

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN

PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présenté par :

Mendi Sara

Thème :

**Etude Ab-initio de l'influence des éléments de
métaux de transition sur la stabilité et le
comportement mécanique des alliages à base de
TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn)**

Soutenue le : 30 / 06 / 2019 devant le jury :

Mr. T. BOUCHAOUR	Professeur	Président	Université de Tlemcen
Mlle. H. SI ABDELKADER	MCA	Examinatrice	Université de Tlemcen
Mr. G. MERAD	Professeur	Encadreur	Université de Tlemcen
Mlle. O. OUADAH	Doctorante	Co-Encadreur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2018-2019

*R*emerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail de mémoire a été réalisé dans la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie.

Je remercie tout d'abord mes parents et mes frères qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite de ce travail.

*Je remercie Mr **MERAD Ghouti**, professeur à l'université de Tlemcen pour avoir acceptée d'encadrer mon travail, pour sa rigueur scientifique, ses conseils avisés et ses efforts de procurer les meilleures conditions de travail.*

*Je tiens vivement à exprimer mes profonds remerciements à Mlle **OUADAH Ouahiba**, Doctorante à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, sa cordialité, son suivi permanent et surtout à son aide pour la réalisation de ce mémoire. Si je me permets de vous dire que vous n'êtes plus qu'une co-encadreur pour moi, mais plutôt une sœur. Je suis très reconnaissante de votre contribution.*

*J'adresse mon plus haut respect et ma sincère gratitude à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de participer à la commission d'examen. J'adresse mes vifs remerciements au Professeur **Toufik BOUCHAOUR** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je tiens à remercier également Mlle **Hayet SI ABDELKADER**, maitre de conférences à l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

Je passe mes remerciements à toute l'équipe de la Division Etude et Prédiction des matériaux (DEPM).

Enfin, je remercie tous mes collègues de ma promotion depuis la première année et ceux du Master 2, c'est un grand plaisir pour moi de partager avec vous durant toutes ces années les différentes expériences collectives.

« Vous ne pouvez choisir ni comment mourir, ni quand. Mais vous pouvez décider de comment vous allez vivre. Maintenant. »

Joan Baez

Table des matières

Introduction générale.....	11
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Les composés intermétalliques à base d'aluminium.....	14
2. Intérêt et applications des alliages à base d'aluminium.....	15
3. Aluminure de titane (TiAl).....	16
3.1 Diagramme de phase.....	16
3.2 Structures cristallographiques.....	18
3.3 Principaux microstructures.....	20
3.4 Défauts structuraux.....	23
3.4.1 Défauts ponctuels (0 D).....	23
3.4.2 Défauts linéaires (1 D).....	24
3.4.3 Défauts surfaciques (2 D).....	26
3.4.4 Défauts volumiques (3 D).....	28
4. Origine de la fragilisation des aluminures de titane (TiAl).....	29
4.1 . Rupture et plasticité.....	29
4.1.1 La limite d'élasticité.....	29
4.1.2 La rupture.....	30
4.1.3 La ductilité.....	32
4.1.4 Les matériaux fragile.....	32
4.1.5 La ténacité.....	33
4.1.6 Processus de déformation.....	33
5. Influence des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques.....	36
Références.....	39

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

1. Introduction.....	43
2. Equation de Schrödinger.....	43
3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	44

4. Approximation de Hartree Fock.....	44
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	45
5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	46
5.2. Equations de Kohn et Sham.....	47
5.3. Approximations de la densité locale (LDA).....	48
5.4. Approximations du gradient généralisé (GGA).....	49
6. Pseudo potentiels.....	49
6.1. Pseudo potentiel à norme conservée.....	50
6.2. Pseudo potentiel ultra soft.....	51
6.3. Formalisme PAW.....	51
7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).....	51
Références.....	53

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Détails de calcul.....	56
2. Propriétés et stabilités structurales des alliages à base de TiAl-M.....	57
2.1. Test de convergence de l'alliage binaire TiAl.....	57
2.2. Optimisation et la stabilité structurale de l'alliage binaire TiAl.....	57
2.3. Addition de métaux de transition dans le TiAl.....	59
2.3.1. Le site préférentiel.....	60
2.3.2. La variation des paramètres de maille.....	61
3. Propriétés élastiques et mécaniques des alliages à base de TiAl-M.....	62
3.1. Constantes élastiques.....	62
3.2. Propriétés mécaniques.....	66
4. Structure électronique des alliages à base de TiAl-M.....	68
Références.....	70

Conclusion générale.....73

Table des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique	
Tableau 1. : Comparaison entre les propriétés physiques des aluminures.....	14
Tableau 2. : Les constantes élastiques de Ti16Al16, Ti15Al16M et/ou Ti16Al15M calculées par les méthodes de premiers principes.....	38
Chapitre III : Résultats et discussions	
Tableau 1. : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a, c/a), le module de compression B_0 et l'enthalpie.....	58
Tableau 2. Les enthalpies de formation calculées en (eV/at.) des deux systèmes ($Ti_{1-x}Al-M_x$) et ($TiAl_{1-x}-M_x$) pour la phase $L1_0$ du TiAl.....	61
Tableau 3. : Tableau récapitulatif de la variation des paramètres de maille des alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) dans la structure $L1_0$	62
Tableau 4. : Contraintes de déformation utilisée pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure tétragonale	64
Tableau 5 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa de l'intermétallique TiAl cristallisant dans la phase tétragonale ($L1_0$) et ses alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn).....	65
Tableau 6 : Les propriétés mécaniques des alliages à base de TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn).....	67

Table des figures

Chapitre I : Etude bibliographique	
Figure 1 : Section longitudinale d'un réacteur aéronautique de Rolls Royce plc U.K. Les flèches montrent les applications potentielles initialement envisagées des TiAl.....	15
Figure 2 : Moteur GENx (GE) à gauche et LEAP (CFM) à droite.....	16
Figure 3 : Diagramme de phase Ti – Al d'après Murray.....	17
Figure 4 : Diagramme de phase Ti - Al révisé par Mc Cullough et al et Huang et al.....	18
Figure 5 : Représentation schématiquement de la structure $L1_0$ de la phase γ -TiAl.....	19
Figure 6 : Représentation schématique de la maille ordonnée DO19 de la phase α_2 - Ti ₃ Al.....	19
Figure 7 : Représentation schématique de la structure cristalline de la phase β_0 -TiAl (B2).....	20
Figure 8 : Domaines de température associés aux diverses microstructures.....	21
Figure 9 : Micrographies optiques des différentes microstructures de l'alliage Ti-48Al-2Cr.....	22
Figure 10 : Représentation d'une lacune ponctuelle (Le tube à vide comprend une rangée de Ti et une rangée de Al une lacune).....	23
Figure 11 : Représentation d'atome étranger en insertion.....	24
Figure 12 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers (atome en substitution).....	24
Figure 13 : Représentation schématique de dislocations : réseau parfait et réseau contenant une dislocation coin.....	25
Figure 14 : Représentation schématique de dislocations : réseau parfait et réseau contenant une dislocation vis.....	25
Figure 15 : Représentation schématique de dislocations : réseau contenant une partie de boucle de dislocation combinant dislocation vis et coin.....	25
Figure 16 : Exemple de dislocation : vue générale de la microstructure de déformation en TiAl formée selon $\frac{1}{2}[110]$ ($\bar{1}11$) à 4% de déformation de cisaillement résolue à température ambiante.....	25
Figure 17 : Représentation schématique de l'arrangement des atomes au niveau d'un joint de grain dans un échantillon poly-cristallin.....	26

Figure 18 : Microstructure d'un joint de grain dans l'alliage TiAl.....	26
Figure 19 : Représentation d'un exemple de γ -TiAl le maclage se produit dans un plan dense (111) dans la direction $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$, les symboles remplis représentent des atomes de Ti, les symboles ouverts sont Al les atomes situés au-dessus et au-dessous du plan de dessin.....	27
Figure 20 : Alliage Ti-48Al-6Nb poreux : Structure des pores.....	28
Figure 21 : a) Précipité cohérent : continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice. b) Précipité semi-cohérent : les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces. c) Précipité incohérent.....	29
Figure 22 : Evolution de la limite d'élasticité et élongation en fonction de la température.....	29
Figure 23 : Evolution de la limite d'élasticité de différents alliages possédant diverses Microstructures en fonction de la température.....	30
Figure 24 : Microstructure de Rupture intra-granulaire et une rupture inter-granulaire Décohésion en raison des macles de déformation pour l'alliage TiAl.....	31
Figure 25 : Caractéristiques fractographiques de la microstructure de grains γ équiaxes dans des alliages TiAl à deux phases.....	31
Figure 26 : Variation de la ductilité de matériaux de différentes microstructures avec la température.....	32
Figure 27 : Évolution de la ductilité et de la ténacité des alliages à base γ en fonction de la taille du grain γ	33
Figure 28 : Processus de fracture dans la microstructure γ équiaxe de l'alliage TiAl biphasé Ti-47Al-2.6Nb-2 (Cr + V) à 25 ° C.....	33
Figure 29 : Systèmes de déformation par dislocations ordinaires de la phase γ TiAl.....	34
Figure 30 : Vecteurs de Burgers des deux types de super-dislocations possibles dans la phase γ -TiAl.....	35
Figure 31 : Images de faisceau faible de $\frac{1}{2} [11\bar{2}]$ super-dislocation se dissociant en deux partiels dans Ti-48 at.% Al.....	35
Figure 32 : Des images au MEB d'alliages Ti42Al avec différentes teneurs en Ta.....	37
Figure 33 : Les micrographies des microstructures de Ti-45Al-xMo avec : (a) x = 1, (b) x = 2, (c) x = 3, (d) x = 4.....	37
Figure 34 : Les micrographies des microstructures de Ti-45Al-xMo après recuit, (a) x = 1, (b) x = 2 ; (c) x = 3 ; (d) x = 4.....	38

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

Figure 1 : Pseudo potentiel à norme conservée.....50

Figure 2 : Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée.....51

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure 1 : La phase de l'intermétallique TiAl : La phase γ -TiAl ($L1_0$).....56

Figure 2 : Test de convergence sur l'énergie de coupure et le nombre de points k.....57

Figure 3 : Variation des énergies totales en fonction du volume pour l'alliage binaire TiAl cristallisant dans la structure tétragonale γ ($L1_0$).....59

Figure 4 : la supercellule de la phase γ -TiAl ($L1_0$) de l'intermétallique TiAl59

Figure 5 : Densités d'états électroniques totales et partielles de TiAl en structure $L1_0$69

Figure 6 : Densités d'états électroniques des alliages avec des éléments ternaires TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) en structure $L1_0$69

Introduction générale

Dupuis quelques années, les alliages à base du composé intermétallique TiAl connaissent un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique, en vue d'applications structurales dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile. Grâce à leurs propriétés, ils peuvent être aussi des candidats à fort potentiel et jouer un rôle clé dans des applications militaires (balistique, blindage, ...).

Les avantages qui justifient l'intérêt pour les alliages intermétalliques à base de TiAl incluent :

- Leur faible densité comparée à celle des alliages à base de nickel.
- Leur résistance à l'oxydation (qui résulte de leur teneur en aluminium élevée comparée à celle des alliages de titane classique).
- Leur stabilité thermique, leur faible sensibilité aux surchauffes structurales ainsi que leur température de fusion élevée (associés à leurs structures stables et ordonnées).
- Leur bonne tenue au fluage.

Cependant, l'utilisation du TiAl dans l'industrie aéronautique est restée très limitée à cause de défauts. Leur résistance mécanique faible aux basses et moyennes températures couplée à leur faible ductilité comparativement à celle des alliages métalliques classiques leur forte sensibilité à la composition ; leur fragilité et leur faible ténacité qui limitent fortement la taille de défauts (fissures) acceptables à de très faibles valeurs leur corrosion dans les domaines de températures intermédiaires (500 – 900°C) ; leur fragilisation après exposition même très brève à température élevée et enfin la dispersion de leurs propriétés mécaniques aux basses températures. Leur mise en œuvre reste difficile à cause de leur fragilité (ce qui rend difficile les procédés nécessitant un minimum de déformation tels que le forgeage et l'usinage), ou à cause de leur comportement en solidification (pour les procédés nécessitant la fusion tels que la fonderie, et le soudage). Cette dispersion de propriétés peut être imputable non seulement à l'hétérogénéité des microstructures inhérente aux procédés d'élaboration et de mise en forme (exemple du forgeage qui produit des zones lamellaires étendues au milieu d'une structure à petits grains équiaxes), mais aussi à l'hétérogénéité des textures relative à l'orientation des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation mécanique

Au cours des dix dernières années, l'industrie aéronautique a particulièrement investi dans le développement d'alliages biphasés α_2/γ , majoritairement γ , permettant d'atteindre des

niveaux de ductilité plus élevés. Malgré de grandes avancées technologiques, leur utilisation est encore freinée par la variabilité de leurs propriétés mécaniques, spécifiquement leur fragilité, et le fort coût des procédés de fabrication permettant un meilleur contrôle de la composition chimique et de la microstructure. En effet, plusieurs techniques ont été adoptées pour remédier cette situation, parmi lesquelles on trouve la technique d'addition des éléments de métaux de transition.

L'objectif du présent travail de mémoire a été la compréhension de rôle des éléments de métaux de transition $M = (\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Zn})$ du point de vue stabilité de l'intermétallique TiAl , et de voir aussi l'effet de ces éléments sur les propriétés mécaniques en massif.

Ce manuscrit comporte trois chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des connaissances et des travaux relatifs aux caractéristiques microstructurales et aux propriétés mécaniques générales des alliages intermétalliques TiAl .

Dans le second chapitre, on décrit le formalisme théorique des méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre, fait l'objet des résultats de calcul que nous avons effectué avec le code de calcul VASP, en utilisant l'approximation GGA-PBE. La présente étude vise à déterminer les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de l'intermétallique TiAl et ses alliages TiAl-M ($M : \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

C

hapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les composés intermétalliques à base d'aluminium

Le terme « intermétallique » désigne la classe de matériau obtenu par combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques et dont la structure cristalline est différente à celle des métaux qui le constituent. Pour désigner ces composés, de nombreux auteurs utilisent soit le terme « d'alliages intermétalliques », soit celui de « composés intermétalliques ». Ces composés se forment du fait que les forces de liaison deviennent plus importantes entre atomes de natures différentes comparées à celles des liaisons entre atomes identiques [2]. Aujourd'hui, il existe des milliers de nuances d'intermétalliques (10 000 pour les composés binaires et 500 000 des composés ternaires), mais la famille la plus étudiée c'est celle des composés intermétalliques à base d'aluminium (aluminures) par exemple les aluminures de Nickel (NiAl, Ni₃Al, NiAl₃...), de Titane (TiAl, Ti₃Al, TiAl₃...), de Fer (FeAl, Fe₃Al, FeAl₃...). Les alliages intermétalliques se caractérisent par une dureté très grande alliée à une fragilité marquée dans certaines gammes de température. Ils ont également en commun une température de fusion très élevée (1440 °C pour le TiAl et 1640 °C pour le NiAl) et surtout des bonnes propriétés mécaniques à haute température. Les aluminures possèdent des propriétés spécifiques dues à la présence d'aluminium. Ils présentent une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion. Une couche d'alumine (Al₂O₃) se forme à leur surface procurant ainsi une protection efficace. Une autre particularité intéressante est leur faible densité, souvent en dessous de 6 g.cm⁻³, ce qui leur confère un avantage décisif pour des pièces embarquées tournant à grande vitesse par rapport aux alliages habituellement utilisés pour des tenues à haute température, comme le superalliage à base de nickel qui possède une densité plus élevée.

Tableau I.1 : Comparaison entre les propriétés physiques des aluminures [1].

Intermetallic Compound	Crystal Structure	Melting Temperature (°C)	Density ($\frac{g}{cm^3}$)	Young's Modulus (GPa)
FeAl	Ordered BCC	1250–1400	5.6	263
NiAl	Ordered FCC (B2)*	1640	5.9	206
Ni ₃ Al	Ordered FCC (L1 ₂)*	1390	7.5	337
TiAl	Ordered tetragonal (L1 ₀)*	1460	3.8	94
Ti ₃ Al	Ordered HCP	1600	4.2	210
MoSi ₂	Tetragonal	2020	6.31	430

I.2. Intérêt et applications des alliages à base d'aluminium

Les alliages intermétalliques constituent une nouvelle classe de matériaux de structure pour des applications très variées : spatiales, automobiles, aéronautiques etc ...

Le composé TiAl fascine également l'industrie de l'automobile qui cherche des matériaux résistants en température pour les composants rotatifs et alternatifs des moteurs fonctionnant à grande vitesse. Ces alliages sont aussi attractifs par leur haute conductivité thermique. La résistance spécifique à la traction ainsi qu'à la fatigue des alliages à base de TiAl à haute température est supérieure à celles des matériaux conventionnels de l'automobile tels que l'acier réfractaire austénitique et les superalliages à base de nickel. Pour répondre à ces exigences, de nouveaux matériaux sont indispensables pour réduire la masse et assurer une tenue à haute température supérieure à celles de l'acier austénitique ou des superalliages à base de nickel. Les dimensions des dispositifs pourraient également être réduites par l'emploi des composés intermétalliques [20].

Les alliages à base de TiAl ont attiré l'attention industrielle et ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années, visant leur développement pour des applications dans les turbines aéronautiques. Les pièces concernées incluent les aubes de compresseur axial, les aubes de turbine basse pression ainsi que les parties statiques de la chambre de combustion, l'objectif étant de remplacer les alliages à base de nickel couramment employés qui ont des densités comprises entre 7 à 7,5 g.cm⁻³ par de nouveaux matériaux plus légers [2].

