

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد-الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

## Thème

**Elaboration et caractérisation d un revêtement de  
terre rare sur un alliage a base de titane**

**Présenté par :**  
**Zouini Sara**

**Dirigé par :**  
**BOUTARFA Hayette**

### Jury de soutenance :

Dr. ADJMI Samah	Présidente	Grade : MCA	Université - El Tarf
Dr. BOUTARFA Hayette	Rapporteur	Grade : MCB	Université -El Tarf
Dr. HAMDI Salah	Examineur	Grade : MCA	Université -El Tarf

**Année Universitaire : 2022/2023**

# ***DIDICACE***

*Je tiens à dédier ce travail à :*

*A ma tendre et belle mère Hayette et mon très cher père Abd el Majid*

*A mes sœur : Iman et Nour*

*A mes frère : Ali et Abd el Allah*

*A mon cher oncle Djamel*

*A mes deux cousins Rawda et Salsabil*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours  
universitaire*

*Spécial dédicace à mon encadreur : Madame BOUTARFA HAYETTE*

**SARA**

## **Remerciement**

*Tout d'abord, je voudrais remercier Dieu de m'avoir donné la force et le courage d'entreprendre cet humble acte.*

*Je tiens à remercier la superviseuse Madame **Boutarfa Hayette**, pour sa grande présence, sa grande contribution, et pour le temps qu'elle a pris pour corriger cette mémoire.*

*C'est un grand honneur de travailler avec vous Madame.*

*Mes vifs remerciements vont à **Dr Adjmi Samah** pour l'honneur qu'il me fait*

*De présider ce jury.*

*Merci à **Dr Hamdi Salah** d'avoir accepté*

*D'examiner ce travail*

*Enfin, mes sincères remerciements vont à ma famille et plus particulièrement à mes parents, mes sœurs **Iman** et **Nour** ainsi que mes frères **Ali** et **Abd el Allah** qui, quoique ne baignant pas dans ce milieu, se sont toujours intéressés à ce que je faisais et m'ont beaucoup encouragé.*

*Merci à toute personne qui m'a vraiment aidée*

# Sommaire

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur le titane et ses alliages</b>	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Le titane pur .....	2
I.3 Cristallographie du titane.....	2
I.4 Propriétés physiques du titane.....	3
I.5 Classification des alliages de titane.....	4
I.5.1 Les alliages $\alpha$ et quasi- $\alpha$ .....	5
I.5.2 Les alliages ( $\alpha+\beta$ ).....	5
I.5.3 Les alliages $\beta$ et quasi- $\beta$ .....	6
I -6-Influence des éléments d'addition .....	9
I .6.1 Les éléments neutres .....	9
I .6.2 Les éléments alphagènes.....	9
I .6.3 Les éléments bétagènes.....	9
I.7 Ti-6Al-4V .....	11
I.7.1 Présentation de l'alliage de titane étudié .....	11
I.7.2 Composition Chimique.....	11
I.8 Les diagramme binaire des Ti-Al, Ti-V, Ti-O .....	13
I .8. 1 Diagramme binaire de Ti-Al.....	13
I .8 .2 Diagramme binaire Ti-V .....	14
I .8 .3 Diagramme binaire de Ti-O.....	15

## **Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales**

II .1	Présentation du matériau étudié .....	17
II .2	Préparation des échantillons .....	17
II .3	Cellule d électrodéposition cathodique .....	18
II. 3.1	Le bain d'électrolyse .....	18
II.3.2	Les électrodes utilisées .....	18
II.3.2 .1	Electrode de référence .....	18
II. 3.2.2	L'électrode auxiliaire .....	18
II .3.2.3	Electrode de travail .....	18
II .4	Appareillage et montage électrochimique .....	19
II .5	La diffraction de rayon X .....	20
II.5 .2	La loi de Bragg .....	20

## **Chapitre III: Résultats et discussion**

III.1	Généralité sur les terres rares.....	22
III.2	Elaboration des revêtements électrolytiques .....	22
III.3	Influence de la densité de courant.....	23
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>30</b>
	<b>Référence bibliographique .....</b>	<b>31</b>

## Liste des figures :

Figure I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température.....	3
Figure I.2 : Représentation schématique des microstructures d'équilibre des alliages de titane à température ambiante et leurs propriétés .....	4
Figure I.3 : Image de microscopie optique de l'alliage Ti-6Al-4V : recuit condition. ....	6
Figure I.4 : Modes de glissement de la phase $\beta$ du Ti-6Al-4V .....	7
Figure I.5 : Microstructure du Ti-6Al-4V .....	11
Figure I.6: Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ti-Al-V) a 800°C, 900°C et 1000°C ....	12
Figure I.7 : Diagramme binaire Ti-Al.....	13
Figure I.8 : Diagramme binaire Ti-V.....	14
Figure I.9 : Diagramme d'équilibre Ti-O calculé .....	15
Figure II.1 : Différentes étapes de préparation des échantillons. (a): L'échantillon, (b) : Polisseuse, (c) : Moule en résine. ....	17
Figure II.2: Présentation de la Cellule électrochimique à trois électrodes.....	19
Figure II.3: Le montage expérimental du système électrochimique .....	20
Figure II.4 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .....	21
Figure III .1 : Evolution du potentiel en fonction du temps (T = 900 s) Pour les différentes densités de courant $I_d = -0,5 \text{ mA/cm}^2$ et $I_d = -1 \text{ mA/cm}^2$ .....	24
Figure III .2 : Evolution du potentiel en fonction du temps (1800 s) Pour les différentes densités de courant $I_d = -0,5 \text{ mA/cm}^2$ et $I_d = -1 \text{ mA/cm}^2$ .....	24
Figure III.3 : Evolution du potentiel en fonction du temps pour les densités de courant : $-0,5 \text{ mA/Cm}^2$ , $-1 \text{ mA/Cm}^2$ et $-2 \text{ mA/Cm}^2$ .....	25
Figure III.4 : Les photographies des électrodes d'alliage TAL6V revêtues à différents densité de courant (a) : $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ (b) : $-1 \text{ mA/cm}^2$ (c) : $-2 \text{ mA/cm}^2$ .....	26
Figure III.5: Cliché de diffraction de XRD de T Al6V (wt. %) à $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 3600 s. ....	27
Figure III.6: Cliché de diffraction de XRD de TAl6V (wt. %) a densité de courant $-1 \text{ mA/cm}^2$ pendant 3600 s.....	28
Figure III.7 : Cliché de diffraction de XRD de TAl6V (wt. %)a a densité de courant $-2 \text{ mA/cm}^2$ pendant 3600 s.....	29



## Liste des tableaux:

Tableau 1 : Propriétés physique du titane pur .....	3
Tableau 2 : Quelques exemples d'alliages de titane en fonction de leur famille .....	8
Tableau 3 : Influence de différents éléments d'addition sur le transus du titane .....	10
Tableau 4: Composition de l'alliage Ti-6Al-4V .....	11



## Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude expérimentale par électrodéposition d'un revêtement d'oxyde de cérium sur substrat de TA16V, a été préparés par électrodéposition à partir de dissolution du nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  dans une solution mixte éthanol à une concentration de  $0.01 \text{ mol.l}^{-1}$ . Les dépôts ont été élaborés à température ambiante ( $21^\circ$ ), pendant à différents temps d'électrodéposition (900s, 1800s et 3600s) d'électrodéposition en imposant différentes densités de courant : -0.5, -1 et -2 mA/cm<sup>2</sup>.

Nous avons utilisé diffraction de rayon X(DRX) pour caractériser les revêtements élaborés.

**Mots clés :** TA16V, Nitrate de Cérium, électrodéposition, revêtements et DRX.

## Abstract

In this work, we carried out an experimental study of electrostatically deposited cerium oxide coating on a TA16V substrate, prepared by electrodeposition from the dissociation of cerium nitrate  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  in a mixed ethanol solution. At a concentration of  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . The precipitates were produced at room temperature ( $21^\circ$ ), during different electrodeposition times (900, 1800 and 3600 s) by imposing different current densities: -0.5, -1 and -2 mA/cm<sup>2</sup>.

We used X-ray diffraction (XRD) to characterize the complexed coatings.

**Keywords:** TA16V, cerium nitrate, electrodeposition, coatings and XRD

## ملخص

في هذا العمل ، أجرينا دراسة تجريبية عن طريق الترسيب الكهربائي لطلاء من أكسيد السيريوم على ركيزة من TA16V ، تم تحضيره بواسطة الترسيب الكهربائي من تفكك نترات السيريوم  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  في محلول مختلط الإيثانول بتركيز من 0.01 مول. لتر. تم إنتاج الرواسب في درجة حرارة الغرفة ( $21^\circ$  درجة) ، خلال أوقات الترسيب الكهربائي المختلفة (900 ، 1800 و 3600 ثانية) من خلال فرض كثافة تيار مختلفة: -0.5 ، -1 و -2 مللي أمبير / سم<sup>2</sup>. استخدمنا حيود الأشعة السينية (XRD) لتوصيف الطلاءات المتقنة.

الكلمات المفتاحية TA16V ، نترات السيريوم ، الترسيب الكهربائي ، الطلاءات و XRD

# *Introduction générale*

Les traitements de surfaces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Les couches minces font l'objet d'un intérêt croissant visant à répondre à ces deux exigences, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attirants. L'alliage de titane TA6V (90%Ti ,6%Al, 4%V) est ainsi utilisé dans de nombreux domaines (tel que l'automobile, l'aérospatiale, l'industrie chimique et pétrochimique, l'armée et la médecine) [1-5]. Car il est léger et possède de bonnes propriétés en anticorrosion et de résistance à la température faible densité et températures de fusion relativement élevées.

L'objectif de ces travaux est étudier les traitements de surface par revêtements électrodéposition cathodique, sur substrat TA6V, en essayant d'établir des corrélations entre les paramètres de dépôt, les caractéristiques des revêtements obtenus et le comportement à l'oxydation.

Cette mémoire est structurée comme suit : une introduction générale, trois chapitres, une conclusion générale, perspectives et des références bibliographiques.

Le premier chapitre propose une revue bibliographique sur le titane et ses alliages, en rappelant notamment des microstructures classiquement observées, composition chimique de l'alliage de titane TA6V.

Le deuxième chapitre sera consacré aux matériaux étudiés TA6V, aux procédures de préparation de surface (découpe d'échantillons, polissage, etc) ainsi que des généralités sur l'électrodéposition (présentation de la technique, Le bain d'électrolyse, etc). Une technique expérimentale de diffraction des rayons X (DRX) est décrite.

Pour le troisième, une synthèse des différents résultats obtenus et leurs interprétations seront présentés.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur le titane et ses alliages*

## I.1 Introduction

Dans le premier chapitre du manuscrit, nous commencerons par quelques généralités sur le titane et ses alliages. Nous avons présenté les différentes structures cristallographiques et leurs propriétés physiques et mécaniques. Par la suite, nous étalons de l'alliage de titane étudié TA6V.

## I.2 Le titane pur

Le titane pur (Ti) est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments et possède la configuration électronique suivante :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ . C'est ce qu'on appelle aussi un métal de transition. Il est léger, très résistant et a un aspect blanc métallique.

## I.3. Cristallographie du titane

Le titane est un métal présentant deux structures cristallographiques différentes et stables : la phase alpha ( $\alpha$ ) à basse température et la phase beta ( $\beta$ ) à haute température. Leurs structures sont schématisées à la **Figure I.1**.

