistivity and magnetic susceptibility of titanium-oxygen interstitial alloys ». *Journal of the Physical Society of Japan* 41.4 (1976).
- [51] M. KOIWA et M. HIRABAYASHI. « Interstitial order-disorder transformation in the Ti-O Solid Solution. II. A Calorimetric Study ». *Journal of the Physical Society of Japan* 27.4 (1969), p. 801-806. DOI : 10.1143/JPSJ.27.801.
- [52] B. P. BURTON et A. VAN DE WALLE. « First principles phase diagram calculations for the octahedral-interstitial system TiOX, 0X1/2 ». en. *Calphad* 39 (2012), p. 97-103. DOI : 10.1016/j.calphad.2012.09.004.
- [53] M. KOIWA et M. HIRABAYASHI. « Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. III. A Statistical Theory ». *Journal of the Physical Society of Japan* 27.4 (1969), p. 807-815. DOI : 10.1143/JPSJ.27.807.
- [54] I. I. KORNILOV. « Phase Diagram of the System Ti-O₂ and Some Properties of the Alloys of This System ». 1964.
- [55] H. OKAMOTO. « Section III : Supplemental Literature Review ». en. *Journal of Phase Equilibria* 19.5 (oct. 1998), p. 486-486. DOI : 10.1007/BF02700865.
- [56] M. A. TURCHANIN, P. G. AGRAVAL et A. R. ABDULOV. « Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. II. Cu-Zr and Ti-Zr systems ». en. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 47.7-8 (2008), p. 428-446. DOI : 10.1007/s11106-008-9039-x.
- [57] W.-F. HO, W.-K. CHEN, S.-C. WU et H.-C. HSU. « Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys ». en. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 19.10 (2008), p. 3179-3186. DOI : 10.1007/s10856-008-3454-x.
- [58] D. CORREA, F. VICENTE, T. DONATO, V. ARANA-CHAVEZ, M. BUZALAF et C. GRANDINI. « The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications ». en. *Materials Science and Engineering : C* 34 (jan. 2014), p. 354-359. DOI : 10.1016/j.msec.2013.09.032.

- [59] T. SHIRAISHI, K. YUBUTA, T. SHISHIDO et N. SHINOZAKI. « Elastic Properties of As-Solidified Ti-Zr Binary Alloys for Biomedical Applications ». en. *Materials Transactions* 57.12 (2016), p. 1986-1992. DOI : 10.2320/matertrans.MI201501.
- [60] A. SHARMA, J. N. WADDELL, K. C. LI, L. A SHARMA, D. J. PRIOR et W. J. DUNCAN. « Is titanium–zirconium alloy a better alternative to pure titanium for oral implant ? Composition, mechanical properties, and micro-structure analysis ». en. *The Saudi Dental Journal* 33.7 (2021), p. 546-553. DOI : 10.1016/j.sdentj.2020.08.009.
- [61] T. HOMMA, Y. MATAYOSHI et R. VOSKOBOINIKOV. « Application of the Bons–Azuma method and determination of grain growth mechanism in rolled Ti–Zr alloys ». en. *Philosophical Magazine Letters* 95.12 (déc. 2015), p. 564-573. DOI : 10.1080/09500839.2015.1122243.
- [62] K. KONDOH, M. FUKUO, S. KARIYA, K. SHITARA, S. LI, A. ALHAZAA et J. UMEDA. « Quantitative strengthening evaluation of powder metallurgy Ti–Zr binary alloys with high strength and ductility ». en. *Journal of Alloys and Compounds* 852 (2021), p. 156954. DOI : 10.1016/j.jallcom.2020.156954.
- [63] C.-C. CHUNG, S.-W. WANG, Y.-C. CHEN, C.-P. JU et J.-H. CHERN LIN. « Effect of cold rolling on structure and tensile properties of cast Ti–7.5Mo alloy ». en. *Materials Science and Engineering : A* 631 (avr. 2015), p. 52-66. DOI : 10.1016/j.msea.2015.02.045.
- [64] M. NIINOMI et M. NAKAI. « Biomedical Implant Devices Fabricated from Low Young's Modulus Titanium Alloys Demonstrating High Mechanical Biocompatibility ». en (), p. 15.
- [65] D. KURODA, M. NIINOMI, M. MORINAGA, Y. KATO et T. YASHIRO. « Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials ». en. *Materials Science and Engineering A* (1998), p. 6.
- [66] L. HU, S. GUO, Q. MENG et X. ZHAO. « Metastable β -type Ti-30Nb-1Mo-4Sn Alloy with Ultralow Young's Modulus and High Strength ». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45.2 (fév. 2014), p. 547-550. DOI : 10.1007/s11661-013-2134-8.
- [67] C. N. ELIAS, M. A. MEYERS, R. Z. VALIEV et S. N. MONTEIRO. « Ultrafine grained titanium for biomedical applications : An overview of performance ». en. *Journal of Materials Research and Technology* 2.4 (oct. 2013), p. 340-350. DOI : 10.1016/j.jmrt.2013.07.003.
- [68] K. NAKASUJI et M. OKADA. « New high strength titanium alloy Ti10%Zr for spectacle frames ». en. *Materials Science and Engineering : A* 213.1-2 (août 1996), p. 162-165. DOI : 10.1016/0921-5093(96)10237-9.
- [69] H. M. GRANDIN, S. BERNER et M. DARD. « A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants ». en. *Materials* 5.8 (août 2012), p. 1348-1360. DOI : 10.3390/ma5081348.
- [70] H. CONRAD. « Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium ». en. *Progress in Materials Science* 26.2-4 (jan. 1981), p. 123-403. DOI : 10.1016/0079-6425(81)90001-3.