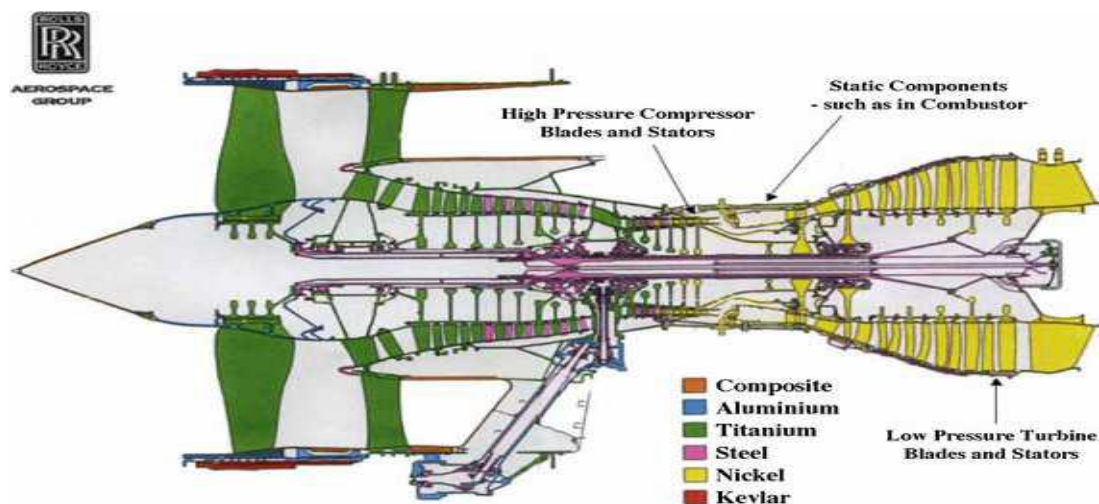


Figure I.1 : Section longitudinale d'un réacteur aéronautique de Rolls Royce plc U.K. Les flèches montrent les applications potentielles initialement envisagées des TiAl [2].

Ces alliages atteignent aujourd'hui le stade de maturité industrielle pour réaliser avec l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb (alliage GE), des aubes de turbines basse pression des moteurs GENx de « General Electric » commercialisé en 2014 et LEAP de CFM International commercialisé en 2015. [3]



Figure I. 2 : Moteur GENx (GE) à gauche et LEAP (CFM) à droite [3].

L'alliage GE est un alliage biphasé basé sur les composés intermétalliques α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl. Suivant les traitements thermiques, quatre types de microstructures peuvent être obtenus, aux propriétés antagonistes [3].

I .3. Aluminure de titane (TiAl)

I. 3.1. Le diagramme de phases à l'équilibre

Le diagramme de phases utilisé comme référence jusqu'en 1989 est établi par Murray en 1986 (Fig. I.3). Il est issu d'une corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux acquis depuis les années 50 [29,30]. En 1989, un nouveau diagramme a été proposé par Mc. Cullough et al. [31,32] pour des alliages Ti-Al contenant 40 à 55 at. % d'aluminium. Ce diagramme révisé (Fig. I. 3) incorpore deux péritectiques $L + \beta \rightarrow \gamma$ et $L + \alpha \rightarrow \gamma$, et étend le domaine à des températures plus élevées. Les mêmes changements dans le diagramme, basés sur des observations métallographiques après traitements thermiques et sur les résultats de dilatomètre, ont été proposés par Huang et al. [33,34]. Ces changements portent sur la partie du diagramme supérieure au transus α (transition $\alpha / \alpha + \gamma$). Le domaine des basses températures, inférieures au palier eutectoïde, reste inchangé [4].

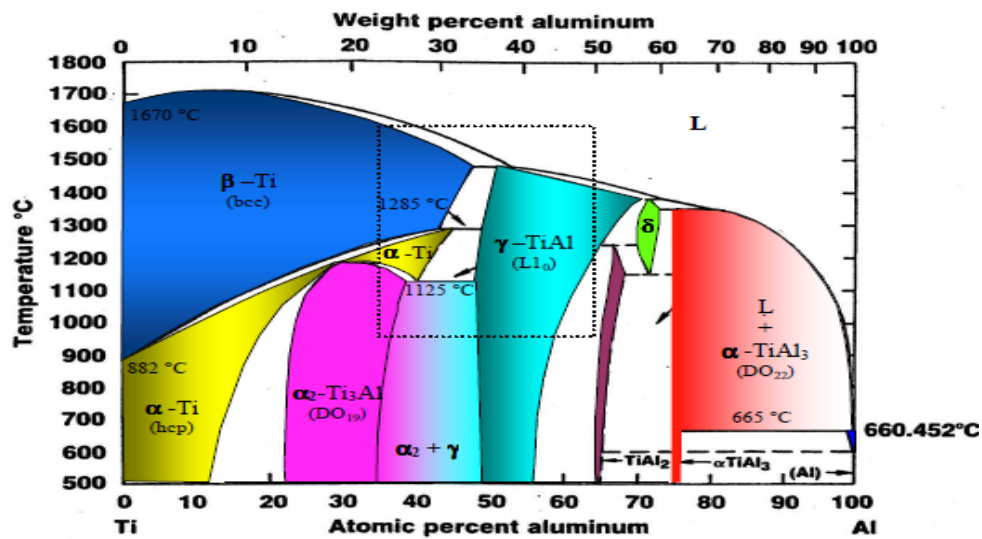


Figure I.3 : Diagramme de phase Ti – Al d'après Murray [29,30].

Le diagramme de phases à l'équilibre du système binaire TiAl comporte huit phases différentes :

- L : la phase liquide,
- β-Ti (bcc) et α-Ti (hcp) : deux solutions solides primaires d'aluminium dans le titane. Elles sont issues des deux formes allotropiques du Ti. La transformation allotropique du titane, β-Ti (bcc) → α-Ti (hcp), se produit à 882 °C.
- α₂-Ti₃Al : solution solide intermédiaire, hexagonale ordonnée de type DO₁₉, issue de la phase primaire α-Ti.
- γ-TiAl : solution solide intermédiaire, tétragonale ordonnée de type L₁₀.
- TiAl₂ : solution solide intermédiaire.
- δ : solution solide intermédiaire.
- TiAl₃ : composé défini à fusion non congruente.

Le diagramme présente aussi :

- quatre paliers péritectiques caractérisés par les transformations suivantes :
 - à 1487,5 °C : β-Ti (47,70 %) + L (53 %) ⇌ γ-TiAl (51,2 %).
 - à 1450,5 °C : γ-TiAl (70,5 %) + L (73,5 %) ⇌ δ- (71,5 %).
 - à 1346,8 °C : δ- (73,1 %) + L (80,8 %) ⇌ γ-TiAl₂ (75 %).
 - à 665 °C : Ti₃Al (75 %) + L (99,75 %) ⇌ α-Al (98,75 %).

- deux paliers péricectoides caractérisés par les transformations suivantes :
 - à 1285 °C : $\beta\text{-Ti} (\%) + \gamma\text{-TiAl} (\%) \Leftrightarrow \alpha\text{-Ti} (\%)$
 - à 1285 °C : $\gamma\text{-TiAl} (\%) + \delta (\%) \Leftrightarrow \text{TiAl}_2 (\%)$
- deux paliers eutectoïdes caractérisés par les transformations suivantes :
 - à 1150 °C : $\delta - (71,5 \%) \Leftrightarrow \text{TiAl}_2 (67,66 \%) + \alpha\text{-TiAl}_3 (75 \%)$
 - à 1125 °C : $\alpha\text{-Ti} (40,36 \%) \Leftrightarrow \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al} (38,75 \%) + \gamma\text{-TiAl} (50,5 \%)$ [4].

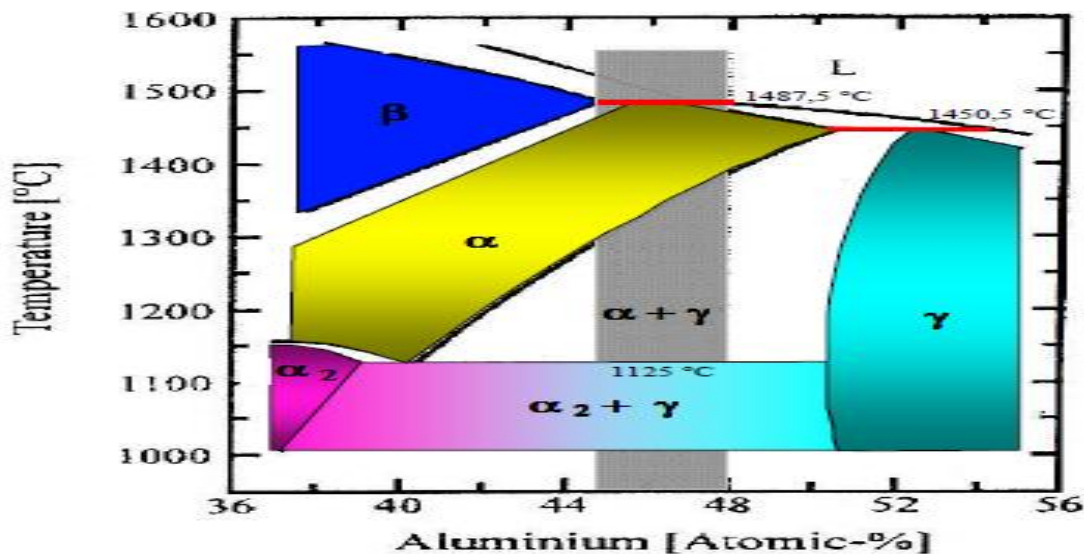


Figure I.4 : Diagramme de phase du TiAl révisé par Mc Cullough et al [31,32] et Huang et al [33,34].

I. 3.2 Structures cristallographiques

I. 3.2.1 La phase $\gamma\text{-TiAl}$: Figure (I-5)

Cette structure tétragonale (quadratique) est construite d'un réseau de Bravais de type cubique à faces centrées.

❖ Paramètres de Réseau : $a=3.977 \text{ \AA}$ [37]

$c/a=1.02 \text{ \AA}$ [37]

❖ Motifs : 2 motifs (Ti et Al)

❖ Positions : Ti : $(0, 0, 0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Al : $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

❖ Prototype : $L1_0$

❖ Groupe spatial : $P4/mmm$

Son domaine d'existence est situé entre 48 at.% et 69,5 at.% d'aluminium [5].

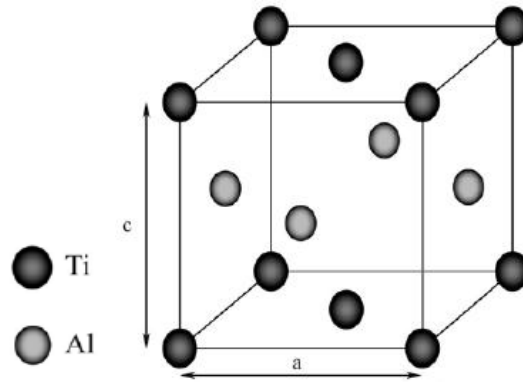


Figure I.5 : Représentation schématiquement de la structure $L1_0$ de la phase γ -TiAl [5].

I 3.2.2 La phase α_2 - Ti_3Al : (Figure I.6)

Cette structure hexagonale ordonnée est construite d'un réseau de bravais de type hexagonal compact.

❖ Paramètres de Réseau : $a_\alpha = 5.74 \text{ \AA}^{[4]}$ $c_\alpha = 4.62 \text{ \AA}^{[4]}$

❖ Motifs : 2 motifs (Ti et Al)

❖ Positions : Ti : $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

$$(\frac{1}{3}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}) (\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}) (\frac{5}{6}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$$

$$Al : (0, 0, 0) (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$$

❖ Prototype : DO_{19}

❖ Groupe spatial : $P6_3/mmc$

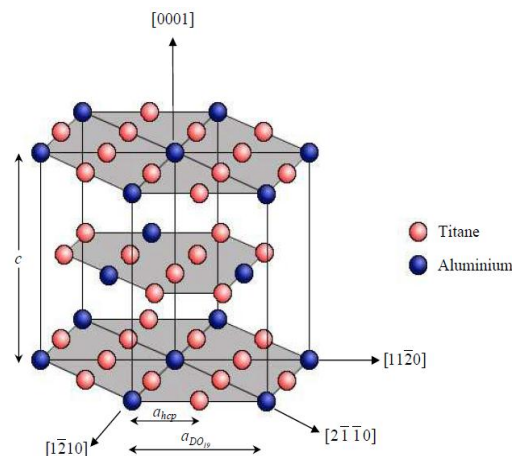


Figure I.6 : Représentation schématique de la maille ordonnée DO_{19} de la phase α_2 - Ti_3Al [4].

I 3.2 .3 La phase : β TiAl : (Figure I.7)

Cette structure cubique est construite sur le réseau de Bravais : cubique centré

- ❖ Paramètres de Réseau : $a=3.16 \text{ \AA}$ ^[38]
- ❖ Motifs : 2 motifs (Ti et Al)
- ❖ Positions : Ti : (0, 0, 0)
Al : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- ❖ Prototype : B2
- ❖ Groupe spatial : Pm-3m

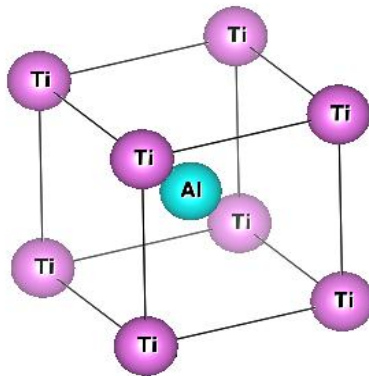


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure cristalline de la phase β_0 -TiAl (B2).

I. 3.3. Principales microstructures

Dans le cas des alliages présentés dans ce mémoire, les trois phases introduites précédemment ne présentent pas de domaine monophasé aux températures d'utilisation. Les microstructures obtenues sont alors composées d'au moins deux phases. Afin d'obtenir une bonne homogénéité de la microstructure et les propriétés mécaniques requises, il est nécessaire de travailler, lors de l'élaboration du matériau, dans des domaines de température du diagramme d'équilibre existants au-dessus de 1100°C. Quatre types de microstructure peuvent alors être obtenus : Proche γ , duplex, proche lamellaire et lamellaire. Leurs domaines de température sont respectivement notés D1, D2, D3 et D4 sur la figure I-8. Les températures encadrant ces domaines ne sont pas données précisément, car elles dépendent de plusieurs facteurs comme la quantité d'aluminium, la nature des éléments d'addition, la vitesse de chauffage [8].

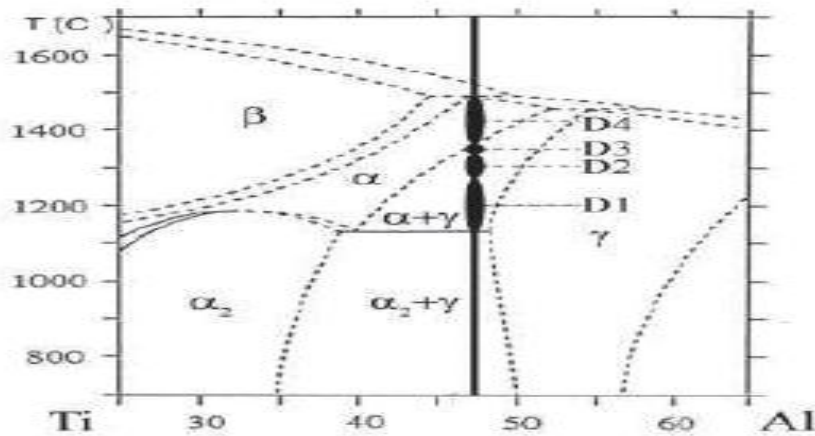


Figure I.8 : Domaines de température associés aux diverses microstructures.

D1 : Proche γ

D2 : Duplex

D3 : proche lamellaire

D4 : Lamellaire

Les proportions d'éléments Ti et Al sont exprimées en % atomiques [8].

I.3.3.1. Microstructure proche γ

Comme son nom l'indique, cette microstructure est composée principalement de grains γ . Des grains α_2 sont aussi présents, principalement aux joints de grains γ .

Cette microstructure est obtenue par traitement dans le domaine D1, au-dessus du palier eutectoïde (figure. I-8). Une vue au microscope optique (MO) est présentée sur la (figure I-9-a.) [8].

I.3.3.2. Microstructures duplex et proche lamellaire

La microstructure duplex (domaine D2 – fig. I-8) est composée des mêmes phases que la microstructure proche γ mais celles-ci coexistent de manière différente. Une image (MO) est présentée figure I-9-b. Il y a toujours des grains γ mais les grains monophasés α_2 se sont transformés en grains lamellaires. Ces derniers sont composés d'une alternance de lamelles γ et α_2 . Les mécanismes de formation de ces grains lamellaires à partir des grains α monophasés formés à haute température seront décrits plus loin. La microstructure proche lamellaire (domaine D3 – fig. I-8), dont on voit une image (MO) sur la figure I-9-c, est une structure duplex dans laquelle les zones lamellaires sont largement majoritaires au détriment des grains γ , en raison d'un traitement plus proche du transus α [8].

I.3.3.3. Microstructure lamellaire

La microstructure lamellaire, obtenue à plus haute température (domaine D4 – figure I-8), est composée à 100% de grains lamellaires (fig. I-9-d).

Elle est obtenue par traitement dans le domaine α . A cette température, la microstructure est alors entièrement composée de grains α de structure hexagonale désordonnée. La formation des grains lamellaires a lieu lors du refroidissement. Aux interfaces γ/α_2 , les lamelles sont en relation de coïncidence suivant la relation suivante : $(111)\gamma // (0001)\alpha_2$ avec $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2}$. Il existe aussi des interfaces γ/γ . Notons que lors du passage du α transus, la taille des grains α augmente soudainement, entraînant une taille de grains lamellaires très importante. Dans certains cas, un diamètre de grains de plus de 1mm peut être atteint [8].