Il possède à température ambiante une structure cristalline hexagonale pseudo compacte (hpc) (phase alpha ( $\alpha$ ) :  $a = 2,950 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,683 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,587$ ). La transformation allotropique du titane se situe à  $882^\circ\text{C}$ , au-dessus de cette température le titane présente alors une structure cubique centrée (cc) (phase beta ( $\beta$ ),  $a = 3,32 \text{ \AA}$ ) jusqu'à la température de fusion à  $1670^\circ\text{C}$ . Ce changement de phase est appelé transus  $\beta$  ( $T_\beta$ ).

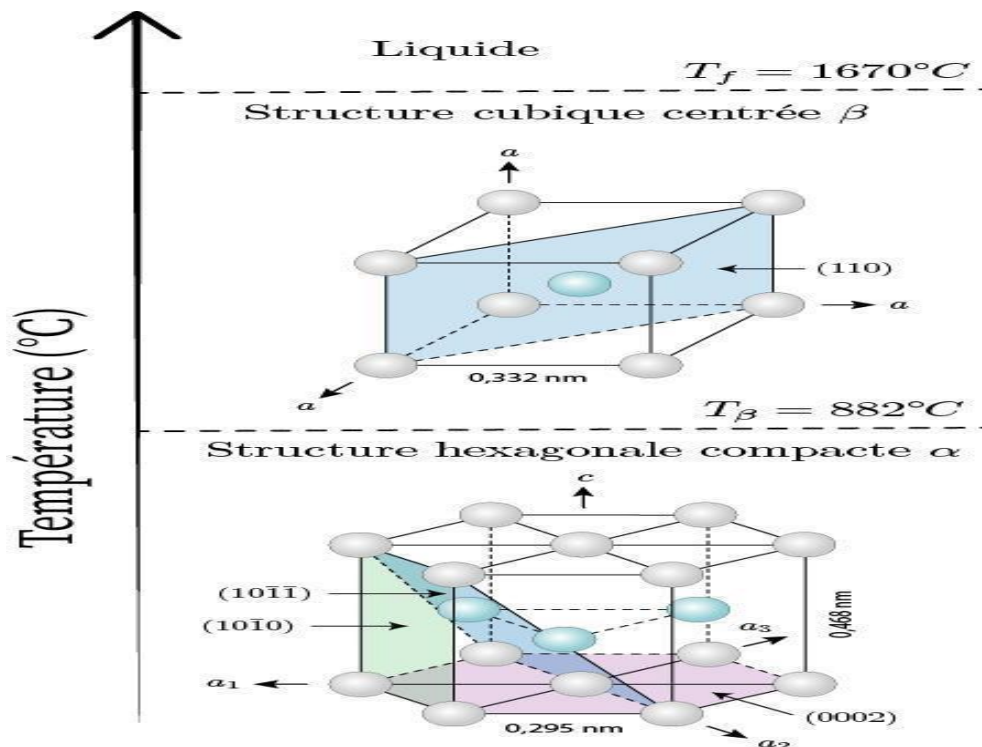


Figure I.1 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température [6,7].

#### I.4. Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Propriétés physique du titane pur

Propriétés physique	
Numéro atomique	22
Rayon atomique	140 pm
Masse molaire	47.8 g/mole
Température d'ébullition	5353°C
Conductivité thermique	16,7 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique	2,34×10 <sup>6</sup> S.m-1
Coefficient de dilatation à 20°C	8,5 × 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur massique	520 J.kg-1.K-1
Capacité thermique massique	552 ,5 J .Kg .K <sup>-1</sup>
Module d'élasticité	110000 MPa
Susceptibilité magnétique	3,2 × 10 <sup>-6</sup> Cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>

Le titane soit très oxydable à haute température, sa résistance à la corrosion est supérieure à celle des aciers inoxydables [8]. Cette résistance est due à la formation en surface d'un film de passivité constitué d'oxydes de Titane  $TiO_2$ .

### I.5. Classification des alliages de titane

Les alliages de titane sont classés en trois grandes catégories selon leur taux relatifs de phase  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces trois grandes classes sont : les alliages  $\alpha$  et quasi- $\alpha$ , les alliages  $\alpha + \beta$  et les alliages quasi- $\beta$  et  $\beta$ . [9]

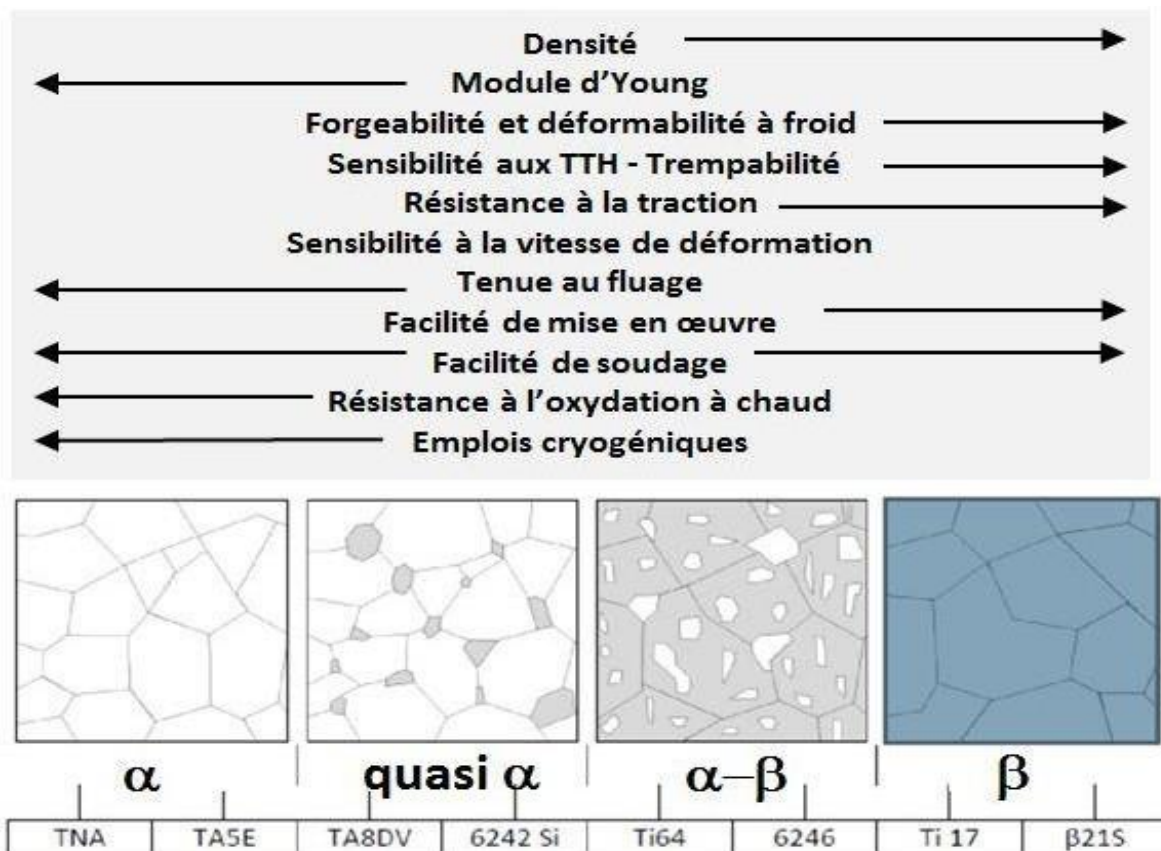


Figure I.2 : Représentation schématique des microstructures d'équilibre des alliages de titane à température ambiante et leurs propriétés [10]

### I - 5-1 Les alliages $\alpha$ et quasi- $\alpha$ :

Les alliages  $\alpha$  et quasi-  $\alpha$  comportent une très faible teneur en éléments  $\beta$ -gènes. De ce fait la phase  $\alpha$  est très largement majoritaire. Ces alliages présentent l'avantage d'avoir de très bonnes propriétés en fluage jusqu'à des températures de l'ordre de 550°C en fonction de la microstructure employée [9].

Ils offrent une excellente résistance à l'oxydation et ont également de bonnes aptitudes pour des applications cryogéniques [11]. Cependant, le faible taux de phase  $\beta$  les rend difficiles à mettre en forme [12].

### I - 5-2 Les alliages ( $\alpha+\beta$ ) :

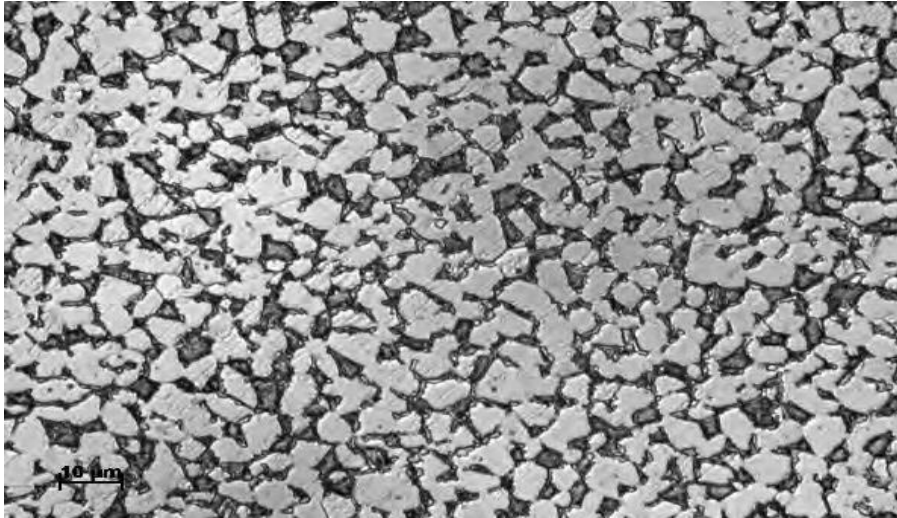
Les alliages ( $\alpha+\beta$ ) possèdent un pourcentage équivalent d'éléments  $\beta$ -gènes variant de 3 à 10% environ. La proportion de phase  $\beta$  y est donc plus importante que pour les alliages  $\alpha$  et quasi- $\alpha$ . Cela garantit à cette classe d'alliage une meilleure réponse aux traitements thermomécaniques, une plus grande facilité de mise en forme, et donc des possibilités accrues d'optimisation des propriétés mécaniques au travers du contrôle de la microstructure.

Cependant, la température maximale d'utilisation de ces alliages pour leurs propriétés mécaniques est moins élevée que pour les alliages  $\alpha$  ou quasi- $\alpha$ .

Alliages  $\alpha + \beta$  offrent, de manière générale, une bonne combinaison de résistance, ténacité et tenue en température, les rendant très attractifs pour de nombreuses applications. Par exemple, le Ti-6Al-4V est l'alliage de titane le plus commercialisé aujourd'hui.

Il possède une fraction volumique de phase  $\alpha$  autour des 90-95 % à température ambiante. Le TA6V présente un bon compromis entre résistance et ductilité jusqu'à 300°C [6].