- [71] W. CHRISTIAN et S. MAHAJAN. « Deformation twinning ». en. *Progress in Materials Science* 39 (1995), p. 1-157.
- [72] S. FARENC, D. CAILLARD et A. COURET. « An in situ study of prismatic glide in alpha titanium at low temperatures ». en. *Acta Metallurgica et Materialia* 41.9 (1993), p. 2701-2709. DOI : 10.1016/0956-7151(93)90139-J.
- [73] S. NAKA et A. LASALMONIE. « Cross-slip on the first order pyramidal plane (10-11) of a-type dislocations [1-210] in the plastic deformation of alpha-titanium single crystals ». *Journal of Materials Science* 18 (1983), p. 2613-2617. DOI : <https://doi.org/10.1007/BF00547577>.
- [74] T. B. BRITTON, F. P. E. DUNNE et A. J. WILKINSON. « On the mechanistic basis of deformation at the microscale in hexagonal close-packed metals ». en. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 471.2178 (2015), p. 20140881. DOI : 10.1098/rspa.2014.0881.
- [75] T. TSURU, M. ITAKURA, M. YAMAGUCHI, C. WATANABE et H. MIURA. « Dislocation core structure and motion in pure titanium and titanium alloys : A first-principles study ». en. *Computational Materials Science* 203 (fév. 2022), p. 111081. DOI : 10.1016/j.commatsci.2021.111081.
- [76] P. OBERSON, Z. WYATT et S. ANKEM. « Modeling interstitial diffusion controlled twinning in alpha titanium during low-temperature creep ». en. *Scripta Materialia* 65.7 (oct. 2011), p. 638-641. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2011.06.049.
- [77] S. MENDELSON. « Zonal dislocations and twin lamellae in h.c.p. metals ». en. *Materials Science and Engineering* 4.4 (juill. 1969), p. 231-242. DOI : 10.1016/0025-5416(69)90067-6.
- [78] M. P. BIGET et G. SAADA. « Effect of Interstitial Impurities on Twinning of Titanium and Zirconium ». en. *Journal de Physique III* 5.11 (nov. 1995), p. 1833-1840. DOI : 10.1051/jp3:1995219.
- [79] B. ZHOU, R. YANG, B. WANG, L. DENG et Y. ZHANG. « Twinning behavior of pure titanium during rolling at room and cryogenic temperatures ». en. *Materials Science and Engineering : A* 803 (jan. 2021), p. 140458. DOI : 10.1016/j.msea.2020.140458.
- [80] X. LI, J. LI, B. ZHOU, M. YU et M. SUI. « Interaction of {11-22} twin variants in hexagonal close-packed titanium ». en. *Journal of Materials Science & Technology* 35.4 (avr. 2019), p. 660-666. DOI : 10.1016/j.jmst.2018.09.049.
- [81] M. L. WASZ, F. R. BROTZEN, R. B. MCLELLAN et A. J. GRIFFIN. « Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium ». en. *International Materials Reviews* 41 (1996).
- [82] J. L. WARWICK. « Texture, Microstructure and Deformation Mechanisms in Titanium Alloys ». en. Thèse de doct. 2011.

- [83] B. WANG, H. LIU, Y. ZHANG, B. ZHOU, L. DENG, C. WANG, J. CHEN et Y. ZHANG. « Effect of grain size on twinning behavior of pure titanium at room temperature ». en. *Materials Science and Engineering : A* (sept. 2021), p. 142060. DOI : 10.1016/j.msea.2021.142060.
- [84] S. SINHA, A. GHOSH et N. P. GURAO. « Effect of initial orientation on the tensile properties of commercially pure titanium ». en. *Philosophical Magazine* 96.15 (mai 2016), p. 1485-1508. DOI : 10.1080/14786435.2016.1165873.
- [85] X. LI, Y. DUAN, G. XU, X. PENG, C. DAI, L. ZHANG et Z. LI. « EBSD characterization of twinning in cold-rolled CP-Ti ». en. *Materials Characterization* 84 (oct. 2013), p. 41-47. DOI : 10.1016/j.matchar.2013.07.008.
- [86] D. CHICHILI, K. RAMESH et K. HEMKER. « The high-strain-rate response of alpha-titanium : experiments, deformation mechanisms and modeling ». en. *Acta Materialia* 46.3 (jan. 1998), p. 1025-1043. DOI : 10.1016/S1359-6454(97)00287-5.
- [87] S.-W. CHOI, J. W. WON, S. LEE, J. K. HONG et Y. S. CHOI. « Deformation twinning activity and twin structure development of pure titanium at cryogenic temperature ». en. *Materials Science and Engineering : A* 738 (déc. 2018), p. 75-80. DOI : 10.1016/j.msea.2018.09.091.
- [88] T. HAMA, H. NAGAO, A. KOBUKI, H. FUJIMOTO et H. TAKUDA. « Work-hardening and twinning behaviors in a commercially pure titanium sheet under various loading paths ». en. *Materials Science and Engineering : A* 620 (jan. 2015), p. 390-398. DOI : 10.1016/j.msea.2014.10.024.
- [89] P. GUYOT et J. E. DORN. « A critical review of the Peierls mechanism ». en. *Canadian Journal of Physics* 45.2 (fév. 1967), p. 983-1016. DOI : 10.1139/p67-073.
- [90] M. P. BIGET et G. SAADA. « Low-temperature plasticity of high-purity -titanium single crystals ». en. *Philosophical Magazine A* 59.4 (avr. 1989), p. 747-757. DOI : 10.1080/01418618908209818.
- [91] A. COURET et D. CAILLARD. « Dissociations and friction forces in metals and alloys ». en. *Journal de Physique III* 1.6 (juin 1991), p. 885-907. DOI : 10.1051/jp3:1991163.
- [92] E. CLOUET, D. CAILLARD, N. CHAARI, F. ONIMUS et D. RODNEY. « Dislocation locking versus easy glide in titanium and zirconium ». en. *Nature Materials* 14.9 (2015), p. 931-936. DOI : 10.1038/nmat4340.
- [93] B. BARKIA, J. COUZINIÉ, S. LARTIGUE-KORINEK, I. GUILLOT et V. DOQUET. « In situ TEM observations of dislocation dynamics in titanium : Effect of the oxygen content ». en. *Materials Science and Engineering : A* 703 (août 2017), p. 331-339. DOI : 10.1016/j.msea.2017.07.040.
- [94] D. CAILLARD, M. LEGROS et A. COURET. « Extrinsic obstacles and loop formation in deformed metals and alloys ». en. *Philosophical Magazine* 93.1-3 (jan. 2013), p. 203-221. DOI : 10.1080/14786435.2012.705912.
- [95] D. CAILLARD et J. MARTIN. « Some aspects of cross-slip mechanisms in metals and alloys ». en. *Journal de Physique* 50.18 (1989), p. 2455-2473. DOI : 10.1051/jphys:0198900500180245500.