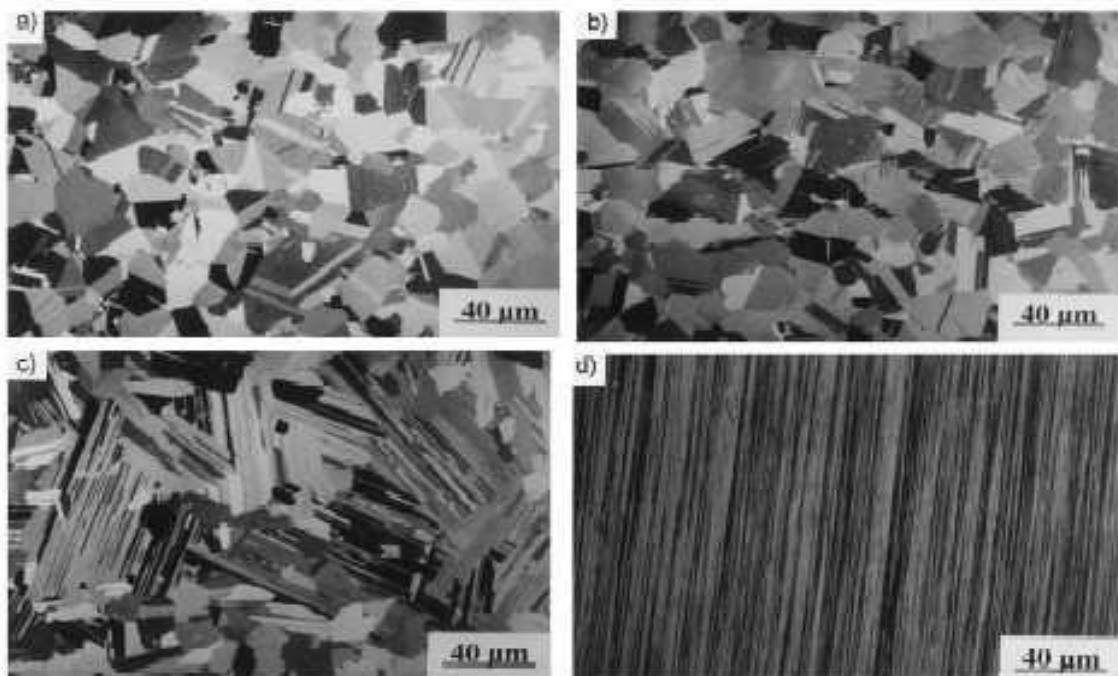


Figure I. 9 : Micrographies optiques des différentes microstructures de l'alliage Ti – 48Al – 2Cr. (a) microstructure majoritairement γ obtenue après un maintien de 2h à $T_2 = 1200\text{ °C}$ (à environ 75 °C au-dessus du palier eutectoïde), (domaine D1). (b) microstructure duplexe obtenue après un maintien de 2h à 1300 °C , (domaine D2). (c) microstructure majoritairement lamellaire obtenue après un maintien de 0,5h à 1360 °C (en-dessous de T_α), (domaine D3). (d) microstructure entièrement lamellaire obtenue après un maintien de 0,5h à 1400 °C (au-dessus de T_α) (domaine D4) [4].

I 3.4. Défauts structuraux

Le cristal parfait n'existe pas réellement. Toute structure cristalline peut comporter des défauts dans l'assemblage régulier des atomes. Les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts ou singularités en quantité variable. La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis. Les défauts correspondent aux régions microscopiques d'un cristal dans lesquelles un atome est entouré de proches voisins situés en des positions différentes à celles observées dans un cristal parfait. Traditionnellement, les défauts sont répartis en quatre catégories suivant leur dimensionnalité. Il existe donc des défauts ponctuels (0D), linéaires (1D), plans (2D) et volumiques (3D).

I 3.4.1 les défauts ponctuels (0D)

Par Définition : Le défaut ponctuel est un défaut limité à un nœud du réseau. Il est de dimension 0, le rayon atomique est très petit devant les dimensions du cristal. Ils peuvent se répartir en trois grandes catégories selon leur géométrie. Les différents types de ces défauts :

- **Les lacunes ponctuelles :** Ce défaut correspond à l'absence d'un atome de son site normal dans la structure. Les lacunes jouent un rôle fondamental dans la diffusion à l'état solide, qui engendre des déplacements d'atomes sur de longues distances et à la base des traitements thermiques.

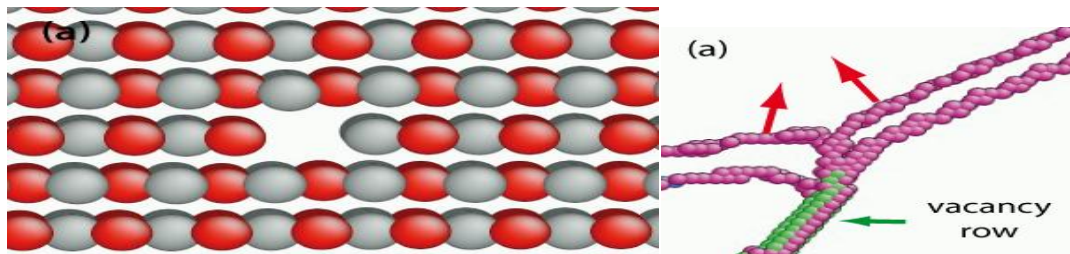


Figure I.10 : Représentation d'une lacune ponctuelle (Le tube à vide comprend une rangée de Ti et une rangée de Al une lacune) [9].

- **Atomes interstitiels :** Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. La taille de l'atome étranger est en général inférieure à celle de l'atome de réseau. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

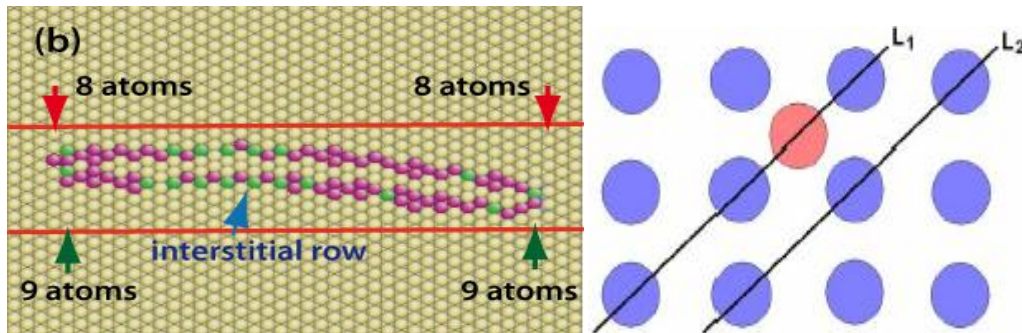


Figure I.11 : Représentation d'atome étranger en insertion [9].

- **Atomes en substitution** : la position régulière d'un atome occupée par un atome étranger est en général de même taille que celle de l'atome du réseau [14].

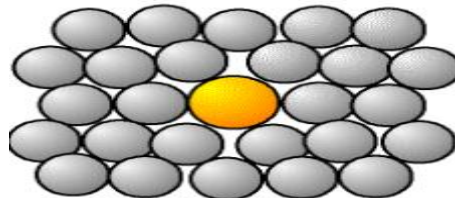


Figure I.12 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers (atome en substitution).

I.3.4.2 Défauts linéaires

Par définition : Les défauts linéaires sont appelés « dislocations ». Ce sont des défauts de dimension 1, c'est-à-dire que la largeur des défauts est très petite devant les dimensions du cristal. Ces défauts permettent la déformation élastique et jouent un grand rôle dans le problème de la résistance des matériaux [7].

Les dislocations sont obtenues par le glissement d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation proprement dite correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile. Le vecteur de glissement b est appelé vecteur de Burgers de la dislocation [11].

Les différents types de ces défauts :

- **Une dislocation coin** : à un vecteur de Burgers perpendiculaire à sa ligne (Figure I.13) [11].
- **Dislocation vis** : est un défaut cristallin linéaire qui a un vecteur de Burgers parallèle à sa ligne (Figure I.14) [11].
- Une dislocation est en général de type mixte et comporte des segments vis et des segments coin (voir Figure I.15) [11].

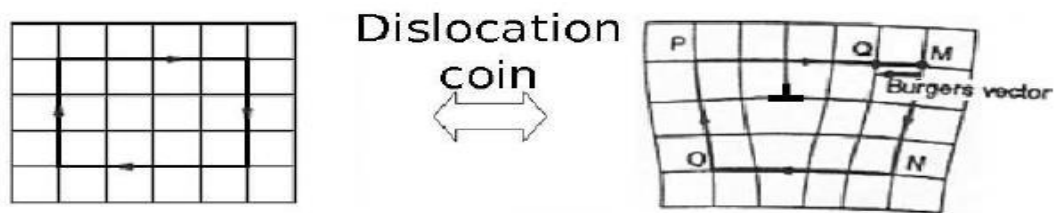


Figure I.13. Représentation schématique de dislocations : réseau parfait et réseau contenant une dislocation coin. Le circuit MNOPQ permet de visualiser le vecteur de Burgers MQ, qui détermine la direction de glissement et le cisaillement élémentaire qui lui est associé [11].

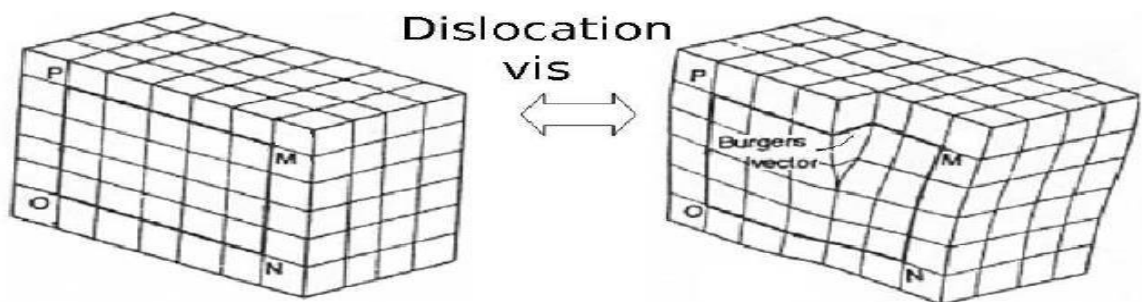


Figure I.14. Représentation schématique de dislocations : réseau parfait et réseau contenant une dislocation vis [11].

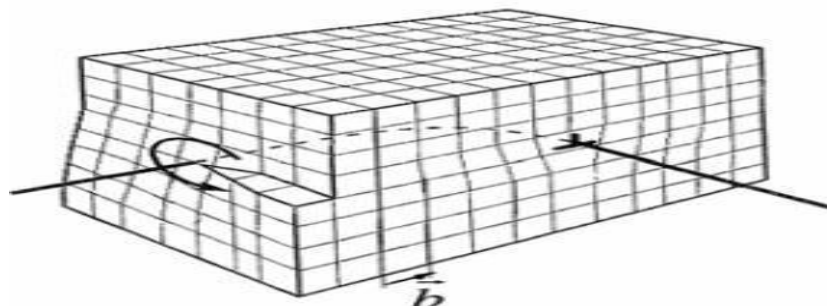


Figure I.15. Représentation schématique de dislocations : réseau contenant une partie de boucle de dislocation combinant dislocation vis et coin [11].

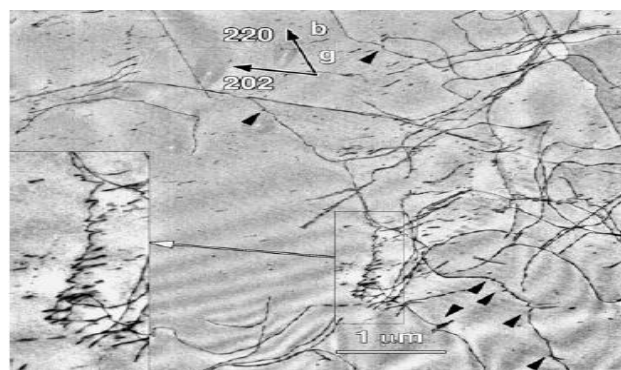


Figure I.16 : Exemple de dislocation : vue générale de la microstructure de déformation en TiAl formée selon $\frac{1}{2}[110]$ ($\bar{1}11$) à 4% de déformation de cisaillement résolue à température ambiante [6].

I.3.4.3. Défauts planaires

Par définition : Les défauts surfaciques sont des défauts à deux dimensions comprenant les joints de grains, les macles et les fautes d'empilement. Les différents types de ces défauts :

- **Les joints de grains** : Un joint de grains est par définition la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat poly-cristallin. En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable (de l'ordre de 2 à 3 distances interatomiques). Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations. Les joints de grains sont des pièges à dislocation mais ce sont aussi des sources de dislocations. Par conséquent, les joints de grains interviennent dans les problèmes de déformation plastique et dans les mécanismes de durcissement.

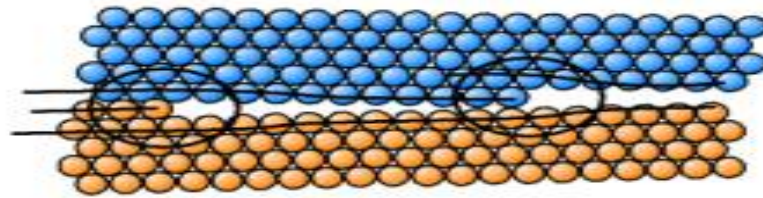


Figure I.17. Représentation schématique de l'arrangement des atomes au niveau d'un joint de grain dans un échantillon poly-cristallin [12]

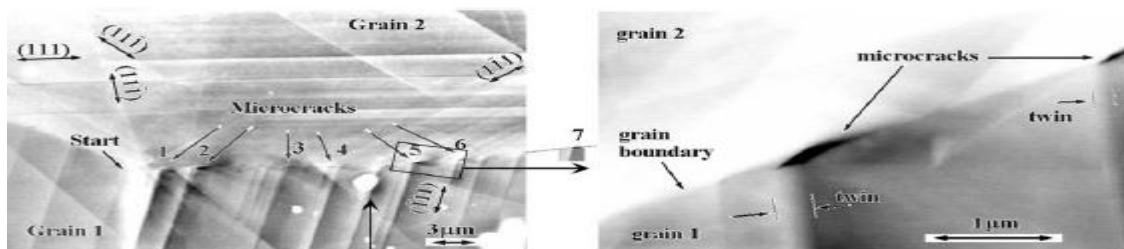
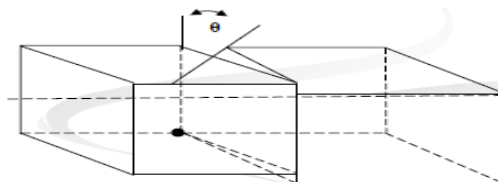


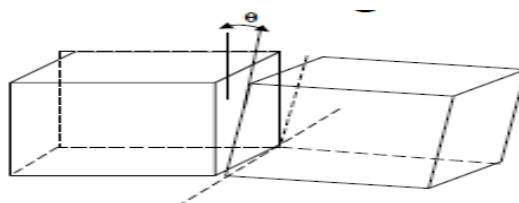
Figure I.18 : Microstructure d'un joint de grain dans l'alliage TiAl [17].

Il existe deux types de joints de grains simples :

- ❖ Joints de flexion : ils contiennent l'axe de rotation des grains



- ❖ Joints de torsion : ils sont perpendiculaires à l'axe de rotation des grains



- **Macle** : sont des défauts plans séparant les deux parties d'un cristal, image l'une de l'autre (symétriques) par rapport au plan de macle

ABC ABC ABC... → ABC ABC AB CBA CBA ...

Plan de macle (miroir) Saut à la structure symétrique

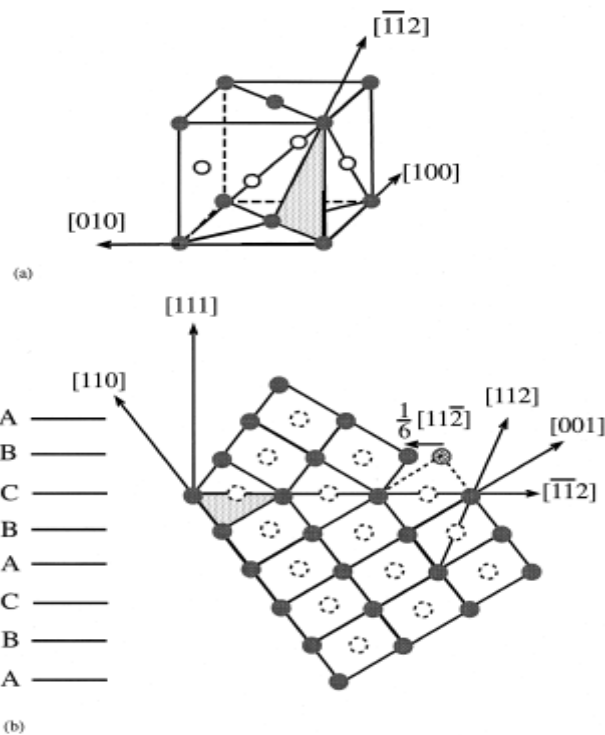
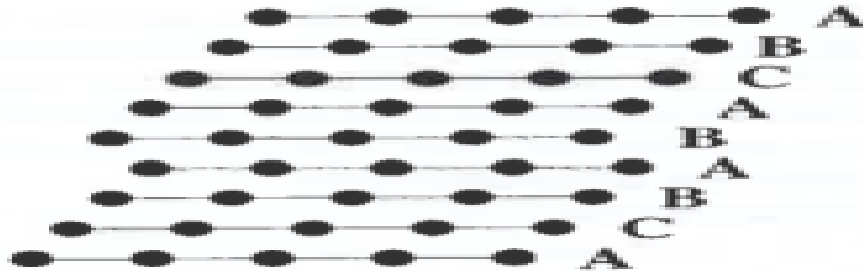


Figure I.19. Représentation d'un exemple de γ -TiAl le maclage se produit dans un plan dense (111) dans la direction $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$, les symboles remplis représentent des atomes de Ti, les symboles ouverts sont Al les atomes situés au-dessus et au-dessous du plan de dessin [28].