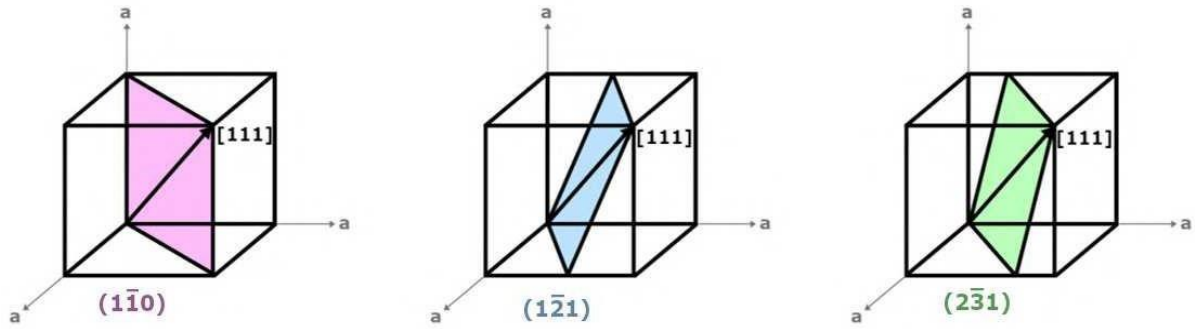




**Figure I.3 :** Image de microscopie optique de l'alliage Ti-6Al-4V : recuit condition.

### I - 5-3 Les alliages $\beta$ et quasi- $\beta$

Les alliages  $\beta$  et quasi- $\beta$  constituent la dernière catégorie. Les éléments d'alliages correspondant à ces deux catégories sont principalement  $\beta$ -gènes. Certains de ces alliages peuvent être durcis pour obtenir des limites d'élasticité supérieures aux alliages  $\alpha + \beta$  mais ils possèdent une résistance au fluage et à l'oxydation moins élevée. Ils offrent également l'avantage d'être mise en forme à des températures moins élevées que les alliages ( $\alpha + \beta$ ), étant même déformables à froid [9]. Les principaux systèmes de glissements dans la phase  $\beta$  cubique centrée sont au nombre de trois, schématisés sur la Figure I.4 :  $\{110\}$  h111i,  $\{121\}$  h111i et  $\{231\}$  h111i. Il a souvent été observé que le glissement des dislocations est sinueux dans le titane  $\beta$ . On parle de glissement dévié, car tous les plans qui contiennent la direction  $[111]$  sont des plans de glissement potentiel.



**Figure I.4:** Modes de glissement de la phase  $\beta$  du Ti-6Al-4V

Sous l'action d'une contrainte extérieure, du maclage peut aussi survenir, notamment en fonction de la composition de la phase  $\beta$ , alors qu'on ne s'attend qu'à du glissement dans du Ti-6Al-4V [13]. Les systèmes de maclage les plus régulièrement rencontrés sont de type  $\{112\}$  h111i ou  $\{332\}$  h113i [14]

Tableau 2 : Quelques exemples d'alliages de titane en fonction de leur famille [6].

Famille	Nom courant	Composition (% mass)	T <sub>β</sub> (°C)
α	Grade 3	CP-Ti (0,3Fe, 0,350)	920
	Grade 7	Ti - 0,2Pd	915
	Grade 12	Ti -0,3Mo- 0,8 Ni	880
	Ti-3-2,5	Ti - 3Al - 2,5V	935
α+β	Ti-6242	Ti - 6Al -2Sn - 4Zr - 2Mo - 0,1Si	995
	Ti-6-4	Ti -6Al - 4V (0,200)	995
	Ti-662	Ti -6Al - 6V - 2Sn-0,5Cu-0,5Fe	945
	IMI 834	Ti - 5,8Al - 4Sn - 3,5Zr - 0,5Mo - 0,7Nb - 0,35Si - 0,06C	1045
B	Beta 21S	Ti - 15Mo - 2,7Nb - 3Al - 0,2Si	810
	Beta-CEZ	Ti - 5Al - 2Sn - 2Cr - 4Mo - 4Zr - 1Fe	890
	Ti-10-2-3	Ti - 10V - 2Fe - 3Al	800
	Ti-5553	Ti - 5Al - 5V - 5Mo - 3Cr - 0,5Fe	860

## I -6-Influence des éléments d'addition

Ces éléments d'addition influent sur la température de transformation allotropique et donc agissent sur le domaine de stabilité des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments neutres, alphagènes et les éléments bêtagènes.

### I -6-1- Les éléments neutres

Les éléments neutres ont un pouvoir alphagène ou bêtagène très faible et n'ont que peu d'effet sur la valeur des températures de transformation.

Le caractère neutre ne leur est attribué que s'ils sont présents en faible proportion. On trouve essentiellement le zirconium et l'étain dans cette catégorie.

### I -6-2 - Les éléments alphagènes

Stabilisent la phase  $\alpha$  et augmentent la température de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$ . Parmi ces éléments, seul l'aluminium forme une solution solide de substitution, tandis que les autres éléments d'alliage, O, N, B, C, de plus faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels de la maille.

### I -6-3- Les éléments bêtagènes

Les éléments bêtagènes élargissent le domaine de stabilité de la phase  $\beta$  et diminuent ainsi la température de transformation  $\beta \leftrightarrow \alpha$ . On distingue les éléments bêtagènes :

- ✚ Isomorphes qui sont de structure cubique centrée et donc miscibles dans la phase  $\beta$  du titane (c'est le cas de Mo, V, Nb, Ta tous substitutionnels).
- ✚ Eutectoides de structures cristallographiques généralement différentes et qui ne sont que partiellement miscibles dans la phase  $\beta$  du titane ce qui favorise la précipitation de composés intermétalliques (H pour les interstitiels et Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si pour les substitutionnels).

Le pouvoir bêtagène des éléments d'addition est quantifié en prenant comme référence le molybdène équivalent selon la formule suivante [15] :  $Moeq (\% \text{ mass}) = [Mo] + [Ta]/5 + [Nb]/3,6 + [W]/2,5 + [V]/1,25 + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe]$

Outre l'action sur les équilibres thermodynamiques, les éléments alphagènes et bêtagènes conditionnent la cinétique de transformation, permettant la création d'états métastables à évolution plus ou moins lente. Avec les formules du molybdène équivalent et aluminium équivalent, il est d'usage de classer les alliages de titane suivant plusieurs catégories

**Tableau 3** : Influence de différents éléments d'addition sur le transus du titane [16].

Caractère		Diagramme d'équilibre	Insertion	Substitution
Alphagène			O, N, B, C	Al
Bêtagène	Isomorphe			Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde		H	Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si
Neutre				Sn, Zr

## I.7 Ti-6Al-4V

### I.7.1 Présentation

Le Ti-6Al-4V (désignation UNS R56400), également parfois appelé TC4 [17] est un alliage de titane  $\alpha$ - $\beta$  avec une résistance spécifique élevée et une excellente résistance à la corrosion. Sa température de fusion est proche de 1660°C et sa température d'ébullition est environ de 3285°C.

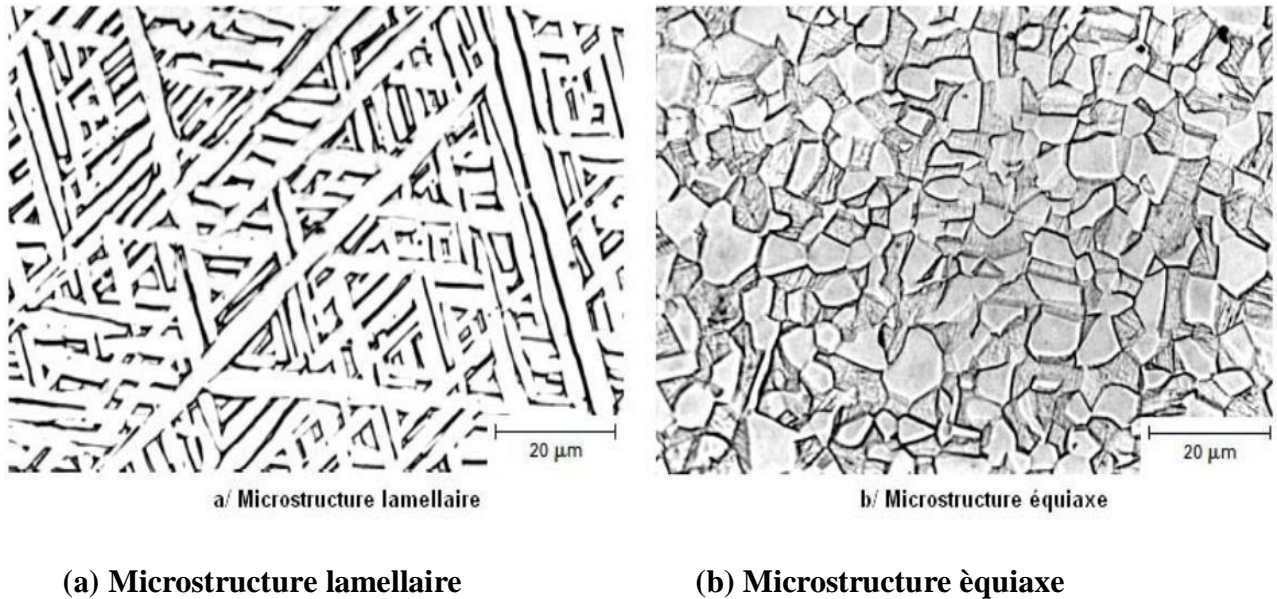


Figure I.5 : Microstructure du Ti-6Al-4V [18].

### I.7.2 Composition Chimique

La composition chimique de TA6V ou Ti64 ont une composition nominale massique de 6% d'aluminium, 4% de vanadium et 90% de titane [19]. Cependant une certaine dispersion de composition est tolérée par la norme et d'autres éléments peuvent également être présents en tant qu'impuretés (Tableau 3).

Tableau 3: Composition de l'alliage Ti-6Al-4V [15]

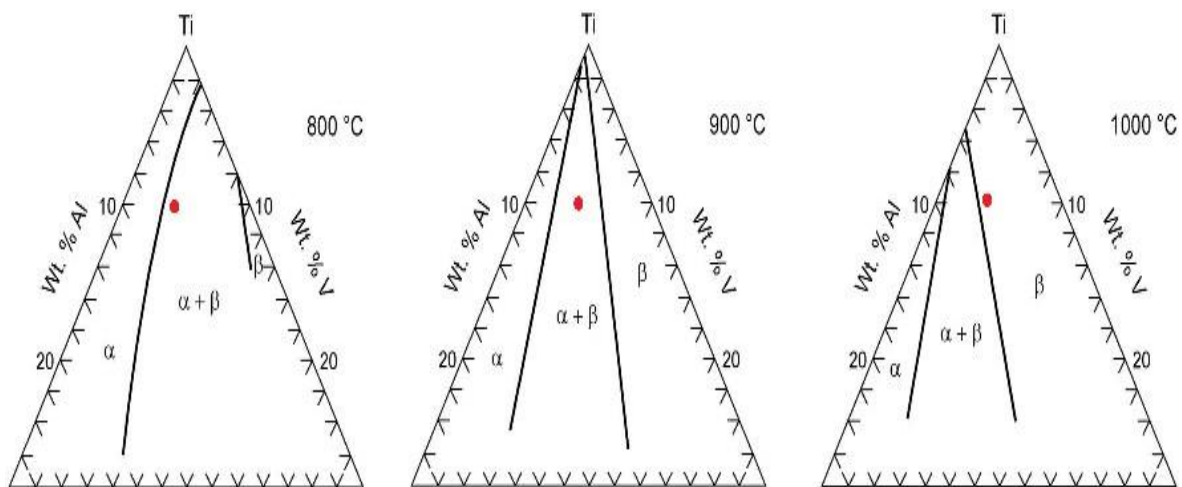
Composition chimique (% masse)					
Désignation	Ti	Al	V	Fe	O
Ti-6Al-4V	90	6	4	0,25	0,2

- ✚ L'aluminium durcit la phase  $\alpha$  en améliorant la résistance mécanique et la tenue au fluage, mais son pourcentage doit être limité à 7% pour éviter des précipitations locales de la phase  $\alpha$  fragilisée telle que le  $Ti_3Al$  [20].
- ✚ Le vanadium améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation. Compte tenu de la composition du TA6V, sa température de transition  $\beta$  se situe vers 1000 °C.

Le Ti-6Al-4V est un alliage ternaire, ce mélange peut être décrit à l'aide d'un diagramme de phase ternaire.

La Figure I .6 représente le coin riche en titane du diagramme Ti-Al-V et indique par un point la composition du Ti-6Al-4V.