- [96] N. CHAARI, D. RODNEY et E. CLOUET. « Oxygen-dislocation interaction in titanium from first principles ». en. *Scripta Materialia* 162 (mars 2019), p. 200-203. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2018.11.025.
- [97] J. C. WILLIAMS, A. W. SOMMER et P. P. TUNG. « The influence of oxygen concentration on the internal stress and dislocation arrangements in titanium ». en. *Metallurgical Transactions* (1972), p. 6. DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02652870>.
- [98] U. MESSERSCHMIDT. *Dislocation Dynamics During Plastic Deformation*. en. Sous la dir. de R. HULL, C. JAGADISH, R. OSGOOD, J. PARISI, Z. WANG et H. WARLIMONT. T. 129. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI : 10.1007/978-3-642-03177-9.
- [99] H. CONRAD. « Thermally activated deformation of metals ». en. *JOM* 16.7 (juill. 1964), p. 582-588. DOI : 10.1007/BF03378292.
- [100] X. FEAUGAS. « Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental ». Mémoire d'HDR. Université de Technologie de Compiègne, 1999.
- [101] X. FEAUGAS. « On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel AISI 316L at 300 K : back stress and effective stress ». en. *Acta Materialia* 47.13 (oct. 1999), p. 3617-3632. DOI : 10.1016/S1359-6454(99)00222-0.
- [102] Y. ESTRIN et L. KUBIN. « Collective dislocation behaviour in dilute alloys and the Portevin-Le Chatelier effect ». en. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials* 2.3-4 (déc. 1989), p. 255-292. DOI : 10.1515/JMBM.1989.2.3-4.255.
- [103] M. YANG, Y. PAN, F. YUAN, Y. ZHU et X. WU. « Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure ». en. *Materials Research Letters* 4.3 (juill. 2016), p. 145-151. DOI : 10.1080/21663831.2016.1153004.
- [104] P. P. TUNG et A. W. SOMMER. « Dislocation energetics in alpha titanium ». en. *Metallurgical Transactions* 1.4 (avr. 1970), p. 947-953. DOI : 10.1007/BF02811777.
- [105] S. NEMAT-NASSER, W. G. GUO et J. Y. CHENG. « Mechanical properties and deformation mechanisms of a commercially pure titanium ». en. *Acta Materialia* 47.13 (1999), p. 3705-3720. DOI : [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00203-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00203-7).
- [106] A. AKHTAR et E. TEGHTSOONIAN. « Prismatic Slip in alpha-Titanium Single Crystals ». en. *Metallurgical Transactions A* (1975). DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02818644>.
- [107] S. NAKA, A. LASALMONIE, P. COSTA et L. P. KUBIN. « The low-temperature plastic deformation of alpha-titanium and the core structure of a-type screw dislocations ». en. *Philosophical Magazine A* 57.5 (mai 1988), p. 717-740. DOI : 10.1080/01418618808209916.