- **Fautes d'empilement** : Il s'agit d'une erreur dans la séquence d'empilement des plans atomiques de certaines familles marquent une discontinuité, aléatoire ou ordonnée, dans l'empilement des matériaux

ABC ABC ABC ABC ... → ABC ABC AB ABC ABC



Défaut d'empilement produit par l'absence d'un plan C dans la séquence...

BCABABCA...constituant une structure cubique compacte

3.4.3 Les défauts tridimensionnels

Par définition : On peut considérer que le remplacement d'une partie du cristal par un volume d'un composé différent est un défaut tridimensionnel. Ce composé "étranger" peut différer du cristal par sa nature chimique et/ou cristallographique et peut être soit un précipité soit une inclusion. La partie étrangère du cristal peut être soit un précipité, soit une inclusion, soit un pore.

- **Pores** : Un pore est une cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un poly-cristal.

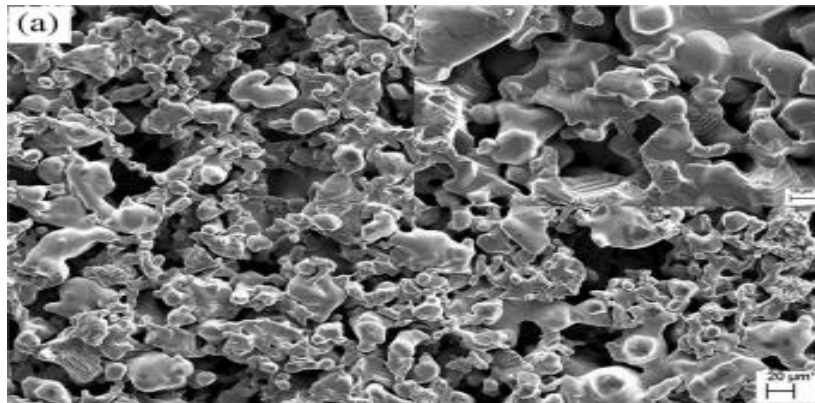


Figure I.20 : Alliage Ti-48Al-6Nb poreux : Structure des pores [19].

- **Précipité** : Particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général, les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide. Selon les caractéristiques des deux réseaux cristallins, les joints de phases entre précipité et matrice peuvent avoir différentes structures : interface cohérente, semi-cohérente, incohérente [14].

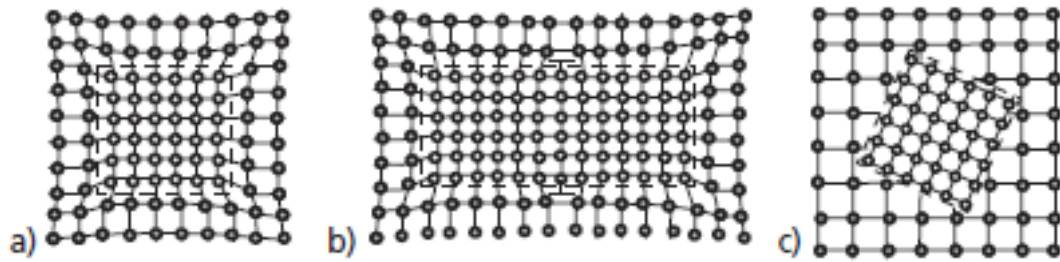


Figure I. 21 : a) Précipité cohérent : continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice. b) Précipité semi-cohérent : les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces. c) Précipité incohérent [14].

I.4 L'origine de la fragilité mécanique des aluminures de titane

I.4.1 Rupture et plasticité

I.4.1.1 La limite d'élasticité :

L'alliage TiAl présente une anomalie de contrainte dans sa courbe de limite d'élasticité dans certaines gammes de température.

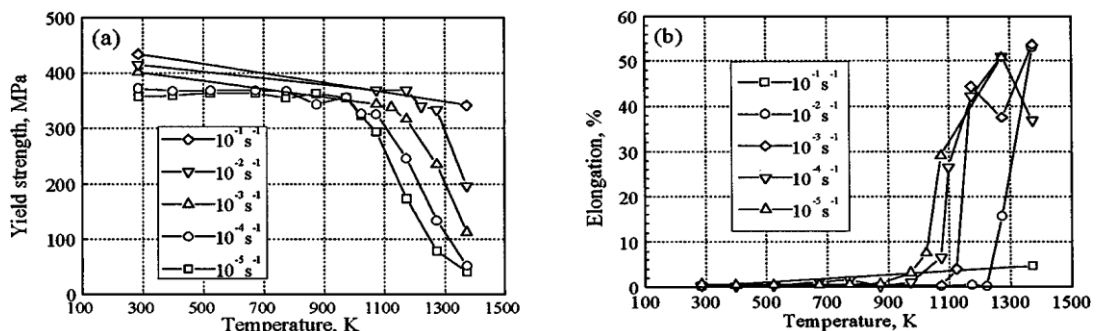


Figure I.22 : Evolution de la limite d'élasticité et élongation en fonction de la température [16].

Wang et al. [16] a montré que la limite d'élasticité commence à diminuer brusquement tandis que l'élongation commence à augmenter lorsque la température atteint 973 K.

La limite d'élasticité a été démontré par des auteurs précédents qu'en dessous de la température de transition ductile-fragile (TTDF) qui se situe entre 620°C et 800°C, la limite d'élasticité dépend très peu de la température indépendamment de la microstructure du matériau. Au-delà de cette température, elle décroît rapidement, et la rétention de contrainte est plus marquée dans le cas des échantillons lamellaires par comparaison aux échantillons à grains équiaxes [2].

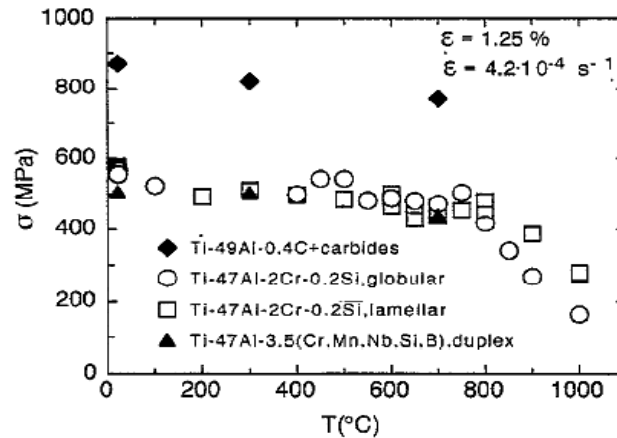


Figure I.23 : Evolution de la limite d'élasticité de différents alliages possédants diverses Microstructures en fonction de la température [2].

I.4.1.2 La rupture :

La rupture détruit la cohésion de la matière par la création de discontinuité à l'échelle de l'existence des microfissures ou cavités et des fissures dans les structures mécaniques.

Les causes et les mécanismes sont étudiés par fractographie (échelle macroscopique) ou microfractographie (échelle du microscope électronique MEB) ou par l'analyse des faciès de rupture.

I.4.1.2.1 Rupture fragile :

- Mécanisme : la rupture fragile se manifeste au niveau des liaisons intra-atomiques sans déformation plastique macroscopique.
- Conditions : elle intervient lorsque l'énergie de déformation locale due aux sollicitations extérieures devient égale à l'énergie nécessaire de décohésion atomique.
- Les modes de rupture fragile :
 - ❖ **Rupture fragile trans-granulaire (à clivage) :** La rupture suit des plans cristallographiques (plans de clivage) et des faciès de rupture cristallin. Elle se manifeste surtout dans les structures des Cristaux : Cubiques centrés (BBC) tels que les aciers à carbone et les cristaux, Hexagonaux compacts (H.C.) tels que le Zinc et le Magnésium, Les structures de cristaux cubiques à faces centrées (C.F.C.) sont peu sujettes au clivage.
 - ❖ **Rupture fragile inter-granulaire :** Elle est caractérisée par une décohésion inter-granulaire. La rupture suit les joints de grains, elle survient notamment par l'accumulation d'impuretés ou d'inclusions (présence d'une seconde phase au joint du grain ou ségrégation d'un élément chimique). La rupture présente deux aspects à l'échelle microscopique : Aspect lisse, si la rupture suit les joints des grains avec déformation

plastique réduite, et Aspect de cupules. Des auteurs montrent cependant que la fraction de rupture inter-granulaire croît avec la température et devient très importante à 800 °C. Ensuite, la rupture devient ductile et inter-granulaire. Donc, la transition fragile-ductile apparaît entre 700°C et 800°C.

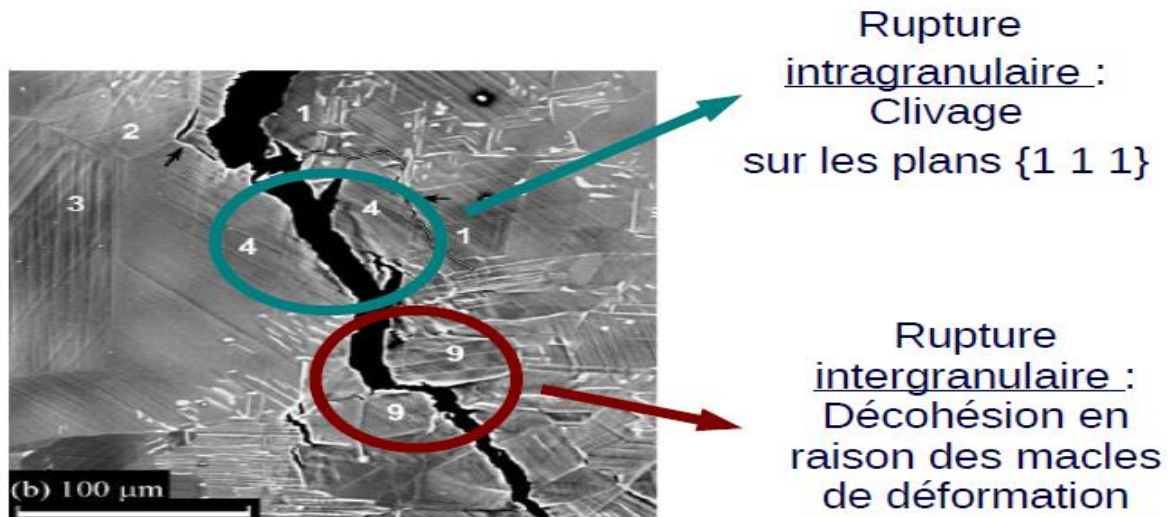


Figure I.24 : Microstructure de Rupture intra-granulaire et une rupture intergranulaire :
Décohésion en raison des macles de déformation pour l'alliage TiAl [17]

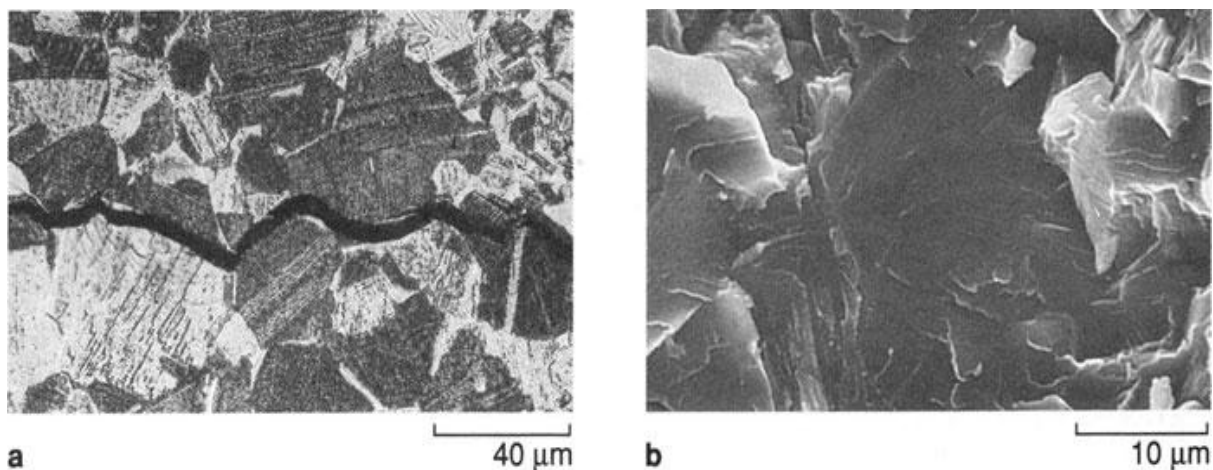


Figure I.25. Caractéristiques fractographiques de la microstructure de grains γ équiaxes dans des alliages TiAl à deux phases. (a) Chemin des fissures montrant les fractures intergranulaire et trans-granulaire. b) Fracture semblable à un clivage [18].

I.4.1.2.2 Rupture ductile :

- Mécanisme : la rupture ductile se manifeste essentiellement par la présence des inclusions ou précipités. La rupture résulte de la naissance des cavités, l'allongement de ces cavités dans le sens de déformation et la coalescence de celles-ci par striction ou cisaillement qui conduisent à la rupture finale.

- Conditions : Les défauts responsables de l'amorçage dans la rupture ductile sont :
Eléments d'addition dans les alliages, Inclusions, Précipités (par traitement thermique) et les joints de grain (points triples).

I.4.1.3 la ductilité

La ductilité est une propriété purement géométrique qui traduit la capacité des matériaux métalliques à se déformer avant rupture. L'allongement à rupture, estimé lors d'un essai de traction, est par exemple une mesure de la ductilité. Qualitativement, la ductilité d'un matériau dépend de la capacité, plus ou moins grande, lorsque les dislocations se déplacent dans le réseau cristallin. Alors que les lois de la plasticité ne dépendent que du déviateur des contraintes, la rupture dépend à la fois du déviateur et de la partie sphérique (pression hydrostatique). La déformation à rupture dépend donc, contrairement aux lois de la plasticité, du type de sollicitation.

Kim et al [36], ont montré que la ductilité des alliages γ -TiAl biphasés est caractérisée par un domaine de température ductile-fragile large qui se situe entre 620 et de 800°C en fonction de la microstructure, pour la vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ (Figure I- 26).

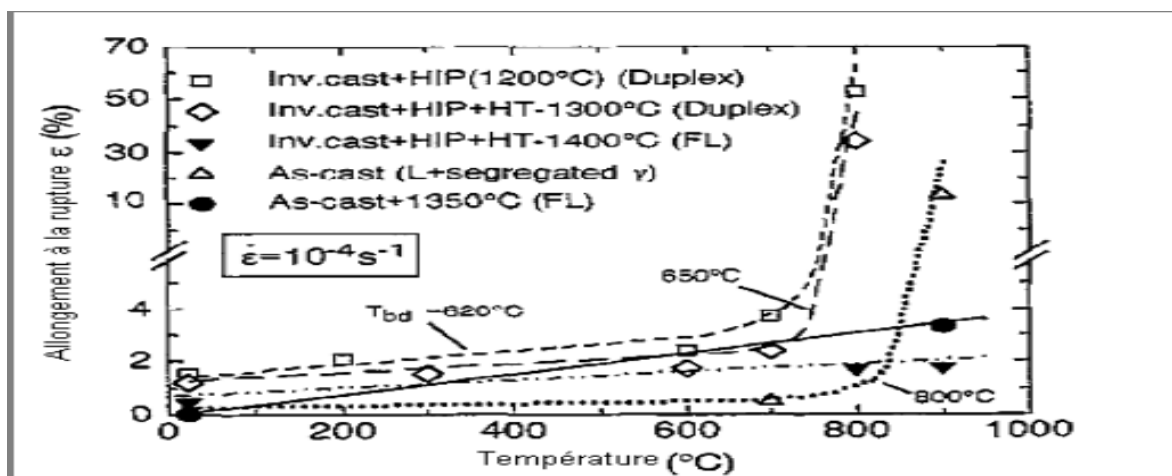


Figure I- 26 Variation de la ductilité de matériaux de différentes microstructures avec la température [35].

I.4.1.4 Les matériaux fragiles

Un matériau est dit fragile lorsqu'il se rompt sans avertissement et de façon très brutale. Sa courbe de contrainte déformation augmente linéairement jusqu'à la rupture où toute l'énergie élastique emmagasinée est libérée d'un seul coup.

I.4.1.5 La ténacité

La ténacité donne la résistance à la rupture brutale d'un matériau fragile : c'est la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte en mode I, mode de rupture prépondérant, pour laquelle la fissure se propage. C'est donc une propriété du matériau qui s'exprime en $\text{MPa}\sqrt{m}$.

La ténacité à la rupture de l'alliage à base de TiAl a une relation inverse avec les propriétés en traction. La ténacité de la microstructure duplex à grains fins est comprise entre 10 à 16 $\text{MPa}\sqrt{m}$, mais celle de la microstructure totalement lamellaire est comprise entre 20 à 35 $\text{MPa}\sqrt{m}$ [16].

La figure I.27 montre à la fois la ductilité et la ténacité de l'alliage duplex variant en fonction de la fraction volumique de grains lamellaires des microstructures duplex. On peut constater que la ténacité et la ductilité de l'alliage présentent une relation inverse avec la fraction volumique de grains lamellaires [10].

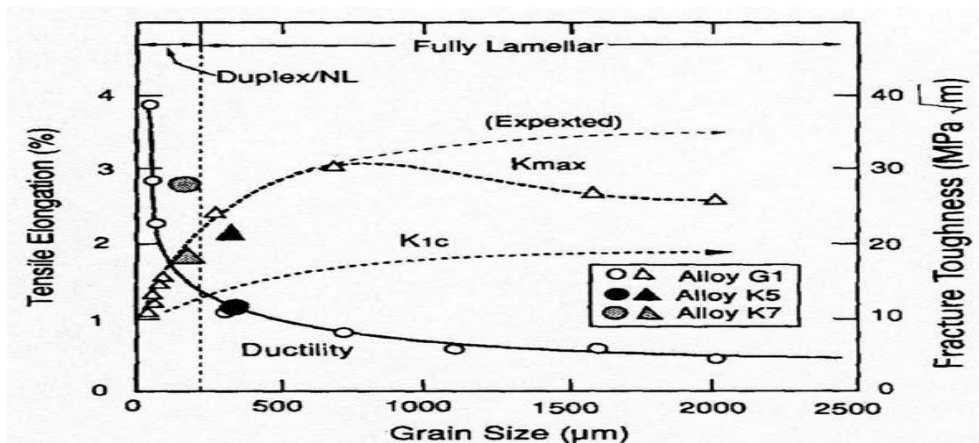


Figure I. 27 : Évolution de la ductilité et de la ténacité des alliages à base γ en fonction de la taille du grain γ [5].