A 800°C et 900°C l'alliage présente une phase  $\alpha+\beta$ , à 1000°C l'alliage présente une phase  $\beta$ . De ce diagramme on peut uniquement dire que la température de transus  $\beta$  est comprise entre 900 et 1000°C, Semiatin et al. Donnent une température de 995°C [21].



**Figure I.6** : Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ti-Al-V) à 800°C, 900°C et 1000°C [16]

## I.8 Les diagramme binaire des Ti-Al , Ti-V , Ti-O

### I.8.1 Diagramme binaire de Ti-Al

L'aluminium se trouve en substitution des atomes de titane. D'autres éléments  $\alpha$ -gènes de substitution existent tel que le gallium, mais ceux-ci sont moins solubles que l'aluminium dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . L'aluminium est soluble dans la phase  $\alpha$ , mais sa teneur est souvent limitée à 6 m.% afin d'éviter de précipiter l'intermétallique  $Ti_3Al$  (Figure I .7) qui fragilise le matériau [22]. Les éléments d'alliages ont une influence directe sur les propriétés du matériau. Par exemple, Chazeet al. ont étudié l'effet de l'aluminium sur le comportement en oxydation d'alliage modèles Ti-Al (1,65 m.% Al et 10 m.% Al) entre 550 et 750 °C et ont vu que plus la concentration en aluminium était importante, plus la cinétique d'oxydation diminuait. L'aluminium pourrait agir sur différents phénomènes et le plus probable, d'après Chaze et al, serait que l'aluminium se place en position interstitiel dans le rutile ce qui réduirait la concentration en lacunes d'oxygène et donc ce qui réduirait la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde, diminuant ainsi la cinétique d'oxydation de l'alliage [23].

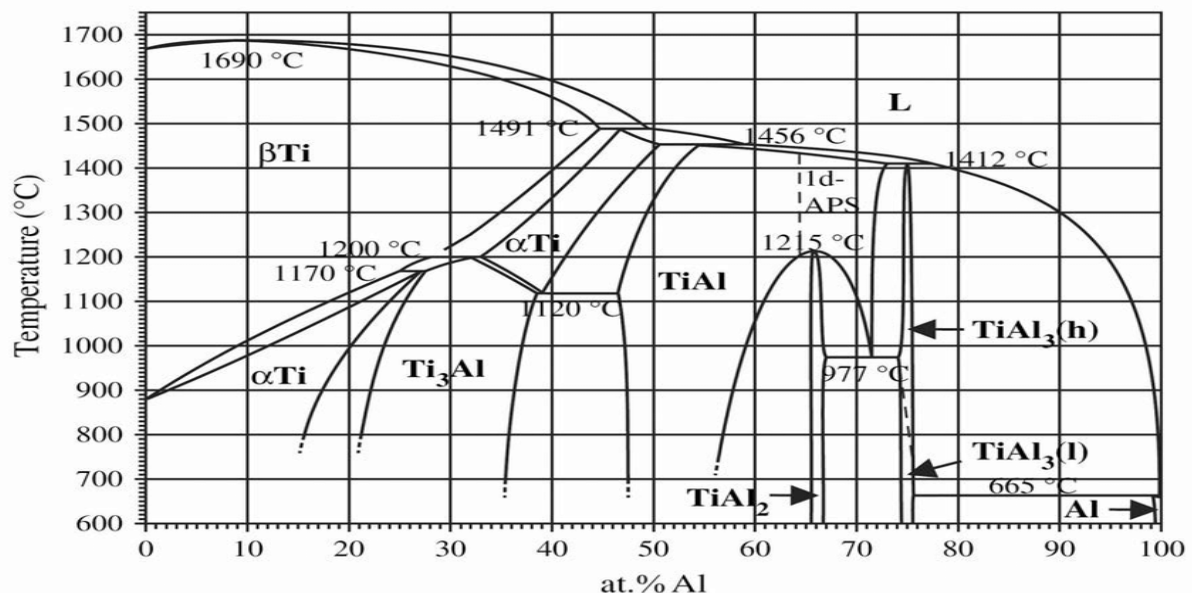


Figure I .7 : Diagramme binaire Ti- Al [24]



### I.8.2 Diagramme binaire Ti-V :

Les éléments  $\beta$ -gènes augmentent quant à eux le domaine de stabilité de la phase  $\beta$  vers les températures plus basses, pouvant aller jusqu'à la température ambiante, et abaissent donc  $T_\beta$ , comme représenté dans la (Figure I.8). Les principaux éléments  $\beta$ -gènes, sont le vanadium (V), le molybdène (Mo) et le niobium (Nb). Lorsqu'il est présent en solution dans la phase  $\alpha$ , à hauteur de 3 m.% maximum, le vanadium réduit le rapport c/a [25]. Il est souvent utilisé dans les alliages riches en aluminium pour réduire leur tendance à la fragilisation. La teneur en vanadium est limitée à 20 m.% pour éviter de stabiliser complètement la phase  $\beta$ , sachant qu'une concentration de 15 m.% est nécessaire pour stabiliser localement la phase  $\beta$  métastable par trempe.

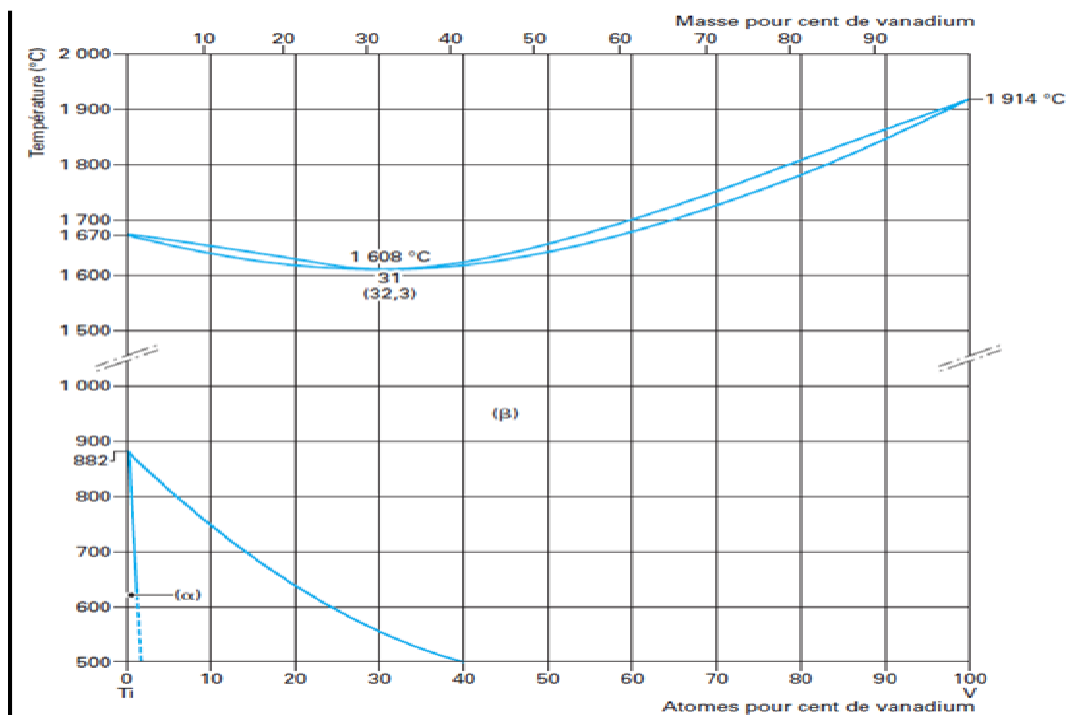


Figure I.8 : Diagramme binaire Ti-V [26]

## I.8 .3 Diagramme binaire de Ti-O :

La Figure I.9 présente le diagramme d'équilibre Ti-O calculé sous 1 bar de pression d'oxygène par Waldner et al. [27]

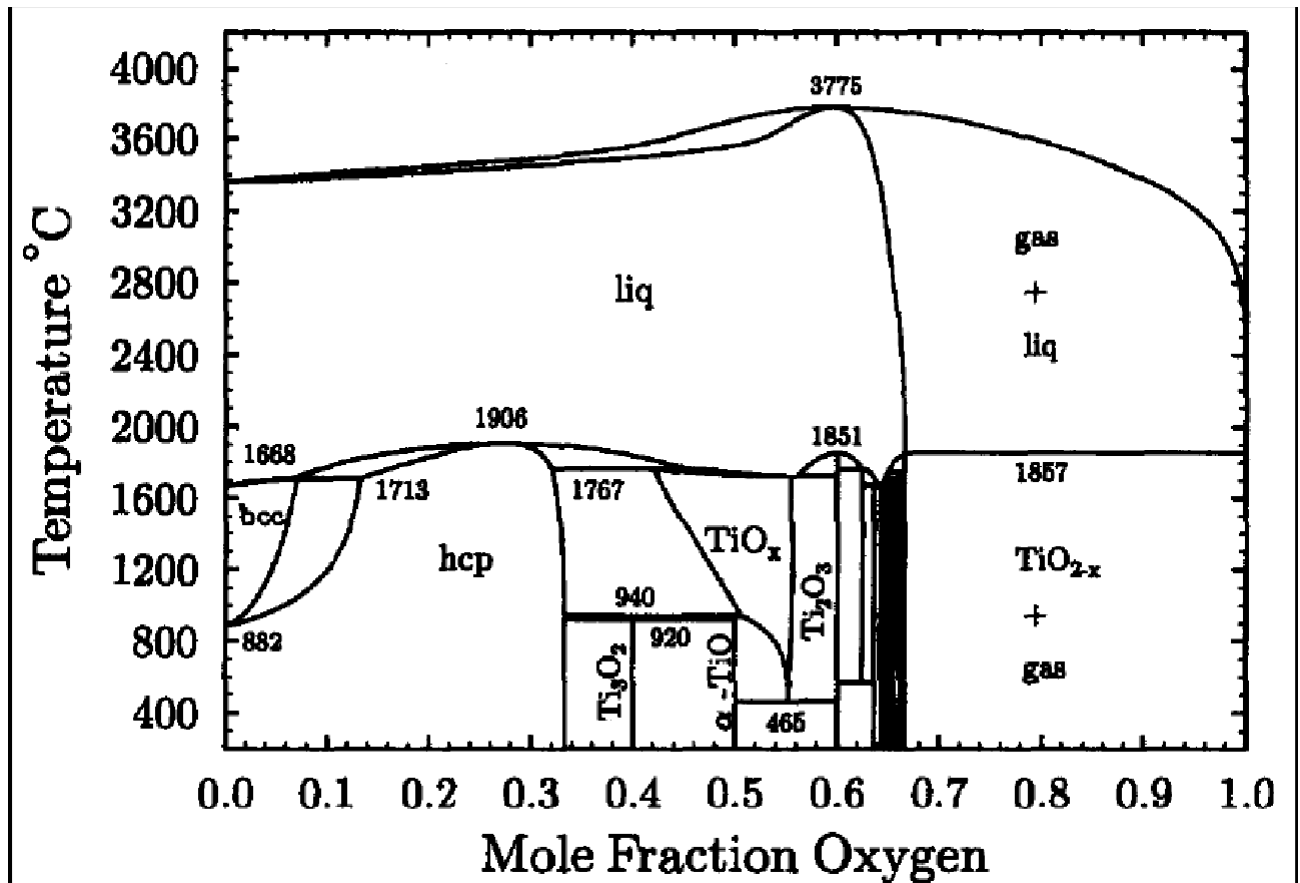


Figure I .9 : Diagramme d'équilibre Ti-O calculé [27].

Ce diagramme montre un grand nombre de composés pouvant être formés par insertion d'oxygène dans le titane en fonction de la température.

Il est à remarquer que la dissolution d'oxygène est forte dans la phase  $\alpha$  en comparaison avec la phase  $\beta$  (ceci est expliqué auparavant). Ceci laisse supposer un changement de comportement en oxydation haute température à la température de transition transus  $\beta$ .