- [108] M. TANAKA, Y. HAYASHI, Y. OKUYAMA, T. MORIKAWA et K. HIGASHIDA. « Change in Slip Mode with Temperature in Ti-0.49 mass%O ». en. *Materials Transactions* 60.1 (déc. 2019), p. 80-85. DOI : 10.2320/matertrans.M2018251.
- [109] J. DICKSON, J. BOUTIN et L. HANDFIELD. « A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses ». en. *Materials Science and Engineering* 64.1 (mai 1984), p. L7-L11. DOI : 10.1016/0025-5416(84)90083-1.
- [110] D. KUHLMANN-WILSDORF et C. LAIRD. « Dislocation behavior in fatigue II. Friction stress and back stress as inferred from an analysis of hysteresis loops ». en. *Materials Science and Engineering* 37.2 (fév. 1979), p. 111-120. DOI : 10.1016/0025-5416(79)90074-0.
- [111] S. FARENC, D. CAILLARD et A. COURET. « A new model for the peak of activation area of titanium ». en. *Acta Metallurgica et Materialia* 43.10 (oct. 1995), p. 3669-3678. DOI : 10.1016/0956-7151(95)90150-7.
- [112] V. V. VAVILOVA. « Effect of oxygen on the properties of titanium and its alloys ». en. *Metal Science and Heat Treatment* 15.10 (oct. 1973), p. 838-841. DOI : 10.1007/BF00656060.
- [113] M. WASZ, C. KO, F. BROTZEN et R. MCLELLAN. « The effect of hydrogen on mechanical properties of oxygen-strengthened titanium ». en. *Scripta Metallurgica* 23.12 (1989), p. 2039-2042. DOI : 10.1016/0036-9748(89)90228-7.
- [114] S.-F. CHEN, H.-W. SONG, S.-H. ZHANG, M. CHENG, C. ZHENG et M.-G. LEE. « An effective Schmid factor in consideration of combined normal and shear stresses for slip/twin variant selection of Mg-3Al-1Zn alloy ». en. *Scripta Materialia* 167 (juill. 2019), p. 51-55. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2019.03.026.
- [115] S. KARIYA, A. ISSARIYAPAT, A. BAHADOR, J. UMEDA, J. SHEN et K. KONDOH. « Ductility improvement of high-strength Ti-O material upon heteromicrostructure formation ». en. *Materials Science and Engineering : A* 842 (mai 2022), p. 143041. DOI : 10.1016/j.msea.2022.143041.
- [116] Y. ZHOU, F. YANG, C. CHEN, Y. SHAO, B. LU, T. LU, Y. SUI et Z. GUO. « Mechanical property enhancement of high-plasticity powder metallurgy titanium with a high oxygen concentration ». en. *Journal of Alloys and Compounds* 885 (déc. 2021), p. 161006. DOI : 10.1016/j.jallcom.2021.161006.
- [117] Q. YU, L. QI, T. TSURU, R. TRAYLOR, D. RUGG, J. W. MORRIS, M. ASTA, D. C. CHRZAN et A. M. MINOR. « Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium ». en. *Science* 347.6222 (fév. 2015), p. 635-639. DOI : 10.1126/science.1260485.
- [118] M. JIAO, Z. LEI, Y. WU, J. DU, X.-Y. ZHOU, W. LI, X. YUAN, X. LIU, X. ZHU, S. WANG, H. ZHU, P. CAO, X. LIU, X. ZHANG, H. WANG, S. JIANG et Z. LU. « Manipulating the ordered oxygen complexes to achieve high strength and ductility in medium-entropy alloys ». en. *Nature Communications* 14.1 (fév. 2023), p. 806. DOI : 10.1038/s41467-023-36319-0.

- [119] B. BARKIA. « Viscoplasticité à l'ambiante du titane en relation avec ses teneurs en oxygène et hydrogène ». Thèse de doct. 2014.
- [120] P. KWASNIAK, M. MUZYK, H. GARBACZ et K. KURZYDLOWSKI. « Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti—First principles calculations ». en. *Materials Science and Engineering : A* 590 (jan. 2014), p. 74-79. DOI : 10.1016/j.msea.2013.10.004.
- [121] J. REN, Q. WANG, X. LU, W. LIU, P. ZHANG et X. ZHANG. « Effect of oxygen content on active deformation systems in pure titanium polycrystals ». en. *Materials Science and Engineering : A* 731 (juill. 2018), p. 530-538. DOI : 10.1016/j.msea.2018.06.083.
- [122] M. GHAZISAEIDI et D. R. TRINKLE. « Interaction of oxygen interstitials with lattice faults in Ti ». *Acta Materialia* 76 (2014), p. 82-86. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.025>.
- [123] M. H. YOO, J. R. MORRIS, K. M. HO et S. R. AGNEW. « Nonbasal deformation modes of HCP metals and alloys : Role of dislocation source and mobility ». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 33.3 (mars 2002), p. 813-822. DOI : 10.1007/s11661-002-0150-1.
- [124] E. ROTHCHILD, M. POSCHMANN, M. ASTA et D. C. CHRZAN. « Dislocation glide driven interstitial shuffling of oxygen interstitials in titanium ». en. *Physical Review Materials* 6.9 (sept. 2022), p. 093601. DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.6.093601.
- [125] K. WOLF. « Transition between planar and wavy slip in cyclically deformed short-range ordered alloys ». en (1994). DOI : [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90441-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90441-3).
- [126] J.-P. COUZINIÉ, B. BARKIA, V. DOQUET et I. GUILLOT. « Influence of Hydrogen and Oxygen Content on the Mechanical Behavior of Zirconium between 275 and 325°C and Titanium at 20°C ». en. *International Hydrogen Conference (IHC 2012)* (2014), p. 411-420. DOI : 10.1115/1.860298_ch44.
- [127] J. CHENG et S. NEMAT-NASSER. « A model for experimentally-observed high-strain-rate dynamic strain aging in titanium ». en. *Acta Materialia* 48.12 (juill. 2000), p. 3131-3144. DOI : 10.1016/S1359-6454(00)00124-5.
- [128] P. RODRIGUEZ. « Serrated plastic flow ». en. *Bulletin of Materials Science* 6.4 (sept. 1984), p. 653-663. DOI : 10.1007/BF02743993.
- [129] H. JOUSSET. « Viscoplasticité et microstructures d'un alliage de titane : effets de la température et de la vitesse de sollicitation ». fr (), p. 289.
- [130] E. KOBAYASHI, S. MATSUMOTO, H. DOI, YONEYAMA et H. HAMANAKA. « Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials ». *Journal of Biomedical Materials Research* 29 (1995), p. 943-950.
- [131] S. STEINEMANN. « Binäre Titan-Zirkon-Legierung für chirurgische Implantate sowie Herstellungsverfahren ». PCT/CH97/00230. 1997.

