



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT LMD**

Spécialité: Physique de la matière condensée et des semi-conducteurs

Par :

**Ouahiba OUADAH**

Sur le thème

---

**Etude de l'impact des défauts (interfaces et/ou soluté) sur le comportement  
des intermétalliques par modélisation à l'échelle atomique**

---

Soutenue publiquement le 12 Mai 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr AOURAG Hafid	Professeur	Univ. de Tlemcen	Président
Mr MERAD Ghouti	Professeur	Univ. de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr AMARA Sofiane	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examineur
Mr BENABADJI Mostafa Kerim	MCA	ESGEE. Oran	Examineur
Mlle SI ABDELKADER Hayet	MCA	C.U. Maghnia-Tlemcen	Examinatrice

*LABORATOIRE ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES*



BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie



*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour*

***Je dédie cette thèse en témoignage de mon profond amour***

*A mon très cher père.*

*Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, bonnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.*

*Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour l'éducation et la formation de ta petite fille.*

*A ma très chère mère.*

*Je n'ai pas de mots assez forts pour exprimer ce que je ressens et pour présenter ma reconnaissance, tu as toujours cru en moi, tu m'as toujours poussée à faire le meilleur et tu as même oublié ta vie afin de la consacrer à tes enfants. Merci "Lommima".*

*A toute ma famille grands et petits, sans oublier mes chers neveux et nièces qui sont une véritable source de bonheur.*

*A toutes les personnes qui me sont chères.*



**O. Ouadah**

*« Don't stop when you're tired;  
Stop when you're done »*

Marilyn Monroe

# Abstract

The initial goal of the thesis is to investigate the influence of defects on the behavior of TiAl-based alloys with a view to their integration in aircraft and automobile engines. Indeed, the addition of impurities can improve the hot behavior of these intermetallics. Their properties may also depend on the characteristics of interfaces, such as their atomic structure, adhesion, composition, and the nature of the interfacial bonds.

Analysis of the fundamental properties of the  $\gamma/\alpha_2$  binary-phase interface of titanium aluminides in the presence of point defects provides access to these characteristics using the Density Functional Theory (DFT) within the generalized gradient approximation framework which is accurate for examining the behavior of these intermetallics, including their mechanical properties (cleavage energies), the geometry of the atomic structure, and their electronic structure (nature of the bonds).

The results of this work show that the substitution and/or insertion of solutes remains an efficient solution to improve the mechanical behavior of TiAl-based alloys.

**Key-words:** Ab initio, Intermetallic, Binary-phase interface, Mechanical behavior, Electronic structure.

# Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des défauts sur le comportement des alliages à base de TiAl dans l'optique de leur intégration dans les moteurs aéronautiques et automobiles. En effet, l'addition des impuretés peut améliorer la résistance de ces intermétalliques à chaud. Leurs propriétés, comme la structure atomique, l'adhésion, la composition, ainsi que la nature des liaisons interfaciales, peuvent dépendre des caractéristiques des interfaces.

L'analyse des propriétés fondamentales de l'interface des phases binaires gamma/alpha 2 des aluminures de titane en présence des défauts ponctuelles permet d'accéder à ces caractéristiques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFI) avec l'approximation du gradient généralisé qui est exacte pour examiner le comportement de ces intermétalliques, y compris les propriétés mécaniques (les énergies de clivage), la géométrie de la structure atomique, et la structure électronique (la nature des liaisons).

Les résultats de ce travail montrent que la substitution et/ou l'insertion des solutés reste une solution efficace pour l'amélioration du comportement mécanique des alliages à base de TiAl.

**Mots-clés :** Ab initio, Intermétallique, Interface des phases binaires, Comportement mécanique, Structure électronique.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العيوب على سلوك السبائك المبنية على **TiAl** بهدف دمجها في محركات الطائرات والسيارات. في الواقع ، يمكن أن تؤدي إضافة الشوائب إلى تحسين مقاومة هذه المواد المعدنية للحرارة. قد تعتمد خصائصها ، مثل تركيبها الذري ، والتصاقها ، وتكوينها ، وكذلك طبيعة الروابط البينية على خصائص الواجهات.

إن تحليل الخصائص الأساسية لواجهة أطوار جاما / ألفا 2 الثنائية لألومينيوم التيتانيوم في وجود عيوب نقطية يجعل من الممكن الوصول إلى هذه الخصائص باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع التقريب من التدرج المعمم الدقيق لفحص سلوك هذه العناصر المعدنية ، بما في ذلك الخصائص الميكانيكية (طاقات الانقسام) ، وهندسة التركيب الذري ، وهيكلها الإلكتروني (طبيعة الروابط). تظهر نتائج هذا العمل أن استبدال و / أو إدخال المواد المذابة يظل حلاً فعالاً لتحسين السلوك الميكانيكي للسبائك القائمة على TiAl.

الكلمات الدالة: Ab initio ، السبائك ، واجهة المرحلة الثنائية ، السلوك الميكانيكي ، الهيكل الإلكتروني.

## Remerciements

Après trois années de travail, il est difficile de trouver les mots justes pour remercier tous ceux qui m'ont apportés leur soutien, mais je vais essayer...

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Ghouti MERAD, Directeur de cette thèse, pour m'avoir accueillie, il y a maintenant quatre ans au sein du Laboratoire Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) à l'université de Tlemcen. Je ne sais comment exprimer ma gratitude à cette personne. Merci Monsieur Merad de m'avoir toujours accordée votre confiance dans le travail. Merci de m'avoir accompagnée au cours de ces années et d'avoir toujours été disponible pour moi, pour quoi que ce soit. Merci pour votre soutien tout en me laissant une part d'autonomie. Merci pour votre professionnalisme et surtout votre enthousiasme et votre optimisme. Votre regard critique et vos conseils avisés m'ont permis d'avancer toujours dans ma réflexion.

Je tiens à grandement remercier Monsieur Hafid AOURAG, Professeur à l'université de Tlemcen, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur Pr. Sofiane AMARA et le Dr. Mostafa Kerim BENABADJI, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, d'avoir accepté et consacré du temps à l'examen de mon travail et de le juger.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mademoiselle Hayet SI ABDELKADER, Maître de Conférences au Centre Universitaire de Maghnia, pour tous les conseils qu'elle m'a prodigués et pour avoir aussi accepté de siéger dans ce jury et d'évaluer ce travail.

Je remercie du fond du cœur l'ensemble des membres de l'équipe LEPM. Notamment; Malika, Ammaria, Mohammed, Fadéla, Oussama, Ouafae, Wassila et Lamia.

Finalement, merci à tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse de près ou de loin, et à tous ceux que j'ai oublié de citer dans ma liste des remerciements. J'espère que cette thèse, qui n'est qu'une étape, marquera le début d'une belle aventure dans le monde de la recherche.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	17
<b>Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)</b>	
<b>I.1. Les composés intermétalliques</b> .....	26
<b>I.2. Présentation générale des intermétalliques (TiAl)</b> .....	27
I.2.1. Diagramme de phase .....	27
I.2.2. Transformations de phases et les microstructures .....	29
I.2.3. Mécanismes de formation de la structure lamellaire .....	30
I.2.4. Paramètres influant la structure lamellaire .....	33
I.2.5. Comportement mécanique des alliages à base de TiAl .....	36
I.2.6. Mécanismes de déformation .....	46
I.2.7. Résultats de la littérature concernant les énergies des défauts planaires .....	51
<b>I.3. Références bibliographiques</b> .....	52
<b>Chapitre II : Méthodes numériques pour la simulation</b>	
<b>II.1. Equation de Schrödinger</b> .....	58
<b>II.2. Approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	59
<b>II.3. Approximation de Hartree-Fock</b> .....	59
<b>II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</b> .....	60
II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn .....	60
II.4.2. Equations de Kohn-Sham .....	61
II.4.3. Approximation de la densité locale (LDA) .....	62
II.4.4. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	62
<b>II.5. Les Pseudo-potentiels</b> .....	63
II.5.1. Pseudo-potential à norme conservée .....	64
II.5.2. Pseudo-potentiels Ultra soft .....	64
II.5.3. Formalisme PAW .....	65
<b>II.6. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)</b> .....	66
II.6.1. Principe de fonctionnement du code VASP .....	66
II.6.2. Données essentielles du code VASP .....	67
<b>II.7. Conclusion</b> .....	68
<b>II.8. Références bibliographiques</b> .....	68

## **Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl**

<b>III.1. Etude préliminaire de l'intermétallique TiAl</b> .....	<b>73</b>
III.1.1. Propriétés structurales et énergétiques .....	<b>73</b>
III.1.2. Constantes élastiques.....	<b>78</b>
<b>III.2. Etude de l'impact des solutés sur le comportement mécanique des alliages à base de TiAl</b> .....	<b>84</b>
III.2.1. Le site préférentiel .....	<b>85</b>
III.2.2. La variation d'enthalpie de formation $\Delta H$ .....	<b>88</b>
III.2.3. Propriétés élastiques et mécaniques des alliages à base de TiAl-M.....	<b>89</b>
III.2.4. Structure électronique des alliages à base de TiAl-M .....	<b>93</b>
<b>III.3. Conclusion</b> .....	<b>95</b>
<b>III.4. Références bibliographiques</b> .....	<b>96</b>

## **Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique**

<b>IV.1. La géométrie de modèle d'interface <math>\gamma</math>-TiAl/<math>\alpha_2</math>-Ti<sub>3</sub>Al</b> .....	<b>100</b>
IV.1.1. Calcul de surface.....	<b>100</b>
IV.1.2. Calcul d'interface.....	<b>101</b>
<b>IV.2. Effet des défauts sur le comportement des interfaces <math>\gamma</math>-TiAl/<math>\alpha_2</math>-Ti<sub>3</sub>Al</b> .....	<b>104</b>
IV.2.1. Impact de la substitution par les solutés (Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si).....	<b>104</b>
IV.2.1.1. L'optimisation de la géométrie .....	<b>104</b>
IV.2.1.2. Le site préférentiel.....	<b>107</b>
IV.2.1.3. Les énergies d'interface.....	<b>111</b>
IV.2.1.4. Les énergies de clivage .....	<b>112</b>
IV.2.1.5. Structure électronique .....	<b>114</b>
IV.2.2. Impact de l'insertion des solutés (B, C, N, O).....	<b>122</b>
IV.2.2.1. Le site préférentiel.....	<b>122</b>
IV.2.2.2. Les énergies d'interface.....	<b>123</b>
IV.2.2.3. Les énergies de clivage .....	<b>128</b>
IV.2.2.4. Les énergies de ségrégation .....	<b>129</b>
IV.2.2.5. Structure électronique .....	<b>130</b>
<b>IV.3. Conclusion</b> .....	<b>133</b>
<b>IV.4. Références bibliographiques</b> .....	<b>133</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>136</b>
<b>Productions scientifiques</b> .....	<b>138</b>

## Liste des tableaux

- *Chapitre I*

<b>Tableau I.1</b> : Comparaison entre les propriétés physiques des intermétalliques.....	26
<b>Tableau I.2</b> : Les éléments $\alpha$ et $\beta$ gènes.....	42
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés mécaniques d'un alliage TiAl-V.....	44
<b>Tableau I.4</b> : Systèmes admissibles à la déformation.....	49
<b>Tableau I.5</b> : Energies des défauts planaires.....	59

- *Chapitre III*

<b>Tableau III.1</b> : Paramètres structuraux des différents éléments étudiés calculés par la fonctionnelle GGA-PBE « <i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i> » et GGA-PBEsol « <i>Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids</i> ».....	74
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres d'équilibre : constantes de réseaux, module de compression $B_0$ et sa première dérivée $B'$ du TiAl cristallisant dans la phase B2, comparés aux résultats de la littérature.....	75
<b>Tableau III.3</b> : Paramètres d'équilibre : constantes de réseaux, module de compression $B_0$ et sa première dérivée $B'$ du TiAl cristallisant dans la phase $\gamma$ , comparés aux résultats de la littérature.....	76
<b>Tableau III.4</b> : Paramètres d'équilibre : constantes de réseaux, module de compression $B_0$ et sa première dérivée $B'$ du $Ti_3Al$ cristallisant dans la phase $\alpha_2$ , comparés aux résultats de la littérature.....	77
<b>Tableau III.5</b> : Les tenseurs de raideur des constantes élastiques correspondants aux systèmes : cubique, hexagonal et tétragonal.....	80
<b>Tableau III.6</b> : Contraintes appliquées pour le calcul des constantes élastiques des structures cubiques, hexagonales et tétragonales.....	81
<b>Tableau III.7</b> : Les constantes élastiques calculées pour la phase B2 issues des différents potentiels.....	82
<b>Tableau III.8</b> : Les constantes élastiques calculées pour les phases $\gamma$ -TiAl et $\alpha_2$ - $Ti_3Al$ issues des différents potentiels.....	83

- *Chapitre IV*

<b>Table IV.1 :</b> Convergence des énergies de surface en fonction du nombre de couches atomiques.....	<b>101</b>
<b>Tableau IV.2 :</b> Optimisation géométrique des interfaces $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al sans et avec éléments d'addition pour chaque configuration.....	<b>104</b>
<b>Tableau IV.3 :</b> Les énergies de formation interfaces $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al sans et avec éléments d'addition pour chaque configuration.....	<b>107</b>
<b>Tableau IV. 4.</b> Les énergies de formation pour les lacunes (Ti/Al) en massif et à l'interface...	<b>109</b>
<b>Tableau IV.5 :</b> Les énergies d'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-X (X= Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re)...	<b>110</b>
<b>Tableau IV. 6 :</b> Les énergies de clivage $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-X (X= Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re)...	<b>112</b>
<b>Tableau IV.7 :</b> Les énergies de formation calculées pour les solutés dans les phases TiAl et Ti <sub>3</sub> Al en massif et à l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al.....	<b>124</b>
<b>Tableau IV.8 :</b> Les énergies de clivage $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-X (X= B, C, N, O).....	<b>127</b>
<b>Tableau IV.9 :</b> Les longueurs des liaisons Ti-Ti, Al-Al et Ti-Al traversant l'interface TiAl/Ti <sub>3</sub> Al pour les systèmes purs et dopés.....	<b>128</b>

## Liste des figures

- *Chapitre I*

<b>Figure I.1</b> : Diagrammes de phase binaire Ti-Al de : (a) <i>Murray</i> , (b) <i>Witusiewicz et al.</i> et (c) <i>Wang et al.</i> .....	26
<b>Figure I.2</b> : Les différents types de microstructures de TiAl.....	29
<b>Figure I.3</b> : (a) Alignement cristallographique de phases $\alpha_2$ (Ti <sub>3</sub> Al) et $\gamma$ (TiAl) dans la microstructure lamellaire, (b) les séquences d'empilement des plans d'une lamelle $\gamma$ dans la matrice $\alpha_2$ .....	30
<b>Figure I.4</b> : Représentation des différents variants issus de la relation d'orientation de Blackburn.....	31
<b>Figure I.5</b> : Paroi d'antiphase.....	31
<b>Figure I.6</b> : Domaine d'ordre.....	32
<b>Figure I.7</b> : Relation de macle (suivant le plan (110)).....	32
<b>Figure I.8</b> : Relation de pseudo-macle (suivant un plan (110)).....	32
<b>Figure I.9</b> : Schéma de la formation des lamelles $\gamma$ durant un refroidissement très lent.....	33
<b>Figure I.10</b> : Microstructures de Ti (44-48) Al (at. %) en fonction de la vitesse de refroidissement et de la teneur en Al.....	34
<b>Figure I.11</b> : L'effet de la vitesse de refroidissement sur les paramètres de la microstructure lamellaire.....	35
<b>Figure I.12</b> : Micrographies optiques du TiAl traité thermiquement à 1380 °C puis refroidi au four, par air, au sable, trempée dans l'huile, trempée dans l'eau et trempée dans de l'eau glacée...36	36
<b>Figure I.13</b> : Dégradation de la résistance (bleu) et ductilité (rouge) d'un alliage TiAl polycristallin (Ti-48Al-2Cr-2Nb) après exposition à l'air à différentes températures.....	37
<b>Figure I.14</b> : La dépendance de la vie de fluage et de la contrainte en fonction de la température.....	37
<b>Figure I.15</b> : Représentation des relations entre les propriétés mécaniques et les microstructures de l'alliage TiAl.....	38
<b>Figure I.16</b> : Le comportement mécanique des microstructures à base de $\gamma$ -TiAl.....	39
<b>Figure I.17</b> : Influence de l'espacement d'interfaces moyen sur la limite élastique et la dureté...39	39
<b>Figure I.18</b> : Taille moyenne des cristallites de Ti-50 at.% Al à diverses durées de broyage.....41	41
<b>Figure I.19</b> : La morphologie de la transformation massive des grains $\gamma_m$ de Ti <sub>50</sub> Al <sub>48</sub> Cr <sub>2</sub> . (a) la nucléation de la transformation $\gamma_m$ aux joints de grains $\alpha/\alpha$ , (b) la nucléation $\gamma_m$ à l'intérieur des grains $\alpha$ .....	41
<b>Figure I.20</b> : Images TEM de l'alliage Ti-44Al-6Nb-1Cr-2V après un test de fluage. (a) la ségrégation $\beta$ à 760 °C. (b) la ségrégation $\alpha$ à 780 °C.....	42
<b>Figure I.21</b> : Influence de la composition d'Al sur les propriétés mécaniques.....	42
<b>Figure I.22</b> : Micrographe de la surface de rupture après l'ajout de bore.....	43

<b>Figure I.23</b> : L'effet d'addition de Y sur : (a) la résistance à la traction et (b) la plasticité de TiAl à température ambiante.....	44
<b>Figure I.24</b> : Influence de la concentration en Si dans les phases $\alpha_2$ et $\gamma$ aux vitesses de fluage secondaire.....	45
<b>Figure I.25</b> : Courbes de compression contrainte-déformation des alliages TiAl.....	45
<b>Figure I.26</b> : Structure de dislocation pendant une déformation in situ à température ambiante, (a) les dislocations bouclées, (b) les dislocations ancrées.....	46
<b>Figure I.27</b> : Configuration atomique d'une dislocation ordinaire dissociée dans $\gamma$ (TiAl).....	47
<b>Figure I.28</b> : Schéma d'un défaut d'empilement intrinsèque.....	48
<b>Figure I.29</b> : Structure de base de la super-dislocation montrant les partiels dissociés P1 à P4 et les défauts <b>CSF</b> , <b>APB</b> et <b>SISF</b> .....	48
<b>Figure I.30</b> : Systèmes admissibles à la déformation : (a) Longitudinale, (b) Transversale.....	49
<b>Figure I.31</b> : La géométrie des systèmes de glissement de la phase $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al. (a) La maille unitaire de la structure DO <sub>19</sub> (Ti <sub>3</sub> Al). (b) Système de glissement prismatique (10-10)<1-210>. (c) Système de glissement basal (0001)<-12-10>. (d) Système de glissement pyramidal (1-211)<-12-16>...	50
<b>Figure I.32</b> : La géométrie des systèmes de glissement de la phase $\beta_0$ -TiAl. (a) La maille unitaire de la structure cubique centrée. (b) Le vecteur de burgers 1/2<111>. (c) Les plans de glissement de la structure <i>b.c.c.</i> .....	51

- *Chapitre II*

<b>Figure II.1</b> : Pseudo potentiel à norme conservée.....	64
<b>Figure II.2</b> : 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.....	65

- *Chapitre III*

<b>Figure III.1</b> : La phase de l'intermétallique TiAl : La phase tétragonale L1 <sub>0</sub> -TiAl.....	72
<b>Figure III.2</b> : La phase de l'intermétallique Ti <sub>3</sub> Al : La phase hexagonale DO <sub>19</sub> -Ti <sub>3</sub> Al.....	72
<b>Figure III.3</b> : La phase de l'intermétallique TiAl : La phase cubique B2-Ti <sub>3</sub> Al.....	73
<b>Figure III.4</b> : Les composantes du tenseur de contrainte sur un volume élémentaire de matière.....	78
<b>Figure III.5</b> : La possibilité d'occupation des sites atomiques Ti/Al dans la phase L1 <sub>0</sub> avec les concentrations (a) 6.25 at.%, (b) 12.5 at.%, (c) 18.75 at.%.....	88
<b>Figure III.6</b> : La possibilité d'occupation des sites atomiques Ti/Al dans la phase B2 avec les concentrations (a) 6.25 at.%, (b) 12.5 at.%, (c) 18.75 at.%.....	89

<b>Figure III.7 :</b> La variation d'énergie de formation en fonction de la concentration des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn).....	<b>90</b>
<b>Figure III.8 :</b> La variation des constantes élastiques des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn) en fonction de la concentration.....	<b>91</b>
<b>Figure III.9 :</b> La variation des propriétés mécaniques des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn) en fonction de la concentration.....	<b>92</b>
<b>Figure III.10 :</b> La transition fragile-ductile des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn).....	<b>94</b>
<b>Figure III.11 :</b> La température de fusion en fonction de la concentration des solutés.....	<b>95</b>
<b>Figure III.12 :</b> Les densités d'états totales pour l'intermétallique TiAl dans les phases (a)L1 <sub>0</sub> et (b) B2.....	<b>96</b>
<b>Figure III.13 :</b> Les densités d'états totales et partielles du TiAl allié avec Mo (a) 6.25at.%, (b) 12.5 at.%,(c) 18.75 at.%, W (d) 6.25at.%, (e) 12.5 at.%,(f) 18.75 at.% et Cu (g) 6.25at.%, (h) 12.5 at.%,(i) 18.75 at.%.....	<b>97</b>

• *Chapitre IV*

<b>Figure IV. 1 :</b> Variation de l'énergie de la surface (111) de la phase $\gamma$ -TiAl (a) et de la surface (0001) de la phase $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (b) en fonction de l'épaisseur de vide.....	<b>102</b>
<b>Figure IV. 2 :</b> Simulation des six orientations possibles des interfaces $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al.....	<b>104</b>
<b>Figure IV. 3 :</b> Les énergies d'interfaces des variantes $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al avec et sans relaxation ionique.....	<b>104</b>
<b>Figure IV.4 :</b> Structure schématique de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al.....	<b>105</b>
<b>Figure IV.5 :</b> Schéma de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al pure. (a) avant relaxation, (b) après relaxation.....	<b>106</b>
<b>Figure IV.6 :</b> La différence des énergies de formation entre les sites Ti et Al.....	<b>110</b>
<b>Figure IV.7 :</b> La différence des énergies de formation des solutés entre les phases TiAl et Ti <sub>3</sub> Al en massif.....	<b>110</b>
<b>Figure IV.8 :</b> La différence des énergies de formation des solutés entre les phases en massif et à l'interface.....	<b>111</b>
<b>Figure IV.9 :</b> Les différences de la densité de charge des interfaces $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al sans et avec éléments de substitution dans le plan (0 $\bar{1}$ 0). (a) interface pure, (b) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Nb, (c) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Cr, (d) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Mo, (e) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Re, (f) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Cu, (g) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Zn, (h) TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Si.....	<b>116</b>
<b>Figure IV.10 :</b> Les différences de la densité de charge électronique d'une section présentée la région interfaciale de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al pure dans le plan : (a) (001), (b) (1 $\bar{1}$ 1).....	<b>117</b>
<b>Figure IV.11 :</b> Les différences de la densité de charge électronique d'une section présentée la région interfaciale de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-X (X= Nb (a), Cr (b), Mo (c), Re (d)) dans le plan (001) et (X= Nb (e), Cr (f), Mo (g), Re (h)) dans le plan (1 $\bar{1}$ 1).....	<b>118</b>
<b>Figure IV.12 :</b> Les différences de la densité de charge électronique d'une section présentée la région interfaciale de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-X (X= Cu (a), Zn (b), Si (c)) dans le plan (001) et (X= Cu (d), Zn (e), Si (f)) dans le plan (1 $\bar{1}$ 1).....	<b>119</b>

<b>Figure IV. 13</b> : Les contours de la fonction de localisation des électrons pour la région interfaciale des systèmes TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-X (X= Cr (a), Nb (b), Re (c), Mo (d), Cu (e), Zn (f), Si (g)) dans un plan perpendiculaire au plan parallèle à la direction (0001), contenant les impuretés, l'Al et plusieurs atomes de Ti. L'échelle ELF est telle que l'obscurité signifie de grandes valeurs d'ELF et que la lumière signifie une faible valeur d'ELF.....	<b>121</b>
<b>Figure IV.14</b> : Les configurations des positions interstitielles des solutés X= B, C, N, O dopées la phase $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al massif: (a) Octa (6Ti), (b) Octa (4Ti-2Al), (c) Tetra (3Ti-1Al).....	<b>123</b>
<b>Figure IV.15</b> : Les configurations des positions interstitielles des solutés X= B, C, N, O dopées la phase $\gamma$ -TiAl massif: (a) Octa (4Ti-2Al), (b) Octa (2Ti-4Al), (c) Tetra (2Ti-2Al).....	<b>124</b>
<b>Figure IV.16</b> : Les configurations des positions interstitielles des solutés X= B, C, N, O dopées l'interface TiAl(111)/Ti <sub>3</sub> Al(0001): (a) Octa (5Ti-1Al), (b) Octa (4Ti-2Al), (c) Tetra (3Ti-1Al), (d) Tetra (2Ti-2Al).....	<b>125</b>
<b>Figure IV. 17</b> : Structure schématique de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al dopée par les éléments mineurs (X= B, C, N, O) occupants la configuration la plus stable.....	<b>127</b>
<b>Figure IV. 18</b> : Les énergies d'interface TiAl(111)/Ti <sub>3</sub> Al(0001)-X (X= B, C, N, O) correspondantes à leurs sites préférés.....	<b>128</b>
<b>Figure IV.19</b> : L'énergie de ségrégation des atomes B, C, N et O.....	<b>131</b>
<b>Figure IV.20</b> : La différence de la densité de charge électronique de la région interfaciale de l'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al pure.....	<b>132</b>
<b>Figure IV.21</b> : La différence de la densité de charge des systèmes interfaciaux TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-X (X= B (a), C (b), N (c), O (d)).....	<b>133</b>



## INTRODUCTION GENERALE

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets. En faisant appel à de nombreuses sciences ou techniques, elle est toujours au cœur de plusieurs grands phénomènes révolutionnaires en passant par l'électronique, l'aéronautique, l'automobile et les énergies renouvelables, etc... Une bonne connaissance des matériaux et de leurs caractéristiques est une importance capitale. A titre d'exemple, les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique modifient de façon notable les propriétés de cette matrice.

La conception d'un cristal parfait est physiquement impossible, mais ce sont souvent les défauts structuraux qui rendent intéressant un matériau. On utilise donc les défauts dans les matériaux cristallins (tels que les précipités, joints de grain, atomes interstitiels, atomes en substitution, lacunes, dislocations...) pour créer des matériaux avec des propriétés désirées. De nombreux alliages sont durcis par précipitation, notamment la précipitation des carbures (aciers spéciaux) et des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres).

- **Justification du choix du sujet**

*Motivation :*

Les progrès attendus dans les nouveaux matériaux concernent essentiellement la densité qui devrait être plus faible comparée à celle d'un alliage de titane, mais aussi des propriétés mécaniques et une résistance à l'oxydation à haute température comparables à celles des superalliages à base de nickel. Les intermétalliques à base d'aluminium sont parmi les meilleurs candidats qui possèdent ces deux propriétés. Parmi ces aluminures, l'intermétallique titane-aluminium (TiAl) présente l'intérêt supplémentaire d'être composé d'éléments non stratégiques.

*Objet de l'étude :*

L'intermétallique à base de TiAl est le matériau d'étude dans cette thèse. Il serait bien sûr très intéressant de pouvoir améliorer les propriétés mécaniques de cette famille d'alliages et de nombreuses pistes sont étudiées, soit en restant biphasé avec l'introduction d'éléments réfractaires en solution solide (Cr, Nb, Mo, Re, W..., au prix d'une augmentation de la densité et du coût), soit par effet structural par stabilisation par exemple de la phase B2, par ajout d'une quantité plus importante d'éléments  $\beta$ -gènes. L'introduction d'éléments mineurs tels que B, C, N, O, Si susceptibles de modifier l'état structural est également explorée.

### *Pertinence scientifique :*

Ce sujet est d'actualité et les différentes recherches scientifiques au niveau industriel s'orientent de plus en plus vers les matériaux dits « intermétalliques », particulièrement les aluminures de titane qui sont l'objet d'attention croissante depuis des années comme application potentielle; le remplacement d'aciers inoxydables spéciaux et d'alliages à base de nickel en particulier pour les pièces en mouvement : soupapes d'échappement et rouet de turbocompresseur des moteurs à explosion, aubes de turbines basse pression des turbines terrestres ou aéronautiques.



Le LEAP « *Leading Edge Aviation Propulsion* » est une génération de turboréacteurs conçus par les motoristes aéronautiques et spatiales 'Safran Aircraft Engines' et 'General Electric' qui ont pu envisager dernièrement le TiAl pour les moteurs d'avions civils et militaires comme successeur plus prometteur du *CFM 56 International*<sup>1</sup>. Ces moteurs ont été récemment certifiés avec succès.

Les moteurs « LEAP » ont subi les tests de certification pour une entrée en service sur les avions civils monocouloirs en 2016 [1]. En 2010, Comac et Airbus ont annoncé qu'ils équiperont leurs avions respectifs, le C919 et l'A320neo, de moteurs LEAP, tandis que Boeing a confirmé en 2011 le LEAP comme seule motorisation pour le Boeing 737 MAX [2].

---

<sup>1</sup> *CFM 56 International* : (désignation militaire **General Electric F108**) est le nom d'une série de turboréacteurs à fort taux de dilution fabriqués par CFM International

Grâce à l'intégration des aluminures de titane, le moteur LEAP réduit significativement la consommation de carburant, les émissions de CO<sub>2</sub> et le bruit, tout en offrant la fiabilité légendaire des moteurs CFM. En 2017, pour les trois versions du moteur LEAP, CFM a enregistré plus de 17 400 commandes et intentions de commandes.

Les motoristes comptent atteindre 2.000 livraisons cette année pour atteindre plus de 4.000 moteurs en 2022.



- **La Problématique**

*Identification du problème de recherche :*

L'utilisation des intermétalliques TiAl est restée très limitée dans l'industrie aéronautique et automobile à cause de certains défauts. Parmi ceux-ci on citera :

- Leur forte sensibilité à la composition, leur fragilité et leur faible ténacité qui limitent fortement la taille de fissures acceptables à de très faibles valeurs.
- Leur faible résistance mécanique à basse température (300-800°C) couplée à leur faible ductilité comparativement à celles des alliages métalliques classiques.
- Leur mise en œuvre difficile à cause de leur fragilité.
- Leur fragilisation après exposition même très brève à température élevée.
- La dispersion de leurs propriétés mécaniques à basse température.

Cette dispersion de propriétés peut être imputable à l'hétérogénéité des microstructures inhérentes 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.

*Les questions qu'on se pose:*

- ✓ Quelle est la nature structurale de ces intermétalliques après l'incorporation des solutés ?
- ✓ Quelle est l'impact des éléments sur le comportement mécanique ?
- ✓ Pouvons-nous techniquement préserver leurs propriétés en améliorant la ductilité ?
- ✓ Quelles seront les interventions appropriées ?

- **Les Hypothèses**

Il est important de mentionner qu'il existe plusieurs nouvelles méthodes pour résoudre les problèmes d'ingénierie des aluminures de titane avec des propriétés mécaniques équilibrées. Ces méthodes peuvent éventuellement atteindre cet équilibre en contrôlant la morphologie microstructurale, les traitements thermiques ainsi que l'ajout d'éléments ternaires [3-5].

*Fan et al.* [6] ont étudié l'évolution microstructurale d'un alliage Ti-43Al-3Si (at. %). L'analyse à la diffraction des rayons X a montré que leur microstructure est principalement constituée d'une structure lamellaire de  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al avec la formation des siliciures de  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *Ba et al.* [7] ont mis en évidence que la précipitation des siliciures affine la taille des grains et l'espacement des lamelles, améliorent la ductilité et la résistance à la traction. Les siliciures finement dispersées le long des joints de grains équiaxes  $\gamma$ -TiAl offrent une excellente malléabilité au travail à chaud. Récemment, *Lui et al.* [8] ont trouvé un nombre important de dislocations et de nano-macles générés à l'interface lamellaire ( $\alpha_2/\gamma$ ) après le recuit d'un alliage Ti-45,5Al-4Cr-2,5Nb (at. %) à 1250°C. *Guo et al.* [9] ont montré que la présence de Nb et Mo réduit les énergies de défauts planaires, ce qui augmente la capacité de maclage de ces alliages. Les études publiées précédemment se limitent largement à analyser localement l'impact des solutés sur les énergies interfaciales et aux comportements mécaniques des intermétalliques  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. *Hu* [10] a prouvé que l'addition de bore reste un moyen efficace pour affiner la taille des grains dans les alliages TiAl. *Wang et al.* [11] ont conçu une nouvelle classe de matériaux dans une large gamme de composition de Ti-47Al-6Nb-0.1C at.% qui présente d'excellentes performances de fluage et des propriétés de traction acceptables à température ambiante avec une limite d'élasticité de 436-452 MPa. *Nam et al.* [12] ont décrit les dépendances de la limite d'élasticité en fonction de la taille des colonies et de l'espacement des lamelles par une relation de Hall-Petch en ajoutant 0.3-1.0 at.% d'azote conduisant à de remarquables précipités de nitrures dans les grains gamma équiaxes sur les dislocations.

- **Les objectifs de recherche**

Pour répondre aux questions posées, et confirmer notre hypothèse, on s'est fixé les grandes lignes suivantes :

- a) Définition du cadre théorique de la thématique pour pouvoir l'exploiter dans la phase pratique.
- b) Donner une appréciation générale des aluminures de titane.
- c) Faire une étude détaillée de l'intermétallique TiAl cristallisant dans les trois phases majeures.
- d) Explorer l'effet des solutés en termes de stabilité à la lumière dans leurs sites préférentiels.
- e) La compréhension de l'impact des solutés sur la morphologie des aluminures de titane ainsi que leur comportement mécanique.

- **La méthodologie**

L'adoption d'une méthode de recherche adéquate avec le thème d'étude est le premier pas dans la bonne voie. Pour cela, l'outil informatique de base qui sert de guide à la science des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Dans le présent travail, nous avons adopté la théorie de la fonctionnelle de la densité où l'on peut présenter le problème général d'un système de  $n$  électrons et  $N$  noyaux sous forme d'une équation du mouvement de toutes les particules appartenant à un système donné.

- **Organisation du manuscrit**

Cette thèse est structurée d'une façon qui suit les démarches scientifiques de la recherche académique. Une introduction générale est suivie par trois parties distinctes. Une première partie qui traite le sujet du côté théorique, une seconde explore les techniques de simulation et enfin une troisième qui renfermera les résultats obtenus au cours de cette étude.

La présentation de ce travail va s'articuler autour de quatre chapitres.

*Chapitre I :* Il a pour objectif de définir la thématique de ce modeste travail de recherche en insistant sur les intermétalliques à base de TiAl : leurs structures, les diverses méthodes utilisées pour leur élaboration, les défauts intrinsèques et extrinsèques ainsi que l'exploration de leurs comportements mécaniques sur lesquels se base notre étude.

*Chapitre II :* Dans lequel nous définirons les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que ses différentes approximations en particulier la LDA, la GGA et leurs versions. Nous présenterons le code de calcul utilisé « Vasp » qui est à base d'ondes planes augmentées linéarisées. Nous mentionnerons à la fin de ce chapitre aussi les principales considérations techniques qui doivent être prise en compte lors des calculs *ab initio* en général, et en appliquant le Vasp particulièrement.

*Chapitre III :* il constitue la première partie des résultats ; on établira une étude complète et détaillée des propriétés structurales et élastiques de l'intermétalliques TiAl cristallisant dans les trois phases : B2-TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al et la phase  $\gamma$ -TiAl en analysant les trois pseudo-potentiels du titane trouvés dans la bibliothèque du code Vasp [(Ti + Al) ; (Ti\_pv + Al) ; (Ti\_sv + Al)] pour sélectionner le potentiel utile que nous utiliserons pour la suite de notre étude. Ce chapitre fera aussi l'objet de l'exploration d'un phénomène important de stabilité en exploitant les éléments dits ( $\beta$ -gènes) dans le but de prédire le comportement mécanique des alliages TiAl.

*Chapitre IV* : Dans cette partie nous avons simulé un modèle expérimental d'interface des structures lamellaires  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al vu par microscopie électronique à transmission (TEM). Ce modèle reste actuellement l'objet d'un débat dans lequel la ségrégation d'impuretés influe fortement sur le comportement de ces intermétalliques.

- **Références**

- [1] <https://www.safran-group.com/fr/aeronautique/moteurs-et-nacelles/moteurs-avions> (consulté le 02/05/2020)
- [2] <https://www.lejdd.fr/Economie/>
- [3] **Z.C. Liu, J. P. Lin, S.J. Li, G.L. Chen**, (2002), *Intermetallics*, 10, 653.
- [4] **Y. Zheng, L. Zhao, K. Tangri**, (1996), *Mater. Sci. Eng. A*, 208, 80-87.
- [5] **Q. Cong-Zhang, L. Liu, L. Huang, W. Zhang, B. Liu, B. Lu**, (2012), *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 22, 521-527.
- [6] **J. Fan, J. Guo, S. Wang, S. Tian, Y. Su, J. Lui**, (2015), *Mater. Sci. Tech-Lond.*, 31, 1727-1734.
- [7] **H. Ba, L. Dong, Z. Zhang, X. Lei**, (2017), *Metals*, 7, 286.
- [8] **S. Liu and H. Dang**, (2018), *Nanoscale*, 10, 11365-11374.
- [9] **W. Guo, H. Jiang, S. Tian, G. Zhang**, (2018), *Metals*, 8, 619.
- [10] **D. Hu**, (2002), *Intermetallics*, 10, 851–858.
- [11] **Q. Wang, R. Chen, Y. Yang, S. Wu, J. Guo, H. Ding, Y. Su, H. Fu**, (2018), *Mater. Sci. Eng. A*, 711, 508-514.
- [12] **C.Y. Nam, D.M. Wee, P. Wang, K.S. Kumar**, (2002), *Intermetallics*, 10, 113-127.





## *Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)*

*'Intermetallic compounds : Promising expected future materials'*<sup>2</sup>

### Sommaire

---

#### I.1. Les composés intermétalliques

#### I.2. Présentation générale des intermétalliques (TiAl)

- I.2.1. Diagramme de phase
- I.2.2. Transformations de phases et les microstructures
- I.2.3. Mécanismes de formation de la structure lamellaire
- I.2.4. Paramètres influant la structure lamellaire
- I.2.5. Comportement mécanique des alliages à base de TiAl.
- I.2.6. Mécanismes de déformation
- I.2.7. Résultats de la littérature concernant les énergies des défauts planaires

#### I.3. Références bibliographiques

---

Une des finalités de cette thèse est la simulation d'un modèle expérimental basé sur les systèmes interfaciaux des alliages binaires TiAl pour la conception des moteurs aéronautiques et automobiles.

Dans ce chapitre on introduira les problématiques liées aux mécanismes de déformation des intermétalliques TiAl. On établira alors l'état de l'art sur les aluminures de titane, nous nous intéresserons aux modes de déformation de ces intermétalliques et rapporterons les différents paramètres qui influent leur comportement mécanique en se basant sur des études antérieures.

Dans une première section, nous présentons de façon générale les composés intermétalliques par un bref rappel de leurs propriétés en se focalisant sur les aluminures. Dans une deuxième section, nous nous appuyons sur les intermétalliques à base de TiAl en exposant les principales caractéristiques physiques et chimiques de ces composés ainsi que les mécanismes de déformation mécanique et les effets constatés expérimentalement des éléments d'addition et des défauts.

---

<sup>2</sup> Sangyo Toshu, 1988

## I.1. Les composés intermétalliques

Actuellement, les composés intermétalliques binaires représentent une nouvelle classe de matériaux. Ils sont constitués de deux éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semimétal dont les structures cristallographiques sont différentes de celle des métaux constitutifs. Ces éléments sont donc répartis dans des proportions bien définies formant ainsi une solution solide ordonnée continue par un ordre atomique à longue distance pour certains domaines de concentration [1]. Les composés AB, A<sub>3</sub>B, AB<sub>3</sub> sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phase intermédiaire est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. De façon très restrictive, on parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné [2]. Ils sont formés lorsque la force de liaison entre les atomes différents (A-B) est plus grande que celle entre des atomes identiques (A-A, B-B). Ces matériaux possèdent des structures cristallines ordonnées.

Dans les composés intermétalliques, à la différence des métaux ordinaires, la nature non directionnelle de la liaison métallique est partiellement perdue, et les liaisons prennent un caractère mixte, devenant partiellement métallique, partiellement covalente, et partiellement ionique, cela peut modifier profondément le caractère de la nouvelle phase en termes de structure cristalline, chimique, mécanique et électrique, et en raison de leurs liaisons mixtes ils occupent une position intermédiaire entre les métaux et les céramiques [3].

Les principaux candidats pour l'utilisation à haute température sont les aluminures de métaux de transition, tels que les aluminures de fer, de nickel et de titane, qui présentent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, une bonne résistance mécanique à température élevée, une température de fusion élevée, une bonne résistance à la corrosion et une stabilité thermique avec une faible masse volumique particulièrement chez les aluminures de titane. Ces avantages cumulés en font des matériaux de choix pour un éventuel remplacement des superalliages comme montré dans le tableau I.1. Les aluminures de titane se sont avérés fragiles en comparaison avec les super-alliages à base de nickel, mais ils sont plus légers ce qui les rend effectivement plus prometteurs dans le domaine industriel en particulier dans l'aéronautique. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier.

Tableau I.1 : Comparaison entre les propriétés physiques des intermétalliques.

Propriétés	alliage de titane classique	FeAl	TiAl	Ti <sub>3</sub> Al	Superalliages base nickel
Structure cristalline	Hcp/bcc	B2	L1 <sub>0</sub>	DO <sub>19</sub>	Fcc/ L1 <sub>2</sub>
densité (g/cm <sup>3</sup> )	4.5	5.6	3.7- 3.9	4.1 - 4.7	8.3
Température de fusion (°C)	1600	1330	1460	1600	1400
module d'élasticité (GPa)	96-110	263	176	110-145	206
limite d'élasticité (MPa)	380-1150	80-1300	400-630	700-990	80-1200
résistance à la traction (MPa)	480-1200	1300-1600	450-700	800-1140	1250-1450
allongement à rupture (%)	10-20%	4-6	1-5%	2-7%	3-5
limite au fluage (°C)	538	900	1038	815	1095
Résistance à l'oxydation (°C)	539	1000	1038	649	1095

## I.2. Présentation générale des intermétalliques TiAl

### I.2.1. Diagramme de phase

Le premier diagramme de phase du système binaire Ti-Al a été établi par *Murray* en 1986 (Figure I.1 (a)), il provient d'une relation existante entre les résultats théoriques (calculs thermodynamiques) et expérimentaux. Trois ans plus tard, *Mc Cullough* a proposé un nouveau diagramme de phase (contenant 40 et 55% at. d'aluminium) dans lequel deux paliers péritectiques  $L+\beta \rightarrow \alpha$  et  $L + \alpha \rightarrow \gamma$  remplacent le palier unique  $L+\beta \rightarrow \gamma$  du diagramme de *Murray* [4]. Ce changement est issu d'une observation sur une étude par diffraction des rayons X in situ des phases de haute température. Ce diagramme est une référence depuis les années 1990. *Schuster et al.* [5] quand à eux suggèrent l'existence de ces deux paliers  $L+\beta \rightarrow \alpha$  et  $L + \alpha \rightarrow \gamma$  à 1491°C et 1456 °C, respectivement. En 2008, *Witusiewicz et al.* [6] ont proposé une nouvelle version du diagramme de phase dont la base de données est plus améliorée (Figure I.1 (b)). Finalement, un calcul plus récent par la méthode CALPHAD a été effectué par *Wang et al.* [7] a permis de valider le diagramme de phase de TiAl (Figure I.1 (c)). Les différentes phases majeures :

- ✓  $\alpha$ -Ti: hexagonale compacte ( $A_3$ ) (désordonnée)  
 $a=2.957 \text{ \AA}$   
 $c=4.685 \text{ \AA}$
- ✓  $\beta$ -Ti : cubique centrée ( $A_2$ ) ( désordonnée)  
 $a=3.306 \text{ \AA}$   
 $c=3.306 \text{ \AA}$
- ✓  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al : hexagonale compacte ( $DO_{19}$ ) (ordonnée)  
 $a=5.765 \text{ \AA}$                       Ti en (0,1/2, 0), (1/2,0,0), (1/2,1/2,0), (1/3,1/6,1/2), (5/6,1/6,1/2)  
 $c=4.684 \text{ \AA}$                       Al en (0,0,0) et (1/3,2/3,1/2)
- ✓  $\gamma$ -TiAl : quadratique base C centrée ( $L1_0$ ) (ordonnée)  
 $a=3.975 \text{ \AA}$                       Ti en (0,0,0) et (1/2,1/2,0)  
 $c=4.068 \text{ \AA}$                       Al en (0,1/2,1/2) et (1/2,0,1/2)
- ✓  $\beta_0$ -TiAl : cubique centrée ( $B_2$ )  
 $a= 3.20 \text{ \AA}$                       Ti en (0,0,0) et Al en (1/2, 1/2, 1/2)

D'après la base de données thermodynamique du calcul (CALPHAD), nous constatons que la section riche en titane du système binaire a deux réactions péritectiques qui sont :

- $L+\beta \rightarrow \alpha$  à 1503 °C (2737 °F) / (46 % d'Al)
- $L + \alpha \rightarrow \gamma$  à 1443 °C (2620 °F) / (54.2 % d'Al)

Aussi bien, une réaction eutectoïde :

- $\alpha \rightarrow \gamma + \text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$  à 1111 °C (2032 °F) / (40.4 % d'Al).

Le mécanisme de cette réaction procède par la nucléation et la croissance des lamelles uniques  $\gamma$ .

# Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Alumure de Titane (TiAl)

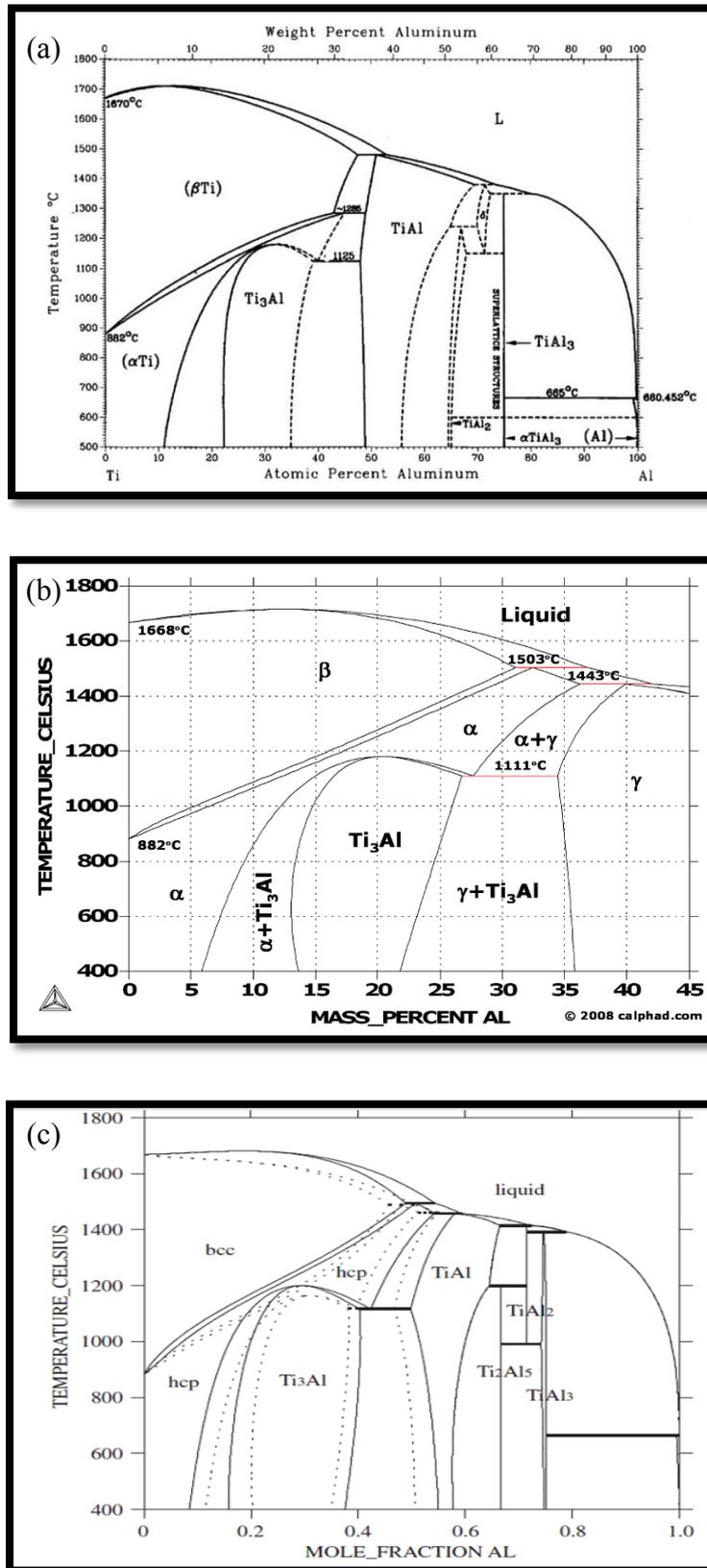
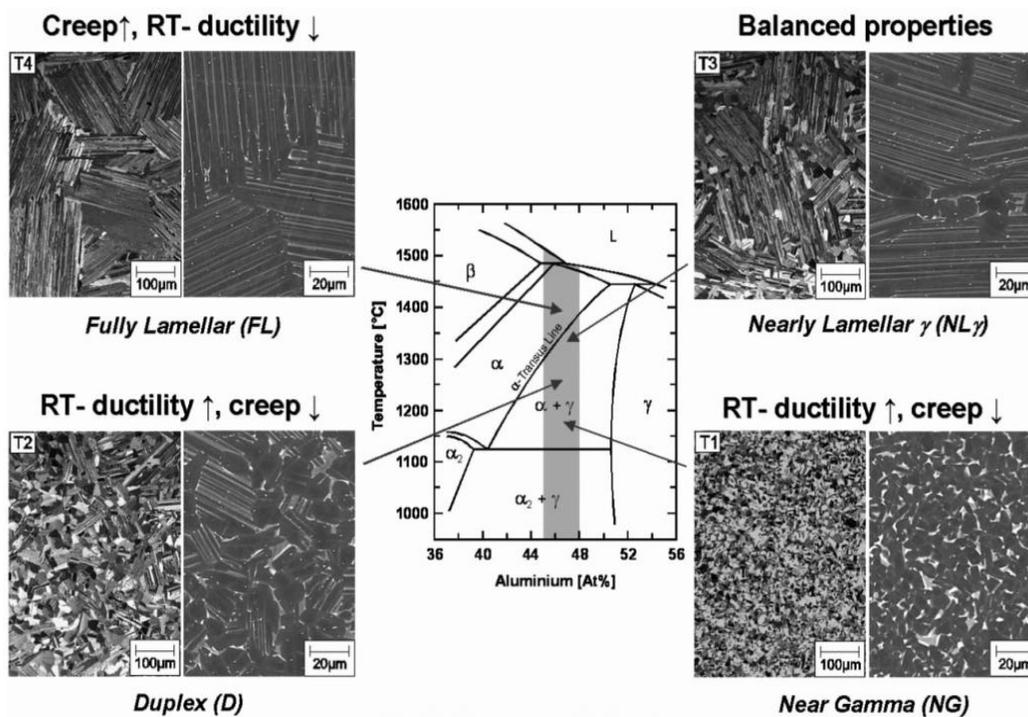


Figure I.1 : Diagrammes de phase binaire Ti-Al de : (a) Murray [4], (b) Witusiewicz et al. [6] et (c) Wang et al. [7].

**I.2.2. Transformations de phases et les microstructures**

Les alliages TiAl contenant (45% - 48% at.) d'Al présentent quatre types de microstructures importantes au cours du refroidissement : entièrement lamellaire, quasi-lamellaire, duplex et presque  $\gamma$ . Il faut noter, que ces alliages, suivant leurs traitements thermiques, vont modifier totalement la microstructure initiale (Figure I.2).

- ✓ La microstructure entièrement lamellaire « *Fully Lamellar* » : elle est obtenue lorsque le traitement thermique atteint le domaine monophasé  $\alpha$  juste au dessus de la température de transition ( $T_\alpha$ ). Lors d'un refroidissement lent, les grains monophasés  $\gamma$  vont se dissoudre, entraînant ainsi un grossissement rapide des grains  $\alpha$ .
- ✓ La microstructure quasi-lamellaire « *Near Lamellar* » : elle est obtenue après un maintien dans le domaine biphasé  $\alpha + \gamma$  juste en dessous de la température de transition ( $T_\alpha$ ). Lors d'un refroidissement à vitesse réduite, la majorité des grains de la phase  $\gamma$  se forment au niveau des joints de grains de la phase  $\alpha_2$  donneront naissance aux grains lamellaires d'autant plus grands.
- ✓ La microstructure duplex « *Duplex* » : elle est obtenue lors d'un maintien isotherme dans le domaine  $\alpha + \gamma$ . Elle est composée d'une mixture de grains  $\gamma$  et de grains  $\alpha_2$  avec des tailles qui peuvent atteindre quelques dizaines de micron.
- ✓ La microstructure presque gamma « *Near Gamma* » : elle est obtenue dans un maintien isotherme juste au dessus de la température eutectoïde ( $T_{eu}$ ) pour une composition élevée en aluminium. Elle est constituée de grains  $\gamma$  équiaxes avec de petites particules de la phase  $\alpha_2$  situées au niveau des joints de grains.



**I.2.3. Mécanismes de formation de la structure lamellaire**

I.2.3.1. La nucléation :

Plusieurs études se sont focalisées sur l'aspect microstructural lamellaire [9-13]. Ces études ont résumé les caractéristiques morphologiques et les mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique. Clemens et Mayer ont montré que la formation de la structure lamellaire se produit dans le domaine biphasé ( $\alpha + \gamma$ ) [8]. Elle est formée par la décomposition des grains  $\alpha$  en précipités lamellaires de la phase  $\gamma$ .

Cette structure est caractérisée par une altération de la séquence d'empilement hexagonal compact de lamelle  $\alpha_2$  en quadratique face centrée (Figure I.3), selon la relation d'orientation de Blackburn suivante:

$$(111)\gamma // (0001)\alpha_2 \text{ et } \langle 110 \rangle\gamma // \langle 1120 \rangle\alpha_2$$

Les lamelles  $\gamma$  précipitées vont prendre une des deux séquences d'empilement (ABCABC) ou (ACBACB).

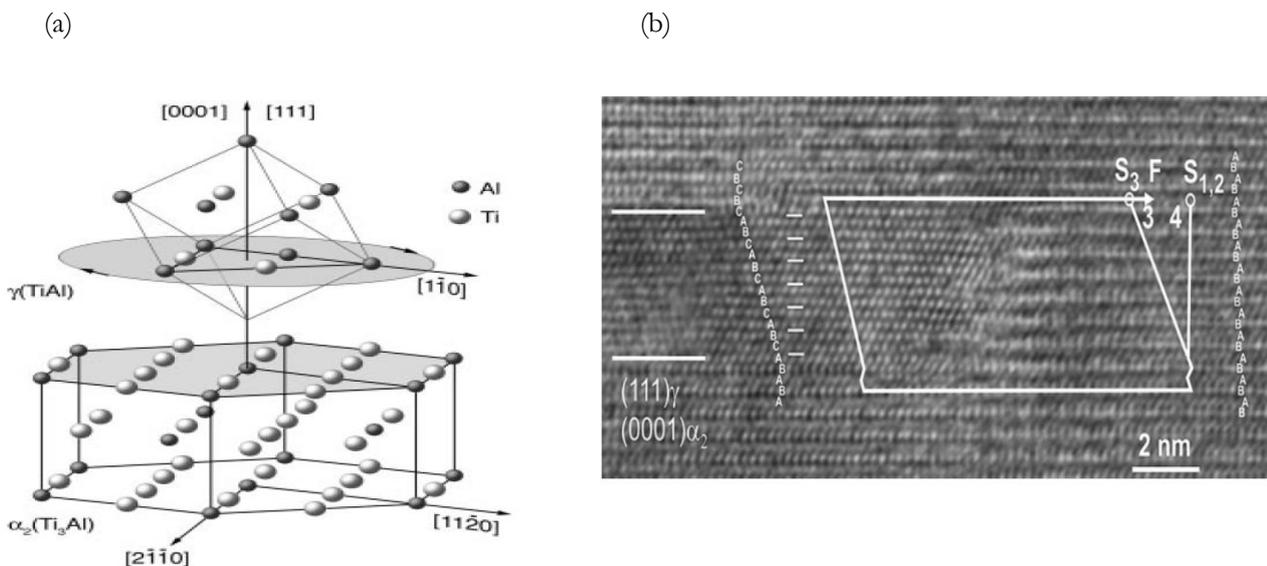


Figure I.3 : (a) Alignement cristallographique de phases  $\alpha_2$  ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) et  $\gamma$  ( $\text{TiAl}$ ) dans la microstructure lamellaire [14], (b) les séquences d'empilement des plans d'une lamelle  $\gamma$  dans la matrice  $\alpha_2$  [11].

D'après l'étude de cette relation d'orientation, ils ont trouvé que le plan  $(0001)\alpha_2$  (plan basal du réseau hexagonal) est parallèle avec le plan  $(111)\gamma$ . Ceci indique, qu'une des directions  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\gamma$  sera parallèle à l'une des directions  $\langle 1120 \rangle$  de la phase  $\alpha_2$ . En revanche, les orientations  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\gamma$  (quadratique) ne sont pas toutes équivalentes cristallographiquement. Pour cela, six choix possibles issus de cette relation d'orientation (3 directions et 2 sens pour chaque direction) que l'on nommera « variantes » seront pris en compte comme présenté sur la figure I.4.

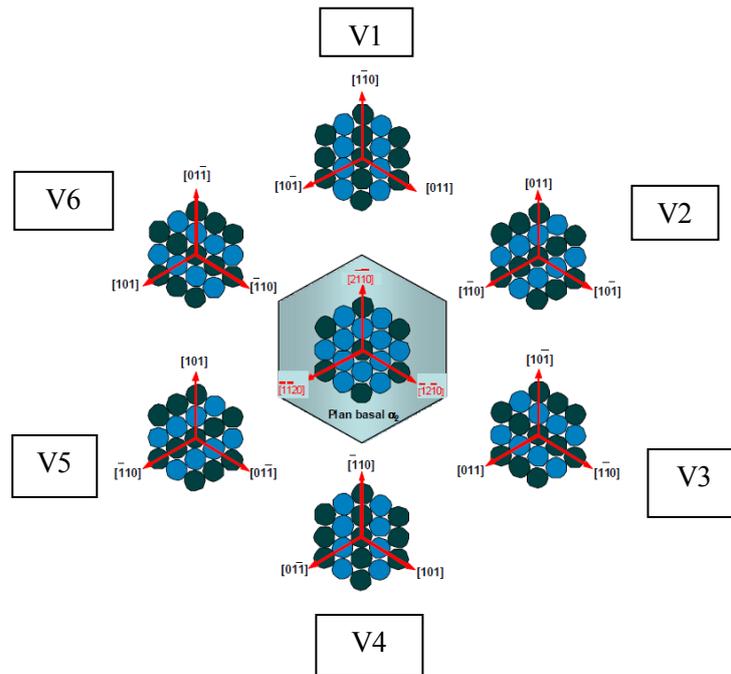


Figure I.4 : Représentation des différents variants issus de la relation d'orientation de Blackburn [15].

Le schéma illustre l'apparition de différents variants de la phase  $\gamma$  pendant la croissance des lamelles  $\gamma$ . L'étude de *Zghal et al.* [9] suggère l'existence de quatre principales relations d'orientations aux interfaces  $\gamma/\gamma$  :

- **Antiphase (APB):** V1/V1, V2/V2, V3/V3, V4/V4, V5/V5, V6/V6.  
Les deux lamelles  $\gamma$  ont les mêmes orientations mais l'arrangement atomique d'une lamelle est déplacé de sa position initiale par un vecteur de translation  $f_{APB} = 1/2 \langle 101 \rangle$  (Figure I.5).

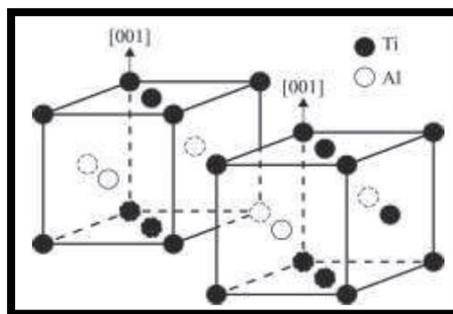


Figure I.5 : Paroi d'antiphase.

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

- **Domaine d'ordre (ODB):** V1/V2, V1/V3, V2/V2, V4/V5, V4/V6, V5/V6.

Les deux lamelles  $\gamma$  ont les mêmes orientations mais il y a l'apparition d'une faute dans l'ordre à longue distance (Figure I.6).

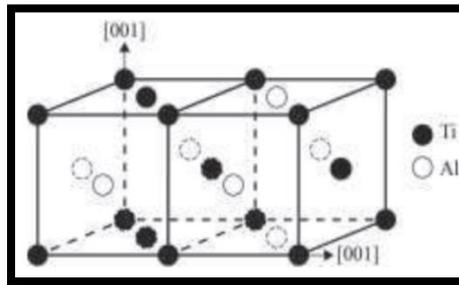


Figure I.6 : Domaine d'ordre.

- **Macle (TB):** V1/V4, V2/V5, V3/V6.

Les deux lamelles  $\gamma$  possèdent des orientations en symétrie miroir par rapport au plan d'interface (111) (Figure I.7).

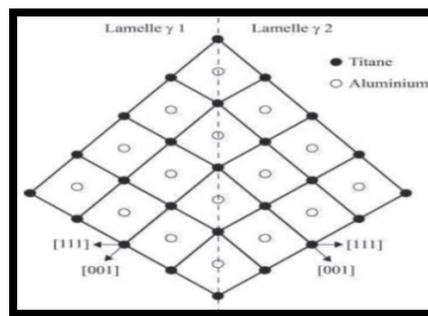


Figure I.7 : Relation de macle (suivant le plan (110)).

- **Pseudo-macle (PTB):** V1/V5, V1/V6, V2/V4, V2/V6, V3/V4, V3/V5.

Les deux lamelles  $\gamma$  possèdent des orientations en symétrie miroir par rapport au plan d'interface comme pour la relation de macle, mais il existe également une faute d'ordre dans ce plan (Figure I.8).

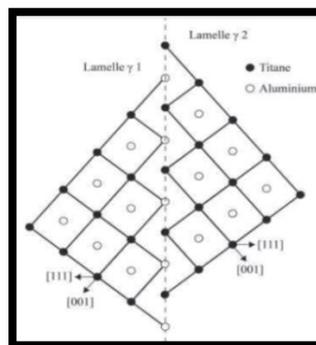


Figure I.8 : Relation de pseudo-macle (suivant un plan (110)).

### I.2.3.2. Mise en ordre et la croissance

La mise en ordre des lamelles  $\gamma$  se fait durant leur croissance par diffusion chimique à courte distance, à basse température (figure I.9-b). Ensuite, elles s'élargissent au sein de la matrice  $\alpha$  par un mécanisme de marche qui nécessite une propagation de dislocations partielles de shokley [10] (figure I.9-c)

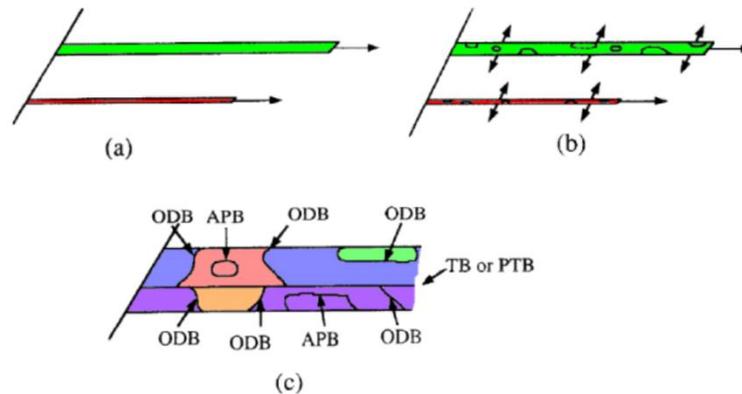


Figure I.9 : Schéma de la formation des lamelles  $\gamma$  durant un refroidissement très lent [16].

### I.2.4. Paramètres influants la structure lamellaire

Les paramètres les plus importants pour caractériser la microstructure lamellaire sont: la taille des grains, la largeur des lamelles  $\alpha_2$  et  $\gamma$ , la fraction volumique des phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  ainsi que l'espace entre les lamelles. Ces paramètres structuraux dépendent fortement de la température du traitement thermique, de la vitesse du refroidissement ainsi que de la composition d'alliage.

A. Denquin a étudié dans sa thèse la morphologie de la microstructure lamellaire à l'état brut d'élaboration pour différentes compositions d'alliages binaires avec des teneurs en aluminium (40%, 43%, 46%, 47% et 48%) [17]. Elle a constaté deux catégories d'alliages d'après leur état brut d'élaboration. Les alliages  $Ti_{60}Al_{40}$  et  $Ti_{57}Al_{43}$  présentent une microstructure en vannerie qui ressemble typiquement à celle des alliages de titane conventionnels ou des alliages à base de  $Ti_3Al$ . Chaque grain est constitué de colonies de lattes. Les alliages  $Ti_{54}Al_{46}$ ,  $Ti_{53}Al_{47}$  et  $Ti_{52}Al_{48}$  ayant une microstructure constituée de grains entièrement lamellaire dans lesquels, aucune trace de l'existence préalable de colonies de lattes n'a été examinée.

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

C. Kenel *et al.* [12] ont adopté la méthode CALPHAD pour évaluer l'influence de la vitesse de refroidissement sur la formation de la microstructure au cours d'une solidification rapide pour différentes compositions d'alliages binaires TiAl. Ils ont observé que les microstructures résultantes dépendent fortement de la teneur en Al. Comme le montre la figure I.10, les alliages contenant une composition d'Al < 45% atomique, vont subir une réaction de mise en ordre  $\alpha \rightarrow \alpha_2$  nécessitant une solidification rapide ( $6 \times 10^2 \text{ K S}^{-1}$ ), tandis que les alliages avec une concentration comprise entre 45% < Al < 48% atomique montrent une microstructure mixte constituée de grains grossiers  $\alpha/\alpha_2$  de phase  $\gamma$  locale et lamellaire  $\alpha_2 + \gamma$  à une vitesse ( $8 \times 10^3 \text{ K.S}^{-1}$ ). L'alliage Ti-48Al présente une microstructure dendritique composée de dendrites lamellaires  $\alpha_2 + \gamma$  et des interdendritiques de la phase  $\gamma$ . Ces colonies lamellaires ont été observées à une vitesse de refroidissement supérieure à ( $1.5 \times 10^4 \text{ K S}^{-1}$ ).