Les limites de solubilité d'oxygène sont d'environ 0,33 en fraction molaire dans  $\alpha$ -Ti et d'environ 0,08 en fraction molaire dans  $\beta$ -Ti, proportions confirmées par Unnam et al. [28] et Ebrahimi et al. [29]. Selon Deschamps et al. [30], à partir d'une teneur en oxygène de 15 %

at, les phases formées deviennent fragiles. Il est aussi à noter la complexité des phases formées avec l'augmentation du % d'oxygène avant d'obtenir du rutile stable. La zone comprise entre 0,33 et 0,66 en fraction molaire montre un grand nombre de sous oxydes plus communément appelés phases de Magnelli, celles-ci sont décrites par Waldner et al. [31].

Structure des principaux oxydes La formation de tel ou tel oxyde stable dépend avant tout des conditions de pression et température. Les principaux oxydes répertoriés sont :

- **Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).** Il comporte trois formes polymorphes qui se forment en fonction des conditions de pression et de température du milieu [31-32] :

- ♣ La première est l'anatase qui cristallise dans un système quadratique avec un réseau de Bravais I. Ses paramètres de maille sont  $a = 0,379$  nm et  $c = 0,951$  nm et elle possède une densité relative de 3,88 à 20°C,

- ♣ La deuxième est la brookite qui cristallise dans un système orthorombique avec un réseau de Bravais P. Ses paramètres de maille sont  $a = 0,918$  nm,  $b = 0,5477$  nm et  $c = 0,5145$  nm et elle possède une densité relative de 4,12 à 20°C,

- ♣ La troisième est le rutile qui cristallise dans un système quadratique avec un réseau de Bravais P. Ses paramètres de maille sont  $a = 0,459$  nm et  $c = 0,296$  nm et sa densité relative est de 4,23 à 20°C. C'est une forme allotropique stabilisée à partir de 700°C [28]. Les atomes d'oxygène occupent les sites interstitiels et les atomes de titane les sites de la maille quadratique.

*Chapitre II*

*Matériaux et techniques expérimentales*

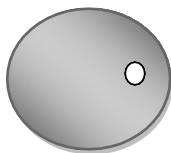
## II.1- Présentation du matériau étudié

Le matériau étudié dans le cadre de cette mémoire est l'alliage **Ti-6Al-4V** de composition chimique 6% d'aluminium, 4% de vanadium et le reste titane environ 90% .

## II. 2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour électrodéposition peut-être divisée en plusieurs étapes comme le présente la figure II (a, b, c). Les principales étapes sont :

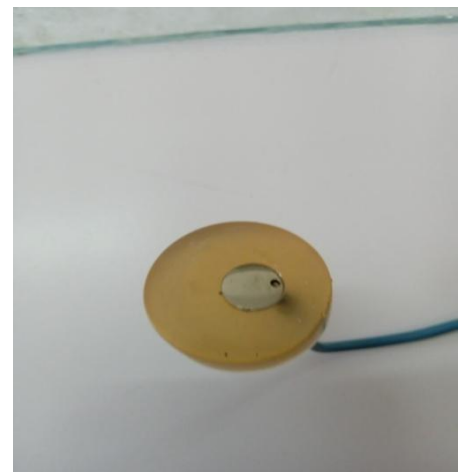
- + **Découpe des échantillons** : Les échantillons ont été découpés en pastilles 2mm d'épaisseur d'un trou de diamètre 1.5mm.
- + **Polissage mécanique des échantillons** : Les deux côtés de l'échantillon sont polis mécaniquement à l'aide du papier abrasif de granulométrie de taille allant de 800 puis 1200 et 4000 puis sur un feutre avec de la pate diamantée 0.3  $\mu\text{m}$ .
- + **Rinçage sous ultrasons** : Les échantillons sont nettoyés avec l'éthanol puis dans l'eau distillée et enfin mettre l'échantillons dans l'acétone.
- + **Séchage à l'air chaud.**
- + **Moule en résine.**



(a)



(b)



(c)

**Figure II .1** : Différentes étapes de préparation des échantillons.

(a) : L'échantillon, (b) : Polisseuse, (c) : Moule en résine.

## II. 3. Cellule d électrodéposition cathodique

L'électrodéposition est une technique électrochimique couramment utilisée pour l'obtention de dépôts métalliques ou d'alliages, qui consiste à obtenir un film métallique par réduction d'espèces présentes en solution [33].

### II.3.1. Le bain d'électrolyse

Dans ce travail, la solution utilisée dans le bain électrochimique est une dissolution de nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( pureté 99,99 % ) dans une solution mixte d'éthanol et d'eau (125 ml d'éthanol et 125 ml d'eau ) pour une concentration de  $0,01 mol \cdot L^{-1}$ .

### II.3.2. Les électrodes utilisées

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est une cellule classique à trois électrodes composée de :

#### II.3.2.1 Electrode de référence

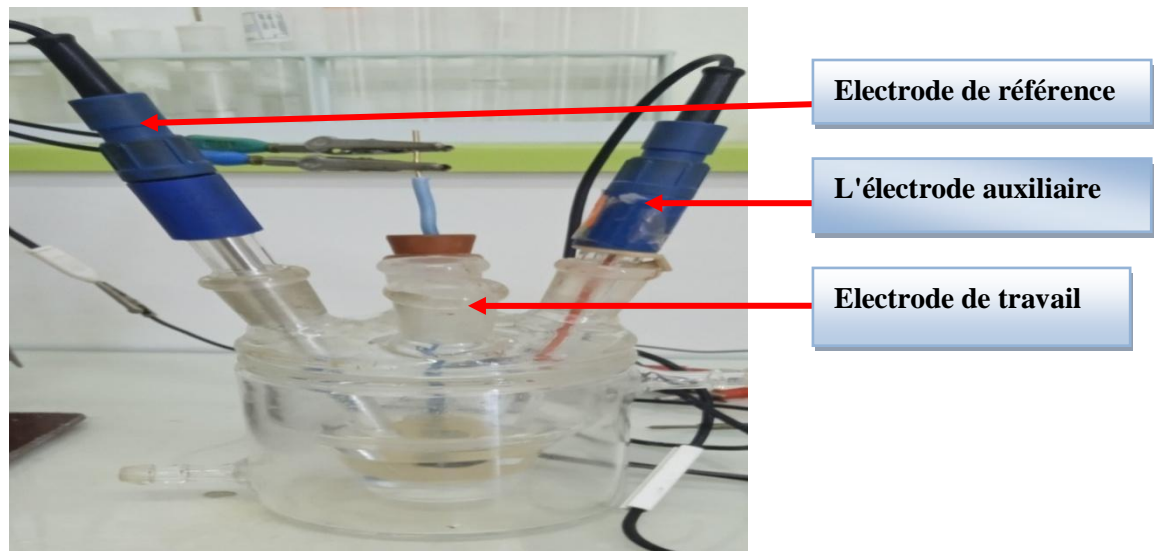
Les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

#### II.3.2.2 L'électrode auxiliaire

Ou contre-électrode (anode) en platine. Qui sert simplement à transporter le courant traversant la cellule et à la surface de laquelle aucun processus intéressant ne se produit

#### II.3.2.3 Electrode de travail (ou cathode)

Dans notre cas, l'électrode de travail constituée par le substrat (alliage de titane TA6V).



**Figure II.2 :** Présentation de la Cellule électrochimique à trois électrodes

#### II.4. Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (GAMRY Reference 600) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel GAMRY. Ce potentiostat est doté d'un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa. Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films ainsi que leur étude électrochimique est représentée par la Figure II.3.

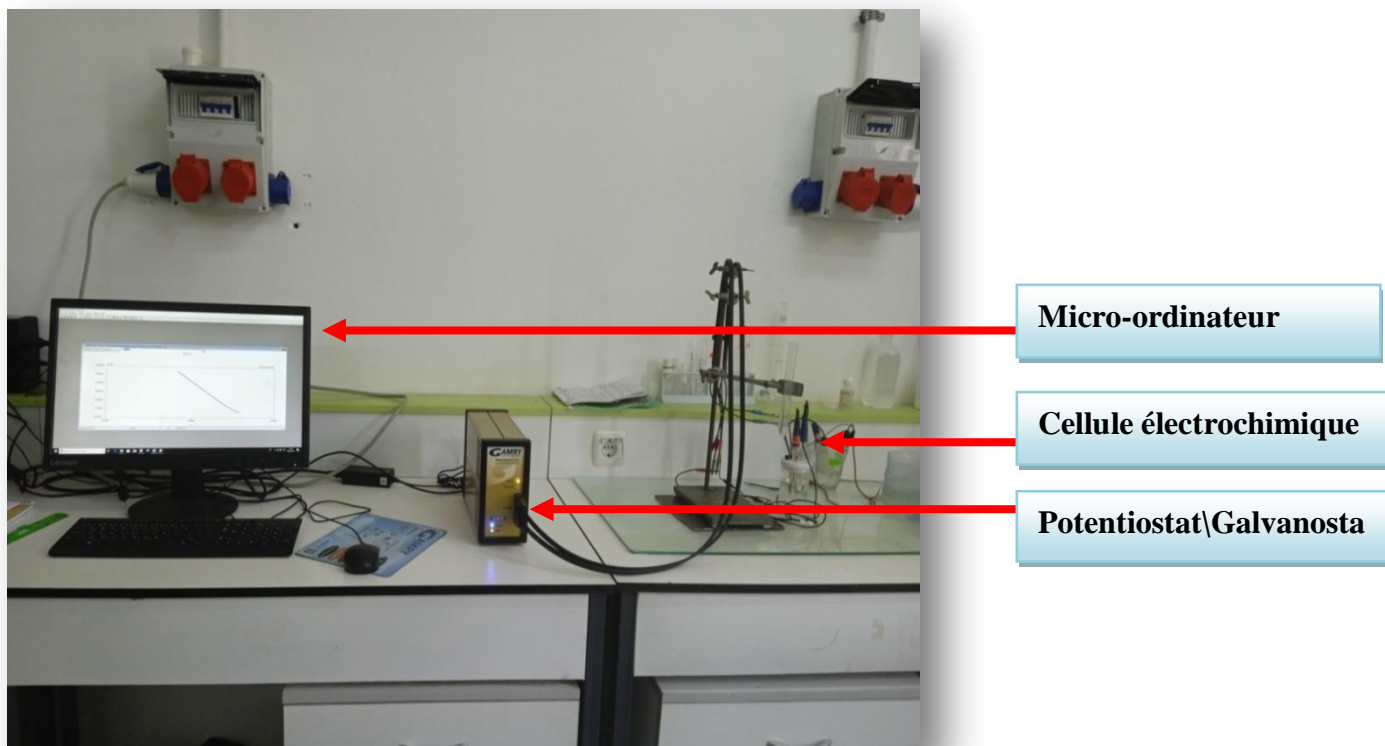


Figure II.3 : Le montage expérimental du système électrochimique

## II.5 La diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique communément utilisée pour identifier les phases présentes et analyser leur structure cristallographique par détermination de la distance entre les plans inter réticulaires. Elle peut aussi être utilisée pour accéder à des informations quantitatives (texture cristallographique, fraction volumique des différentes phases, état de contrainte,...).