- [132] M. LONG et H. RACK. « Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective ». en. *Biomaterials* 19.18 (sept. 1998), p. 1621-1639. DOI : 10.1016/S0142-9612(97)00146-4.
- [133] F. AMANN, R. POULAIN, S. DELANNOY, J. COUZINIÉ, E. CLOUET, I. GUILLOT et F. PRIMA. « An improved combination of tensile strength and ductility in titanium alloys via oxygen ordering ». en. *Materials Science and Engineering : A* 867 (mars 2023), p. 144720. DOI : 10.1016/j.msea.2023.144720.
- [134] Y. BRECHET et F. LOUCHET. « On the stability of Orowan loops around coherent spherical ordered precipitates ». en. *Acta Metallurgica* 37.9 (sept. 1989), p. 2469-2473. DOI : 10.1016/0001-6160(89)90044-8.
- [135] G. V. PRASAD REDDY, R. SANDHYA, S. SANKARAN et M. D. MATHEW. « Low Cycle Fatigue Behavior of 316LN Stainless Steel Alloyed with Varying Nitrogen Content. Part II : Fatigue Life and Fracture Behavior ». en. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45.11 (oct. 2014), p. 5057-5067. DOI : 10.1007/s11661-014-2429-4.
- [136] J.-P. COUZINIÉ, L. LILENSTEN, Y. CHAMPION, G. DIRRAS, L. PERRIÈRE et I. GUILLOT. « On the room temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy ». en. *Materials Science and Engineering : A* 645 (oct. 2015), p. 255-263. DOI : 10.1016/j.msea.2015.08.024.
- [137] Z. WYATT, W. JOOST, D. ZHU et S. ANKEM. « Deformation mechanisms and kinetics of time-dependent twinning in an -titanium alloy ». en. *International Journal of Plasticity* 39 (déc. 2012), p. 119-131. DOI : 10.1016/j.ijplas.2012.06.001.
- [138] I. GUILLOT, X. FEAUGAS et M. CLAVEL. « Elasto-plastic behaviour of alpha-titanium alloys without (Ti40) and with hydrides (Ti40H) ». en. *SCIENCE AND TECHNOLOGY* (1999).
- [139] M. TALLA-NOUTACK, F. AMANN, S. NOWAK, R. POULAIN, R. GUILLOU, S. DELANNOY, I. GUILLOT, F. PRIMA et E. CLOUET. « Impact of oxygen ordering on titanium lattice parameters (en révision) ». *Physical Review Materials* (2023).
- [140] I. LAZIC, E. G. BOSCH, S. LAZAR, M. WIRIX et E. YÜCELEN. « Integrated Differential Phase Contrast (iDPC)—Direct Phase Imaging in STEM for Thin Samples ». en. *Microscopy and Microanalysis* 22.S3 (juill. 2016), p. 36-37. DOI : 10.1017/S1431927616001033.
- [141] Z. LIANG, D. SONG et B. GE. « Optimizing experimental parameters of integrated differential phase contrast (iDPC) for atomic resolution imaging ». en. *Ultramicroscopy* 246 (avr. 2023), p. 113686. DOI : 10.1016/j.ultramic.2023.113686.
- [142] THERMOFISHER. *Integrated Differential Phase Contrast on Talos S/TEM*. 2017.
- [143] E. OKUNISHI, H. SAWADA et Y. KONDO. « Experimental study of annular bright field (ABF) imaging using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) ». en. *Micron* 43.4 (mars 2012), p. 538-544. DOI : 10.1016/j.micron.2011.10.007.

- [144] W. HUANG, V. SROT, J. WAGNER et G. RICHTER. « Fabrication of -FeSi₂ nanowhiskers and nanoblades via electron beam physical vapor deposition ». en. *Materials & Design* 182 (nov. 2019), p. 108098. DOI : 10.1016/j.matdes.2019.108098.
- [145] J. M. LEBEAU et S. STEMMER. « Experimental quantification of annular dark-field images in scanning transmission electron microscopy ». en. *Ultramicroscopy* 108.12 (nov. 2008), p. 1653-1658. DOI : 10.1016/j.ultramic.2008.07.001.
- [146] R. LAMBERT. « Etude de la précipitation de la phase alpha dans les alliages proche-beta en fonction des conditions de forgeage antérieures ». Thèse de doct. 2021.
- [147] A. POZIO, A. AURORA, L. DELLA SETA, A. SANTUCCI et S. TOSTI. « Titanium Electrical Resistivity in Hydrogen and Deuterium ». en. *Journal of Materials Engineering and Performance* 31.6 (juin 2022), p. 4566-4574. DOI : 10.1007/s11665-021-06542-1.
- [148] P. TRIPODI, M. MCKUBRE, F. TANZELLA, P. HONNOR, D. DI GIOACCHINO, F. CELANI et V. VIOLANTE. « Temperature coefficient of resistivity at compositions approaching PdH ». en. *Physics Letters A* 276.1-4 (oct. 2000), p. 122-126. DOI : 10.1016/S0375-9601(00)00654-X.
- [149] E. A. BEL'SKAYA. « An Experimental Investigation of the Electrical Resistivity of Titanium in the Temperature Range from 77 to 1600 K ». en. *High Temperature* 43.4 (juill. 2005), p. 546-553. DOI : 10.1007/s10740-005-0096-2.
- [150] B. SUNDQVIST et V. TOLPYGO. « Saturation and pressure effects on the resistivity of titanium and two Ti-Al alloys ». en. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 122 (nov. 2018), p. 41-50. DOI : 10.1016/j.jpcs.2018.05.046.
- [151] P. L. ROSSITER. *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. Cambridge University Press. Cambridge Solid State Science Series. 1987.
- [152] Z. FISK et G. WEBB. « Electrical Resistivity of Metals ». en. *Treatise on Materials Science & Technology*. T. 21. Elsevier, 1981, p. 297-349. DOI : 10.1016/B978-0-12-341821-0.50011-5.
- [153] E. A. BEL'SKAYA et E. Y. KULYAMINA. « Electrical resistivity of a solid solution of -titanium-oxygen ». en. *High Temperature* 49.6 (déc. 2011), p. 849-855. DOI : 10.1134/S0018151X1106006X.
- [154] M. CORMIER et F. CLAISSE. « Composition dependence of the thermal coefficient of electrical resistivity of c.p.h. titanium-oxygen alloys ». en. *Journal of the Less Common Metals* 48.2 (août 1976), p. 309-314. DOI : 10.1016/0022-5088(76)90010-2.
- [155] S. L. AMES et A. D. MC QUILLAN. « The effect of addition elements on the electrical resistivity of alpha-titanium ». *Acta Metallurgica* 4 (1956).