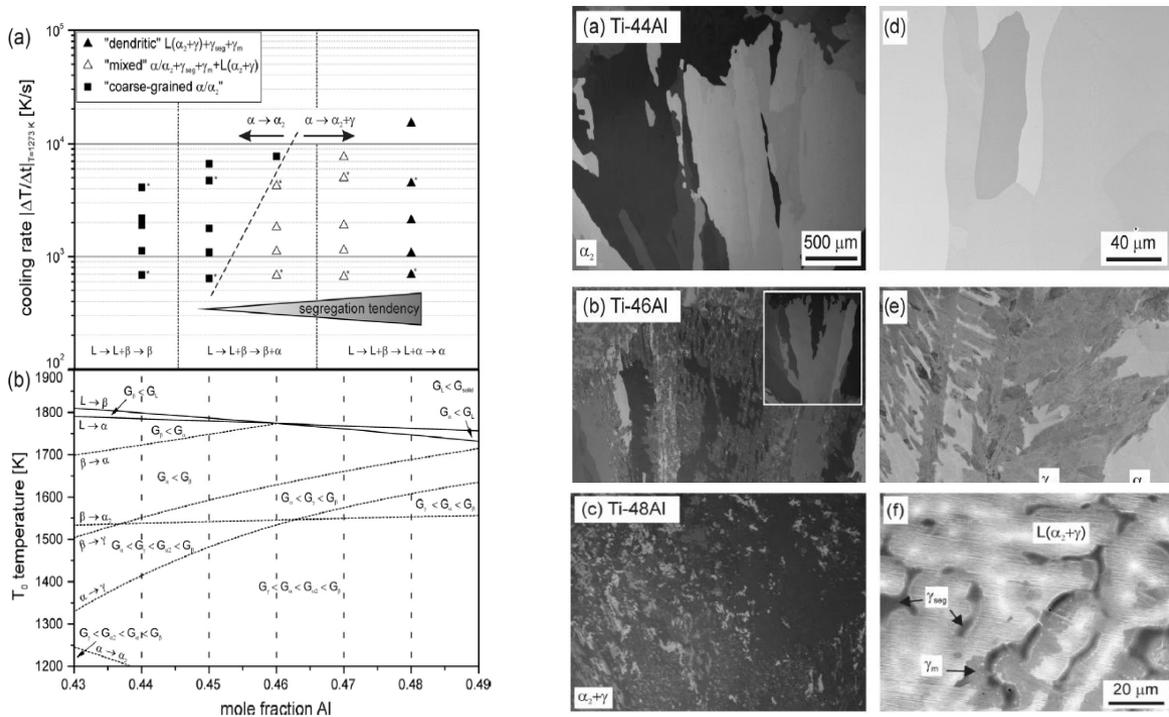


Figure I.10 : Microstructures de Ti (44-48) Al (at. %) en fonction de la vitesse de refroidissement et de la teneur en Al [12].

Charpentier *et al.* [18] ont non seulement déterminé la variation de la fraction volumique des lamelles avec la vitesse de refroidissement, mais aussi ils ont effectué une analyse quantitative des paramètres de la microstructure lamellaire de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb en fonction des vitesses de refroidissement. A partir de la figure I.11, on peut conclure que la phase  $\alpha_2$  d'équilibre est obtenue pour des vitesses de refroidissement particulièrement basses (inférieures à 210 K/min). De plus, les diagrammes indiquent que la largeur et l'espacement moyen des lamelles  $\alpha$  diminuent progressivement avec la vitesse de refroidissement et que cette relation dépend linéairement de la racine carrée inverse de la vitesse de refroidissement.

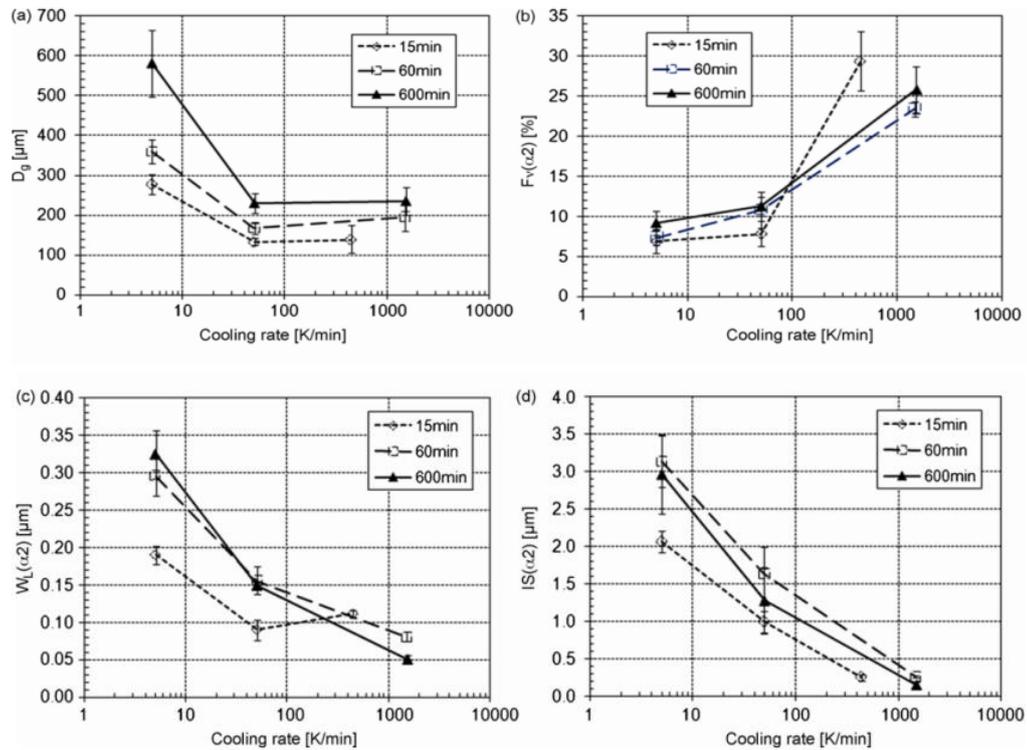


Figure I.11 : L'effet de la vitesse de refroidissement sur les paramètres de la microstructure lamellaire [18].

Lors des traitements thermiques des alliages à base d'aluminure de titane, il a été démontré dans des études littéraires qu'on peut éventuellement rencontrer d'autres types de microstructures selon la vitesse de refroidissement. A titre d'exemple, *Dey et al.* [10] ont proposé plusieurs mécanismes de transformation de phases pour lesquelles les lamelles  $\gamma$  se produisent en colonie de Widmanstätten au cours d'un refroidissement relativement lent telle que les refroidissements à l'air ou dans le sable.

Lors d'un refroidissement rapide, comme des trempes à l'eau ou à l'huile ; on a remarqué la coexistence des structures en plumeaux avec des grains massifs de la phase  $\gamma$ . Tandis que lors d'un refroidissement plus rapide, telle que les trempes à l'eau glacée, la microstructure est constituée d'un mélange de grains résiduels  $\alpha_2$  avec des grains massifs de la phase  $\gamma$  aux joints de grains  $\alpha_2/\alpha_2$ . Ces grains  $\gamma$  massifs croissent par un maclage successif sur les plans  $\langle 111 \rangle_\gamma$  selon la relation d'orientation de Blackburn avec l'un des grains  $\alpha_2$  voisins (Figure I.12).

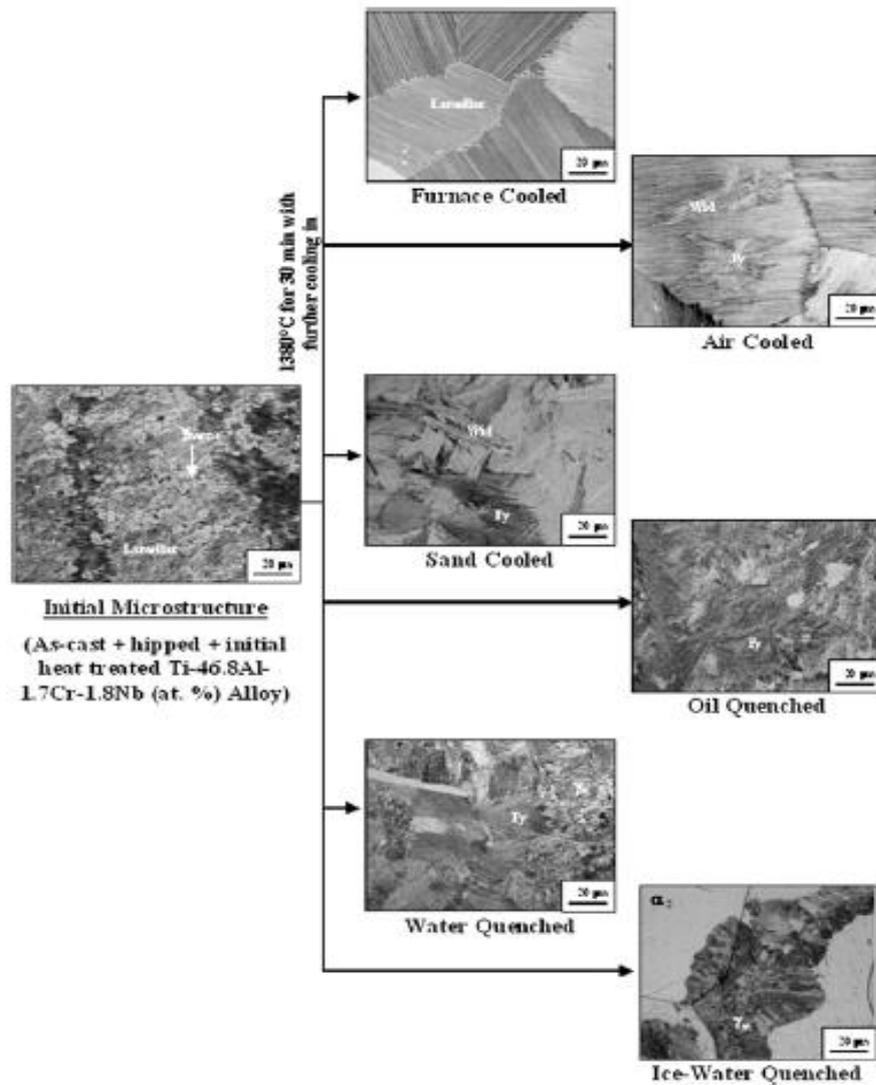


Figure I.12 : Micrographies optiques du TiAl traité thermiquement à 1380 °C puis refroidi au four, par air, au sable, trempée dans l'huile, trempée dans l'eau et trempée dans de l'eau glacée [10].

### ***1.2.5 Comportement mécanique des alliages à base de TiAl***

Dans la plupart des alliages, la température, la microstructure et la composition chimique sont les paramètres essentiels qui influent leurs comportements mécaniques.

#### **1.2.5.1. Influence de la température**

La compréhension de l'influence de la température sur les propriétés mécaniques des métaux et des alliages présente un enjeu industriel important comme en métallurgie. D'une part, les déformations élastiques et les fréquences de vibration dans les moteurs fluctuent avec la température. D'autre part, les transformations de phases de ces alliages vont modifier totalement leurs comportements mécaniques et structuraux.

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

Des études comme celle de *M. Schütze* ont analysé les performances mécaniques des aluminures de titane après leurs expositions à l'air [19]. La figure I.13 montre clairement que la ductilité à température ambiante se dégrade significativement au-delà de 650 °C. Cette faible ductilité de ces alliages était attribuée principalement à la décomposition de leurs phases :  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al et  $\gamma$ -TiAl. Les phases majeures de cet alliage ne contiennent pas des systèmes de glissements de dislocations suffisants pour la déformation plastique. Ceci est provient, selon l'auteur; à l'existence de l'oxygène dans la phase  $\alpha_2$  lors de son exposition à l'air, ce qui empêche le mouvement des dislocations en provoquant ainsi la fracture.

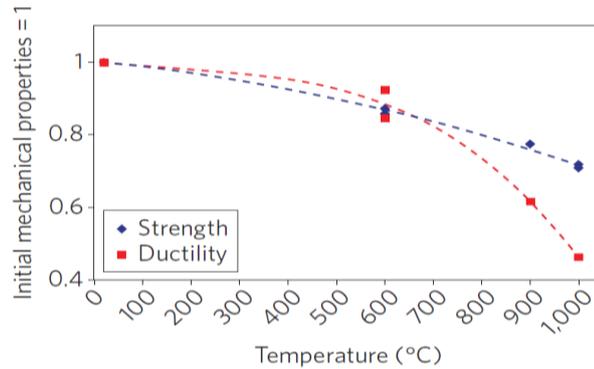


Figure I.13 : Dégradation de la résistance (bleu) et ductilité (rouge) d'un alliage TiAl poly-cristallin (Ti-48Al-2Cr-2Nb) après exposition à l'air à différentes températures [19].

*Chen et al.* [20] ont pu déterminer la température de transition fragile-ductile (BDT) au cours d'un test de fluage qui a duré plus de 600 h sur une structure quasi-lamellaire d'un alliage Ti-44Al-6Nb-1Cr-2V et une structure entièrement lamellaire Ti-47Al-6Nb-0.1C. Les températures BDT pour Ti-44Al-6Nb-1Cr-2V et Ti-47Al-6Nb-0.1C sont estimées à environ (760-780°C) et (780-800°C), respectivement. Durant le fluage, les deux alliages présentent des petites contraintes avec une longue durée de vie en-dessous de la température BDT. Au-dessus de cette température, les deux alliages montrent des contraintes élevées avec une durée de vie courte. Ce travail indique que la déformation plastique au cours de la température BDT est due principalement par les systèmes de glissement dans les lamelles  $\alpha_2$  qui sont activées thermiquement durant le fluage. L'augmentation significative des contraintes de fluage réduit la stabilité structurale et détruit ainsi la microstructure, ce qui diminue la vie de fluage (Figure I.14).

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

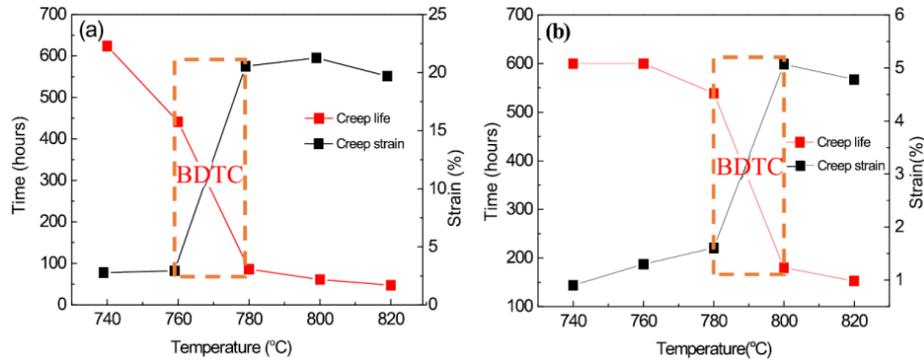


Figure I.14 : La dépendance de la vie de fluage et de la contrainte en fonction de la température [20].

### I.2.5.2. Influence des microstructures

La figure I.15 schématise les propriétés mécaniques à température ambiante en fonction de la microstructure. Les microstructures entièrement lamellaire et quasi-lamellaire présentent un bon compromis entre la résistance au fluage et à la rupture. Mais l'inconvénient majeur de ces microstructures est leur faible ductilité à température ambiante. Tandis que, les microstructures duplex et presque  $\gamma$  montrent une ductilité élevée à température ambiante avec une tenue au fluage assez limitée. Cette corrélation inverse entre les propriétés élastiques et la résistance à la rupture nécessite une sélection vigilante de la microstructure, tout en gardant une bonne résistance mécanique.

Ces atouts expliquent l'attention particulière portée sur la catégorie des microstructures lamellaires. Pour cela, la ductilité fait l'objet de nombreuses études pour une utilisation réelle de cette microstructure.

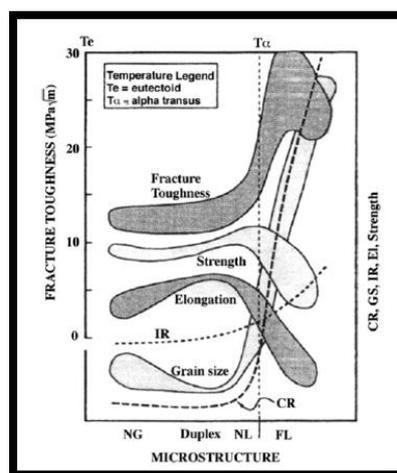


Figure I.15 : Représentation des relations entre les propriétés mécaniques et les microstructures de l'alliage TiAl [21].

La taille des grains lamellaires et la largeur des lamelles sont des facteurs qui peuvent également influencer la résistance à la fracture. La ténacité augmente avec la taille des grains et la diminution de l'espacement lamellaire. *Cambell et al.* [22] ont caractérisé la résistance à l'initiation des fissures par des facteurs de ténacité ( $k_i$ ). La structure lamellaire ayant des grains grossiers affiche un facteur de dureté plus élevé ( $k_i \approx 18 \text{ MPa} \sqrt{m}$ ), alors que pour les microstructures entièrement lamellaires et duplex, le facteur  $k_i$  est de l'ordre  $12 \text{ MPa} \sqrt{m}$  et  $11 \text{ MPa} \sqrt{m}$ , respectivement.

*Cambell* a établi aussi une relation entre la résistance à la fracture et la fraction volumique de la phase  $\gamma$  équiaxe afin de voir leurs effets sur le comportement de la propagation des fissures. D'après la figure I.16, il est évident que la présence des grains  $\gamma$  équiaxes a un impact négatif sur la ténacité ; car ils empêchent les mécanismes de blindage intrinsèque.

Une autre étude de *Wang et al.* [23] a prouvé que l'affinement de l'espacement lamellaire a un effet bénéfique sur la stabilité microstructurale. Elle augmente en parallèle la résistance de glissement des dislocations dans les lamelles  $\gamma$  ainsi que la résistance au fluage.

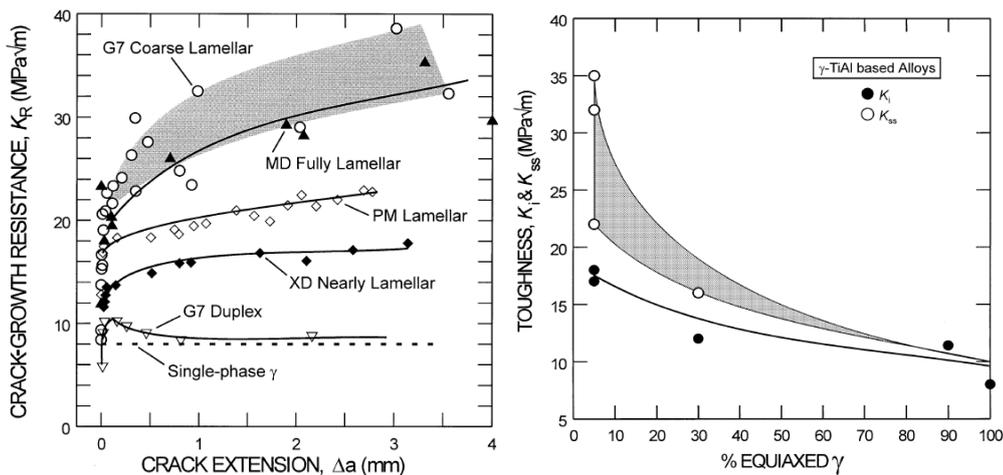


Figure I.16 : Le comportement mécanique des microstructures à base de  $\gamma$ -TiAl [22].

Le comportement de la dureté et la limite élastique peuvent varier avec l'espacement d'interfaces moyen  $\gamma/\gamma$  et  $\alpha_2/\gamma$  suivant la loi de Hall-Petch<sup>3</sup> [65]. Plus la limite d'élasticité est élevée, le matériau est moins ductile du fait que les interfaces  $\gamma/\gamma$  et  $\alpha_2/\gamma$  interviennent comme des obstacles de glissement pendant la déformation plastique. La figure I.17 représente des mesures de la dureté effectuées à température ambiante sur une structure lamellaire d'un alliage Ti-46.5 at.% Al- 4 at.% (Cr, Nb, Ta, B). La dureté diminue avec l'augmentation de l'espacement des interfaces, pour la limite élastique c'est l'inverse.

<sup>3</sup> La loi de Hall-Petch : est une relation entre la contrainte à partir de laquelle un matériau polycristallin subit une déformation plastique et la taille de ses grains.

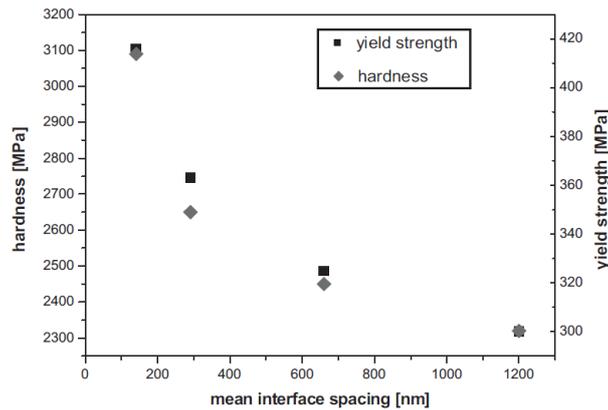


Figure I.17 : Influence de l'espacement d'interfaces moyen sur la limite élastique et la dureté [24].

### I.2.5.3. Affinement des microstructures

Plusieurs travaux ont mis en évidence que l'affinement des grains des microstructures joue un rôle primordial dans la détermination des propriétés mécaniques y compris l'amélioration durable de la résistance mécanique et la qualité des surfaces des produits industriels.

Certains alliages à base de TiAl se solidifient dans des conditions normales de la fonderie en structure colonnaire ou dendritique avec des grains très grossiers, ce qui réduit leurs comportements mécaniques. Des études ont attribué cette défaillance mécanique à l'anisotropie plastique des grains lamellaires, mais d'autres à l'aspect morphologique des grains. Pour cela, la recherche s'est orientée vers d'autres méthodes en vue d'optimiser ces défauts.

Le premier travail pionnier sur l'affinement des grains a commencé dans le début des années 50 par *A. Cibula*, lorsqu'il a constaté que la présence de titane dans la matrice métallique entraîne l'affinement des grains.

*Munoz-Morris et al.* [25] ont examiné le comportement mécanique des microstructures pour les aluminures de titane renforcés avec des particules par la technique de la déformation plastique sévère : Pressage Angulaire du Canal Egalisé (ECAP). Cette dernière a permis d'affiner la taille des grains allant jusqu'au  $\sim 500$  nm et d'augmenter en parallèle le rendement de force de ce composé (supérieur à 75%) à température ambiante. Les observations TEM révèlent également la possibilité de stabiliser les microstructures après leur renforcement par cette technique. Une autre méthode a montré sa perfection et sa fiabilité à l'affinement des grains : la poudre d'alliage mécanique (MA) en utilisant l'équipement de broyage à boules planétaires. *J.B. Al-Dabbagh et al.* [26] ont réussi à réduire la taille des grains d'une microstructure lamellaire en une structure ayant une taille de grain  $\sim 70$  nm après un maintien de 100 h de frisage (Figure I.18).

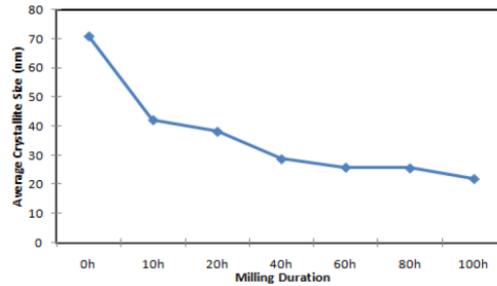


Figure I.18 : Taille moyenne des cristallites de Ti-50 at.% Al à diverses durées de broyage [26].

Après toutes ces remarques, les voies restent encore ouvertes aux traitements thermomécaniques afin d'affiner la microstructure. Des travaux antérieurs menés au sein de plusieurs laboratoires ont envisagé un procédé via la transformation massive, suivie d'un traitement thermique. Déjà, cette transformation a traité les alliages de TiAl pour la première fois en 1992 par *Viswanathan et al.*

La transformation massive est une transformation qui consiste en une conversion brutale de  $\alpha$  en  $\gamma_m$  [15], donnant naissance à de nouveaux grains avec des tailles fines.

Nombreuses études [27, 28] ont montré que la transformation massive de la phase  $\alpha$  (hcp) en phase  $\gamma_m$  (tétraogonale L1<sub>0</sub>) est obtenue après un maintien dans le domaine monophasé  $\alpha$ , suivi d'un refroidissement à vitesse très élevée. La nucléation hétérogène de la transformation massive commence aux joints de grains  $\alpha/\alpha$  [29] selon la relation d'orientation suivante :

$$(111)_\gamma // (0001)_{\alpha_2} \text{ et } \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 1120 \rangle_\alpha$$

Des images d'un alliage Ti<sub>50</sub>Al<sub>48</sub>Cr<sub>2</sub> vues par la diffraction convergente par faisceau d'électrons, indiquent que la nucléation des grains  $\gamma_m$  passe par la formation de plusieurs variantes orthogonales du réseau tétraogonale L1<sub>0</sub> (Figure I.19-a). La croissance de la nucléation  $\gamma_m$  intragranulaire se produit ensuite dans les grains  $\alpha$  sans la relation d'orientation citée précédemment (Figure I.19-b), formant par la suite des interfaces incohérentes  $\alpha/\gamma$  avec des facettes  $\{111\}_\gamma$  [29].

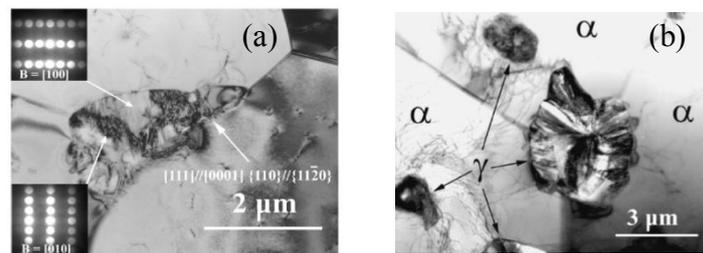


Figure I.19 : La morphologie de la transformation massive des grains  $\gamma_m$  de Ti<sub>50</sub>Al<sub>48</sub>Cr<sub>2</sub>. (a) la nucléation de la transformation  $\gamma_m$  aux joints de grains  $\alpha/\alpha$ , (b) la nucléation  $\gamma_m$  à l'intérieur des grains  $\alpha$  [29].

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

*Kaufman et Jones* ont observé que la phase  $\gamma_m$  ne se germe pas aux joints de grains, mais plutôt au niveau des fautes d'empilement à l'intérieur de la phase  $\alpha$ , puis elle se croit avec des interfaces cohérentes ou partiellement cohérentes [30].

### I.2.5.4. Influence des éléments d'addition

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et les performances des alliages de TiAl, une approche plus prometteuse est apparue : la technique d'addition. Ces éléments s'incorporant dans le réseau du TiAl, sous forme de solutés ou de précipités modifient principalement la stabilité des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et leurs propriétés. Les alliages du TiAl ont des compositions proches de Ti-(42-49)Al-(0.1-10)M où M désigne les éléments de métaux de transition. Le tableau I.2 donne un aperçu général sur les éléments susceptibles de stabiliser les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Tableau I.2 : Les éléments  $\alpha$  et  $\beta$  gènes.

$\alpha$ - gène	C	N	O	B	Ga	Ge	Al	Ce
$\beta$ - gène	V	Rh	Nb	Ta				(isomorphous)
	Mo	Co	Mn	Cu	Pb	Ag	Bi	W
								Mn
								Cr
								Co
								Ni
								Si
								(Eutectoïde)

Les ségrégations  $\alpha$  et  $\beta$  sont constituées avec les phases ( $\gamma + \beta_0$ ) de type bloc (Figure I.20). La ségrégation  $\alpha$  apparaît dans la structure lamellaire, tandis que la ségrégation  $\beta$  se manifeste aux joints des colonies lamellaires [20].

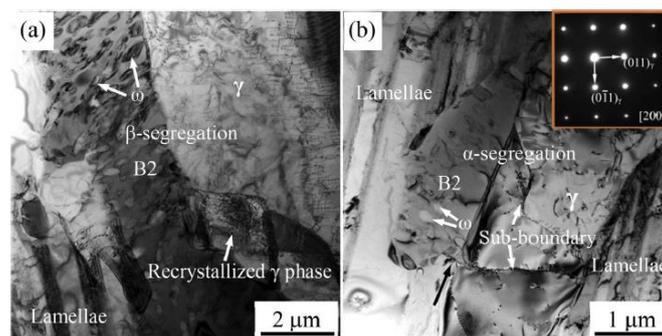


Figure I.20 : Images TEM de l'alliage Ti-44Al-6Nb-1Cr-2V après un test de fluage. (a) la ségrégation  $\beta$  à 760 °C. (b) la ségrégation  $\alpha$  à 780 °C [20].

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

- **Aluminium** [Al :  $3s^2 3p^1$ ] : il influe sur la ductilité via la microstructure. La meilleure ductilité peut atteindre le maximum pour une composition en Al allant de 46 à 49% mol. La ténacité diminue avec l'augmentation de la teneur en Al dans cette gamme (Figure I.21).

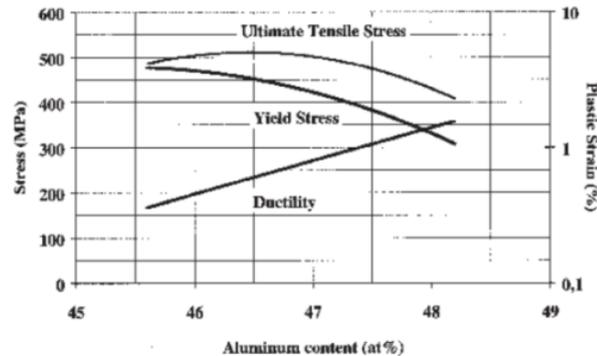


Figure I.21 : Influence de la composition d'Al sur les propriétés mécaniques [31].

- **Bore** [B :  $2s^2 2p^1$ ] : il affine la taille des grains pour des teneurs supérieures à 0.5 % mol, il renforce les joints de grains et améliore aussi la résistance mécanique (Figure I.22).

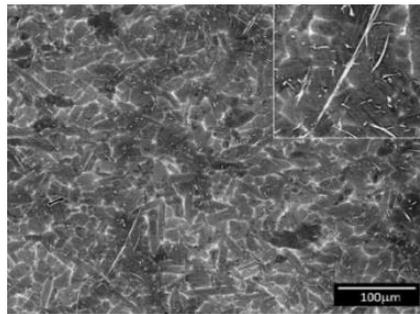


Figure I.22 : Micrographie de la surface de rupture après l'ajout de bore [32].

- **Carbone** [C :  $2s^2 2p^2$ ] : il améliore la résistance mécanique et la résistance au fluage mais abaisse la ductilité. Une concentration élevée de carbone peut précipiter les carbures. Les résultats de *Denquin et al.* [33] montrent clairement que l'ajout de carbone avec une concentration de 0.16% augmente la limite élastique à température ambiante et élevée, entraînant ainsi la diminution de la tenue au fluage secondaire pour une longue durée.
- **Chrome** [Cr :  $3d^5 4s^1$ ] : son effet varie selon la concentration. La ductilité de la structure duplex est plus considérable pour 1-3% mol Cr. Lorsqu'elle est supérieure à 8%, la résistance à l'oxydation augmente fortement. *Z. Nianlong et al.* [34] ont constaté que l'addition de 2%.mol de Cr transforme la morphologie initiale de l'alliage en une microstructure entièrement lamellaire avec des grains de taille plus fins entre 10 à 20  $\mu\text{m}$ , ce qui lui confère un bon comportement superplastique et la résistance à la flexion atteint un taux maximal 16.2%.

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

- **Manganèse** [Mn :  $3d^5 4s^2$ ] : il augmente la ductilité des alliages duplex pour une teneur variant de 1 à 3% Mn. *K. Hachimoto et al.* [35] ont attribué l'amélioration de la ductilité de ces alliages à l'augmentation de la différence des contraintes entre la déformation par maclage et la fracture.
- **Molybdène** [Mo :  $4d^5 5s^1$ ] et **Niobium** [Nb :  $4d^4 5s^1$ ] : ce sont des éléments  $\beta$  – gène qui se retrouvent dans des applications marginales. Ils améliorent la résistance à l'oxydation et la forgeabilité en introduisant la phase  $\beta$  à chaud. L'addition de ces éléments décale la température de transition  $T_\alpha$  vers le coté riche en Al, ce qui rétrécit le champ de la phase ( $\alpha + \beta$ ) [36]. Il a été trouvé que le Nb diminue l'énergie stockée par les fautes d'empilement et augmente ainsi la ductilité des alliages à température ambiante en augmentant la tendance au maclage mécanique [14, 37].
- **Oxygène** [O :  $2s^2 2p^4$ ] : la composition d'oxygène a un effet proportionnellement inverse à la fragilisation. L'étude de *Morris et al.* [38] a prouvé que les alliages contenant une faible teneur d'O sont capables de se déformer par glissement des dislocations ordinaires  $1/2 \langle 110 \rangle$  et par maclage, entraînant ainsi une bonne ductilité. Par contre, la déformation des alliages contenant une teneur élevée d'O peut se faire par les super-dislocations, mais ils sont totalement fragiles à température ambiante et plus ductiles à température élevée.
- **Tantale** [Ta :  $6s^2 5d^3 4f^{14}$ ] et **Palladium** [Pd :  $4d^{10}$ ] : ces deux éléments améliorent la résistance à l'oxydation et au fluage.
- **Vanadium** [V :  $4s^2 3d^3$ ] : il reste un candidat digne d'intérêt, car il permet d'améliorer le compromis entre la ductilité, la ténacité et la résistance à la traction. Cela peut être observé dans le tableau ci-dessous. *Aqsa et al.* [39] ont réussi d'établir cette corrélation en examinant trois compositions d'alliages  $Ti_{91}Al_5V_4$ ,  $Ti_{90.5}Al_{5.5}V_4$  et  $Ti_{89.5}Al_{6.5}V_4$  par le traitement thermique à  $1000^\circ C$  en solution dans la phase  $\alpha$ , suivi par un refroidissement à l'eau. Ceci conduit à la formation de la martensite  $\alpha'$ , qui était la raison principale de l'augmentation de la dureté.

Tableau I.3. Propriétés mécaniques d'un alliage TiAl-V [39].

Property	$Ti_{91}Al_5V_4$	$Ti_{90.5}Al_{5.5}V_4$	$Ti_{89.5}Al_{6.5}V_4$
Yield strength (MPa)	918	888	999
Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )	26.95	34.605	52.40
Young's modulus (MPa)	33300.26	28606.93	19813.78
Percentage elongation	2.84	3.475	5.165
Tensile strength (MPa)	942.72	992.77	1017.28

- **Yttrium** [Y :  $4d^1 5s^2$ ] : son addition influe fortement sur la résistance mécanique des alliages à base de TiAl. A titre d'exemple, *Li et al.* [40] ont étudié le comportement mécanique à température ambiante de  $Ti-47Al-xY$  (avec  $x = 0\%, 0.1\%, 0.3\%, 0.5\%, 0.7\%$  et  $1.0\%$ ). Ils ont trouvé que les alliages  $Ti-47Al-xY$  à haute teneur en Y ( $>0.3\%$ ) présentent une résistance à la traction et un allongement beaucoup plus faible (Figure I.23). Selon l'auteur, ceci est dû au blocage du mouvement des dislocations par la ségrégation des particules  $YAl_2$  aux joints de grains.

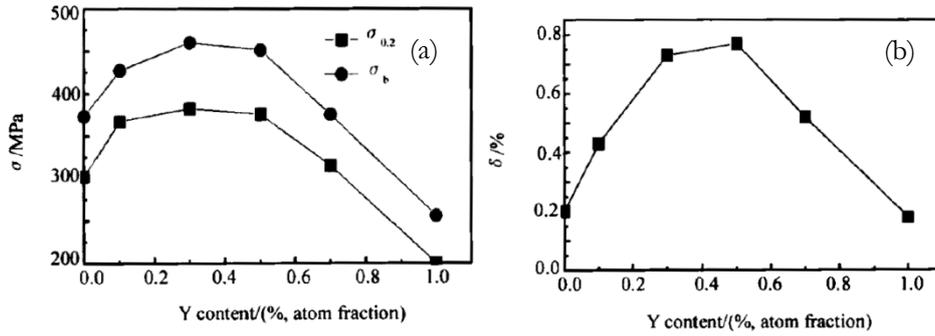


Figure I.23 : L'effet d'addition de Y sur : (a) la résistance à la traction et (b) la plasticité de TiAl à température ambiante [40].

- **Tungstène** [W :  $6s^2 5d^4 4f^{14}$ ] : il améliore la résistance à l'oxydation et au fluage, mais diminue la dureté du matériau à cause de la formation de précipités  $\beta_0$  chargés en tungstène [41].
- **Silicium** [Si :  $3s^2 3p^2$ ] : il a été montré dans plusieurs travaux que l'ajout de Si est très favorable, surtout en terme de fluage [42-44]. *A. Paris* a constaté dans sa thèse que l'addition de Si, que ce soit en solution solide ou en précipités n'a aucune influence considérable sur la limite d'élasticité à température ambiante. Tandis que, la précipitation des siliciures va perdre les bonnes propriétés en fluage (Figure I.24) [44]. *C. Zhou et al.* [45] ont observé aussi que la précipitation des particules  $Ti_5Si_3$  dans la matrice TiAl diminue la traction au fluage environ 35% à 800 °C. il serait donc préférable que le Si reste en solution solide.

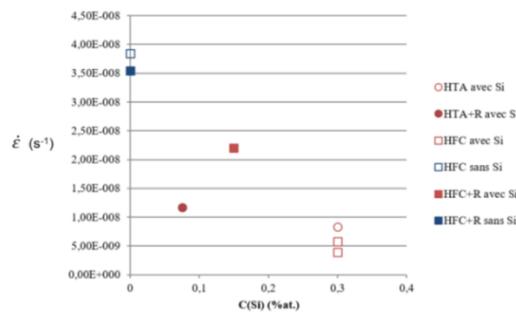


Figure I.24 : Influence de la concentration en Si dans les phases  $\alpha_2$  et  $\gamma$  aux vitesses de fluage secondaire [44].

- **Fer, Cobalt, Nickel** [Fe :  $3d^6 4s^2$ ], [Co :  $3d^7 4s^2$ ], [Ni :  $3d^8 4s^2$ ] : Ces éléments permettent l'amélioration de la fluidité en coulée. *Shu et al.* [46] ont fait une étude comparative par deux approches : théorique et expérimentale, afin de savoir les effets de rajouter 3% mol de ces trois éléments sur la ductilité du TiAl. Les calculs par la méthode DFT sur les propriétés élastiques révèlent que la présence de Fe et Co améliore

significativement la ductilité. La fatigue de fracture testée expérimentalement confirme cette observation, la résistance moyenne de TiAl-3Fe et TiAl-3Co est nettement supérieure à celle de l'alliage conventionnel (Figure I.25).

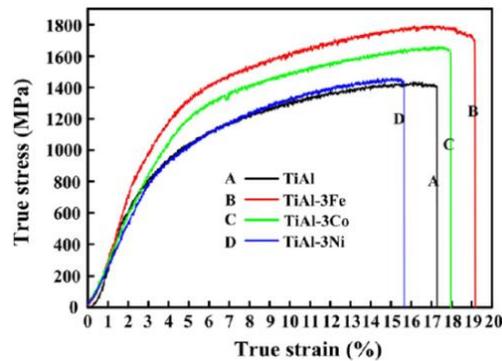


Figure I.25 : Courbes de compression contrainte-déformation des alliages TiAl [46].

### I.2.6. Mécanismes de déformation

La déformation plastique des métaux et alliages s'effectue principalement par la nucléation et la mobilité des défauts (les dislocations et les interfaces) dans le réseau périodique des atomes. Afin de voir l'origine des propriétés mécaniques, la structure des matériaux et le mouvement des dislocations et des interfaces sont étudiés par des simulations à l'échelle atomique et par microscopie électronique à transmission ou déformation « *in situ* ».

#### I.2.6.1. Modes de déformation de la phase $\gamma$ -TiAl

La déformation de la phase  $\gamma$  est relativement liée à sa structure  $L1_0$ , la composition chimique et la température de sollicitation. Elle se produit généralement par le glissement via des dislocations ordinaires, par des super-dislocations et par maclage dans des plans compacts  $\{111\}$ .

##### I.2.6.1.1. Dislocations ordinaires :

La figure I.26 montre la forme typique des dislocations ordinaires pendant des expériences par déformation « *in-situ* » à température ambiante. La déformation de la phase  $\gamma$ -TiAl est globalement transportée par des dislocations ordinaires alignées suivant leur direction vis du vecteur de Burgers  $b_0 = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ . Toutes les dislocations prennent une forme bouclée (Figure I.26-a), cela indique que le mouvement des dislocations est empêché par des obstacles extrinsèques (forces de friction) répartis sur le plan de glissement [47].

D'autres études ont montré que les dislocations ordinaires sont ancrées sur des points d'épingleage (Figure I.26-b) [48-50].

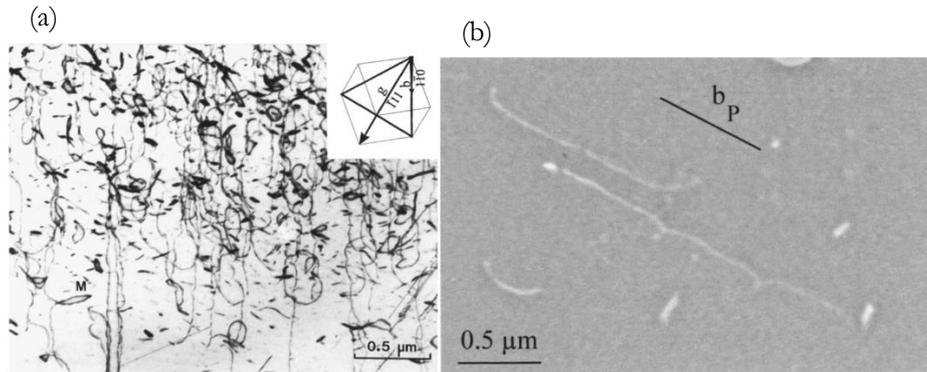


Figure I.26 : Structure de dislocation pendant une déformation in situ à température ambiante, (a) les dislocations bouclées, (b) les dislocations ancrées [47, 49].

Ce type de dislocation peut se dissocier dans le plan de glissement  $\{111\}$  en dislocations partielles de Shockley selon le schéma suivant :  $\frac{1}{2} \langle -110 \rangle = \frac{1}{6} \langle -211 \rangle + \text{CSF} + \frac{1}{6} \langle -12-1 \rangle$  [51, 52]. Cette dissociation donne lieu à la formation des rubans de défauts plans complexes (CSF) (Figure I.27).

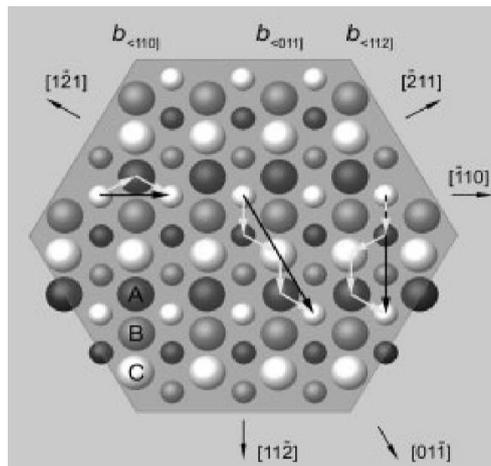


Figure I.27 : Configuration atomique d'une dislocation ordinaire dissociée dans  $\gamma$  (TiAl) [14].

A haute température, les dislocations ordinaires ne montrent aucune direction préférentielle et ne sont pas ancrées aux points d'épinglage. *A. Couret* a mis en évidence le comportement de ces dislocations pendant le fluage à 750°C [50]. Lorsque la diffusion est activée, le mécanisme de montée mixte intervient, ce qui permet aux dislocations d'échapper la force de friction.

#### 1.2.6.1.2. Les superdislocations :

La déformation de la phase  $\gamma$ -TiAl peut être aussi transportée par des super-dislocations. Ce sont des dislocations du super-réseau qui glissent sous formes de boucles dans des plans denses  $\{111\}$  suivant la direction du vecteur de Burgers  $\langle 0-11 \rangle$  et/ou  $\frac{1}{2} \langle 11-2 \rangle$ .

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

La figure I.29 présente la dissociation complète des cœurs des super-dislocations confinés dans le plan  $\{111\}$  selon les schémas suivants [36]:

- $\langle 0-11 \rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 01-1 \rangle + \text{APB} + \frac{1}{2}\langle 01-1 \rangle$
- $\langle 0-11 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{SISF} + \frac{1}{6}\langle -12-1 \rangle + \text{APB} + \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{CSF} + \frac{1}{6}\langle -12-1 \rangle$
- $\langle 0-11 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{SISF} + \frac{1}{6}\langle -12-1 \rangle + \text{APB} + \frac{1}{2}\langle 01-1 \rangle$
- $\langle 0-11 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{SISF} + \frac{1}{6}\langle -15-4 \rangle$
- $\langle 0-11 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}[11-2] + \text{SISF} + \frac{1}{2}[01-1] + \text{CSF} + \frac{1}{6}[-12-1]$
- $\frac{1}{2}\langle 11-2 \rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 10-1 \rangle + \text{APB} + \frac{1}{2}\langle 01-1 \rangle$
- $\frac{1}{2}\langle 11-2 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{SISF} + \frac{1}{6}\langle 2-1-1 \rangle + \text{APB} + \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{CSF} + \frac{1}{6}\langle -12-1 \rangle$
- $\frac{1}{2}\langle 11-2 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{SISF} + \frac{1}{6}\langle 2-1-1 \rangle + \text{APB} + \frac{1}{2}\langle 01-1 \rangle$
- $\frac{1}{2}\langle 11-2 \rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle + \text{SISF} + \frac{1}{3}\langle 11-2 \rangle$

Où **SISF** : défaut d'empilement intrinsèque super-réseau correspond au retrait d'un plan. Il peut apparaître dans le cas où la partie supérieure du cristal est déplacée avec un vecteur de  $\frac{1}{6}\langle 11-2 \rangle$ , les plans subissent une transition par rapport à la partie inférieure du cristal  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$  et  $C \rightarrow A$  (Figure I.28).

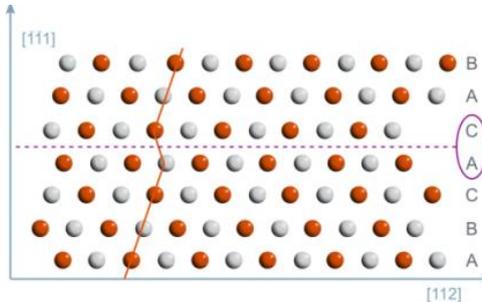


Figure I.28 : Schéma d'un défaut d'empilement intrinsèque.

**APB** : paroi d'antiphase : est le résultat d'un déplacement avec un vecteur de  $\frac{1}{2}\langle -110 \rangle$  entraînant ainsi un changement aux occupations des sites du réseau.

**CSF** : défaut d'empilement complexe : est le résultat d'un déplacement de la partie supérieure du cristal avec les vecteur  $\frac{1}{6}\langle -211 \rangle$  et  $\frac{1}{6}\langle 1-21 \rangle$ . Cela va modifier l'environnement chimique des atomes. A titre d'exemple, les positions des atomes de Ti de la couche A seront occupées par les atomes d'Al de la couche C et vice versa. Par conséquent, le **CSF** est considéré comme une combinaison de **SISF** et d'**APB**.

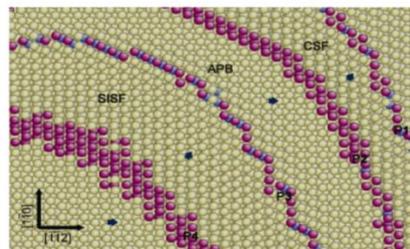


Figure I.29 : Structure de base de la super-dislocation montrant les partiels dissociés P1 à P4 et les défauts **CSF**, **APB** et **SISF** [53].

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

La température et la composition chimique ont un impact sur la morphologie des super-dislocations. Plus la teneur d'Al augmente, plus l'énergie d'activation des systèmes de glissement du super-réseau est élevée [54]. Les observations par microscopie électronique à transmission TEM révèlent que les super-dislocations sont peu observées au-dessous de la température ambiante. En revanche, elles vont s'aligner dans leur direction vis avec l'augmentation de la température.

### I.2.6.1.3. Le maclage :

Plusieurs auteurs ont reporté que le maclage mécanique joue un rôle important dans les mécanismes de déformation de la phase  $\gamma$ -TiAl à température ambiante et élevée, en raison de la faible énergie des défauts planaires. Par conséquent, cela peut améliorer significativement la ductilité de ces alliages, ce qui reste un défi pour l'utilisation industrielle. Ce mode de déformation est issu particulièrement du glissement des dislocations partielles de Schokley de type  $1/6\langle 112 \rangle$  dans des plans (111) [55]. Le maclage est activé en respectant la loi de Schmid<sup>4</sup> appliquée aux dislocations de Schokley, aux joints de grains ou aux interfaces ou même au sein d'un grain  $\gamma$ .

La structure ordonnée  $\gamma$ -TiAl permet l'activation d'un seul système de maclage par le plan octaédrique (111). Pour cela, il n'existe que quatre systèmes, admissibles à la déformation, représentés dans le tableau I.4. Les différentes morphologies indiquent l'orientation des plans et des directions par rapport à l'interface lamellaire (111) pour une microstructure lamellaire.

Tableau I.4 : Systèmes admissibles à la déformation.

Plans de macle	Directions de maclage	Morphologie
(11-1)	[112]	Transversale
(-111)	[-11-2]	Transversale
(1-11)	[1-1-2]	Transversale
(111)	[11-2]	Longitudinale

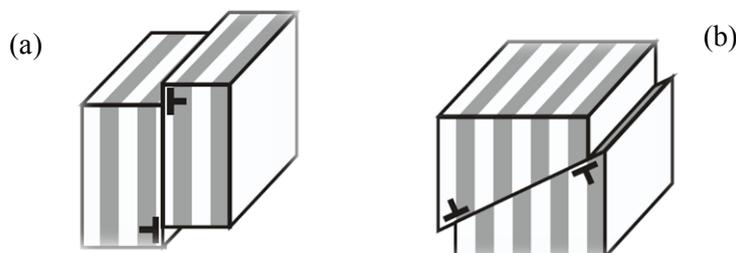


Figure I.30 : Systèmes admissibles à la déformation : (a) Longitudinale, (b) Transversale.

<sup>4</sup> La loi de Schmid : décrit le plan de glissement et la direction de glissement d'un matériau souligné, qui peut résoudre la plus grande quantité de contrainte de cisaillement. Ce qui peut être exprimé en:  $\tau = \sigma * m$  où  $m$  est le facteur de schmid.

Zhang et Ye [56] ont observé la dissociation des dislocations ordinaires en dislocations partielles de Frank de type  $1/3[111]$  qui forment un joint de macle incohérent, il en résulte ainsi la propagation de macle.

Skrotzki [57] a mesuré une largeur de macle moyenne de 50 nm d'un alliage à base de TiAl après des essais de fluage à 700°C sous une pression de 225 MPa jusqu'à une déformation maximale de 2%. Il en résulte une fraction volumique totale faible (environ 1.3%) du matériau maculé. Il a conclu que les dislocations actives au sein des macles contribuent considérablement à la déformation globale.

### I.2.6.2. Modes de déformation de la phase $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al :

Etant donné que la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al est une structure HCP (DO<sub>19</sub> ordonnée) (Figure I.31-a), il existe donc quatre systèmes de glissement essentiels à la déformation plastique ; situés dans des plans différents [36]:

- Dans le plan prismatique (10-10), le vecteur de Burger vaut  $1/3\langle 11-20 \rangle$  (Figure I.31-b).
- Dans le plan basal (0001), le vecteur de Burger vaut  $1/3 \langle 11-20 \rangle$  (Figure I.31-c).
- Dans le plan pyramidal (1-211) d'ordre 2 ( $\pi_2$ ), le vecteur de Burger vaut  $1/3\langle -12-16 \rangle$  (Figure I.31-d).
- Dans le plan pyramidal (2-201) d'ordre 1 ( $\pi_1$ ), le vecteur de Burger vaut  $1/3\langle -12-16 \rangle$ .

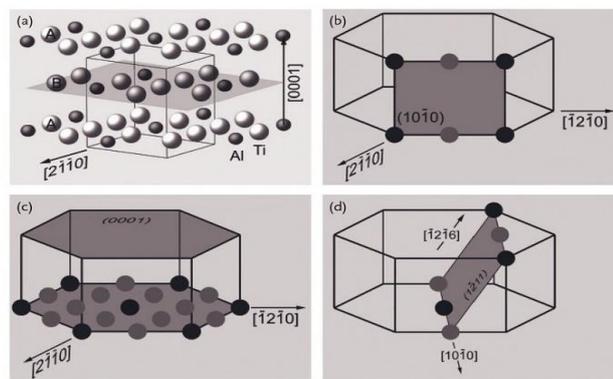


Figure I.31 : La géométrie des systèmes de glissement de la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. (a) La maille unitaire de la structure DO<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al). (b) Système de glissement prismatique (10-10) $\langle 11-20 \rangle$ . (c) Système de glissement basal (0001) $\langle -12-10 \rangle$ . (d) Système de glissement pyramidal (1-211) $\langle -12-16 \rangle$ .

Néanmoins, des études par TEM effectuées sur le Ti<sub>3</sub>Al monocristal ont montré que le système de glissement prismatique est le système principal où le glissement est le plus facile, suivi par le glissement basal ensuite pyramidal [58, 59]. Mononishi [58] a observé que le taux de la contrainte critique résolue d'activation CRSS de glissement pyramidal est neuf fois plus grand que celui de glissement prismatique à température ambiante. Wu et al. [60] ont mis en évidence que la majorité des fautes d'empilements (SFs) sont orientés suivant le plan prismatique au cours d'un refroidissement à 450 °C et à température ambiante.

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

La propagation des super-dislocations  $1/3\langle 11-20 \rangle$  dans le plan prismatique (10-10) est associée avec la formation des parois d'antiphase **APB** et des défauts d'empilement intrinsèques super-réseau **SISF** et se dissocie par la suite en paires des dislocations avec un vecteur de Burgers  $1/6\langle 11-20 \rangle$ . Les super-dislocations  $1/3\langle 11-20 \rangle$  peuvent également glisser suivant le plan basal (0001) qui produisent, toutefois, beaucoup moins de glissements que dans le plan prismatique.

Les systèmes de glissement de vecteur de Burgers  $1/3\langle -12-16 \rangle$  se propagent dans le plan pyramidal (1-211) d'ordre 2 ( $\pi_2$ ) en paires de dislocations de type  $1/6\langle -12-16 \rangle$  séparées par des parois d'antiphase **APB** ainsi que, dans le plan (2-201) d'ordre 1 ( $\pi_1$ ) [59].

De manière générale, la faible ductilité de la structure  $DO_{19}$  ( $Ti_3Al$ ) vient du fait que les dislocations de type  $1/6\langle 11-20 \rangle$  ne peuvent pas glisser sur les différents plans et de la faible mobilité des dislocations de type  $1/6\langle -12-16 \rangle$ .

### I.2.6.3. Modes de déformation de la phase $\beta_0$ -TiAl (B2):

La déformation de la phase  $\beta_0$ -TiAl (BCC) se produit par le glissement de super-dislocations vis rectilignes le long de la direction  $\langle 111 \rangle$ , qui correspond au vecteur de Burgers  $1/2\langle 111 \rangle$  (Figure I.32) sur les plans (110), (112) et (123). Ce type de dislocation va se dissocier en respectant le schéma suivant :  $\langle 111 \rangle \rightarrow 1/2\langle 111 \rangle + \text{APB} + 1/2\langle 111 \rangle$ .

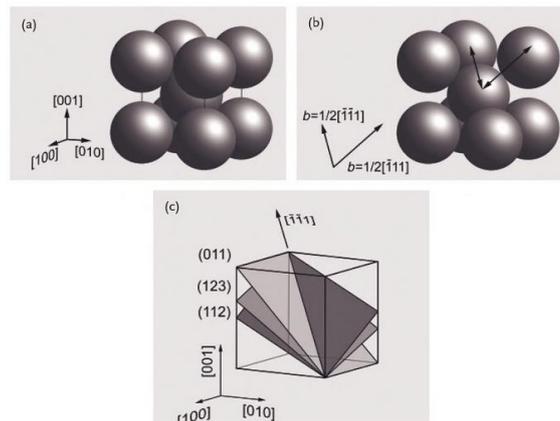


Figure I.32 : La géométrie des systèmes de glissement de la phase  $\beta_0$ -TiAl. (a) La maille unitaire de la structure cubique centrée. (b) Le vecteur de burgers  $1/2\langle 111 \rangle$ . (c) Les plans de glissement de la structure *b.c.c.*

### I.2.7. Résultats de la littérature concernant les énergies des défauts planaires

Les défauts planaires jouent un rôle fondamental lors d'une déformation plastique car ils peuvent non seulement contrôler le comportement de glissement et la montée des dislocations, mais aussi l'interaction des différents types de défauts avec les dislocations influe fortement sur la ductilité des matériaux. Ceci provient du fait que l'énergie stockée par les défauts planaires détermine la propagation des dislocations partielles dissociées. Pour cela, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont étudié l'impact des énergies des défauts planaires sur la mobilité des dislocations dans les différentes phases du TiAl.

## Chapitre I : Les intermétalliques à base d'Aluminure de Titane (TiAl)

Le tableau I.5 montre quelques résultats trouvés par des méthodes expérimentales et théoriques sur des alliages binaires à base de TiAl. Par conséquent, tous les auteurs ont trouvé la même hiérarchie énergétique des défauts planaires :  $\Gamma(\text{APB}) > \Gamma(\text{CSF}) > \Gamma(\text{SISF})$ . Ces énergies sont tellement fortes que parfois la dissociation des dislocations n'était pas observée à température ambiante.

Tableau I.5 : Energies des défauts planaires.

	$\Gamma$ (APB)	$\Gamma$ (CSF)	$\Gamma$ (SISF)	Méthodes	Réf
$\gamma$ -TiAl (P4/mmm)	438 <sub>{010}</sub> 667 <sub>{111}</sub>	363	172	DFT/FLAPW	[61]
	430 <sub>{010}</sub> 560 <sub>{111}</sub>	410	90	DFT/FLAPW	[62]
	250 <sub>{010}</sub>		140	WB-TEM	[63]
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (P6 <sub>3</sub> /mmc)	63 <sub>{0001}</sub> 42 <sub>{10-10}</sub>		69 <sub>{0001}</sub>	WB-TEM	[59]
	300 <sub>{0001}</sub> 293 <sub>{11-21}</sub>	320 <sub>{0001}</sub>		LDF/ FLAPW	[64]
$\gamma/\alpha_2$	260	281	194	DFT/GGA	[37]

### I.3. Références bibliographiques

- [1] **A. Sekkal**, (2014), Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare // [Thèse de doctorat] : Université de Tlemcen.
- [2] **M.K. Benabadji**, (2013), Etude de la stabilité structurale des intermétalliques polaires de type phases de laves  $\text{YM}_2$  (M: Ni, Cu, Zn) // [Thèse de doctorat] : Université de Tlemcen.
- [3] **N. Thompson**, (1940), Proc. Phys. Soc., 52, 217–228.
- [4] **J.L. Murray and A.T.B. Massalki**, (1986), Serie: Binary alloy phase diagrams, 2, 173.
- [5] **J.C. Schuster**, (2006), Journal of Phase of Equilibria and Diffusion, 27, 255-277.
- [6] **V.T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T. Velikanova**, (2008), J. Alloys Compd., 465, 64-77.
- [7] **H. Wang, R.C. Reed, J.-C. Gebelin, N. Warnken**, (2012), CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 39, 21-26.
- [8] **H. Clemens and S. Mayer**, (2013), Advanced Engineering Materials, 15, 191-211.
- [9] **S. Zghal, M. Thomas, A. Couret**, (2005), Intermetallics, 13, 1008–1013.
- [10] **S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy**, (2009), Intermetallics, 17, 1052-1064.
- [11] **F.D. Fischer**, (2010), Intermetallics, 18, 509-517.

- [12] **C. Kenel and C. Leinenbach**, (2015), *Journal of Alloys and Compounds*, 673, 242-247.
- [13] **M. Safwan, A. Al-Qawabah, I. Adnan, O. Zaid**, (2016), *International Journal Of Scientific & Engineering Research*, 7, 2229-5518.
- [14] **F. Appel, J.D. Heaton, M. Paul, Oehring**, (2011), *Gamma Titanium Aluminide Alloys [Livre]. - [s.l.] : science and technology*.
- [15] **NGNEKOU Paul Ervé TCHOUBE**, (2010), *Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl // [Thèse de doctorat]: Université de Toulouse*.
- [16] **A. Naka and S. Denquin**,(1996), *Acta Materialia*, 44, 343.
- [17] **A. Denquin**, (1994), *Étude des transformations de phase et approche du comportement mécanique des alliages biphasés à base de TiAl: une contribution au développement de nouveaux alliages intermétalliques // [Thèse de doctorat] : Université des Sciences et Technologies de Lille*.
- [18] **M. Charpentier, A. Hazotte, D. Daloz**, (2008), *Mater. Sci. Eng. A.* 491, 321-330.
- [19] **M. Schütze**, (2016), *Nature Materials*, 15, 823-824.
- [20] **R. Chen, Q. Wang, Y. Yang, J. Guo, Y. Su, H. Ding, H. Fu**, (2018), *Intermetallics*, 93, 47-54.
- [21] **M. Fukotomi and H. Hasegawa**, (2009), *Mater. Sci. Eng. A.*, 508, 106-13.
- [22] **J.P. CAMPBELL, K.T. VENKATESWARA RAO, and R.O. RITCHIE**, (1999), *Metall. Mater. Trans. A.*, 30, 563.
- [23] **Q. Wang R.Chen, Y. Yang, S. Wu, J. Guo, H. Ding, Y. Su**, (2018), *Mater. Sci. Eng. A.*, 711, 508-514.
- [24] **A. Chatterjee**, (2001), *Doctorate Thesis: University of Stuttgart*.
- [25] **M.A. Munoz-Morris, N. Calderon, I. Gutierrez-Urrutia, D.G. Morris**, (2006), *Sci. and Eng. A.*, 425, 131-137.
- [26] **J.B. Al-Dabbagh, R.M. Tahar, M. Ishak, S.A. Harun**, (2015), *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, 8, 23-32.
- [27] **P. Wang, G.B. Viswanathan, and V.K. Vasudevan**, (1992), *Metall. Trans. A*, 17, 123-139.
- [28] **I. Parrini**, (1999), *Metall. Mater. Trans. A*, 30, 2865.
- [29] **J.E. WITTING**, (2002), *Metall. Mater. Trans. A*, 33, 23-73.
- [30] **M.J. Kaufman and S.A. Jones**, (1993), *Acta Metall.* 41, 56-88.
- [31] **M. Grange, J.L. Raviart, and M. Thomas**, (2004), *Metall. Mater. Trans. A.*, 35, 2087.
- [32] **D. Hu**, (2016), *A Review Rare Metals*, 35, 1-14.

- [33] **A. Denquin, Z. Huvelin, L. Signori, A. Bachelier-Locq, M. Perrut, S. Naka**, (2016), *Materials at High Temperatures*, 53, 1878-6413.
- [34] **Z. Nianlong and S. Zhiping**, (2015), [Conférence] // International Conference on Materials Chemistry and Environmental Protection. - [s.l.] : (MEEP).
- [35] **K. Hachimito, H. Doi, K. Kasahara, T. Tsujimoto, T. Suzuki**, (1990), *Journal of the Japan Institute of Metals*, 54, 539-548.
- [36] **F. Appel, H. Clemens, F.D. Fischer**, (2016), *Prog. Mater. Sci.*, 81, 55-124.
- [37] **J. Zongwei**, (2017), First-principles Study of the Mechanical Properties of TiAl-Based Alloys // PhD. Thesis. - Sweden : Department of Materials Science and Engineering.
- [38] **M.A. Morris**, (1996), *Intermetallics*, 4, 411-426.
- [39] **A. Aqsa, I. Shabbar, Q. Athar, H. Afeera, H. Ume**, (2017), *A. Phys. and Comput. Sci.*, 54, 95-108.
- [40] **B. Li, F. Kong, Y. Chen**, (2006), *Journal of Rare Earths*, 24, 352-356.
- [41] **I. Gil, M. A. Muñoz-Morris, and D. G. Morris**, (2001), *Intermetallics*, 9, 373.
- [42] **T. Noda, M. Okabe, S. Isobe and M. Sayashi**, (1995), *Mater. Sci. Eng., A*. 193, 774–779.
- [43] **Y. W. Kim and S. L. Kim**, (2014), *Intermetallics*, 53, 92-101.
- [44] **A. Paris**, (2015), Etude des Transformations de Phase dans des Alliages base TiAl faiblement alliés en Silicium // [Thèse de doctorat] : Université de Lorraine.
- [45] **C. Zhou, F. P. Zeng, B. Liu, Y. Liu, K. Zhao, J. Lu, C. Qiu, J. Li and Y. He**, (2016), *Mater. Trans. A*. 57, 461- 465.
- [46] **S. Shu, F. Qiu, C. Tong, X. Shan, Q. Jiang**, (2014), *J. Alloys and Compd.* 617, 302-305.
- [47] **D. Häussler, M. Bartsch, M. Aindow, I. P. Jones, U. Messerschmidt**, (1999), *Philos. Mag. A*, 79, 1045-1071.
- [48] **S. Zghal, A. Menand, and A. Couret**, (1998), *Acta Mater.*, 46, 5899.
- [49] **A. Couret**, (2001), *Intermetallics*, 9, 899–906.
- [50] **A. Couret**, (2010), Low and high temperature deformation mechanisms in TiAl alloys [Conférence] // *Journal of Physics: Conference Series*. - [s.l.] : 15th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-15), 240.
- [51] **R. Porizek, S. Znam, D. Nguyen-Manh, V. Vitek, D. G. Pettifor**, (2003), Atomistic Studies of Dislocation Glide in gamma-TiAl [Conférence] // *Mat. Res. Soc.* 753. - Fall Meeting Symposium BB.

- [52] **F. Appel and R. Wagner**, (1998), Mater. Sci. Eng. : R: Reports, R22, 187-268.
- [53] **D. Xu, H. Wang, R. Yang and A. K.Sachdev**, (2014), Chin. Sci. Bull. 59, 1725–1737.
- [54] **H. Inui, M. Matsumuro , D.-H. Wu and M. Yamaguchi**, (1997), Philos. Mag. A. 75, 395-423.
- [55] **Y.F Wen and J. Sun**, (2013), Scripta Mater. 68, 759-762.
- [56] **J. X. Zhang and H.Q. Ye**, (2001), J. Mater. Sci. lett. 20, 9-10.
- [57] **B. Skrotzki**, (2000), Acta Mater. 48, 851-862.
- [58] **Y. Minonishi**, (1995), Mater. Sci. and Eng. A. 192, 830-836.
- [59] **M. Legros, A. Couret , D. Caillard**, (1997), Philos. Mag. A, 73, 81-92.
- [60] **H. Wu, G. Fan, L. Geng, X. Cui, M. Huang**, (2016), Scripta Mater., 125, 34-38.
- [61] **J. Fähnle and M. Ehmman**, (1998), Philos. Mag. A . 77, 701 .
- [62] **M.H. Yoo and C.L. Fu**, (1998), Metall. Mater. Trans. A . 29A, 49-60.
- [63] **J.M.K. Wiezorek and C.J. Humphreys**, (1995), Scr. Metall. Mater. 33, 451.
- [64] **C.L. Fu, J. Zou, M.H. Yoo**, (1995), Scr. Metall. Mater. 33, 885.
- [65] **S .N. Naik and S.M. Walley**, (2020), J. Mater. Sci. 55, 2661–2681.



### *Méthodes numériques pour la simulation*

#### Sommaire

---

##### **II.1. Equation de Schrödinger**

##### **II.2. Approximation de Born-Oppenheimer**

##### **II.3. Approximation de Hartree-Fock**

##### **II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT**

II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

II.4.2. Equations de Kohn-Sham

II.4.3. Approximation de la densité locale (LDA)

II.4.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

##### **II.5. Les Pseudo-potentiels**

II.5.1. Pseudo potentiel à norme conservée

II.5.2. Pseudos potentiels Ultra soft

II.5.3. Formalisme PAW

##### **II.6. Description du code VASP**

II.6.1. Principe de fonctionnement du code VASP

II.6.2. Données essentielles du code VASP

##### **II.7. Conclusion**

##### **II.8. Références bibliographiques**

---

Au cours de ces dernières années, les méthodes de calcul ont connu un engouement particulier, grâce à la performance des ordinateurs. Le développement d'algorithmes et de codes de simulation a contribué non seulement à l'évolution des méthodes quantiques de modélisation à l'échelle atomique, mais aussi à explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques des matériaux. Parmi les méthodes de simulation, on peut citer les approches ab-initio et les calculs de Monte Carlo.