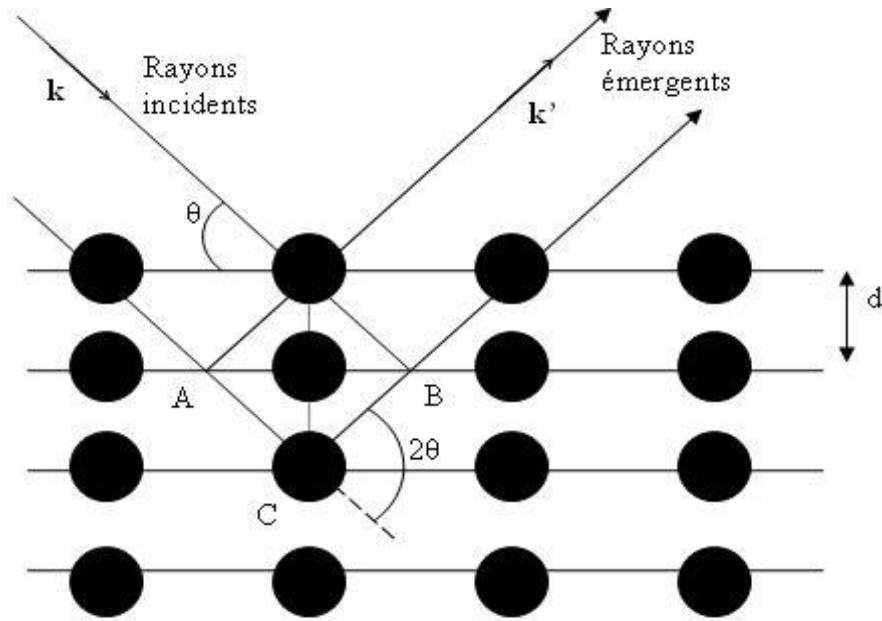
### II.5 .2 La loi de Bragg :

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la Figure II.4. Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance  $d$ . L'angle  $\theta$  (*angle de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que  $\theta$  est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La



différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut  $AC + CB = 2 d \sin \theta$ .

Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :  $2 d \sin \theta = n \lambda$  [34].



**Figure II.4 :** Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$

$d$  : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques  
 $\theta$  : Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre la direction du faisceau incident et celle du détecteur)

$n$  : Ordre de diffraction ( $n=1,2, 3\dots$ )

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.

***Chapitre III***  
***Résultats et discussion***

\

Dans ce chapitre, nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux sur l'électrodéposition de TA16V en milieu mixte. Les résultats sont présentés sous forme de courbes ont été obtenus par des méthodes de caractérisation électrochimiques.

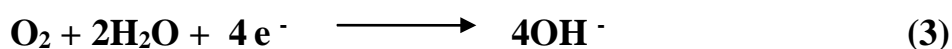
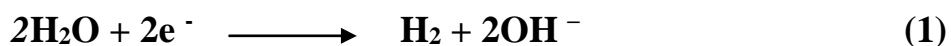
### III.1 Généralité sur les terres rares

Les éléments des terres rares constituent un groupe de quinze éléments du tableau périodique de Mendeleïev appelés les lanthanides, avec le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Elles rassemblent quinze lanthanides (le Lanthane (La), le Cérium (Ce), le Praséodyme(Pr), le Néodyme (Ne), le Prométhéum (Pr), le Samarium (Sm), l'Europium (Er), le Gadolinium (Gm), le Terbium (Tb), le Dysprosium (Dy), l'Holmium (Ho), l'Erbium (Em), le Thulium (Th), l'Ytterbium (Y) et le Lutétium(Lu). Les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71. [35]

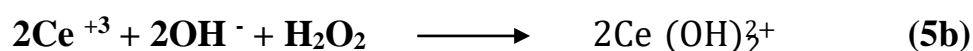
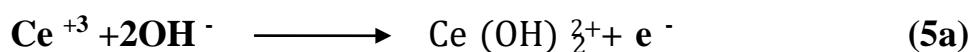
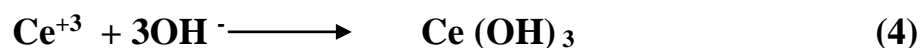
Ils sont généralement classés en le terre rare divisés en deux sous-groupes, le sous-groupe de cérium des éléments de terres rares «légers» qui comprend de La à Eu et le sous-groupe d'yttrium des éléments de terres rares «lourds», qui comprennent les éléments lanthanides restants, Gd à Lu, ainsi que l'yttrium. Le scandium, lorsqu'il est classé comme un élément de terre rare, n'est inclus pas dans les classifications légers ni lourds.

### III.2 Elaboration des revêtements électrolytiques

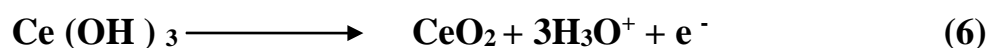
En général, l'électrodéposition cathodique de l'hydroxyde de cérium comporte deux étapes : le transport de maître et le transfert de charge. Les ions hydroxydes peuvent être produits par les trois réactions de réduction à savoir l'oxygène dissout :



La production des ions OH favorisé la formation d'un précipité d'hydroxyde de cérium sous fourme de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et /ou  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$

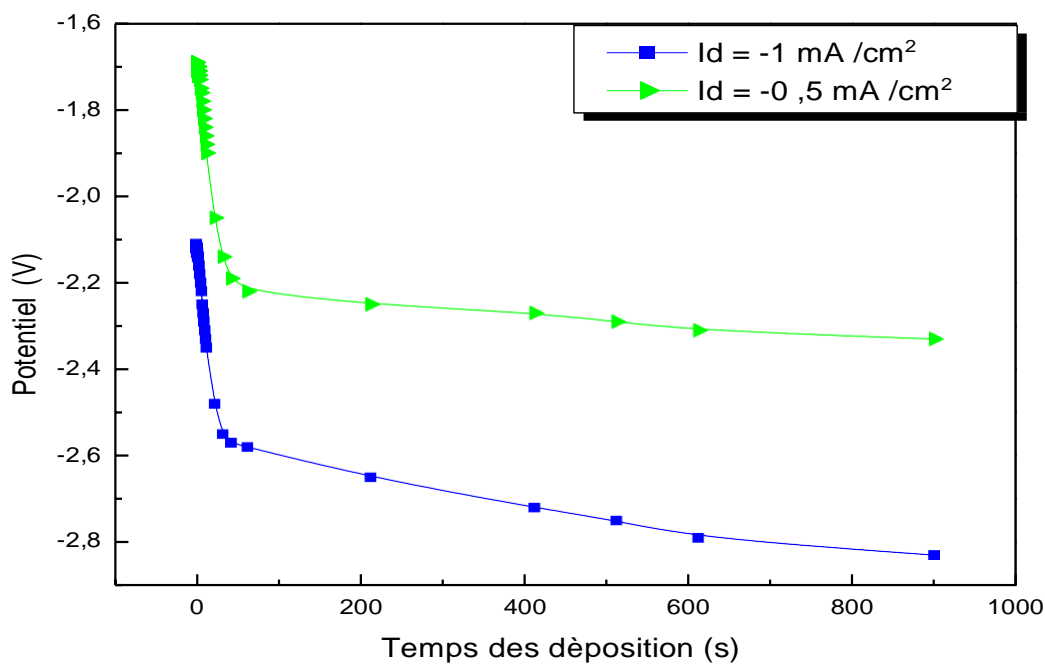


Finalement la formation de film d'oxyde de cérium résulte de l'oxydation de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  équation (6) ou bien de l'hydrolyse de  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  équation (7) :

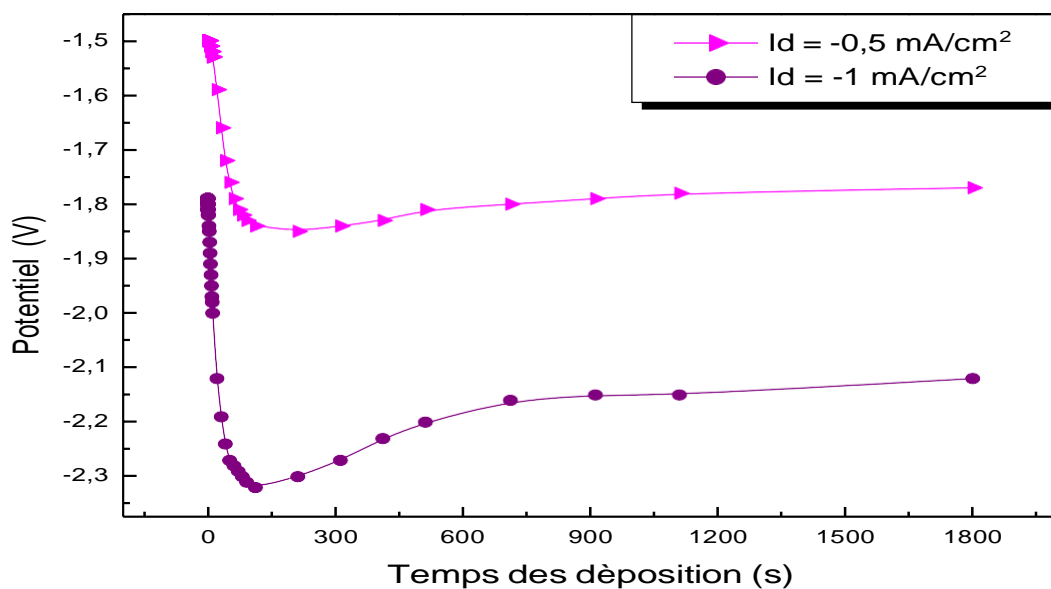


### III.3 Influence de la densité de courant

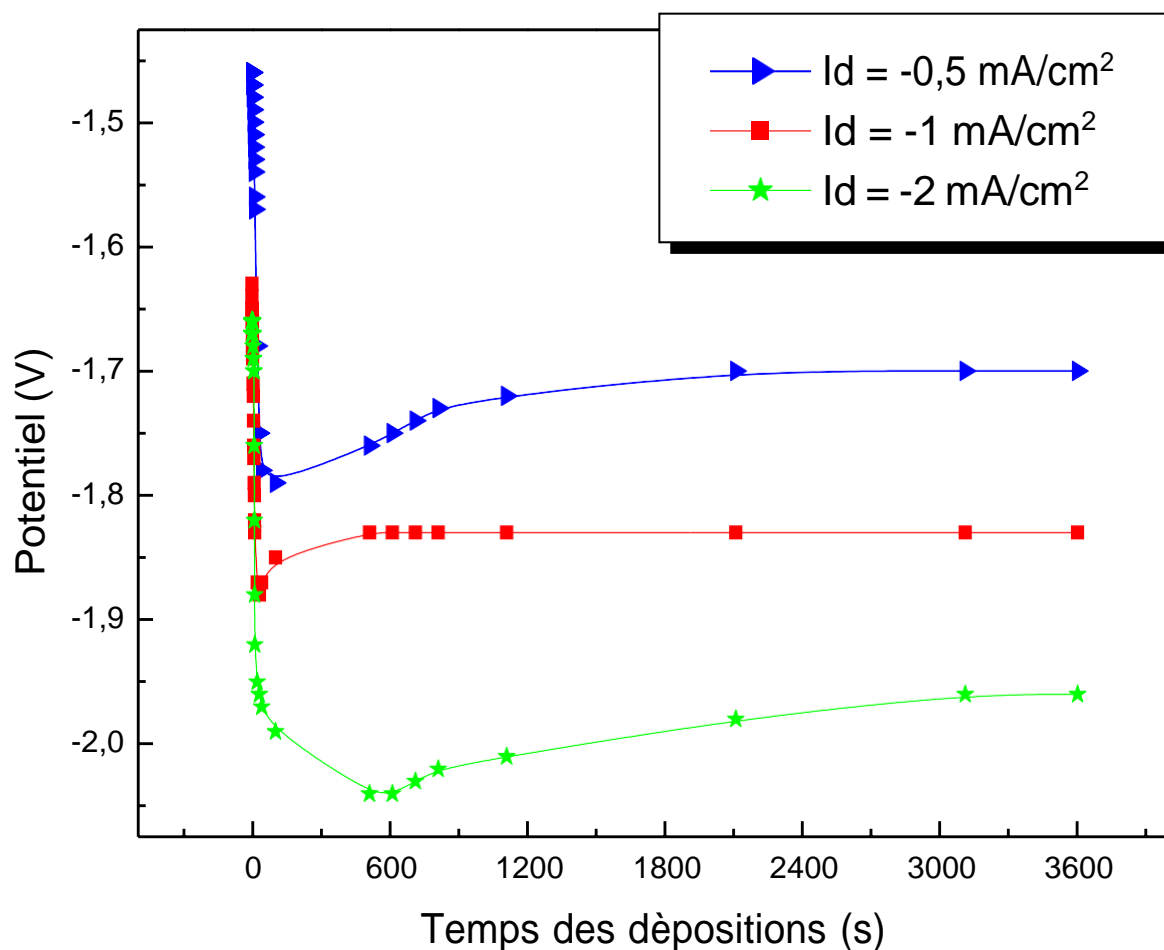
Afin d'étudier l'effet de la densité de courant sur la morphologie et l'épaisseur du film, les courbes d'électrodéposition en mode galvanostat (**GAMRY Reference 600**) ont été prises à partir d'un électrolyte aqueux mixte (50 Vol % éthanol +50 Vol % éthanol) et nitrate de cérium  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}]$  avec une concentration  $0.01\text{mol.L}^{-1}$ . Les dépôts ont été élaborés à température ambiante ( $21^\circ$ ), pendant à différents temps d'électrodéposition (900s, 1800s et 3600s) d'électrodéposition en imposant différentes densités de courant : -0.5, -1 et -2  $\text{mA/cm}^2$ . Les courbes enregistrées sont représentées sur les figures III.1 et 2 respectivement.