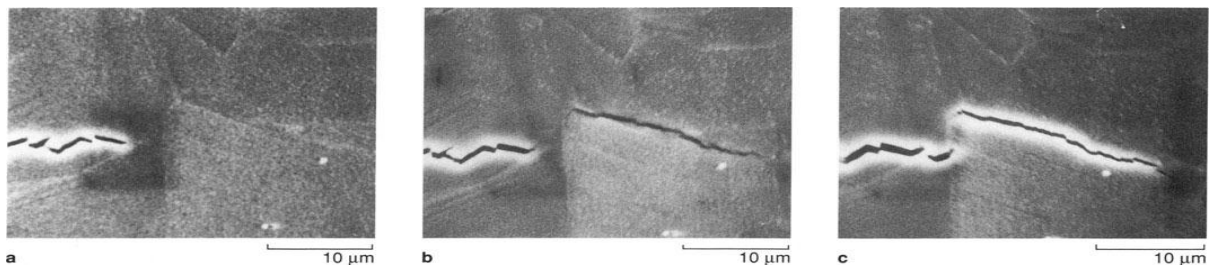


Figure I.28 : Processus de fracture dans la microstructure γ équiaxe de l'alliage TiAl biphasé Ti-47Al-2.6Nb-2 (Cr + V) à 25 ° C. (a) $K = 7,99 \text{ MPa}\sqrt{m}$, (b) $K = 8,00 \text{ MPa}\sqrt{m}$, (c) $K = 9,50 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [18].

La figure I. 28 montre que le processus de fracture dominant était la formation d'une fissure à la limite du grain en avant de la pointe de la fissure principale. Lors de l'augmentation des niveaux de K , la microfissure se liait à la fissure principale et entraînait une propagation rapide et une fracture finale à $K = 11,4 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [18].

I.4.1.6 Processus de déformation

La déformation plastique des matériaux métalliques est essentiellement régie par le glissement des dislocations.

I.4.1.6.1 Dislocations ordinaires :

À température ambiante : Comme introduit précédemment, la structure tétragonale est assimilée à une structure cubique à faces centrées car le rapport c/a est très proche de 1. On y retrouve donc des dislocations classiques d'un cristal cubique à face centrée, d'où le nom de dislocations « ordinaires ». Il existe quatre systèmes de glissement possibles pour ce type de dislocations [8]

- $\frac{1}{2}[110](1\bar{1}1)$
- $\frac{1}{2}[110](\bar{1}11)$
- $\frac{1}{2}[1\bar{1}0](1\ 11)$
- $\frac{1}{2}[1\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}1)$

C'est-à-dire que deux vecteurs de burgers de type $\frac{1}{2}[110]$ (figure I-29-a) sont possibles, chacun appartenant à deux plans de type (111) (figure I-29-b). Le schéma de dissociation associé à ce type de dislocation est le suivant :

$$\frac{1}{2}[110] = \frac{1}{6}[112] + \text{SF} + \frac{1}{6}[11\bar{2}] \text{ où SF signifie faute d'empilement [8]}$$

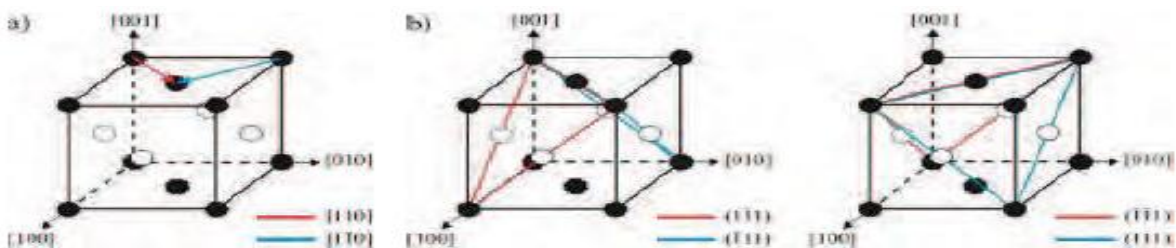


Figure I.29 : Systèmes de déformation par dislocations ordinaires de la phase γ TiAl. a) Vecteurs de Burgers, b) Plans de glissement [8].

I.4.1.6.2 super-dislocation :

Très peu observées dans des alliages polycristallins ou polyphasés, elles ont été principalement mises en évidence dans des alliages monophasés ou monocristallins. Ce sont des dislocations du super-réseau chimique qui glissent sur les plans denses (111) (figure I-30). Il en existe deux types aux vecteurs de Burgers différents [8].

➤ $\vec{b} = a\langle 011 \rangle$ (ou $a\langle 101 \rangle$)

➤ $\vec{b} = \frac{a}{2} \langle 112 \rangle$

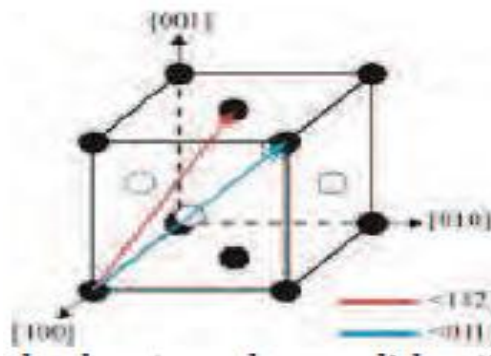


Figure I.30 : Vecteurs de Burgers des deux types de super-dislocations possibles dans la phase γ -TiAl [8].

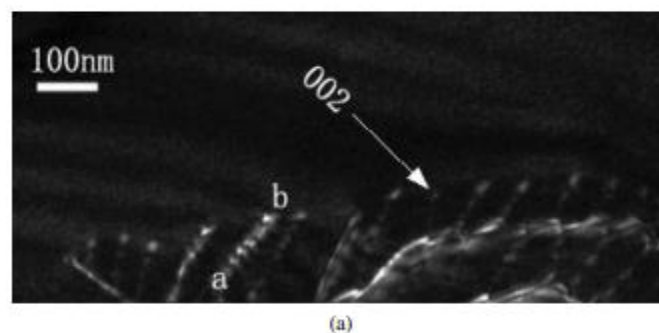


Figure I.31. Images de faisceau faible de $1/2 [112]$ super-dislocation se dissociant en deux partiels dans Ti-48 at.% Al avec (a), $g = [002]$, BD proche de $[110]$ [21].

I.4.1.6.3 Le maclage mécanique

Lorsque le mouvement des dislocations est restreint, la déformation plastique peut s'effectuer par le glissement des dislocations, dites dislocations de macle dont le vecteur de Burgers n'est pas une période du réseau. Ce type de déformation est le maclage mécanique. La macle est limitée par un joint avec la matrice appelé plan de maclage. Pour les cristaux ayant une

structure (CFC), le plan de maclage est le plan (111) et le vecteur de Burgers de la dislocation de macles est $\frac{a}{6} \langle 112 \rangle$ [8].

La plupart des métaux et alliages sont susceptibles à se déformer par maclage aux grandes vitesses de déformation ou à basse température. D'autres facteurs comme la contrainte, l'orientation cristalline, l'énergie de faute d'empilement ou la taille de grain, influent sur le déclenchement du maclage. Le maclage est également un mécanisme de déformation particulièrement important dans les cristaux possédant un nombre de systèmes de glissement limité comme les alliages à base TiAl [8].

I.5 Influence des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques

Les alliages TNB, dont la composition de base est en Ti - (42–45) Al– (5–10) Nb [1] ont fait l'objet d'une attention croissante et sont considérés comme un alliage de nouvelle génération du TiAl. D'autres études ont montré que l'ajout élevé de Nb améliore significativement la résistance à la traction, la résistance au fluage ainsi que la résistance à l'oxydation par rapport aux alliages TiAl à faible teneur en Nb [2–5]. En fait, les alliages TNB ont pris l'attention des industries aérospatiale et automobile pour des applications à haute température à cause de leurs propriétés attractives. Cependant, Cheng et al. [24] ont reporté que l'addition de Nb peut fragiliser la phase γ et diminuer en parallèle la ductilité de ces alliages. Une autre étude a mis en évidence que l'ajout de Nb n'a que de légers effets sur la fraction volumique de la phase α_2 et l'espacement lamellaire moyen [23].

Sun et al. [26] ont étudié la variation des limites d'élasticité de Ti52-Al48-xMo à 900 °C. Ils ont remarqué que les limites d'élasticité augmentent avec l'ajout de Mo allant jusqu'à 6,0 at.% où la résistance élastique est de l'ordre de 503 MPa.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, plusieurs concentrations de Tantale (Ta) ont été rajoutées aux alliages Ti-42Al préparés par fusion à l'arc sous vide. Les résultats montrent que la phase B2 disparaît lorsque la teneur en Ta est supérieure à 0.2%. Avec l'augmentation de la teneur en Ta, le rapport longueur / largeur de cet alliage diminue, mais la taille des colonies lamellaires augmente. Les résultats d'EDS montrent que le Ta se distribue de manière uniforme dans la microstructure. Dans cette étude, ils ont observé également que le Ta a un taux de diffusion inférieur empêchant la diffusion des β stabiliseur pendant la solidification,

ce qui entraîne la disparition de la phase B2 et cela donne plus de temps pour la croissance des grains, ce qui explique la taille croissante des colonies lamellaires (figure I.32).

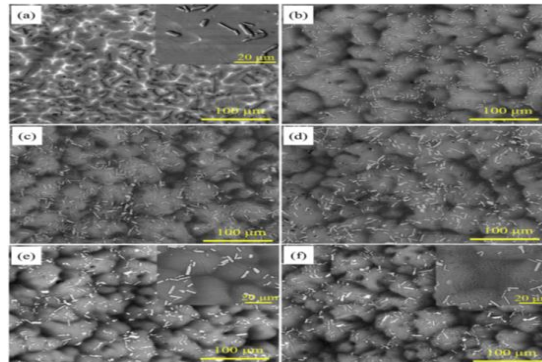


Figure I.32. Des images au MEB d'alliages Ti42Al avec différentes teneurs en Ta : (a) 0 % Ta; (b) 0.2% Ta; (c) 0.4% Ta; (d) 0.6% Ta; (e) 0.8% Ta; (f) 1.0% Ta [22].

Les essais de compression montrent que la résistance augmente 1,2 fois et la contrainte augmente 3,2 fois lorsque la teneur en Ta est de 0,2%. La résistance à la traction à 750 °C est améliorée aussi en ajoutant du Ta (figure I.34). La résistance à la compression augmente 1,2 fois et la contrainte de compression augmente 2,2 fois avec la teneur de Ta. La résistance à la traction à 750 °C augmente de 405 MPa à 472 MPa alors que la déformation est maintenue entre 2,3% et 2,9% avec l'augmentation de Ta [22].

Ces améliorations résultent principalement du renforcement en solution solide de Ta et Nb et de l'élimination de la phase B2.

Une étude par les méthodes de premier principe a montré que l'addition de Zr, Hf, Cu et Zn réduit la tétragonalité de la phase γ -TiAl. Ces éléments ont affaibli aussi la directionnalité des liaisons Ti – Ti. L'ajout de Zn a amélioré la valeur de B/G qui nous renseigne sur la ductilité. On pense que tous les aspects ci-dessus sont bénéfiques à l'amélioration de la ductilité du TiAl. On peut conclure donc que les atomes de Zr, Hf, Cu et Zn pourraient améliorer la ductilité des alliages γ -TiAl (Table I.2.) [25].

Table I.2. Les constantes élastiques de Ti16Al16, Ti15Al16M et/ou Ti16Al15M calculées par les méthodes de premiers principes [25].

Sample	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	B/G
Ti ₁₆ Al ₁₆	182.0	69.0	82.3	167.2	112.6	75.5	111.0	74.7	135.7	1.49
Ti ₁₅ Al ₁₆ Zr	180.9	73.3	83.8	165.0	110.5	73.2	112.0	72.5	131.6	1.54
Ti ₁₅ Al ₁₆ Hf	186.5	72.5	82.2	168.6	110.9	74.9	112.8	74.8	139.2	1.51
Ti ₁₅ Al ₁₆ V	184.7	77.4	85.6	170.2	113.5	84.8	115.2	76.0	133.4	1.52
Ti ₁₅ Al ₁₆ Nb	175.9	76.8	83.5	169.3	113.2	84.2	112.1	74.5	125.3	1.50
Ti ₁₅ Al ₁₆ Ta	184.9	78.4	85.3	170.4	112.9	85.6	115.3	76.1	133.3	1.52
Ti ₁₅ Al ₁₆ Cr	182.9	82.9	83.7	176.3	113.6	90.2	115.8	77.3	130.2	1.50
Ti ₁₅ Al ₁₆ Mo	181.7	87.3	83.9	177.4	113.9	90.9	116.7	76.8	126.1	1.52
Ti ₁₅ Al ₁₆ W	185.8	88.0	83.5	181.6	114.4	94.1	118.1	78.8	130.7	1.50
Ti ₁₅ Al ₁₆ Cu	176.2	72.4	84.6	157.8	105.8	77.5	110.4	70.1	125.3	1.57
Ti ₁₆ Al ₁₅ Zn	164.1	78.7	87.2	158.0	110.9	65.1	110.3	65.7	108.0	1.68

Le molybdène (Mo) est également un élément β stabilisateur qui se retrouve dans des applications diverses. Les alliages de TiAl modifiés au Mo présentent des microstructures avec des lamelles grossières et une taille moyenne de colonies qui est d'environ 0,5 μm de largeur (Figure I.33). Après le traitement de recuit, les grains dans les alliages TiAl ayant 2% à 3% de Mo sont raffinés à environ 18 μm et la fraction volumique de phase augmente de 15% à 20% (figure I.34). Les résultats suggèrent que l'addition de Fe et Mo non seulement stabilise la phase B2 mais affine également la microstructure [20].

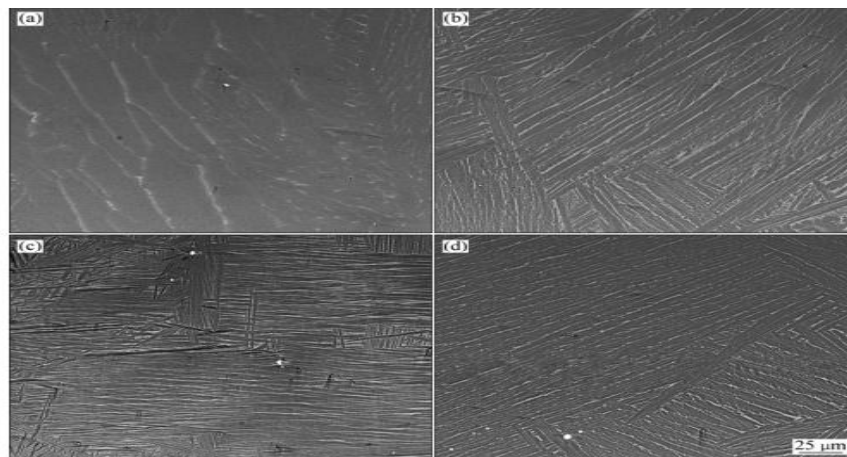


Figure (I.33) : Les micrographies des microstructures de Ti-45Al-xMo avec :

(a) $x = 1$, (b) $x = 2$, (c) $x = 3$, (d) $x = 4$ [20].

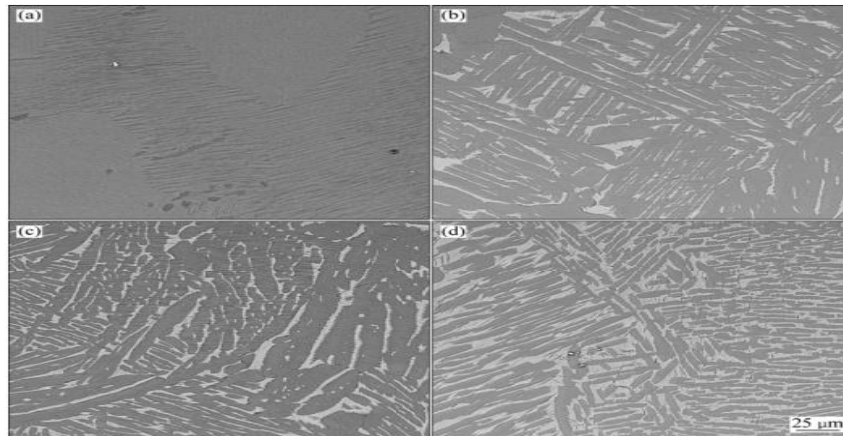


Fig. (I.34) : Les micrographies des microstructures de Ti-45Al-xMo après recuit, (a) $x = 1$, (b) $x = 2$; (c) $x = 3$; (d) $x = 4$ [20].

Références :

- [1] M.A. Meyers and K.K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials. Prentice Hall (1998)
- [2] P.E.T. Ngnekou, Microstructure oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 29 Avril 2010
- [3] A. Paris, Étude des Transformations de Phase dans des Alliages à base de TiAl faiblement alliés en Silicium, Thèse de Doctorat, l'université de Lorraine, 15 décembre 2015
- [4] S. Amélio, évolution microstructurale d'un alliage a base TiAl. Sollicitation mecanique par compression dynamique et stabilite thermique, thèse de doctorat, Université de lorraine, 10 octobre 2005
- [5] Kim, Y.-W, JOM, vol 46, pp 30-39, (1994)
- [6] P. Veyssière , Yu-Lung Chiu et al, materials Research , Vol. 97,pp 189-199,(2006)
- [7] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Éd. Dunod, Paris, pp 642, (1972)
- [8] T. VOISIN, Exploration de la voie SPS pour la fabrication d'aubes de turbine pour l'aéronautique : Développement d'un alliage TiAl performant et densification de préformes, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 18 septembre 2014.