Les méthodes ab-initio sont le plus souvent employées pour obtenir des informations quantitativement correctes sur l'énergie de divers arrangements atomiques. Elles sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger (l'équation à plusieurs corps), qui est le point de départ de tout développement de calcul. Malgré sa forme simple, sa résolution analytique est impossible. Sa simplification en un système d'équations mono-particules est un moyen de la résoudre numériquement moyennant quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées.

## II.1. Equation de Schrödinger

Généralement, l'association des particules : ions et électrons contribue à la constitution des solides. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

La fonction d'onde du système rassemble 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]:

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

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

L'hamiltonien  $\widehat{H}$  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 :

$$\widehat{H} = T_a(\vec{r}) + T_{noy}(\vec{R}) + V_{noy-a}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{a-a}(\vec{r}, \vec{r}) + V_{noy-noy}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

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

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de (M+N) corps en interaction. Cette résolution n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Pour l'ensemble des autres systèmes, des méthodes alternatives sont nécessaires, moyennant des approximations dont dépendra la qualité des calculs.

## II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est appelée 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.

Ainsi l'hamiltonien ne comporte plus que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième terme représente l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [2,3] :

$$\widehat{H} = T_a(\vec{r}) + V_{noy-a}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{a-a}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (II.3)$$

## II.3. 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 [4] :

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

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

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

Où  $\psi_i(\vec{x})$  est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatial  $\psi_k(\vec{r})$  et la fonction de spin  $\sigma(s)$ .

D'après l'approximation de Hartree-Fock [5], les orbitales orthonormés  $\psi_i$  minimisent l'énergie de la fonction d'onde  $\psi_{HF}$  et l'hamiltonien est donné par :

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

$V_H$  représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du  $i^{\text{ème}}$  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 [4].  $V_{xc}$  est le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation,  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

## II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'équation de Schrödinger traitée précédemment est écrite en fonction de la fonction d'onde. Cette équation comporte toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause du nombre élevé des interactions. Pour pallier à ce problème, on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité. Cette théorie est dite la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [6].

### II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.4.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont démontré 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  $\rho(r)$  [7]:

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

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

II.4.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Il indique que l'énergie de l'état fondamental définie par la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(r)]$  atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  [8] :

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

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

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

Où  $\mu$  : est le potentiel chimique

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

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

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  de l'équation est définie indépendamment du potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  cela veut dire que  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  est une fonctionnelle qui dépend uniquement de  $\rho(\mathbf{r})$ , en conséquence si on calcule  $\rho_0(\mathbf{r})$  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.4.2. Equations de Kohn-Sham

Afin de résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham [9] ont changé le système étudié d'un système d'électrons interactifs en un système d'électrons non interactifs. L'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est :

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

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 [10], l'énergie de ce système s'écrit comme suit [11] :

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

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 [12].

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

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

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

Où les fonctions d'ondes à une seule particule  $\varphi_i(\mathbf{r})$  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 :

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

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 [13].

### II.4.3. 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 :

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

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

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

La fonction  $\varepsilon_{xc}[\varrho(\mathbf{r})]$  peut-être divisée en deux contributions d'échange et de corrélation comme suit [7] :

$$\varepsilon_{xc}(\varrho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\varrho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\varrho(\mathbf{r})) \quad (\text{II.18})$$

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

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

### II.4.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation sert à améliorer l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  de l'approximation de la densité locale LDA. Ici, l'énergie dépend non seulement de la densité locale  $\varrho(\mathbf{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla \varrho(\mathbf{r})|$  pour tenir compte de la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons.

Donc l'énergie  $\varepsilon_{xc}$  s'écrit sous la forme suivante :

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

Plusieurs GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\varepsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ . Dans cette thèse, nous avons utilisé la forme de GGA proposé par Perdew-Burke et Enzerhoft [14] et celle révisée pour les solides [15].

### II.5. Les Pseudo-potentiels

Les états électroniques d'un atome peuvent être séparés en 3 parties : les états de valence qui sont les seuls participants à la liaison chimique, par conséquent aux diverses propriétés qui en résultent, les électrons du cœur fortement localisés et non affectés par l'environnement chimique et dans certains cas des électrons intermédiaires, de semi cœur qui sont localisés mais qui participent à la liaison chimique. Ces états de semi-cœur sont inclus dans les états de valence.

Les fonctions d'onde de valence sont développées en un nombre réduit d'ondes planes impliquant un temps de calcul considérablement réduit. Les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [16-18] sont le début du développement de cette idée.

Une base d'onde plane n'est pas adaptée pour décrire les fortes oscillations des fonctions d'ondes dans la région du cœur, c'est là qu'intervient la notion de pseudopotentiel : les électrons du cœur et le potentiel Coulombien du noyau (très dur) sont remplacés par un pseudopotentiel plus doux qui n'agit plus, dans la région du cœur, sur les fonctions d'ondes de valence mais sur des pseudofonctions d'onde.

La théorie des pseudopotentiels est construite en deux étapes :

– Les électrons du cœur sont retirés des calculs et l'interaction des électrons de valence avec les noyaux est remplacée par un potentiel écranté effectif. Le potentiel écranté dépend du moment angulaire des électrons de valence à cause des conditions d'orthogonalité. Une fonction d'onde monoélectronique possède une partie radiale et une partie angulaire. Par exemple dans l'atome de carbone, l'état 2s est orthogonal à l'état 1s mais la partie radiale de l'état 2p n'est pas orthogonale à la composante radiale de l'état 1s du fait que leurs composantes angulaires sont orthogonales et imposent l'orthogonalité.

Donc dans la région du cœur, ces deux états (2s et 2p) ressentent des potentiels très différents du cœur ionique (ensemble composé des noyaux et des électrons du cœur). Bien sûr aux grandes distances, le potentiel est  $Z_{eff}/r$  est indépendant du nombre quantique angulaire parce que le cœur ionique est ressenti comme une charge ponctuelle ( $Z_{eff}$  est la charge du cœur ionique).

– L'interaction totale entre les noyaux et les électrons qui inclut l'orthogonalité des fonctions d'onde de valence avec celles du cœur est remplacée par un pseudopotentiel plus doux qui agit sur les pseudofonctions (fonctions d'onde sans nœuds) qui remplacent les vraies fonctions d'onde. Le pseudopotentiel associé aux pseudofonctions d'onde doit reproduire les mêmes propriétés de diffusion et le déphasage, que le vrai potentiel avec les vraies fonctions d'onde.

Plusieurs approches ont été proposées pour construire des pseudopotentiels efficaces numériquement, précis, transférables le plus possible et pour minimiser le coût du calcul numérique tout en conservant la précision des calculs et les propriétés physiques de la région de valence.

II.5.1. Pseudo potentiel à norme conservée

Le pseudo-potentiel dit à norme conservée a été proposé par Hamann *et al.* en 1979 [19]. Son principe est que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudofonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde. La construction d'un tel potentiel est généralement assez délicate, car la conservation de la norme trouve ses limites dans la représentation des orbitales de valence localisées où plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau.

Ce pseudo-potentiel doit accomplir quatre propriétés :

- ✓ Pour une même configuration atomique, les énergies de valence de la pseudo fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales [20].
- ✓ La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout électron au-delà d'un rayon de cœur  $r_c$  [21].
- ✓ La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

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

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*.

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

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

Avec cette procédure, nous pouvons aboutir à des potentiels ayant une bonne transférabilité, particulièrement grâce aux deux dernières conditions.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels qui nécessitent le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence (figure II.1).

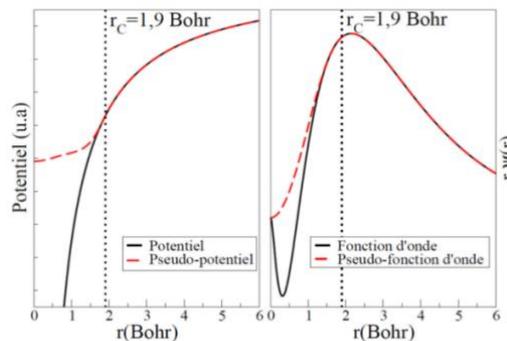


Figure II.1 : Pseudo potentiel à norme conservée.

**II.5.2. Pseudopotentiels Ultra soft**

Comme déjà mentionné précédemment, 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 permet de décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région du cœur : dans le contexte des pseudopotentiels 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 résoudre ce problème, Vanderbilt [22] a suggéré une méthode de construction qui détermine 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.

L'avantage des pseudopotentiels ultra soft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour exécuter un calcul sont extrêmement réduits.

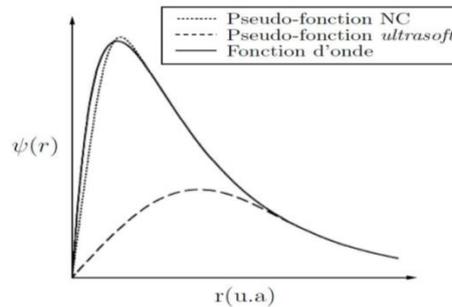


Figure II.2 : Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée.

**II.5.3. Formalisme PAW**

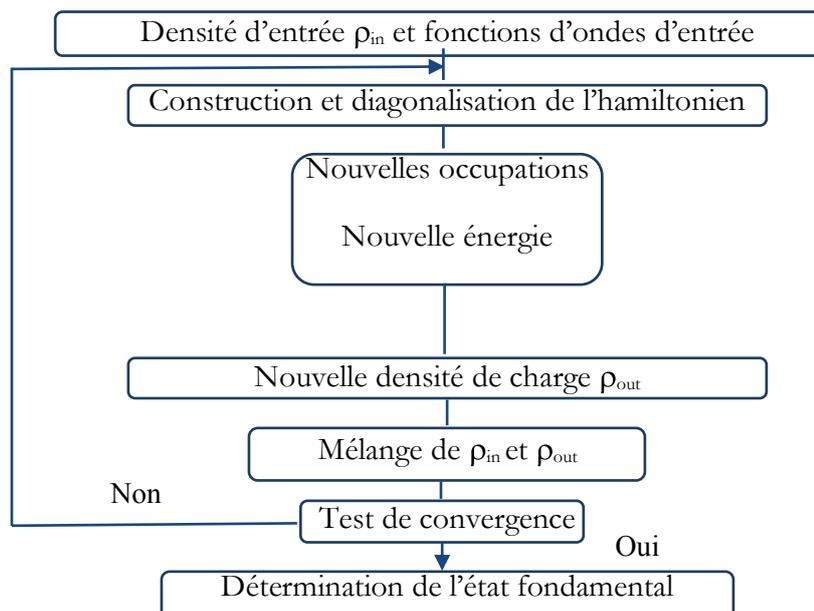
La méthode PAW (*Projected Augmented Wave*) [23] consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace 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 sont nécessaires pour décrire les états de valence de manière satisfaisante. Tandis qu'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. Ces pseudo-potentiels sont plus performants notamment dans la description des systèmes magnétiques. La fiabilité de ces pseudo-potentiels vient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur.

## II.6. Description du code VASP

### II.6.1. Principe de fonctionnement du code VASP

Le VASP [24,25] est un code de simulation qui traite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo des Ceperley et Adler [26]. À l'origine, le VASP est basé sur un code écrit par Mike Payne, qui était également la base du code CASTEP [29]. En juillet 1989, ce code a été développé par Jürgen Hafner à l'université de Vienne. Le programme principal a été écrit par Jürgen Furthmüller et Georg Kresse, qui ont rejoint l'institut für Materialphysik en janvier 1993. Ce code est connu par sa bonne parallélisation, ce qui autorise le calcul sur des systèmes contenant des centaines d'atomes. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zunger [14]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes bien adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des fonctions d'ondes de Vanderbilt (Vanderbilt, 1990) et ceux de PAW [27]. Pour décrire les noyaux atomiques, on trouve les pseudo-potentiels de la méthode PAW dans la bibliothèque générée par le code.

Dans le code VASP, 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 [28], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman. Dans la pratique, l'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués pour relaxer les structures.



### II.6.2. Données essentielles du code VASP

#### II.6.2.1. Données du calcul des fonctions d'onde :

Généralement, un matériau contient un nombre important d'atomes et d'électrons. Donc, on se retrouve devant un problème impossible à résoudre à cause du nombre de degrés de liberté. Pour un potentiel périodique, le théorème de block [23] permet d'écrire la fonction d'onde électronique comme le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique  $f_i$  de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i \vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique.

La fonction  $f_i$  peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes  $\vec{G}$  du réseau réciproque de sorte que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i, \vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.24})$$

Nous pouvons écrire la fonction d'onde  $\psi_i$  comme une sommation d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

La description d'une fonction d'onde mono-électronique nécessite logiquement un nombre infini d'ondes planes. Cependant, le nombre de cette base d'ondes planes reste limité par une énergie de coupure ( $E_{cut}$ ). Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde  $\vec{k} + \vec{G}$  vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II.26})$$

#### II.6.2.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

Dans l'étude de la matière, on est souvent amené à évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points d'une fonction périodique sur la zone de Brillouin (ZB). Le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans VASP, la méthode de Gamma centrée  $\Gamma$  est utilisée.

### II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les principaux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures électroniques et les propriétés des matériaux en utilisant les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette étude, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour le terme d'échange et de corrélation. En ce qui concerne la mise en œuvre, elle est faite à l'aide du code de calcul VASP qui permet de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini.

### II.8. Références bibliographiques

- [1] **E. Schrödinger**, (1926), Phys. Rev. B, 28, 1049.
- [2] **L. Richard and M. Martin**, (2004), Electronic structure : Basic theory and practical methods. Cambridge university press.
- [3] **S. Cottenier**, (2004), Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction.
- [4] **K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe**, (1999), Computational materials science from Ab Initio to Monte Carlo methods. Springer.
- [5] **D. R. Hartree**, (1928), Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89.
- [6] **P. Hohenberg and W. Kohn**, (1927), Ann. Physik, 84, 457-484.
- [7] **R.G. Parr, W. Yang**, (1989), Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press.
- [8] **R. P. Yang**, (1989), Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press.
- [9] **W. Kohn, L. Shu**, (1965), Phys. Rev. B, 140, A1133-A1138.
- [10] **P. Hohenberg and W. Kohn**, (1964), Phys. Rev., 136, 864-871.
- [11] **S. Cottenier**. (2004). Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction.
- [12] **S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair**, (1980), Can. J. Phy., 1200-1211.
- [13] **D.S. Sholi, J. A. Steckel**, (2009), Density Functional Theory: A Practical Introduction. Wiley.
- [14] **J. P. Perdew and A. Zunger**, (1981), Phys. Rev. B, 23, 5048-5079.

- [15] **J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Czonka**, (2008), Phys. Rev. Lett., 458, 136406.
- [16] **J. C Phillips and L. Kleinman**, (1959), Phys. Rev. B, 116, 287
- [17] **L. Kleinman and J. C. Phillips**, (1959), Phys. Rev. B, 116, 880.
- [18] **E. Antončík**, (1959), J. Phys. Chem. Solids., 10, 314–320.
- [19] **DR. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang**, (1979), Phys. Rev. Lett., 43, 1494.
- [20] **J. Koringa**, (1947), Physica, 13, 392.
- [21] **F.S. Ham and B. Segall**, (1961), Phys. Rev. B, 124, 1786.
- [22] **D. Vanderbilt**, (1990), Phys. Rev. B, 41, 7892-7895.
- [23] **P. E. Blöchl**, (1994), Phys. Rev. B, 50, 17953-17979.
- [24] **T. Hiemstra, P. Venema, H. Van Riemsdijk**, (1996), J. Colloid Interf. Sci. 184, 680- 692.
- [25] **G. Kresse and J. Hafner**, (1994), Phys. Rev. B, 49, 14251-14269.
- [26] **D. M. Ceperleyet and B. J. Alder**, (1980), Phys. Rev. Lett., 45, 566-569.
- [27] **G. Kresseet and D. Joubert**, (1999), Phys. Rev. B, 59, 1758-1775.
- [28] **E. Davidson**, (1975), J. Comp. Phys., 17, 567.
- [29] **S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne**, (2005), Zeit. Kryst. 220, 567.



### *Etude Prédicative du comportement mécanique des alliages à base de TiAl*

« Commence par faire le nécessaire, puis fais ce qu'il est possible de faire et tu réaliseras l'impossible sans t'en apercevoir.<sup>5</sup> »

#### Sommaire

---

##### III.1. Etude préliminaire de l'intermétallique TiAl

III.1.1. Propriétés structurales et énergétiques

III.1.2. Constantes élastiques

##### III.2. Etude de l'impact de solutés sur le comportement mécanique assisté par une transition de phase des alliages à base de TiAl

III.2.1. Le site préférentiel

III.2.2. La variation d'enthalpie de formation  $\Delta H$

III.2.3. Propriétés élastiques et mécaniques des alliages à base de TiAl-M

III.2.4. Structure électronique des alliages à base de TiAl-M

##### III. 3. Conclusion

##### III.4. Références bibliographiques

---

Les calculs du premier principe réalisés, sont à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode PAW (*Projector Augmented waves*), implémentée dans le code VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [1].

Afin d'évaluer les énergies d'interaction d'échange et de corrélation, nous avons testé les approximations de la méthode PAW avec les termes d'échanges et de corrélations de la densité locale (LDA) [2], du gradient généralisé *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) [3] et *Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids* (PBEsol) [4]. Dans ce cadre, nous avons représenté les fonctions d'ondes électroniques sur une base d'onde plane avec des énergies de coupure correspondantes à chaque potentiel utilisé. La méthode PAW [5] a permis de décrire convenablement les électrons de valence des configurations des éléments étudiés dans ce travail.

---

<sup>5</sup> Saint François d'Assise

Il est utile de bien déterminer les potentiels d'interaction pour pouvoir générer les propriétés élastiques et plastiques d'un matériau. Nous avons donc cherché à déterminer pour chaque potentiel les paramètres structuraux, le module de compression, les énergies de formation ainsi que les constantes élastiques. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues numériquement dans l'espace réciproque en prélevant des grilles au point  $\Gamma$  centre de la zone de Brillouin. La convergence de l'échantillonnage de la zone de Brillouin diffère avec la taille des structures cristallines. Pour cela, nous avons fixé plusieurs grilles de points spéciaux pour les mailles des différentes phases du TiAl pour chaque approximation utilisée. Ces paramètres nous donnent des énergies absolues convergentes à quelques  $meV$ . Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à  $10^{-5}$  eV. La relaxation des structures a été effectuée en minimisant les forces de Hellmann-Feynman [6] en utilisant l'algorithme du gradient conjugué de telle sorte que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à  $0.02$  eV/Å. Ces calculs ont été effectués sous pression nulle et à température 0 Kelvin.

Les phases considérées dans ce travail sont :

- **La phase  $\gamma$ -TiAl ( $L1_0$ )** : La 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)

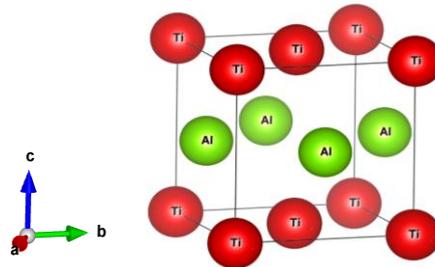


Figure III.1 : La phase de l'intermétallique TiAl : La phase tétragonale  $L1_0$ -TiAl.

- **La phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al ( $DO_{19}$ )** : La structure hexagonale ordonnée résulte d'une mise en ordre sur le réseau hexagonal de type  $A3$  de la phase  $\alpha$ , nommée  $DO_{19}$ , selon la notation de strukturbericht (hP8,  $P6_3/mmc$ ). La maille élémentaire contient deux atomes d'Al  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/3, 2/3, 1/2)$  et six atomes de Ti  $(0, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 1/2)$ ,  $(1/3, 1/6, 1/2)$ ,  $(5/6, 1/6, 1/2)$ ,  $(5/6, 2/3, 1/2)$ . (Figure III.2)

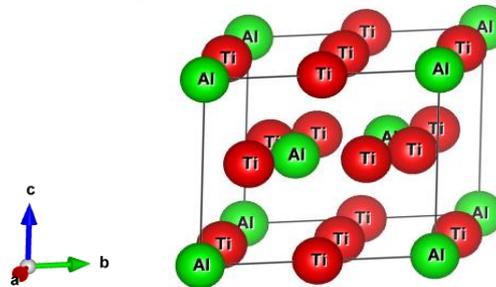


Figure III.2 : La phase de l'intermétallique Ti<sub>3</sub>Al : La phase hexagonale  $DO_{19}$ -Ti<sub>3</sub>Al.

## Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

- **La phase cubique B2-TiAl** : La structure cubique est construite sur le réseau de Bravais : cubique centré. La maille élémentaire contient un atome de Ti (0, 0 ; 0) et un atome d'Al (0.5, 0.5, 0.5). (Figure III.3)

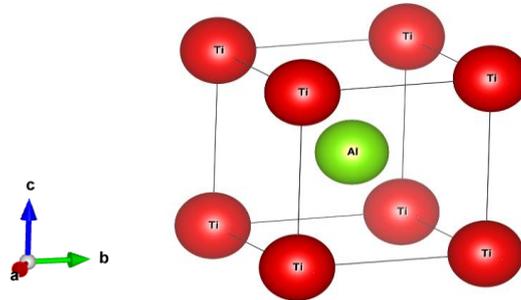


Figure III.3 : La phase de l'intermétallique TiAl : La phase cubique B2-TiAl.

### III.1. Etude préliminaire de l'intermétallique TiAl

#### III. 1.1. Propriétés structurales et énergétiques

L'optimisation des paramètres structuraux représente l'étape fondamentale dans tous les calculs du premier principe. Les paramètres des structures à l'équilibre sont calculés en faisant varier l'énergie en fonction du volume. Les énergies totales, ainsi obtenues, sont ajustées par le biais de l'équation d'état empirique de Murnaghan [7].

Le tableau III.1 regroupe les paramètres de maille, le module de compression  $B_0$  ainsi que les énergies totales par atome des différents éléments (Ti, Al, Cr, Nb, Cu, Zn, Mo, W, Re, Si, B, C, N, O) utilisés dans les travaux de cette thèse et calculés par la fonctionnelle GGA-PBE et GGA-PBEsol.

## Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Tableau III.1 : Paramètres structuraux des différents éléments étudiés calculés par la fonctionnelle GGA-PBE « *Perdew-Burke-Ernzerhof* » et GGA-PBEsol « *Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids* ».

Eléments	Groupe d'espace	Valence	Rayon atomique [Å]	Paramètres de maille [Å]			Module de compression [GPa]	Energie [eV/atome]
				a	b	c		
Ti	$(P6_3/mmc)$	$4s^2 3d^2$	2.00	2.935 <sup>PBE</sup>	--	4.658 <sup>PBE</sup>	112.43 <sup>PBE</sup>	-7.898 <sup>PBE</sup>
				2.897 <sup>PBEsol</sup>	--	4.606 <sup>PBEsol</sup>	121.32 <sup>PBEsol</sup>	-6.634 <sup>PBEsol</sup>
Al	$(Fm-3m)$	$3s^2 3p^1$	1.82	4.040 <sup>PBE</sup>	--	--	77.69 <sup>PBE</sup>	-3.745 <sup>PBE</sup>
				4.013 <sup>PBEsol</sup>	--	--	82.18 <sup>PBEsol</sup>	-3.794 <sup>PBEsol</sup>
Cr	$(Im-3m)$	$4s^1 3d^5$	1.85	2.850 <sup>PBE</sup>	--	--	258.08 <sup>PBE</sup>	-9.633 <sup>PBE</sup>
				2.820 <sup>PBEsol</sup>	--	--	286.40 <sup>PBEsol</sup>	-7.983 <sup>PBEsol</sup>
Nb	$(Im-3m)$	$5s^1 4d^4$	1.85	3.322 <sup>PBE</sup>	--	--	172.00 <sup>PBE</sup>	-10.094 <sup>PBE</sup>
				3.289 <sup>PBEsol</sup>	--	--	185.28 <sup>PBEsol</sup>	-9.578 <sup>PBEsol</sup>
Si	$(Fd-3m)$	$3s^2 3p^2$	1.46	5.422 <sup>PBE</sup>	--	--	85.723 <sup>PBE</sup>	-5.184 <sup>PBE</sup>
				5.411 <sup>PBEsol</sup>	--	--	74.590 <sup>PBEsol</sup>	-5.291 <sup>PBEsol</sup>
Cu	$(Fm-3m)$	$4s^1 3d^{10}$	1.45	3.635 <sup>PBE</sup>	--	--	137.48 <sup>PBE</sup>	-4.096 <sup>PBE</sup>
				3.852 <sup>PBEsol</sup>	--	--	122.749 <sup>PBEsol</sup>	-3.451 <sup>PBEsol</sup>
Zn	$(P6_3/mmc)$	$4s^2 3d^{10}$	1.42	2.680 <sup>PBE</sup>	--	--	73.646 <sup>PBE</sup>	-2.266 <sup>PBE</sup>
				2.842 <sup>PBEsol</sup>	--	--	64.128 <sup>PBEsol</sup>	-1.324 <sup>PBEsol</sup>
Mo	$(Im-3m)$	$5s^1 4d^5$	1.90	3.169 <sup>PBE</sup>	--	--	263.360 <sup>PBE</sup>	-10.312 <sup>PBE</sup>
				3.256 <sup>PBEsol</sup>	--	--	234.163 <sup>PBEsol</sup>	-09.784 <sup>PBEsol</sup>
W	$(Im-3m)$	$6s^2 5d^4$	1.93	3.142 <sup>PBE</sup>	--	--	312.582 <sup>PBE</sup>	-12.960 <sup>PBE</sup>
				3.168 <sup>PBEsol</sup>	--	--	289.723 <sup>PBEsol</sup>	-12.581 <sup>PBEsol</sup>
Re	$(P6_3/mmc)$	$6s^2 5d^5$	1.88	2.660 <sup>PBE</sup>	--	--	363.323 <sup>PBE</sup>	-12.448 <sup>PBE</sup>
				2.765 <sup>PBEsol</sup>	--	--	322.252 <sup>PBEsol</sup>	-11.849 <sup>PBEsol</sup>
B	$(R-3m)$	$2s^2 2p^1$	1.92	5.051 <sup>PBE</sup>	--	--	114.310 <sup>PBE</sup>	-6.652 <sup>PBE</sup>
				5.125 <sup>PBEsol</sup>	--	--	102.548 <sup>PBEsol</sup>	-5.854 <sup>PBEsol</sup>
C	$(P6_3/mmc)$	$2s^2 2p^2$	1.70	2.392 <sup>PBE</sup>	--	6.651 <sup>PBE</sup>	158.321 <sup>PBE</sup>	-9.222 <sup>PBE</sup>
				2.245 <sup>PBEsol</sup>	--	6.594 <sup>PBEsol</sup>	138.577 <sup>PBEsol</sup>	-8.367 <sup>PBEsol</sup>
N	$(P6_3/mmc)$	$2s^2 2p^3$	1.55	3.785 <sup>PBE</sup>	--	6.054 <sup>PBE</sup>	123.642 <sup>PBE</sup>	-4.634 <sup>PBE</sup>
				3.662 <sup>PBEsol</sup>	--	6.126 <sup>PBEsol</sup>	112.751 <sup>PBEsol</sup>	-4.034 <sup>PBEsol</sup>
O	$(C12/m1)$	$2s^2 2p^4$	1.52	5.254 <sup>PBE</sup>	3.400 <sup>PBE</sup>	5.254 <sup>PBE</sup>	189.942 <sup>PBE</sup>	-4.927 <sup>PBE</sup>
				5.089 <sup>PBEsol</sup>	3.365 <sup>PBEsol</sup>	5.123 <sup>PBEsol</sup>	164.56 <sup>PBEsol</sup>	-3.785 <sup>PBEsol</sup>

## Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Les valeurs des paramètres structuraux des mailles unitaires pour les trois phases majeures du TiAl, le module de compression  $B_0$ , sa dérivée  $B'$  ainsi que les énergies de formation calculées par les trois approches de la méthode PAW (LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol) sont listées dans les tableaux III.2 à III.4 et comparées avec les résultats théoriques et expérimentaux. Les valeurs obtenues par l'approximation de la densité locale (LDA) sont largement sous-estimées par rapport à celles obtenues expérimentalement. Toutefois, nous observons la bonne concordance des résultats trouvés par l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec les autres valeurs existantes dans la littérature.

Nous constatons que :

- La phase B2-TiAl : les valeurs des paramètres calculés avec les trois potentiels (Ti+Al, Ti\_pv+Al et Ti\_sv+Al) sont proches des valeurs expérimentales.
- La phase  $\gamma$ -TiAl : les valeurs calculées avec le potentiel Ti\_pv+Al, sont plus proches de celles trouvées expérimentalement.
- La phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al : les potentiels les plus proches des valeurs expérimentales sont :  
 \*le Ti\_pv+Al avec 1% (GGA-PBE) et 2%(GGA-PBEsol) pour le paramètre  $a$  et avec 2%(GGA-PBE) et 1%(GGA-PBEsol) pour le paramètre  $c$ .  
 \*le Ti\_sv+Al avec 1% (GGA-PBE/PBEsol) pour le paramètre  $a$ , et donne une valeur équivalente à la valeur expérimentale pour le paramètre  $c$  avec (GGA-PBEsol) et le surestime de +1% d'erreur avec la (GGA-PBE).

Tableau III.2 : Paramètres d'équilibre : constantes de réseaux, module de compression  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$  du TiAl cristallisant dans la phase B2, comparés aux résultats de la littérature.

Phase	Réf	a [Å]	c [Å]	c/a	$B_0$ [GPa]	$B'$	$E_f$ [eV/at.]
<b>B2-TiAl</b>	<i>Expt. [Inkson and Clemens]<sup>a</sup></i>	3.189 <sup>a</sup>	--	--	--	--	--
	<i>Calc. [Hu et al.]<sup>b</sup></i>	3.196 <sup>b</sup>	--	--	--	--	-0.255 <sup>b</sup>
(Pm-3m)	Ce travail	3.124 <sup>LDA</sup>	--	--	129.51 <sup>LDA</sup>	4.06 <sup>LDA</sup>	-0.272 <sup>LDA</sup>
	(Ti+ Al)	3.183 <sup>PBE</sup>	--	--	114.17 <sup>PBE</sup>	4.18 <sup>PBE</sup>	-0.258 <sup>PBE</sup>
		3.154 <sup>PBEsol</sup>	--	--	123.36 <sup>PBEsol</sup>	4.06 <sup>PBEsol</sup>	-0.250 <sup>PBEsol</sup>
	Ce travail	3.126 <sup>LDA</sup>	--	--	126.58 <sup>LDA</sup>	3.84 <sup>LDA</sup>	-0.276 <sup>LDA</sup>
	(Ti_pv + Al)	3.185 <sup>PBE</sup>	--	--	111.46 <sup>PBE</sup>	4.04 <sup>PBE</sup>	-0.265 <sup>PBE</sup>
		3.155 <sup>PBEsol</sup>	--	--	119.07 <sup>PBEsol</sup>	4.02 <sup>PBEsol</sup>	-0.263 <sup>PBEsol</sup>
	Ce travail	3.128 <sup>LDA</sup>	--	--	123.77 <sup>LDA</sup>	3.91 <sup>LDA</sup>	-0.316 <sup>LDA</sup>
	(Ti_sv + Al)	3.187 <sup>PBE</sup>	--	--	109.74 <sup>PBE</sup>	4.12 <sup>PBE</sup>	-0.264 <sup>PBE</sup>
		3.158 <sup>PBEsol</sup>	--	--	117.60 <sup>PBEsol</sup>	3.94 <sup>PBEsol</sup>	-0.272 <sup>PBEsol</sup>

<sup>a</sup> [8]

<sup>b</sup> Pseudo-potential PAW: GGA-PBE [9]

## Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Tableau III.3 : Paramètres d'équilibre : constantes de réseaux, module de compression  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$  du TiAl cristallisant dans la phase  $\gamma$ , comparés aux résultats de la littérature.

Phase	Réf	a [Å]	c [Å]	c/a	$B_0$ [GPa]	$B'$	$E_f$ [eV/at.]
$\gamma$ -TiAl (P4/mmm)	<i>Expt.</i> [Dunetz and Taylor] <sup>e</sup> , [Tanaka and Koima] <sup>d</sup> , [Zhang and Hu] <sup>e</sup> , [Desai] <sup>f</sup>	3.997 <sup>e</sup>	4.062 <sup>e</sup>	1.016 <sup>e</sup>	113.29 <sup>d</sup>	--	-0.367 <sup>f</sup>
		3.996 <sup>e</sup>	4.075 <sup>e</sup>	1.020 <sup>e</sup>	112.82 <sup>e</sup>	3.76 <sup>e</sup>	--
	<i>Calc.</i> [Hu et al.] <sup>b</sup>	3.999 <sup>b</sup>	4.066 <sup>b</sup>	1.017 <sup>b</sup>	--	--	-0.389 <sup>b</sup>
	Ce travail	3.907 <sup>LDA</sup>	3.997 <sup>LDA</sup>	1.023 <sup>LDA</sup>	131.32 <sup>LDA</sup>	3.99 <sup>LDA</sup>	-0.419 <sup>LDA</sup>
	(Ti + Al)	3.981 <sup>PBE</sup>	4.076 <sup>PBE</sup>	1.023 <sup>PBE</sup>	116.53 <sup>PBE</sup>	4.02 <sup>PBE</sup>	-0.402 <sup>PBE</sup>
		3.947 <sup>PBEsol</sup>	4.033 <sup>PBEsol</sup>	1.021 <sup>PBEsol</sup>	126.43 <sup>PBEsol</sup>	3.98 <sup>PBEsol</sup>	-0.400 <sup>PBEsol</sup>
	Ce travail	3.910 <sup>LDA</sup>	4.010 <sup>LDA</sup>	1.025 <sup>LDA</sup>	127.64 <sup>LDA</sup>	3.96 <sup>LDA</sup>	-0.423 <sup>LDA</sup>
	(Ti <sub>pv</sub> + Al)	3.993 <sup>PBE</sup>	4.068 <sup>PBE</sup>	1.019 <sup>PBE</sup>	113.88 <sup>PBE</sup>	3.95 <sup>PBE</sup>	-0.405 <sup>PBE</sup>
		3.955 <sup>PBEsol</sup>	4.030 <sup>PBEsol</sup>	1.018 <sup>PBEsol</sup>	121.09 <sup>PBEsol</sup>	3.86 <sup>PBEsol</sup>	-0.403 <sup>PBEsol</sup>
	Ce travail	3.917 <sup>LDA</sup>	3.995 <sup>LDA</sup>	1.019 <sup>LDA</sup>	126.64 <sup>LDA</sup>	4.13 <sup>LDA</sup>	-0.416 <sup>LDA</sup>
(Ti <sub>sv</sub> + Al)	3.986 <sup>PBE</sup>	4.096 <sup>PBE</sup>	1.027 <sup>PBE</sup>	112.95 <sup>PBE</sup>	3.86 <sup>PBE</sup>	-0.406 <sup>PBE</sup>	
	3.955 <sup>PBEsol</sup>	4.038 <sup>PBEsol</sup>	1.020 <sup>PBEsol</sup>	120.28 <sup>PBEsol</sup>	3.89 <sup>PBEsol</sup>	-0.414 <sup>PBEsol</sup>	

<sup>b</sup> Pseudo-potential PAW: GGA-PBE [9]

<sup>c</sup> à 50 % at. d'Al [10]

<sup>d</sup>[11]

<sup>e</sup>Pseudo-potential ultrasoft : GGA-PBE [12]

<sup>f</sup>[13]

## Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Tableau III.4 : Paramètres d'équilibre : constantes de réseaux, module de compression  $B_0$  et sa première dérivée  $B'$  du  $Ti_3Al$  cristallisant dans la phase  $\alpha_2$ , comparés aux résultats de la littérature.

Phase	Réf	a [Å]	c [Å]	c/a	$B_0$ [GPa]	$B'$	$E_f$ [eV/at.]
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (P6 <sub>3</sub> /mmc)	<i>Expt.</i> [Blackburn] <sup>b</sup>	5.765 <sup>b</sup>	4.625 <sup>b</sup>	0.802 <sup>b</sup>	113 <sup>j</sup>	--	-0.290 <sup>k</sup>
	[Hao et al.] <sup>i</sup> , [Zhang and Hu] <sup>e</sup> , [Brandes] <sup>k</sup>	5.760 <sup>e</sup>	4.659 <sup>e</sup>	0.809 <sup>e</sup>	114.39 <sup>e</sup>	3.61 <sup>e</sup>	--
	<i>Calc.</i> [Wei et al.] <sup>i</sup>	5.753 <sup>i</sup>	4.654 <sup>i</sup>	0.809 <sup>i</sup>	124 <sup>i</sup>	--	-0.290 <sup>i</sup>
	Ce travail	5.595 <sup>LDA</sup>	4.571 <sup>LDA</sup>	0.816 <sup>LDA</sup>	134.87 <sup>LDA</sup>	3.82 <sup>LDA</sup>	-0.289 <sup>LDA</sup>
	(Ti+ Al)	5.728 <sup>PBE</sup>	4.651 <sup>PBE</sup>	0.811 <sup>PBE</sup>	118.96 <sup>PBE</sup>	3.84 <sup>PBE</sup>	-0.277 <sup>PBE</sup>
		5.674 <sup>PBEsol</sup>	4.607 <sup>PBEsol</sup>	0.811 <sup>PBEsol</sup>	127.05 <sup>PBEsol</sup>	3.78 <sup>PBEsol</sup>	-0.275 <sup>PBEsol</sup>
	Ce travail	5.614 <sup>LDA</sup>	4.575 <sup>LDA</sup>	0.814 <sup>LDA</sup>	130.14 <sup>LDA</sup>	3.92 <sup>LDA</sup>	-0.292 <sup>LDA</sup>
	(Ti <sub>pv</sub> + Al)	5.746 <sup>PBE</sup>	4.666 <sup>PBE</sup>	0.812 <sup>PBE</sup>	114.81 <sup>PBE</sup>	3.83 <sup>PBE</sup>	-0.275 <sup>PBE</sup>
		5.687 <sup>PBEso</sup> <sub>1</sub>	4.615 <sup>PBEsol</sup>	0.811 <sup>PBEsol</sup>	122.81 <sup>PBEsol</sup>	3.72 <sup>PBEsol</sup>	-0.276 <sup>PBEsol</sup>
	Ce travail	5.613 <sup>LDA</sup>	4.585 <sup>LDA</sup>	0.816 <sup>LDA</sup>	129.78 <sup>LDA</sup>	3.77 <sup>LDA</sup>	-0.283 <sup>LDA</sup>
(Ti <sub>sv</sub> + Al)	5.744 <sup>PBE</sup>	4.682 <sup>PBE</sup>	0.815 <sup>PBE</sup>	114.38 <sup>PBE</sup>	3.65 <sup>PBE</sup>	-0.278 <sup>PBE</sup>	
	5.688 <sup>PBEso</sup> <sub>1</sub>	4.624 <sup>PBEsol</sup>	0.813 <sup>PBEsol</sup>	121.72 <sup>PBEsol</sup>	3.81 <sup>PBEsol</sup>	-0.289 <sup>PBEsol</sup>	

<sup>b</sup>à 25 % at. d'Al [14]

<sup>j</sup>[15]

<sup>k</sup>[16]

<sup>l</sup>Pseudo-potential ultrasoft : GGA-PBE [12]

<sup>i</sup>[17]

Afin de voir la stabilité énergétique de l'intermétallique TiAl nous nous sommes intéressés au calcul des énergies de formation de ce composé cristallisant dans les trois structures :

- Les phases B2 et  $\gamma$ -TiAl:  $E_f = E_{tot}^{TiAl} - (E_{solid}^{Ti} + E_{solid}^{Al})$  (III.1)

- La phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al:  $E_f = E_{tot}^{Ti3Al} - (3E_{solid}^{Ti} + E_{solid}^{Al})$  (III.2)

Où  $E_{solid}^{Ti}$  et  $E_{solid}^{Al}$  représentent les énergies par atome des éléments Ti et Al dans leurs états solides.  $E_{tot}^{TiAl}$  et  $E_{tot}^{Ti3Al}$  sont les énergies totales par atome de ce composé.

Nous pouvons voir que les énergies de formation  $E_f$  de ce composé cristallisant dans les trois phases prennent des valeurs négatives. Cela indique que les trois phases du TiAl sont énergétiquement stables. D'après ces valeurs, nous constatons que les trois phases peuvent exister avec la phase  $\gamma$ -TiAl comme la plus stable énergétiquement.

### III. 1.2. Constantes élastiques

Les propriétés élastiques sont des mesures intrinsèques d'un matériau, lorsqu'il est soumis à une déformation provoquée par une contrainte [18]. La connaissance des constantes élastiques d'un matériau permet d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité. On considère un volume de matière en équilibre mécanique de dimension  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  (figure III.4). Le plan sur lequel s'exerce la contrainte est défini par sa normale  $\mathbf{n}$ . Les composantes des contraintes sont représentées par  $\sigma_{ij}$ , où  $i$  désigne le plan dont la normale est parallèle à l'axe  $i$  et  $j$  indique la direction de la composante.

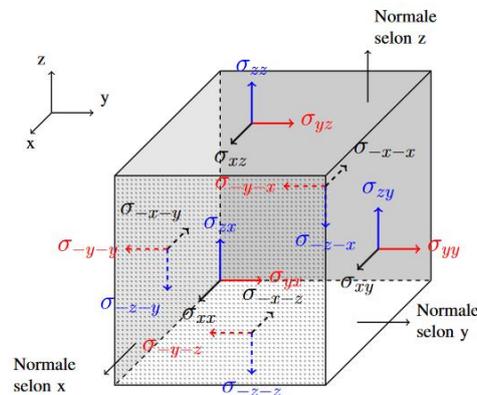


Figure III.4 : Les composantes du tenseur de contrainte sur un volume élémentaire de matière.

- La matrice de la contrainte  $\sigma$  est définie par neuf composantes  $\sigma_{ij}$  homogènes.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Selon la loi de Hooke, la relation entre le tenseur des contraintes  $\varepsilon$  et le tenseur des déformations  $\sigma$  s'écrit comme suit :

$$[\sigma] = [C] \cdot [\varepsilon]$$

En utilisant la convention de sommation d'Einstein, cette relation s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$$

Où  $C_{ijkl}$  est un tenseur des rigidités, qui comporte  $3^4 = 81$  coefficients indépendants, mais les tenseurs  $[\sigma]$  et  $[\varepsilon]$  deviennent symétriques en négligeant les forces de volume et le tenseur  $[\sigma]$  vérifie donc les relations  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ .

Ces relations réduisent le nombre des coefficients indépendants à 21 termes.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix}$$

On peut également appliquer la notation de Voigt pour simplifier l'écriture, où les axes de compression/traction (indices 11, 22, 33) sont renumérotés de 1 à 3, et les axes de cisaillement (23, 31 et 12) de 4 à 6.

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Suivant la symétrie des systèmes cristallins, certaines constantes élastiques sont nulles. Dans cette partie, le tableau III.5 donne un aperçu sur l'expression des tenseurs de raideur correspondante à chaque système cristallin étudié (cubique, hexagonal et tétragonal). La structure cubique possède la matrice élastique la plus simple, avec seulement 3 constantes indépendantes, tandis que les matrices élastiques des structures hexagonale et tétragonale comportent cinq et six constantes respectivement.

Tableau III.5 : Les tenseurs de raideur des constantes élastiques correspondants aux systèmes : cubique, hexagonale et tétragonale.

Système cristallin	Groupe ponctuel de symétrie	Tenseur de raideur
Cubique	23	$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}$
	m-3	
	432	
	-43m	
	m-3m	
Hexagonal	6	$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$
	-6	
	6/m	
	622	
	6mm	
	-62m	
	6/mmm	
Tétragonal (quadratique)	422	$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$
	4mm	
	-42m	
	4/mmm	
	4	
	-4	
	4/m	

Les contraintes de déformations appliquées pour calculer les constantes élastiques pour les structures (cubique, hexagonale et tétragonale) sont reportées dans le tableau III.6.

### Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Tableau III.6 : Contraintes appliquées pour le calcul des constantes élastiques des structures cubiques, hexagonales et tétraogonales.

Système cristallin	Contraintes	Paramètres	$\Delta E/V_0$
Cubique	1	$\sigma_{11} = -\sigma_{22} = x$ $\sigma_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
	2	$\sigma_{12} = -\sigma_{21} = x$ $\sigma_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$	$\frac{1}{2}C_{44}x^2$
Hexagonal	1	$\sigma_{11} = \sigma_{22} = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2$
	2	$\sigma_{11} = -\sigma_{22} = x$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
	3	$\sigma_{33} = x$	$\frac{1}{2} C_{44}x^2$
	4	$\sigma_{23} = \sigma_{32} = x$	$2C_{44}x^2$
	5	$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = x$	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})x^2$
Tétraogon (quadratique)	1	$\delta_1 = \delta_2 = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2$
	2	$\delta_1 = \delta_2 = x$ $\delta_3 = \frac{-x(x+2)}{(1+x)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})x^2$
	3	$\delta_3 = x$	$C_{33}x^2/2$
	4	$\delta_1 = \frac{(1+x)^{\frac{1}{2}}}{(1-x)^{\frac{1}{2}}} - 1$ $\delta_1 = \frac{(1-x)^{\frac{1}{2}}}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - 1$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
	5	$\delta_5 = \delta_6 = x$ $\delta_3 = \frac{x^2}{4}$	$C_{44}x^2$
	6	$\delta_6 = x$ $\delta_1 = (1 + \frac{x^2}{4})^{\frac{1}{2}} - 1$ $\delta_2 = (1 + \frac{x^2}{4})^{\frac{1}{2}} - 1$	$C_{66} x^2/2$

### Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Les tableaux III.7 et III.8, regroupent les constantes élastiques de l'intermétallique TiAl cristallisant dans les trois phases (B2,  $\gamma$  et  $\alpha_2$ ) calculées par la fonctionnelle LDA, GGA-PBE et GGA-PBEsol.

Tableau III.7 : Les constantes élastiques calculées pour la phase B2 issues des différents potentiels.

Phases	Réf	C <sub>11</sub> [GPa]	C <sub>12</sub> [GPa]	C <sub>13</sub> [GPa]	C <sub>33</sub> [GPa]	C <sub>44</sub> [GPa]	C <sub>66</sub> [GPa]
<b>B2-TiAl</b> <i>(Pm-3m)</i>	Ce travail	80.00 <sup>LDA</sup>	147.10 <sup>LDA</sup>	--	--	79.39 <sup>LDA</sup>	--
	(Ti+ Al)	59.30 <sup>PBE</sup>	129.26 <sup>PBE</sup>	--	--	68.49 <sup>PBE</sup>	--
		84.52 <sup>PBEsol</sup>	135.70 <sup>PBEsol</sup>	--	--	79.56 <sup>PBEsol</sup>	--
	Ce travail	75.93 <sup>LDA</sup>	132.82 <sup>LDA</sup>	--	--	78.74 <sup>LDA</sup>	--
	(Ti_pv + Al)	76.04 <sup>PBE</sup>	118.26 <sup>PBE</sup>	--	--	71.98 <sup>PBE</sup>	--
		82.59 <sup>PBEsol</sup>	125.58 <sup>PBEsol</sup>	--	--	77.60 <sup>PBEsol</sup>	--
	Ce travail	97.56 <sup>LDA</sup>	150.81 <sup>LDA</sup>	--	--	83.01 <sup>LDA</sup>	--
	(Ti_sv + Al)	65.5 <sup>PBE</sup>	124.84 <sup>PBE</sup>	--	--	67.52 <sup>PBE</sup>	--
		74.10 <sup>PBEsol</sup>	125.33 <sup>PBEsol</sup>	--	--	78.67 <sup>PBEsol</sup>	--

## Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Tableau III.8 : Les constantes élastiques calculées pour les phases  $\gamma$ -TiAl et  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

issues des différents potentiels.

Phases	Réf	C11 [GPa]	C12 [GPa]	C13 [GPa]	C33 [GPa]	C44 [GPa]	C66 [GPa]	
	<i>Expt.</i> [Tanaka and Kiowa] <sup>a</sup>	183	74.1	74.4	178	105	78.4	
	<i>Expt.</i> [He et al.] <sup>b</sup>	186	72	74	176	101	77	
	<i>Calc.</i> [Zhang and Hu] <sup>c</sup>	173	83	84	168	111	75	
	<i>Calc.</i> [Wang et al.] <sup>d</sup>	171.6	89.7	91.3	172.3	114.5	65.4	
<b><math>\gamma</math>-TiAl</b>  (P4/mmm)		181.19 <sup>LDA</sup>	105.59 <sup>LDA</sup>	105.71 <sup>LDA</sup>	179.95 <sup>LDA</sup>	127.88 <sup>LDA</sup>	65.62 <sup>LDA</sup>	
	Ce travail	170.42 <sup>PBE</sup>	87.67 <sup>PBE</sup>	88.66 <sup>PBE</sup>	164.29 <sup>PBE</sup>	109.27 <sup>PBE</sup>	72.83 <sup>PBE</sup>	
	<b>(Ti + Al)</b>	178.27 <sup>PBEsol</sup>	82.00 <sup>PBEsol</sup>	100.17 <sup>PBEsol</sup>	157.73 <sup>PBEsol</sup>	117.90 <sup>PBEsol</sup>	70.41 <sup>PBEsol</sup>	
		193.27 <sup>LDA</sup>	120.96 <sup>LDA</sup>	118.84 <sup>LDA</sup>	148.80 <sup>LDA</sup>	127.50 <sup>LDA</sup>	71.31 <sup>LDA</sup>	
	Ce travail	179.20 <sup>PBE</sup>	94.90 <sup>PBE</sup>	84.63 <sup>PBE</sup>	167.96 <sup>PBE</sup>	113.84 <sup>PBE</sup>	72.12 <sup>PBE</sup>	
	<b>(Ti<sub>pv</sub> + Al)</b>	184.01 <sup>PBEsol</sup>	99.88 <sup>PBEsol</sup>	94.19 <sup>PBEsol</sup>	173.35 <sup>PBEsol</sup>	121.21 <sup>PBEsol</sup>	70.85 <sup>PBEsol</sup>	
		189.35 <sup>LDA</sup>	101.30 <sup>LDA</sup>	106.68 <sup>LDA</sup>	206.48 <sup>LDA</sup>	139.80 <sup>LDA</sup>	62.48 <sup>LDA</sup>	
	Ce travail	153.64 <sup>PBE</sup>	75.41 <sup>PBE</sup>	60.72 <sup>PBE</sup>	119.07 <sup>PBE</sup>	114.94 <sup>PBE</sup>	80.18 <sup>PBE</sup>	
	<b>(Ti<sub>sv</sub> + Al)</b>	160.32 <sup>PBEsol</sup>	79.06 <sup>PBEsol</sup>	64.09 <sup>PBEsol</sup>	129.48 <sup>PBEsol</sup>	124.54 <sup>PBEsol</sup>	58.94 <sup>PBEsol</sup>	
		<i>Expt.</i> [Watson and Weinert] <sup>e</sup>	175	88.7	62.3	220	62.2	--
		<i>Calc.</i> [Liu et al.] <sup>f</sup>	185	83	63	231	57	--
	<b><math>\alpha_2</math>-Ti<sub>3</sub>Al</b>  (P6 <sub>3</sub> /mmc)	Ce travail	180.13 <sup>LDA</sup>	141.66 <sup>LDA</sup>	79.49 <sup>LDA</sup>	258.56 <sup>LDA</sup>	19.23 <sup>LDA</sup>	--
<b>(Ti + Al)</b>		174.56 <sup>PBE</sup>	109.01 <sup>PBE</sup>	77.38 <sup>PBE</sup>	229.65 <sup>PBE</sup>	32.77 <sup>PBE</sup>	--	
		168.37 <sup>PBEsol</sup>	130.79 <sup>PBEsol</sup>	76.82 <sup>PBEsol</sup>	243.23 <sup>PBEsol</sup>	18.78 <sup>PBEsol</sup>	--	
Ce travail		222.37 <sup>LDA</sup>	117.74 <sup>LDA</sup>	87.34 <sup>LDA</sup>	255.86 <sup>LDA</sup>	52.31 <sup>LDA</sup>	--	
<b>(Ti<sub>pv</sub> + Al)</b>		217.36 <sup>PBE</sup>	98.75 <sup>PBE</sup>	78.23 <sup>PBE</sup>	237.27 <sup>PBE</sup>	59.30 <sup>PBE</sup>	--	
		219.55 <sup>PBEsol</sup>	85.52 <sup>PBEsol</sup>	72.77 <sup>PBEsol</sup>	246.01 <sup>PBEsol</sup>	69.56 <sup>PBEsol</sup>	--	
Ce travail		255.75 <sup>LDA</sup>	123.83 <sup>LDA</sup>	103.83 <sup>LDA</sup>	297.18 <sup>LDA</sup>	65.96 <sup>LDA</sup>	--	
<b>(Ti<sub>sv</sub> + Al)</b>		188.59 <sup>PBE</sup>	90.39 <sup>PBE</sup>	74.97 <sup>PBE</sup>	232.42 <sup>PBE</sup>	49.09 <sup>PBE</sup>	--	
		198.89 <sup>PBEsol</sup>	92.61 <sup>PBEsol</sup>	72.42 <sup>PBEsol</sup>	238.85 <sup>PBEsol</sup>	53.13 <sup>PBEsol</sup>	--	
<sup>a</sup> [11]		<sup>b</sup> [19]	<sup>c</sup> [12]	<sup>d</sup> [20]	<sup>e</sup> [34]	<sup>f</sup> [35]		

### Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Nous pouvons observer, dans les tableaux III.7 et III.8, que les valeurs des constantes élastiques issues des différents potentiels utilisés sont disparates d'une phase à une autre. Pour la phase  $\gamma$ -TiAl, la valeur de la constante élastique  $C_{11}$  la plus proche à la valeur expérimentale est celle calculée avec la GGA-PBEsol en utilisant le potentiel (Ti\_pv + Al) qui est de 184.01 GPa. Pour la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, les potentiels (Ti+Al et Ti\_sv + Al) donnent des valeurs  $C_{11}$  plus proches de la valeur expérimentale. Pour la structure  $\gamma$ -TiAl les valeurs calculées de la constante élastique  $C_{12}$  les plus proches de la valeur expérimentale sont obtenues avec la GGA-PBE et GGA-PBEsol en utilisant le potentiel (Ti\_sv + Al), 75.41 GPa et 79.06 GPa. Tandis que, la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al affiche des valeurs  $C_{12}$  plus proches de la valeur expérimentale en utilisant l'approximation GGA-PBEsol avec les potentiels (Ti\_pv+Al et Ti\_sv + Al). Quant à la constante élastique  $C_{13}$  les valeurs les plus proches sont aussi celles des potentiels (Ti\_pv+Al et Ti\_sv + Al) pour les deux phases  $\gamma$ -TiAl et  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al en utilisant l'approximation de la GGA-PBEsol. Le potentiel (Ti\_pv + Al) donne une valeur de constante  $C_{33}$  calculée avec la GGA-PBEsol presque égale à la valeur expérimentale en phase  $\gamma$ -TiAl. Alors qu'elle est proche à cette valeur avec les potentiels (Ti\_pv+Al et Ti\_sv + Al) pour la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. On peut voir également que les trois potentiels utilisés (Ti + Al, Ti\_pv+Al et Ti\_sv + Al) donnent des valeurs  $C_{44}$  et  $C_{66}$  calculées pour la structure  $\gamma$ -TiAl en bon accord avec la valeur expérimentale de  $C_{44}$ . Concernant la structure  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, le potentiel qui sous-estime le plus la valeur de  $C_{44}$  est le potentiel (Ti + Al).

Nous notons aussi que les résultats trouvés par l'approximation de la densité locale (LDA) sont assez différents de ceux trouvés par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE et/ou GGA-PBEsol).

A partir du tableau III.8, nous constatons que les constantes élastiques des structures hexagonale et tétragonale satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [21], indiquant que les phases hexagonale ( $\alpha_2$ ) et tétragonale ( $\gamma$ ) sont mécaniquement stables. Il est à noter que les constantes élastiques calculées pour la phase B2-TiAl n'ont pas fait objet de mesures expérimentales ou théoriques préalables, à notre connaissance (tableau III.7).

Cependant, on peut voir que les constantes élastiques de cette structure n'obéissent pas aux critères de stabilité de Born-Huang. Cela indique clairement que la phase (B2) est mécaniquement instable, bien qu'elle soit énergétiquement stable comme nous l'avons mentionné précédemment.

- Pour un cristal tétragonal, les conditions de stabilité mécanique sont les suivantes :  
 $C_{33} > 0$  ;  $C_{44} > 0$  ;  $C_{66} > 0$  ;  $C_{11} > |C_{12}|$  ;  $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2 C_{13}^2$
- Pour un cristal hexagonal, les conditions de stabilité mécanique sont :  
 $C_{44} > 0$  ;  $C_{11} - |C_{12}| > 0$  ;  $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} - 2 C_{13}^2 > 0$
- Pour qu'un cristal cubique soit mécaniquement stable, il faut satisfaire les conditions de stabilité suivantes :  
 $C_{11} + 2 C_{12} > 0$  ;  $C_{11} - C_{12} > 0$  ;  $C_{44} > 0$

### III. 2. Etude de l'impact de solutés sur le comportement mécanique assisté par une transition de phase des alliages à base de TiAl

L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence de quelques solutés sur les propriétés mécaniques des alliages TiAl subissant une transformation de phase. Les pseudo-potentiels employés sont le pseudo-potentiel **PAW Ti\_pv 07Sep2000** pour le titane et **PAW Al 04Jan2001** pour l'aluminium. Les énergies d'interaction d'échange et de corrélation sont évaluées ici par l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [3].

La phase de l'intermétallique TiAl considérée dans cette étude est la phase tétragonale de type Gamma, qui a eu l'attention de toute la communauté scientifique grâce à ses propriétés spécifiques, notamment sa faible masse volumique ( $\sim 3.8 \text{ g/cm}^3$ ), sa résistance à l'oxydation et surtout sa bonne stabilité thermique [22]. Au cours des dernières années, beaucoup de techniques ont été consacrées pour le développement des aluminures de titane, parmi lesquelles on trouve la technique d'addition des métaux de transition qui est largement étudiée dans la littérature [20-26].

Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux expérimentaux ont tenté d'améliorer les performances des alliages à base de TiAl en incorporant des solutés de type  $\beta$  stabilisateurs pour la formation de la phase B2. Généralement, la phase B2 qui cristallise dans le réseau cubique centrée (bcc) est plus ductile, offrant beaucoup plus de systèmes de glissement aux alliages. A titre d'exemple, la présence de la phase B2 dans la microstructure des alliages TNM dont la composition de base est Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (at. %), a fait l'objet d'une attention croissante. Ces alliages sont considérés, actuellement, comme étant des alliages de nouvelle génération du TiAl pour des applications aérospatiales et automobiles à haute température.

D'ailleurs, *Sun et al.* [27] ont été les premiers qui ont révélé la présence de la phase B2 en augmentant la teneur de Fe, Cr, V, Nb, Mo dans la microstructure du TiAl. Une autre étude a mis en évidence la précipitation d'une teneur importante de la phase B2 dans la microstructure du TiAl après l'ajout de Cr, V, Mn, Nb, Mo, W [28]. *Erdely et al.* [29] ont suggéré que l'addition de 7at.% Mo stabilise fortement la phase  $\beta$  métastable. Cependant, les effets de la phase B2 ne sont pas encore complètement compris, par conséquent, le mécanisme d'alliage doit être clarifié pour le reste des solutés. Pour cela, dans cette étude on se concentre, particulièrement, sur une caractéristique importante couvrant la stabilité des phases et les propriétés mécaniques assistées par une transition de phase des alliages TiAl avec l'ajout des éléments ternaires Mo, W, Cu et Zn par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les phases de l'intermétallique TiAl considérées sont la phase  $\gamma$ -TiAl ( $L1_0$ ) et la phase  $\beta_0$ -TiAl (B2).

Afin de voir l'impact des solutés sur les propriétés physiques des alliages à base de TiAl, nous avons utilisé la technique de la supercellule. Les modèles des structures des supercellules de la phase L1<sub>0</sub> et B2 du TiAl sont les suivants : (1 × 1 × 1), (1 × 1 × 2), (2 × 2 × 1) et (2 × 2 × 2).

Dans la matrice TiAl, que ce soit en phase cubique ou tétragonale, le nombre d'atomes de Ti est égal au nombre d'atomes d'Al. Ceci met en évidence qu'une concentration de  $x=100\%$  correspond à la moitié des atomes de Ti et à la moitié des atomes d'Al.

Les concentrations  $x$  de (M : Mo, W, Cu, Zn) considérées, varient de 6.25%, 12.5% et 18.75% pour chaque système dans les deux phases.

Nous avons utilisé des grilles de points spéciaux (18 × 18 × 9), (9 × 9 × 18) et (9 × 9 × 9) pour des supercellules de (1 × 1 × 2), (2 × 2 × 1) et (2 × 2 × 2), respectivement.

### *III. 2.1. Le site préférentiel*

Afin de vérifier la possibilité d'allier les éléments ternaires (M : Mo, W, Cu, Zn), nous nous intéressons au calcul des enthalpies de formation. Deux systèmes sont alors envisagés, le premier système (Ti<sub>1-x</sub>Al-M<sub>x</sub>) repose sur la substitution du titane par ces éléments et le second (TiAl<sub>1-x</sub>-M<sub>x</sub>) consiste à substituer l'aluminium. Les résultats des enthalpies de formation lorsque les atomes des éléments ternaires se substituent aux atomes de titane ou d'aluminium sont illustrés dans les figures III.5 et III.6.

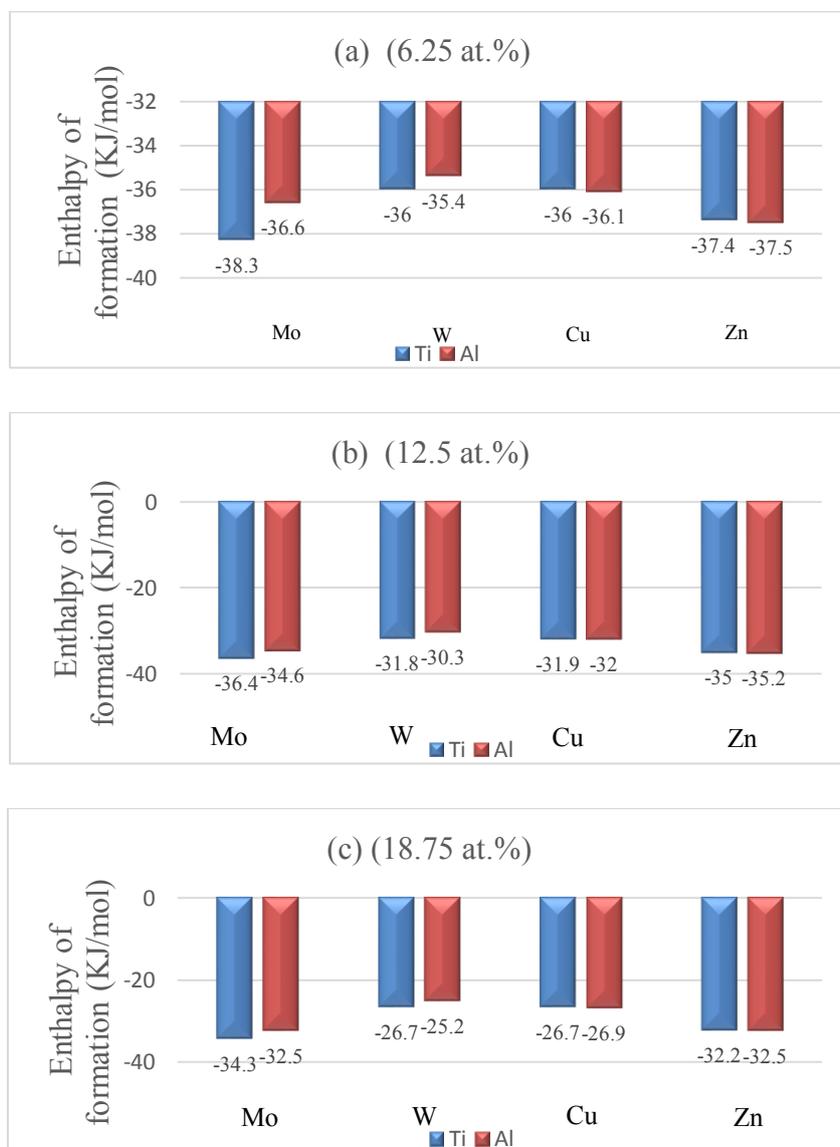


Figure III. 5 : La possibilité d'occupation des sites atomiques Ti/Al dans la phase L1<sub>0</sub> avec les concentrations (a) 6.25 at.%, (b) 12.5 at.%, (c) 18.75 at.%.

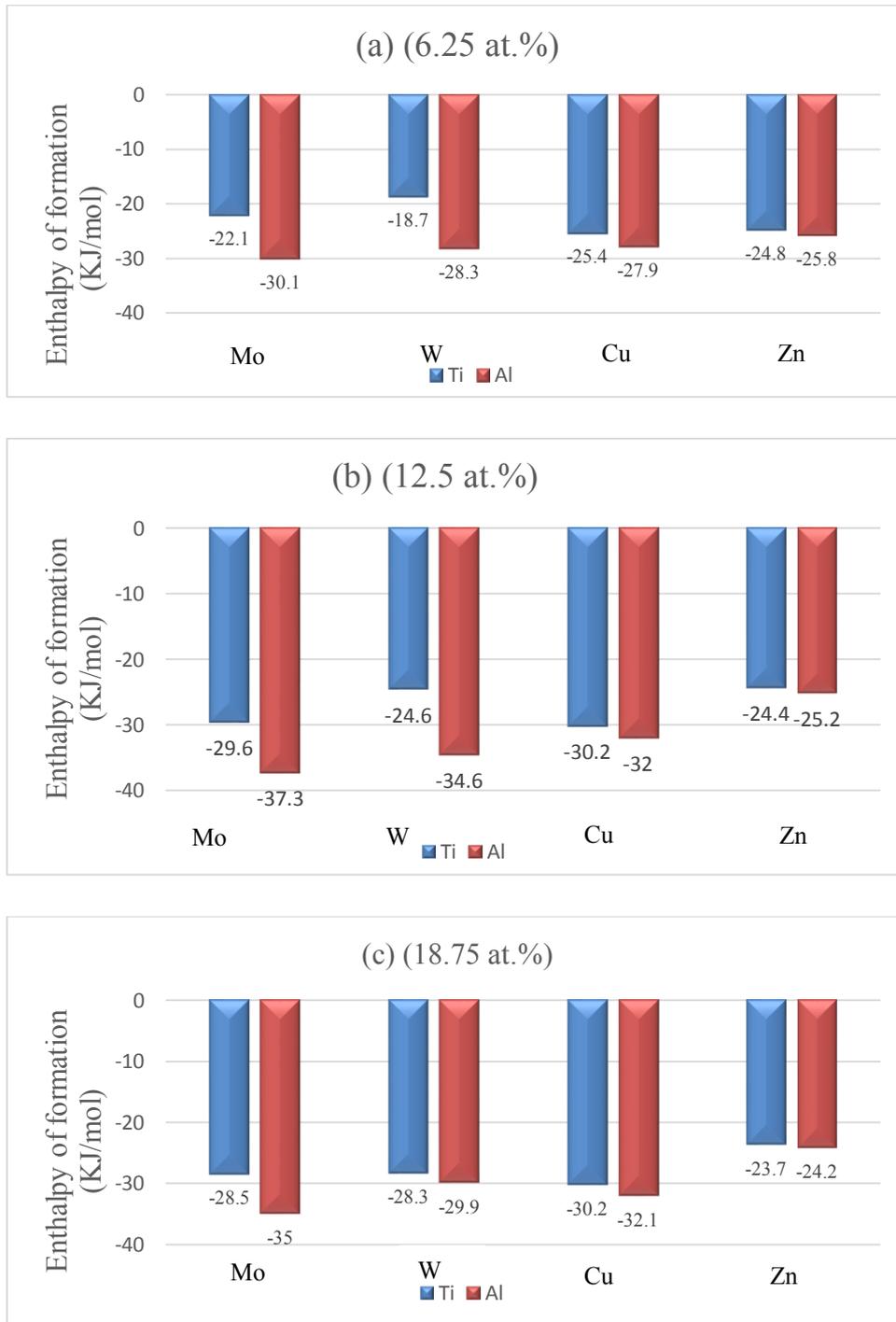


Figure III. 6 : La possibilité d'occupation des sites atomiques Ti/Al dans la phase B2 avec les concentrations (a) 6.25 at.%, (b) 12.5 at.%, (c) 18.75 at.%.