- [156] A. FILION, J. P. NEROU et P. .- GIRARD. « Electrical resistivity due to interstitial oxygen in the system TiO_c (0c0.5) ». en. *Journal of Physics F : Metal Physics* 5.3 (mars 1975), p. 468-480. DOI : 10 . 1088 / 0305 - 4608/5/3/010.
- [157] T. GLORANT, G. TEXIER, F. SUN, I. THIBON, F. PRIMA et J. SOUBEYROUX. « Characterization of nanophase precipitation in a metastable titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction ». en. *Scripta Materialia* 58.4 (fév. 2008), p. 271-274. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2007.10.007.
- [158] F. PRIMA, P. VERMAUT, D. ANSEL et J. DEBUIGNE. « Omega Precipitation in a Beta Metastable Titanium Alloy, Resistometric Study ». *Materials Transactions, JIM* 41.8 (2000).
- [159] M. A. HILL et D. H. POLONIS. « Influence of beta phase decomposition on the temperature coefficient of resistivity of titanium alloys ». en. *Journal of Materials Science* 22.6 (juin 1987), p. 2181-2184. DOI : 10 . 1007/BF01132957.
- [160] F. PRIMA, P. VERMAUT, T. GLORANT, J. DEBUIGNE et D. ANSEL. « Experimental evidence of elastic interaction between nanoparticles embedded in a metastable titanium alloy » (2000).
- [161] J. UNNAM, R. N. SHENOY et R. CLARK. « Oxidation of commercial purity titanium ». en. *Oxidation of Metals* 26.3/4 (1986).
- [162] D. DAVID, E. A. GARCIA, X. LUCAS et G. BERANGER. « Etude de la diffusion de l'oxygène dans le titane alpha - Oxyde entre 700°C et 950°C ». fr. *Journal of the Less-Common Metals* 65 (1979), p. 51-69.
- [163] M. TODAI, K. FUKUNAGA et T. NAKANO. « Athermal Phase and Lattice Modulation in Binary Zr-Nb Alloys ». en. *Materials* 15.6 (mars 2022), p. 2318. DOI : 10.3390/ma15062318.
- [164] M. ZHANG, F. LI, Z. YUAN, J. LI et S. WANG. « Effect of heat treatment on the micro-indentation behavior of powder metallurgy nickel based superalloy FGH96 ». en. *Materials & Design* 49 (août 2013), p. 705-715. DOI : 10.1016/j.matdes.2013.02.024.
- [165] Z. QU, M. YU, Y. LIU, B. XU, R. HE, Y. PEI, H. ZHAO et D. FANG. « An elevated-temperature depth-sensing instrumented indentation apparatus for investigating thermo-mechanical behaviour of thermal barrier coatings ». en. *Review of Scientific Instruments* 88.4 (avr. 2017), p. 045102. DOI : 10.1063/1.4979361.
- [166] B. YANG et H. VEHOFF. « Dependence of nanohardness upon indentation size and grain size – A local examination of the interaction between dislocations and grain boundaries ». en. *Acta Materialia* 55.3 (fév. 2007), p. 849-856. DOI : 10.1016/j.actamat.2006.09.004.
- [167] G. BRACQ, M. LAURENT-BROCQ, C. VARVENNE, L. PERRIÈRE, W. CURTIN, J.-M. JOUBERT et I. GUILLOT. « Combining experiments and modeling to explore the solid solution strengthening of high and medium entropy alloys ». en. *Acta Materialia* 177 (sept. 2019), p. 266-279. DOI : 10.1016/j.actamat.2019.06.050.