- [9] D.S. Xu, H. Wang, R. Yang and P. Veyssiere, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 03, pp.12-24, (2009)
- [10] G. FUAN, L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à base de TiAl, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers centre de Paris, 20 Juin 2001.
- [11] A. GAYE, Analyse multi-échelle des mécanismes de déformation du sel gemme par mesures de champs surfaciques et volumiques, Thèse de Doctorat, université Paris-Est, 20 Mars 2015
- [12]https://www.academia.edu/35047190/L3_Physique_et_Applications_Structure_de_la_matiere
- [13] LIU Yong, HUANG Lan et al, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 22, pp 521-527, (2012)
- [14] M. Dupeux, aide-mémoire science des matériaux, Paris, (2004)
- [15] R. HACHEM, Etude de la Ductilité de Déplacement des Poteaux en Béton Armé, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2004
- [16] Y. WANG et al, journal materials science, Vol.3, pp, 3155 – 3159, (1999)
- [17] T.R. Bieler et al, International Journal of Plasticity, vol 25, pp. 1655-1683, (2009).
- [18] Kwai S. Chan, JOM, Vol. 44, pp 30–38, (1992)
- [19] Yong feng Liang, Fan Yang et al, Intermetallics, Vol. 44, pp 1-7, (2014)
- [20] QIU Cong-zhang, LIU Yong, HUANG Lan, et al, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol 22, pp 521-527, (2012)
- [21] Y. Yuan, H.W. Liu et al, Physics Letters A, vol 358, pp 231-235, (2006)
- [22] H. Fanga, R. Chen et al, Intermetallics, vol 104, pp 43-51, (2019)
- [23] Y. Yuan, H.W. Liu, X.N. Zha et al, Physics Letters A, Vol. 358, pp 231–235, (2006)
- [24] L. Cheng, H. Chang et al, Journal of Alloys and Compounds, Vol.552, pp. 363-369, (2013)

- [25] S.-L. Shu, C.-Z. Fu et al, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 55, pp 156-160, (2016)
- [26] F.-S. SUN et al. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 32, pp 1573–1589, (2001)
- [28] B. SKROTZKI, et al, Acta Materialia, vol 48, pp 851-862, (2000)
- [29] J. L. Murray, Metallurgical Transactions A, vol 19, pp 243-247, (1988)
- [30] J. L. Murray, Serie: Binary Alloy Phase Diagrams, vol 2, pp 173, (1986)
- [31] J. J. Valencia, C. McCullough, Scripta Metallurgica, vol 21, pp 1341-1346, (1987)
- [32] C. McCullough, J. J. Valencia, Acta Metallurgica, vol 37, pp 1321-1336 , (1989)
- [33] S. C. Huang et al, Metallurgical Transactions A, vol. 20, pp 1899-1906, (1989)
- [34] E. L. Hall, S. C. Huang et al, Acta Metallurgica et Materialia, vol 38, pp 539-549, (1990)
- [35] F. Appel, R. Wagner, Materials Science and Engineering, vol. 22, pp 187-268, (1998)
- [36] Y. M. Kim, D. M. Dimiduk, Journal of Metals, vol. 43, pp 40, (1991)
- [37] W. B. Pearson, Acta Crystallographica, Vol. 43, pp. 303, (1987)
- [38] B.J. Inkson, H. Clemens, J. Marien, Scr. Mater. Vol. 38, pp. 1377, (1998)

C

hapitre II:

Aperçu sur le cadre théorique

Le développement d'algorithmes de plus en plus performants a contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux. Parmi les techniques de modélisation, on peut citer les méthodes de Monte Carlo et les calculs ab-initio.

Le calcul ab-initio (à partir de principes premiers) consiste à résoudre les équations de la mécanique quantique dans les matériaux réels. Connaissant la composition atomique d'un cristal ou d'une molécule, il serait possible d'en prédire toutes les propriétés physiques à l'aide de simulations numériques. Cette approche laisse entrevoir des bénéfices technologiques mirobolants. Si l'on peut atteindre la précision souhaitée à un coût numérique raisonnable, la recherche de matériaux de pointe s'en trouve accélérée par les ressources computationnelles disponibles. À un niveau plus fondamental, les calculs ab-initio permettent d'interpréter les mesures expérimentales et d'en comprendre les mécanismes qui œuvrent à l'échelle nanoscopique. Ils permettent de tester des hypothèses, et de développer des modèles plus simples pour décrire différents phénomènes. Pour toutes ces raisons, de nombreux efforts sont investis pour décrire les matériaux à l'aide de la mécanique quantique, et ce, depuis la naissance de l'informatique [1].

II.1. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger (l'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

L'hamiltonien $\hat{H}$ d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale : énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons).

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}, \vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}, \vec{r}) + \hat{T}_e(\vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

Dans l'équation, le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le second celui des noyaux et les trois derniers représentant les interactions respectives (noyau-électron), (électron-électron) et (noyau-noyau).

Pour un système possédant M atomes et N électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de (M+N) corps en interaction.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique, dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, le noyau est plus lourd que l'électron, donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui du noyau. Pour cela, on peut considérer le noyau comme fixe, ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique T_{noy} et le potentiel $V_{noy-noy}$ devient constant.

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième terme qui représente l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [17,18] :

$$\hat{H} = T_{él}(\vec{r}) + V_{noy-él}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{él-él}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

II.4. Approximation de Hartree-Fock :

Les électrons en interaction du système étudié sont considérés comme des fermions donc la fonction d'onde est antisymétrique c'est-à-dire deux électrons ne peuvent pas être dans la même position en même temps et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe [19] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{x}_{11}) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_{1N}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_{N1}) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_{NN}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \ \psi_2 \ \dots \ \psi_N] \quad (\text{II.5})$$

Où $\psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatiale ($\vec{r}$) est la fonction de spin (s) [19].

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par :

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i ème électron et l'ensemble des $(N-1)$ électrons qui restent, où J_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et K_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock [19].

II.5 Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est aujourd'hui l'approche la plus utilisée en calcul *ab initio*. Développée dans les années 1960 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham [2, 3], cette méthode fut dès lors employée pour décrire les systèmes métalliques, isolants et semiconducteurs, et par la suite les molécules [4]. En mathématiques, une fonctionnelle est un type de fonction qui prend en argument une fonction définie sur un certain domaine, et lui associe un nombre [5]. Dans le contexte de la DFT, la fonctionnelle sera l'énergie totale ou le potentiel effectif, et la fonction sur laquelle elle agit sera la densité électronique définie dans l'espace. C'est donc la densité qui occupe la place centrale de cette théorie, plutôt que la fonction d'onde [1].

II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**II.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

Hohenberg et Kohn ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électrons N donc le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamental du système comme l'énergie cinétique T , l'énergie potentielle V et l'énergie totale E , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [6] :

$$\begin{aligned} [\rho(r)] &= T_{\text{él}} [\rho(r)] + V_{\text{él-él}} [\rho(r)] + [\rho(r)] \\ &= \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr + [\rho(r)] \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Avec : $[\rho(r)] = T_{\text{él}} [\rho(r)] + V_{\text{él-él}} [\rho(r)]$

II.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamental définie par la fonctionnelle $[\rho(r)]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale $\rho_0(r)$ [6] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer $\rho_0(r)$ sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\delta \{E[\rho(r)] - \int \mu(r) \rho(r) dr - N\mu\} = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où μ : est le potentiel chimique

Si on remplace $E[\rho(r)]$ par sa valeur de l'équation on aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.10})$$

Donc $F_{HK}[\rho(r)]$ de l'équation est définie indépendamment du potentiel externe $V_{ext}(r)$ cela veut dire que $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle qui dépend uniquement de $\rho(r)$ [6], en conséquence si on calcule $\rho_0(r)$ de l'état fondamental on peut également calculer l'énergie totale du système, mais la forme de cette fonctionnelle n'est pas déterminée par ce théorème ce qui nécessite de passer à d'autres approximations.

II.5.2. Equations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham servent à résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg-Kohn et Sham ont changé le système étudié d'un système d'électrons interactifs à un système d'électrons non interactifs, l'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est [7] :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.11})$$

Où : T_0 est l'énergie cinétique des électrons non interactifs, V_H est le terme de Hartree d'interaction coulombienne, V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie de ce système s'écrit comme suit [7] :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

L'effet de changement du système sur l'énergie cinétique T_0 et l'énergie d'interaction coulombienne V_H est représenté par le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} de Kohn-Sham, ce terme est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation [7] :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.13})$$

La densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) * \varphi_i(r) \quad (\text{II.14})$$

Où les fonctions d'ondes à une seule particule (r) sont les N solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham comme suit [7]:

$$H_{KS}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, nous devons définir le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} donc il faut déterminer la densité électronique qui elle-même dépend de la fonction d'onde [8].

II.5.3. Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham nous devons préciser la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

L'approximation LDA est la base de toutes les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation définie par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II.16})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$. Donc le potentiel V_{xc} devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.17})$$

La fonction $[\rho(r)]$ peut-être divisée en deux contributions d'échange et de corrélation comme suit [6] :

$$[\rho(r)] = [\rho(r)] + [\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

La partie d'échange est donnée par la formule de Dirac-Fermi suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.19})$$

II.5.4. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas l'énergie dépend non seulement de la densité locale $\rho(r)$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla \rho(r)|$ afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité du gaz d'électron [6].

Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)|\nabla \rho(r)|] dr \quad (\text{II.20})$$

II.6. Pseudo-potentiels :

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [9,10] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [10,11] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [12] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [13,14] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [14] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.6.1. Pseudo potentiel à norme conservée

Ce pseudo potentiel doit exaucer quatre propriétés :

Pour une même configuration atomique, les énergies de valence du pseudo fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales [15].

La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout électron au-delà d'un rayon de cœur r_c [15].

La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (\text{II.21})$$

Grace au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme [15].

La dérivée logarithmique des fonctions d'onde est définie par :

$$D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)} \quad (\text{II.22})$$

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence (figure II.1) [15].

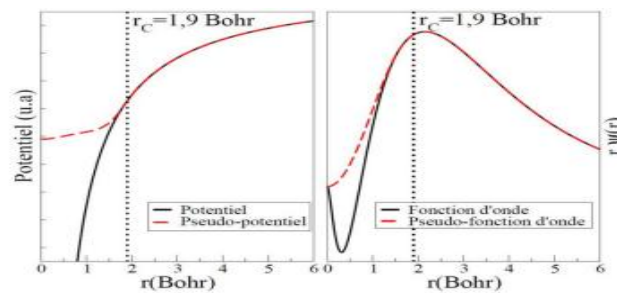


Figure II.1 : Pseudo potentiel à norme conservée [15].

II.6.2. Pseudos potentiels Ultra soft

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour d'écrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur. Dans le cadre des pseudos potentiels à norme conservée, on ne peut pas, donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudo potentiel dur. Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée : le pseudo potentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure.

Pour pallier ce défaut, Vanderbilt [16] a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces, comme l'illustre la figure II.2.

Le grand avantage des pseudos potentiels ultra soft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits [15].

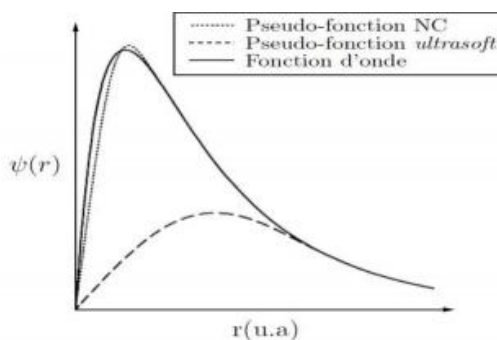


Figure II.2 : Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée [15].

II.6.3. Formalisme PAW

L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les

électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante. Cependant, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel crée par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en ondes planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace :

Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes. A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne [15].

II.7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus Ceperley et Adler [20]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zunger [24]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des fonctions d'ondes de Vanderbilt [16] et ceux de PAW [21]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie.

La détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [23], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman. A partir de ces forces, l'optimisation de la géométrie se fait par une

méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués.

Références :

- [1] G. Antoniu, Calculs ab initio de structures électroniques et de leur dépendance en température avec la méthode GW, Thèse de doctorat, Université de Montréal. 2014.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., vol. 136, pp 864-871, (1964).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., vol. 140, pp. 1133–1138, (1965).
- [4] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., vol. 61, pp. 689–746, (1989).
- [5] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, (2004).
- [6] R.G. Parr and W. Yang. Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press, (1989).
- [7] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction, (2004).
- [8] D.S. SHOLI, J.A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [9] F. Bloch, Z. Phys. Vol. 52, pp. 555, (1928).
- [10] J.C. Slater, «Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8, (1965).
- [11] C. Herring, Phys. Rev, vol. 57, pp 1169 (1940).
- [12] J.C. Slater, Phys. Rev. vol 51, pp 846 (1937).
- [13] J. Korringa, Physica, vol 13, pp 392 (1947).
- [14] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. Vol 124, pp 1786 (1961).
- [15] C. Hajlaoui. Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V, These de doctorat, Université de Rennes. Juin 2014.
- [16] D .Vanderbilt, Phys. Rev. B, Vol .41, pp. 7892–7895, (1990).

- [17] Richard M. Martin. Electronic Structure: Basic theory and practical methods. Cambridge University Press, (2004).
- [18] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction, (2004).
- [19] K. Ohno, K.Esfarjani Y. Kawazoe. Computational materials science from Ab Initio to Monte Carlo methods, Springer, (1999).
- [20] D. M. Ceperleyet B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” Phys. Rev. Lett., Vol 45, pp. 566–569, (1980).
- [21] G. Kresseet D. Joubert, Phys. Rev. B, Vol 59, pp 1758–1775, (1999).
- [22] H. J. Monkhorstet J. D. Pack, Phys. Rev. B, Vol 13, pp. 5188–5192, (1976).
- [23] E. Davidson, J. Comp. Phys, Vol. 17, (1975).
- [24] J. P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B, Vol. 23, pp. 5048–5079, (1981)

C

hapitre III :

Résultats et discussions

III.1 Détails de calcul :

La présente étude vise en premier lieu à déterminer et discuter les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de l'intermétallique TiAl et ses alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) en prenant en compte juste la phase tétragonale. La stabilité de leurs composés et les densités d'états correspondantes sont comparées entre elles après avoir introduite les éléments de métaux de transition (M) dans l'alliage de base. Le but de l'addition est justifié par le fait de vouloir inclure un élément qui présente une bonne réaction avec la stabilité structurale et mécanique c'est-à-dire de manière à obtenir un matériau qui possède un comportement mécanique optimal lorsqu'il est soumis à la chaleur et aux endommagements.

Les calculs ab initio ont été faits en utilisant la méthode PAW (*Projector Augmented Waves*) implémentée dans le code VASP. Les énergies d'interactions d'échanges et de corrélations sont évaluées par l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [1]. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-3} eV. La relaxation des structures a été réalisée avec la condition que toutes les forces résiduelles soient inférieures à 0.02 eV/Å.

Les configurations électroniques ont été prises comme suit: Titane ($3d^2 4s^2$), Aluminium ($3s^2, 3p^1$), Zirconium ($4d^2 5s^2$), Niobium ($4d^4 5s^1$), Cuivre ($3d^{10} 4s^1$) et Zinc ($3d^{10} 4s^2$).

La phase de l'intermétallique TiAl considérée dans ce travail est :

- La phase γ -TiAl ($L1_0$) : Cette structure tétragonale ordonnée est construite sur le réseau cubique à faces centrées, et est notée $L1_0$. Le rapport c/a reste néanmoins très proche de 1. Le caractère quadratique de cette structure reste donc minime. Les coordonnées des atomes de Ti sont (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0), les coordonnées des atomes d'Al sont (1/2, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0). (Figure III.1)

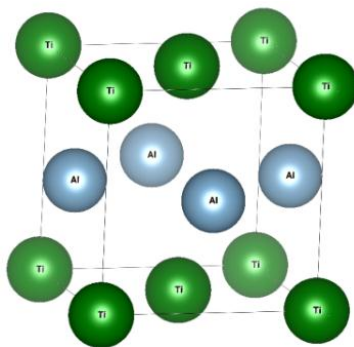


Figure III.1 : La phase de l'intermétallique TiAl : La phase γ -TiAl ($L1_0$).

III.2 Propriétés et stabilités structurales des alliages à base de TiAl-M :

III.2.1. Test de convergence de l'alliage binaire TiAl :

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés de notre alliage, nous avons effectué un test de convergence sur l'énergie de coupure et le nombre de points spéciaux « k » de la zone de Brillouin suivant Γ centrée dans le réseau réciproque. La figure III.2 montre clairement la convergence de la différence des énergies totales (ΔE) en fonction des énergies de coupure (ENCUT) et de nombre de points k (KPOINT). Les meilleurs sets de ces paramètres (où la convergence a été obtenue lorsque $\Delta E < 10^{-3}$ eV) ont été fixés pour une énergie de coupure de 400 eV et une mèche de 195 points.