D'après les figures III.5 et III.6, nous constatons que les énergies de formation calculées prennent des valeurs négatives.

- ✓ La phase  $\gamma$ -TiAl ( $L1_0$ ) : la valeur de  $E_f$  pour le système  $Ti_{1-x}Al-M_x$  ( $M : Mo, W$ ) est plus faible que celle obtenue dans le système  $TiAl_{1-x}-M_x$  ( $M : Mo, W$ ). En ce qui concerne le  $TiAl_{1-x}-M_x$  ( $M : Cu, Zn$ ), ces éléments ont tendance d'occuper les deux sites ( $Ti \setminus Al$ ) vu que la différence des énergies de formation n'est pas importante entre les deux configurations.
- ✓ La phase  $\beta_0$ -TiAl (B2) : nous pouvons remarquer que la valeur la plus basse de l'énergie de formation est obtenue lorsque les éléments ternaires ( $M : Mo, W, Cu, Zn$ ) substituent l'Aluminium.

### III. 2.2. La variation d'énergie de formation $E_f$

Pour mieux voir l'effet de la stabilisation des éléments ternaires ( $M : Mo, W, Cu, Zn$ ) sur les alliages TiAl, nous avons tracé la courbe de variation des enthalpies de formation en fonction de la concentration (Figure III.7). Nous remarquons que la phase  $\gamma$ -TiAl ( $L1_0$ ) devient moins stable avec l'augmentation de la concentration des dopants. Cependant, la phase  $\beta_0$ -TiAl (B2) est devenue plus stable avec l'augmentation de la concentration de Mo, W et Cu. En particulier, on constate qu'il y'a une transition de la phase  $\gamma$  ( $L1_0$ ) vers la phase  $\beta_0$  (B2) lorsque la concentration de Mo, W et Cu dépasse 12 at.%, 11 at.% et 12.5 at.% respectivement. En revanche, Il n'existe aucune transition après l'ajout de Zn. On peut conclure que le zinc n'a aucun effet sur la stabilité alors que, le molybdène, le tungstène et le cuivre agissent en tant que forts  $\beta$  stabiliseurs.

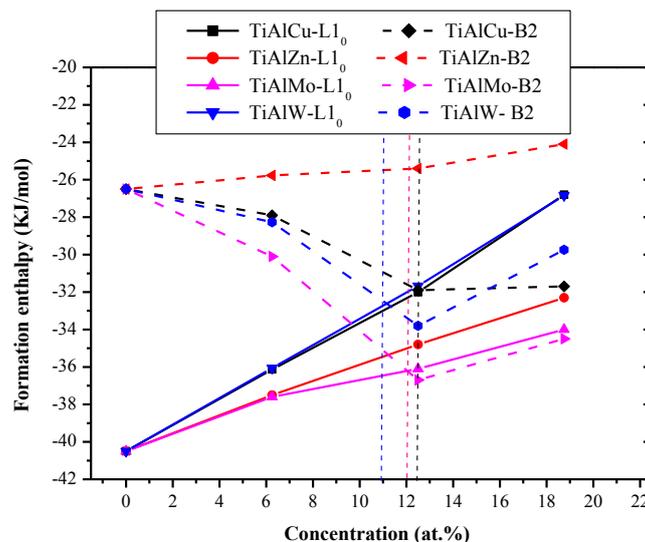


Figure III. 7. La variation d'enthalpie de formation en fonction de la concentration des alliages TiAl-M ( $M : Mo, W, Cu, Zn$ ).

III.2.3. Propriétés élastiques et mécaniques des alliages à base de TiAl-M

La figure III.8 montre les constantes élastiques calculées après l'incorporation de solutés (Mo, W, Cu, Zn) dans la matrice de TiAl. Elle montre clairement le caractère anisotropique de ces alliages. Comme mentionné précédemment, les résultats obtenus nous permettent également de prédire que ces alliages seraient plus résistants lors d'une déformation selon les axes 'a' et 'b' que lors d'une déformation selon l'axe 'c' puisque les constantes  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus importantes que la  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ .

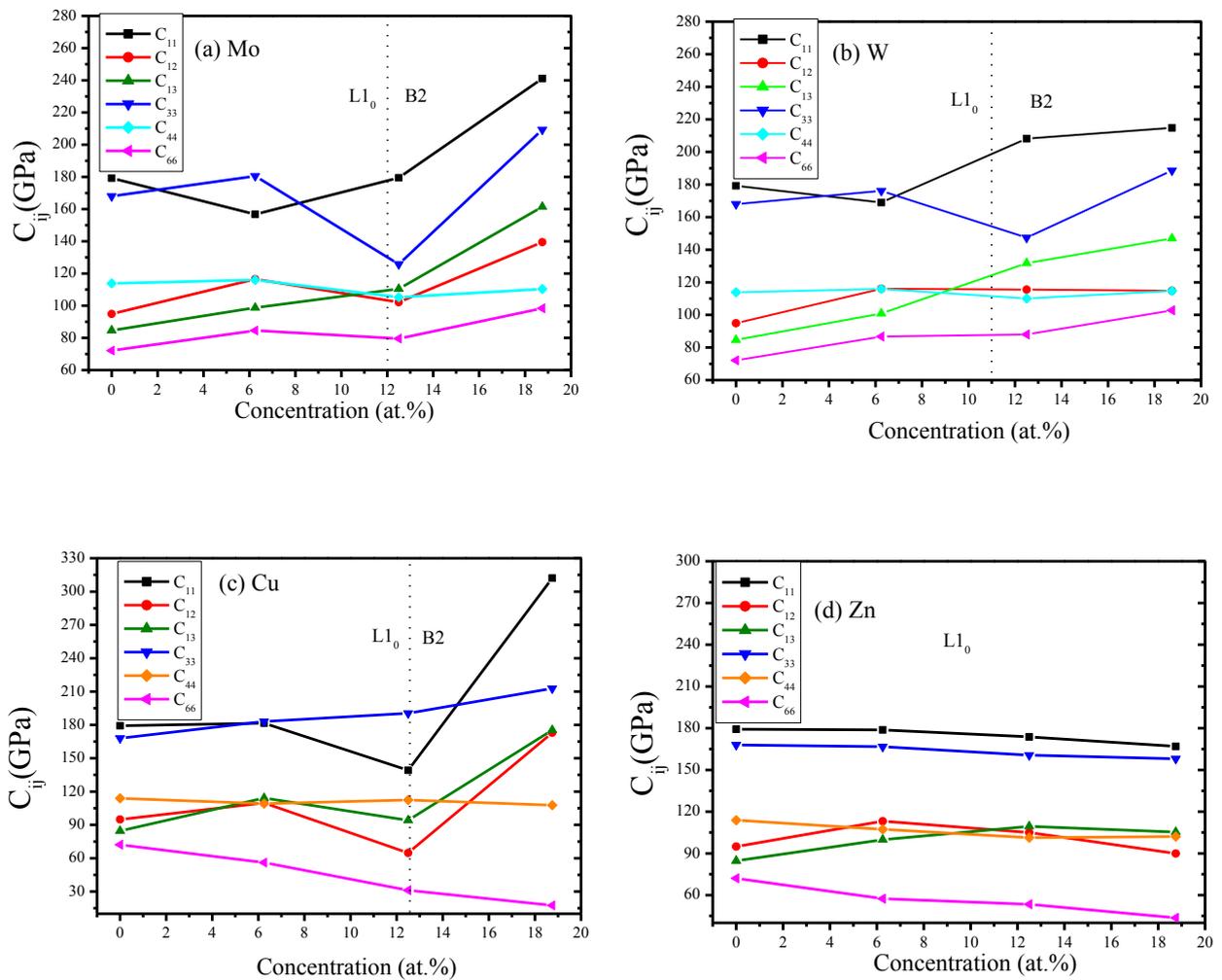


Figure III. 8. La variation des constantes élastiques des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn) en fonction de la concentration.

### Chapitre III : Etude prédictive du comportement mécanique des alliages à base de TiAl

Les propriétés mécaniques (le module de compression (B), le module de cisaillement (G), la dureté du vickers ( $H_v$ ), le module de Young (E), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ainsi que l'anisotropie ( $A^U$ )) calculées en fonction de la concentration des solutés sont représentées dans la figure III.9.

Pour les cristaux tétraonaux, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes élastiques  $C_{ij}$  dans le cadre des approximations de Voigt (v) [36] et de Reuss (r) [37].

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (\text{III.3})$$

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

$$B = \frac{(B_V+B_R)}{2} \quad (\text{III.5})$$

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

$$G_R = 15 / (8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66}) \quad (\text{III.7})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.8})$$

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

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (\text{III.9})$$

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III.10})$$

$$H_v = 2(k^2 G)^{0.585} - 3 \quad (\text{III.11})$$

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

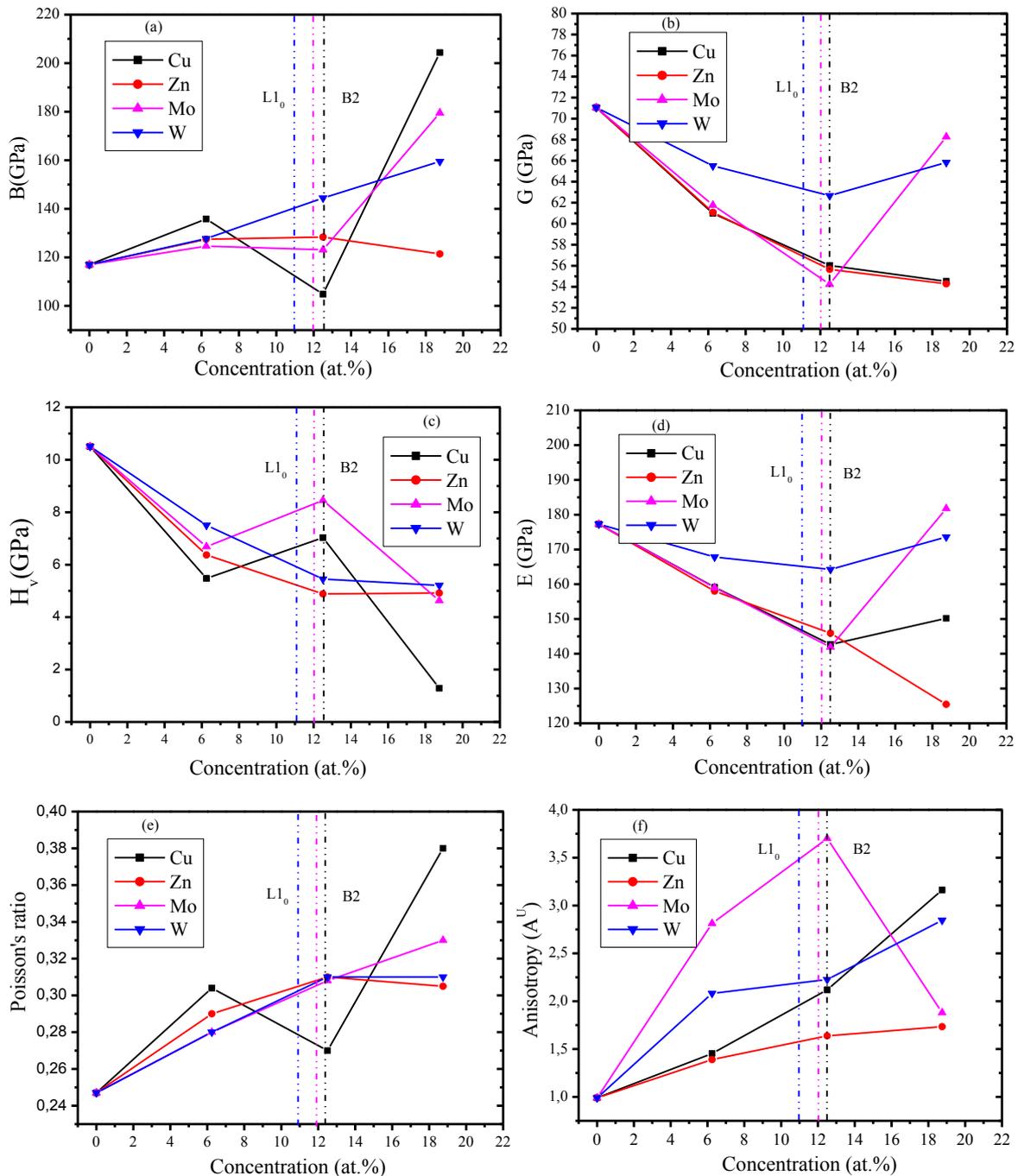


Figure III.9. La variation des propriétés mécaniques des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn) en fonction de la concentration.

Notre investigation indique que l'ajout de métaux de transition spécifiquement le Cu, Mo et W rend le TiAl plus ductile avec l'augmentation de la concentration. Les résultats (Figure III.9-d) indiquent que les faibles concentrations de dopants (Mo, W, Cu) diminuent la rigidité (la phase  $L1_0$ ). Cependant, celle-ci augmente significativement lorsque la phase  $L1_0$  se transforme en phase B2. Par conséquent, nous apprécions que la dureté sera largement réduite en raison de cette transition de phase (Figure III.9-c). L'addition de Zn réduit la rigidité du TiAl, même à concentration élevée. D'après la figure III.9-e, nous observons que l'addition de métaux de

transition améliore le comportement plastique de ces alliages, particulièrement après l'ajout de Cu, Mo et W avec des concentrations élevées. Ces observations indiquent que la phase B2 offre donc un nombre suffisant de systèmes de glissement. Il est clair que le facteur d'anisotropie est faible dans le cas du TiAl-Zn, ce qui signifie que le TiAl-Zn est caractérisé par une faible anisotropie, en comparaison avec celle du TiAl-M (M : Mo, W, Cu) qui est assez grande. L'élasticité dans ce cas est largement anisotrope (Figure III.9-f).

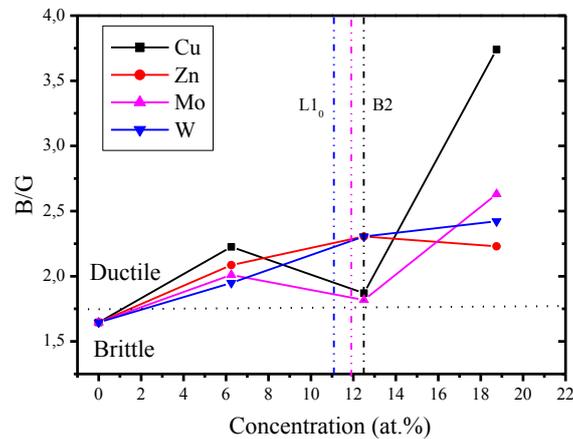


Figure III.10 : La transition fragile-ductile des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn).

La figure III.10 illustre l'estimation phénoménologique du comportement fragile-ductile des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn). On constate une transition fragile-ductile qui s'effectue après l'ajout des éléments ternaires. Pour le TiAl-Zn, la valeur du rapport B/G augmente légèrement jusqu'à 12.5 at.%, ensuite elle va diminuer. Ceci suggère que la faible concentration de Zn peut améliorer la ductilité. Pour le TiAl-M (M : Mo, W), la valeur B/G augmente significativement avec l'augmentation de la concentration. En ce qui concerne l'addition de Cu, elle peut non seulement améliorer la ductilité de ces alliages mais aussi transformer leur fragilité intrinsèque en ductilité d'une manière efficace. De ce fait, on conclut que la transition de la phase L1<sub>0</sub> vers la phase B2 est la raison principale de la transition fragile-ductile en comparaison avec l'effet de Zn.

La température de fusion a également été étudiée pour montrer le fonctionnement des matériaux à haute température. *Fine et al.* [30] et *Alouani et al.* [31] ont prouvé qu'il existe une relation empirique entre les modules d'élasticité et le point de fusion. Pour les cristaux tétraonaux, la température de fusion peut être obtenue selon l'équation suivante :

$$T_m = 354 + 4.5 (2C_{11} + C_{33})/3 \quad (\text{III.12})$$

La figure III.11 montre l'effet des solutés d'alliage sur la température de fusion du TiAl. En augmentant la teneur de dopage des éléments, la température de fusion diminue d'abord légèrement, puis remonte fortement à partir de 12.5 at.% (phase B2), à l'exception du Zn où on observe une tendance opposée. Elle diminue légèrement même à des concentrations élevées

(phase  $L1_0$ ). Nous pouvons conclure que la transition de phase entre la phase  $L1_0$  et la phase B2 favorise également la température de fusion spécifiquement après avoir allié le Cu au TiAl. Dans l'ensemble, l'amélioration de la ductilité et de la température du point de fusion permettra de concevoir un matériau très prometteur à base d'alliages B2 contenant du TiAl dans les moteurs aéronautiques.

Des études métallographiques expérimentales ont révélé que la teneur en Al ne devrait pas être trop élevée car elle affecte la résistance à l'oxydation à haute température au-delà de 900 °C [32]. Une autre étude a exploré les effets de la concentration en Al (0-60 at. %) sur le comportement à l'oxydation à haute température du TiAl en utilisant l'analyse thermogravimétrique in-situ et la diffractométrie aux rayons X à haute température. Leurs résultats ont indiqué que la résistance à l'oxydation augmentait à mesure que la concentration en Al augmentait [33]. Par conséquent, on peut conclure que la résistance à l'oxydation diminue à une concentration de dopage élevée des solutés (phase B2) lorsqu'ils substituent les atomes d'Al. A partir de la littérature, nous pouvons conclure que le Zn ne semble pas avoir d'effet significatif en tant qu'élément d'alliage sur le comportement à l'oxydation des alliages TiAl. Dans la plupart des cas, le Cu s'est avéré plutôt nuisible pour la résistance à l'oxydation, tandis que le W et le Mo sont considérés comme bénéfiques.

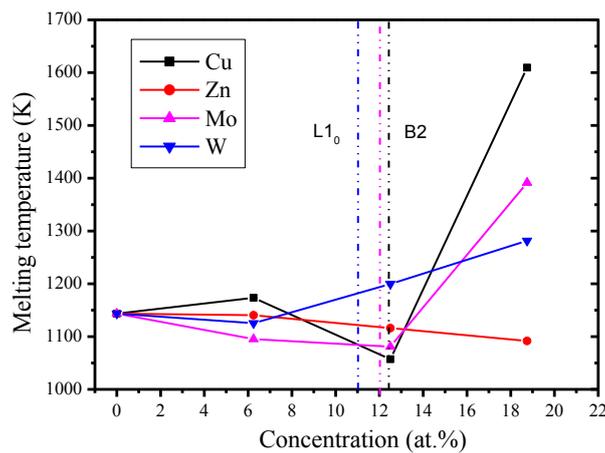


Figure III.11 : La température de fusion en fonction de la concentration des solutés.

#### III.2.4. Structure électronique des alliages à base de TiAl-M

Les densités d'états (DOS) totales et partielles ont été tracées pour l'intermétallique TiAl dans les structures  $L1_0$  et B2 et ses alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu, Zn) avec les trois concentrations. Elles sont représentées respectivement par les figures III.12 et III.13.

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.12, nous pouvons constater que les Dos de Ti particulièrement les états d-Ti jouent un rôle très important dans la densité totale du TiAl dans la structure  $L1_0$  et B2. Dans ce composé, la densité d'états totale présente deux régions dans la bande de valence. Une première région profonde (-8 eV ~ -4 eV), dominée par les états s-Al, et une deuxième région, (-4

eV  $\sim$  -1 eV), constituée par les états p-Al et d-Ti. Ces deux régions sont séparées par une forte hybridation et où les états p-Al, qui forment un pic à environ -2 eV, sont plus localisés et contribuent à la forte covalence dans les liaisons Ti-d-Al-p. Au niveau de Fermi, la densité d'état est non nulle, elle est dominée principalement par les états d-Ti, attestant d'un caractère métallique faible de cette classe de matériaux. Les fortes interactions de la liaison covalente forte avec la liaison métallique faible, provoquent une répartition inégale de ces forces entraînant ainsi une fracture par clivage dans le sens des interactions métalliques.

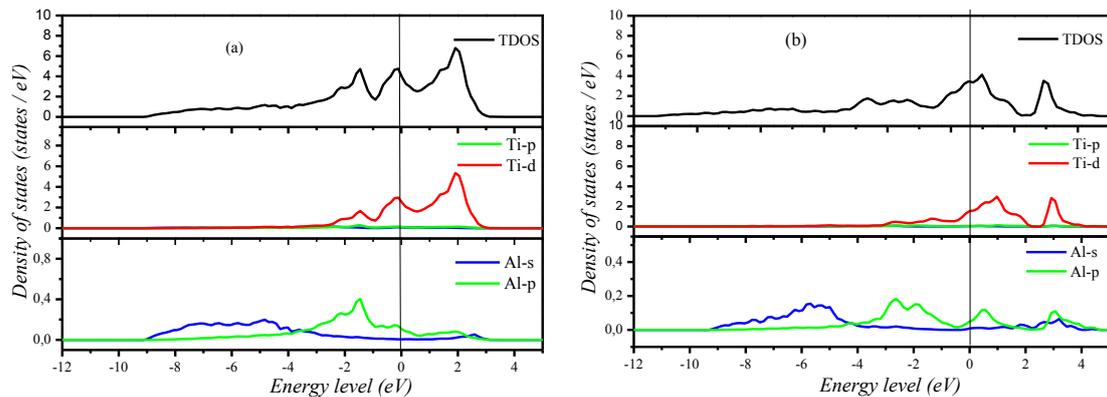


Figure III. 12. Les densités d'états totales pour l'intermétallique TiAl dans les phases (a) L<sub>10</sub> et (b) B2.

En comparant les densités d'états des alliages TiAl-M (M : Mo, W, Cu), la caractéristique intéressante que l'on puisse voir est le décalage du niveau de Fermi vers la zone de liaison de la bande de conduction en augmentant la concentration de Mo, W et Cu. En outre, on remarque également que cette zone est devenue plus rétrécie par rapport à celle du TiAl pur ( $> 2$  eV) (figure III.13), lorsqu'on a introduit une concentration de 12.5 at.% de Cu, W et Mo, dans ce cas la phase L<sub>10</sub> se transforme en phase B2 (figure III.13). De ce fait, le caractère métallique est plus prononcé, ce qui explique l'augmentation du rapport B/G.

Pour le TiAl-M (M= Mo, W), les hybridations entre les états d-Ti et d-M sont devenues plus fortes dans la bande de valence, en augmentant la concentration de M. La contribution des états M-d est minime. On peut voir aussi un chevauchement entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction qui donne au matériau des propriétés métalliques (figure III.13-a-b).

Pour le TiAl-Cu, nous observons un pic plus intense des états d-Cu, localisé entre (-4 eV  $\sim$  -2 eV). L'incorporation de 12.5 at.% et 18.75 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 (figure III.13-h-i).

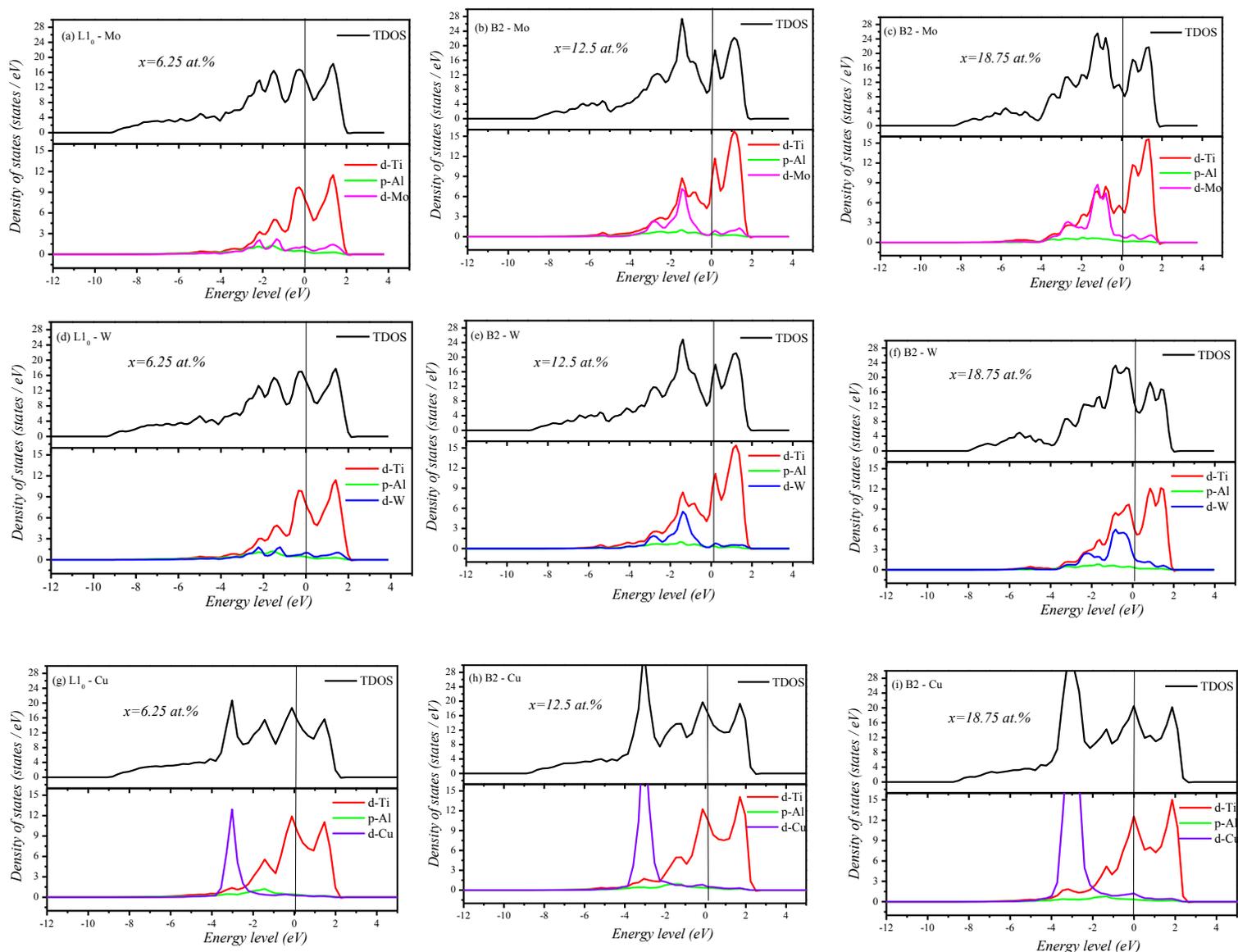


Figure III. 13. Les densités d'états totales et partielles du TiAl allié avec Mo (a) 6.25at.%, (b) 12.5 at.%, (c) 18.75 at.%, W (d) 6.25at.%, (e) 12.5 at.%,(f) 18.75 at.% et Cu (g) 6.25at.%, (h) 12.5 at.%,(i) 18.75 at.%.

### III.3. Conclusion

Dans ce chapitre on a traité les propriétés structurales et élastiques des intermétalliques TiAl d'une façon détaillée en analysant les différents approximations et potentiels pour pouvoir générer par la suite les paramètres les mieux adaptés à cette étude. Ensuite, nous avons exploré un effet important de stabilisation de la phase B2, par ajout de quantités plus importantes d'éléments  $\beta$ -gènes. Cela nous a permis de conclure que les éléments Mo, W et Cu ont un impact bénéfique sur le comportement mécanique des alliages TiAl.

### III.4. Références bibliographiques

- [1] G. Kresse and D. Joubert, (1999), J. Phys. Rev. B. 59, 1758.
- [2] D. M. Ceperley and B. J. Alder, (1980), Phys. Rev. Lett., 45, 566.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, (1997), Phys. Rev. Lett., 78, 1996.
- [4] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, (2008), Phys. Rev. Lett., 100, 136406.
- [5] G. Joubert and D. Joubert, (1999), Phys. Rev. B, 59, 1758–1775.
- [6] N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, N. Stefanou, (1997), Phys. Rev. B. 55, 4157.
- [7] F. D. Murnaghan, (1944), Proc Natl Acad Sci U S A , 30, 244–247.
- [8] B.J. Inkson, H. Clemens, (1998), J. Marien, Scr. Mater., 38, 1377.
- [9] H. Hu, X. Wu, R. Wang, W. Li, Q. Liu, (2016), J. Alloys Compd., 658, 689-696.
- [10] P. Duwez and J. Taylor, (1952), Crystal Structure of TiAl, 4, 70.
- [11] K. Tanaka and M. Koiwa, (1996), Intermetallics, 4, S29-S39.
- [12] C. Zhang and H. Hu, (2017), IJMPB, 31, 1750079.
- [13] P. D. Desai, (1987), J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 109.
- [14] M. Blackburn, (1967), Trans Metall Soc AIME, 239, 1200.
- [15] Y. L. Hao, D. S. Xu, Y.Y. Cui, R. Yang, D. Li, (1999), Acta Mater., 47, 1129.
- [16] E.A. Brandes, (1983), *Smithells Metals Reference Book (6th edn)*. Butterworths, London.
- [17] L. J. Wei, J. X. Guo, X. H. Dai, (2016), Surf. Interface Anal., 48, 1337.
- [18] G. Murry, R. Lévêque, (2019), Aide-mémoire Métallurgie. Dunod.
- [19] Y. He, R. Schwarz, A.M. Migliori and S.H. Whang, (1995), J. Mater. Res., 10, 1187.
- [20] J.-H. Wang, Y. Lu, X.L. Zhang, X.-H. Shao, (2018), Intermetallics, 101, 1-7.
- [21] M. Born, K. Huang, (1956), Oxford.
- [22] M. Peters, J. Klen and N. C. Smart, (2003), Adv. Eng. Mater., 5, 419-429.
- [23] W. Guo, H. Jian, (2018), Intermetallics, 8, 619.
- [24] A. Chlupová, M. Hu, (2016), Solide State Phenom., 258, 501-505.
- [25] U. Husni, A.F.M. Noor, A. Rizal, (2013), J. Eng. Technol. Sci., 45, 294-306.

- [26] **W.-C. Xu, K. Hail, F.-Y. Bhuir**, (2017), *Trans. Nonferrous Mett. Soc. China*, 27, 820-828.
- [27] **F.-S. Sun, C.-X. Cao, S.E. Kim**, (2001), *Metal. Mater. Trans. A*, 32, 1573.
- [28] **F. Kong, Y.Y. Chen, F. Yang**, (2018), *Metal. Mater. Trans. A*, 49, 5574-5584.
- [29] **P. Erdely, P. Staron, A. Stark**, (2018), *Acta Mater.*, 164, 110-121.
- [30] **M.E. Fine, L.D. Brown, and H.L. Marcus**, (1984), *Scr. Metall.*, 18, 951.
- [31] **M. Alouani, R. C. Albers, and M. Methfessel**, (1991), *Phys. Rev. B* , 43, 6500.
- [32] **A. Donchev and J. Guo**, (2016), *Adv. Mater. Proc. Technol.* , 2, 471-479.
- [33] **J.-L. Shew, B. H. Lu, and J.L. Huang**, (1999), *J. Am. Ceram. Soc.* , 82, 696-704.
- [34] **RE. Watson and M. Weinert**, (1998), *Phys. Rev. B*, 58, 5981.
- [35] **YL. Liu, LM. Liu, SQ. Wang, and HQ. Ye**, (2007), *Intermetallics* 15, 428.
- [36] **W. Voigt**, (1928), *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner: Leipzig.
- [37] **A. Reuss and Z. Angew**, (1929), *Math. Mech.*, 9. 49.



### *Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique*

#### Sommaire

---

##### IV.1. La géométrie de modèle d'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

- IV.1.1. Calcul de surface
- IV.1.2. Calcul d'interface

##### IV.2. Effet des défauts sur le comportement des interfaces $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

- IV.2.1. Impact de la substitution par les solutés (Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si)
  - IV.2.1.1. L'optimisation de la géométrie
  - IV.2.1.2. Le site préférentiel
  - IV.2.1.3. Les énergies d'interface
  - IV.2.1.4. Les énergies de clivage
  - IV.2.1.5. Structure électronique
- IV.2.2. Impact de l'insertion des solutés (B, C, N, O)
  - IV.2.2.1. Le site préférentiel
  - IV.2.2.2. Les énergies d'interface
  - IV.2.2.3. Les énergies de clivage
  - IV.2.2.4. Les énergies de ségrégation
  - IV.2.2.5. Structure électronique

##### IV.3. Conclusion

##### IV.4. Références bibliographiques

---

L'intermétallique TiAl cristallise généralement dans deux phases majeures; la phase tétragonale  $\gamma$  (TiAl) ( $L1_0$ ) et la phase hexagonale  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) ( $D0_{19}$ ). Malgré la technologie avancée et les investigations intensives sur la phase  $\gamma$ -TiAl, l'intérêt s'est dévié vers la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al ces dernières décennies. En fait, cette phase joue un rôle prépondérant pour l'amélioration de la ductilité. Des études expérimentales ont montré que la microstructure lamellaire composée d'interfaces lamellaires ( $\alpha_2/\gamma$ ) indique un mécanisme de déformation amélioré à température élevée [1-3]. *Li* a supposé que les défauts (joints de grains et interfaces) agissent comme des sources de dislocations d'après la loi de Hall et Petch [4]. Les observations TEM *in-situ* faites par *Appel et al.* [5] ont également révélé la formation de boucles de dislocation émises par les interfaces  $\alpha_2/\gamma$ .

Il est donc important de comprendre comment le changement de comportement physique et mécanique des aluminures de titane lorsque les solutés se répartissent sur l'une ou l'autre de leurs phases majeures. En utilisant les calculs du premier-principe, nous allons explorer les effets de la substitution et de l'insertion des solutés sur la malléabilité et l'adhésion des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

### IV.1. La géométrie de modèle d'interface $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

Pour identifier la géométrie d'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, les observations microscopiques TEM ont mis en évidence l'altération de la séquence d'empilement de la phase tétragonale face centrée des lamelles  $\gamma$  sur la phase hexagonale compacte de lamelles  $\alpha_2$  [6, 7]. Cela nous a permis de construire l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al suivant la relation d'orientation de Blackburn

$$(111) \gamma // (0001) \alpha_2 \text{ et } \langle 110 \rangle \gamma // \langle 1120 \rangle \alpha_2$$

#### IV.1.1. Calcul de surface

Pour simuler l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, il faut s'assurer que les surfaces de la structure de la phase  $\gamma$  et de la phase  $\alpha_2$  utilisées dans la formation de l'interface soient épaisses. Avant de déterminer l'épaisseur des surfaces, il faut trouver l'épaisseur du vide de manière à ce qu'elles n'interagissent pas entre elles. Les calculs ont été effectués sur des systèmes de 4 couches avec plusieurs épaisseurs du vide (c, 2c, 3c, 4c et 5c) correspondant à 4.03 Å, 8.06 Å, 12.09 Å, 16.12 Å et 20.15 Å pour la phase  $\gamma$ -TiAl et 4.615 Å, 9.23 Å, 13.84 Å, 18.46 Å et 23.075 Å pour la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Les différences d'énergies calculées sont très faibles à partir de 14 Å de vide (Figure IV.1). Nous avons pris donc une épaisseur de 14 Å pour la phase  $\gamma$ -TiAl et la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, qui est largement suffisante pour négliger l'interaction entre les faces des deux slabs qui sont les parties de la matière représentant la surface.

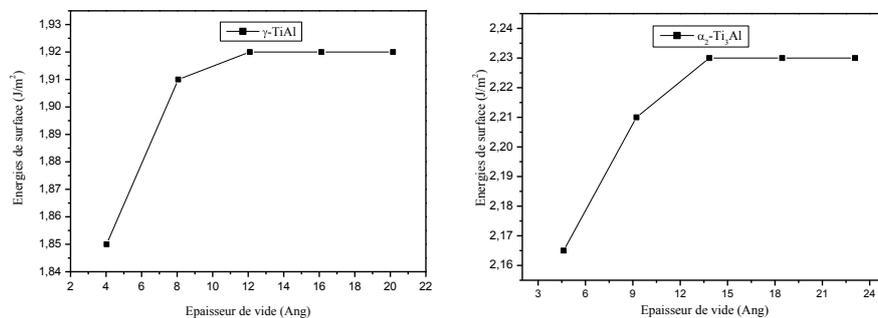


Figure IV. 1 : Variation de l'énergie de la surface (111) de la phase  $\gamma$ -TiAl (a) et de la surface (0001) de la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (b) en fonction de l'épaisseur de vide.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

L'énergie de surface est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{surf} = \frac{1}{2A} [ E_{slab}^{tot} - N_{atomes} E_{bulk} ] \quad (IV.1)$$

Où  $E_{surf}$  est l'énergie totale de la surface considérée,  $E_{bulk}$  l'énergie d'un motif dans le cristal,  $N_{atomes}$  le nombre de motifs contenus dans la surface et  $A$  est l'aire élémentaire de la face considérée. Le facteur multiplicatif 2 provient du fait que chaque supercellule contient deux faces identiques.

Le tableau IV.1 résume les énergies de surface calculées pour la surface (111) de la phase  $\gamma$ -TiAl et la surface (0001) de la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pour des systèmes allant de 4 à 12 couches. Nous remarquons que les énergies de surface de la phase  $\gamma$ -TiAl se convergent à 1.900 J/m<sup>2</sup> à partir de 6 couches. Pour la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, l'énergie de surface se converge à 2.175 J/m<sup>2</sup> pour un système aussi de 6 couches de la structure  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

Table IV.1. Convergence des énergies de surface en fonction du nombre de couches atomiques.

	4-couches	6-couches	8-couches	10-couches	12-couches
Surface (111) $\gamma$ -TiAl	1.902 J/m <sup>2</sup>	1.900 J/m <sup>2</sup>	1.897 J/m <sup>2</sup>	1.948 J/m <sup>2</sup>	1.900 J/m <sup>2</sup>
surface (0001) $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	2.112 J/m <sup>2</sup>	2.175 J/m <sup>2</sup>	2.177 J/m <sup>2</sup>	2.179 J/m <sup>2</sup>	2.173 J/m <sup>2</sup>

### IV.1.2. Calcul d'interface

D'après l'étude de la relation d'orientation de Blackburn mentionnée ci-dessus, ils ont trouvé que le plan (0001) $\alpha_2$  (plan basal du réseau hexagonal) est parallèle avec le plan (111) $\gamma$ . Ceci indique, qu'une des directions  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\gamma$  sera parallèle à l'une des directions  $\langle 1120 \rangle$  de la phase  $\alpha_2$ . En revanche, les orientations  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\gamma$  (quadratique) ne sont pas toutes équivalentes cristallographiquement. Pour cela, six choix possibles sont issus de cette relation d'orientation (3 directions et 2 sens pour chaque direction) en faisant une rotation de 60° pour chaque configuration que l'on nommera « variantes » et qui sont montrées dans la figure IV.2.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

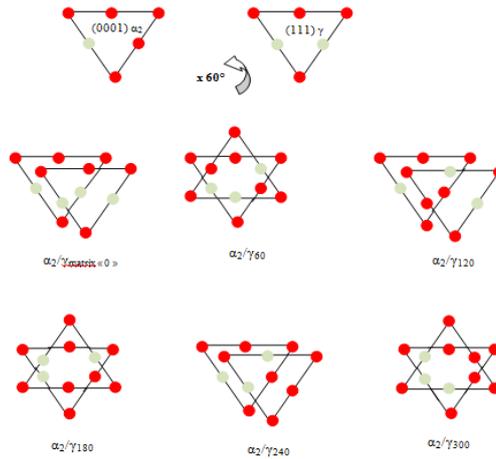


Figure IV. 2 : Simulation des six orientations possibles des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

Afin d'obtenir la configuration atomique la plus stable du modèle d'interface, nous avons calculé l'énergie d'interface correspondante aux six variantes étudiées. L'énergie d'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pure est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_{int} = \frac{E_{TiAl/Ti_3Al}^{tot} - E_{TiAl}^{bulk} - E_{Ti_3Al}^{bulk}}{2A} \quad (IV.2)$$

Où  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{tot}$  est l'énergie totale d'interface pure.  $E_{TiAl}^{bulk}$  et  $E_{Ti_3Al}^{bulk}$  sont les énergies totales des supercellules TiAl et Ti<sub>3</sub>Al massifs.

Les résultats des énergies d'interface ( $\sigma_{int}$ ) ainsi calculés sont présentés dans la figure IV. 3. Nous constatons que la configuration de la matrice initiale « 0 »  $\gamma/\alpha_2$  est la plus stable car l'énergie d'interface correspondante est la plus faible. Pour cela, nous allons considérer ce modèle d'interface pour la suite des calculs.

Sur la base de la configuration atomique la plus raisonnable, la distance interfaciale intérieure entre les deux phases est optimisée et fixée à 2.31 Å.

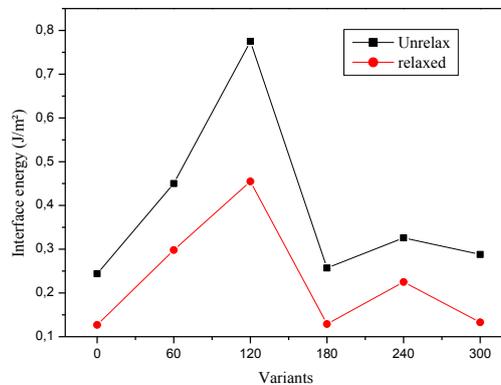


Figure IV. 3 : Les énergies d'interfaces des variantes  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al avec et sans relaxation ionique.

## IV.2. Effet des défauts sur le comportement des interfaces $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Afin de voir l'effet des défauts sur le comportement physique des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, nous avons construit une supercellule d'interface ayant une géométrie de slabs ( $2 \times 2$ ) contenant 192 atomes. La structure schématique de cette supercellule est représentée dans la figure IV.4. Un nombre aussi important d'atomes nécessite un temps de calcul assez long, surtout quand il s'agit de relaxer les atomes en leur imposant des petits déplacements jusqu'à l'obtention de l'énergie minimale correspondante à l'état d'équilibre. Pour cela, nous avons utilisé une grille de points spéciaux ( $3 \times 3 \times 1$ ) suivant le point  $\Gamma$  situé au centre de la zone de Brillouin.

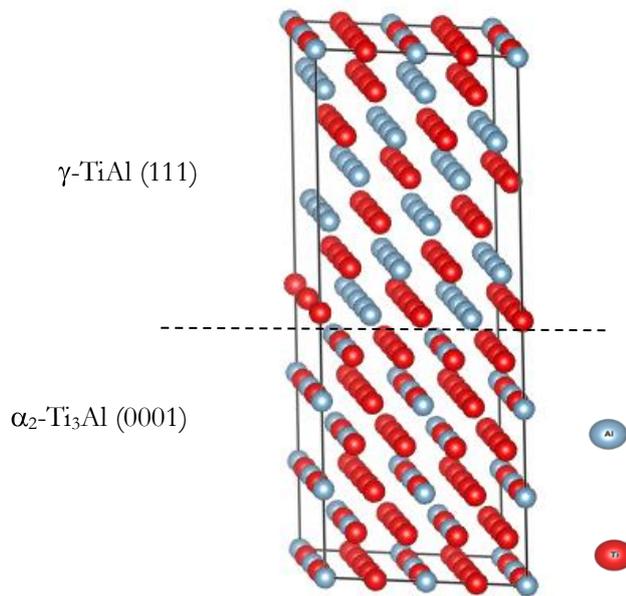


Figure IV.4 : Structure schématique de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

### IV.2.1. Impact de la substitution des solutés (Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si)

#### IV.2.1.1. Optimisation de la géométrie

La structure de l'interface pure  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al après la relaxation des positions atomiques et du volume est schématisée dans la figure IV.5 (b). En comparant avec l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al non relaxée représentée sur la figure IV.5 (a), on voit que les atomes de Ti et d'Al se déplacent légèrement vers le côté droit (suivant l'axe b) de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al après avoir relaxé l'interface complètement. Par conséquent, les distances Ti—Al sont allongées et passent de 2.843 Å à 2.855 Å pour les couches de la phase Ti<sub>3</sub>Al, et de 2.863 Å à 2.870 Å pour les couches de la phase TiAl. Alors que les distances Ti—Ti sont contractées et passent de 2.843 Å à 2.815 Å pour les couches de Ti<sub>3</sub>Al, et de 2.870 Å à 2.842 Å pour les couches de TiAl.

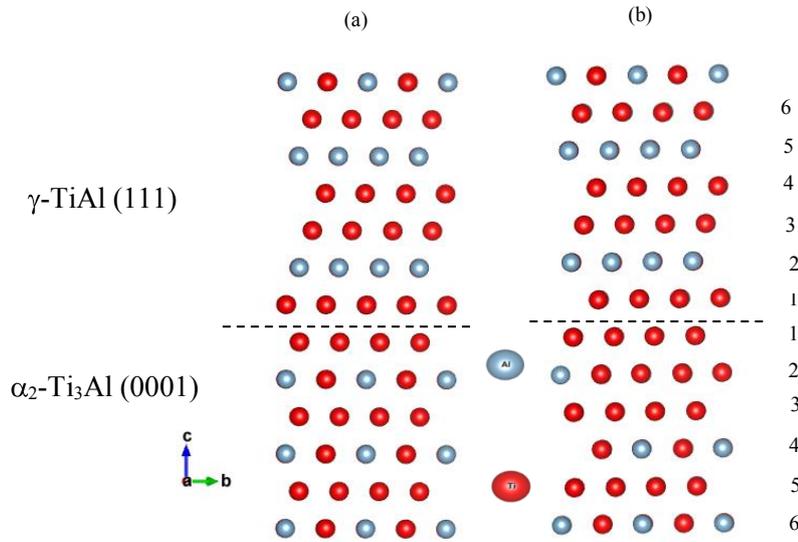


Figure IV.5 : Schéma de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure. (a) avant relaxation, (b) après relaxation.

Après la relaxation des positions atomiques et du volume, les paramètres du réseau et les longueurs des liaisons entre les atomes adjacents des supercellules de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al avec et sans éléments d'alliage sont énumérés dans le tableau IV.2. Nous pouvons voir que les paramètres optimisés de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al sont  $a=9.825 \text{ \AA}$  et  $b=11.345 \text{ \AA}$ . Ainsi, les deux phases résultantes en massif de TiAl et Ti<sub>3</sub>Al sont en traction après avoir relaxé l'interface. D'autre part, les mouvements des liaisons Ti—Al sont contractés avec les éléments de la substitution à l'interface, par rapport à l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pure. Ce changement est peut-être dû à la différence des rayons atomiques entre les atomes hôtes Ti ( $1,76 \text{ \AA}$ ) et Al ( $1,18 \text{ \AA}$ ) et les atomes de substitution Cr ( $1,66 \text{ \AA}$ ), Nb ( $1,98 \text{ \AA}$ ), Cu ( $1,45 \text{ \AA}$ ), Zn ( $1,42 \text{ \AA}$ ), Si ( $1,11 \text{ \AA}$ ), Mo ( $1,90 \text{ \AA}$ ) et Re ( $1,88 \text{ \AA}$ ). Par conséquent, les solutés en substitution ont provoqué une distorsion interne au long des axes  $a$  et  $b$ , entraînant ainsi une forte déformation structurale à l'interface.

Tableau IV.2 : Optimisation géométrique des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al sans et avec éléments d'addition pour chaque configuration.

Designation	a (Å)	b (Å)	Longueur des liaisons (Å)		
			Ti—Al	X—Al	X—Ti
TiAl <sup>bulk</sup>	9.914	11.368	2.825	--	--
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup>	9.934	11.385	2.846	--	--
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al	9.829	11.348	2.870 <sup>TiAl layer</sup>	--	--
			2.855 <sup>Ti<sub>3</sub>Al layer</sup>	--	--

Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

<b>X = Cr</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.526	11.835	2.830	2.838	2.783
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.585	11.375	2.841	2.861	2.794
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	9.478	11.814	2.836	2.843	2.813
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.324	11.393	2.847	2.865	2.808
$TiAl_{Al}^{int}$	9.822	11.341	2.783	2.820	2.651
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.824	11.348	2.812	2.673	2.777
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.820	11.337	2.795	2.801	2.771
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.819	11.339	2.807	2.792	2.750
<b>X= Nb</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.424	11.791	2.834	2.846	2.784
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.315	11.373	2.842	2.847	2.852
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	8.089	11.850	2.835	2.837	2.798
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.214	11.384	2.850	2.854	2.859
$TiAl_{Al}^{int}$	9.851	11.375	2.813	2.865	2.808
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.852	11.376	2.849	2.765	2.841
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.825	11.344	2.821	2.830	2.840
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.851	11.375	2.848	2.829	2.825
<b>X = Cu</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.644	11.855	2.823	2.832	2.804
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.523	11.753	2.851	2.858	2.812
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	8.533	11.824	2.822	2.821	2.692
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.455	11.384	2.801	2.846	2.753
$TiAl_{Al}^{int}$	9.828	11.345	2.830	2.752	2.841
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.822	11.343	2.842	2.673	2.838
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.820	11.347	2.827	2.785	2.803
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.822	11.345	2.840	2.838	2.750
<b>X = Zn</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.533	11.765	2.834	2.831	2.783
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.126	11.394	2.855	2.824	2.785
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	8.424	11.775	2.825	2.874	2.804
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.311	11.380	2.832	2.853	2.774
$TiAl_{Al}^{int}$	9.834	11.344	2.824	2.843	2.805
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.822	11.344	2.840	2.753	2.838
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.824	11.342	2.753	2.812	2.742
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.820	11.344	2.866	2.857	2.759
<b>X= Si</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.324	11.802	2.853	2.855	2.674
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.245	11.374	2.843	2.858	2.802
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	8.116	11.825	2.867	2.851	2.615
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.190	11.356	2.866	2.882	2.799
$TiAl_{Al}^{int}$	9.822	11.342	2.856	2.892	2.829
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.824	11.342	2.846	2.859	2.781
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.821	11.341	2.795	2.787	2.687
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.818	11.335	2.834	2.813	2.747
<b>X = Mo</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.058	11.870	2.798	2.815	2.757
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.224	11.387	2.853	2.870	2.841
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	8.085	11.845	2.805	2.814	2.755
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.216	11.367	2.833	2.864	2.794
$TiAl_{Al}^{int}$	9.852	11.364	2.786	2.847	2.692
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.827	11.346	2.832	2.711	2.804
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.848	11.371	2.768	2.798	2.783
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.825	11.346	2.790	2.813	2.807

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

<b>X = Re</b>					
$TiAl_{Al}^{bulk}$	8.049	11.862	2.803	2.800	2.734
$Ti3Al_{Al}^{bulk}$	9.206	11.360	2.847	2.879	2.832
$TiAl_{Ti}^{bulk}$	8.086	11.837	2.834	2.800	2.729
$Ti3Al_{Ti}^{bulk}$	9.200	11.357	2.831	2.892	2.726
$TiAl_{Al}^{int}$	9.852	11.372	2.803	2.825	2.782
$Ti3Al_{Al}^{int}$	9.851	11.372	2.822	2.698	2.792
$TiAl_{Ti}^{int}$	9.818	11.336	2.814	2.842	2.803
$Ti3Al_{Ti}^{int}$	9.822	11.338	2.845	2.835	2.839

### IV.2.1.2. Le site préférentiel

Afin de comprendre l'impact des éléments d'alliage sur les propriétés interfaciales et les liaisons des interfaces TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, il convient d'abord de vérifier les sites préférentiels de chaque site de substitution. Il existe huit configurations de substitution dans les supercellules TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. En remplaçant un site de Ti et/ou Al par un élément X dans le TiAl massif ( $TiAl_{Ti}^{bulk}$  et  $TiAl_{Al}^{bulk}$ ), le Ti<sub>3</sub>Al massif ( $Ti_3Al_{Ti}^{bulk}$  et  $Ti_3Al_{Al}^{bulk}$ ), les couches d'interface TiAl ( $TiAl_{Ti}^{int}$  et  $TiAl_{Al}^{int}$ ) et les couches d'interface Ti<sub>3</sub>Al ( $Ti_3Al_{Ti}^{int}$  et  $Ti_3Al_{Al}^{int}$ ), respectivement.

L'énergie de formation des atomes en substitution peut être calculée par les équations suivantes :

- Pour les éléments X de substitution dans les supercellules en massif (TiAl ou Ti<sub>3</sub>Al)

$$E_f = E_{total}(TiAlX) + E_{Ti\ or\ Al} - E_{total}(TiAl) - E_X \quad (IV.3)$$

$$E_f = E_{total}(Ti_3AlX) + E_{Ti\ or\ Al} - E_{total}(Ti_3Al) - E_X \quad (IV.4)$$

- Pour les éléments X de substitution dans les supercellules d'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al

$$E_f = E_{total}(TiAl/Ti_3Al - X) + E_{Ti\ or\ Al} - E_{total}(TiAl/Ti_3Al) - E_X \quad (IV.5)$$

- L'énergie de formation, dans le cas des lacunes dans les supercellules en massif, peut être définie comme

$$E_f = E_{total}(TiAlv) + E_{Ti\ or\ Al} - E_{total}(TiAl) \quad (IV.6)$$

$$E_f = E_{total}(Ti_3Alv) + E_{Ti\ or\ Al} - E_{total}(Ti_3Al) \quad (IV.7)$$

- Alors que, pour les supercellules d'interface elle est comme suit

$$E_f = E_{total}(TiAl/Ti_3Al - v) + E_{Ti\ or\ Al} - E_{total}(TiAl/Ti_3Al) \quad (IV.8)$$

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Où : X et  $\nu$  représentent respectivement les éléments de métaux de transition et les lacunes.  $E_{total}(TiAlX)$ ,  $E_{total}(Ti_3AlX)$  et  $E_{total}(TiAl/Ti_3Al - X)$  sont les énergies totales des supercellules contenant les atomes de substitution.  $E_{total}(TiAl)$ ,  $E_{total}(Ti_3Al)$  et  $E_{total}(TiAl/Ti_3Al)$  sont les énergies totales des supercellules sans éléments d'alliage.  $E_{Ti\ or\ Al}$  et  $E_X$  sont respectivement la moyenne de l'énergie totale du Ti ou Al et les métaux de transition étudiés.

Les résultats des énergies de formation des systèmes étudiés pour les huit configurations de substitution sont donnés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Les énergies de formation d'interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al sans et avec éléments d'addition pour chaque configuration.

	Pure	Cr	Nb	Cu	Zn	Si	Mo	Re
TiAl <sup>bulk</sup>	1.405							
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup>	1.278							
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al	1.678							
<i>TiAl<sub>Al</sub><sup>bulk</sup></i>		1.045	0.828	0.987	-0.909	-0.564	0.669	0.105
<i>Ti<sub>3</sub>Al<sub>Al</sub><sup>bulk</sup></i>		1.070	1.260	1.658	-0.570	-1.843	1.774	1.429
<i>TiAl<sub>Ti</sub><sup>bulk</sup></i>		0.940	0.085	0.977	-0.879	-0.340	0.355	0.428
<i>Ti<sub>3</sub>Al<sub>Ti</sub><sup>bulk</sup></i>		0.355	-0.372	0.904	-1.027	-0.563	0.064	-0.219
<i>TiAl<sub>Al</sub><sup>int</sup></i>		1.107	0.617	0.874	-0.968	-0.485	0.559	0.251
<i>Ti<sub>3</sub>Al<sub>Al</sub><sup>int</sup></i>		1.606	1.147	1.112	-0.868	-0.676	1.119	0.846
<i>TiAl<sub>Ti</sub><sup>int</sup></i>		0.888	0.280	0.563	-1.285	-0.674	0.360	0.135
<i>Ti<sub>3</sub>Al<sub>Ti</sub><sup>int</sup></i>		0.695	0.196	0.536	-1.394	-0.900	0.162	-0.169

Les énergies de formation négatives pour les systèmes dopés au Zn et Si révèlent que les systèmes alliés avec le Zn et Si sont thermodynamiquement plus stables que le système pur TiAl/Ti<sub>3</sub>Al ou en d'autres termes les impuretés de Zn et de Si sont totalement miscibles à l'interface des phases binaires TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. Cette conclusion est en accord avec l'hypothèse de Klein *et al.* [8] qui ont utilisé la tomographie à sonde atomique pour voir la solubilité du Si. Kim *et al.* [9] ont suggéré que la solubilité du Si est inférieure à 0.5% à 1273K. Il faut noter également qu'il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques prédisant la solubilité du Zn.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Les données énumérées dans le tableau IV.3 montrent clairement que le Ti est le site préféré pour les sept solutés de substitution à la fois en massif et en couche d'interface du Ti<sub>3</sub>Al à l'exception dans le cas du Si qui préfère les sites d'Al dans les deux phases Ti<sub>3</sub>Al et TiAl en massif. D'autre part, la tendance d'occuper les sites d'Al, dans la phase  $\gamma$ -TiAl, augmente avec l'augmentation du nombre d'électrons « d » le long de la série de tableau périodique, tandis que le Ti reste le site préféré pour la couche  $\gamma$ -TiAl d'interface, comme le montre la figure IV.6.

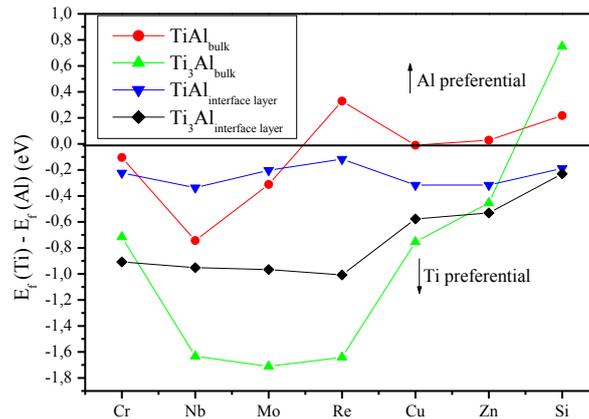


Figure IV.6. La différence des énergies de formation entre les sites Ti et Al.

La figure IV.7 montre les différences entre les énergies de formation des solutés de substitution dans les phases Ti<sub>3</sub>Al et TiAl massives, et indique que le Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo et Re ont tous une tendance à se dissoudre dans la phase Ti<sub>3</sub>Al plutôt que dans la phase TiAl.

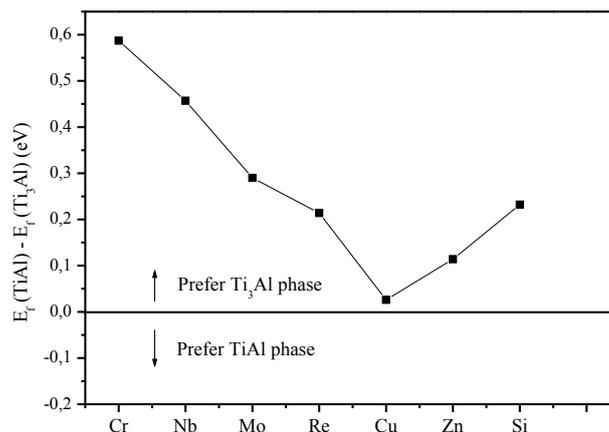


Figure IV.7. La différence des énergies de formation des solutés entre les phases TiAl et Ti<sub>3</sub>Al en massif.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

En outre, les différences entre les énergies de formation des solutés de substitution dans les phases en massif et à l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al sont réalisées et représentées sur la figure IV.8. L'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al est l'emplacement le plus favorable pour les atomes de Re, Cu, Zn et Si, tandis que les phases en massif seront plus privilégiées par les atomes de Nb et Mo. D'autre part, on peut voir que l'atome de Cr a une tendance à résider soit en massif ou à l'interface, car la différence d'énergie entre le matériau massif et à l'interface n'est pas assez importante.

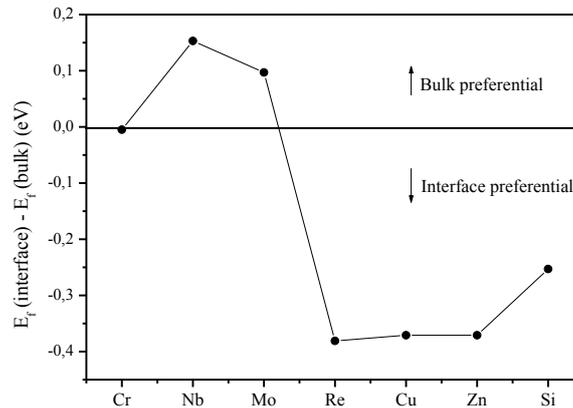


Figure IV.8. La différence des énergies de formation des solutés entre les phases en massif et à l'interface.

Les résultats des énergies de formation pour les lacunes en massif et à l'interface des supercellules TiAl/Ti<sub>3</sub>Al sont donnés dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4. Les énergies de formation pour les lacunes (Ti/Al) en massif et à l'interface.

	$E_{f_{Ti}}^v$	$E_{f_{Al}}^v$	La différence relative	
			$v_{Ti}$	$v_{Al}$
$TiAl^{bulk}$	1.939	2.870		
$TiAl^{int}$	2.086	2.700	+1%	-14%
$Ti3Al^{bulk}$	1.885	3.378		
$Ti3Al^{int}$	2.246	3.132	+2%	-17%

Les énergies de formation des lacunes de Ti dans les supercellules en massif ou à l'interface sont inférieures à celles de l'atome d'Al. Par conséquent, les lacunes se produisent principalement sur les sites de Ti à la fois en massif et dans les couches d'interface des aluminures de titane. Cette constatation est en accord avec la conclusion de *Rajendra et al.* [10] qui ont observé que la plupart des lacunes se trouvent sur le sous-réseau de Ti dans toute la gamme de température entre 800-1200 K pour les phases TiAl et Ti<sub>3</sub>Al.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Les valeurs des énergies de formation des lacunes à l'interface de la phase binaire TiAl/Ti<sub>3</sub>Al ne sont pas disponibles pour la comparaison, mais on s'attend à ce que celle des lacunes du Ti soit inférieure à celle de l'Al.

### IV.2.1.3. Les énergies d'interface

L'énergie interfaciale est une des quantités les plus importantes pour comprendre et déterminer non seulement les morphologies et la stabilité d'un matériau donné mais aussi les forces agissantes au sein d'une microstructure. L'impact des impuretés sur l'énergie interfaciale des systèmes TiAl/Ti<sub>3</sub>Al a été calculé à partir des équations suivantes :

- Pour les éléments de substitution (X) dopé la couche d'interface de TiAl

$$\sigma_{int} = \frac{E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total} - E_{TiAl-X}^{bulk} - E_{Ti_3Al}^{bulk}}{2A} \quad (IV.9)$$

- Pour les éléments de substitution (X) dopé la couche d'interface de Ti<sub>3</sub>Al

$$\sigma_{int} = \frac{E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total} - E_{TiAl}^{bulk} - E_{Ti_3Al-X}^{bulk}}{2A} \quad (IV.10)$$

Où  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}$  et  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}$  sont les énergies totales des systèmes d'interface sans et avec éléments d'alliage.  $E_{TiAl}^{bulk}$  et  $E_{Ti_3Al}^{bulk}$  sont les énergies totales des supercellules pures des phases TiAl and Ti<sub>3</sub>Al contenant 96 atomes.  $E_{TiAl-X}^{bulk}$  et  $E_{Ti_3Al-X}^{bulk}$  sont les énergies totales des supercellules alliées des phases TiAl and Ti<sub>3</sub>Al.

Les résultats obtenus indiquent que la valeur de l'énergie d'interface pour un système TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pur est de l'ordre de 0.127 J/m<sup>2</sup>, ce qui est cohérent avec la valeur de l'énergie d'interface obtenue par *Kanani et al.* [11] (0.126 J/m<sup>2</sup>). Le tableau IV.5 montre que les impuretés Cr, Nb et Mo augmentent légèrement l'énergie d'interface lorsqu'elles se trouvent sur la couche d'interface de TiAl ou de Ti<sub>3</sub>Al. Alors que le Cu, Zn et Si abaissent l'énergie d'interface. On peut voir également que les expansions du réseau causées par les solutés de substitution augmentent généralement l'énergie des interfaces. Il a été démontré expérimentalement que les atomes de Cr peuvent légèrement augmenter le désaccord du réseau des interfaces [12], ce qui pourrait entraîner ainsi une augmentation de l'énergie interfaciale. Les impuretés de Cu, Zn et Si introduisent des volumes atomiques presque similaires aux paramètres du réseau d'interface, et ont également le même effet sur l'énergie interfaciale.

Tableau IV.5. Les énergies d'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-X (X= Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re).

	Cr	Nb	Cu	Zn	Si	Mo	Re
$\gamma$ -TiAl <sup>int</sup>	0.131 +1%	0.133 +1%	0.118 -9%	0.115 -11%	0.116 -10%	0.131 +1%	0.118 -7%
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup>	0.128 +0.3%	0.132 +1%	0.116 -8%	0.107 -15%	0.120 -6%	0.133 +2%	0.128 +0.3%

Il est intéressant de noter que les impuretés Cr et Re situées à l'interface de la couche Ti<sub>3</sub>Al d'interface ont des effets mineurs sur l'énergie interfaciale (0.128 J/m<sup>2</sup>) par rapport à l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pure (0.127 J/m<sup>2</sup>) alors que, le Re a un effet opposé sur l'énergie interfaciale lorsqu'il se situe à l'interface de la couche de TiAl, ce qui peut réduire l'énergie interfaciale à 0.118 J/m<sup>2</sup> environ ( $\sim -7\%$ ).

Nous suggérons donc que l'introduction de Cr, Nb et Mo peut déstabiliser l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, tandis que le Cu, Zn et Si stabilisent ce système. La principale tendance que l'on peut remarquer est que la stabilité induite par le Zn est plus importante que celle par le Cu et le Si pour l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, car elle peut diminuer l'énergie interfaciale à 0.116 J/m<sup>2</sup> et à 0.107 J/m<sup>2</sup> d'environ 11% et 15%, lorsqu'elle se localise sur la couche d'interface de TiAl et Ti<sub>3</sub>Al, respectivement. Ainsi, les réductions maximales attendues se trouvent lorsque le Zn se trouve sur la couche d'interface de Ti<sub>3</sub>Al. Dans le cas contraire, on constate que le Re a une tendance opposée sur l'énergie interfaciale, car il peut stabiliser l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al lorsqu'il remplace les sites de Ti sur l'interface de la couche TiAl tandis qu'il peut déstabiliser légèrement l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al lorsqu'il se situe à l'interface de la couche de Ti<sub>3</sub>Al.

Peu de données sont disponibles pour comparer avec ces systèmes ternaires, les expériences de tomographie par sonde atomique (APT) [13, 14] révèlent que le Cr déstabilise la microstructure lamellaire tandis que le Si peut stabiliser les lamelles  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al de la microstructure, ce qui est conforme avec nos calculs.

#### IV.2.1.4. Les énergies de clivage

L'énergie de clivage est une quantité fondamentale importante qui permet prédire les propriétés mécaniques d'une interface. Elle est prise comme étant l'énergie nécessaire par unité de surface pour cliver les liaisons en présence des solutés à l'interface entre les deux phases majeures des aluminures de titane.