**Figure III.1 :** Evolution du potentiel en fonction du temps ( $T = 900 \text{ s}$ ) Pour les différentes densités de courant  $I_d = -0,5 \text{ mA/cm}^2$  et  $I_d = -1 \text{ mA/cm}^2$



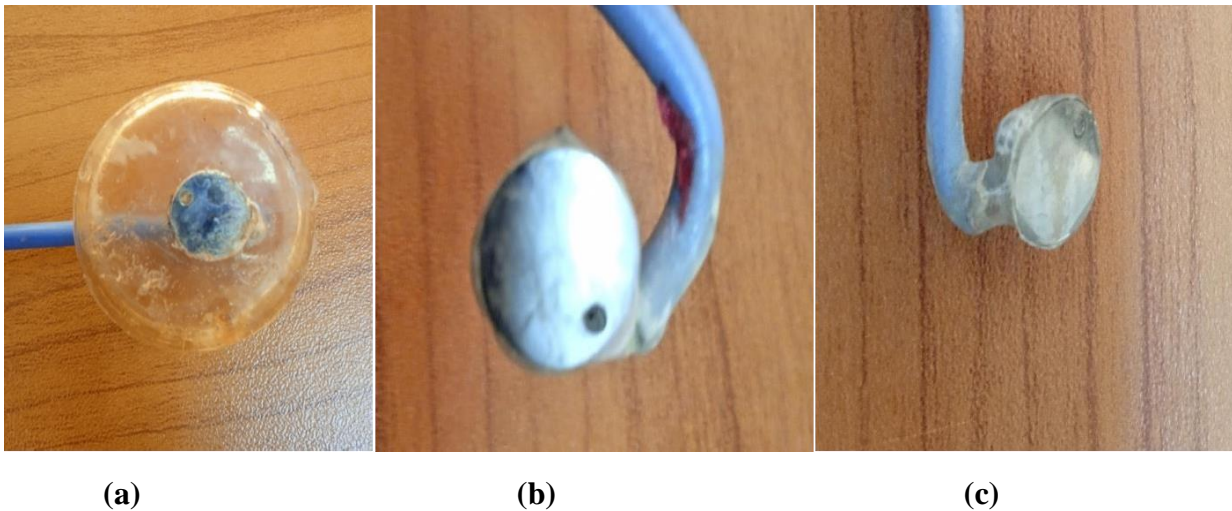
**Figure III.2 :** Evolution du potentiel en fonction du temps (1800 s) Pour les différentes densités de courant  $I_d = -0,5 \text{ mA/cm}^2$  et  $I_d = -1 \text{ mA/cm}^2$



**Figure III.3** : Evolution du potentiel en fonction du temps  $t = 3600 \text{ s}$  pour les densités de courant :  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  ,  $-1 \text{ mA/cm}^2$  et  $-2 \text{ mA/cm}^2$

La même allure a été observée pour toutes les courbes quelles que soient la densité de courant appliquée pour différents temps des dépôts. Dans un premier temps, une décroissance monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques dès les premiers instants d'électrodéposition, suivie d'une pseudo-stabilité caractérisée par une faible variation du potentiel. Cette diminution de potentiel peut être liée à l'augmentation de la résistance de l'interface due à la formation d'un film épais et moins conducteur à base de cérium et des ions  $\text{OH}^-$  sur la surface de l'électrode. Un film d'hydroxyde de faible conductivité finit par couvrir la surface, les réactions de réduction sont alors décalées vers des potentiels plus faibles.

La figure III.4 montre les photographies prises des électrodes d'alliage TA16V revêtues à différents densité de courant ( $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-1 \text{ mA/cm}^2$  et  $-2 \text{ mA/cm}^2$ ) pour de temps d'électrodéposition pour les valeurs de la 3600 s. Nous remarquons que l'épaisseur du film augmente avec la densité de courant.

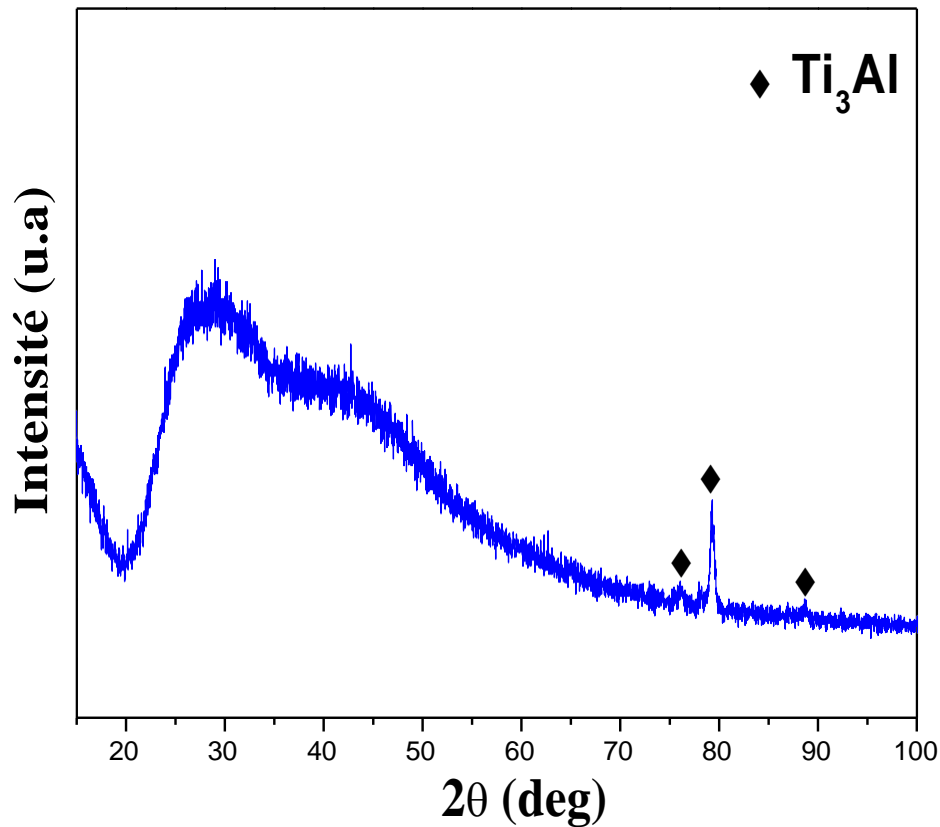


**Figure III.4 :** Les photographies des électrodes d'alliage TAL6V revêtues à différents densité de courant **(a)** :  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  **(b)** :  $-1 \text{ mA/cm}^2$  **(c)** :  $-2 \text{ mA/cm}^2$  Pour un temps d électrodépositions 3600 s

### III-4 Caractérisation structurale par DRX

#### 🚦 Cas 1 : Densité de courant $-0.5 \text{ mA/cm}^2$ et $t=3600 \text{ s}$

La figure III.5 représente la diffraction de DRX d'alliage de TA16V (wt. %) à densité de courant  $-0.5 \text{ mA/cm}^2$  pendant 3600 s. A cause de ce courant appliqué, on observe l'apparition de trois pics de cristallisation. Ces pics ont été en partie indexés par des cristaux de type  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , dans ce cas les atomes s'arrangent d'ordre à longue distance.

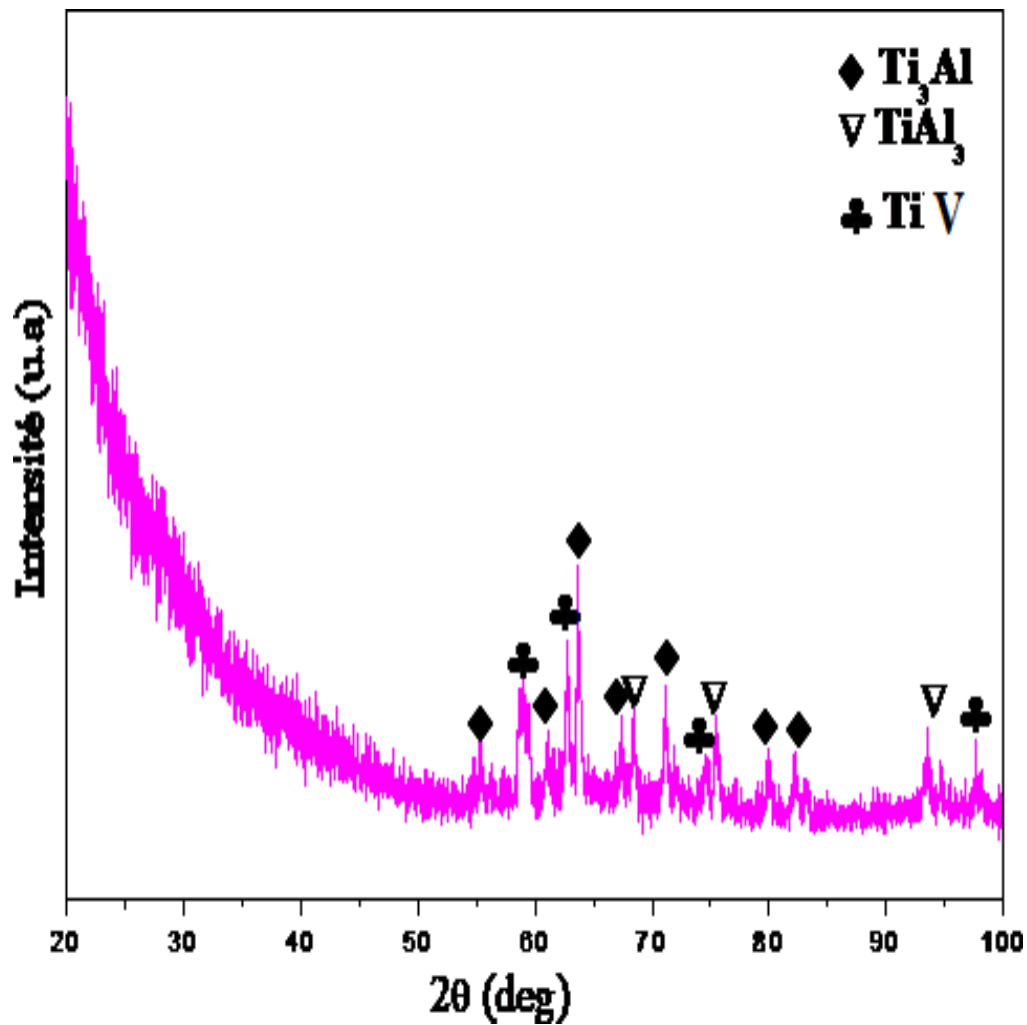


**Figure III.5:** Cliché de diffraction de XRD de T Al6V (wt. %) à  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  pendant 3600 s.