- [168] G. M. PHARR, E. G. HERBERT et Y. GAO. « The Indentation Size Effect : A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations ». en. *Annual Review of Materials Research* 40.1 (juin 2010), p. 271-292. DOI : 10.1146/annurev-matsci-070909-104456.
- [169] G. SHAFIRSTEIN, M. G. GEE, S. OSGERBY et S. R. J. SAUNDERS. « Error Analysis In Nanoindentation ». en. *MRS Proceedings* 356 (1994), p. 717. DOI : 10.1557/PROC-356-717.
- [170] T. BOND, A. BADMOS, R. AHMED, J. OBAYEMI, A. SALIFU, N. RAHBAR et W. SOBOYEJO. « Indentation size effects in aluminum and titanium alloys ». en. *Materials Science and Engineering : A* 839 (avr. 2022), p. 142542. DOI : 10.1016/j.msea.2021.142542.
- [171] H. OGDEN et R. JAFFEE. *The effect of carbon, oxygen, and nitrogen on the mechanical properties of titanium and titanium alloys*. en. Rapp. tech. TML-20, 4370612. 1955, TML-20, 4370612. DOI : 10.2172/4370612.
- [172] Z. LIU et G. WELSCH. « Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys ». en. *Metallurgical Transactions A* 19A (1988), p. 527-542. DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02649267>.
- [173] F. B. KVÆRNDROP, Ö. C. KÜCÜKYILDIZ, G. WINTHER, M. A. SOMERS et T. L. CHRISTIANSEN. « Extreme hardening of titanium with colossal interstitial contents of nitrogen and oxygen ». en. *Materials Science and Engineering : A* 813 (mai 2021), p. 141033. DOI : 10.1016/j.msea.2021.141033.
- [174] X. JI, S. EMURA, T. LIU, K. SUZUTA, X. MIN et K. TSUCHIYA. « Effect of oxygen addition on microstructures and mechanical properties of Ti-7.5Mo alloy ». en. *Journal of Alloys and Compounds* 737 (mars 2018), p. 221-229. DOI : 10.1016/j.jallcom.2017.12.072.
- [175] H. FEI, B. PAN, C. ZHANG, Y. JIANG, Q. XU, Y. LU et J. GONG. « Study on the mechanical properties gradient in surface oxygen diffusion hardened layer of Ti6Al4V alloy ». en. *Journal of Materials Research and Technology* 18 (mai 2022), p. 3173-3183. DOI : 10.1016/j.jmrt.2022.04.028.
- [176] H. E. KISSINGER. « Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis ». en. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57.4 (oct. 1956), p. 217. DOI : 10.6028/jres.057.026.
- [177] D. D. FONTAINE, N. E. PATON et J. C. WILLIAMS. « The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions ». *Acta Metallurgica* 19.11 (1971), p. 1153-1162. DOI : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90047-2).
- [178] Y. ZHENG, R. E. WILLIAMS, D. WANG, R. SHI, S. NAG, P. KAMI, J. M. SOSA, R. BANERJEE, Y. WANG et H. L. FRASER. « Role of β phase in the formation of extremely refined intragranular precipitates in metastable α -titanium alloys ». en. *Acta Materialia* 103 (jan. 2016), p. 850-858. DOI : 10.1016/j.actamat.2015.11.020.

- [179] T. W. DUERIG, G. T. TERLINDE et J. C. WILLIAMS. « The omega-Phase reaction in titanium alloy ». en. T. 2. 1980, p. 1299-1308.
- [180] J. C. WILLIAMS, B. S. HICKMAN et D. H. LESLIE. « The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys ». *Metallurgical Transactions* 2.2 (fév. 1971), p. 477-484. DOI : 10.1007/BF02663337.
- [181] W. SHI, Y. YANG, N. KANG, M. WANG, B. CHEN, Y. LI, U. JUNKO, K. KONDOH et J. SHEN. « Microstructure and mechanical characterizations of additively manufactured high oxygen-doped titanium ». en. *Materials Characterization* 189 (juill. 2022), p. 112008. DOI : 10.1016/j.matchar.2022.112008.
- [182] O. BOUAZIZ, S. ALLAIN et C. SCOTT. « Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels ». en. *Scripta Materialia* 58.6 (mars 2008), p. 484-487. DOI : 10.1016/j.scriptamat.2007.10.050.
- [183] C. CATANIO BORTOLAN, L. CONTRI CAMPANELLI, C. PATERNOSTER, N. GIGUÈRE, N. BRODUSCH, C. BOLFARINI, R. GAUVIN, P. MENGUCCI, G. BARUCCA et D. MANTOVANI. « Effect of oxygen content on the mechanical properties and plastic deformation mechanisms in the TWIP/TRIP Ti-12Mo alloy ». en. *Materials Science and Engineering : A* 817 (juin 2021), p. 141346. DOI : 10.1016/j.msea.2021.141346.
- [184] H. YANG, H. LI, H. SUN, Y. ZHANG, X. LIU, M. ZHAN, Y. LIU et M. FU. « Anisotropic plasticity and fracture of alpha titanium sheets from cryogenic to warm temperatures ». en. *International Journal of Plasticity* (juin 2022), p. 103348. DOI : 10.1016/j.ijplas.2022.103348.
- [185] F. SUN, J. ZHANG, C. BROZEK, M. MARTELEUR, M. VERON, E. RAUCH, T. GLORANT, P. VERMAUT, C. CURFS, P. JACQUES et F. PRIMA. « The Role of Stress Induced Martensite in Ductile Metastable Beta Ti-alloys Showing Combined TRIP/TWIP Effects ». en. *Materials Today : Proceedings* 2 (2015), S505-S510. DOI : 10.1016/j.matpr.2015.07.336.
- [186] R. RODRIGUEZ et I. GUTIERREZ. « Correlation between nanoindentation and tensile properties - Influence of the indentation size effect ». en. *Materials Science and Engineering A* 361.1-2 (nov. 2003), p. 377-384. DOI : 10.1016/S0921-5093(03)00563-X.
- [187] O. RUANO et G. ELSSNER. « On solid solution hardening in the zirconium-oxygen system ». en. *Journal of the Less Common Metals* 40.1 (mars 1975), p. 121-128. DOI : 10.1016/0022-5088(75)90187-3.
- [188] N. D. UIJL et L. CARLESS. « Advanced metal-forming technologies for automotive applications ». en. *Advanced Materials in Automotive Engineering*. Elsevier, 2012, p. 28-56. DOI : 10.1533/9780857095466.28.
- [189] T. H. COURTNEY. *Mechanical behavior of materials*. en. 2. ed. Long Grove, Illinois : Waveland Press, 2005.