Formellement, elle est présentée par la différence de l'énergie totale entre l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al et les surfaces TiAl et Ti<sub>3</sub>Al isolées comme suit

➤ Pour l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure :

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al)} = \frac{E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}}{2A} \quad (IV.11)$$

➤ Pour l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al dopée :

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al-X)} = \frac{E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al-X}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}}{2A} \quad (IV.12)$$

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Où  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}$  et  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}$  sont les énergies totales des systèmes d'interface sans et avec éléments d'alliage.  $E_{TiAl}^{slab}$  et  $E_{Ti_3Al}^{slab}$  sont les énergies totales des multicouches pures contenant seulement les surfaces de TiAl ou de Ti<sub>3</sub>Al.  $E_{Ti_3Al-X}^{slab}$  est l'énergie totale de la supercellule contenant les multicouches de la surface Ti<sub>3</sub>Al dopée. Comme tous les éléments X étudiés préfèrent occuper les couches Ti<sub>3</sub>Al (site Ti) de l'interface, le système Ti<sub>3</sub>Al-X était pris en considération comme référence.  $A$  est l'aire élémentaire de la surface.

Les résultats des énergies de clivage des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al sans et avec éléments de substitution (Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si) sont résumés dans le tableau IV. 6.

Tableau IV. 6. Les énergies de clivage  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-X (X= Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re).

	$\sigma_{cl}$ (J/m <sup>2</sup> )	$\Delta\sigma_{cl}$ (%)
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al (pure)	4.315	0%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Cr	4.324	+1%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Nb	4.285	-2%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Cu	4.313	-0.2%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Zn	4.310	-0.3%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Si	4.303	-1%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Mo	4.295	-1.5%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al-Re	4.276	-2.5%

L'énergie de clivage de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure est de l'ordre de 4.315 J/m<sup>2</sup>. Nous pouvons constater que l'incorporation des impuretés Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re diminue l'énergie de clivage, particulièrement, celle de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Re qui est nettement plus faible (4.276 J/m<sup>2</sup>). Ceci montre bien que les impuretés de Re peuvent améliorer significativement la ductilité des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al alors que l'impureté de Cr augmente légèrement l'énergie de clivage, indiquant que l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al peut être légèrement renforcée par les impuretés de Cr. Ce résultat est compatible avec celui de *Hamzab et al.* [15] qui ont rapporté un effet de renforcement bénéfique avec l'addition de Cr sur la résistance au fluage de l'alliage Ti-48Al. Cependant, *Jung et al.* [16] suggèrent que la couche de revêtement formée par les procédés de revêtement des alliages TiAl alliés avec le Cr a affiché une meilleure ductilité, ce qui est en contradiction avec notre résultat et celui obtenu par *Hamzab et al.* [15].

### IV.2.1.5. Structure électronique

#### IV.2.1.5. 1. Différence de la densité de charge

Pour révéler le comportement mécanique des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al et mieux visualiser la nature de la liaison interfaciale entre les éléments de la substitution et les éléments constituant l'alliage, il est intéressant d'illustrer les différences de la densité de charge interfaciale suivant les plans (0 $\bar{1}$ 0), (001) et (1 $\bar{1}$ 1) pour l'interface pure et alliée.

La différence de la densité de la charge électronique  $\Delta\rho$  est donnée par :

$$\Delta\rho = (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{(\text{libre})}) - (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{(\text{libre})}) \quad (\text{IV.13})$$

Où  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}$  et  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}$  sont la densité de charge totale avec et sans éléments d'alliage,  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{(\text{libre})}$  et  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{(\text{libre})}$  sont la densité de la charge totale des systèmes d'atomes libres.

- La figure IV.9 montre la redistribution de la densité de charge créée par l'introduction des éléments de substitution sélectionnés (X= Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si) à l'interface. Nous pouvons clairement voir une forte interaction entre les solutés de substitution X et les atomes premiers proches voisins de Ti et d'Al. La charge a été principalement transférée à la première et la deuxième couche interfaciale.

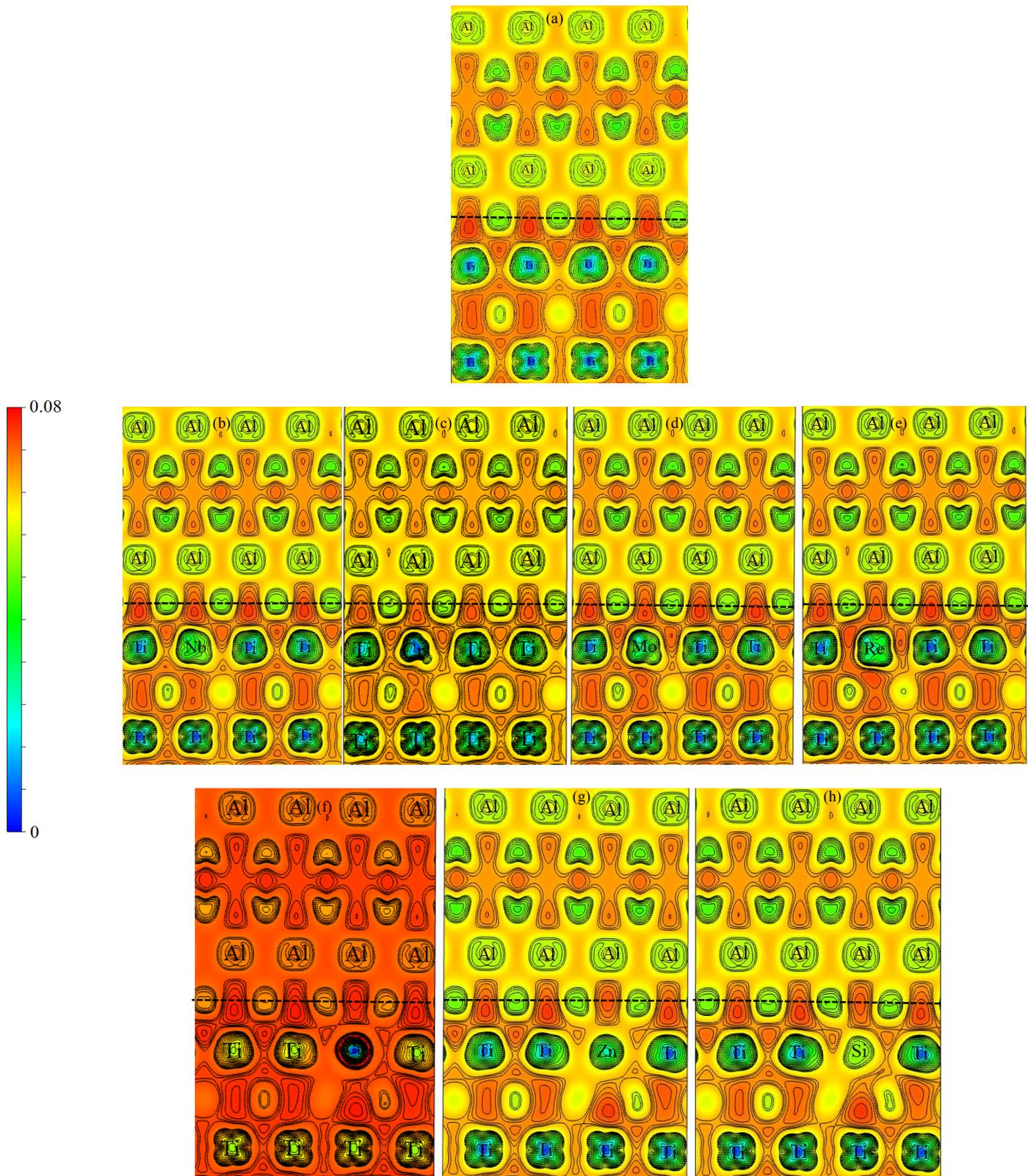


Figure IV.9. Les différences de la densité de charge des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al sans et avec éléments de substitution dans le plan  $(0 \bar{1} 0)$ . (a) interface pure, (b) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Nb, (c) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Cr, (d) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Mo, (e) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Re, (f) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Cu, (g) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Zn, (h) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Si.

- La figure IV.10 montre une section de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pure prise le long des plans (001) et ( $\bar{1}\bar{1}1$ ). Les contours de la densité de charge directionnelle sont répartis symétriquement entre les liaisons Ti-d-Ti-d. Par conséquent, les atomes de Ti ont une forte liaison covalente avec une faible liaison métallique entre les atomes de Ti—Al.

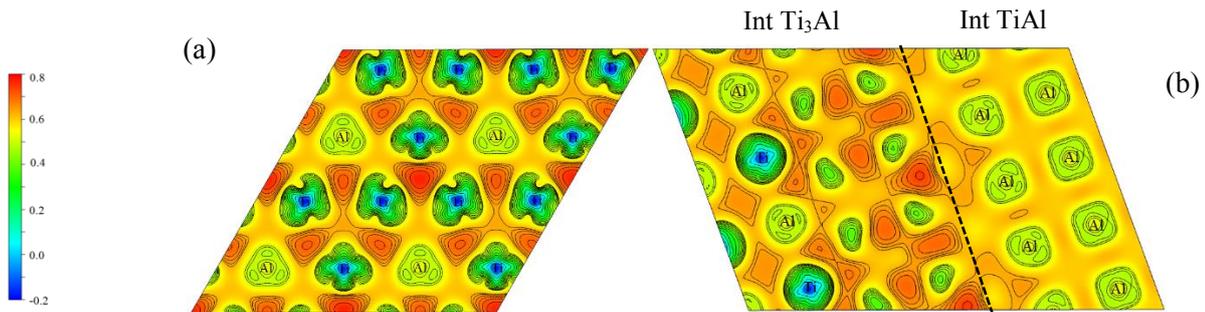


Figure IV.10. Les différences de la densité de charge électronique d'une section présentée la région interfaciale de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure dans le plan : (a) (001), (b) ( $\bar{1}\bar{1}1$ ).

- D'après les figures IV. 11 et IV. 12, la réduction de la densité de charge entre les atomes de Ti et d'Al et l'augmentation de la densité de charge entre X et les atomes premiers proches voisins de Ti et d'Al indiquent l'affaiblissement du transfert de charge entre le Ti et l'Al dans les liaisons X-Ti / X-Al. En outre, la substitution des solutés X et les atomes premiers proches voisins de Ti révèlent une accumulation excessive de charges directionnelles des liaisons X—Ti, mais la somme des charges de X à Al est plus faible.

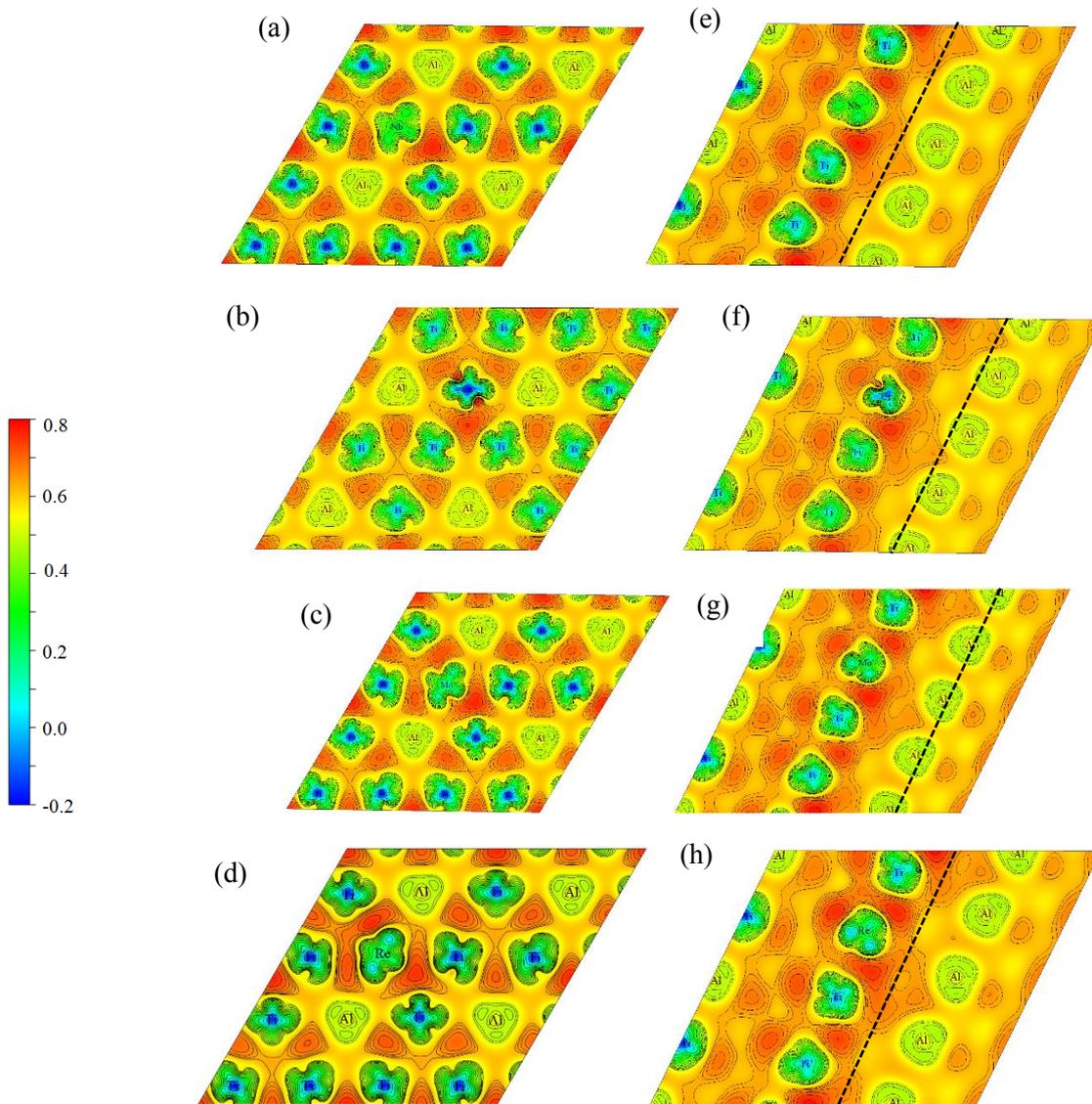


Figure IV.11. Les différences de la densité de charge électronique d'une section présentée la région interfaciale de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-X (X= Nb (a), Cr (b), Mo (c), Re (d)) dans le plan (001) et (X= Nb (e), Cr (f), Mo (g), Re (h)) dans le plan (111).

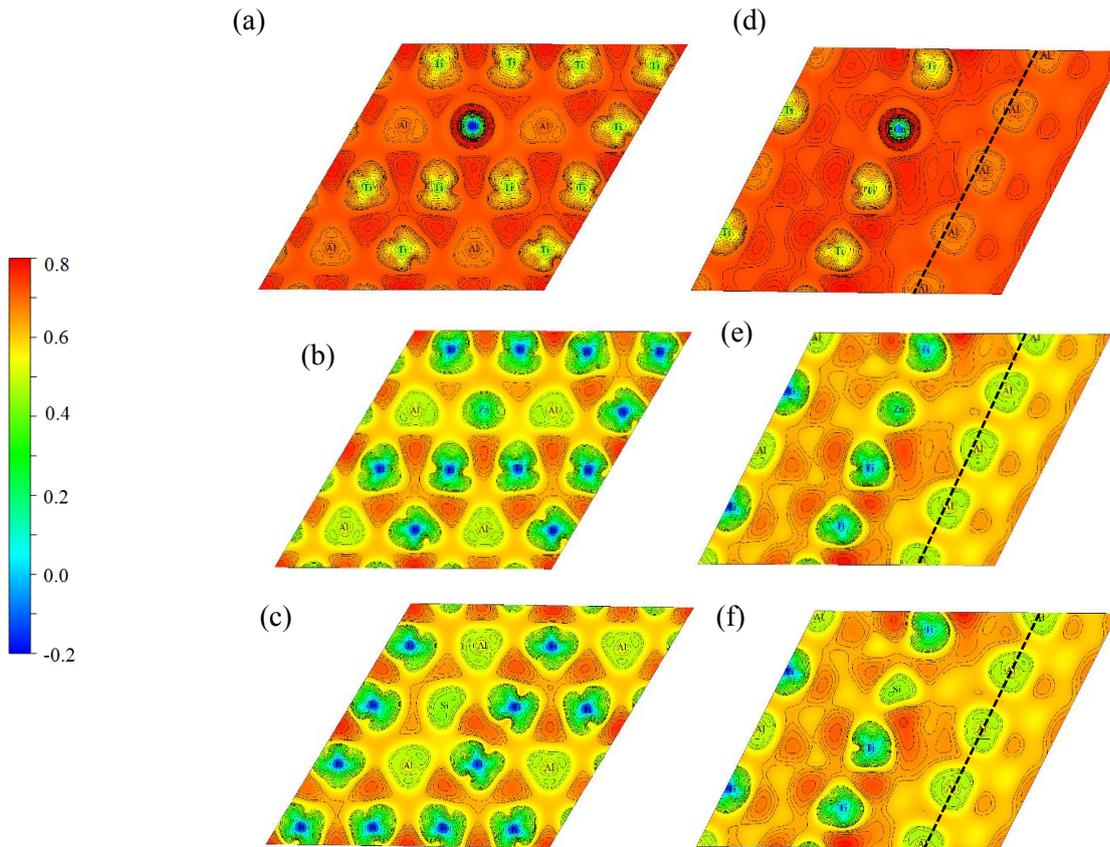


Figure IV.12. Les différences de la densité de charge électronique d'une section présentée la région interfaciale de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-X (X= Cu (a), Zn (b), Si (c)) dans le plan (001) et (X= Cu (d), Zn (e), Si (f)) dans le plan ( $1\bar{1}1$ ).

- En comparant les différences de la densité de charge tracées dans le plan (001) et celles dans le plan ( $1\bar{1}1$ ), nous constatons que la région interfaciale de TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X possède plus d'électrons dans le plan ( $1\bar{1}1$ ) que dans le plan (001). Ces électrons sont principalement induits par les éléments de substitution, puisque les éléments X ont tendance à se lier au Ti et on trouve plus d'atomes de Ti localisés dans le plan ( $1\bar{1}1$ ). On peut également observer une accumulation de charge plus faible entre les couches Ti<sub>3</sub>Al et TiAl d'interface, ce qui montre la caractéristique d'une liaison covalente faible. Par conséquent, la liaison à l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X reste principalement métallique. Par ailleurs, le nombre de contours directionnels autour des atomes de Ti est plus réduit lorsque nous substituons le Ti par les atomes de Re, ce qui indique que l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Re est plus ductile. Cette observation est tout à fait cohérente avec le résultat de l'énergie de clivage. Du point de vue ordre de liaison, un travail par les méthodes du premier principe a pu démontrer que la ductilité de la phase  $\gamma$ -TiAl dopée avec (M= Cu, Zn, Mo, Re) est bénéfique car elle induit une forte amélioration de la liaison M-d-Ti-d [17].

### IV.2.1.5. 2. Fonction de Localisation Electronique (ELF)

La fonction de localisation électronique est une mesure de la possibilité de trouver une paire d'électrons dans une région de l'espace, ce qui forme une liaison chimique [18]. Cette fonction ne dépend pas de la densité électronique de Kohn-Sham mais de la topologie, i.e. de la structure cristalline. Imaginons un système hypothétique où l'espace est divisé en régions appelées (bassins de localisation) égales aux nombres de paires d'électron. Si nous choisissons une région, on est sûr et certain de trouver une et une seule paire d'électron, ainsi la probabilité de trouver une paire d'électron est maximale et égale à 1. Si cette fonction est décrite par un déterminant de Slater, l'ELF est égale à 1 à l'intérieur de cette région et à 0 aux bords.

Pour un système réel, la probabilité de trouver une paire d'électrons peut ne pas atteindre sa valeur maximale, et l'ELF peut ne pas atteindre ses valeurs limites. Cependant, par définition, la fonction ELF prend dans chaque point de l'espace une valeur comprise entre 0.0 et 1.0.

Cette fonction est définie comme suit :

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + (D(r) + D_0(r))^2} \quad (VI.14)$$

Où :  $D(r)$  est la densité d'énergie cinétique locale excédentaire due à la répulsion de Pauli et  $D_0(r)$  est celle d'un gaz d'électrons homogène.

En général, les valeurs ELF tendent à 1.0 et 0.5 dans les régions où les électrons sont respectivement entièrement localisés et entièrement délocalisés. Alors que la valeur ELF proche de 0.0 se réfère à une très faible densité de charge [19].

Les figures IV.13 (a-g) montrent la projection des contours ELF sur le plan contenant les défauts de substitution.

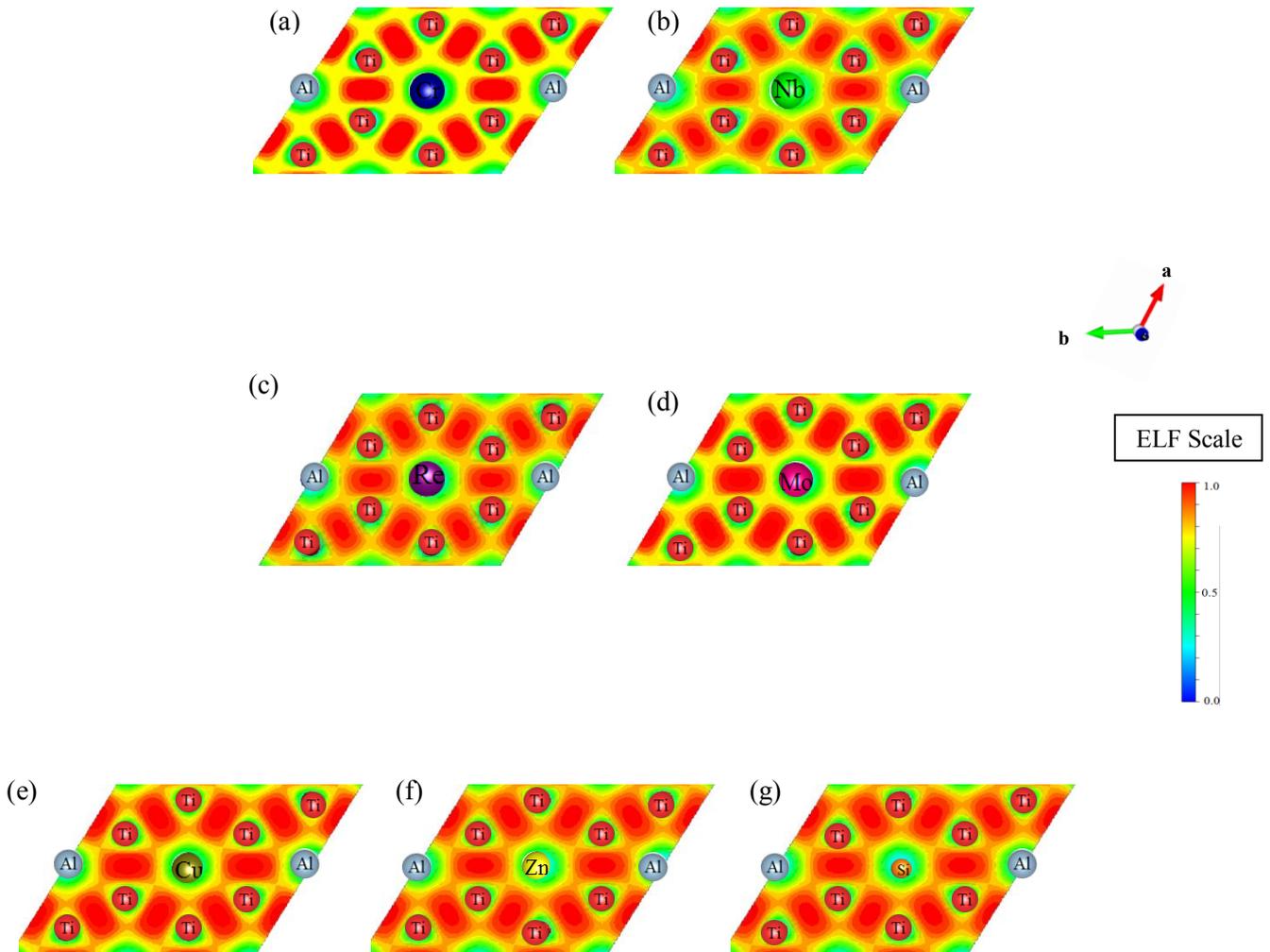


Figure IV. 13: Les contours de la fonction de localisation des électrons pour la région interfaciale des systèmes TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X= Cr (a), Nb (b), Re (c), Mo (d), Cu (e), Zn (f), Si (g)) dans un plan perpendiculaire au plan parallèle à la direction (0001), contenant les impuretés, l'Al et plusieurs atomes de Ti. L'échelle ELF est telle que l'obscurité signifie de grandes valeurs d'ELF et que la lumière signifie une faible valeur d'ELF.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Les valeurs ELF dans différentes régions peuvent être visualisées par différentes couleurs dans la fonction ELF. Nous remarquons que les électrons sont bien localisés entre les atomes de Ti, et que le gaz électronique homogène est largement distribué autour des réseaux de titane. Une valeur élevée d'ELF ( $\sim 0,8$ ) indique la localisation de la charge électronique pour former la liaison Ti-Ti. D'autre part, la distorsion de la région de distribution de la charge entre X et Ti présente des valeurs ELF inférieures à 0.5. Cela indique que la probabilité de trouver une paire d'électrons ayant le même spin est importante, ce qui suggère que la liaison entre les impuretés et le titane, qui est faible ; pourrait être de nature métallique. Dans le cas du système TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Cr (Figure IV.13 (a)), nous constatons qu'il existe des valeurs ELF relativement importantes entre les atomes de Ti et de Cr, ce qui indique des interactions Ti-Cr partiellement covalentes, pouvant ainsi renforcer légèrement l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. L'analyse effectuée par la technique ELF projette largement la densité de charge de redistribution créée par l'incorporation des solutés sélectionnés, et les résultats des énergies de clivage discutés ci-dessus.

IV.2.2. Impact de l'insertion des solutés (B, C, N, O)

IV.2.2.1. Le site préférentiel

Afin d'examiner l'occupation des solutés d'insertion, nous nous sommes intéressés à calculer les énergies de formation pour chaque configuration en prenant en compte seulement les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques car le rayon atomique des atomes considérés (B, C, N, O) est plus faible que celui du Ti et/ou Al (Figures IV.14 à IV.16).

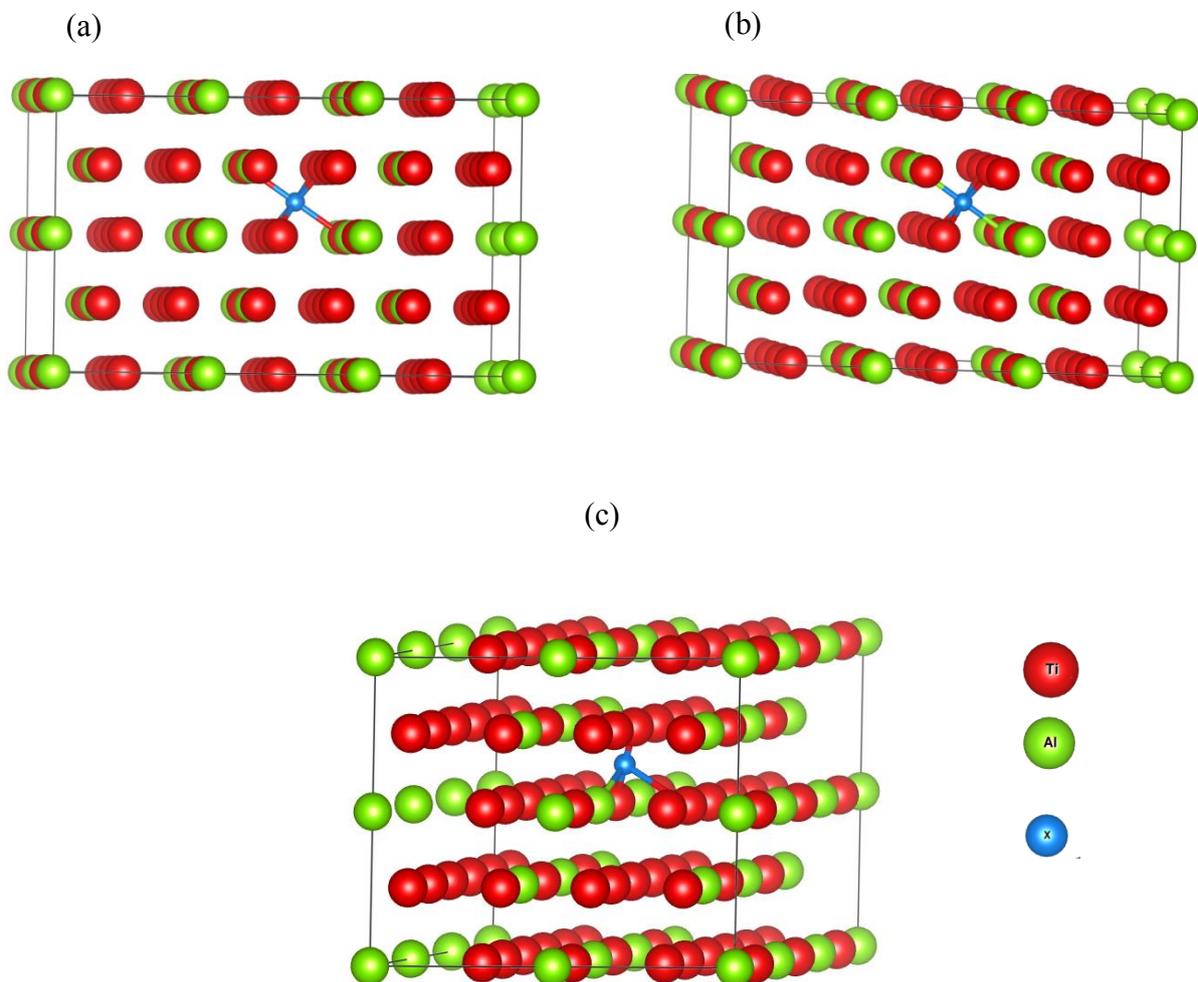


Figure IV.14 : Les configurations des positions interstitielles des solutés X= B, C, N, O dopées la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al massif: (a) Octa (6Ti), (b) Octa (4Ti-2Al), (c) Tetra (3Ti-1Al).

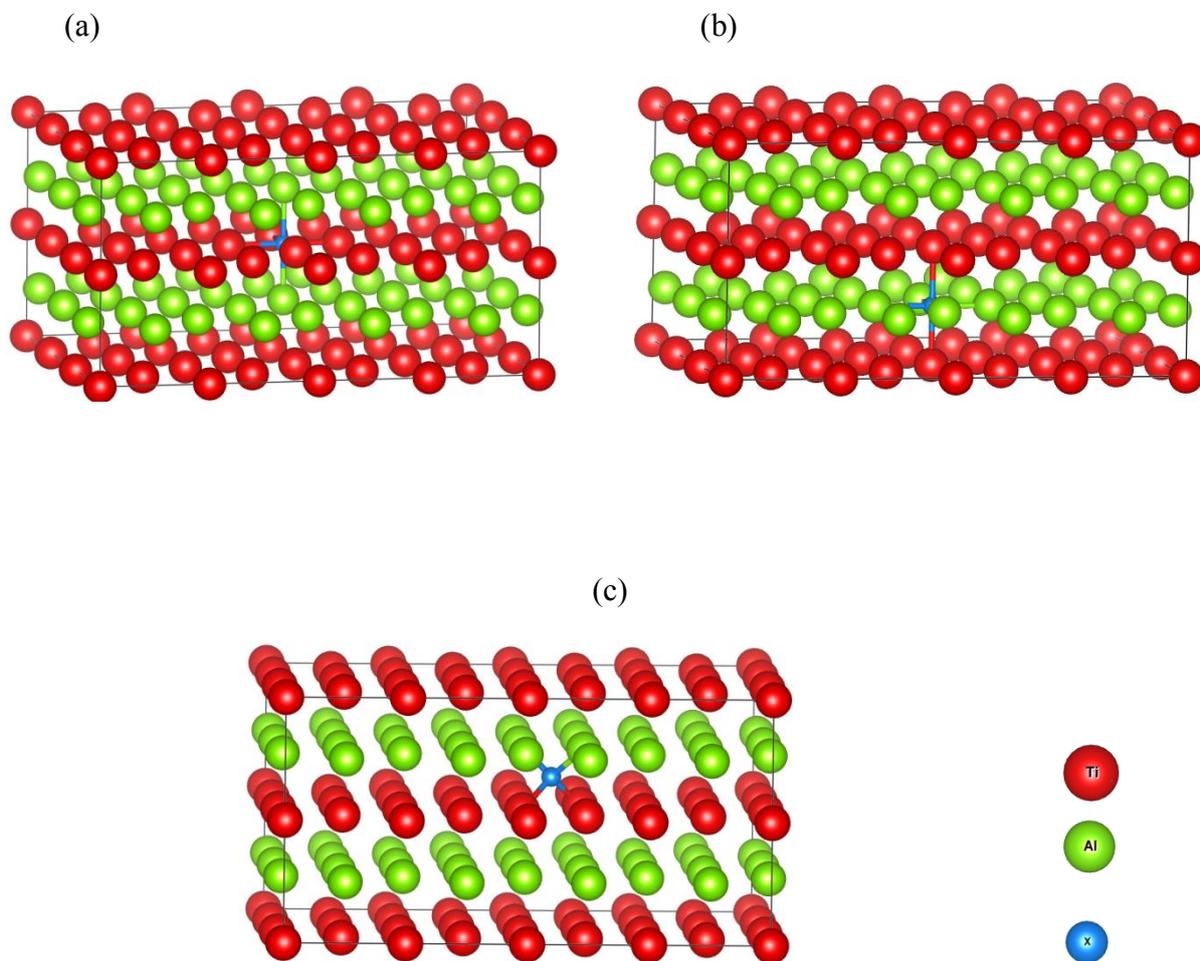


Figure IV.15 : Les configurations des positions interstitielles des solutés X= B, C, N, O dopées la phase  $\gamma$ -TiAl massif: (a) Octa (4Ti-2Al), (b) Octa (2Ti-4Al), (c) Tetra (2Ti-2Al).

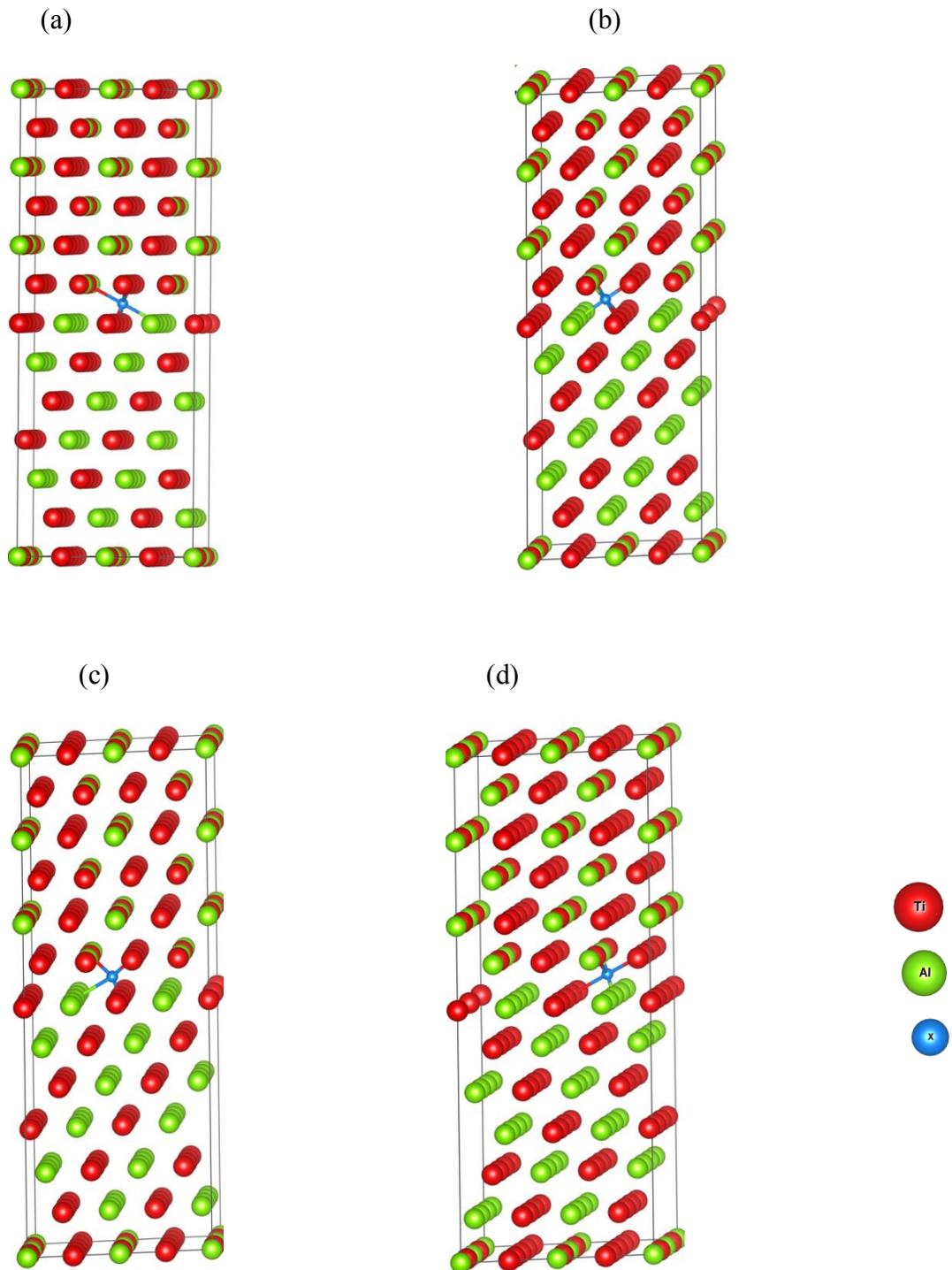


Figure IV.16 : Les configurations des positions interstitielles des solutés X= B, C, N, O dopées l'interface TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001): (a) Octa (5Ti-1Al), (b) Octa (4Ti-2Al), (c) Tetra (3Ti-1Al), (d) Tetra (2Ti-2Al).

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

L'énergie de formation des impuretés interstitielles en massif et à l'interface peut être calculée selon les équations suivantes :

$$E_f = E_{totale}(TiAl - X) - E_{totale}(TiAl) - E_X \quad (IV.15)$$

$$E_f = E_{totale}(Ti_3Al-X) - E_{totale}(Ti_3Al) - E_X \quad (IV.16)$$

$$E_f = E_{totale}(TiAl/Ti_3Al - X) - E_{totale}(TiAl/Ti_3Al) - E_X \quad (IV.17)$$

Où  $E_{totale}(TiAl - X)$  et  $E_{totale}(TiAl)$  sont les énergies totales des supercellules de la phase TiAl avec et sans impuretés.  $E_{totale}(Ti_3Al-X)$  et  $E_{totale}(Ti_3Al)$  sont les énergies totales des supercellules de la phase Ti<sub>3</sub>Al avec et sans impuretés.  $E_{totale}(TiAl/Ti_3Al - X)$  et  $E_{totale}(TiAl/Ti_3Al)$  sont les énergies totales des supercellules d'interface avec et sans impuretés.  $E_X$  est l'énergie totale des éléments étudiés (B, C, N, O).

Les résultats des énergies de formation sont énumérés dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7: Les énergies de formation calculées pour les solutés dans les phases TiAl et Ti<sub>3</sub>Al en massif et à l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

	désignation	Energies de formation (eV)			
		B	C	N	O
$\gamma$ -TiAl	Octa (4Ti-2Al)	0.034	-0.700	-2.631	-3.514
	Octa (2Ti-4Al)	1.243	0.856	-1.134	-2.403
	Tetra (2Ti-2Al)	2.151	1.384	-0.978	-2.518
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	Octa (6Ti)	-0.780	-2.094	-3.545	-4.792
	Octa (4Ti-2Al)	0.247	-0.744	-2.142	-3.864
	Tetra (3Ti-1Al)	1.855	1.524	-1.928	-3.408
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al interface	Octa (5Ti-1Al)	1.750	-1.640	-2.936	-3.605
	Octa (4Ti-2Al)	1.752	-0.895	-2.849	-3.556
	Tetra (3Ti-1Al)	2.345	0.567	-2.758	-3.474
	Tetra (2Ti-2Al)	2.897	1.543	-2.493	-3.403

Les énergies de formation montrent que les systèmes dopés qui possèdent une valeur négative sont thermodynamiquement plus stables. A partir de ce tableau, on peut voir que les impuretés B, C, N, O ont tendance à occuper la configuration octaédrique riche en Ti, entourée par six atomes de Ti dans la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al; ce qui donne une énergie de formation plus faible d'environ -0.780 eV, -2.094 eV, -3.545 et -4.792 eV respectivement. L'étude de *Menand et al.* [20] a mis en évidence que les impuretés de l'oxygène occupent les sites interstitiels octaédriques dans les structures compactes.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

L'énergie de formation de (X) à l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al est plus faible lorsque le site octaédrique riche en Ti est délimité par un octaèdre dont les sommets sont constitués de 5 atomes de Ti et un atome d'Al. En outre, nous constatons que la tendance d'occupation de ces impuretés est comme suit:  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al >  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al >  $\gamma$ -TiAl. Cette observation est due au fait que la plupart des impuretés interstitielles vont se dissoudre dans la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al en raison de la présence intrinsèque des cavités octaédriques de Ti. Tandis que, les autres phases ne sont pas constituées de ces sites intrinsèques; ce qui suggère que les atomes B, C, N et O préfèrent se lier avec les atomes de Ti plutôt qu'avec les atomes d'Al. Cette conclusion est en accord avec les observations expérimentales disponibles dans la littérature [13, 21, 22]. Cela peut être attribué au fait que la différence d'électronégativité entre les impuretés de B (2.04), C (2.55), N (3.04), O (3.44) et Ti (1.54) est plus importante que celle avec Al (1.61). On constate expérimentalement que la solubilité des atomes interstitiels tels que C, N, O en phase  $\gamma$ -TiAl est considérée comme faible (de l'ordre de 2.5 at. %). Ce qui n'est pas le cas pour la phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, la solubilité de l'azote (N) est de l'ordre de 2.3 at. % à température ambiante et 3.5 at. % à 900°C [23].

### IV.2.2.2. Les énergies d'interface

Selon les calculs de l'énergie de formation, la configuration interstitielle la plus stable de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al est lorsque le site octaédrique riche en Ti est entouré par un octaèdre avec des sommets constitués de 5 atomes de Ti et 1 atome d'Al, comme le montre la figure IV.17.

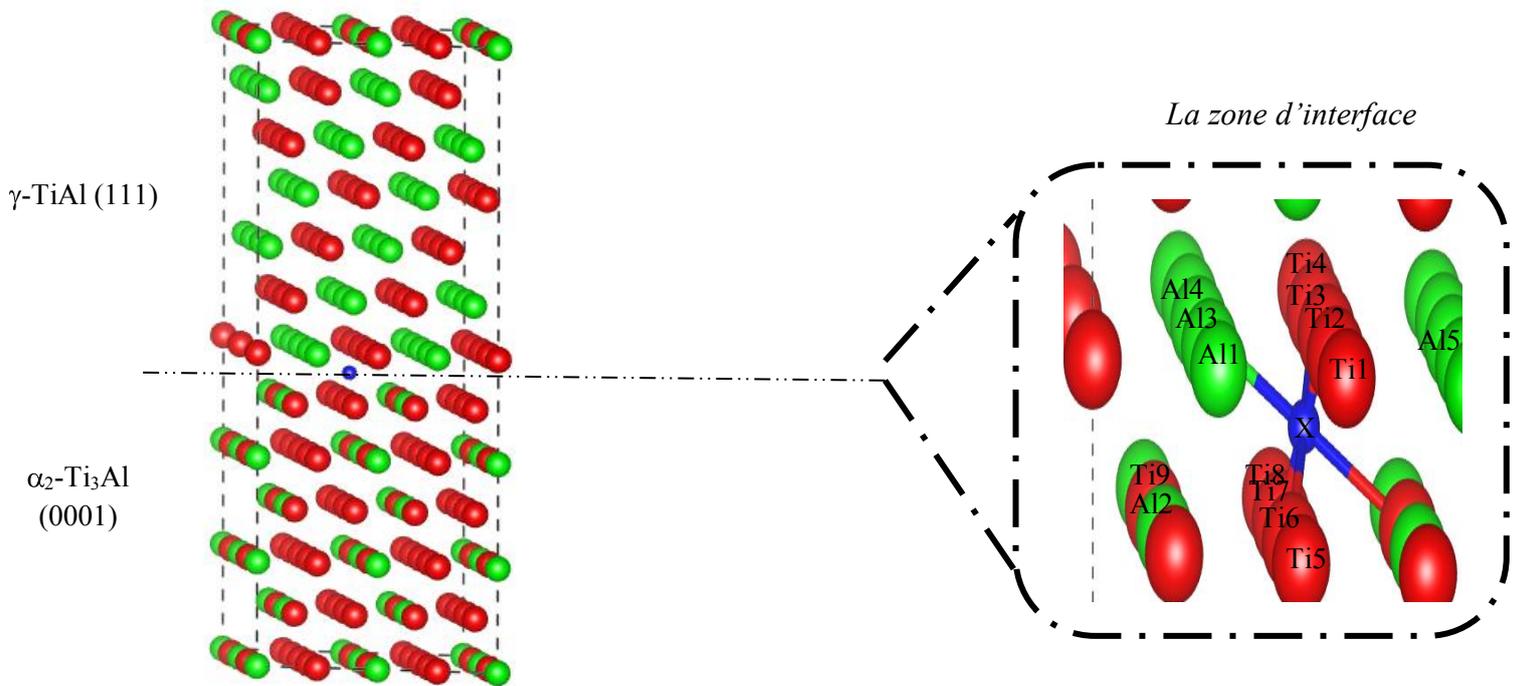


Figure IV. 17: Structure schématique de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al dopée par les éléments mineurs (X= B, C, N, O) occupants la configuration la plus stable.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Afin de voir l'effet des solutés sur la stabilité énergétique des systèmes d'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, nous avons évalué l'énergie interfaciale des impuretés en insertion à partir de l'équation suivante:

$$\sigma_{int} = \frac{E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{tot} - E_{TiAl}^{bulk} - E_{Ti_3Al}^{bulk} - E_X}{2A} \quad (IV.18)$$

Où  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{tot}$  et  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{tot}$  sont les énergies totales des systèmes d'interface sans et avec les éléments d'insertion.  $E_{TiAl}^{bulk}$  et  $E_{Ti_3Al}^{bulk}$  sont les énergies totales des supercellules pures des phases TiAl and Ti<sub>3</sub>Al contenant 96 atomes.

Dans le but d'évaluer l'énergie interfaciale expérimentalement, Yoo et Fu [24] ont analysé les réactions de dissociation des dislocations applicables à la formation des macles de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al en utilisant des énergies des défauts planaires et des constantes élastiques à température ambiante et élevée. Ils ont estimé une énergie interfaciale d'environ 100 mJ/m<sup>2</sup>. L'énergie d'interface calculée pour l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al augmente respectivement à 132 mJ/m<sup>2</sup> et 143 mJ/m<sup>2</sup>, d'environ +03% et +12% avec l'incorporation de B et C, comme le montre la figure IV.18, en comparaison avec celle de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pure. En revanche, l'énergie interfaciale diminue à 112 mJ/m<sup>2</sup> et 101 mJ/m<sup>2</sup> d'environ -13% et -21% pour les systèmes TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X= N, O), respectivement. Ce résultat révèle que la stabilité de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al est renforcée par l'incorporation de N et d'O. Elle est nettement meilleure dans le cas de l'oxygène.

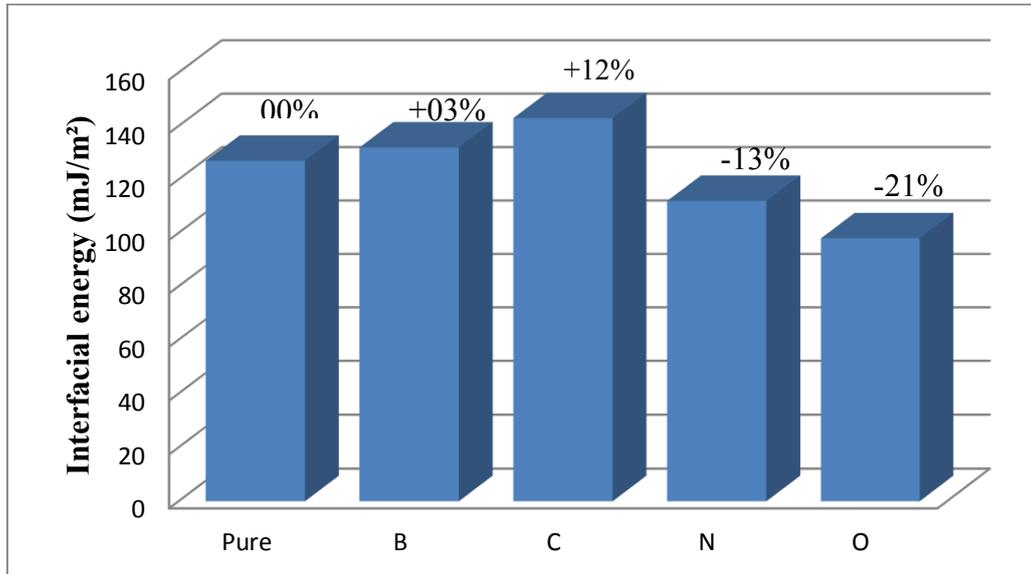


Figure IV. 18: Les énergies d'interface TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001)-X (X= B, C, N, O) correspondantes à leurs sites préférés.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

### IV.2.2.3. Les énergies de clivage

Pour mieux comprendre le comportement mécanique de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, nous avons calculé l'énergie de clivage de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al avec les solutés suivants (X= B, C, N, O) occupants la position préférable *Octa* (*5Ti-1Al*) à l'interface; comme le montre la figure IV.17. L'énergie de clivage est définie comme étant l'énergie nécessaire par unité de surface pour séparer le solide en deux moitiés semi-infinies en créant deux surfaces, en négligeant le degré de liberté de la diffusion. Cette mesure nous permettra d'évaluer la force de liaison à l'interface directement en présence des solutés à l'interface des deux phases majeures des aluminures de titane.

Dans cette étude, les énergies de clivage à l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-X avec les solutés en insertion sont calculées par:

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al-X)} = \frac{E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al-X}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}}{2A} \quad (IV.19)$$

Où  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}$  est l'énergie totale du système d'interface dopée.  $E_{TiAl}^{slab}$  et  $E_{Ti_3Al-X}^{slab}$  sont les énergies totales des slabs de la phase TiAl pure et la phase Ti<sub>3</sub>Al dopée contenant 96 atomes.

Les résultats de l'énergie de clivage de chaque système sont énumérés dans le tableau IV.8. Cette énergie augmente légèrement avec l'incorporation de B, N et O à l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al jusqu'à 4371 mJ/m<sup>2</sup>, 4391mJ/m<sup>2</sup> et 4380 mJ/m<sup>2</sup>; ce qui implique un renforcement de l'interface  $\gamma$ -TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X= B, N, O). La séparation du B, N et O pourrait donc améliorer la résistance mécanique des systèmes d'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. Alors qu'elle diminue encore à 4278 mJ/m<sup>2</sup> après l'ajout de C, ce qui implique que l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-C est affaiblie et que la ségrégation du carbone pourrait améliorer la ductilité des systèmes d'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. Ceci suggère que la présence de ces impuretés bloquera la mobilité des dislocations, à l'exception du carbone qui peut améliorer la ductilité.

Tableau IV.8 : Les énergies de clivage  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-X (X= B, C, N, O).

Systèmes	$\sigma_{cl}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\Delta \sigma_{cl}$
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (pure)	4314	00%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-B	4371	+0.2%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-C	4278	-2.0%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-N	4391	+0.3%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al-O	4380	+0.2%

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

En étudiant le mécanisme de l'influence intrinsèque de X à l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, nous pouvons voir que les longueurs des liaisons augmentent avec l'incorporation des éléments mineurs. Les distances calculées Ti-Ti, Al-Al et Ti-Al traversant les systèmes interfaciaux TiAl/Ti<sub>3</sub>Al dopés et non-dopés sont indiquées dans le tableau IV.9. Les longueurs des liaisons des atomes premiers proches voisins sont supérieures à celles des atomes deuxièmes proches voisins, cela implique une diminution de la force des liaisons au niveau de l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al entourant les éléments dopants X.

Tableau IV.9 : Les longueurs des liaisons Ti-Ti, Al-Al et Ti-Al traversant l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al pour les systèmes purs et dopés.

	Système pur	Dopé avec B	Dopé avec C	Dopé avec N	Dopé avec O
Ti <sub>1</sub> -Ti <sub>5</sub> / Ti <sub>4</sub> -Ti <sub>8</sub>	2.773	2.785	2.783	2.786	2.796
Ti <sub>3</sub> -Ti <sub>7</sub> / Al <sub>4</sub> -Ti <sub>9</sub>	2.770	2.834	2.863	2.775	2.779
Ti <sub>2</sub> -Ti <sub>6</sub>	2.783	3.156	2.912	2.842	2.999
Al <sub>1</sub> - Al <sub>2</sub>	2.807	2.842	2.832	2.843	2.828
Al <sub>2</sub> - Al <sub>3</sub>	2.781	2.775	2.762	2.744	2.748
Ti <sub>6</sub> -Al <sub>2</sub>	2.821	2.843	2.851	2.834	2.830
Ti <sub>3</sub> -Al <sub>1</sub> / Ti <sub>2</sub> -Al <sub>5</sub>	2.820	2.924	2.928	2.914	2.861
Ti <sub>9</sub> -Al <sub>2</sub>	2.843	2.864	2.861	2.864	2.866
Ti <sub>3</sub> -Al <sub>4</sub>	2.822	2.871	2.892	2.919	2.889
Ti <sub>7</sub> -Ti <sub>9</sub>	2.895	2.908	2.912	2.914	2.974

### IV.2.2.4. Les énergies de ségrégation

L'énergie de ségrégation des impuretés interstitielles à une interface est définie par la capacité ou la tendance des éléments X à se séparer depuis la région massive à la région interfaciale. Le comportement de ségrégation possède une nature thermodynamique. Il faut noter que l'énergie de ségrégation pourrait être changée non seulement avec le temps et la température, mais aussi avec les éléments d'alliage [25].

- L'énergie de ségrégation est évaluée par les équations suivantes :

$$E_{seg}^{X-TiAl} = E_{\text{Interface}}(\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}) - E_{bulk}^{X-TiAl} \quad (\text{IV.20})$$

$$E_{seg}^{X-Ti_3Al} = E_{\text{Interface}}(\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}) - E_{bulk}^{X-Ti_3Al} \quad (\text{IV.21})$$

Où  $E_{\text{Interface}}(\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X})$  est l'énergie totale de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al avec les solutés situés dans la position la plus stable.  $E_{bulk}^{X-TiAl}$  et  $E_{bulk}^{X-Ti_3Al}$  sont les énergies totales pour les phases TiAl et Ti<sub>3</sub>Al en massif dopées avec les solutés.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

La variation de l'énergie de ségrégation est représentée dans la figure IV.19. La valeur négative de l'énergie de ségrégation pour les systèmes étudiés TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X= C, N, O) indique que les atomes d'alliage ont tendance à se positionner depuis l'environnement des phases massives à la région interfaciale. Cependant, elle montre une tendance opposée pour le cas TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-B.

La tendance à la ségrégation des éléments d'alliage vers l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al peut être donnée comme une séquence de  $B < C < N < O$ . Les éléments mineurs B et C ont une tendance plus faible à se positionner dans la région d'interface que les autres éléments. Les interfaces dopées avec ces deux éléments ont une instabilité relativement plus élevée.

On peut conclure que les éléments étudiés ici ont un impact significatif sur la différence d'énergie potentielle dans la région interfaciale par rapport aux phases en massif, ce qui peut affaiblir les liaisons à l'interface.

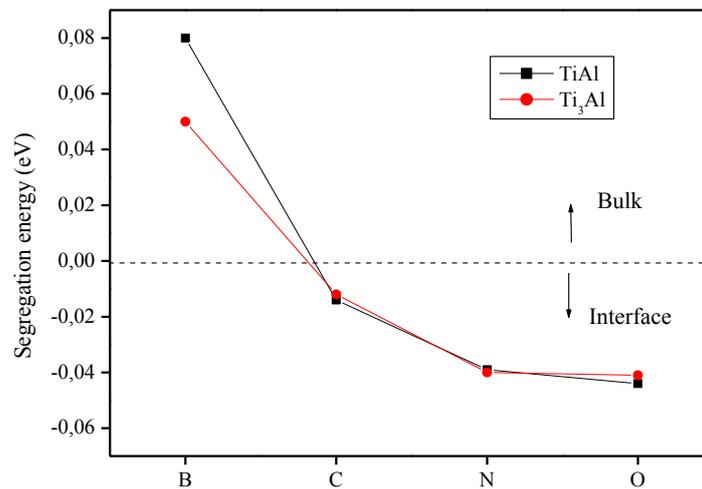


Figure IV.19: L'énergie de ségrégation des atomes B, C, N et O.

### IV.2.2.5. Structure électronique

Le comportement mécanique d'une interface est étroitement associé à la liaison de l'interface atomique. Pour mieux comprendre la nature de la liaison, nous avons utilisé la différence de la densité de charge pour l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure et dopée aux éléments mineurs X.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

La différence de la densité de charge est définie comme suit:

- Pour l'interface pure :

$$\Delta\rho = (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{(\text{libre})}) \quad (\text{IV.22})$$

- Pour l'interface dopée :

$$\Delta\rho = (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{(\text{libre})}) - (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{(\text{libre})}) \quad (\text{IV.23})$$

Où  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}$  et  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}$  sont la densité de charge totale avec et sans éléments d'insertion,  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{(\text{libre})}$  et  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{(\text{libre})}$  sont la densité de charge totale des systèmes d'atomes libres.

Les contours de la différence de la densité de charge ont été tracés sur le plan (110) pour l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure et dopée (X) et sont illustrés sur les figures IV.20 et IV.21. A partir de la différence de la densité de charge, on peut évidemment identifier une redistribution de la densité de charge induite principalement par les impuretés interstitielles (X= B, C, N, O) à l'interface  $\gamma/\alpha_2$ .

La figure IV.20 révèle un déplacement directionnel de la charge électronique entre les atomes de Ti, reflétant un fort caractère covalent directionnel entre les liaisons Ti-Ti dans la région interfaciale pure.

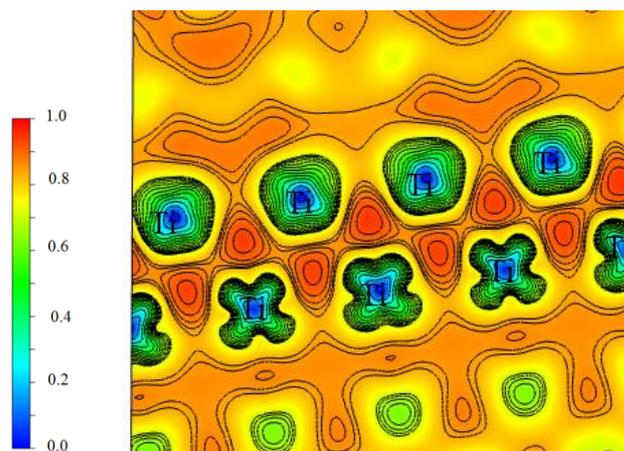


Figure IV. 20: La différence de la densité de charge électronique de la région interfaciale de l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al pure.

## Chapitre IV : Simulation du modèle interfacial $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al à l'échelle atomique

Dans la figure IV.21 (a-b-c-d), l'accumulation de la charge est visible dans la région entre les impuretés X et les atomes premiers proches voisins de Ti. Ceci implique l'augmentation des interactions des liaisons Ti-X indiquant la formation d'une liaison directionnelle X-Ti. De plus, la réduction de la densité de charge entre les sites Al et son augmentation entre les atomes X et les atomes de Ti proches voisins confirment que les électrons sont transférés des régions des liaisons Ti—Ti vers les liaisons Ti—X, ce qui affaiblit la liaison d-d des atomes de Ti. Par conséquent, les atomes interstitiels préfèrent se lier avec les atomes de Ti, ce qui favorise énergétiquement l'occupation de l'octaèdre (*5Ti-1Al*); comme il a été mentionné dans l'énergie de formation calculée ci-dessus.

Enfin, on peut conclure que l'effet global des impuretés interstitielles (B, C, N, O) est l'augmentation de la force des liaisons interfaciales ( $\gamma/\alpha_2$ ). Le renforcement induit par les impuretés X des alliages TiAl pourrait être dû à l'affaiblissement des interfaces ainsi qu'à l'immobilité des dislocations.

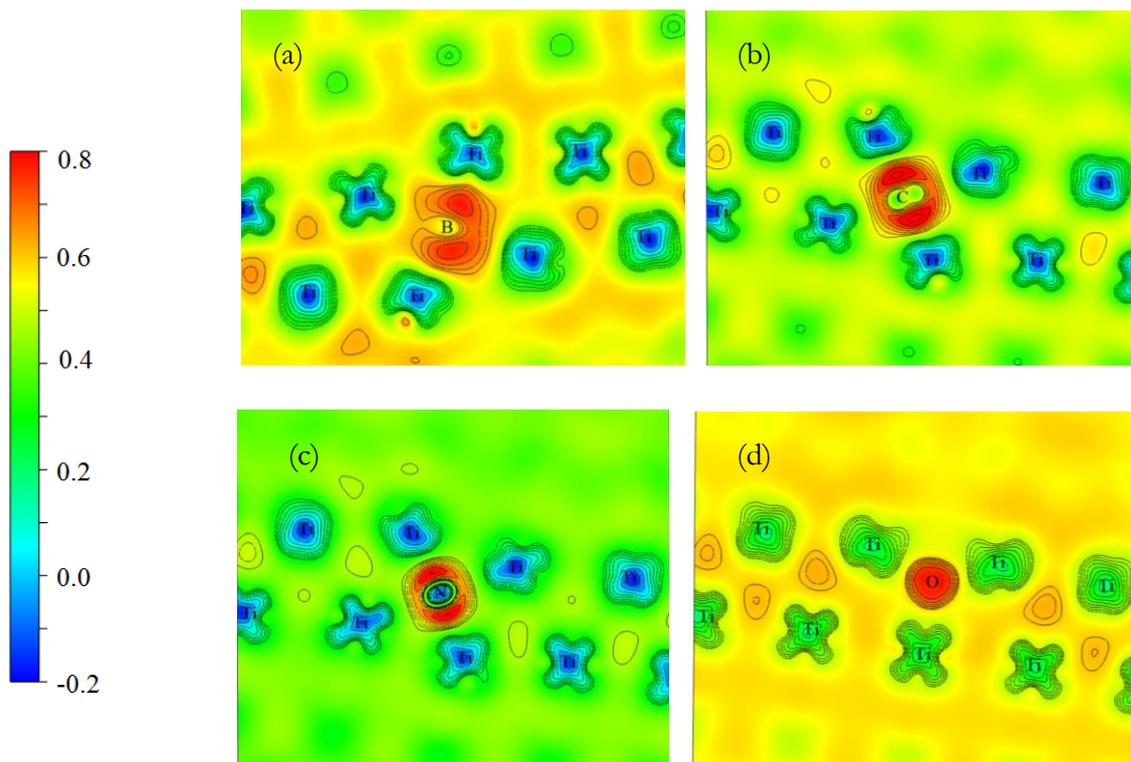


Figure IV. 21: La différence de la densité de charge des systèmes interfaciaux TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X= B (a), C (b), N (c), O (d)).

### IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés interfaciales du système  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al en présence des solutés en substitution et en insertion à l'interface ont été étudiées de façon détaillée. Dans un premier temps, on a étudié l'occupation des sites pour chaque configuration. Ensuite, nous avons analysé les énergies interfaciales dans le but de voir l'effet de ces solutés sur la stabilité des interfaces. Enfin, nous avons examiné les énergies de clivage de ces systèmes ainsi que leurs structures électroniques pour pouvoir prévoir l'influence de la substitution et de l'insertion des éléments sur leur comportement mécanique.

### IV.4. Références bibliographiques

- [1] H. Inui, A. Nakamura, M.H. Oh, M. Yamaguchi, (1992), *Phyl. Mag. A*, 66, 557-73.
- [2] S. Zghal, A. Menand, A Couret, (1998), *Acta Mater.*, 46, 5899.
- [3] R. Porizek, S. Znam, D. Nguyen-Mahn, V. Vitek, (2003), *Mat. Res. Sec.*, 753.
- [4] J. Li, (1963), *Trans. Metall. Soc. AIME*, 277, 239.
- [5] F. Appel, R. Wagner, (1998), *Mater. Sci. Eng.*, R22, 187.
- [6] F.D. Fischer, T. Waitz, Ch. Scheu, L. Cha. G. Dehme, (2010), *Intermetallics* 18, 509-17.
- [7] Y. Koizumi, A. Sugihara, H. Tshuhiya, Y. Minamino, (2010), *Acta Mater.*, 58, 2876-86.
- [8] T. Klein, B. Rashkova, D. Holec, H. Clemens, S. Mayer, (2016), *Acta Mater.*, 110, 236-245.
- [9] Y. W. Kim, (1989), *JOM*, 41, 24-30.
- [10] R. Rajendra Zope, Y. Mishin, (2003), *Phys. Rev. B*, 68, 024102.
- [11] M. Kanani, A. Hartmaier, R. Janisch, (2014), *Intermetallics*, 54, 154-163.
- [12] Y. Zheng, L. Zhao, K. Tangri, (1992), *Sci. Metall. Mater.*, 26, 219.
- [13] T. Klein, H. Clemens, S. Mayer, (2016), *Materials*, 9, 755.
- [14] M. Lamirand, J. Bonnentien, G. Ferriere, S. Guerrin, (2007), *Scripta Mater.*, 6, 325-8.
- [15] E. Hamzah, M. Kanniah, M. Harun, (2007), *J. Mater. Sci.*, 42, 9063-9069.
- [16] H.G. Jung, D. J. Jung, K.Y. Kim, (2002), *Surf. Coat. Technol.*, 154, 75-81.
- [17] O. Ouadah, G. Merad, F. Saidi, S. Mendi, M. Dergal, (2020), *Mater. Chem. Phys.*, 242, 122455.
- [18] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, (1992), *H.G.V. Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 187.
- [19] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, (1996), *Can. J. Chem.* 74, 1088-1096.

- [20] **A. Menand, A. Huguet, A. Nerac-Partaix**, (1996), *Acta Mater.*, 44, 4729-4739.
- [21] **T. Zhang, Z. Wu, R. Hu, F. Zhang, R. H. Kou, J. Li**, (2016), *Mater. Design.*, 103, 100-105.
- [22] **M. Lamirand, J.-L. Bonnentien, P. Kiarm**, (2006), *Metall. Mater. Trans. A*, 37, 2369.
- [23] **C.Y. Nam, D. M. Wee, P. Wang, K.S. Kumar**, (2002), *Intermetallics*, 10, 113-127.
- [24] **M. Yoo and C. Fu**, (1998), *Metall. Mat. Transa A*, 29, 49-63.
- [25] **P.Y. Hou**, (2008), *Annu. Rev. Mater. Res.*, 38, 275-98.



## CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'impact des solutés sur le comportement de l'intermétallique « TiAl » soumis à des contraintes a guidé ce travail de thèse par le biais d'une étude théorique basée sur la fonctionnelle de la densité. Cette démarche s'est appuyée sur la simulation d'un modèle expérimental basé sur des travaux antérieurs dédiés à la compréhension des comportements de ces matériaux pour la conception des moteurs aéronautiques et automobiles.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les propriétés principales de façon général des intermétalliques à base d'aluminium. Du fait de la faible densité des aluminures de titane, nous avons focalisé notre étude sur ce type d'intermétallique. Nous nous sommes ensuite intéressés aux mécanismes de transformation et de formation des microstructures lamellaires auxquelles l'apparition de la séquence d'empilement des structures a été mise en évidence par les relations d'orientation trouvées dans la littérature. Nous avons par la suite exploré les problématiques des contraintes dans la courbe de la limite d'élasticité des alliages TiAl dans certaines gammes de température. L'influence de plusieurs paramètres sur le comportement mécanique du TiAl a été évoquée également car elle conditionne la réponse élastique de ces intermétalliques. Pour conclure ce premier chapitre, nous nous sommes appuyés sur les considérations précédentes et l'état de l'art en s'appuyant sur les arguments de plusieurs défauts à l'échelle atomique.