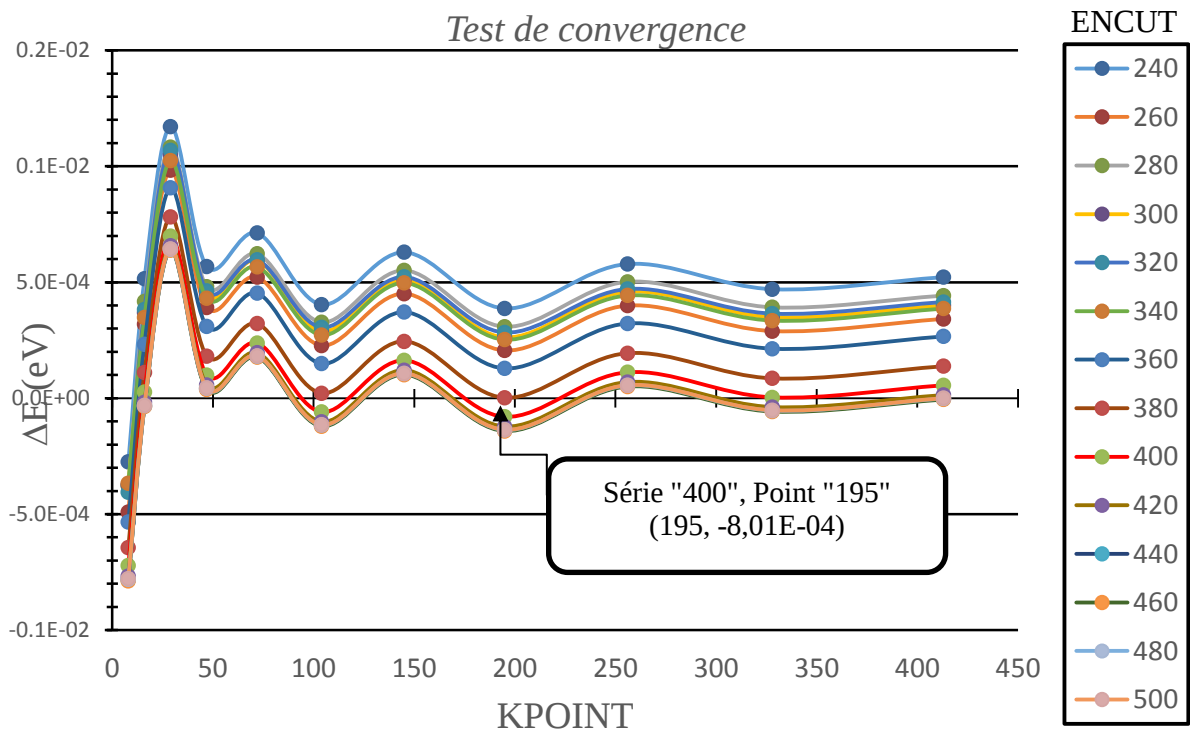


Figure III. 2 : Test de convergence sur l'énergie de coupure et le nombre de points k.

III.2.2. Optimisation et la stabilité structurale de l'alliage binaire TiAl :

L'optimisation structurale de l'intermétallique TiAl cristallisant dans la phase γ -tétragonale ($L1_0$), s'effectue en calculant les énergies totales en fonction du volume (V) dans le but d'avoir les paramètres du réseau et le module de compression. Ces paramètres sont calculés en ajustant E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre, B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Par ailleurs, l'enthalpie de formation correspondante est calculée suivant la formule suivante :

$$\Delta H_{A_mB_n} = E_{tot(A_mB_n)} - (E_A + E_B) \quad (\text{III.3})$$

$E_{tot(A_mB_n)}$, E_A et E_B sont les énergies (par atome) du composé A_mB_n et des constituants A et B dans leur structure.

L'optimisation structurale de la phase tétragonale (γ) s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables a , c/a , et V .

Les valeurs des paramètres de maille, le facteur c/a et le module de compression B sont regroupés dans le tableau III.1 et comparées aux valeurs théoriques et expérimentales.

Dans le tableau ci-dessous, nous remarquons que les paramètres optimisés dans notre travail sont en bon accord avec ceux cités en références.

La valeur d'enthalpie de formation ΔH de la phase $L1_0$ calculée est négative. Cela indique que la phase tétragonale $L1_0$ est énergétiquement stable. Elle est cohérente avec les travaux de P.D. Desai et al [16] et R. Yu et al [17].

Tableau III.1 : Propriétés structurales calculées : les paramètres de maille (a , c/a), le module de compression B_0 et l'enthalpie.

	a (Å)	c/a	B_0 (GPa)	ΔH (eV/at.)
γ -TiAl ($L1_0$)	3.993	1.019	113.87	- 0.405
	3.977 ^[2]	1,02 ^[2]	109.78 ^[3]	-0.367 ^[16]
	4.003 ^[4]	1.014 ^[4]	112 ^[4]	-0.392 ^[17]

Expt : ^{[2], [3], [16]}

Calc : ^{[4], [17]} La figure III.3 présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour l'alliage binaire TiAl cristallisant dans la phase citée précédemment. Les résultats obtenus montrent que la structure tétragonale $L1_0$ est stable.

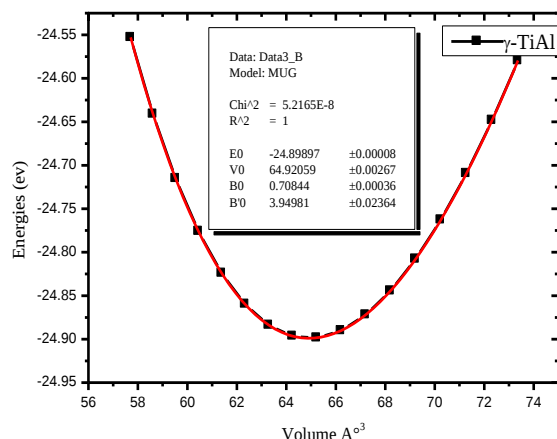


Figure III.3 : Variation des énergies totales en fonction du volume pour l'alliage binaire TiAl cristallisant dans la structure tétragonale γ ($L1_0$).

III.2.3. Addition de métaux de transition dans le TiAl :

Afin de voir l'influence de métaux de transition sur les propriétés physiques des alliages à base de TiAl nous avons utilisé la technique de la supercellule ($2 \times 2 \times 1$) contenant 16 atomes. La structure schématique de cette supercellule est représentée dans la figure III.4.

Dans la matrice TiAl tétragonale, le nombre d'atomes de Ti est égale au nombre d'atomes d'Al. Ceci a mis en évidence qu'une concentration de $x=100\%$ correspond à la moitié des atomes de Ti et à la moitié des atomes d'Al.

Dans ce travail, nous avons considéré une concentration $x= 6.25 \text{ at.}\%$ pour chaque système de TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn).

Nous avons utilisé une grille de points spéciaux ($9 \times 9 \times 18$) pour une super cellule de ($2 \times 2 \times 1$).

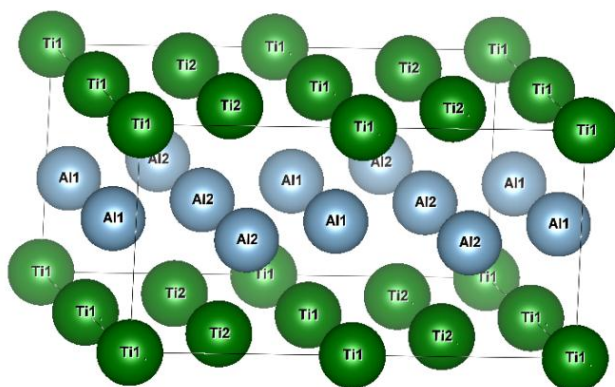


Figure III. 4: la supercellule de la phase γ -TiAl ($L1_0$) de l'intermétallique TiAl (16 atomes).

III.2.3.1. Le site préférentiel :

Pour pouvoir vérifier la possibilité d'allier les éléments de métaux de transition (M : Zr, Nb, Cu, Zn) considérés dans ce travail, nous nous intéressons au calcul des enthalpies de formation. Deux systèmes sont alors envisagés, le premier ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al-M}_x$) consiste à substituer le Ti par ces éléments et le second ($\text{TiAl}_{1-x}\text{-M}_x$) repose sur la substitution de l'aluminium.

L'enthalpie de formation lorsque les atomes des éléments de métaux de transition (M) se substituent aux atomes de titane ou d'aluminium, est donnée par les équations suivantes :

- Substitution d'aluminium

$$\Delta H = E_{\text{total}}(\text{TiAl}_{1-x}\text{M}_x) - E_{\text{solid}}(\text{Ti}) - (1 - x)E_{\text{solid}}(\text{Al}) - xE_{\text{solid}}(\text{M}) \quad (\text{III.4})$$

- Substitution de titane

$$\Delta H = E_{\text{total}}(\text{Ti}_{1-x}\text{AlM}_x) - (1 - x)E_{\text{solid}}(\text{Ti}) - E_{\text{solid}}(\text{Al}) - xE_{\text{solid}}(\text{M}) \quad (\text{III.5})$$

Où $E_{\text{tot}}(\text{Ti Al}_{1-x} \text{M}_x)$ et $E_{\text{tot}}(\text{Ti}_{1-x} \text{Al M}_x)$ sont les énergies totales moyennes de chaque atome des systèmes dopées, $E_{\text{solide}}(\text{Ti})$, $E_{\text{solide}}(\text{Al})$ et $E_{\text{solide}}(\text{M})$ sont les énergies totales de chaque atome (titane, aluminium, dopant) respectivement.

Les résultats obtenus, avec une concentration de M ($x= 6.25\%$), sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les enthalpies de formation calculées en (eV/at.) des deux systèmes ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al-M}_x$) et ($\text{TiAl}_{1-x}\text{-M}_x$) pour la phase $L1_0$ du TiAl.

$\gamma\text{-TiAl (L1}_0\text{)}$	
Zr_{Ti}	-0.354
Zr_{Al}	-0.337
Nb_{Ti}	-0.396
Nb_{Al}	-0.357
Cu_{Ti}	-0.360
Cu_{Al}	-0.361
Zn_{Ti}	-0.374
Zn_{Al}	-0.375

Pour la phase $\gamma\text{-TiAl (L1}_0\text{)}$: nous constatons que l'addition de métaux de transition diminue la stabilité chimique de la phase $L1_0\text{-TiAl}$. En ce qui concerne le système $\text{Ti}_{1-x}\text{Al-M}_x$ (M : Zr, Nb), la valeur de ΔH est plus faible que celle obtenue dans le $\text{TiAl}_{1-x}\text{-M}_x$ (M : Zr, Nb). Le cas contraire est observé dans le système $\text{TiAl}_{1-x}\text{-M}_x$ (M : Cu, Zn). La différence d'enthalpie de formation entre le site de Ti et d'Al n'est pas importante.

Cela implique que le cuivre et le zinc ont tendance d'occuper les deux sites. Alors que, le titane reste un site préféré pour l'atome de zirconium et du niobium.

III.2.3.2. La variation des paramètres de maille :

Les résultats de la variation des paramètres de maille après l'incorporation de métaux de transition sont regroupés dans le tableau III.3. On remarque un changement brutal dans les paramètres structuraux des systèmes TiAl-M (M : Cu, Zn) par rapport à ceux du système pur en phase $L1_0$. Tandis que la déformation structurale est minime dans le cas du TiAl-M (M : Zr, Nb). Cela est dû au fait que les rayons atomiques de Zr (2.06 Å) et Nb (1.98 Å) sont plus proches à celui du Ti (1.76 Å). Cependant, les rayons atomiques de Cu (1.45 Å) et Zn (1.42 Å) sont un peu plus éloignés par rapport à celui de l'Al (1.18 Å).

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif de la variation des paramètres de maille des alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) dans la structure L1₀.

	a (Å)	c/a
TiAl-Zr	3.996	1.016
TiAl-Nb	3.990	1.024
TiAl-Cu	3.955	1.034
TiAl-Zn	3.982	1.027

III.3 Propriétés élastiques et mécaniques des alliages à base de TiAl-M :

III.3.1 Constantes élastiques :

La connaissance des propriétés élastiques de base d'un composé intermétallique permet d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [7, 8].

La structure tétragonale est caractérisée par six constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}).

Nous pouvons calculer le module d'élasticité par un grand nombre de méthodes existantes dans la littérature [9]. Dans notre étude, nous avons adopté la méthode de Mehl [10].

Dans cette méthode, les constantes élastiques sont déterminées à l'aide d'un calcul d'énergie totale. On déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre déformée $R' = (a', b', c')$ et cela en utilisant une matrice de contraintes, tel que :

$$R' = R. \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{1}{2}\delta_6 & \frac{1}{2}\delta_5 \\ \frac{1}{2}\delta_6 & 1 + \delta_2 & \frac{1}{2}\delta_4 \\ \frac{1}{2}\delta_5 & \frac{1}{2}\delta_4 & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Le tableau III.4 donne un aperçu sur les contraintes de déformations appliquées pour calculer les constantes élastiques pour la structure tétragonale.

Techniquement, pour obtenir les constants élastiques d'un cristal en volume, nous appliquons des petites déformations sur la cellule. Quatre valeurs positives d'amplitude et quatre autres négatives sont suffisantes pour chaque contrainte tel que $\{-0.04, -0.03, -0.02, -0.01 ; +0.01, +0.02, +0.03, +0.04\}$.

Tableau III.4 : Contraintes de déformation utilisée pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure tétragonale.

Contraintes	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_1 = \delta_2 = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2 + O[x^2]$
2	$\delta_1 = \delta_2 = x$ $\delta_3 = \frac{-x(x+2)}{(1+x)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})x^2 + O[x^3]$
3	$\delta_3 = x$	$C_{33}x^2/2 + O[x^3]$
4	$\delta_1 = \frac{(1+x)^{\frac{1}{2}}}{(1-x)^{\frac{1}{2}}} - 1$ $\delta_2 = \frac{(1-x)^{\frac{1}{2}}}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - 1$	$(C_{11} - C_{12})x^2 + O[x^4]$
5	$\delta_5 = \delta_6 = x$ $\delta_3 = \frac{x^2}{4}$	$C_{44}x^2 + O[\delta^4]$
6	$\delta_6 = x$ $\delta_1 = (1 + \frac{x^2}{4})^{\frac{1}{2}} - 1$ $\delta_2 = (1 + \frac{x^2}{4})^{\frac{1}{2}} - 1$	$C_{66}x^2/2 + O[x^4]$

Le tableau III. 5 regroupe les constants élastiques calculés de l'intermétallique TiAl cristallisant dans la phase tétragonale ($L1_0$) et ses alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn).

Tableau III.5 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa de l'intermétallique TiAl cristallisant dans la phase tétragonale ($L1_0$) et ses alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
γ -TiAl ($L1_0$)	179.20	94.90	84.63	167.96	113.84	72.12
Expt. ^[18]	186	72	74	176	101	77
Cal. ^[19]	171	96	97	175	111	84
Ti _{0.875} AlZr _{0.125}	151.62	81.34	77.24	155.80	111.04	66.26
Ti _{0.875} AlNb _{0.125}	170.21	99.02	90.35	181.29	120.39	74.45
TiAl _{0.875} Cu _{0.125}	181.60	109.76	114.16	183.09	109.10	56.03
TiAl _{0.875} Zn _{0.125}	178.80	113.17	99.84	166.71	107.33	57.43

A partir du tableau III.5, nous constatons que les constantes élastiques de la structure tétragonale satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [11], indiquant que la phase tétragonale ($L1_0$) est mécaniquement stable. En outre, les constantes élastiques calculées sont en bon accord avec les données trouvées dans la littérature.

- Les conditions de stabilité mécanique d'un cristal tétragonale sont les suivantes :

$$C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 ; C_{11} > |C_{12}| ; (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2 C_{13}^2$$

Les constantes élastiques calculées après l'incorporation de métaux de transition (Zr, Nb, Cu, Zn) dans la matrice du TiAl sont représentées aussi dans le tableau III.5. On remarque que les constantes C_{11} et C_{33} sont plus importantes que la C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} . Ceci montre clairement le caractère anisotrope de ces alliages.

Les constantes élastiques C_{11} et C_{33} représentent la dureté de ces alliages face à une contrainte uni-axiale selon les axes 'a' et 'c'. Les résultats obtenus nous permettent de dire que ces alliages seraient plus résistants lors d'une déformation selon les axes 'a' et 'c' que lors d'une déformation selon l'axe 'b'. De plus, on mentionne que vu que la constante de cisaillement C_{44} est plus grande que C_{66} , les déformations selon les plans [100] (010) seraient plus aisées qu'une déformation selon [100] (001).

III.3.2 Propriétés mécaniques :

Afin de vérifier le comportement élastique des matériaux en volume, on détermine souvent le module de compression (B) et le module de cisaillement (G).

Pour les cristaux tétraonaux, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes élastiques C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [12] et de Reuss (r) [13].

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (\text{III.7})$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (\text{III.8})$$

$$B = \frac{(B_V+B_R)}{2} \quad (\text{III.9})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{III.10})$$

$$G_R = 15 / (8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66}) \quad (\text{III.11})$$

Sachant que : $S_{ij} = \frac{1}{C_{ij}}$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.12})$$

Quant au module de Young E , le facteur d'anisotropie élastique (A^U), le coefficient de poisson (ν) et la dureté de Vickers sont obtenus directement à partir des formules suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.13})$$

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III.14})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (\text{III.15})$$

$$H_v = 2(k^2 G)^{0.585} - 3 \quad (\text{III.16})$$

Avec : $k = \frac{G}{B}$

Le module d'élasticité isostatique (module de compression) est une constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau soumis à une compression. Le module d'élasticité transversale (module de cisaillement) est une grandeur physique qui caractérise les déformations causées par les efforts de glissements. En mécanique, on admet qu'un

matériau ductile, possède généralement un module de compression large avec un module de cisaillement plus faible. Les résultats (Tableau III.6) montrent bien que l'ajout de 6.25 at.% de métaux de transition rend le TiAl plus ductile. Plus particulièrement, l'addition de Cu et Zn qui diminue significativement la dureté.

Le module de Young (E) est un autre paramètre important qui reflète la résistance d'un matériau aux tensions uni-axiales. Notre investigation indique qu'une concentration de 6.25 at.% de dopants (Cu et Zn) diminue largement la rigidité du TiAl en phase $L1_0$. Par conséquent, nous apprécions que la dureté sera réduite.