- [190] S. LATHA, K. LAHA, K. RAO et S. MANNAN. « Comparative study of tensile flow parameters in forged and rolled 9Cr-1Mo steel ». en. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 67.2 (juill. 1996), p. 155-160. DOI : 10.1016/0308-0161(95)00012-7.
- [191] C. KELLER, M. MARGULIES, Z. HADJEM-HAMOUCHE et I. GUILLOT. « Influence of the temperature on the tensile behaviour of a modified 9Cr-1Mo T91 martensitic steel ». en. *Materials Science and Engineering : A* 527.24-25 (sept. 2010), p. 6758-6764. DOI : 10.1016/j.msea.2010.07.021.
- [192] A. FITZNER, J. PALMER, B. GARDNER, M. THOMAS, M. PREUSS et J. Q. da FONSECA. « On the work hardening of titanium : new insights from nanoindentation ». en. *Journal of Materials Science* 54.10 (mai 2019), p. 7961-7974. DOI : 10.1007/s10853-019-03431-w.
- [193] *OIM Analysis Tutorials*. en.
- [194] K. DESJARDINS, C. MOCUTA, A. DAWIEC, S. RÉGUER, P. JOLY, J.-M. DUBUISSON, F. ALVES, A. NOUREDDINE, F. BOMPARD et D. THIAUDIÈRE. « The CirPAD, a circular 1.4 M hybrid pixel detector dedicated to X-ray diffraction measurements at Synchrotron SOLEIL ». en. *Journal of Synchrotron Radiation* 29.1 (jan. 2022), p. 180-193. DOI : 10.1107/S1600577521012492.
- [195] O. MACIEJAK et P. AUBERT. « Mesure de dureté par nano-indentation ». fr. *Techniques de l'Ingénieur* (2007), p. 13. DOI : <https://doi.org/10.51257/a-v1-nm7200>.
- [196] A. C. FISCHER-CRIPPS. *Nanoindentation*. en. Sous la dir. de F. L. FREDERICK, W. O. WINER, A. E. BERGLES, G. A. KLUTKE, K. K. WANG, I. FINNIE, J. R. WELTY, M. D. BRYANT, H. T. YANG, V. C. MOW, F. A. LECKIE et D. GROSS. Mechanical Engineering Series. New York, NY : Springer New York, 2011. DOI : 10.1007/978-1-4419-9872-9.
- [197] K. INSTRUMENTS™. *High-Temperature Nanoindentation on Pure Titanium and Single Crystal Silicon*. AZo-Nano. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4605>.

RÉSUMÉ

Parmi les diverses questions importantes qui touchent à la métallurgie du titane, la perte de ductilité induite par l'ajout d'oxygène, même dans de faibles proportions, reste l'une des plus critiques, limitant ainsi la teneur en oxygène à 0,4% massique. Cependant, l'alliage Ti-4,5Zr-0,6O (mass%) montre un très bon compromis de résistance mécanique et de ductilité. De plus, une mise en ordre de l'oxygène est observée dans cet alliage bien que la quantité d'oxygène ajoutée soit bien inférieure à la solubilité connue de 13% massique. La partition de l'oxygène entre les domaines or-donnés et la solution solide est donc questionnée. Dans cette étude, la température de transition ordre / désordre a été déterminée à environ 450°C, mais un traitement thermique au-delà de cette température suivi d'un refroidissement, bien que très rapide, donne tout de même lieu à la formation de nano-domaines ordonnés. Ces derniers seraient donc formés par un processus athermique, ce qui expliquerait le faible enrichissement en oxygène mesuré. Cette mise en ordre "athermique" s'oppose à la mise en ordre formée au cours d'un traitement thermique dans le domaine de stabilité (en dessous de 450°C) et qui donne lieu à des domaines ordonnés de plus grande taille. À cette température critique (400-500°C) sont également mis en évidence des phénomènes de vieillissement dynamique, ce qui motive à poursuivre les études sur cette mise en ordre qui semble jouer un rôle important dans les mécanismes de déformation et pourrait peut-être ouvrir la voie à de nouvelles stratégies pour des applications à hautes températures, à travers le développement de ces alliages riches en oxygène.

MOTS CLÉS

Titane, Oxygène, Ductilité, Mécanismes de déformation, Mise en ordre, Stabilité thermique

ABSTRACT

Among the various important issues affecting titanium metallurgy, the loss of ductility induced by the addition of oxygen, even in small proportions, remains one of the most critical, limiting the oxygen content to 0.4 mass%. However, the Ti-4.5Zr-0.6O alloy (mass%) displays a trade-off between mechanical strength and ductility. In addition, oxygen ordering is observed in this alloy, although the amount of oxygen added is well below the known solubility of 13 mass%. The partitioning of oxygen between the ordered domains and the solid solution is therefore questioned. Furthermore, while the order / disorder transition temperature has been determined to be around 450°C, heat treatments above this temperature followed by a very rapid cooling still result in the formation of ordered nano-domains. These objects would be formed by an athermal process, which could explain the low enrichment measured. This "athermal" ordering contrasts with the observed ordering during heat treatments in the stability range (below 450°C), which give rise to larger ordered domains. Finally, dynamic strain ageing phenomena revealed for a certain range of temperature and deformation rate motivate further studies on this ordering, which could pave the way for new strategies for high-temperature applications through the development of these "oxygen-rich" titanium alloys.

KEYWORDS

Titanium, Oxygen, Ductility, Deformation mechanisms, Ordering, Thermal stability