Le chapitre 2 s'ouvre sur une revue des méthodes prédictives pour la simulation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisée (GGA) implémentée dans le code Vasp a été utilisée dans cette thèse. Nous avons proposé une critique plus générale des modèles et des théorèmes permettant la modélisation des systèmes.

Le chapitre 3 s'est intéressé à étudier en premier lieu l'intermétallique TiAl à l'état pur en analysant l'effet des différentes approximations et potentiels pour pouvoir générer les paramètres les mieux adaptés au calcul. Dans un second temps, nous avons étudié l'impact de quelques solutés sur le comportement mécanique en transformant la phase  $L1_0$  en B2. Une revue de littérature a permis de mettre en évidence l'importance de la présence de la phase B2 en augmentant la teneur des  $\beta$ -stabilisateurs dans la microstructure du TiAl, en l'occurrence une compétition croissante entre la stabilité et les propriétés mécaniques peut être assistée par une transition de phase. De ce fait, on a essayé quatre solutés ( $\beta$ -stabilisateurs) : le Mo, le W, le Cu et le Zn. Les résultats obtenus à partir des courbes de variation des enthalpies de formation indiquent clairement que la stabilité de la phase  $\beta_0$ -TiAl (B2) augmente exponentiellement avec l'augmentation de la teneur en Mo, W et Cu et c'est la raison pour laquelle une transition de phase est apparue lorsque la concentration de Mo, W et Cu dépasse respectivement 12 at.%, 11 at.% et 12.5 at.%. Cependant, il n'existe aucune transition après l'addition de Zn. A partir de là, nous pouvons déduire que la transition de la phase  $L1_0$  vers la phase B2 est la raison principale de la transition fragile-ductile.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à la prédiction du comportement physique des interfaces  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al en présence des défauts dans la région interfaciale. Dans ce contexte, nous avons tout d'abord examiné les propriétés fondamentales afin de simuler l'interface  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Ensuite, nous avons porté notre attention à l'impact des éléments en substitution Cr, Nb, Cu, Zn, Mo, Re, et Si sur la stabilité, l'adhésion et la structure électronique. L'analyse des énergies de formation révèle que ces éléments ont une forte tendance à occuper les sites de Ti en massif et/ou aux couches d'interface ; à l'exception du Si, qui préfère les sites d'Al dans les deux phases Ti<sub>3</sub>Al et TiAl en massif. D'autre part, les impuretés Re, Cu, Zn et Si préfèrent substituer les couches d'interface. Tandis que les phases en massif seront plus favorables pour le Nb et le Mo. L'impureté du Cr a une tendance à résider dans les deux configurations possibles. Un autre résultat marquant est la production des lacunes qui se fait principalement sur les sites de Ti en massif et/ou dans les couches d'interface des aluminures de titane. Les résultats des énergies d'interface indiquent que la présence de Cr, Nb et Mo peut déstabiliser l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, alors que le Cu, le Si et le Zn la stabilisent, ce dernier la stabilise considérablement. L'analyse des énergies de clivage et de la structure électronique interfaciale montre que la présence de Re à l'interface a un impact bénéfique sur la ductilité de ces systèmes en diminuant l'énergie de clivage à 2.5 % pour l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, ceci est confirmé par les observations de la nature des liaisons interfaciales.

Finalement, nous avons déterminé l'effet de la ségrégation des éléments mineurs à l'interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. Le calcul des énergies de formation indique que la configuration octaédrique riche en Ti est préférée pour les quatre solutés mineurs étudiés. De plus, la tendance d'occuper la phase Ti<sub>3</sub>Al est plus forte en raison de la présence inhérente des cavités du Ti. D'après les résultats des énergies d'interface, nous avons constaté que la présence de B et C augmente l'énergie d'interface d'environ +03% et +12%, respectivement. Cela nous permet de prédire que l'insertion de B, C, peut déstabiliser le système interfacial TiAl/Ti<sub>3</sub>Al. Tandis que, l'insertion de N et O stabilise ces systèmes. Les énergies de clivage ainsi que la structure des densités de charge électronique montrent clairement que ces éléments renforcent beaucoup plus la liaison interfaciale reflétant des interactions covalentes polaires. En outre, nous avons pu démontrer que l'énergie de ségrégation de ces éléments est fortement corrélée à leur nombre d'électrons de valence.

Cette analyse a montré que la substitution et/ou l'insertion des solutés pourrait être une solution efficace à l'amélioration du comportement mécanique des alliages à base de TiAl, ce qui rend ces matériaux des candidats plus prometteurs pour les revêtements thermiques.

Enfin, ce travail ouvre de nombreuses pistes de recherche sur la modélisation des aluminures de titane.

## Publications

1. **O. Ouadah**, G. Merad, F. Saidi, S. Mendi, M. Dergal, « Influence of alloying transition metals on structural, elastic, electronic and optical behaviors of  $\gamma$ -TiAl alloys : A comparative DFT study combined with Datamining technique » *Materials Chemistry and Physics*, **242** (2020) 122455.
2. **O. Ouadah**, G. Merad, H. Si Abdelkader, « Theoretic quantum analysis of mechanical and electronic properties of TiAl-M (M=Mo, W, Cu and Zn) » *International Journal of Quantum Chemistry*, **121** (2021) e26590.
3. **O. Ouadah**, G. Merad, H. Si Abdelkader, « Atomistic modelling of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interfacial properties affected by solutes » *Materials Chemistry and Physics*, **257** (2021) 123434.
4. **O. Ouadah**, G. Merad, H. Si Abdelkader, « Energetic segregation of B, C, N, O at the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface via DFT approach » *Vacuum*, **186** (2021) 110045.

الْحَمْدُ لِلَّهِ  
 الَّذِي بِنِعْمَتِهِ تَتِمُّ الصَّالِحَاتُ

Volume 120 | Issue 22 | November 15, 2020

International Journal of  
**QUANTUM  
CHEMISTRY**

[www.q-chem.org](http://www.q-chem.org)



Impact factor: 1.747

2019 Journal Citation Reports (Clarivate Analytics): 118/159 (Chemistry, Physical) 45/106 (Mathematics, Interdisciplinary Applications) 25/37 (Physics, Atomic, Molecular & Chemical) 12/17 (Quantum Science & Technology)

Online ISSN: 1097-461X

© Wiley Periodicals, LLC.

**FULL PAPER**

# Theoretic quantum analysis of mechanical and electronic properties of TiAl-M (M = Mo, W, Cu and Zn)

Ouahiba Ouadah  | Ghouti Merad | Hayet Si Abdelkader

Division of Materials Discovery (DEPM), Unit of Research on Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algeria

**Correspondence**

Ouahiba Ouadah, Division of Materials Discovery (DEPM), Unit of Research on Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bekr Belkaid, B.P 119 Tlemcen 13000, Algeria.  
Email: ouahiba.ouadah@univ-tlemcen.dz

**Abstract**

TiAl alloys provide a significantly higher creep resistance at high temperatures. However, the low ductility of these alloys at room temperature is considered as a drawback when used as a turbine blade coating material. One way to increase the ductility is by introducing solutes in the chemical composition of TiAl. Surprisingly, a ductility promotion can be achieved through a phase transition from L1<sub>0</sub> to B2 phase when the concentrations of Mo, W, and Cu are about 12, 11 and 12.5 at.%, respectively, while there is no phase transformation for TiAl with the presence of Zn. This study will tackle the reason of this behavior by analyzing the enthalpy of formation, mechanical and thermodynamic properties, and electronic structure by performing first-principles calculations.

**KEYWORDS**

electronic structure, first-principles calculations, mechanical properties, phase transition, quantum mechanics simulation, TiAl

## 1 | INTRODUCTION

In the last century, TiAl has been devoted as a promising high-weight structural material for aerospace applications. Their advantageous properties originate from their good strength retention and low density compared with Nickel-based alloys [1, 2]. In addition, its high aluminum content makes it further resistant to burning and oxidation. Unfortunately, TiAl has not yet been widely applied because of its limited workability and inherent brittleness in certain temperature ranges [3, 4].

Many experimental published studies have attempted to improve the workability of TiAl alloys by alloying solutes to form the  $\beta$  phase at high temperature. Generally, the ordered  $\beta$  phase with bcc lattice is more ductile because it provides a large number of independent slip systems and is softer than the other phases of TiAl [5]. Among several TiAl-X alloys, it appears that the  $\beta$  solidifying so-called TNM alloy with nominal composition Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (at.%) is the only one that has been largely studied in the recent years for aeronautical engineering [6].

Another group reported that the addition of 2 at.% Mo enhances the plasticity deformation of these types of alloys by shifting the  $\beta$  transformation temperature range [7]. Kong et al. identified the precipitation of a large amount of B2 phase in the microstructure after alloying TiAl with Cr, V, Mn, Nb, Mo and W [8]. Hashimoto analyzed the phase stability and the tensile properties of TiAl with some  $\beta$  stabilizers in a vacuum atmosphere and found that the obtained specimens exhibit an excellent plastic deformation [9]. Scanning electron microscopy (SEM) examination of Ti-43Al-9V samples fabricated by Li-Juan et al. showed that the volume fraction of B2 phase increases with increasing the Spark plasma sintering temperature from 1150 to 1250°C [10]. Das et al. highlighted also the presence of an ordered bcc phase (B2) in TiAl-X (X = Ta, Nb, Mo). They indicate that the B2 phase in Ti-33Al-17Ta is stable up to 1205°C, whereas the solid-state ordering transformation in Ti-25Al-25Nb and Ti-25Al-25Mo is up to 1141 and 1418°C, respectively [11]. Besides, Shu et al. found that Cu and Zn elements could improve the ductility in TiAl alloy by increasing its tetragonality ratio which enhances the structural anisotropy [12]. Erdelyi et al. have evaluated the precipitation growth behavior by combining in-situ high-energy X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering [13]. They suggested that the addition of 7 at.% Mo stabilized the

metastable  $\beta$  phase and offered a discrete activation barrier in TiAl alloys. Likewise, Lui et al. held the view that the  $\beta$  phase enriched in Nb solutes leads to the precipitation of B2 phase at the core dendrites of TiAl [14]. This is what prompted us to address this phenomenon in this study by answering the following questions: do alloying solutes have an impact on mechanical stability behavior by forming the B2 phase in TiAl? Can we improve their workability with ternary elements?

The effects of the B2 phase are currently not completely understood; therefore, the alloying system needs to be more clarified for solutes. The present work focuses on an important effect covering the phase stability and mechanical properties assisted by phase transformation of TiAl alloys with Mo, W, Cu and Zn elements with the help of first-principles density functional theory (DFT).

## 2 | CALCULATION METHODS

In this paper, the total energy calculations have been carried out using the DFT approach which is implemented in Vienna Ab initio Simulation Package [15, 16]. Projector augmented wave pseudopotential was employed to describe the interactions between electrons and ions. The exchange and correlation energy have been performed using the generalized gradient approximation within Perdew, Burke, and Ernzerhof scheme [17]. The cutoff energy was set to 400 eV and the Brillouin zone integration for L1<sub>0</sub> and B2 phase of TiAl alloys was sampled by  $18 \times 18 \times 18$ ,  $18 \times 18 \times 9$ ,  $9 \times 9 \times 18$ ,  $9 \times 9 \times 9$  k-points for the four supercells models ( $1 \times 1 \times 1$ ), ( $1 \times 1 \times 2$ ), ( $2 \times 2 \times 1$ ), ( $2 \times 2 \times 2$ ), respectively. The doping concentrations employed are set as the percentage of site fractions at both phases of TiAl. In structural optimization, the systems are relaxed until the ionic Hellmann-Feynman force less than  $0.02 \text{ eV/\AA}$  [18], and the Methfessel-Paxton approach with a 0.1 eV smearing of the electrons levels [19]. The elastic property calculations are performed by the strain-stress technique based on generalized Hooker's law [20].

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Preferential site and structural stability

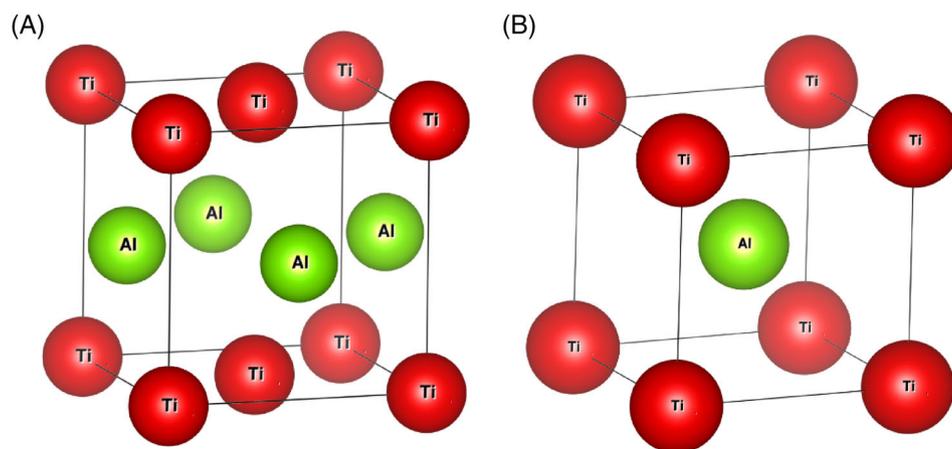
The L1<sub>0</sub>-TiAl phase exhibits the face-centered tetragonal crystal structure (Figure 1A) and the computed lattice parameters are  $a = 3.993 \text{ \AA}$  and  $c = 4.068 \text{ \AA}$  while the B2-TiAl phase exhibits the body-centered cubic structure (Figure 1B) and the lattice parameter is calculated to be  $a = 3.185 \text{ \AA}$ . The pure system (L1<sub>0</sub>, B2-TiAl) results are in agreement with the previous findings in the literature [21–23]. The formation enthalpy was investigated to reveal the preferential site of alloying elements ( $M = \text{Mo, W, Cu, Zn}$ ).

The enthalpy of formation for ternary elements on Ti sites can be written as:

$$\Delta H = E_{\text{total}}(\text{Ti}_{1-x}\text{AlM}_x) - (1-x)E(\text{Ti}) - E(\text{Al}) - xE(\text{M}) \quad (1)$$

While for substitutional solutes on Al sites can be defined as

$$\Delta H = E_{\text{total}}(\text{TiAl}_{1-x}\text{M}_x) - E(\text{Ti}) - (1-x)E(\text{Al}) - xE(\text{M}) \quad (2)$$



**FIGURE 1** Crystal structures of TiAl binary compound (A) L1<sub>0</sub> phase (B) B2 phase

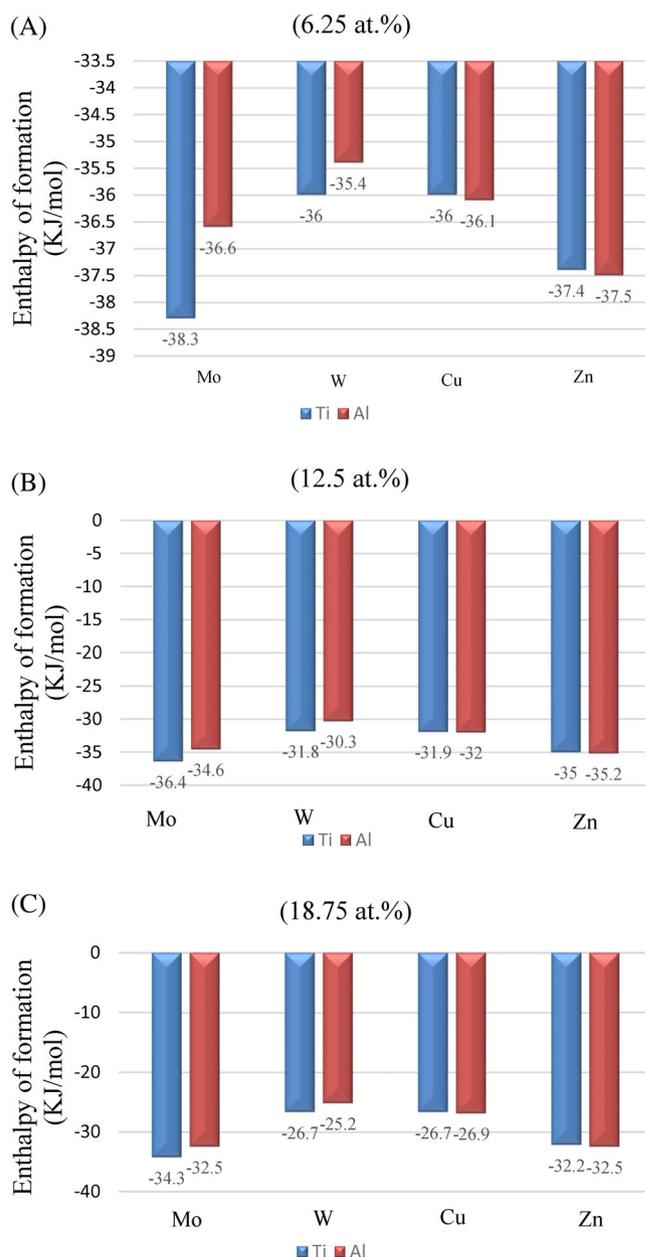
where  $E_{\text{total}}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_x)$  and  $E_{\text{total}}(\text{TiAl}_{1-x}\text{M}_x)$  are regarded as the average total energy of each supercell at 0 K and under pressure 0 Pa,  $E(\text{Ti})$ ,  $E(\text{Al})$ ,  $E(\text{M})$  represent the average total energy of each atom in solid states.

The calculated enthalpy of formation with 6.25, 12.5, and 18.75 at.% doping concentration of site occupancies for  $L1_0$  and B2 phase of TiAl are given in Figures 2 and 3. In the case of  $L1_0$  phase, it can be shown that the Ti site is stronger for Mo, W elements, and both Cu and Zn atoms tend to reside in either Ti/Al sites since formation enthalpy difference between Ti and Al atoms is not significant (Figure 2). However, the four studied elements have a strong preferential site for Al atoms in B2 phase (Figure 3). The predicted site preferences for these elements are consistent with the site occupancy available data for the ternary alloying elements in TiAl [24–26].

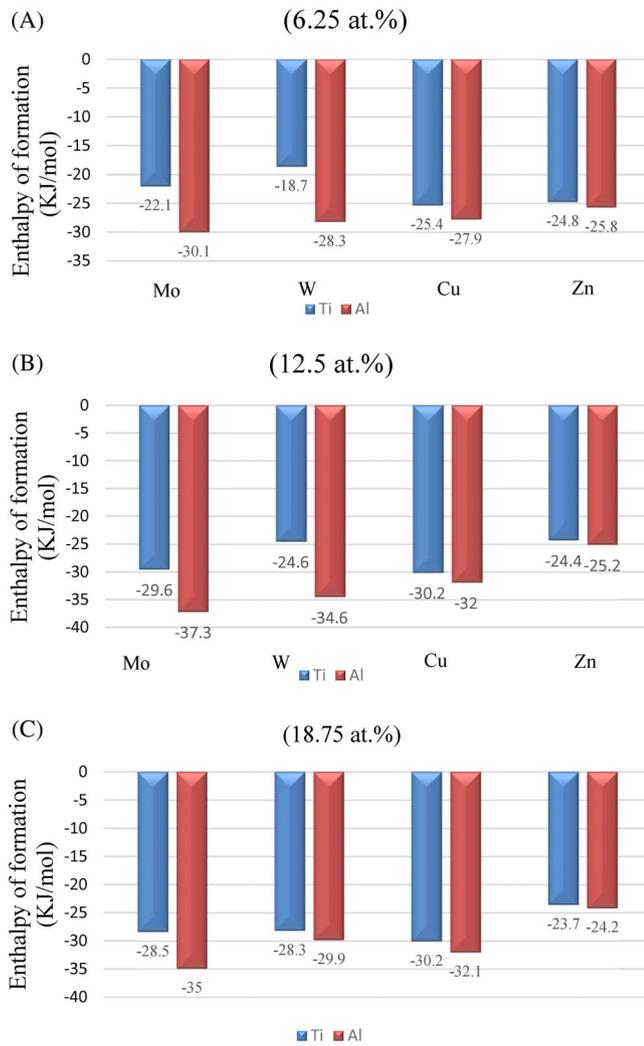
It is well known that the enthalpy of formation can give insights into the structural stability of materials. Figure 4 presents the stabilization effects of the studied solutes (Mo, W, Cu, Zn) alloyed  $L1_0$  and B2-TiAl with 0.00, 6.25, 12.5 and 18.75 at.%. It is evident that the stability of  $L1_0$  phase becomes worse with increasing solutes amount. However, the alloying elements Mo, W, and Cu can effectively stabilize the B2 phase of TiAl.

These results are in according to the equilibrium phase diagram drawn by Mayer et al., where the high-Mo containing TiAl alloys show a  $\gamma$  and B2 two-phases microstructure [27].

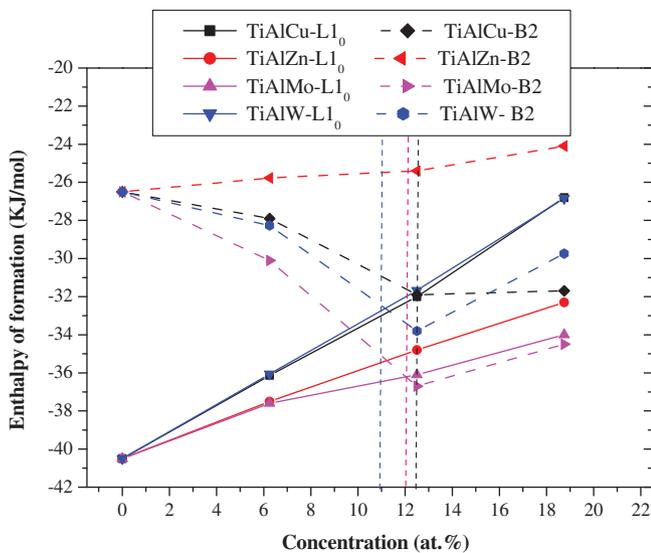
From Figure 4, it can be also seen that there is a phase transition from  $L1_0$  to B2 phase when the concentrations of W, Mo, and Cu up to 11, 12 and 12.5 at.%, respectively. Therefore, it is suggested that the ductility is well enhanced owing to the phase transition in B2 type phase which contains a sufficient number of slip systems. While there is no phase transformation in TiAl alloyed with Zn.



**FIGURE 2** Enthalpy of formation and site occupancy of solutes alloying  $L1_0$ -TiAl (A) 6.25 at.% (B) 12.5 at.% (C) 18.75 at.%



**FIGURE 3** Enthalpy of formation and site occupancy of solutes alloying B2-TiAl (A) 6.25 at.% (B) 12.5 at.% (C) 18.75 at.%



**FIGURE 4** Enthalpy of formation with various alloying solute concentrations

### 3.2 | Mechanical properties

To further analyze the alloying effect of solutes (Mo, W, Cu, Zn) on the mechanical properties of TiAl alloys, it was interested to calculate the elastic constants; in the case of pure TiAl, the obtained results are consistent with previous elastic data [28, 29]. The equilibrium lattice of TiAl

intermetallic compound has an ordered tetragonal  $L1_0$  phase and a cubic symmetry for the B2 phase. The calculation results indicate that the B2 phase has a weak tetragonal symmetry with Mo, W and Cu alloyed TiAl. Consequently, the cubic B2 phase is compressed along the  $a$ - and  $b$ - axis, occurring thus an elongation along the  $c$ -axis for a given alloying content; as shown in Figure 5. The elastic constants of TiAl with Mo, W, Cu, Zn are depicted in Figure 6A–D, respectively. Mechanical stability of a tetragonal crystal requires that its independent elastic constants should satisfy the following Born's stability criteria:

$$C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2 C_{13}^2 \quad (3)$$

The elastic constants of tetragonal symmetry meet all the above equalities. Furthermore, it is believed that the elastic constants of  $C_{11}$  and  $C_{33}$  are connected to sound propagation along the crystallographic [30]; and the bonds parallel to the  $c$ -axis have a dominating effect on  $C_{11}$  while  $C_{33}$  is dominated the parallel to the  $a$ -axis. So, the obtained results show that these alloys are more resistant to deformation along  $a$ - and  $c$ -axis. This suggests that TiAl is stiffer along axial directions but less stiffer along non-axial directions.

Based on the calculated elastic constants, the bulk modulus ( $B$ ) and the shear modulus ( $G$ ) can be obtained from the Voigt and Reuss approximations: [31]

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

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (5)$$

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

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad (7)$$

where  $B_V$  and  $B_R$  represent the Voigt and Reuss bulk modulus, and  $G_V$  and  $G_R$  are the Voigt and Reuss shear modulus, respectively.  $S_{ij}$  are elastic compliances and can be defined as the inverse of elastic constants matrix  $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ .

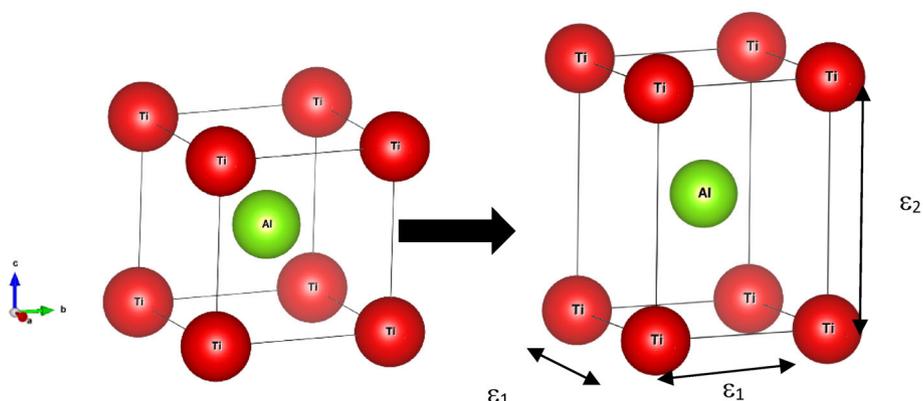
The effective bulk and shear modulus are estimated by the Voigt-Reuss-Hill approximation as: [32, 33]

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (8)$$

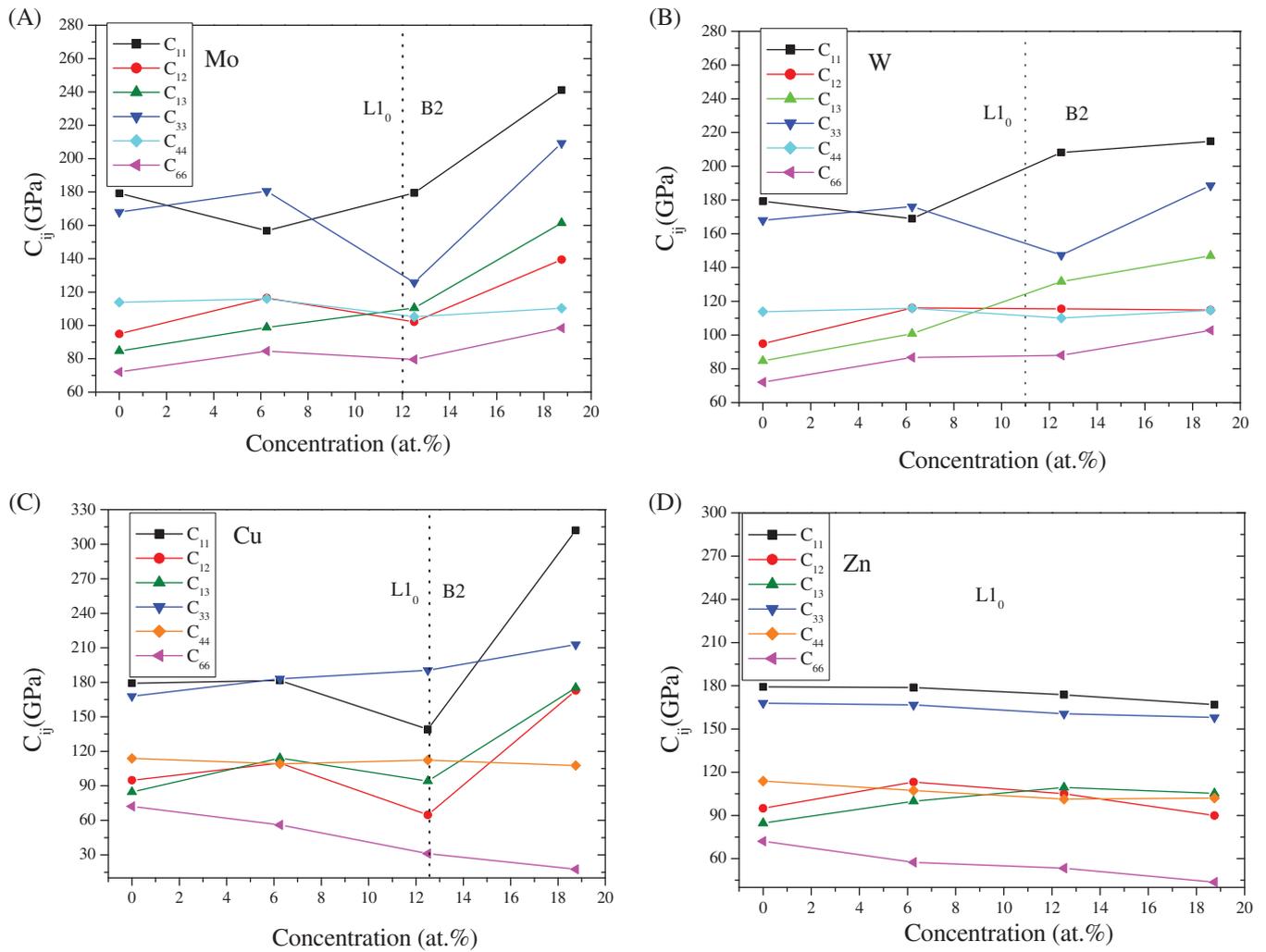
$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (9)$$

Another parameter, Young's modulus ( $E$ ) and Poisson's ratio ( $\nu$ ) are calculated by

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (10)$$



**FIGURE 5** Structure interrelationships of B2 phase in TiAl



**FIGURE 6** Elastic constants with various alloying solute concentrations of (A) Mo, (B) W, (C) Cu and (D) Zn

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (11)$$

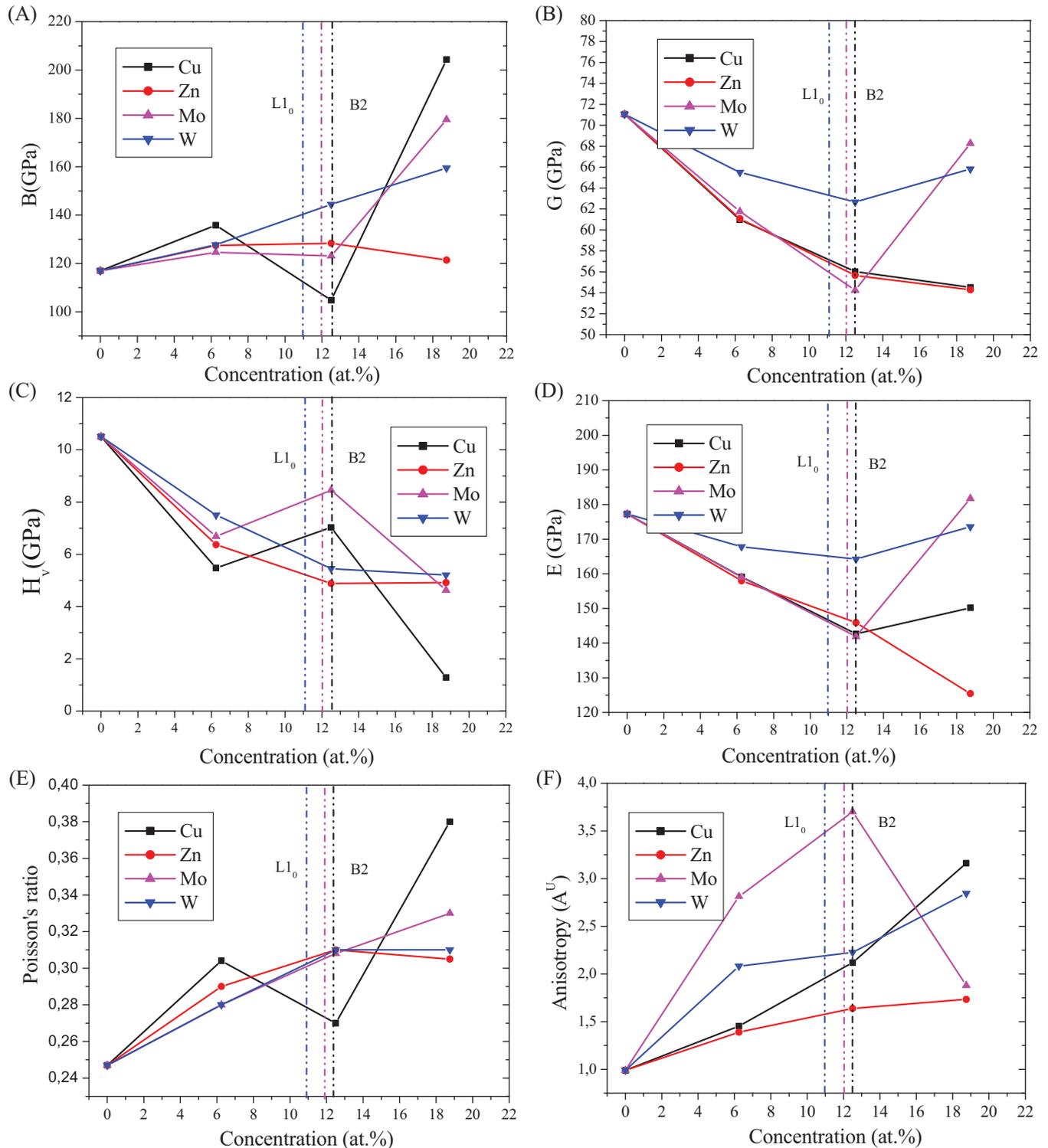
Another famous empirical formula proposed by Chen [34], to examine Vickers hardness for materials

$$H_v = 2(k^2 G)^{0.585} - 3 \quad (12)$$

$$\text{With : } k = \frac{C_{11}}{C_{12}} \quad (13)$$

Figure 7 displays the obtained mechanical properties of TiAl with various solute concentrations of alloying elements. The dashed lines depict the phase transition concentrations. The bulk modulus ( $B$ ) can be used to assess the average bond strength of materials under compression while the shear modulus ( $G$ ) characterizes a crucial relation with materials stiffness. The obtained results show that the increment of bulk modulus ( $B$ ) is larger than that of shear modulus ( $G$ ). From Figure 7A, it can be seen that  $B$  significantly increases with increasing the concentrations of Mo, W and Cu up to 12.5 at.% (B2 phase). At the same time,  $G$  decreases with alloying the ternary elements (Figure 7B). Whereas, the  $G$  of TiAl-Mo and TiAl-W increase with the content increase from 12 to 19 at.%. Jian et al. have examined the mechanical properties of TiAl binary compound and observed that with increasing Al content, the bulk modulus and Poisson's ratio gradually decrease while shear modulus increase, implying the weakening of ductility [35].

Furthermore, Young's modulus ( $E$ ) is an important parameter that reflects the stiffness of materials to uniaxial stresses. So, the presence of solutes in TiAl decreases linearly the values of Young's modulus, which reduce in parallel the hardness (Figure 7D). But the hardness of TiAl-Mo and TiAl-Cu does not decrease linearly (content from 0 to 12 at.%). The low concentration of Mo, W, Cu has larger hardness ( $L1_0$  phase), but high concentration corresponds to smaller hardness (B2 phase), especially after alloying TiAl with Cu (Figure 7C). Therefore, it is believed that the ductility will be enhanced due to the phase transition.



**FIGURE 7** Mechanical properties of TiAl with various alloying solute concentrations (A) bulk modulus, (B) shear modulus, (C) hardness, (D) Young's modulus, (E) Poisson's ratio and (F) anisotropy

The anisotropy is also a fundamental parameter to determine the mechanical properties of materials. In this investigation, the universal elastic anisotropy index  $A^U$  for crystal with any symmetry can be written as: [36]

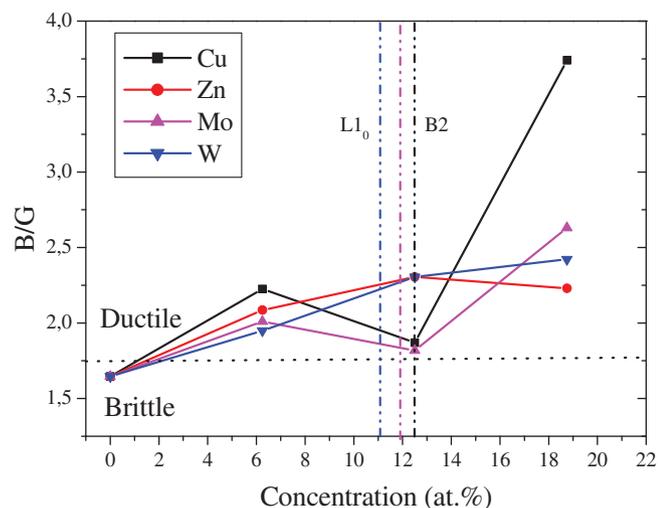
$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (14)$$

The computed universal elastic anisotropy index as a function of various doping content is given in Figure 7F. It is obviously shown that the smaller anisotropy index for TiAl alloyed with 6.25 at.% of Cu and Zn. This is maybe the reason why the difference between  $C_{11}$  and  $C_{33}$  is smaller in the two alloying systems (Figure 7C,D). Moreover, the elastic anisotropy index decreases sharply from 3.8 to 1.7 for the high content of Mo due to the phase transition in B2 phase.

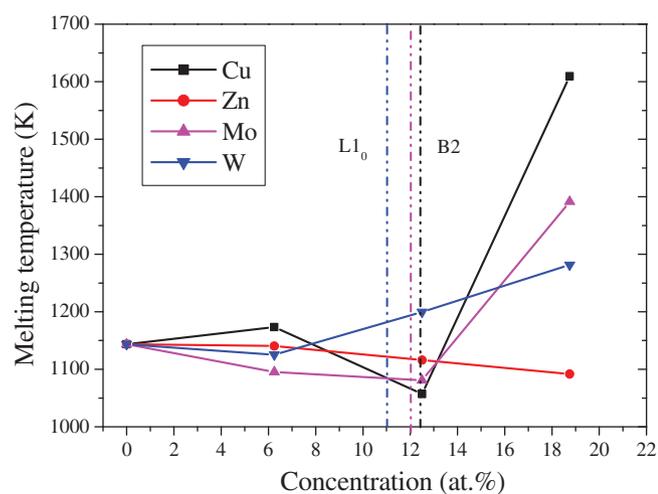
It is believed that the brittle materials are sensitive to sudden failure under compression.

On the other hand, brittle materials are difficult to adjust their different shapes. To give a good description of the plastic behavior of materials,

Frantsevich et al. pointed out a plasticity criterion that usually varies from  $-1$  to  $0.5$  [37]. Generally, it is believed that good ductile materials correspond to the higher Poisson's ratio ( $\nu > 0.26$ ). Figure 7E illustrates the Poisson's ratio as a function of alloying solutes concentrations. It is shown that the addition of high doping concentration of Mo, W, and Cu improves well the plasticity in these alloys from 12.5 to 18.75 at.% (B2 phase). Besides the Poisson's ratio, the ductile versus brittle behavior can be also judged using an empirical relationship so-called Pugh's criterion ( $B/G$  ratio). If ( $B/G > 1.75$ ) the material is ductile whereas, if ( $B/G < 1.75$ ) the material is brittle. Figure 8 illustrates the phenomenological evaluation of brittle to ductile transition with different alloying solutes Mo, W, Cu, Zn. It is found that the high doping concentration of Zn can decrease slightly the  $B/G$  ratio in  $L1_0$ -TiAl compared with 12.5 at.% doping concentration. However, the additive solutes Mo, W, Cu can

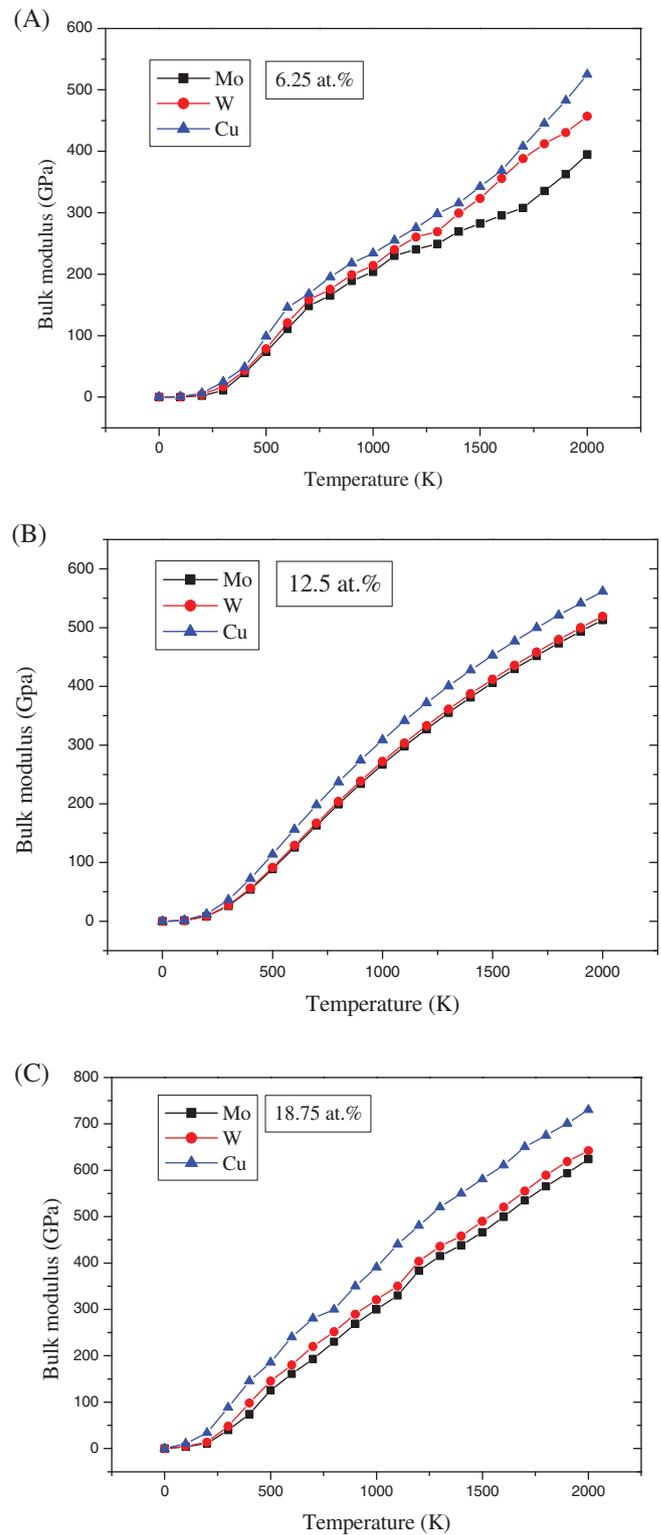


**FIGURE 8** Brittle to ductile transition with various solute concentrations



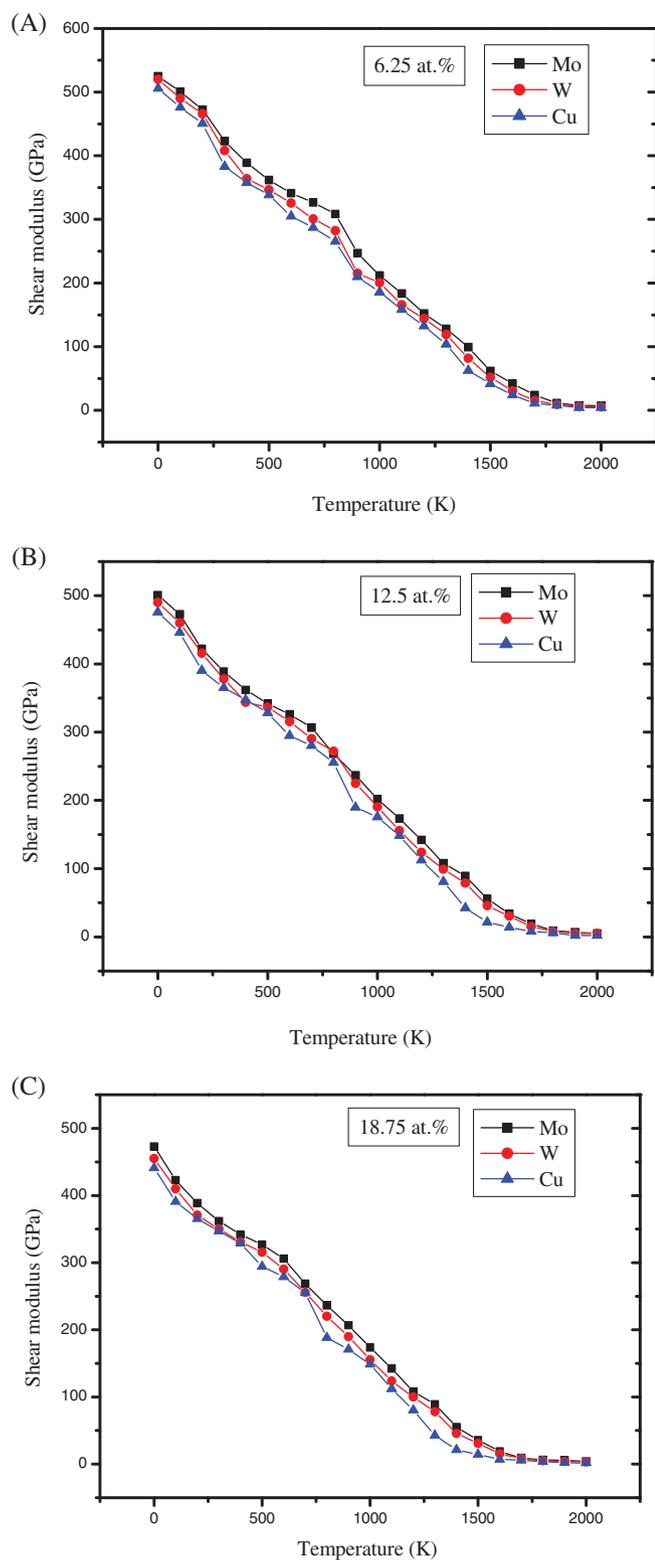
**FIGURE 9** Melting temperature with various solute concentrations

**FIGURE 10** Bulk modulus of TiAl-X (X = Mo, W and Cu) with (A) 6.25 at.%, (B) 12.5 at.%, (C) 18.75 at.% as a function of temperature



effectively enhance the ductility of TiAl alloys when the Mo, W, Cu content ups to 12.5 at.%. It means that the phase transformation from L1<sub>0</sub> to B2 phase is the predominant origin for this phenomenon comparing with Zn doping element.

The melting temperature has been also investigated to reveal the workability of materials at high temperature. As claimed by Fine et al. [38] and Alouani et al. [39], there is a rough interrelationship proved empirically between the average elastic moduli and the melting point. For tetragonal crystals, the melting temperature can be obtained according to the following equation

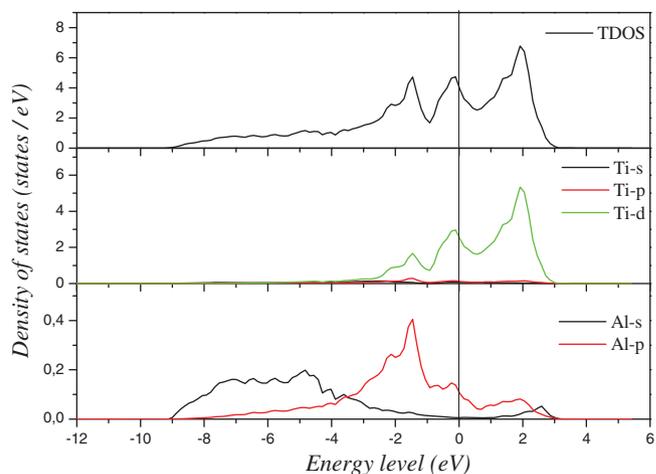


**FIGURE 11** Shear modulus of TiAl-X (X = Mo, W and Cu) with (A) 6.25 at.%, (B) 12.5 at.%, (C) 18.75 at.% as a function of temperature

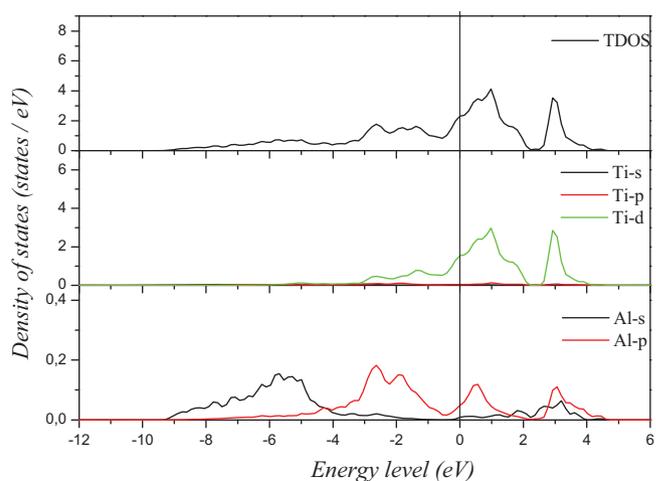
$$T_m = 354 + \frac{4.5(2C_{11} + C_{33})}{3} \quad (15)$$

Figure 9 displays the melting temperature results of TiAl with alloying solutes. With increasing the doping content of elements, the melting temperature decreases slightly first, and then ascends sharply from 12.5 at.% (B2 phase), except in case of Zn doping element which represents an opposite trend. It has a slight fall even at high concentrations (L1<sub>0</sub> phase). It can therefore be concluded that the phase transition from L1<sub>0</sub> to B2 phase promotes also the melting temperature specifically after alloying copper TiAl. On the whole, the promotion

**FIGURE 12** The calculated densities of states (DOS) of L1<sub>0</sub>-TiAl binary compound



**FIGURE 13** The calculated densities of states (DOS) of B2-TiAl binary compound



of ductility and melting point temperature will design a very promising material based on B2 containing TiAl alloys in commercial aircraft engines.

### 3.3 | Thermodynamic properties

The thermodynamic properties were studied by means the quasi-harmonic approximation in the Debye model using Gibbs code [40, 41]. The energy–volume ( $E$ – $V$ ) relation in the static approximation has been fitted using the equation of states (EOS) to find the structural lattice parameters at  $P = 0$  GPa and  $T = 0$  K of the studied systems and then derive the macroscopic properties as a function of  $P$  and  $T$  from standard thermodynamic relations [42]. Neglecting the effect of pressure on solid phases, the computed Gibbs energy  $G$  as a function of temperature is shown in Figure 6. The Gibbs free energy in the quasi-harmonic Debye model is written as

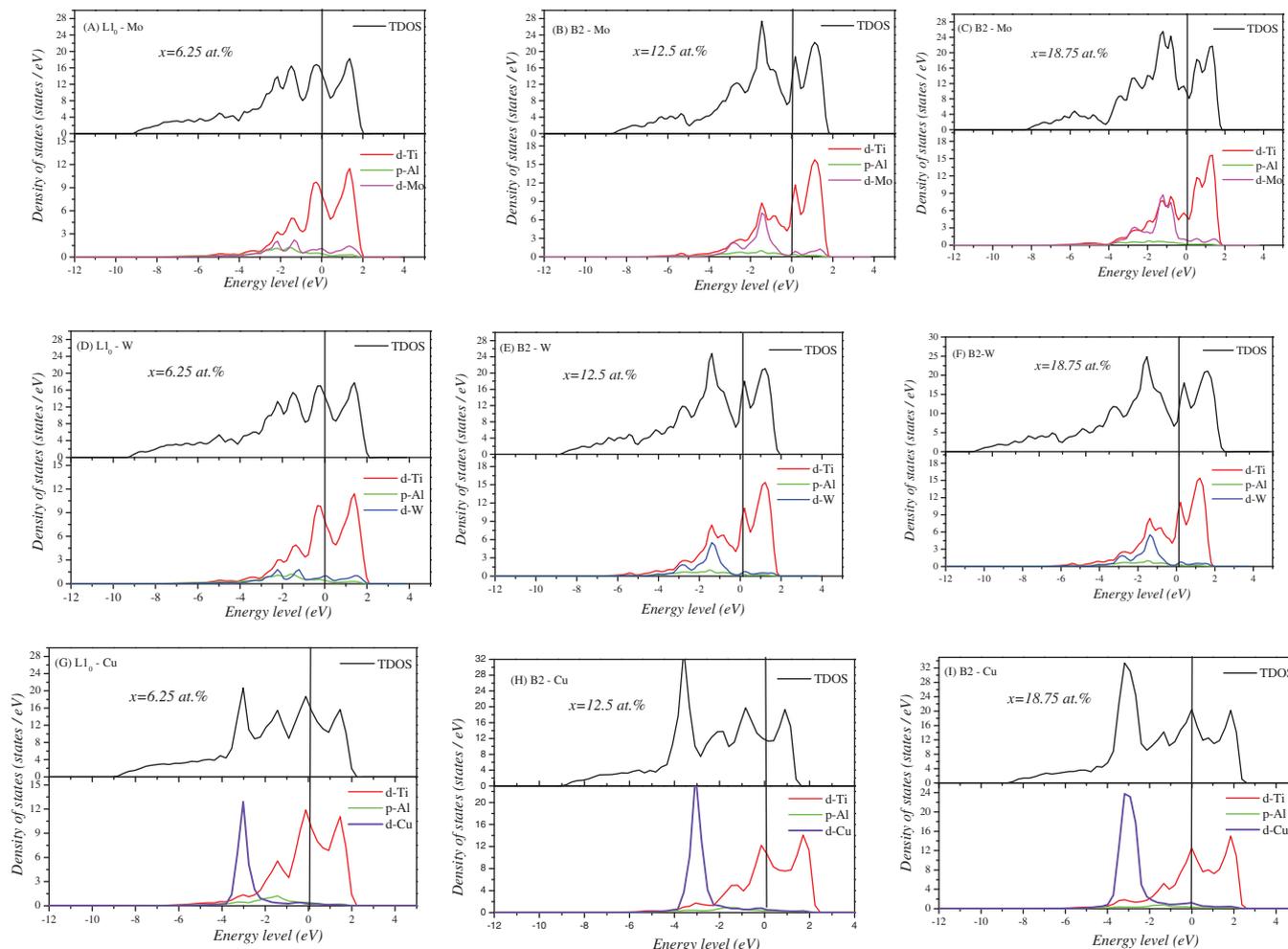
$$G(V; p, T) = E(V) + PV + F_{\text{vib}}(\Theta_D, T) \quad (16)$$

where  $E(V)$  is the total energy for the systems studied in this work,  $PV$  is the hydrostatic pressure condition,  $\Theta_D$  is the Debye temperature, and  $F_{\text{vib}}$  is the Helmholtz free energy which can be presented by the Debye temperature  $\Theta_D$ .

The non-equilibrium Gibbs function  $G^*(V, P, T)$  as a function of  $(V, P, T)$  can be minimized with respect to volume  $V$  as:

$$\left[ \frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (17)$$

The calculated bulk and shear parameters as a function of temperature are depicted in Figures 10 and 11, respectively. The bulk modulus ( $B$ ) is a constant that connects stress to the deformation rates of material under compression. The shear modulus ( $G$ ) is a physical quantity that



**FIGURE 14** The calculated densities of states (DOS) of TiAl with Mo in (A) 6.25 at.%, (B) 12.5 at.%, (C) 18.75 at.% and W in (D) 6.25 at.%, (E) 12.5 at.%, (F) 18.75 at.% and Cu in (G) 6.25 at.%, (H) 12.5 at.%, (I) 18.75 at.%

alternatively characterizes the deformations caused by sliding forces. On the whole, materials that have a larger bulk modulus, but a lower shear modulus will reflect good ductility.

Evidently, the bulk modulus of the considered systems increases sharply with increasing temperature (Figure 10). On the other hand, the shear modulus decreases rapidly from 600 to 2000 K (Figure 11). So, these findings prove that the ductility will be improved at high temperatures when adding W, Mo and Cu with 6.25, 12.5 and 18.75 at.%.

### 3.4 | Electronic properties

It is believed that the properties of materials are closely correlated to their electronic structure state. In order to appreciate their chemical bonding character, the total and partial densities of states (TDOS and PDOS) were calculated along the principal symmetry directions in the Brillouin zone of TiAl with alloying solutes.

As can be seen from Figures 12 and 13, the entire DOS plots for binary TiAl compound are divided into three regions. The lowest energy region is originated from Al-s states. The second one is predominately derived from the bonding of the Al-p and Ti-d states. The highest energy is constituted mainly by Ti-d states, which play an important role in the TDOS of TiAl in both  $L1_0$  and B2 structure. Moreover, there is a deep valley so-called pseudogap in the total state density around the Fermi level for each TiAl binary compound. Generally, this pseudogap indicates a strong directional covalent bonding between Ti-d–Al-p. While the Ti-d states contributed the most at the Fermi level of the density, revealing the weak metallic manner of this intermetallic class. So, the interactions of the strong covalent bond with the weak metallic bond can lead to the formation of an unequal distribution of these different bond strengths, which are responsible for the cleavage fracture in the direction of the metallic interactions.

The state densities of TiAl alloyed with Mo, W and Cu are also shown in Figure 14. The most interesting characters that can be observed is the shift of the Fermi level toward the bonding zone of the conduction band by adding solutes.

It is also seen that this area becomes shallower and narrower than that of pure TiAl binary compound which has a larger valley, termed as "pseudogap" (Figures 12 and 13). Consequently, the metallic behavior is more pronounced here through a visible overlap between valence and conduction band. This justifies the increase in the  $B/G$  ratio after alloying TiAl. Moreover, it is worthy to mention that the pseudogap bandwidth has become narrower when the concentration of Mo, W, and Cu is 12.5 at.%, and the TiAl alloy undergoes a transformation to B2 phase. Thus, the transition from  $L1_0$  to B2 phase is the primary reason for the brittle to ductile transition of TiAl with Mo, W, and Cu. The plotted DOS was considered just for Mo, W, and Cu solutes effect since higher concentration of Zn will not cause a phase transition to B2 phase. Therefore, the ductility is also not well enhanced. Careful analysis of partial densities of states can be found that the most predominant factor to enhance the ductility is the improved d-d interactions between M versus Ti via the phase transformation. The examination of DOS projects very well the results of Pugh's criterion finding in Figure 8. In general, the results obtained are in good agreement with available theoretical findings [43, 44].

## 4 | CONCLUSIONS

Based on enthalpy of formation analysis, Mo, W and Cu doped TiAl alloy systems are found to occur a phase transition from  $L1_0$  to B2 structure when the concentrations of Mo, W, and Cu are about 12, 11 and 12.5 at.%, respectively. However, there is no phase transformation for TiAl alloyed with Zn. It is interesting to note that the Al atom remains the preferential site for the four solutes under study in B2 phase of TiAl, while Mo and W have a strong site preference for the Ti atoms in  $L1_0$  phase. On the other hand, Cu and Zn atoms tend to reside in either Ti or Al sites. The Poisson's ratio and Pugh criterion are used to predict the brittle versus ductile behavior of the alloy systems and exhibit that the ductility can be well enhanced by ternary elements. The findings show that the ductility and melting temperature improvement is mainly due to phase transition from the less glide system  $L1_0$  phase to the more glide system B2 phase. The density of states is also used to bring out the mechanical behavior. It was found that the pseudogap bandwidth is narrower in TiAl with alloying elements that occur a phase transition. The narrower of pseudogap reflects the improvement metallic bonding, leading to the ductility enhancement in general. The results of alloying with Mo, W, and Cu atoms effectively affirm their usefulness in turbine blades and engine-valves made by B2-TiAl alloys.

## AUTHOR CONTRIBUTIONS

**Ouahiba OUADAH:** Conceptualization; data curation; formal analysis; investigation; methodology; resources; software; validation; writing-original draft; writing-review and editing. **Ghouthi MERAD:** Conceptualization; project administration; software; supervision; validation; writing-review and editing. **Hayet Si Abdelkader:** Conceptualization; validation; visualization; writing-review and editing.

## ORCID

Ouahiba Ouadah  <https://orcid.org/0000-0002-2726-8432>

## REFERENCES

- [1] G. Ghosh, A. Van de Walle, M. Asta, *Acta Mater.* **2008**, *56*, 3202.
- [2] F. Appel, J. D. H. Paul, M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*, Vol. 5, Ch. 6, Wiley: VCH, Weinheim, Germany **2011**, p. 59.
- [3] F. Appel, H. Clemens, F. D. Fischer, *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *81*, 55.
- [4] H. Clemens, S. Mayer, *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15*, 191.
- [5] B. T. Tan, J. Zhang, K. V. Sopiha, P. Wu, *Met. Mater. Int.* **2019**, *25*, 869.
- [6] S. Mayer, P. Erdely, F. D. Fischer, D. Holec, M. Kastnerhuber, T. Klein, H. Clemens, *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1600735.
- [7] V. Kononikhina, A. Stark, W. Gan, A. Schreyer, F. Pyczak, *MRS. Adv.* **2017**, *2*, 1399.
- [8] F. Kong, N. Cui, Y. Chen, X. Wang, *Metal. Mater. Trans. A.* **2018**, *49*, 5574.
- [9] K. Hashimoto, *Mater. Sci. Forum* **2012**, *706-709*, 1066.
- [10] X. Li-juan, X. Shu-long, C. Yu-yong, W. Juan, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2012**, *22*, 768.
- [11] K. Das, S. Das, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 3995.
- [12] S. L. Shu, C. Z. Tong, F. Qiu, Q. Zou, Q.-C. Jiang, *Can. Metall. Q.* **2016**, *55*, 156.
- [13] P. Erdely, P. Staron, A. Stark, T. Klein, H. Clemens, S. Mayer, *Acta Mater.* **2018**, *164*, 110.
- [14] G. Liu, X. Li, Y. Su, D. Liu, J. Guo, H. Fu, *J. Alloys Comp.* **2012**, *541*, 275.
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [16] G. Kresse, D. Joubert, *J. Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 1758.
- [17] J.-P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [18] N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, N. Stefanou, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 4157.
- [19] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616.
- [20] J. Feng, B. Xiao, R. Zhou, W. Pan, D. R. Clarke, *J. Acta Mater.* **2012**, *60*, 3380.
- [21] E. A. Brandes, *Smithells Metal Reference Book*, 6th ed., Vol. 32, Ch. 2, Butterworth, London **1983**, p. 18.

- [22] B. J. Inkson, H. Clemens, J. Marien, *Scr. Mater.* **1998**, *38*, 1377.
- [23] A. Hussaina, S. S. Hayatb, M. A. Choudhry, *Phys. B* **2011**, *406*, 1961.
- [24] C. Jiang, *Acta Mater.* **2008**, *56*, 6224.
- [25] Y. Song, R. Yang, D. Li, Z. Q. Hub, Z. X. Guo, *Intermetallics* **2000**, *8*, 563.
- [26] D. Holec, R. K. Reddy, T. Klein, H. Clemens, *J. Appl. Phys.* **2016**, *119*, 205104.
- [27] S. Mayer, C. Sailer, H. Nakashima, T. Schmoelzer, T. Lippmann, P. Staron, Symposium N-intermetallic-based alloys for structural and functional applications, in *MRS Proc.* **1295**, **2011**.
- [28] K. Tanaka, K. Okamoto, H. Inui, Y. Minonishi, M.-Y. Amaguchi, M. Koiwa, *Philos. Mag. A* **1996**, *73*(5), 1475.
- [29] J. H. Wang, Y. Lu, X. L. Zhang, X.-H. Shao, *Intermetallics* **2018**, *101*, 1.
- [30] X. P. Gao, Y. H. Jiang, R. Zhou, J. Feng, *J. Alloys Comp.* **2014**, *587*, 819.
- [31] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, Germany **1928**.
- [32] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **1929**, *9*, 49.
- [33] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. Sect. A.* **1952**, *65*, 349.
- [34] X. Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Intermetallics* **2011**, *19*, 1275.
- [35] Y. Jian, Z. Huang, J. Xing, L. Sun, Y. Liua, P. Gao, *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *221*, 311.
- [36] S. I. Ranganathan, M. Ostojca-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 055504.
- [37] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, in *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*, Vol. 12, Ch. 8 (Ed: I. N. Frantsevich), Naukova Dumka, Kiev, Ukraine **1983**, p. 60.
- [38] M. E. Fine, L. D. Brown, H. L. Marcus, *Scr. Metall.* **1984**, *18*, 951.
- [39] M. Alouani, R. C. Albers, M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 6500.
- [40] <https://zaufre.quimica.uniovi.es/software.html#gibbs2>.
- [41] A. Otero-de-la-Roza, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **2011**, *182*, 1708.
- [42] F. Peng, H. Z. Fu, X. D. Yang, *Phys. B* **2008**, *403*, 2851.
- [43] A. V. Bakulin, S. E. Kulkova, *J. Exp. Theor. Phys.* **2018**, *127*, 1146.
- [44] F. S. Sun, C. X. Cao, S. E. Kim, Y. T. Lee, M. G. Yan, *Metal. Mater. Trans. A.* **2011**, *32*, 1573.

**How to cite this article:** Ouadah O, Merad G, Si Abdelkader H. Theoretic quantum analysis of mechanical and electronic properties of TiAl-M (M = Mo, W, Cu and Zn). *Int J Quantum Chem.* 2020;e26590. <https://doi.org/10.1002/qua.26590>



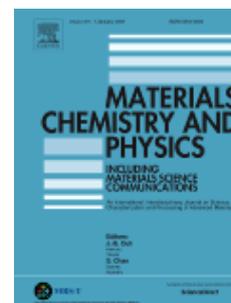
# MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS

Including Materials Science Communications

## AUTHOR INFORMATION PACK

### TABLE OF CONTENTS

●	<b>Description</b>	<b>p.1</b>
●	<b>Audience</b>	<b>p.1</b>
●	<b>Impact Factor</b>	<b>p.1</b>
●	<b>Abstracting and Indexing</b>	<b>p.2</b>
●	<b>Editorial Board</b>	<b>p.2</b>
●	<b>Guide for Authors</b>	<b>p.4</b>



ISSN: 0254-0584

### DESCRIPTION

*Materials Chemistry and Physics* is devoted to short communications, full-length research papers and feature articles on interrelationships among structure, properties, processing and performance of **materials**. The [Editors](#) welcome manuscripts on all subjects of **metallurgy, engineering and functional ceramics, specialty polymers, composites, low D materials, surface modification and coatings** with emphasis on, but not limited to, **energy materials, green materials, optical and optoelectronic materials, electronic, magnetic and semiconductor materials, biomaterials, sustainable materials, degradation and reliability, and modelling of materials**.

**Keywords:** metallurgy, ceramics, polymers, composites, low D materials, nanomaterials, functional materials, high entropy materials, surface, interface, coating, thin film, porous materials, soft materials, energy materials, fuel cell, solar cell, photovoltaic, supercapacitor, battery, electrode materials, green materials, optical materials, optoelectronic materials, electronic materials, magnetic material, multiferroic materials, electromagnetic materials, semiconductor materials, biomaterial, sustainable materials, materials degradation, corrosion, oxidation, reliability, materials modelling.