Pour le composé binaire TiAl, quand il cristallise dans la structure tétragonale ($L1_0$), son facteur d'anisotropie est de l'ordre d'unité, signifiant ainsi que l'élasticité de ce composé est parfaitement isotrope. Il est clair que le facteur d'anisotropie dans le cas du $\text{TiAl-Zr} < \text{TiAl-Nb} < \text{TiAl-Zn} < \text{TiAl-Cu}$, ce qui signifie que le TiAl-Cu est caractérisé par une grande anisotropie, montrant ainsi que l'élasticité dans ce cas est largement anisotrope en comparaison avec celle du TiAl-M (M : Zr, Nb, Zn) qui est assez faible. D'autre part, le coefficient de Poisson (ν) est utilisé pour quantifier la stabilité des alliages par rapport au cisaillement. Il s'agit d'un critère de plasticité qui varie habituellement de -1 à 0.5. Plus le coefficient de poisson est élevé, plus le matériau possède une plasticité parfaite. En évidence, l'addition de métaux de transition améliore le comportement plastique de ces alliages, spécifiquement l'ajout de Cu et Zn.

Ces observations indiquent que l'addition de métaux de transition reste une méthode efficace, offrant un nombre suffisant de systèmes de glissement aux alliages.

Tableau III. 6 : Les propriétés mécaniques des alliages à base de TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn).

	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	A^U	ν	H_v (GPa)	B/G
γ -TiAl ($L1_0$)	117.01	71.05	177.26	0.99	0.24	10.51	1.64
Expt.^[18]	127.2	73.8	185.5	--	0.25	--	--
Ti _{0.875} AlZr _{0.125}	103.41	65.00	161.22	1.31	0.25	10.35	1.80
Ti _{0.875} AlNb _{0.125}	120.12	70.71	177.34	1.35	0.25	9.99	1.70
TiAl _{0.875} Cu _{0.125}	135.81	60.98	159.14	1.45	0.30	5.47	2.22
TiAl _{0.875} Zn _{0.125}	127.46	61.08	158.01	1.39	0.29	6.37	2.08

Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [14,15] propose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur aussi du comportement plastique des matériaux. Si ($B/G > 1.75$) le matériau est ductile sinon si ($B/G < 1.75$) le matériau est dur et fragile.

La valeur du rapport B/G donne l'estimation phénomologique du comportement fragile-ductile des alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn). On constate que l'intermétallique TiAl est fragile ($B/G < 1.75$).

Pour le TiAl-M (M : Zr, Nb), la valeur du rapport B/G augmente significativement. Ceci suggère que l'incorporation de 6.25 at.% de Zr peut améliorer la ductilité. Toutefois, la valeur B/G du TiAl-Nb se trouve aussi bien dans la limite de la fragilité que de la ductilité, signifiant que l'addition de niobium a besoin d'une concentration plus importante pour pouvoir produire une estimation du comportement élastique du matériau. En ce qui concerne l'addition de Cu et Zn, elle peut non seulement améliorer la ductilité de ces alliages mais aussi transformer leur fragilité intrinsèque en ductilité d'une manière très efficace. Ce qui est en accord avec l'étude de Shu et al. [20] par les méthodes de premiers principes.

III.4 Structure électronique des alliages à base de TiAl-M :

Les densités d'états (DOS) totales et partielles ont été tracées pour l'intermétallique TiAl cristallisant dans la structure $L1_0$ et ses alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) avec une concentration de 6.25 at.%. Elles sont représentées respectivement par les figures III.5 et III.6.

Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

A partir de la figure III.5, nous constatons que les Dos de Ti particulièrement les états d-Ti jouent un rôle très important dans la densité totale du TiAl dans la structure $L1_0$. Dans ce composé, la densité d'états totale présente deux régions dans la bande de valence, une région profonde (-8 eV ~ -4 eV) est dominée par les états s-Al, la deuxième région (-4 eV ~ -1 eV) est constituée par les états p-Al et d-Ti, et sont séparés par une forte hybridation où les états p-Al, formant un pic à environ -2 eV, sont plus localisés et contribuent à la covalence forte dans les liaisons Ti-d-Al-p. Au niveau de fermi, la densité d'états est non nulle, dominée principalement par les états d-Ti, attestant un caractère métallique faible de cette classe de matériaux. Les fortes interactions de la liaison covalente forte avec la liaison métallique

faible, provoque une répartition inégale de ces forces entrainant ainsi une fracture par clivage dans le sens des interactions métalliques.

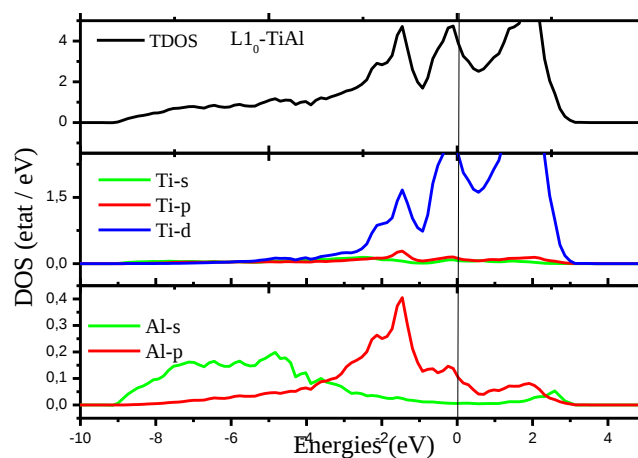


Figure III.5 : Densités d'états électroniques totales et partielles de TiAl en structure $L1_0$.

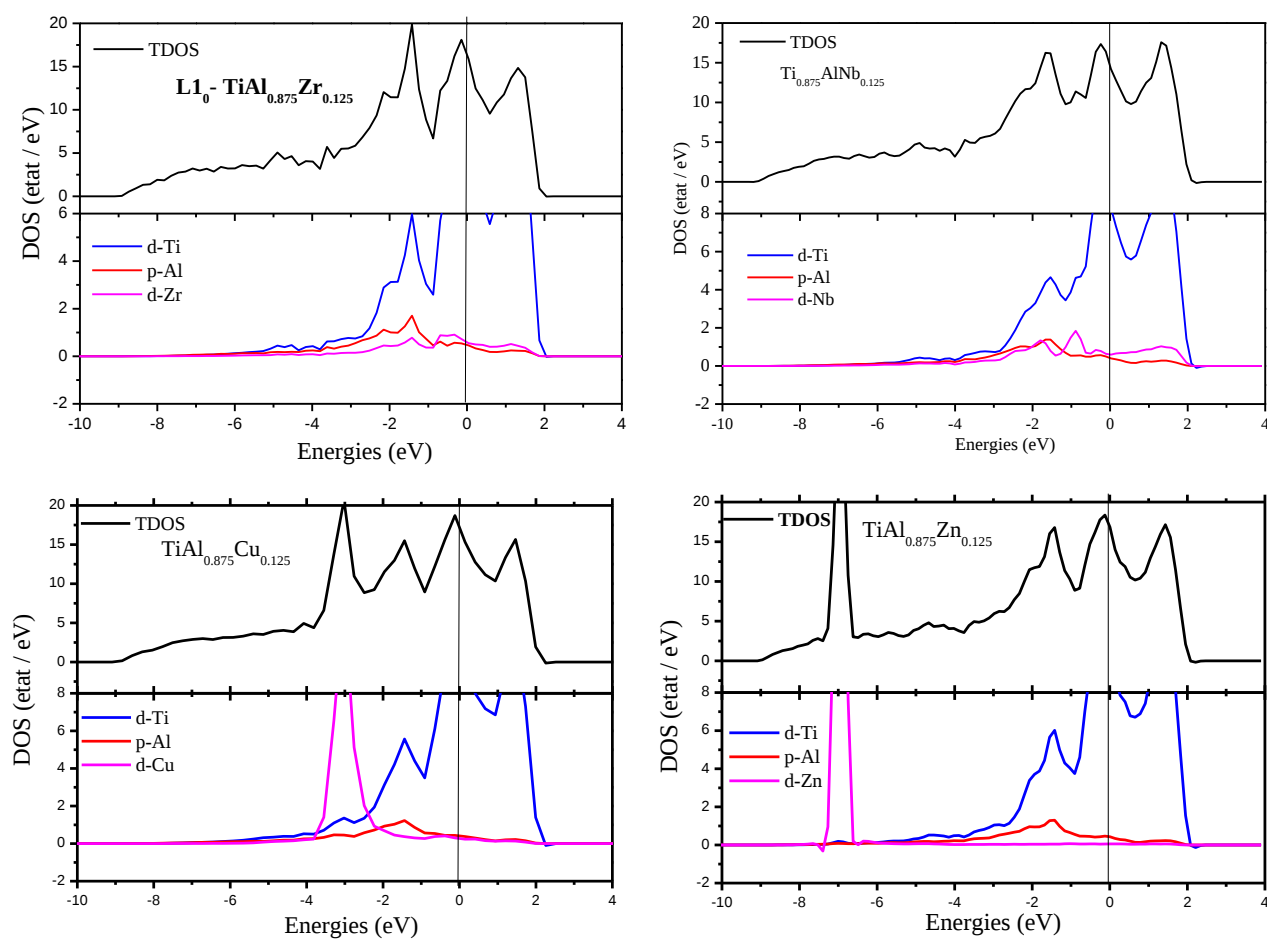


Figure III.6 : Densités d'états électroniques des alliages avec des éléments ternaires TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) en structure $L1_0$.

En comparant les densités d'états des alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn), la caractéristique intéressante qu'on peut voir est le décalage du niveau de fermi vers la zone de liaison de la bande de conduction en ajoutant une concentration de 6.25 at.% de Zr, Nb, Cu et Zn. En outre, on remarque également que cette zone est devenue plus rétrécie par rapport à celle du TiAl pur (> 2 eV) (figure III.6). De ce fait, le caractère métallique est ici plus prononcé, ceci explique donc l'augmentation du rapport B/G .

Pour le TiAl-M (M : Zr, Nb), les hybridations entre les états d-Ti et d-M (M : Zr, Nb) sont devenues fortes dans la bande de valence, en incorporant une concentration de 6.25 at.%. On peut voir aussi un chevauchement entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction qui offre au matériau des propriétés métalliques.

Pour le $\text{TiAl}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}$, nous observons un pic plus intense des états d-Cu, localisé entre (-4 eV $\sim$ -2 eV). L'ajout de 6.25 at.% de Cu donne naissance à des hybridations entre les états d-Ti et d-Cu situées entre -4 eV et le niveau de fermi.

La présence de Zn dans le composé provoque l'apparition d'un pic intense au niveau de -7 eV, la bande de valence jusqu'au niveau de fermi est occupée essentiellement par les états d-Ti et une petite contribution vient des états p-Al et des états d-Zn.

Références :

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters, Vol. 77, pp. 3865-3868, (1996).
- [2] W. B. Pearson, Acta Crystallographica, Vol. 43, pp. 303, (1987).
- [3] Y. He et al, J. Mater. Res. Vol. 10, pp. 1187, (1995).
- [4] D. Music and J. M. Schneider, Phys. Rev. B, Vol. 74, pp. 3840, (2006).
- [5] B.J. Inkson, H. Clemens, J. Marien, Scr. Mater. Vol. 38, pp. 1377, (1998).
- [6] H. Hu et al, J. Alloy Compd, vol 658, pp. 689-696, (2016).
- [7] J. F. Nye, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985)
- [8] M. Born and K. Huang, Lattices (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [9] Y. Le page and P. Saxe, Phys. Rev. B 63, 174103, (2001).
- [10] M. J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493, (1993).
- [11] M. Born, K. Huang, Clarendon, Oxford (1956).
- [12] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).

- [13] Reuss.
- [14] E.S. Yousef et al., Solid State Commun. 139, 108 (2006).
- [15] Pugh S. F, Philosophical Magazine 45: 823, 43 (1954).
- [16] P.D. Desai, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 109 (1987)
- [17]] R. Yu, L.L. He, H.Q. Ye, Phys. Rev. B 65, 184102, (2002)
- [18] Y. He, R.B. Schwarz, A. Migliori, S.H. Whang, J. Mater. Res., 10, 1187 (1995).
- [19] C. Woodward, S. Kajihara, L.H. Yang, Phys. Rev. B 57, 21 (1998).
- [20] S.-L. Shu, C.-Z. Fu et al, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 55, pp 156-160, (2016).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de déterminer l'influence de métaux de transition sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de l'intermétallique TiAl massif par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés et la stabilité structurale de l'intermétallique $L1_0$ -TiAl et ses alliages TiAl-M (M : Zr, Nb, Cu, Zn), en utilisant le formalisme PAW avec l'approximation GGA-PBE par le code Vasp. On a optimisé ses paramètres structuraux, déterminé son module de compressibilité et son enthalpie de formation. Les résultats obtenus sont ainsi comparés avec ceux déterminés par l'expérience et par les méthodes théoriques. Nous avons également examiné le site préférentiel des dopants (Zr, Nb, Cu, Zn). On constate que le zirconium (Zr) et le niobium (Nb) ont une préférence pour le site de Ti en phase $L1_0$. En revanche, le Cu et Zn ont la possibilité d'occuper les deux sites (Ti/Al). A partir de l'analyse des propriétés structurales (paramètres de maille), une déformation structurale est apparue après l'introduction des additions dans le composé pure.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'effet des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques. Les constantes élastiques, le module de compression, le module de cisaillement et l'anisotropie des alliages de type TiAl sont également systématiquement présentés. On constate que l'ajout de Zr, Cu et Zn, avec une concentration de 6.25 at.% rend les alliages à base de TiAl plus ductiles améliorent ainsi leur plasticité. Néanmoins, l'ajout de niobium a besoin d'une concentration plus importante pour pouvoir produire un comportement élastique. Ces dopants ont réduit aussi la rigidité du TiAl, ce qui va diminuer sa fragilité. Le rapport B/G a été utilisé pour donner une évaluation des comportements fragiles/ductiles. Les résultats montrent que l'amélioration de la ductilité est due principalement à l'introduction de métaux de transition, particulièrement le Cu et le Zn, offrant ainsi beaucoup plus de systèmes de glissement aux alliages à base de TiAl.

Enfin, l'étude des propriétés électroniques (DOS) de ces alliages a montré également que l'addition de Zr, Nb, Cu et Zn a un impact crucial sur les propriétés mécaniques, et ce en accentuant le caractère métallique des liaisons Ti—M (M : Zr, Nb, Cu, Zn) dans ces alliages les rendant effectivement plus ductiles. Celles-ci sont conformes à l'estimation de la transition fragile/ductile des alliages à base de TiAl. Ces résultats font de ces alliages de bons candidats pour une éventuelle application dans l'industrie aéronautique et automobile.

Conclusion générale

Comme perspective, il serait intéressant d'étudier la ségrégation de ces impuretés à l'échelle atomique des alliages à base de TiAl, afin de pouvoir prédire leur comportement mécanique local.

Abstract:

The aim of this work is to identify the influence of transition metals Zr, Nb, Cu and Zn in L1₀ phase stability and mechanical behavior of TiAl alloys using the pseudopotential method implemented in the VASP code based on the functional theory of density (DFT). We found that these elements present good mechanical and electronic properties. The elastic constants, bulk modulus, shear modulus and anisotropic factor of TiAl alloys are presented. Based on B/G, the brittle/ductile transition is predicted for TiAl with Zr, Nb, Cu and Zn. It is found that alloying with these elements can effectively improve the ductility of TiAl, particularly with Cu and Zn. Finally, the density of states is also used to analysis the mechanical properties, which is consistent with brittle/ductile transition prediction of TiAl based alloys. Our results are in good agreement with experimental and other theoretical investigations.

Keywords: TiAl, mechanical properties, phase stability, transition metals.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'identifier l'influence de métaux de transition Zr, Nb, Cu et Zn sur la stabilité de la phase L1₀ et le comportement mécanique des alliages TiAl en utilisant la méthode pseudo-potentiel implémentée dans le code VASP basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons constaté que ces éléments présentent de bonnes propriétés mécaniques et électroniques. Les constantes élastiques, le module d'élasticité, le module de cisaillement, le module de cisaillement et le facteur d'anisotropie des alliages TiAl sont présentés. D'après B/G, la transition fragile/ductile est prévue pour le TiAl avec le Zr, Nb, Cu et Zn. On a trouvé que ces éléments peuvent améliorer efficacement la ductilité du TiAl, particulièrement avec le Cu et le Zn. Enfin, la densité des états est également utilisée pour analyser les propriétés mécaniques, ce qui est cohérent avec la prédiction de transition fragile/ductile des alliages à base de TiAl. Nos résultats sont en bon accord avec les investigations expérimentales et théoriques.

Mots clés : TiAl, propriétés mécaniques, stabilité de phase, métaux de transition.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تحديد تأثير المعادن الانتقالية Zr و Nb و Cu و Zn في ثبات المرحلة L1₀ والسلوك الميكانيكي لسبائك TiAl باستخدام طريقة pseudo potentiel، المتواجدة في برنامج VASP مركزة على نظرية (DFT). وجدنا أن هذه العناصر تقدم خواص ميكانيكية وإلكترونية جيدة. يتم عرض الثوابت المرنة، معامل المرونة، معامل القص، معامل القص وعامل التباين في سبائك TiAl. بناءً على B / G، من المتوقع حدوث الانتقال هش/لين لل TiAl مع Zr و Nb و Cu و Zn. لقد وجد أن صناعة السبائك مع هذه العناصر يمكن أن تحسن بشكل فعال ليونة TiAl، خاصة مع Cu و Zn. أخيرًا، تُستخدم كثافة الحالات أيضًا لتحليل الخواص الميكانيكية، والتي تتوافق مع تنبؤ الانتقال اللين / الهش للسبائك القائمة على TiAl. نتائجنا في اتفاق جيد مع التحقيقات النظرية والتجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: TiAl، الخواص الميكانيكية، ثبات المرحلة، المعادن الانتقالية.