### Cas 2 : Densité de courant $-1 \text{ mA/cm}^2$ et $t=3600 \text{ s}$

Le mesure de diffraction des rayons X réalisées sur T Al6V (wt. %) a densité de courant  $-1 \text{ mA/cm}^2$  pendant 3600 s (Figure III.6) indique également la présence de germes cristallins (nombreux pics). Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_3$  et  $TiV$ .

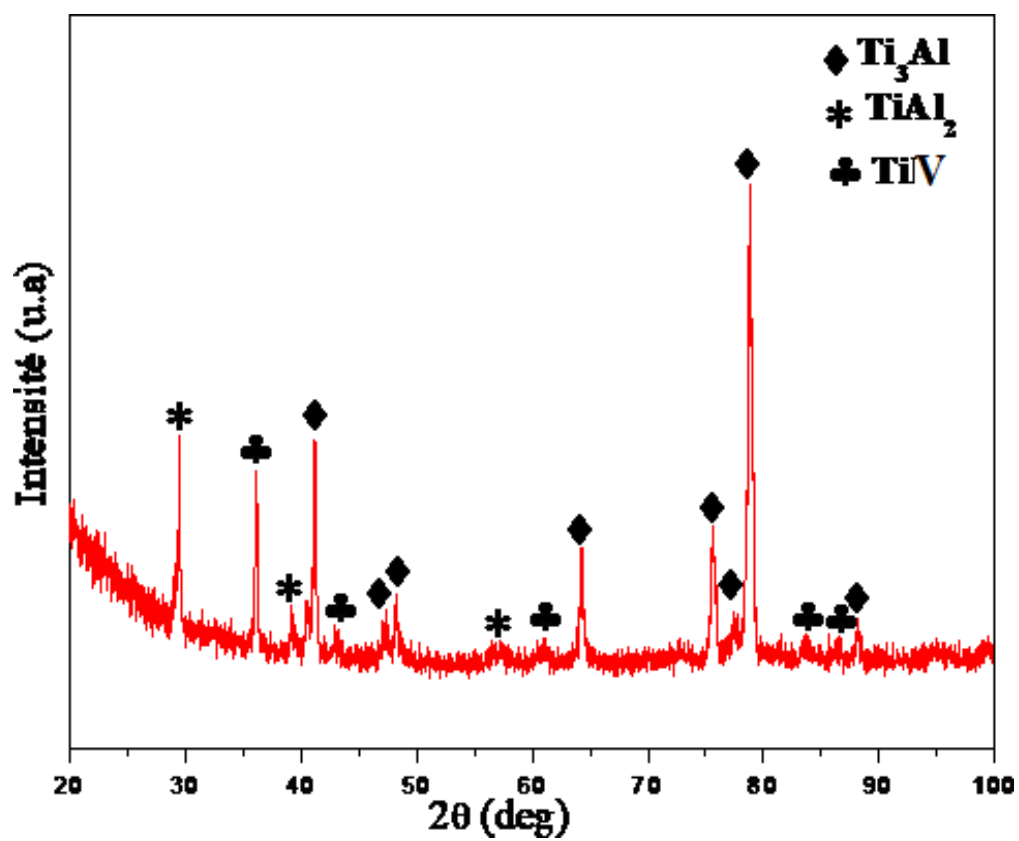




**Figure III.6:** Cliché de diffraction de XRD de TA16V (wt. %) a densité de courant  $-1 \text{ mA/cm}^2$  pendant 3600 s.

### ✚ Cas 3 : Densité de courant $-2 \text{ mA/cm}^2$ et $t=3600 \text{ s}$

Dans la figure III7, le cliché de diffraction de XRD de TA16V (wt. %) a  $-2 \text{ mA/cm}^2$  donne des pics cristallins plus fréquents. Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_2$  et  $\text{TiV}$ .



**Figure III.7 :** Cliché de diffraction de XRD de TA16V (wt. %) a densité de courant  $-2 \text{ mA/cm}^2$  pendant 3600 s.

***Conclusion générale et perspective***

L'objectif de notre travail est élaboration et caractérisation d'un revêtement de terre rare sur un alliage à base de titane.

L'étude expérimentale est dédiée à élaboration des revêtements électrolytiques à base d'oxydes de cérium sur substrat de TA16V à partir de solution de nitrate de cérium de concentration  $0.01 \text{ mol.l}^{-1}$ , les densités de courant appliquées sont de ( $I_d = -0,5, -1, -2 \text{ mA/cm}^2$ ) le temps de déposition ( $t = 900, 1800 \text{ et } 3600 \text{ s}$ ). Nous sommes intéressés en particulier au tracé des courbes du potentiel en fonction du temps d'immersion.

Le suivi du potentiel avec le temps d'immersion de l'alliage TA16V montre que le changement de l'allure de la courbe de potentiel avec le temps est lié aux réactions d'oxydation réduction se déroulant à l'interface du TA16V.

Les courbes montrent qu'une décroissance monotone et rapide du potentiel vers des valeurs très cathodiques dès les premiers instants d'électrodéposition, suivie d'une pseudo-stabilité caractérisée par une faible variation du potentiel.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que :

- ✓ Pour densité de courant  $-0.5 \text{ mA/cm}^2$  et  $t=3600 \text{ s}$ , on observe l'apparition de trois pics de cristallisation. Ces pics ont été en partie indexés par des cristaux de type  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , dans ce cas les atomes s'arrangent d'ordre à longue distance.
- ✓ Pour densité de courant  $-1 \text{ mA/cm}^2$  et  $t=3600 \text{ s}$ , la présence de germes cristallins (nombreux pics). Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_3$  et  $\text{TiV}$ .
- ✓ Pour densité de courant  $-1 \text{ mA/cm}^2$  et  $t=3600 \text{ s}$ , donne des pics cristallins plus fréquents. Les pics détectés correspondent aux phases cristallines du type  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_2$  et  $\text{TiV}$ .

En perspectives : Il serait important de compléter ce travail par :

- Technique de caractérisation tel que microscopie électronique à balayage MEB.

*Références bibliographiques*

- [1] Wafa Elamay. La couche d'alpha case des alliages de titane, 2020.
- [2] Joachim Gussone et al. Electrodeposition of titanium–vanadium alloys from chloride-based molten salts: influence of electrolyte chemistry and deposition potential on composition, morphology and microstructure. *Journal of Applied Electrochemistry*, (2020) 50:355–366
- [3] Kulkarni M, Mazare A, Gongadze E, Perutkova S, Kralj-Iglic V, Milosev I, Schmuki P, Iglic A and Mozetic M 2015 Titanium nanostructures for biomedical applications *Nanotechnology* , 2002.
- [4] Louarn G, Salou L, Hoornaert A and Layrolle P 2019 Nanostructured surface coatings for titanium alloy implants *J. Mat. Res.* 34 1892–9
- [5] Simi V S and Rajendran N 2017 Influence of tunable diameter on the electrochemical behavior and antibacterial activity of titania nanotube arrays for biomedical applications *Mater Charac.* 129 67–9
- [6] Lütjering G, Williams JC. *Titanium*. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2007.
- [7] Champin B, De Gélas B. *Traitements thermiques des alliages de titane*. Tech. Ing. 1983;REF M1335.
- [8] Sabrina selva, *corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire de réacteur a eau pressurisée effet des paramètres environnementaux* , these doctorat 2016.
- [9] Lütjering, G., Williams, J.C., *Titanium*. Springer Science & Business Media. 2007
- [10] Combres Y., Champin B., *Traitements thermiques des alliages de titane*, *Techniques de l'Ingénieur*, M-1-335, (2013).
- [11] Leyens, C., Peters, M. (Eds.), *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Wiley. 2003
- [12] Jousset, H., 2008. *Viscoplasticité et microstructures d'un alliage de titane: effets de la température et de la vitesse de sollicitation*. Thèse Ecole Mines Paris 289. 2008
- [13] S. Hemery, P. Villechaise et D. Banerjee. *Microplasticity at room temperature in  $\alpha/\beta$  titanium alloys* . In : *Metallurgical and Materials Transactions A* 51.10 (oct. 2020), p. 4931–4969 (cf. p. 48).

- [14] S. Hanada et O. Izumi. Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys .
- [15] M. J. Donachie, Titanium: A Technical Guide, 2nd Edition. ASM International, 2000.
- [16] G. Lütjering et J. C. Williams, Titanium, 2e éd. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [17] Paul K. Chu; XinPei Lu. Technologie Plasma Basse Température : Méthodes et Applications. Presse CRC. p. 455.ISBN \_ 978-1-4665-0991-7. 2013.
- [18] S. Pouzet , fabrication additive de composites a matrice titane par fusion laser de poudre projetée. Paris, ENSA, 2015.
- [19] F.Hamon,Thèse Doctorat, Ecole doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique, France, (2006).
- [20] Combres Y., Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Matériaux Métalliques, M 557, vol. M2III (1999).
- [21]S. L. Semiatin, V. Seetharaman, et I. Weiss, Hot working of titanium alloys—An overview , Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing, Minerals, Metals and Materials Society, 1997.
- [22]G.T.Gray,G. Luetjering, J.C. Williams, The influence of oxygen on the structure,fracture, and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Wt Pct Al, Metallurgical Transactions A, 21 (1990) 95-105.
- [23] A.M. Chaze, C. Coddet, Influence of aluminium on the oxidation of titanium between 550 and 750°C, Journal of the Less-Common Metals, 157 (1990) 55-70.
- [24] J. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram, J. P. E. D. 27 (3) (2006) 255–277.
- [25] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, (2007).
- [26] P. Poupeau, Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires, (1978).
- [27] P. WALDNER, G. ERIKSSON, Thermodynamic modeling of the system titanium-oxygen, Calphad, Vol. 23, p 189-218, 1999.

- [28] J. UNNAM, R.N. SHENOY, R.K. CLARK, Oxidation of commercial purity titanium, *Oxidation of Metals*, Vol. 26, Nos. 3/4, 1986.
- [29] A.R. EBRAHIMI, F. ZAREI, R.A. KHOSROSHAHI, Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy, *Surface & Coating Technology*, Vol.203, p 199-203, 2008.
- [30] M. DESCHAMPS, B. HADJ SASSI, Amélioration des caractéristiques de frottement de l'alliage de titane TA6V par dissolution d'oxygène et durcissement superficielle contrôlés, *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 69, p 93-105, 1980.
- [31] M. MICHIELS, S. KONSTANTIDINIS, R. SNYDERS, La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsion de haute puissance (HIPIMS), *Techniques de l'ingénieur*, Référence in207, 10 octobre 2013.
- [32] T.R. ESCH, I. GADACZEK, T. BREDOW, Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase-A comparative DFT study, *Applied Surface Science*, Vol. 288, p 275-287, 2 .
- [33] Yuliy D .Gamburg . *Theory and pPractice of Metal Electrodeposition* ,2011 .
- [34] Christophe Aronica, Erwann Jeanneau, octobre 2009.
- [35] B.SEHOUL, Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux à base de terre rares méthode de premier principe, Thèse de doctorat, Université de Djillali Liabes (2019).