Please see our [Guide for Authors](#) for information on article submission. If you require any further information or help, please visit our [Support Center](#)

### AUDIENCE

Scientists and researchers working in the field of Materials Science and Engineering, Materials Chemists

### IMPACT FACTOR

2019: 3.408 © Clarivate Analytics Journal Citation Reports 2020



# Atomistic modelling of the $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interfacial properties affected by solutes

O. Ouadah<sup>\*</sup>, G. Merad, H. Si Abdelkader

Division of Materials Discovery (DEPM), Unit of Research on Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bekr Belkaid, B.P 119, Tlemcen, 13000, Algeria

## HIGHLIGHTS

- The clean TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface has been studied.
- Ti is the preferential site for vacancies and alloying elements at the interface layer of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al.
- Some phenomenon TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface with alloying atoms has been detected.
- Cr doping element has the best effect on enhancing the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface bonding strength.
- Cu, Zn and Si atoms have the largest effect on the stability of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface.

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Titanium aluminides  
Phase interfaces  
Solutes  
Ductility  
First-principles calculations

## ABSTRACT

Interfacial properties of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al binary-phase are very important to further understand and design new coating material based on TiAl alloys. In this work, a first-principles methodology has been used to analyze the impact of dilute solutes, including Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, and Re that segregated at the interface. It has predicted that the Ti is the preferential site for alloying these elements at the interface layer of  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Cr, Nb and Mo increase slightly the interface energy leading to decrease stability of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface. While Cu, Zn and Si stabilize the phase interfaces. On the other hand, Re atoms have an opposite trend that could stabilize the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface when partitioned to  $\gamma$ -TiAl layer and destabilize the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface when in  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al layer. The order of cleavage energy from low to high is Re < Mo < Si < Zn < Cu < Nb < Cr, suggesting thus Re is beneficial for ductility of titanium aluminides in term of lamellar structure when partitioned to  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Furthermore, the electronic structure confirms that the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Re interface is more ductile.

## 1. Introduction

Titanium aluminide-based alloys (TiAl) have already attracted more attention as a potential coating material for high-temperature structural applications. They show multiple advantageous properties such as good strength retention combined with high creep resistance [1], good oxidation as well as low density (3.8–4.2 g/cm<sup>3</sup>) [2], which make them very promising lightweight materials that probably find their applications especially in aerospace and aeronautical industrial manufacturing. TiAl has an ordered tetragonal face-centered  $\gamma$  (TiAl) phase and a hexagonal  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) phase (D0<sub>19</sub>). Despite to their outstanding features, usage of titanium aluminide still limited due to the low ductility and toughness at ambient temperature. It is recognized that its second major

phase  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) plays a vital role in enhancing the ductility of TiAl compounds because of the lamellar microstructure consisting of  $\gamma/\alpha_2$  lamellar interfaces reveals improved deformation mechanism at working temperature [3–6]. This means that the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces of TiAl alloys are further encouraged.

Experimental works evidently highlighted that the deformation mechanism of  $\alpha_2+\gamma$  binary phase is primarily made by ordinary glide, super-dislocations and mechanical twinning following the compact planes {111} of  $\gamma$ -TiAl phase [7,8]. As claimed by Wen and Sun [9], twinning is activated according to Schmid's law applied to Schokley's dislocations, either at grain boundaries, interfaces or even within a grain  $\gamma$ . The experimental studies indicate that increasing the number of interfaces is energetically favored [10] and the plasticity becomes

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [ouahiba.ouadah@univ-tlemcen.dz](mailto:ouahiba.ouadah@univ-tlemcen.dz), [ouadah.ouahiba@gmail.com](mailto:ouadah.ouahiba@gmail.com) (O. Ouadah).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123434>

Received 22 March 2020; Received in revised form 22 May 2020; Accepted 15 June 2020

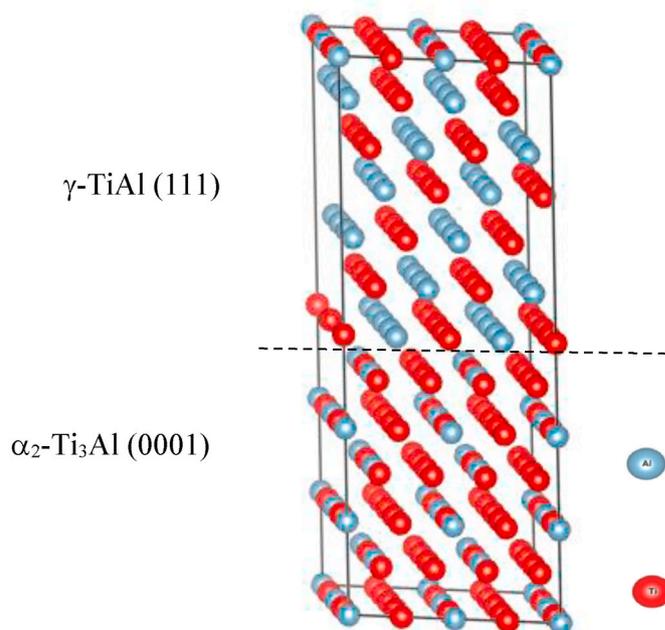
Available online 18 June 2020

0254-0584/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

considerably important [11]. Atomistic models revealed that this type of dislocation can be dissociated in the slide plane {111} into partial Shockley dislocations according to the following scheme:  $\frac{1}{2} \langle -110 \rangle = \frac{1}{6} \langle -211 \rangle + \text{CSF} + \frac{1}{6} \langle -12\bar{1} \rangle$  [2,6], which can lead to the formation of complex stacking faults (CSF). The same models show that the stacking fault energies could be reduced in the interface's vicinity [12]. Li [13] assumed that grain boundaries and interfaces act as dislocation sources by calculating the Hall-Petch relation. Appel et al. [14] observed also the formation of dislocation loops through in-situ TEM investigations, which were emitted from the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces. However, Dehm et al. [15] opposed this viewpoint and pointed out that the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces act as glide obstacles and lead to dislocation to pile-ups.

It is important to mention that there are several novel methods for solving the engineering issues of titanium aluminides with balanced mechanical properties. These methods can eventually achieve this balance by controlling the microstructural morphology, heat treatments and alloying with ternary or more complex additions [16–18]. Song et al. [19] have predicted the site preference of alloying Cr, Mn, Zr, Nb, Mo in TiAl alloys using the discrete vibrational cluster method. The formation energies calculated at 0K by Benedec et al. [20] show that the preferential site of early TM alloying elements in  $\gamma$ -TiAl shifts from the Ti sublattice to the Al one for late TM, otherwise the Ti sites are preferred uniformly for solutes in  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Using the first-principles method, Holec et al. [21] analyzed the preferential occupation of ternary additions into the binary TiAl phases. They found that Si prefers to reside on the Al sublattice for all phases, while transition metals (group IVB, VB, VIB) elements tend to occupy the Ti atoms. The alloying additions have been devoted as an important method to enhance the performance of TiAl alloys. Fan et al. [22] have studied the microstructure formation of Ti–43Al–3Si (at.%) solidified in an alumina crucible. The X-ray analysis showed that their microstructure is consisted mainly of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al lamellar structure with the formation of  $\zeta$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> silicide phase. The experimental work reported by Ba et al. [23] highlighted that the silicide precipitation refined  $\beta$  grains and lamellar spacing, improving thus the ductility and tensile strength of Ti–3Al–8V–6Cr–4Mo–2Zr–0.05Si (at.%) alloy. The same viewpoint concluded by Bohn et al. [24], whose have studied the influence of Si doping TiAl on mechanical behavior at room temperature by controlling the grain size of  $\gamma$ -TiAl phase during the HIP treatments. The finely dispersed silicides along the grain boundaries of the equiaxed  $\gamma$ -TiAl grains provide an excellent hot-workability [25]. Fine lamellar spacing retards the formation of globular structures, which enhances the microstructural stability of the lamellar colony. As recently evidenced by Guo et al. [26], the addition of Nb and Mo reduces the stacking fault energies, which increase the twinnability and the dynamic strength of the alloy. Lui et al. [27] observed a large number of dislocations and nanotwins generated in the  $\gamma/\alpha_2$  lamellar interfaces after annealing the as-cast Ti–45.5Al–4Cr–2.5Nb (at.%) at 1250 °C. Whereas, Shimagami et al. [28] performed studies on the microstructure evolution and mechanical properties of TiAl–2Nb and TiAl–2Nb–0.5Si (at.%) alloys. Their results indicate that the Si precipitation solid solution hardening greatly the former samples at 300 and 450 °C, but it was found ineffective at room-temperature and above 650 °C. Remez et al. [29] underlined the highest ductility and the lowest yield stress for  $\gamma$ -TiAl with 2 at.% Nb and 2 at.% Cr. Previous published investigations are limited to local surveys, regarding the impact of solutes; from interfacial energies to mechanical properties of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interfaces. So, it is important to understand how the change of physical and mechanical behaviors when the alloying solutes partition to either phase of TiAl alloys.

The present study aims to clarify at the atomistic level the impact of dilute solutes on the interface of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al binary phase with the help of DFT-based first-principles approach. First, we examined the site occupations of point defects, titanium and aluminum vacancies were also taken into account. Then, we analyzed the mechanical behavior of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface with the presence of seven solutes, including Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re. In addition, interfacial energetics and



**Fig. 1.** The coherent  $\gamma$ -TiAl(111)/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al(0001) interface. The red and grey spheres represent Ti and Al atoms, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

electronic structure affected by alloying elements are also the scope of the current research.

## 2. Computational method

### 2.1. First-principles details

Density functional theory (DFT) within Projector Augmented Waves (PAW) method is used in the Vienna Ab-initio Software Package (VASP) [30,31]. The generalized gradient approximation (GGA), as implemented by Perdew, Burke, and Ernzerhof revised for solids (PBEsol) [32, 33], was used as the exchange-correlation approximation. The PAW pseudo-potential [34] employed in this work has treated four valence electrons for both Ti ( $4s^2 3d^2$ ) and Si ( $3s^2 3p^2$ ), three valence electrons for Al ( $3s^2 3p^1$ ), five valence electrons for Nb ( $5s^1 4d^4$ ), six valence electrons for both Mo ( $5s^1 4d^5$ ) and Cr ( $4s^1 3d^5$ ), seven valence electrons for Re ( $6s^2 5d^5$ ), eleven valence electrons for Cu ( $4s^1 3d^{10}$ ) and twelve valence electrons for Zn ( $4s^2 3d^{10}$ ).

The cutoff energy of 400 eV for the plane-wave basis set was considered for all calculations. Due to the large supercell sizes,  $\Gamma$ -centered  $k$ -points approach has been adopted for sampling the Brillouin zone and selected to  $3 \times 3 \times 1$ . The Brillouin zone integration was performed via the Methfessel-Paxton [35] technique with a 0.1 eV smearing of the electron levels. The fully structural relaxations were executed to a tolerance of  $10^{-5}$  eV/atom in the total energy by minimizing the ionic Hellman-Feynman force [36] until the maximum forces achieved less than 0.02 eV/Å. In addition, it is worth noting that spin-orbit coupling is considered due to the presence of heavy atomic weights. The spin-orbit effect is essential to reproduce correctly the electronic structure of materials.

### 2.2. Interface model

Based on the high-resolution transmission electron microscopy (TEM) observations [37,38], we model the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface systems with repeated  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases associated by (111) and (0001) planes, respectively. TiAl(111)/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al(0001) coherent interface

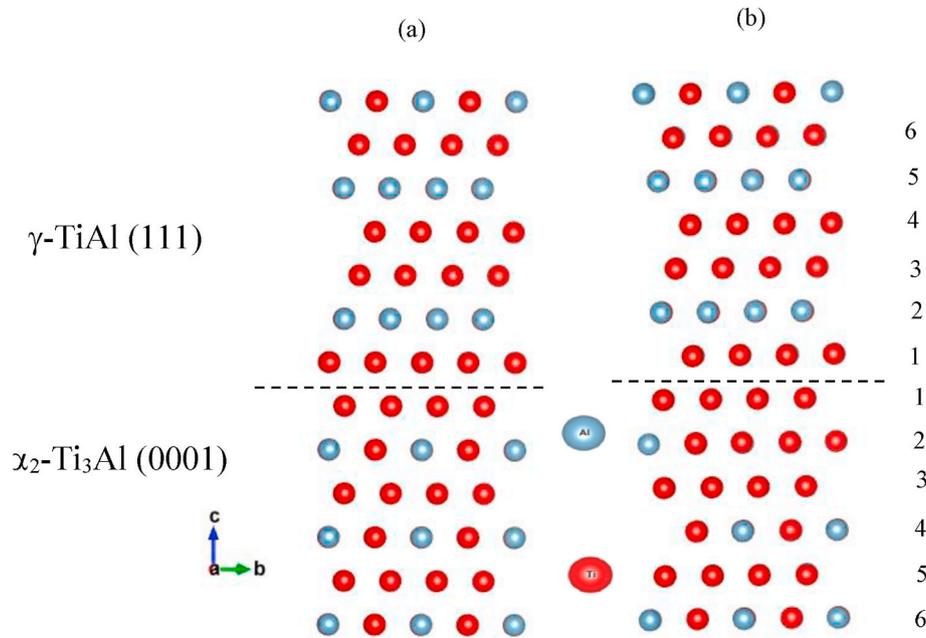


Fig. 2. The perfect  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface scheme. (a) unrelaxed TiAl/Ti<sub>3</sub>Al structure, (b) relaxed TiAl/Ti<sub>3</sub>Al structure.

model was selectively built based on the results of lattice mismatch calculation and surface convergence test. So, the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface supercell, containing 192 atoms; is composed of six layers for each slab; where six layers interior is enough thick to mimic the bulk  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Fig. 1 illustrates the considered interface supercell. Moreover, the vacuum layer length should be determined in such a way that the slabs and its periodic images do not interact with each other. The final free energies of  $\gamma$ -TiAl (111) and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (0001) surfaces reach the stable values when the value of the vacuum length increases to 14 Å. In this study, the equal amount of  $\gamma$  and  $\alpha_2$  supercells in the bulk are consisted by 96 atoms. The  $\gamma$ -TiAl phase has the face-centered tetragonal crystal structure and the calculated lattice parameters are  $a = 3.955$  Å and  $c = 4.032$  Å while the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phase has the DO<sub>19</sub> crystalline structure and the computed lattice parameters are  $a = 5.689$  Å and  $c = 4.616$  Å. The calculated lattice parameters are consistent with the corresponding experimental values (for TiAl,  $a = 3.990$  Å and  $c = 4.069$  Å [39]; while for Ti<sub>3</sub>Al,  $a = 5.765$  Å and  $c = 4.625$  Å [40]). The  $\gamma$ -TiAl phase has an in-plane lattice spacing of  $a_{\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle} = 2.82$  Å, which matches very well with the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al with an in-plane lattice spacing of  $a_{\langle 100 \rangle \langle 0001 \rangle} = 2.84$  Å, which has a minimum lattice mismatch (~0.7%).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimized geometry

The relaxed interface of the perfect TiAl/Ti<sub>3</sub>Al binary-phase is illustrated in Fig. 2-b. In comparison with the unrelaxed TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface drawn in Fig. 2-a, it is obviously shown that both Ti and Al sublattices are moving slightly to the right side (along  $b$ -axis) of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface supercell. As a result of this motion, Ti–Al distances are elongated from 2.843 Å to 2.855 Å for Ti<sub>3</sub>Al layers, and from 2.863 Å to 2.870 Å for TiAl layers. While Ti–Ti distances are contracted from 2.843 Å to 2.815 Å for Ti<sub>3</sub>Al layers, and from 2.870 Å to 2.842 Å for TiAl layers.

Alloying elements method plays an important role to change the microstructure of binary-phase TiAl/Ti<sub>3</sub>Al, leading to enhance the ductility and toughness. These elements include for example transition metals. In this study, we are interested to investigate the impact of Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, Re. After a full relaxation, the lattice parameters and

the bonding lengths between adjacent atoms of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al supercells with and without alloying elements are listed in Table 1. It can be seen that the optimized parameter of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface is  $a = 9.829$  Å and  $b = 11.348$  Å, respectively. So, both resulting TiAl and Ti<sub>3</sub>Al bulk phases are tensile after relaxing the interface. On the other hand, the motions of Ti–Al bindings are contracted with substitutional elements at interface, comparing with the pure relaxed TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface. This change maybe due to the atomic radius difference between the host atoms Ti (1.76 Å)/Al (1.18 Å) and Cr (1.66 Å), Nb (1.98 Å), Cu (1.45 Å), Zn (1.42 Å), Si (1.11 Å), Mo (1.90 Å), Re (1.88 Å). Consequently, the substitutional solutes caused an internal distortion along  $a$ - and  $b$ -axis leading a strong structural deformation at the interface.

#### 3.2. Preferential sites of impurities

In order to obtain insights into the influence of alloying elements on interfacial and bonding properties of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al binary phase, it is worthy first to verify the preferential sites of each substitutional sites. There are eight substitutional configurations in the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al supercells. We replace Ti or Al site with an element X in bulk TiAl ( $\text{TiAl}_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$  and  $\text{TiAl}_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ ), bulk Ti<sub>3</sub>Al ( $\text{Ti}_3\text{Al}_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$  and  $\text{Ti}_3\text{Al}_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ ), layer of TiAl interface ( $\text{TiAl}_{\text{Ti}}^{\text{int}}$  and  $\text{TiAl}_{\text{Al}}^{\text{int}}$ ) and layer of Ti<sub>3</sub>Al interface ( $\text{Ti}_3\text{Al}_{\text{Ti}}^{\text{int}}$  and  $\text{Ti}_3\text{Al}_{\text{Al}}^{\text{int}}$ ), respectively.

The formation energy can be calculated according to the following equations:

For substitutional X elements in bulk supercells (TiAl or Ti<sub>3</sub>Al)

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{TiAlX}) + E_{\text{TiorAl}} - E_{\text{total}}(\text{TiAl}) - E_X \quad (1)$$

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{Ti}_3\text{AlX}) + E_{\text{TiorAl}} - E_{\text{total}}(\text{Ti}_3\text{Al}) - E_X \quad (2)$$

For substitutional X elements in interface supercells TiAl/Ti<sub>3</sub>Al

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{TiAl} / \text{Ti}_3\text{Al} - \text{X}) + E_{\text{TiorAl}} - E_{\text{total}}(\text{TiAl} / \text{Ti}_3\text{Al}) - E_X \quad (3)$$

The formation energy, for the case of vacancies in bulk supercells, can be defined as

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{TiAlv}) + E_{\text{TiorAl}} - E_{\text{total}}(\text{TiAl}) \quad (4)$$

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{Ti}_3\text{Alv}) + E_{\text{TiorAl}} - E_{\text{total}}(\text{Ti}_3\text{Al}) \quad (5)$$

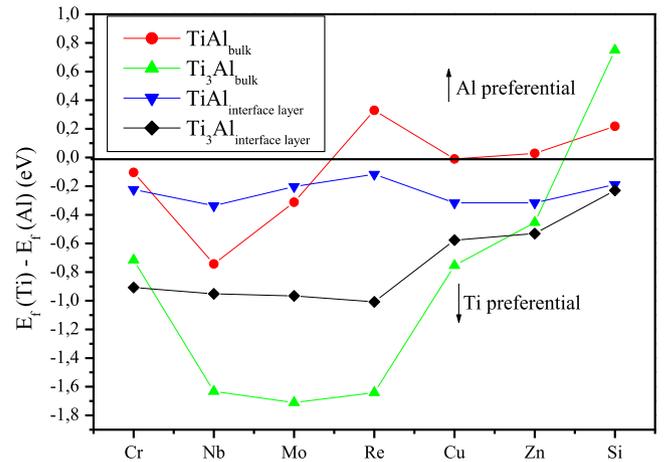
**Table 1**

The lattice parameter, bond lengths and formation energies of the bulk TiAl, Ti<sub>3</sub>Al and the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface with and without alloying elements.

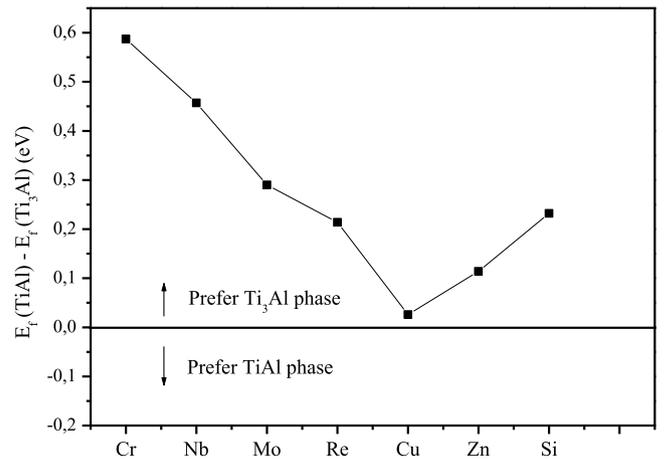
Designation	a (Å)	b (Å)	Bond lengths (Å)			E <sub>f</sub> (eV)
			Ti–Al	X–Al	X–Ti	
TiAl <sup>bulk</sup>	9.914	11.368	2.825	–	–	1.405
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup>	9.934	11.385	2.846	–	–	1.278
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al	9.829	11.348	2.870 <sup>TiAl layer</sup>	–	–	1.678
			2.855 <sup>Ti<sub>3</sub>Al layer</sup>	–	–	
<b>X = Cr</b>	8.526	11.835	2.830	2.838	2.783	1.045
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>						
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.585	11.375	2.841	2.861	2.794	1.070
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.478	11.814	2.836	2.843	2.813	0.940
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.324	11.393	2.847	2.865	2.808	0.355
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.822	11.341	2.783	2.820	2.651	1.107
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.824	11.348	2.812	2.673	2.777	1.606
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.820	11.337	2.795	2.801	2.771	0.888
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.819	11.339	2.807	2.792	2.750	0.695
<b>X = Nb</b>						
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	8.424	11.791	2.834	2.846	2.784	0.828
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.315	11.373	2.842	2.847	2.852	1.260
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	8.089	11.850	2.835	2.837	2.798	0.085
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.214	11.384	2.850	2.854	2.859	−0.372
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.851	11.375	2.813	2.865	2.808	0.617
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.852	11.376	2.849	2.765	2.841	1.147
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.825	11.344	2.821	2.830	2.840	0.280
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.851	11.375	2.848	2.829	2.825	0.196
<b>X = Cu</b>						
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	8.644	11.855	2.823	2.832	2.804	0.987
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.523	11.753	2.851	2.858	2.812	1.658
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	8.533	11.824	2.822	2.821	2.692	0.977
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.455	11.384	2.801	2.846	2.753	0.904
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.828	11.345	2.830	2.752	2.841	0.874
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.822	11.343	2.842	2.673	2.838	1.112
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.820	11.347	2.827	2.785	2.803	0.563
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.822	11.345	2.840	2.838	2.750	0.536
<b>X = Zn</b>						
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	8.533	11.765	2.834	2.831	2.783	−0.909
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.126	11.394	2.855	2.824	2.785	−0.570
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	8.424	11.775	2.825	2.874	2.804	−0.879
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.311	11.380	2.832	2.853	2.774	−1.027
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.834	11.344	2.824	2.843	2.805	−0.968
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.822	11.344	2.840	2.753	2.838	−0.868
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.824	11.342	2.753	2.812	2.742	−1.285
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.820	11.344	2.866	2.857	2.759	−1.394
<b>X = Si</b>						
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	8.324	11.802	2.853	2.855	2.674	−0.564
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.245	11.374	2.843	2.858	2.802	−1.843
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	8.116	11.825	2.867	2.851	2.615	−0.340
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.190	11.356	2.866	2.882	2.799	−0.563
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.822	11.342	2.856	2.892	2.829	−0.485
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.824	11.342	2.846	2.859	2.781	−0.676
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.821	11.341	2.795	2.787	2.687	−0.674
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.818	11.335	2.834	2.813	2.747	−0.900
<b>X = Mo</b>						
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	8.058	11.870	2.798	2.815	2.757	0.669
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.224	11.387	2.853	2.870	2.841	1.774
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	8.085	11.845	2.805	2.814	2.755	0.355
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.216	11.367	2.833	2.864	2.794	0.064
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.852	11.364	2.786	2.847	2.692	0.559
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.827	11.346	2.832	2.711	2.804	1.119
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.848	11.371	2.768	2.798	2.783	0.360
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.825	11.346	2.790	2.813	2.807	0.162
<b>X = Re</b>						
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	8.049	11.862	2.803	2.800	2.734	0.105
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Al</sub>	9.206	11.360	2.847	2.879	2.832	1.429
TiAl <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	8.086	11.837	2.834	2.800	2.729	0.428
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup> <sub>Ti</sub>	9.200	11.357	2.831	2.892	2.726	−0.219

**Table 1 (continued)**

Designation	a (Å)	b (Å)	Bond lengths (Å)			E <sub>f</sub> (eV)
			Ti–Al	X–Al	X–Ti	
TiAl <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.852	11.372	2.803	2.825	2.782	0.251
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Al</sub>	9.851	11.372	2.822	2.698	2.792	0.846
TiAl <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.818	11.336	2.814	2.842	2.803	0.135
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup> <sub>Ti</sub>	9.822	11.338	2.845	2.835	2.839	−0.169



**Fig. 3.** Differences between the formation energies of substitution solutes at Ti and Al sites in the TiAl and Ti<sub>3</sub>Al phases, the TiAl and Ti<sub>3</sub>Al layer interfaces.



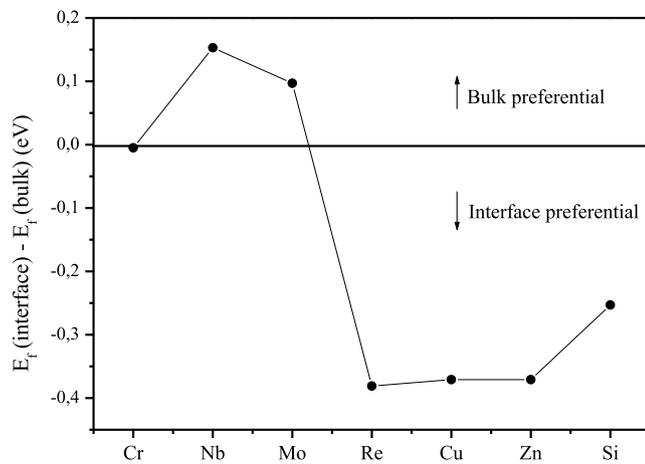
**Fig. 4.** Differences between the formation energies of substitution solutes in TiAl and Ti<sub>3</sub>Al phases. The preferred site is used to calculate the formation energy.

While, for the interface supercells

$$E_f = E_{total}(TiAl / Ti_3Al - v) + E_{Ti or Al} - E_{total}(TiAl / Ti_3Al) \quad (6)$$

Where X and v represent the T.M and vacancies, respectively.  $E_{total}(TiAlX)$ ,  $E_{total}(Ti_3AlX)$  and  $E_{total}(TiAl/Ti_3Al - X)$  are the total energy of the supercells containing substitutional atoms. Otherwise,  $E_{total}(TiAl)$ ,  $E_{total}(Ti_3Al)$  and  $E_{total}(TiAl/Ti_3Al)$  are the total energy of the supercells without substitutional atoms.  $E_{Ti or Al}$  and  $E_X$  are the average total energy for pure metals under bulk states, respectively.

The formation energy of the systems studied for the eight substitutional configurations is given in Table 1. The negative formation energies for Zn and Si reveal that the alloyed systems with Zn and Si are



**Fig. 5.** Differences between the formation energies of substitutional solutes in bulk phases and interface. The preferred site is used to calculate the formation energy.

**Table 2**

The calculated formation energies (in eV) for vacancies in bulk and interface of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al supercells.

	$E_f^{\gamma}{}_{\text{Ti}}$	$E_f^{\gamma}{}_{\text{Al}}$	Relative difference	
			$v_{\text{Ti}}$	$v_{\text{Al}}$
TiAl <sup>bulk</sup>	1.939	2.870		
TiAl <sup>int</sup>	2.086	2.700	+1%	-14%
Ti <sub>3</sub> Al <sup>bulk</sup>	1.885	3.378		
Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup>	2.246	3.132	+2%	-17%

thermodynamically stable than that of the pure one and, in the other terms, that Zn and Si impurities are miscible at both bulk and interface TiAl/Ti<sub>3</sub>Al binary phase. This finding agrees well with the assumption of Klein et al. [41] using atom probe tomography for Si. Kim et al. [42] suggested that the solubility of Si into  $\gamma$  phase is below 0.5% under 1273K. While, there are not any experimental or theoretical data predicting the solubility of Zn.

The data listed in Table 1 clearly identified that Ti is the stronger site occupation for the seven substitutional solutes in both bulk and interface layer of Ti<sub>3</sub>Al; except in case of Si, which prefers Al sites in the bulk Ti<sub>3</sub>Al. On the other hand, the propensity to occupy Al sites increases with increasing *d*-electron number along the period series in  $\gamma$ -TiAl phase but Ti remains the preferred site for interface layer of TiAl, as shown in Fig. 3.

Fig. 4 displays the differences between the formation energies for substitutional solutes in Ti<sub>3</sub>Al and TiAl phases, and shows that Cr, Nb, Cu, Zn, Si, Mo, and Re all tend to dissolve in Ti<sub>3</sub>Al phase rather than TiAl phase. Furthermore, differences between the formation energies for the substitutional solutes in the bulk phases and the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface are carried out and plotted in Fig. 5. The  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface is the most favored location for Re, Cu, Zn, and Si, while the bulk phase is favored for Nb and Mo atoms. On the other hand, it can be seen that Cr tends to reside in either bulk or interface since the energy difference between bulk and interface is not enough significant.

The results of formation energies for vacancies in bulk and TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface supercells are given in Table 2. The vacancy formation energies of Ti in either bulk or interface-supercells are lower than that of Al atom. Therefore, the vacancies occur mainly on Ti sites at both bulk and interface layer of titanium aluminides. This finding agrees with the conclusion of Rajendra et al. [43], who have been observed that the most vacancies reside on Ti sublattice at all temperatures in the range of 800–1200 K in TiAl and Ti<sub>3</sub>Al phases. The values of vacancies at interface of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al binary phase are not available to compare but it is

**Table 3**

The calculated interface energies (in J/m<sup>2</sup>) of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface models with alloying elements.

	Cr	Nb	Cu	Zn	Si	Mo	Re
$\gamma$ -TiAl <sup>int</sup>	0.131	0.133	0.118	0.115	0.116	0.131	0.118
	+1%	+1%	-9%	-11%	-10%	+1%	-7%
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al <sup>int</sup>	0.128	0.132	0.116	0.107	0.120	0.133	0.128
	+0.3%	+1%	-8%	-15%	-6%	+2%	+0.3%

expected that the Ti-vacancy value is lower than that of the Al-one.

### 3.3. Interface energies

Interfacial energy is one of the most important quantities for understanding and determining not only the morphologies of a material but also the operating forces for microstructure coarsening. In the present work, the interfacial energy ( $\sigma_{int}$ ) of the perfect TiAl/Ti<sub>3</sub>Al is calculated using

$$\sigma_{int} = \frac{E_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{\text{tot}} - E_{\text{TiAl}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ti}_3\text{Al}}^{\text{bulk}}}{2A} \quad (7)$$

While, the impact of the segregated impurities on the interfacial energetic of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al systems has been computed from the following equations.

For substitutional elements (X) on interface layer of TiAl

$$\sigma_{int} = \frac{E_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{total}} - E_{\text{TiAl-X}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ti}_3\text{Al}}^{\text{bulk}}}{2A} \quad (8)$$

For substitutional elements (X) on interface layer of Ti<sub>3</sub>Al

$$\sigma_{int} = \frac{E_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{total}} - E_{\text{TiAl-X}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ti}_3\text{Al}}^{\text{bulk}}}{2A} = \frac{E_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{total}} - E_{\text{TiAl}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{bulk}}}{2A} \quad (9)$$

Where  $E_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{\text{total}}$  and  $E_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{total}}$  are the total energies of the perfect and alloyed interface systems.  $E_{\text{TiAl}}^{\text{bulk}}$  and  $E_{\text{Ti}_3\text{Al}}^{\text{bulk}}$  are the total energies of the perfect supercells of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al containing 96 atoms.  $E_{\text{TiAl-X}}^{\text{bulk}}$  and  $E_{\text{Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{bulk}}$  are the total energies of the alloyed supercells of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al. *A* is the interface area of the unit cell, and the factor 2 accounts for the two identical interfaces in the supercell.

The calculated interface energies are presented in Table 3. Our calculation result indicates that the value of interface energy for a clean TiAl/Ti<sub>3</sub>Al system is 0.127 J/m<sup>2</sup>, which is consistent with the interface energy value obtained by Kanani et al. [44] (0.126 J/m<sup>2</sup>). From Table 3, it can be seen that Cr, Nb, and Mo impurities all increase slightly the interface energy when they reside on interface layer of either TiAl or Ti<sub>3</sub>Al. Whereas, Cu, Zn and Si lower the interface energy. It can be seen that expansions of the lattice caused by substitutional solutes generally increase the energy of the interfaces. It was found experimentally that Cr atoms can slightly increase the lattice mismatch of  $\gamma/\alpha_2$  interfaces which could arise the interfacial energy [45]. Cu, Zn, and Si introduce nearly similar atomic volumes to the lattice parameters and have also the same effect on the interfacial energy.

Interestingly, Cr and Re impurities situated at the interface of Ti<sub>3</sub>Al layer are shown to have minor effects on the interfacial energetics (0.128 J/m<sup>2</sup>) compared to the clean TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface (0.127 J/m<sup>2</sup>). But Re has opposite effect on the interfacial energy when it locates on interface of TiAl layer, which can decrease the interface energy to around 0.118 J/m<sup>2</sup> (~-7%).

We thus suggest that the incorporation of Cr, Nb, and Mo can destabilize the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface, while Cu, Zn and Si stabilize it. The primary trend that can be noticed here is that the stability induced by Zn is more important than that of Cu and Si for TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface, because it can decrease the interfacial energy to 0.116 J/m<sup>2</sup> and to 0.107 J/m<sup>2</sup> by about 11% and 15%; when it resides on interface layer of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al, respectively. So, the maximum expected reductions are

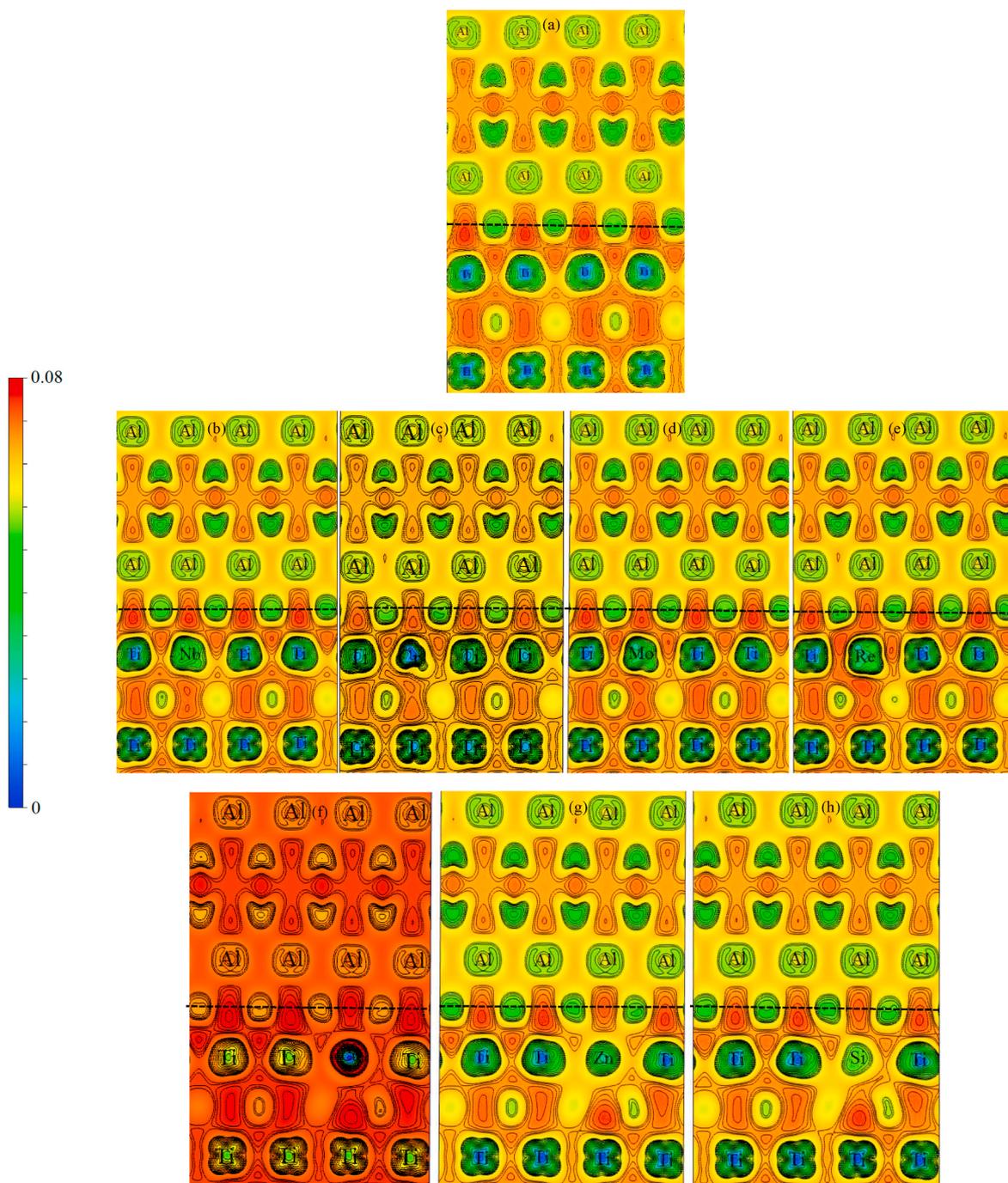
**Table 4**

The calculated cleavage energies (in  $\text{J}/\text{m}^2$ ) of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface models without and with alloying elements.

	$\sigma_{\text{cl}}$ ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	$\Delta\sigma_{\text{cl}}$ (%)
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al (clean)	4.315	0%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Cr	4.324	+1%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Nb	4.285	–2%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Cu	4.313	–0.2%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Zn	4.310	–0.3%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Si	4.303	–1%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Mo	4.295	–1.5%
TiAl/Ti <sub>3</sub> Al–Re	4.276	–2.5%

found when Zn locates on interface of Ti<sub>3</sub>Al layer. Otherwise, Re is shown to have an opposite trend on the interfacial energy, because it can stabilize the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface when it substitutes Ti sites on the interface of TiAl layer while it destabilizes faintly the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface when in interface of Ti<sub>3</sub>Al layer.

Few data points are available to compare with these ternary systems. Atom probe tomography experiments [41,46] reveal that Cr destabilizes the lamellar microstructure while Si stabilize it, which is in accordance with our calculations.



**Fig. 6.** Charge density difference maps of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface without and with substitutional solutes taken along the  $(0\ 1\ \bar{0})$  plane: (a) clean interface, (b) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Nb, (c) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Cr, (d) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Mo, (e) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Re, (f) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Cu, (g) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Zn, (h) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–Si. The dashed lines depict the location of the interface.

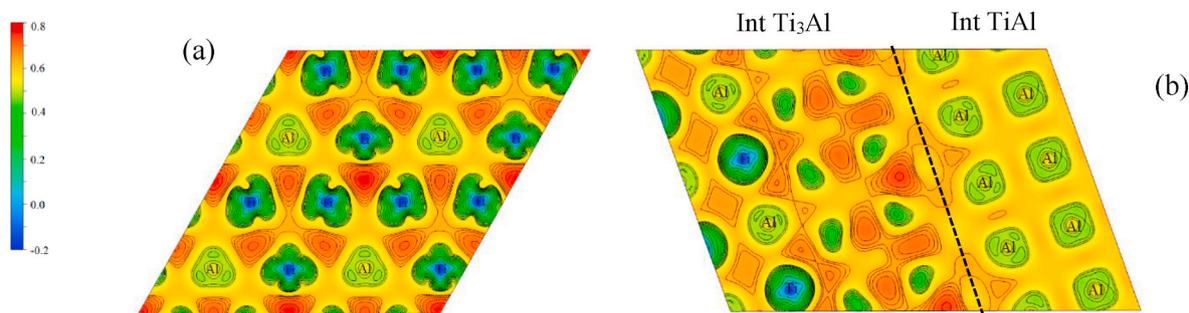


Fig. 7. Cross sections presented the charge density difference of the interfacial region of pure TiAl/Ti3Al interface plotted in: (a) (001) plane, (b) (111) plane.

### 3.4. Cleavage energy

In the present part of the study, the tight-binding models of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface affected by ternary elements (X) have been explored by calculating the cleavage energy. This measure is taken as the energy required per unit area to cleave the bonds in the presence of solutes at the interface of the two major phases of titanium aluminides. Since all X studied elements in this work prefer to stay at the interface of Ti<sub>3</sub>Al layer (Ti site), Ti<sub>3</sub>Al-X system has been used as a reference after the cleavage;

in the other word, X locates at the interface of Ti<sub>3</sub>Al layer.

In the current work, the cleavage energies of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti3Al interface models are computed by:

For the clean TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al)} = \frac{E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}}{2A} \quad (10)$$

For the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface alloying with elements

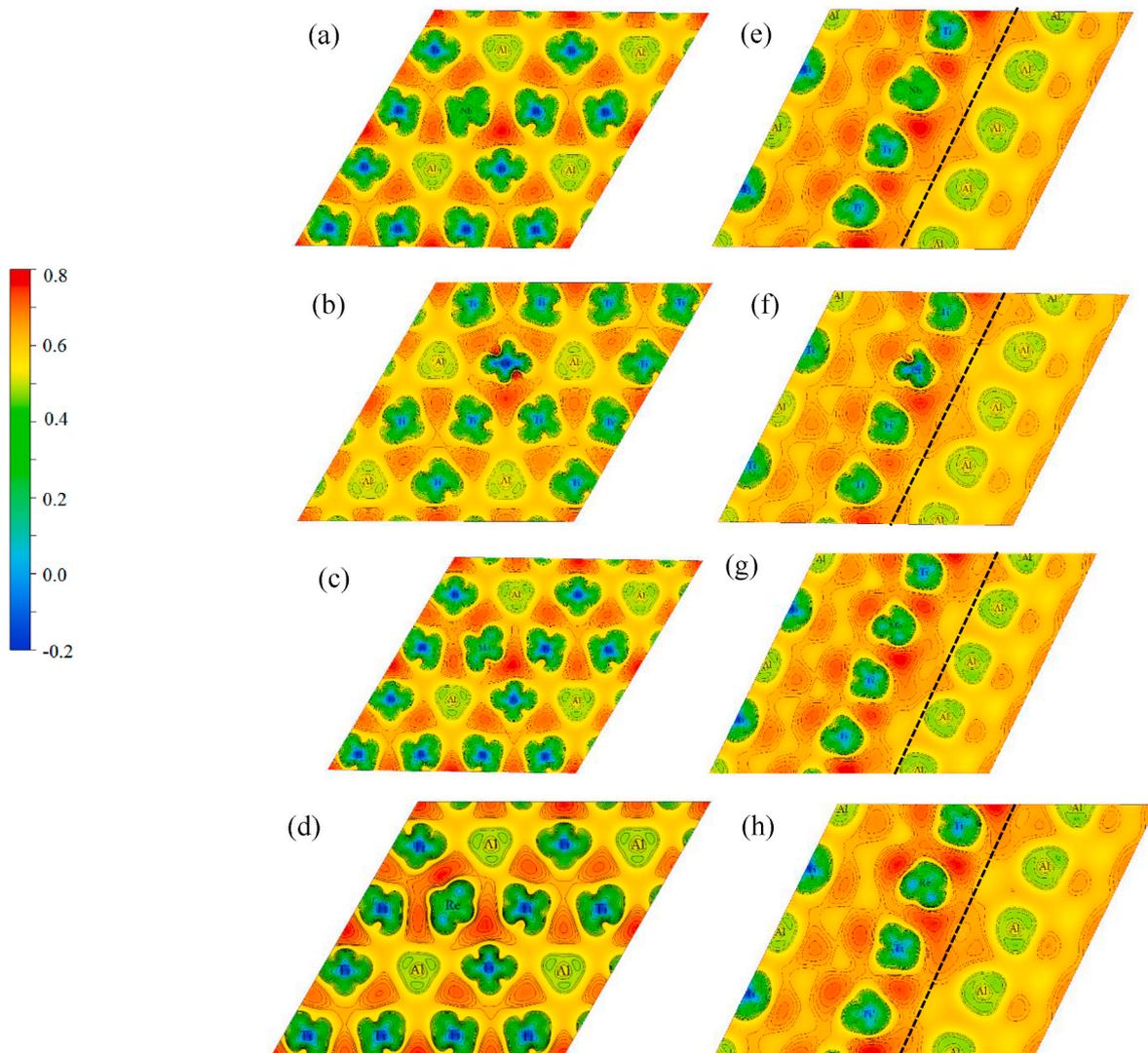
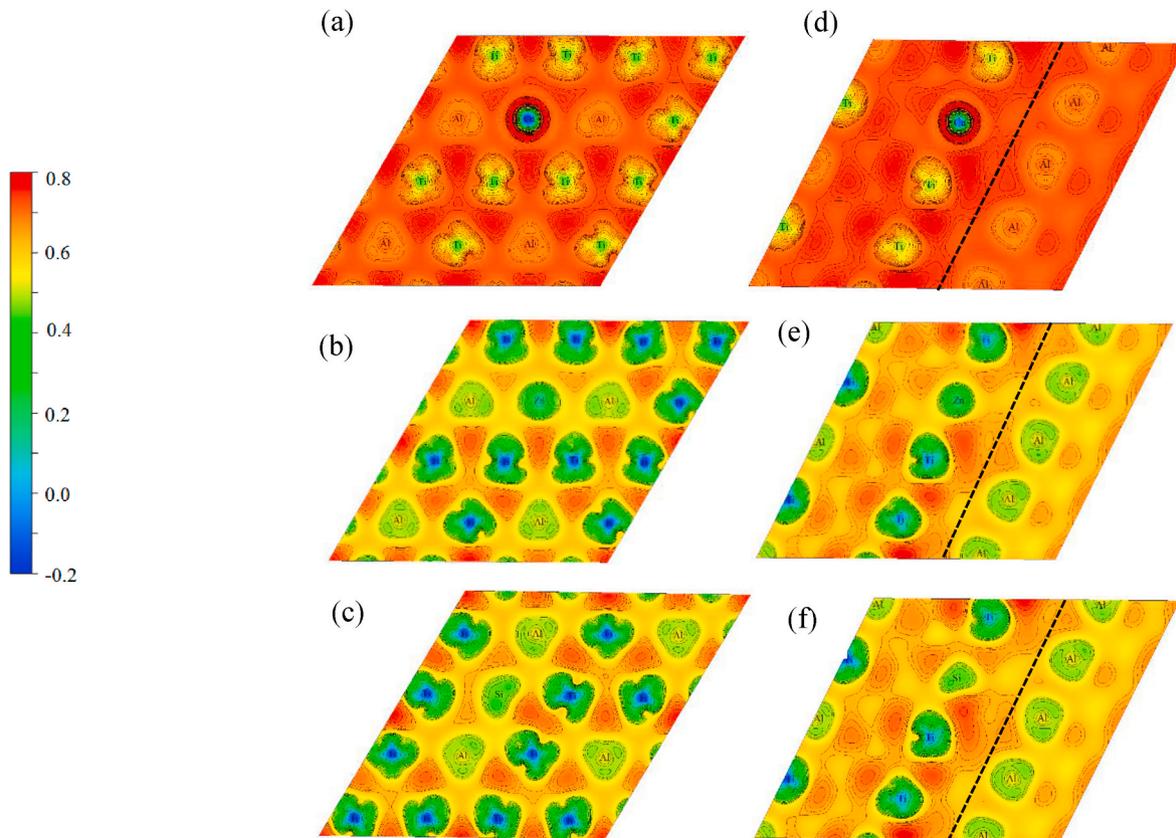


Fig. 8. Cross sections presented the charge density difference of the interfacial region of TiAl/Ti3Al-X (X = Nb (a), Cr (b), Mo (c), Re (d)) taken along (001) plane and (X = Nb (e), Cr (f), Mo (g), Re (h)) taken along (111) plane.



**Fig. 9.** Cross sections presented the charge density difference of the interfacial region of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X = Cu (a), Zn (b), Si (c)) taken along (001) plane and (X = Cu (d), Zn (e), Si (f)) taken along (111) plane.

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al-X)} = \frac{E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al-X}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}}{2A} \quad (11)$$

Where  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}$  and  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}$  are the total energies of the interface without and with alloying elements (X).  $E_{TiAl}^{slab}$  and  $E_{Ti_3Al}^{slab}$  are the total energies of clean TiAl and Ti<sub>3</sub>Al slab consisting of 6 layers.  $E_{Ti_3Al-X}^{slab}$  is the total energy of the alloyed surface of Ti<sub>3</sub>Al with X elements at their preferred site (Ti).

Table 4 summarizes the calculated cleavage energies of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface without and with adding the selected solutes (Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si). It is obviously seen that the incorporation of Nb, Cu, Zn, Si, Mo, and Re impurities decreases the cleavage energy. Specifically, the Re alloyed TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface had the lowest cleavage energy. While Cr impurity increases it, reflecting that the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface can be faintly strengthened by Cr. Hamzah et al. [47] reported a significant beneficial strengthening effect of Cr addition on creep resistance of as-cast Ti-48Al alloy. However, Jung et al. [48] suggest that the coating layer formed by the composite coating process on TiAl alloys with Cr showed much better ductility which is in conflict with our finding and that obtained by Hamzah et al. [47]. The cleavage energy of the clean  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface is 4.315 J/m<sup>2</sup> and decrease to 4.276 J/m<sup>2</sup> after alloying Re, suggesting Re can maximally enhance the ductility of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface.

### 3.5. Electronic structure

The mechanical behavior of an interface is closely associated with the atomic interface bonding. To gain a deeper insight into the bonding properties, we have used the charge density difference for clean and X-alloyed  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface.

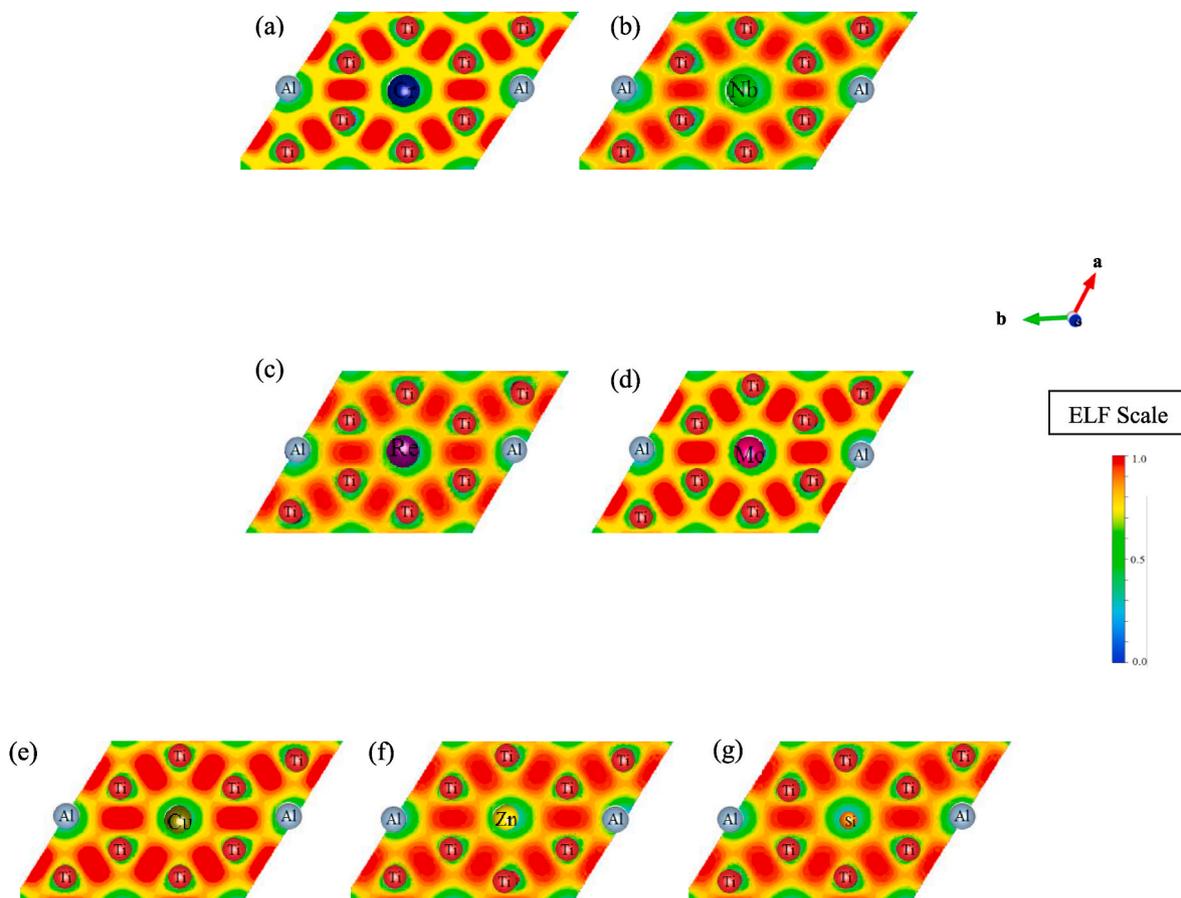
The charge density difference has been illustrated on the (0 $\bar{1}0$ ), (001)

and (1 $\bar{1}1$ ) planes for clean and X-doped  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface. The charge density difference is presented as:

$$\Delta\rho = \left( \rho_{TiAl/Ti_3Al-X} - \rho_{TiAl/3Al-X^{(free)}} \right) - \left( \rho_{TiAl/Al} - \rho_{TiAl/3Al^{(free)}} \right) \quad (12)$$

Where  $\rho_{TiAl/Ti_3Al-X}$  and  $\rho_{TiAl/Ti_3Al}$  are the total charge density with and without alloying elements,  $\rho_{TiAl/3Al-X}^{(free)}$  and  $\rho_{TiAl/3Al}^{(free)}$  are the total charge density of the free atom systems.

Fig. 6 exhibits the redistribution charge density created by the incorporation of the selected alloy elements (X = Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si) at the interface. We can clearly see a strong interaction between the substitutional solutes X and the first-nearest-neighbor Ti and Al atoms. The charging was mainly transferred to the first and second interfacial layers. Fig. 7 displays the cross-section of pure TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface taken along (001) and (1 $\bar{1}1$ ) planes. As shown in this figure, the contours of the directional charge density are symmetrically distributed between Ti-d – Ti-d bonding. As a result, Ti atoms have a strong covalent bonding with a weak metallic bond between Ti – Al atoms. From Figs. 8 and 9, the reduction in charge density between Ti and Al atoms and the increased charging density between X and the first-nearest-neighbor Ti and Al means a weakening of the charge transfer between the Ti and Al into X – Ti/X – Al bonding. Furthermore, the substitutional solutes X and its first-nearest-neighbor Ti atoms reveal an apparent X – Ti directional bonding excessive accumulation of directional charges but the sum of charge from X to Al is smaller. Comparing the charge density differences plotted in (001) plane and those in (1 $\bar{1}1$ ) plane, we discovered also that the interfacial region of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X possesses more electrons in the (1 $\bar{1}1$ ) plane than on the (001) plane. These electrons are induced mainly by alloying elements, since X tends to bind with Ti and there are more Ti atoms localized in the (1 $\bar{1}1$ ) plane. It can be seen also smaller charge accumulation between Ti<sub>3</sub>Al and TiAl interface layers,



**Fig. 10.** Electron localization function ELF contours for the interfacial region of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X systems (X = Cr (a), Nb (b), Re (c), Mo (d), Cu (e), Zn (f), Si (g)) in a perpendicular plane to the plane parallel to the (0001) direction, containing the impurities, Al and several Ti atoms. The ELF scale is such that dark means large values of ELF and light means low value of ELF.

showing the characteristic of weak covalent bonding. Therefore, it is concluded that the bonding at the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X interface remains primarily metallic. Meanwhile, the number of directional contours around Ti atoms is more reduced when we substitute Ti with Re atoms, indicating that the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Re interface is more ductile. This result is well consistent with the cleavage energy result. From the bond order viewpoint, in our recent work [49]; we demonstrated that it is beneficial for the ductility of  $\gamma$ -TiAl phase doped with M = Cu, Zn, Mo, Re because they induce a strong improvement between M-d-Ti-d bonding.

To further clarify the bonding nature of these systems, we computed also the electron localization function (ELF) based on topological analysis of local quantum mechanical functions related to the Pauli exclusion principle [50,51]. This function is defined as:

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + (D(r) + D_0(r))^2} \quad (13)$$

Where:  $D(r)$  is the excess local kinetic energy density due to the Pauli repulsion and  $D_0(r)$  is that of a homogeneous electron gas.

The ELF is a useful tool for chemical bond classification, which can provide good descriptions of electron localization in molecules and solids. Generally, ELF values tend to 1.0 and 0.5 in regions where the electrons are fully localized and fully delocalized, respectively. While the ELF value near 0.0 refers to very low charge density [52].

Fig. 10 a to g shows the projection of the ELF contour plots on the plane containing the substitutional defects. The ELF values in different regions can be visualized by different colors in ELF maps. From Fig. 10, it can be seen that the electrons are well localized between Ti atoms, and homogeneous electron gas is widely distributed around the titanium

networks. A high value of ELF (~0.8) points out charge localization to form the Ti-Ti bond. The ELF has anisotropic behavior. On the other hand, the distortion of the charge distribution region between X and Ti exhibits ELF values below 0.5. This indicates that the probability to find a pair of electrons with the same spin is significant which suggests that the aforementioned binding between the impurities and titanium, which is weak anyway; and could be metallic in nature. Expect in case of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-Cr system (Fig. 10 (a)), we find that there are relatively large ELF values between Ti and Cr atoms, indicating the partially covalent Ti-Cr interactions and could faintly strengthen the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface. The analysis done by ELF technique projects greatly the redistribution charge density created by the incorporation of the selected solutes, and the cleavage energy results discussed above.

#### 4. Conclusion

First-principles calculation was employed to investigate the influence of dilute alloying elements (Cr, Nb, Mo, Re, Cu, Zn, Si) on the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interfacial properties from site occupancies to mechanical behavior. Particularly, the following conclusions have been found:

- Formation energy calculations exhibit that the Ti site is preferred for vacancies and alloying of these elements at the interface layer of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al. While the tendency to occupy Al sites increases with increasing  $d$ -electron number along the period series in the bulk  $\gamma$ -TiAl but Ti remains the favored site at the Ti<sub>3</sub>Al bulk, expect in the case of Si; which prefers the Al site for both phases. Furthermore, the differences between the formation energies for the substitutional solutes in the bulk phases and the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface show that

Re, Cu, Zn, Si strongly favors the interface location while Nb and Mo prefer the bulk phases. Cr atoms tend to reside in either bulk or interface. These elements segregate strongly to  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface layer.

- Interfacial energy for the pure  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface yields a  $\sigma_{\gamma/\alpha_2}$  value of 0.127 J/m<sup>2</sup>, which is consistent with the previous estimation found in the literature. Calculations reveal that Cu, Zn, and Si have the largest impact on  $\gamma/\alpha_2$  interface energy value by reducing (stabilizing) it. While Cr, Nb, and Mo raise slightly (destabilize) the interface energy; except for Re, which is seen to stabilize the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface when partitioned to  $\gamma$ -TiAl layer and destabilize the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface when in  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al layer.
- It is found that the cleavage energy is the lowest for Re and the greatest for Cr alloying elements. The order of cleavage energy from low to high is Re < Mo < Si < Zn < Cu < Nb < Cr. This indicates that Re can maximally improve the ductility of titanium aluminides and Cr can enhance the creep resistance of the microstructure.
- The electronic structure brings out a weakening of the charge transfer between the Ti and Al into X – Ti/X – Al bonding, showing thus a strong enhancement between X – Ti bonds which exhibit metallic character, especially for X = Re.

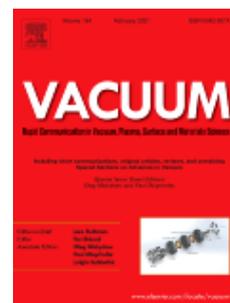
## References

- [1] F. Appel, H. Clemens, F.D. Fischer, Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides, *Prog. Mater. Sci.* 81 (2016) 55–124.
- [2] F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*, Wiley VCH, Weinheim, 2011.
- [3] M. Kanani, A. Hartmaier, R. Janisch, Interface properties in lamellar TiAl microstructures from density functional theory, *Intermetallics* 54 (2014) 154–163.
- [4] H. Inui, A. Nakamura, M. Oh, M. Yamaguchi, Deformation structures in ti-rich tial polysynthetically twinned crystals, *Phil. Mag. A* 66 (1992) 557–573.
- [5] S. Zghal, A. Menand, A. Couret, Pinning points anchoring ordinary and Shockley dislocations in TiAl alloys, *Acta Mater.* 46 (1998) 5899.
- [6] R. Porizek, S. Znam, D. Nguyen-Manh, V. Vitek, D.G. Pettifor, Atomistic studies of dislocation glide in  $\gamma$ -TiAl. Defect properties and related phenomena in intermetallic alloys, *MRS Proc.* 753 (2003) 181. Warrendale, MRS.
- [7] D. Häussler, M. Bartsch, M. Aindow, I.P. Jones, U. Messerschmidt, Dislocation processes during the plastic deformation of  $\gamma$ -TiAl, *Phyl. Mag. A* 70 (1999) 1045–1071.
- [8] I. Parrini, Influence of the temperature on the plastic deformation in TiAl, *Metall. Mater. Trans.* 30 (1999) 2865.
- [9] Y.F. Wen, J. Sun, Generalized planar fault energies and mechanical twinning in gamma TiAl alloys, *Scripta Mater.* 68 (2013) 759–762.
- [10] C. Fu, M. Yoo, Interfacial energies in two-phase TiAl-Ti<sub>3</sub>Al alloy, *Sci. Mater.* 37 (1997) 1453–1459.
- [11] W. Marketz, F. Fischer, H. Clemens, Deformation mechanisms in TiAl intermetallics- experiments and modeling, *Int. J. Plast.* 19 (2003) 281–321.
- [12] T. Kawabata, T. Kanai, O. Izumi, Positive temperature dependence of the yield stress in TiAl L1<sub>0</sub> type superlattice intermetallic compound single crystals at 293–1273 K, *Acta Metall.* 33 (1985) 1355–1366.
- [13] J.C.M. Li, Petch relation and grain boundary sources, *Trans. Metall. Soc. AIME* 277 (1963) 239.
- [14] F. Appel, R. Wagner, Effects of dislocation dynamics and microstructure on crack growth mechanisms in two-phase titanium aluminide alloys, *Mater. Sci. Eng. R22* (1998) 187.
- [15] G. Dehm, C. Motz, C. Scheu, H. Clemens, P.-H. Mayrhofer, C. Mitterer, Mechanical size-effects in miniaturized and bulk materials, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 1033.
- [16] Z.C. Liu, J.P. Lin, S.J. Li, J.L. Chen, Effects of Nb and Al on the microstructures and mechanical properties of high Nb containing TiAl base alloys, *Intermetallics* 10 (2002) 653–659.
- [17] Y. Zheng, L. Zhao, K. Tangri, Effects of Cr addition and heat treatment on the microstructure and tensile properties of a cast Ti-45Al-3Cr (at.%) alloy, *Mater. Sci. Eng.* 208 (1996) 80–87.
- [18] Q. Cong-Zhang, L. Yong, H. Lan, Z. Wei, L. Bin, L. Bin, Effect of Fe and Mo additions on microstructure and mechanical properties of TiAl intermetallics, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 22 (2012) 521–527.
- [19] Y. Song, R. Yang, D. Li, Z.Q. Hu, Z.X. Guo, A first principles study of the influence of alloying elements on TiAl: site preference, *Intermetallics* 8 (2000) 563–568.
- [20] R. Benedek, A. van de Walle, S.S.A. Gerstl, M. Asta, D.N. Seidman, Partitioning of solutes in multiphase Ti–Al alloys, *Phys. Rev. B* 71 (2005), 094201.
- [21] D. Holec, R.K. Reddy, T. Klein, H. Clemens, Preferential site occupancy of alloying elements in TiAl-based phases, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 205104.
- [22] J. Fan, J. Guo, S. Wang, S. Tian, Y. Su, J. Liu, H. Fu, Microstructure evolution and interfacial reaction of TiAl–Si alloy solidified in alumina crucible, *Mater. Sci. Tech. Lond.* 31 (2015) 1727–1734.
- [23] H. Ba, L. Dong, Z. Zhang, X. Lei, Effects of trace Si addition on the microstructures and tensile properties of Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr alloy, *Metals* 7 (2017) 286.
- [24] R. Bohn, T. Klassen, R. Bormann, Room temperature mechanical behavior of silicon-doped TiAl alloys with grain sizes in the nano- and submicron-range, *Acta Mater.* 49 (2001) 299–311.
- [25] G. Fanta, R. Bohn, T. Klassen, R. Bormann, High energy milling of Si-doped titanium aluminides– general problems and potential applications, *JMN 13* (2002) 521–528.
- [26] W. Guo, H. Jiang, S. Tian, G. Zhang, Nanoscale twinned Ti-44Al-4Nb-1.5Mo-0.007Y alloy promoted by high temperature compression with high strain rate, *Metals* 8 (2018) 619.
- [27] S. Liu, H. Ding, H. Zhang, R. Chen, J. Guo, H. Fu, High-density deformation nanotwin induced significant improvement in the plasticity of polycrystalline  $\gamma$ -TiAl-based intermetallic alloys, *Nanoscale* 10 (2018) 11365–11374.
- [28] K. Shimagami, S. Matsunaga, A. Yumoto, T. Ito, Y. Yamabe-Mitarai, Solid solution hardening and precipitation hardening of  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al in Ti-Al-Nb alloys, *Mater. Trans.* 58 (2017) 1404–1410.
- [29] M.V. Remez, Yu M. Podrezov, A.A. Bondar, V. Witusiewicz, U. Hecht, V. M. Voblikov, N.I. Tsyganenko, Ya I. Yevich, T. Ya Velikanova, Structure and properties of TiAl-based alloys doped with Niobium and Chromium, *Powder Metall. Met. C+* 55 (2016) 119–140.
- [30] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [31] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *J. Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [32] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [33] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [34] P.E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [35] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616–3621.
- [36] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs, N. Stefanou, Lattice distortion in Cu-based dilute alloys: a first-principles study by the KKR Green-function method, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4157.
- [37] F.D. Fischer, T. Waitz, Ch Scheu, L. Cha, G. Dehme, T. Antretter, H. Clemens, Study of nanometer-scaled lamellar microstructure in a Ti-45Al-7.5Nb alloy-Experiments and modeling, *Intermetallics* 18 (2010) 509–517.
- [38] D.-X. Wei, Y. Kiozumi, H. Nishiyama, A. Yamanaka, M. Yoshino, S. Miyamoto, K. Yoshimi, A. Chiba, Nanoplastic deformation on Ti-39 at.% Al single crystals for manipulation of every single  $\gamma$  lamella, *Acta Mater.* 58 (2010) 2876–2886.
- [39] E.A. Brandes (Ed.), *Smithells Metal Reference Book*, sixth ed., Butterworth, London, 1983.
- [40] M.J. Blackburn, The ordering transformation in titanium-aluminium alloys containing up to 25 at.% aluminium, *Trans Metall. Soc. AIME* 239 (1967) 1200–1208.
- [41] T. Klein, B. Rashkova, D. Holec, H. Clemens, S. Mayer, Silicon distribution and silicide precipitation during annealing in an advanced multi-phase  $\gamma$ -TiAl based alloy, *Acta Mater.* 110 (2016) 236–245.
- [42] Y.W. Kim, Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, *JOM* 41 (1989) 24–30.
- [43] R. Rajendra-Zope, Y. Mishin, Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system, *Phys. Rev. B* 68 (2003), 024102.
- [44] M. Kanani, A. Hartmaier, R. Janisch, Interface properties in lamellar TiAl microstructures from density functional theory, *Intermetallics* 54 (2014) 154–163.
- [45] Y. Zheng, L. Zhao, K. Tangri, Effects of Cr addition and heat treatment on the microstructure and tensile properties of a cast Ti-45Al-3Cr (at.%) alloy, *Sci. Metall. Mater.* 26 (1992) 219.
- [46] M. Lamirand, J.L. Bonnentien, G. Ferrière, S. Guerin, Relative effects of chromium and niobium on microstructure and mechanical properties as a function of oxygen content in TiAl alloys, *JP. Chevalier, Scripta Mater.* 6 (2007) 325–328.
- [47] E. Hamzah, M. Kanniah, M. Harun, Effect of chromium addition on microstructure, tensile properties and creep resistance of as-cast Ti-48Al alloy, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9063–9069.
- [48] H.G. Jung, D.J. Jung, K.Y. Kim, Effect of Cr addition on the properties of aluminide coating layers formed on TiAl alloys, *Surf. Coating. Technol.* 154 (2002) 75–81.
- [49] O. Ouadah, G. Merad, F. Saidi, S. Mendi, M. Dergal, Influence of alloying transition metals on structural, elastic, electronic and optical behaviors of  $\gamma$ -TiAl based alloys: a comparative DFT study combined with data mining technique, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122455.
- [50] D.B. Chesnut, A. Savin, The electron localization function (ELF) description of the PO bond in phosphine oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2335–2336.
- [51] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G.V. Schnering, Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 187.
- [52] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1088–1096.



### TABLE OF CONTENTS

●	<b>Description</b>	<b>p.1</b>
●	<b>Audience</b>	<b>p.2</b>
●	<b>Impact Factor</b>	<b>p.2</b>
●	<b>Abstracting and Indexing</b>	<b>p.2</b>
●	<b>Editorial Board</b>	<b>p.2</b>
●	<b>Guide for Authors</b>	<b>p.4</b>



ISSN: 0042-207X

### DESCRIPTION

*Vacuum* is an international rapid publications journal with a focus on short communication. All papers are peer-reviewed, with the review process for short communication geared towards very fast turnaround times. The journal also published full research papers, thematic issues and selected papers from leading conferences.

A report in *Vacuum* should represent a major advance in an area that involves a **controlled environment** at pressures of one atmosphere or below.

The scope of the journal includes:

1. **Vacuum**; original developments in vacuum pumping and instrumentation, vacuum measurement, vacuum gas dynamics, gas-surface interactions, surface treatment for UHV applications and low outgassing, vacuum melting, sintering, and vacuum metrology. Technology and solutions for large-scale facilities (e.g., particle accelerators and fusion devices). New instrumentation ( e.g., detectors and electron microscopes).
2. **Plasma science**; advances in PVD, CVD, plasma-assisted CVD, ion sources, deposition processes and analysis.
3. **Surface science**; surface engineering, surface chemistry, surface analysis, crystal growth, ion-surface interactions and etching, nanometer-scale processing, surface modification.
4. **Materials science**; novel functional or structural materials. Metals, ceramics, and polymers. Experiments, simulations, and modelling for understanding structure-property relationships. Thin films and coatings. Nanostructures and ion implantation.

The aim of the short communications is to enable researchers to rapidly share their most exciting work with their colleagues. The expected time from submission to final decision is approximately **6.4 weeks**.

#### Benefits to authors

We also provide many author benefits, such as free PDFs, a liberal copyright policy, special discounts on Elsevier publications and much more. Please click here for more information on our [author services](#).

Please see our [Guide for Authors](#) for information on article submission. If you require any further information or help, please visit our [Support Center](#)

## AUDIENCE

---

Surface Scientists, Materials Scientists.

## IMPACT FACTOR

---

2019: 2.906 © Clarivate Analytics Journal Citation Reports 2020

## ABSTRACTING AND INDEXING

---

Pascal Francis  
Research Alert  
Cambridge Scientific Abstracts  
Current Contents - Physical, Chemical & Earth Sciences  
Computer Contents  
Current Technology Index  
Engineering Index  
INSPEC  
Current Contents  
Current Contents  
Chemical Abstracts  
Current Contents - Engineering, Computing & Technology  
Scopus  
Science Citation Index

## EDITORIAL BOARD

---

### *Editor-in-Chief*

**L.G. Hultman**, Linköping University, Linköping, Sweden

### *Editor*

**P. Eklund**, Linköping University, Linköping, Sweden

### *Associate Editors*

**O.B. Malyshev**, Sci-Tech Daresbury, Warrington, Cheshire, United Kingdom

**P. Mayrhofer**, TU Wien University, Wien, Austria

**L. Sabbatini**, University of Bari Department of Chemistry, Bari, Italy

### *Editorial Board Member*

**G. Abadias**, University of Poitiers, Poitiers, France

**M. Anderle**, Autonomous Province of Trento, Trento, Italy

**S. Baba**, Seikei University Faculty of Science and Technology, Tokyo, Japan

**K. Baba**, Nagasaki Prefecture Industrial Technology Center, Nagasaki, Japan

**S. Baragetti**, University of Bergamo Department of Engineering and Applied Sciences, Dalmine BG, Italy

**L. Bardos**, Uppsala University, Uppsala, Sweden

**M. Bartosik**, TU Wien University, Wien, Austria

**Filippo Berto**, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

**H. Biederman**, Charles University, Prague, Czech Republic

**W. Dai**, Pennsylvania State University, University Park, United States

**A. Dixit**, IIT Jodhpur Center for Solar Energy, Jodhpur, India

**Y. Du**, Central South University, Changsha, China

**R.G. Elliman**, Australian National University, Canberra, Australia

**A. Erdemir**, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, United States

**A. Goodyear**, The Open University, Milton Keynes, United Kingdom

**J.H. Huang**, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

**R.E. Hurley**, Queen's University Belfast, Belfast, United Kingdom

**A. Ignatiev**, University of Houston, Houston, Texas, United States

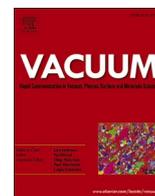
**K. Jousten**, National Metrology Institute of Germany Berlin Branch, Berlin, Germany

**D.S. Karpuzov**, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada

**R. Kersevan**, European Organization for Nuclear Research, Geneva, Switzerland

**S. Kodambaka**, University of California Los Angeles, Los Angeles, California, United States

**M.K. Lei**, Dalian University of Technology, Dalian, China



# Energetic segregation of B, C, N, O at the $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface via DFT approach

O. Ouadah<sup>\*</sup>, G. Merad, H. Si Abdelkader

Division of Materials Discovery (DEPM), Unit of Research on Materials and Renewable Energies (URMER), University Abou Bekr Belkaid, B.P 119 Tlemcen, 13000, Algeria

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
TiAl alloys  
Segregation  
Interface property  
Alloying elements  
Ab-initio calculations

## ABSTRACT

The effects of small atom impurities (B, C, N, O) segregation at the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface were studied employing density functional theory (DFT) method. Energetic and bonding properties of the most stable interstitial configuration in the TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001) interface with and without segregated solutes were investigated.

Results found that the octahedral interstices are energetically the preferential location for interstitial impurities at the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface. Based on the data of interfacial energy, alloying with B and C atoms can destabilize the  $\gamma/\alpha_2$  interface, while N and O atoms are beneficial for the stability by reducing the interface energy compared to the pure  $\gamma/\alpha_2$  one. The most expected reductions are found for O impurity that makes the best stability. Besides, the calculation results of cleavage energy indicate that the segregation of B, N, and O will strengthen the  $\gamma/\alpha_2$  interface, while the presence of C can maximally improve the ductility. Furthermore, charge density difference was computed to analyze interfacial atomic bonding behaviors. The mechanical properties are expected to be greatly improved in TiAl alloys reinforced wear-resistance coating and other functional devices after adding micro-alloying elements.

## 1. Introduction

TiAl alloys have become widely devoted as excellent candidates for aeronautic applications owing to their low density, high melting temperature, and good oxidation in combination with high Young's modulus [1,2]. However, the low ductility and toughness limit their broad range applications at room temperature. The current research focus is on enhancing ductility and toughness of TiAl alloys at room temperature while preserving its attractive features at high temperatures. A deep understanding of the  $\gamma/\alpha_2$  interface influence on microscopic development of new coating materials is becoming increasingly important. The fully lamellar microstructure of these alloys forms by precipitation of  $\gamma$  laths on the  $\alpha_2$  matrix with an orientation relationship of  $(111)_\gamma || (0001)_{\alpha_2}$ ,  $\langle 110 \rangle_\gamma || \langle 11-20 \rangle_{\alpha_2}$  during cooling [3]. It is recognized that the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces of TiAl alloys play a vital role in enhancing the ductility of TiAl compounds because of the lamellar microstructure consisting of  $\gamma/\alpha_2$  lamellar interfaces reveals improved deformation mechanism at working temperature [4,5]. Appel et al. [6] detected the formation of dislocation loops using in-situ Transmission Electron Microscopy (TEM) investigations, which were emitted from the

$\gamma/\alpha_2$  interfaces. Li [7] pointed out that the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces act as dislocation sources by calculating the Hall-Petch relation. However, Dehm et al. [8] opposed this viewpoint and claimed that the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces act as glide obstacles and lead to dislocation to pile-ups.

Extensive fundamental research projects have been launched to develop the microstructural designing and exhibit several new approaches for solving the problems of engineering with balanced mechanical properties of titanium aluminides [9–14]. This balance can ultimately be achieved by controlling microstructural morphology, heat treatments and alloying with ternary elements. For example, alloying with micro-alloying elements, such as B, C, N, and O is suitable means. Small amounts of B were designed to provide well-formed alloy exhibiting good mechanical properties that can be achieved through feasible manufacturing routes and heat treatments [15]. Microstructurally, it seems that improvement of room temperature elongation is mainly due to lamellar grain refinement. Moreover, Hu [16] has proved that a small addition of boron firmly remains an effective way to achieve grain refinement in as-cast TiAl alloys. This is because the fine dispersed TiB<sub>2</sub> particles pinned the recrystallised alpha grain boundaries during solution treatment. In the other hand, Kim et al. [17] reported that small

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [ouadah.ouahiba@gmail.com](mailto:ouadah.ouahiba@gmail.com), [ouahiba.ouadah@univ-tlemcen.dz](mailto:ouahiba.ouadah@univ-tlemcen.dz) (O. Ouadah).

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110045>

Received 23 June 2020; Received in revised form 1 January 2021; Accepted 2 January 2021

Available online 8 January 2021

0042-207X/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Table 1**

Surface energies (in  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) of TiAl (111) and  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (0001) surfaces with different atomic layers.

	4- layers	6- layers	8- layers	10- layers	12- layers
$\gamma$ -TiAl (111) surface	1902	1900	1897	1948	1900
$\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$ (0001) surface	2112	2175	2177	2179	2173

amounts of C lead to the formation of incoherent carbide ( $\text{H-Ti}_2\text{AlC}$ ) along the lath interfaces, which increase essentially the microstructure stability, raising thus the potentiality of service temperature beyond the brittle-ductile temperature (BDT). At the test temperature of  $800^\circ\text{C}$ , the duplex material having much lower BDT creeps drastically rapidly under 172 MPa into the minimum and then quickly to the tertiary stage, while the FL material having the BDT ( $\sim 780^\circ\text{C}$ ) slightly below the test temperature creeps at significantly slower rates. Recently, Wang et al. [11] designed a new class of material within a broad composition range of Ti-47Al-6Nb-0.1C at.% that exhibits excellent creep performance and acceptable tensile properties at room temperature with a yield strength of 436–452 MPa.

The influence of nitrogen cannot be ignored, which preserves a significant effect on microstructure refinement. It is recognized that the room temperature ductility and strength increased with increasing N content up to 0.3 at.% while they were reduced by more N addition [18]. TEM images showed that the average lamellar spacing width gradually decreases from 171 to 46 nm of Ti-46Al-8Nb-xN ( $x = 0, 0.7, 1.4, 2.5$ ) alloys [19]. It is considered that  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  nitrides are formed at a high temperature before the lamellar transformation. As a high temperature phase,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  precipitates can act as nucleation site during the solidification process and leads to the microstructure refinement. In this respect, mechanical properties of TiAl alloys have been correlated closely to the microstructural morphology, thereby reducing the lamellar interface spacing yielding improved creep performance because of the fine lamellar spacing retards the formation of globular structure and voids at colony boundaries. Nam et al. [20] described the yield strength dependences on colony size and lamellar spacing through a Hall-Petch relationship by adding 0.3–1.0 at.% of Nitrogen leading to

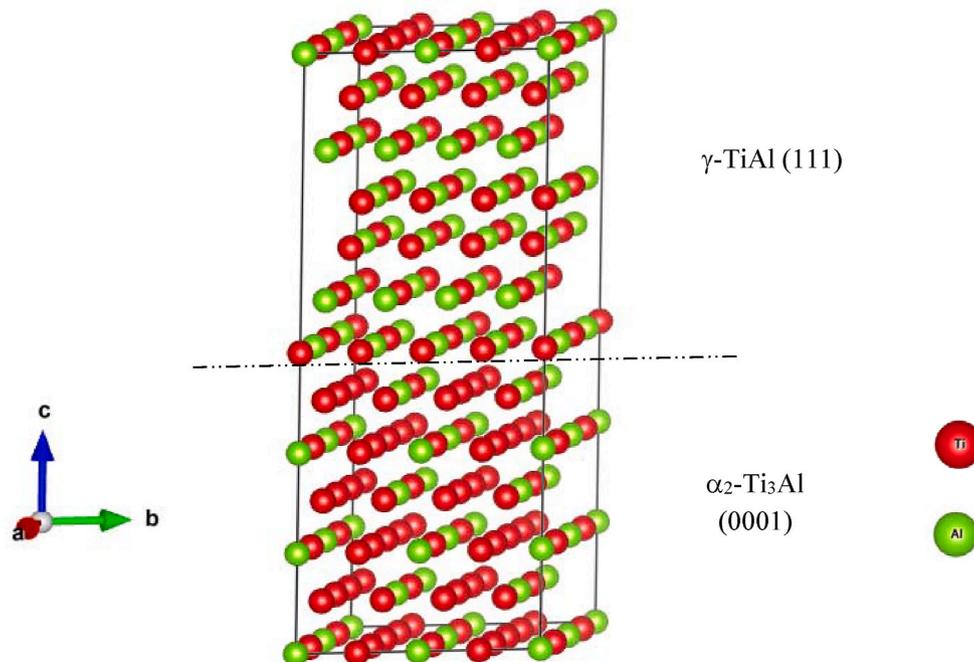
remarkable fine nitride precipitates within the equiaxed gamma grains on dislocations. Another group argued also that N levels in the range of 0.5 at.% are optimal for fracture toughness; while, increasing the Nitrogen content up to these values may deteriorate the toughness by increasing the lamellar spacing [21]. Other compressive and tensile investigations of oxygen containing TiAl alloys have confirmed significant improvements in fracture stress and toughness. Zollinger et al. [22] revealed an increase of the  $\gamma/\alpha_2$  lamellar structures in the inter-dendritic region and a decrease in the volume fraction of the primary  $\beta$  cubic dendrite with increasing the oxygen content. Whereas, Kawabata et al. [23] observed the solid solution hardening of oxygen in Ti-50Al (at.%) alloy increases the yield stress by about 1.5 times at 293–1273 K. Wei et al. [24] showed that the presence of O depends on the number of TiAl/ $\text{Ti}_3\text{Al}$  interfaces and weakens the pinning of the dislocations. Therefore, the present research shows that in spite of the great interest in titanium aluminide alloys in the two phase ( $\alpha_2+\gamma$ ) region alloying with elements, there is a lack of systematic works devoted to the structure and mechanical behaviors of the alloys doped with microelements at the phase interfaces.

In this paper, four different interface configurations have been built to study the impact of B, C, N, and O impurities segregated at the  $\gamma/\alpha_2$  interface by means of the density functional theory (DFT) based on first-principles to obtain insights into the interfacial and mechanical properties close to the experimental observations.

## 2. Computational and model details

### 2.1. Details of DFT calculations

Density functional theory (DFT) within Projector Augmented Waves (PAW) method is employed implemented in the Vienna Ab-initio Software Package (VASP) [25,26]. The PAW approach has been adopted to describe the core-valence interaction [27,28]. As an approximation for the exchange correlation, the revised solids Perdew, Burke and Ernzerhof (PBEsol) [29,30] has performed the generalized gradient approximation (GGA). For expanding the plane wave, the kinetic energy cutoff was 400 eV. The Brillouin zone integration was executed via the Methfessel-Paxton [31] technique with a 0.1 eV smearing of the electron



**Fig. 1.** Schematic image of clean TiAl(111)/ $\text{Ti}_3\text{Al}$ (0001) interface model.

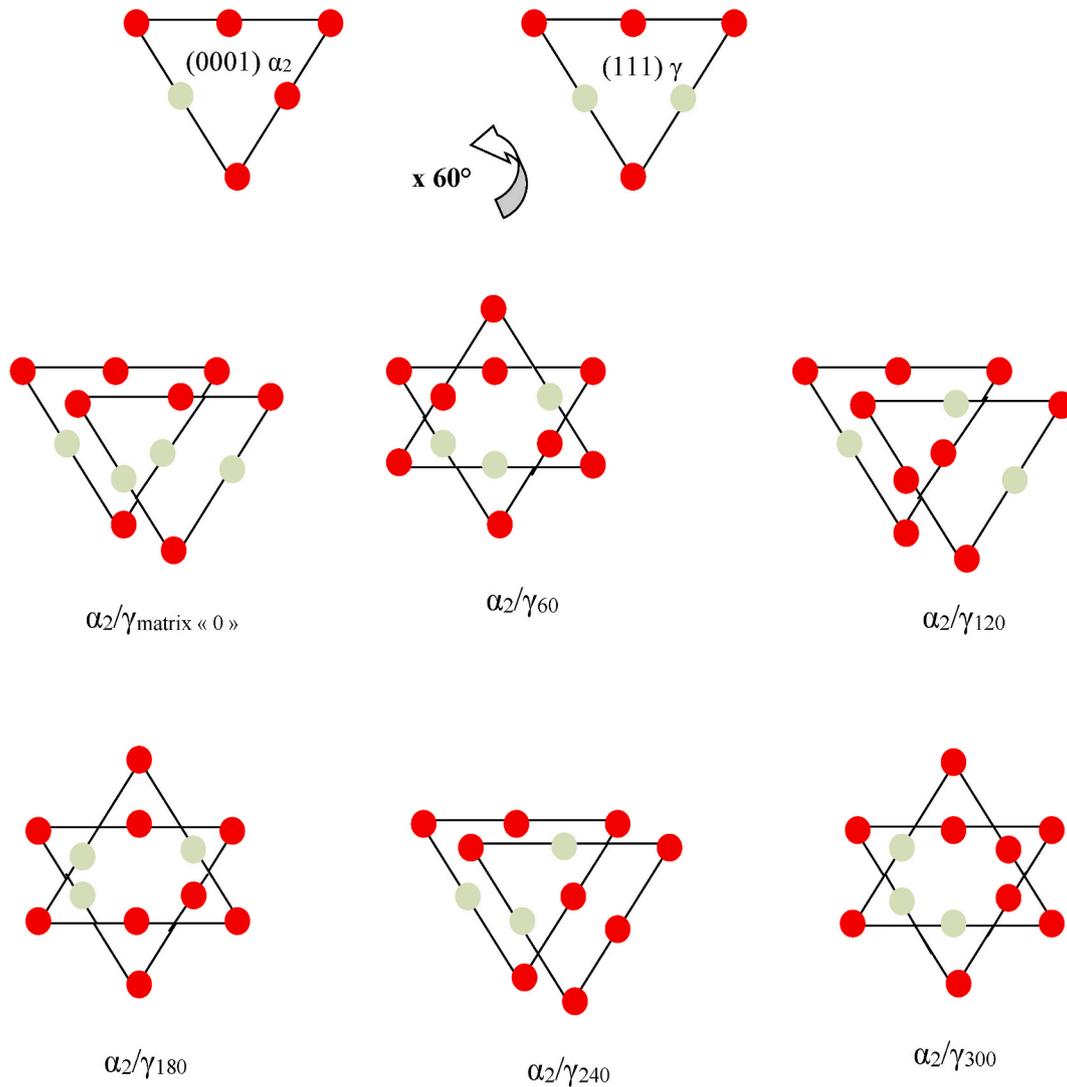


Fig. 2. The six different interface structures of TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001) by rotation around [111] $\gamma$  or [0001] $\alpha_2$  in steps of 60°.

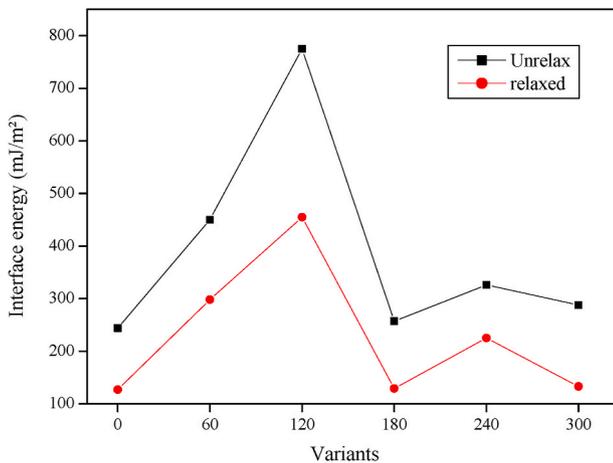


Fig. 3. The interface energies of the variants  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al with and without ionic relaxation.

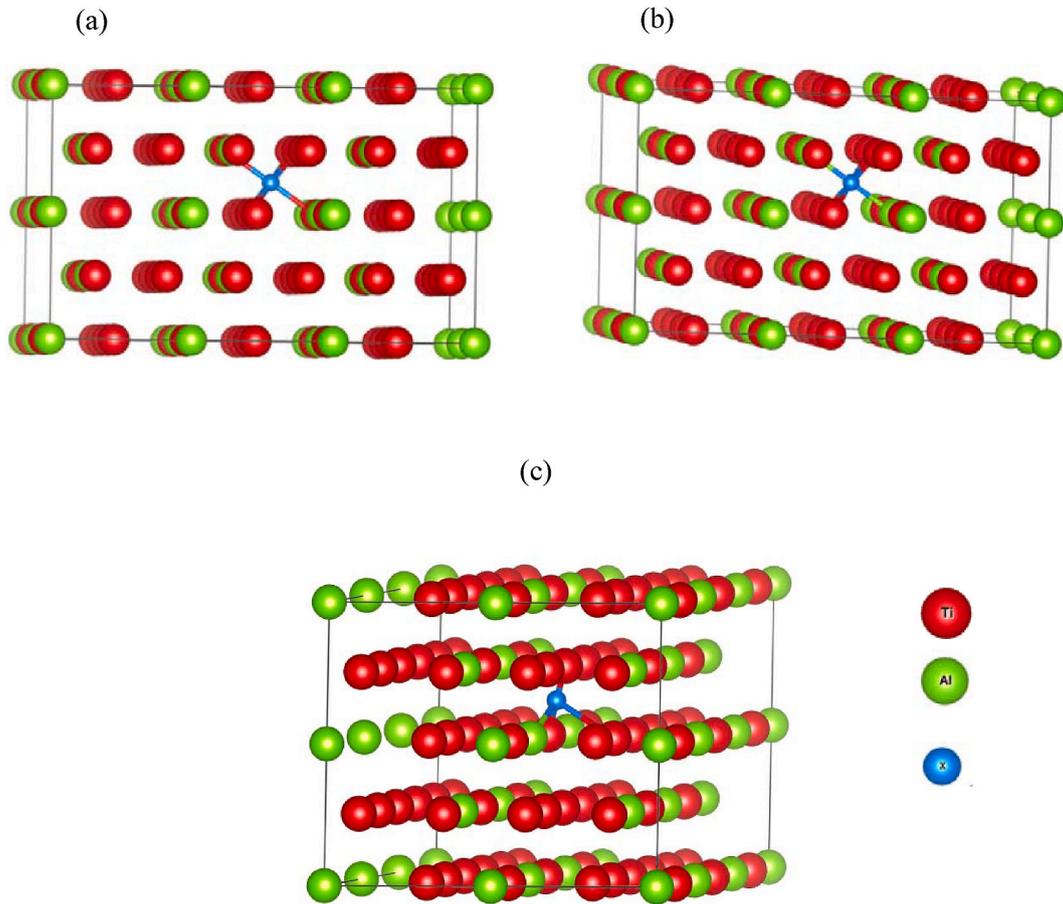
levels. Due to the large supercell sizes,  $\Gamma$ -centered  $k$ -points method is used for sampling the Brillouin zone and selected to  $3 \times 3 \times 1$ . The self-consistent convergence of  $10^{-5}$  eV/atom was chosen in this work.

## 2.2. Model

We first calculated bulk properties of  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. The  $\gamma$ -TiAl phase exhibits the L1<sub>0</sub> structure and the calculated lattice parameters are  $a = 3.955$  Å and  $c = 4.030$  Å; while the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phase exhibits the D0<sub>19</sub> crystalline structure and the computed lattice parameters are  $a = 5.687$  Å and  $c = 4.615$  Å. The calculated lattice parameters are consistent with the corresponding experimental values (for TiAl,  $a = 3.990$  Å and  $c = 4.069$  Å [32]; while for Ti<sub>3</sub>Al,  $a = 5.765$  Å and  $c = 4.625$  Å [33]). The  $\gamma$ -TiAl phase has an in-plane lattice spacing of  $a_{\langle 110 \rangle \{111\}} = 2.82$  Å, which matches very well with the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al with an in-plane lattice spacing of  $a_{\langle 2\bar{1}10 \rangle \{0001\}} = 2.84$  Å.

A simplified geometry model of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface has been built from experimental data. These alloys are fabricated by conventional ingot metallurgy, they are aligned following the orientation relationship TiAl  $[\bar{1}\bar{1}0](111)/Ti_3Al [1\bar{1}\bar{2}0](0001)$  at lamellar interfaces [34,35]. The other reason for selecting this orientation is that it has a minimum lattice mismatch ( $\sim 0.7\%$ ) among all combinations considered of low-index surfaces of  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, suggesting it will be the least strained and therefore the most likely to be the most stable interface.

In order to simulate the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface, it should first be ensured that the surfaces of the  $\gamma$  and  $\alpha_2$ -phases structures used in the formation of the interface are sufficiently thick. To analyze the surface



**Fig. 4.** Schematic images of bulk  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phase models with X = B, C, N, O at different interstitial configurations: (a) Octa (6Ti), (b) Octa (4Ti-2Al), (c) Tetra (3Ti-1Al).

convergence of  $\gamma$ -TiAl (111) and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (0001), we calculate the surface energy ( $E_{surf}$ ) using the following equation:

$$E_{surf} = \frac{1}{2A} [E_{slab}^{tot} - N_{atoms} E_{bulk}] \quad (1)$$

where  $E_{slab}^{tot}$  is the total energy of an N-layer slab, A is the surface area and the factor 2 accounts for the double surface of the supercell.

Furthermore, the vacuum gap should be determined in such a way that the slabs and its periodic images do not interact with each other. The final free energies of  $\gamma$ -TiAl (111) and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (0001) surfaces reach the stable values when the value of the vacuum gap increases to 14 Å, which is consistent with the vacuum gap of Wei et al. [24,36], who found that 13.8 Å is sufficient to achieve reasonable convergence. Moreover, both  $\gamma$ -TiAl (111) and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (0001) surfaces also reach the complete convergence when the number of atomic layers is 6, as shown in Table 1. Therefore, the supercells of six atomic layers of both  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al slab were adopted in the following investigations to ensure the bulk-like interior. In the present study, the equal amount of  $\gamma$  and  $\alpha_2$  supercells in the bulk contains 96 atoms, while the 192 atom-supercells; consisting of the repeating  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases connected by (111) and (0001) planes, are used for modelling the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface, which is shown in Fig. 1, according to the high-resolution transmission electron microscopy (TEM) observation. Accordingly, by rotating the  $\gamma$  phase around the  $[111]_\gamma$  direction six different rotational variants of  $\gamma/\alpha_2$  are conceivable [37–39], which can be geometrically equivalent or energetically degenerated states. For the  $\gamma/\alpha_2$  interface the first step is to determine the lowest interface energy configuration among the different possibilities; therefore, six possible variants were considered with 12 atomic layers (6 layers of  $\gamma$  and 6 layers of  $\alpha_2$ ) along  $[111]_\gamma$  or  $[0001]_{\alpha_2}$

to calculate the interface energy. One of the possibilities is defined as  $\gamma$ -Matrix with  $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 1120 \rangle_{\alpha_2}$  and others are created by rotating this initial structure around  $[111]_\gamma$  by 60°, as shown in Fig. 2. Rigid and relaxed interface energy of various variants are shown in Fig. 3.

As can be seen in Fig. 3, the initial  $\gamma/\alpha_2$ -Matrix « 0 » configuration has the lowest energy, thus it is the most probable interface configuration to occur in real microstructures.

### 3. Results and discussion

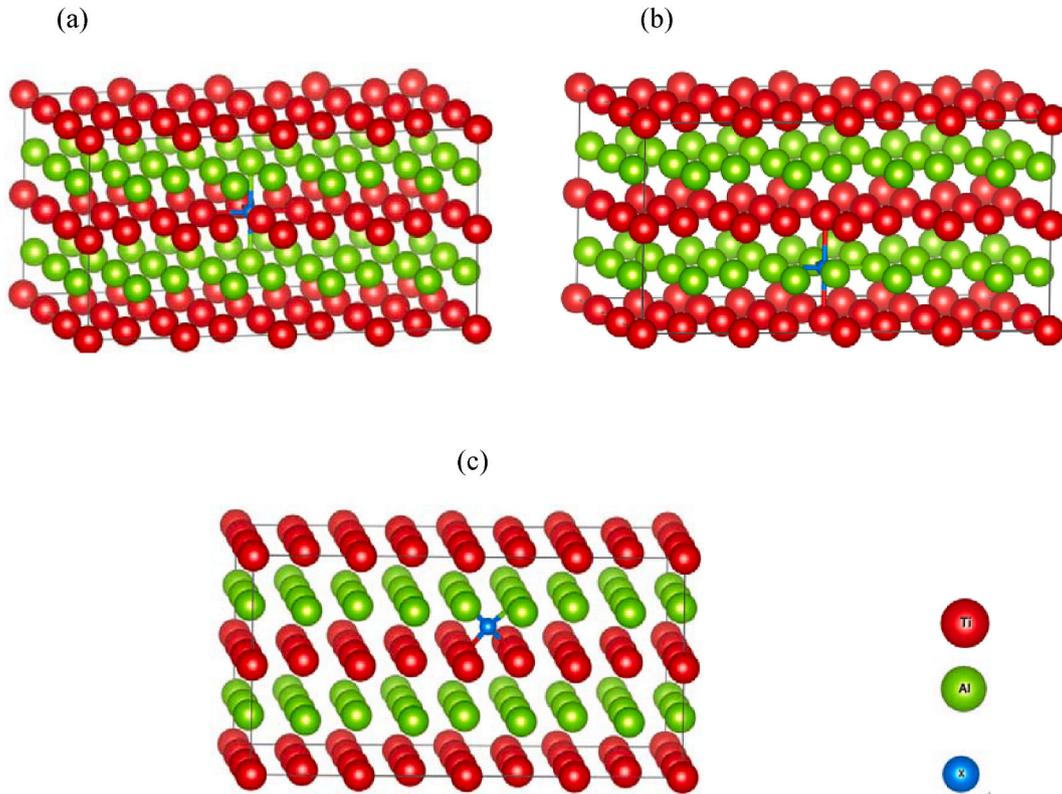
#### 3.1. Preferential sites

In order to investigate the impact of segregated solutes (B, C, N, O) on the interfacial properties of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface systems, their preferential sites should be first identified. Due to the smaller atomic radius of B, C, N, O, in contrast with Ti and Al atoms, only interstitial locations are considered in this work. The site occupancies of these elements are studied by taking different types of tetrahedral and octahedral positions; as shown in Figs. 4–6.

The formation energies, for interstitial impurities, in bulk and interface are calculated using the following equations:

$$E_f = E_{Me+X} - E_{Me} - E_X \quad (2)$$

Where  $E_{Me+X}$  and  $E_{Me}$  are the total energies of the supercells containing doped and undoped systems, respectively.  $E_X$  is the total energy for pure elements B, C, N or O. Boron atom crystallized in the trigonal structure (R-3m) and Oxygen in the monoclinic structure (C2/m). While, both carbon and nitrogen atoms crystallized in the hexagonal structure ( $P6_3/mmc$ ). The chemical potentials are thus solved to be  $E_B = -7.98$  eV,  $E_C =$



**Fig. 5.** Schematic images of bulk  $\gamma$ -TiAl phase models with X = B, C, N, O at different interstitial configurations: (a) Octa (4Ti-2Al), (b) Octa (2Ti-4Al), (c) Tetra (2Ti-2Al).

$-8.57$  eV,  $E_N = -6.21$  eV, and  $E_O = -4.01$  eV.  $E_N$  and  $E_O$  are the energies of half of the  $N_2$  and  $O_2$  molecules, respectively.

The results of formation energies for solutes in bulk  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phases and  $\gamma/\alpha_2$  interface are listed in Table 2. The formation energies show that the alloyed systems, which possess a negative value, are thermodynamically more stable. It can be seen that B, C, N, O impurities all tend to occupy the Ti-rich octahedral configuration surrounded by six Ti atoms in the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phase (Fig. 4-a), yielding the lowest formation energy of  $-0.780$  eV,  $-2.094$  eV,  $-3.545$ ,  $-4.792$ eV, respectively. These results are in agreement with those of Menand et al. [40], where they reported that oxygen impurities occupy octahedral interstitial sites in the closest-packed structures. The formation energy for solutes in the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface is lower when Ti-rich octahedral site bounded by an octahedron, which is surrounded by 5 Ti and 1 Al atoms (Fig. 6-a). Moreover, the occupancy propensity location increases on passing from  $\gamma$ -TiAl <  $\gamma/\alpha_2$  interface <  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. This observation is due to the fact that most elements correspond to interstitial impurities, which are mostly dissolved in the  $\alpha_2$  phase due to the inherent presence of Ti octahedral interstices and the other phases do not constitute any of these sites, suggesting that B, C, N, O prefer to bond with Ti rather than Al atoms. This conclusion is consistent with the experimental observations available in the literature [19,41,42]. This may be attributed to the fact that electronegativity difference between these impurities B (2.04), C (2.55), N (3.04), O (3.44) and Ti (1.54) is larger than that between B, C, N, O and Al (1.61). Experimentally, the solubility of interstitial atoms such as C, N, O in  $\gamma$ -TiAl phase is thought to be low (on the order of 0.025 at. %) whereas this is not the case for the  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phase values for nitrogen solubility (2.3 at.% at room temperature and 3.5 at.% at 900 °C) [20].

### 3.2. Interfacial energy

Interfacial energy ( $\sigma_{int}$ ) is another important index to evaluate the

stability of an interface. Interfacial energy is difficult to measure experimentally since it is essentially derived from the interfacial atomic chemical bonds and strain when different materials are combined. According to the calculations of formation energy, the most stable interstitial configuration in the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface is when Ti-rich octahedral site bounded by an octahedron with vertices being 5 Ti and 1 Al atoms, as displayed in Fig. 7.

To gain a clear idea about the energy stability of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X interface systems, we evaluated the interfacial energy ( $\sigma_{int}$ ) from the following equations:

For the clean TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface by

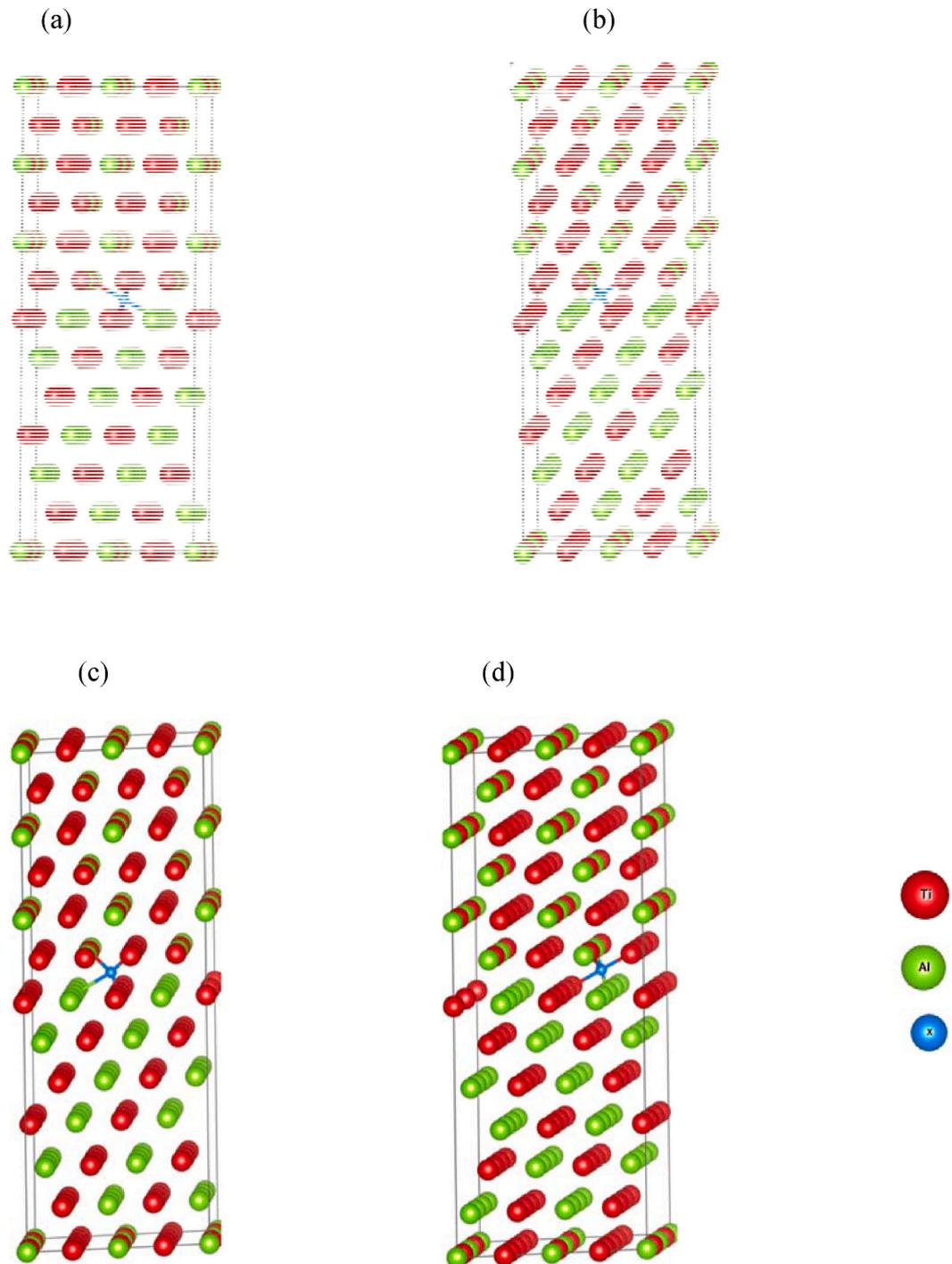
$$\sigma_{int} = (E_{TiAl/Ti_3Al}^{tot} - E_{TiAl}^{bulk} - E_{Ti_3Al}^{bulk}) / 2A \quad (3)$$

For the doped TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X interface by

$$\sigma_{int} = (E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{tot} - E_{TiAl}^{bulk} - E_{Ti_3Al}^{bulk} - E_X) / 2A \quad (4)$$

where  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}$  and  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}$  are the total energies of the clean and alloyed interface systems, respectively.  $E_{TiAl}^{bulk}$  and  $E_{Ti_3Al}^{bulk}$  are the total energies of the clean supercells of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al bulk phases, respectively.  $E_X$  is the reference energy for pure bulk elements (X = B, C, N, O. A is the interface area of the unit cell, and factor 2 accounts for the two identical interfaces in the pure supercell interface.

The calculated interface energies of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface with segregated solutes are shown in Fig. 8. Experimentally, Yoo and Fu [43] analyzed the dislocation dissociation reactions applicable to twin formation in TiAl/Ti<sub>3</sub>Al using planar-faults energies and temperature-dependent elastic constants. They estimated an interfacial energy around 100 mJ/m<sup>2</sup>. In the present work, the calculated interface energy for clean TiAl/Ti<sub>3</sub>Al (127 mJ/m<sup>2</sup>), is slightly higher than that obtained by Yoo and Fu [43]. While, it agrees well with the predictions by Kanani et al. [44] (126 mJ/m<sup>2</sup>). On the other hand, it increases to 132 mJ/m<sup>2</sup> and 143 mJ/m<sup>2</sup> by + 4% and + 12% with the incorporation



**Fig. 6.** Schematic images of TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001) interface models with X = B, C, N, O at different interstitial configurations: (a) Octa (5Ti-1Al), (b) Octa (4Ti-2Al), (c) Tetra (3Ti-1Al), (d) Tetra (2Ti-2Al).

of B and C, respectively. In contrast, the interfacial energy decreases to 112 mJ/m<sup>2</sup> and 101 mJ/m<sup>2</sup> by -13% and -21% for the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-X (X = N, O) systems, respectively. This result reveals that the stability of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface is strengthened by the incorporation of N and O, and it is the best for the case of oxygen.

The experimental findings [42] reveal that the microstructure of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al containing O less than 10 at.% does not exhibit fully lamellar structure. Another study made by Yu et al. [45] showed that the formation of the gamma phase is retarded by nitrogen addition, which could affect the stability of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interfaces.

### 3.3. Cleavage energy

To further understand the mechanical behavior of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface, we calculated the cleavage energies of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface without and with segregated solutes (X = B, C, N, O) occupying their preferred location *Octa* (5Ti-1Al) at the interface. The cleavage energy is defined as the energy needed per unit area to divide the solid in two half-infinite halves by creating two surfaces and neglecting the degree of freedom of diffusion and plastic [46]. Here, this measure will evaluate the interface bond strength directly in the presence of solutes at the interface of the two major phases of titanium aluminides. In this

**Table 2**

The computed formation energies for solutes in bulk TiAl and Ti<sub>3</sub>Al phases and  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface.

	designation	Formation energy (eV)			
		B	C	N	O
$\gamma$ -TiAl	Octa	0.034	-0.700	-2.631	-3.514
	(4Ti-2Al)	1.243	0.856	-1.134	-2.403
	Octa	2.151	1.384	-0.978	-2.518
	(2Ti-4Al)				
$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al	Tetra				
	(2Ti-2Al)				
	Octa (6Ti)	-0.780	-2.094	-3.545	-4.792
	Octa	0.247	-0.744	-2.142	-3.864
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al interface	(4Ti-2Al)	1.855	1.524	-1.928	-3.408
	Tetra				
	(3Ti-1Al)				
	Octa	1.750	-1.640	-2.936	-3.605
	(5Ti-1Al)	1.752	-0.895	-2.849	-3.556
	Octa	2.345	0.567	-2.758	-3.474
	(4Ti-2Al)	2.897	1.543	-2.493	-3.403
	Tetra				
	(3Ti-1Al)				
	Tetra				
	(2Ti-2Al)				

study, the cleavage energies of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface without and with solutes are calculated by

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al)} = (E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}) / 2A \quad (5)$$

$$\sigma_{cl(TiAl/Ti_3Al-X)} = (E_{TiAl}^{slab} + E_{Ti_3Al-X}^{slab} - E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}) / 2A \quad (6)$$

where  $E_{TiAl/Ti_3Al}^{total}$  and  $E_{TiAl/Ti_3Al-X}^{total}$  are the total energies of the interface without and with alloying elements (X), respectively.  $E_{TiAl}^{slab}$  and  $E_{Ti_3Al}^{slab}$  are

the total energies of clean TiAl and Ti<sub>3</sub>Al slab consisting of 6 layers, respectively.  $E_{Ti_3Al}^{slab}$  is the total energy of the doped Ti<sub>3</sub>Al layer with X elements at the most stable site. A is the interface area of the unit cell, and factor 2 accounts for the two identical interfaces in the pure supercell interface. If an impurity atom was at only one interface, there are two inequivalent interfaces and factor 2 cannot be applied.

The results of cleavage energy of each system are listed in Table 3. The cleavage energy increases slightly with the incorporation of B, N and O at the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface. While it further decreases to 4278 mJ/m<sup>2</sup> after the addition of C, implying that the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-C interface is weakened and the segregation of carbon could improve the ductility of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface systems. This suggests that the doped interface systems need to overcome a larger energy barrier for the [0-11](111) dislocation nucleation from a crack tip in comparison with the clean system, thus the presence of these impurities will block the mobility of

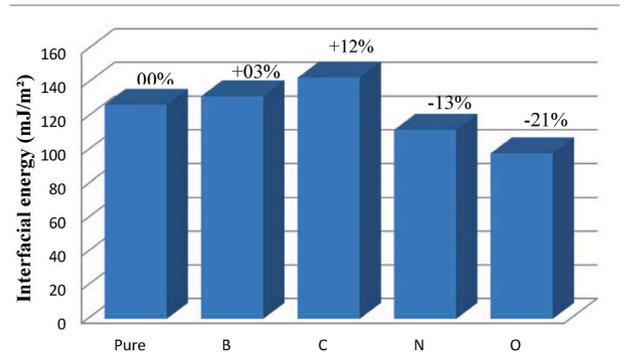


Fig. 8. Interfacial energies of TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001) interface without and with micro-alloying atoms at the most favorable location in matrix.

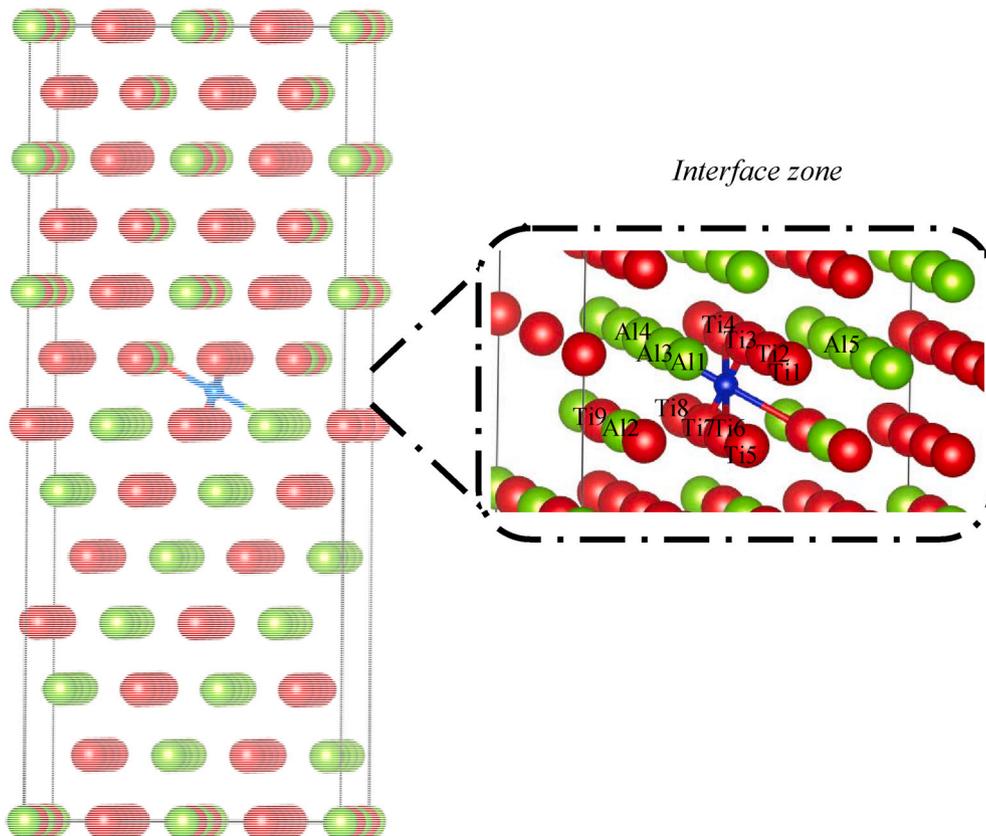


Fig. 7. Schematic image of doped TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001) interface model at the most stable configuration.

**Table 3**

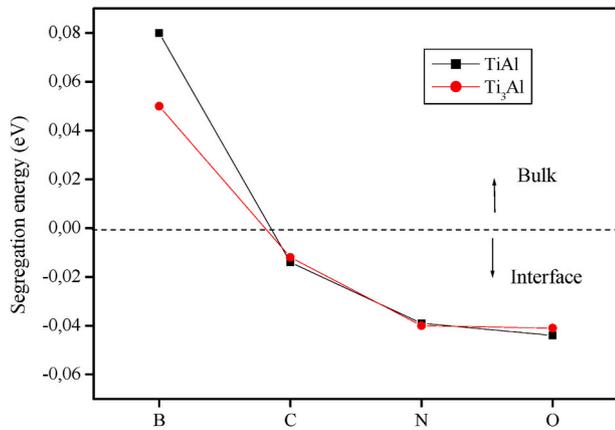
Cleavage energies ( $\sigma_{cl}$ ) of the TiAl–Ti<sub>3</sub>Al interface for both the clean and doped systems.  $\Delta\sigma_{cl}$  is the change of cleavage energy upon doping of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface models.

	$\sigma_{cl}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\Delta\sigma_{cl}$
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (clean)	4314	00%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al–B	4371	+ 0.2%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al–C	4278	–2.0%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al–N	4391	+ 0.3%
$\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al–O	4380	+ 0.2%

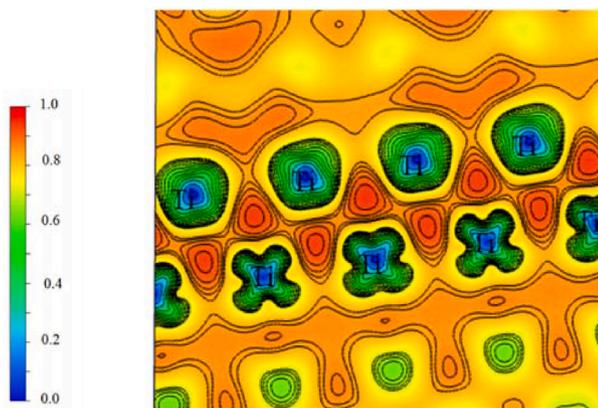
**Table 4**

Bond lengths of Ti–Ti, Al–Al and Ti–Al crossing the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface for the clean and doped systems.

	Clean system	B-doped	C-doped	N-doped	O-doped
Ti <sub>1</sub> –Ti <sub>5</sub> /Ti <sub>4</sub> –Ti <sub>8</sub>	2.773	2.785	2.783	2.786	2.796
Ti <sub>3</sub> –Ti <sub>7</sub> /Al <sub>4</sub> –Ti <sub>9</sub>	2.770	2.834	2.863	2.775	2.779
Ti <sub>2</sub> –Ti <sub>6</sub>	2.783	3.156	2.912	2.842	2.999
Al <sub>1</sub> –Al <sub>2</sub>	2.807	2.842	2.832	2.843	2.828
Al <sub>2</sub> –Al <sub>3</sub>	2.781	2.775	2.762	2.744	2.748
Ti <sub>6</sub> –Al <sub>2</sub>	2.821	2.843	2.851	2.834	2.830
Ti <sub>3</sub> –Al <sub>1</sub> /Ti <sub>2</sub> –Al <sub>5</sub>	2.820	2.924	2.928	2.914	2.861
Ti <sub>9</sub> –Al <sub>2</sub>	2.843	2.864	2.861	2.864	2.866
Ti <sub>3</sub> –Al <sub>4</sub>	2.822	2.871	2.892	2.919	2.889
Ti <sub>7</sub> –Ti <sub>9</sub>	2.895	2.908	2.912	2.914	2.974



**Fig. 9.** Segregation energy of B, C, N and O at the most stable configuration in TiAl(111)/Ti<sub>3</sub>Al(0001) interface.



**Fig. 10.** Charge density difference maps of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface without interstitial solutes taken along the (1  $\bar{1}$  1) plane.

the dislocation. This finding is consistent with the results of Wei et al. [24] who studied the effect of O on the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al binary-phase interface. The TiAl/Ti<sub>3</sub>Al–B coatings have a preferable bonding strength with the matrix, and the C, N and O content had an important effect on the anti-ablation property of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al coatings. It recognized that the thickness of the  $\gamma$  and  $\alpha_2$  lamellar structure can be refined at the same time by adding C and the yield strength and creep resistance of the material can be improved [47]. These findings show that TiAl/Ti<sub>3</sub>Al binary-phase materials with C, N and O impurities have been of great importance to the development of the aerospace industry.

Furthermore, we study the mechanism of the intrinsic influence of X at the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface. After a detailed investigation of the atomic motion at the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface region, it was found that the atomic positions at the interfaces have changed significantly after full relaxation, as shown in Fig. 7. The calculated distance between Ti–Ti, Al–Al, and Ti–Al crossing the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface with and without alloyed systems are shown in Table 4. We can see that the bond lengths increased with the incorporation of elements. The bond lengths of the first nearest neighbor (FNN) atoms are larger than that of the second nearest neighbor atoms, indicating a decrease of bond strength at the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface surrounding X-doping elements.

### 3.4. Segregation energy

The segregation energy ( $E_{Seg}$ ) can be used to measure the ability or tendency for alloying elements X to segregate from the bulk region to the interfacial region [48]. It is clear that segregation behavior is thermodynamic in nature, but the segregation energy can be changed not only with oxidation time and temperature but also with alloying elements [49].

The segregation energy ( $E_{seg}$ ) is computed using the following equations:

$$E_{seg}^{X-TiAl} = E_{Interface}(TiAl / Ti_3Al - X) - E_{bulk}^{X-TiAl} \quad (7)$$

$$E_{seg}^{X-Ti_3Al} = E_{Interface}(TiAl/Ti_3Al - X) - E_{bulk}^{X-Ti_3Al} \quad (8)$$

where  $E_{Interface}(TiAl/Ti_3Al-X)$  is the total energy for the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface containing 193 atoms with solutes at the most stable position.

$E_{bulk}^{X-TiAl}$  and  $E_{bulk}^{X-Ti_3Al}$  are the total energies for TiAl and Ti<sub>3</sub>Al bulk phases supercells containing 193 atoms with segregated solutes, respectively.

The results of segregation energy are depicted in Fig. 9. As can be seen, except for the alloying element B, the value of  $E_{Seg}$  for the other alloying elements is negative. A negative value of  $E_{Seg}$  means that the alloying atom prefers segregating from the bulk phase environment to the phase interface region. Therefore, all considered alloying elements, herein excluding B, have the segregation tendency toward the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface region; the element B prefers the bulk environment. In addition, the segregation tendency of alloying elements toward the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface can be given as a sequence of  $B < C < N < O$ .

The alloying elements B and C possess lower interfacial segregation tendency than the others, and the interfaces segregated with these two elements have relatively higher instability.

Overall, it can be concluded that all the four alloying elements will screen the significant impact on the potential-energy-surface difference at the interface region relatively to the bulk phases, which can weaken the impact of the dangling bond at the interface. Synergisms between alloying elements and how they affect segregation, as well as the relationship between segregation and electronic structure required further analysis.

### 3.5. Interfacial bonding property

The mechanical behavior of an interface is closely associated with the atomic interface bonding. To gain a deeper insight into the bonding

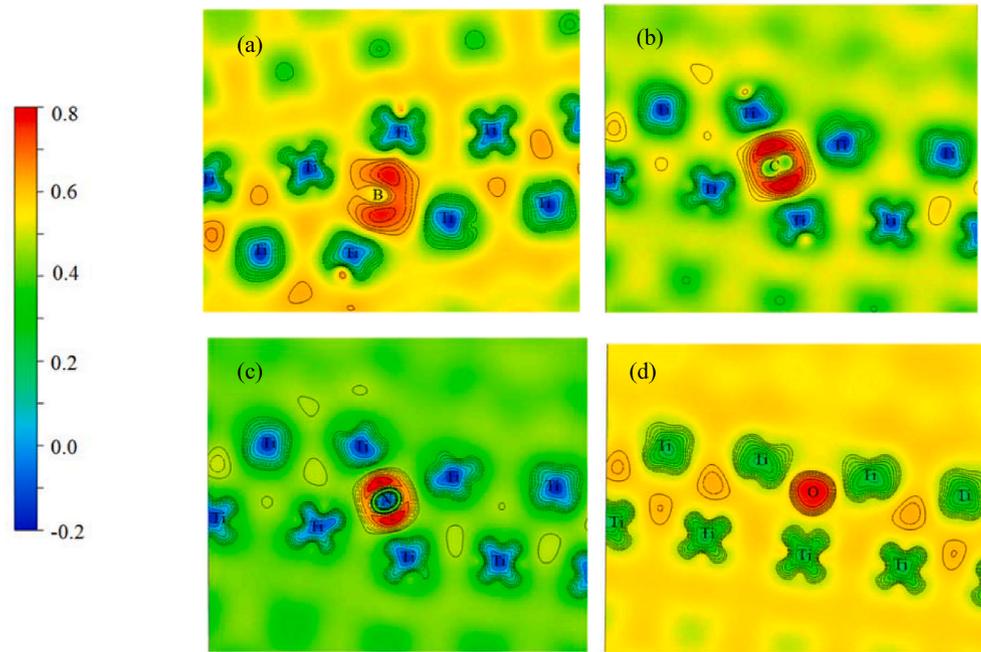


Fig. 11. Charge density difference maps of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface with interstitial solutes taken along the  $(1\bar{1}1)$  plane. (a) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-B, (b) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-C, (c) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-N, (d) TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-O.

nature, we have used the charge density difference for clean and X-alloyed  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface.

The charge density difference contour maps have been plotted on the  $(1\bar{1}1)$  plane for clean and X-doped  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, crossing the interface  $\gamma/\alpha_2$ ; which are illustrated in Figs. 10 and 11. The charge density difference is presented as:

For clean  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface:

$$\Delta\rho = (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{\text{(free)}}) \quad (9)$$

For X-doped  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface:

$$\Delta\rho = (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{(free)}}) - (\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}} - \rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{\text{(free)}}) \quad (10)$$

Where  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}$  and  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}$  are the total charge density with and without alloying elements, respectively.  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al-X}}^{\text{(free)}}$  and  $\rho_{\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}}^{\text{(free)}}$  are the total charge density of the free atom systems with and without alloying elements, respectively.

From the charge density difference, we can obviously identify a redistribution of charge density induced mainly by alloying interstitial impurities ( $X = \text{B, C, N, O}$ ) at the  $\gamma/\alpha_2$  interfaces. Fig. 10 reveals a directional charge displacement between Ti atoms, reflecting the strong directional covalent between Ti-Ti bonding at the pure interfacial region of  $\gamma$  and  $\alpha_2$  layers. In Fig. 11 (a-b-c-d), the charge accumulation is visible in the region between X impurities and its first neighboring Ti atoms. This implies the increasing of Ti-X interactions, indicating the formation of the directional X-Ti bond. By adding interstitial solid solution elements C, N and O, the directionality of the nearest Ti-Ti bond can be enhanced, while the interstitial element B can weaken the directionality of the Ti-Ti bond. Therefore, C, N and O can improve the ductility of TiAl, while B cannot. Moreover, the charge density reduction between Al sites and the charge density increasing between X and FNN Ti atoms confirm that the electrons are transferred from Ti-Ti to Ti-X regions which weaken d-d bonding of Ti atoms. Consequently, the interstitial atoms prefer to bind with Ti atoms, thus energetically favors occupying *octa* ( $5\text{Ti}-1\text{Al}$ ) as mentioned in the formation energy calculated above. Finally, it could be concluded that the overall influence of the selected interstitial impurities (B, C, N, O) is the increase of the interfacial ( $\gamma/\alpha_2$ ) bond strength. The X-induced strengthening of the TiAl bond alloys might be due to the weakening of the interfaces as well as

the pinning of the dislocations by impurities.

### 3.6. Experimental evidence

To support our calculated results and their relationship with experimental findings, we consider the microstructure of the refined TN1.5Mo-0.5C analyzed by Schwaighofer et al. [50]. The cast microstructure exhibits a hardness of w380 HV10, which is about 30 HV10 higher than the hardness of the C-free TNM alloy in the same condition. They showed that the creep behavior and strength of a refined TNM alloy with 0.5 at.% C have been well improved. According to Luo et al. [51], the addition of a small amount of boron leads thus to an enlarged processing window, in terms of sintering temperature, which opens the door to generating lamellar-like microstructures with reduced grain sizes, giving rise to superior properties. The calculated Vickers hardness values of annealed TiAl-based alloy with nominal composition Ti-48Al-2Nb-1Cr-0.2Si (at.%) containing oxygen increase with the contamination by oxygen of 0.10 and 0.18 at.% [52]. Yener et al. [53] demonstrated also that the hardness value of the desired intermetallic TiAl produced by addition of B increased from 455 HV to 923 HV, while the highest value obtained in fracture toughness was 5.23 MPa m<sup>1/2</sup>. Further, Li et al. [54] showed that the dopant of B can also suppress the formation of the metastable feathery as well as the Widmanstatten structure, and broaden cooling-rate-range for the formation of fully lamellar structure, thus prolonging the creep rupture life markedly. This rather simplistic and qualitative argument, but it leads to a surprisingly good agreement with our calculated data; where we clearly showed the increase of the interfacial ( $\gamma/\alpha_2$ ) strength by interstitial impurities. In fact, this is attributed to the bonding interaction between X impurities and Ti/Al on the interface. When one X atom is introduced to the Ti rich position on the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface, X may form X-Ti and X-Al bonds with its first nearest neighboring (FNN) Ti/Al atoms. As mentioned above, the formation energy of X at the Ti-rich octahedral interstices in the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface is a negative value, indicating the formation of B-Ti/Al bonds will enhance the bonding strength of the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface, as well as the hardness of the systems.

Experimentally, it is useful to prepare the TiAl alloys with a suitable heating treatment, making both grains and lamellae of alloys as fine as

possible [55–58]. This indicates that the ductility of the TiAl alloys is strongly correlate to the TiAl/Ti<sub>3</sub>Al interface area.

#### 4. Conclusion

To sum up, the effect of some micro-alloying elements such as B, C, N, O has been explored to gain understanding into the interfacial properties including optimal geometry, cleavage energy, segregation energy, interfacial energy, and electronic structure of  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface using first-principles calculations. The calculated results of these systems are in agreement with the experimental results, which show that the parameters used in this work are a reliable reference for the design of novel  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al binary-phase alloys. The main findings are summarized as follows:

- It is found that the Ti-rich octahedral interstices are the most favorable sites for the four studied solutes because they prefer to bind with Ti rather than Al atoms. The occupancy tendency increases from  $\gamma$ -TiAl <  $\gamma/\alpha_2$  interface <  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.
- The interfacial energy of a clean  $\gamma/\alpha_2$  interface has been found to be (127 mJ/m<sup>2</sup>). The excellent stability of  $\gamma/\alpha_2$  interface benefits from the addition of N and O impurities but the stability induced by O is more important than that N. However, the presence of B and C atoms at the  $\gamma/\alpha_2$  interface raises the interfacial energy by about + 4% and + 12%, respectively.
- The incorporation of B, N and O strengthens the interactions with its FNN Ti atoms at the  $\gamma/\alpha_2$  interface by increasing the cleavage energy, suggesting that B, N and O atoms weaken the ductility of the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface. So, the mobility of dislocations is decreased by these impurities, enhancing thus the strengths of these systems.
- The presence of C atoms weakens the  $\gamma/\alpha_2$  interface indicating the mobility of dislocations is increased by carbon impurity, enhancing thus the ductility of the system.
- The present results present vital insights into the underlying mechanism of integrating B, C, N, O solutes into the  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al interface for the improved properties of the interface or the interface-controlled coating devices.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

- [1] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 419–427.
- [2] F. Appel, H. Clemens, F.D. Fischer, *Prog. Mater. Sci.* 81 (2016) 55–124.
- [3] M. Su, Z. Lang, L. Zheng, J. Yan, K. Guan, H. Zhang, *Mater. Res.* 15 (2012) 455–460.
- [4] M. Kanani, A. Hartmaier, R. Janisch, *Intermetallics* 54 (2014) 154–163.
- [5] H. Inui, A. Nakamura, M. Oh, M. Yamaguchi, *Phil. Mag.* 66 (1992) 557–573.
- [6] F. Appel, R. Wagner, *Mater. Sci. Eng. R* 22 (1998) 187.
- [7] J.C.M. Li, *Trans. Metall. Soc. AIME* 277 (1963) 239.
- [8] G. Dehm, C. Motz, C. Scheu, H. Clemens, P.-H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 1033.

- [9] S. Zghal, A. Menand, A. Couret, *Acta Mater.* 46 (1998) 5899.
- [10] S.R. Dey, A. Hazotte, E. Bouzy, *Intermetallics* 17 (2009) 1052–1064.
- [11] Q. Wang, R. Chen, Y. Yang, S. Wu, J. Guo, H. Ding, Y. Su, *Mater. Sci. Eng., A* 711 (2018) 508–514.
- [12] J.M. Donachie, *Titanium A Technical Guide*, ASM International, Metals Park OH, 1988.
- [13] M.A. Munoz-Morris, N. Calderon, I. Gutierrez-Urrutia, D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng., A* 425 (2006) 131–137.
- [14] J.B. Al-Dabbagh, R.M. Tahar, M. Ishak, S.A. Harun, *IJNeM* 8 (2015) 23–32.
- [15] T. Klein, L. Usategui, B. Rashkova, M.L. N6, J. San Juan, H. Clemens, S. Mayer, *Acta Mater.* 128 (2017) 440–450.
- [16] D. Hu, *Intermetallics* 10 (2002) 851–858.
- [17] Y.-W. Kim, S.-L. Kim, *Intermetallics* 53 (2014) 92–101.
- [18] I. Yuki, N. Amano, M. Uozumi, H. Inui, M. Yamaguchi, *J. JPN I. MET.* 58 (1994) 564–570.
- [19] T. Zhang, Z. Wu, R. Hu, F. Zhang, H. Kou, J. Li, *Mater. Des.* 103 (2016) 100–105.
- [20] C.Y. Nam, D.M. Wee, P. Wang, K.S. Kumar, *Intermetallics* 10 (2002) 113–127.
- [21] J.H. Yum, D.M. Wee, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4527–4532.
- [22] J. Zollinger, J. Lapin, D. Daloz, H. Combeau, *Intermetallics* 15 (2007) 1343–1350.
- [23] T. Kawabata, T. Abumiya, O. Izumi, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 2557–2567.
- [24] Y. Wei, H.-B. Zhou, Y. Zhang, G.-H. Lu, H. Xu, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 225504.
- [25] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [27] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [28] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [29] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [30] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [31] M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616–3621.
- [32] E.A. Brandes (Ed.), *Smithells Metal Reference Book*, sixth ed., Butterworth, London, 1983.
- [33] M.J. Blackburn, *Trans. Metall. Soc. AIME* 239 (1967) 1200.
- [34] F.D. Fischer, T. Waitz, ChScheu, L. Cha, G. Dehme, T. Antretter, H. Clemens, *Intermetallics* 18 (2010) 509–517.
- [35] Y. Koizumi, A. Sugihara, H. Tsuchiya, Y. Minamino, S. Fujimoto, H. Yasuda, *Acta Mater.* 58 (2010) 2876–2886.
- [36] Y. Wei, Y. Zhang, G.-H. Lu, H. Xu, *Intermetallics* 31 (2012) 105–113.
- [37] S. Zghal, S. Naka, A. Couret, *Acta Mater.* 45 (1997) 3005–3015.
- [38] H. Inui, M.H. Oh, A. Nakamura, M. Yamaguchi, *Philos. Mag. A* Oct. 66 (1992) 539–555.
- [39] L. Wang, J.-X. Shang, F.-H. Wang, Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 198–202.
- [40] A. Menand, A. Huguot, A. Nerac-Partaix, *Acta Mater.* 44 (1996) 4729–4737.
- [41] T. Klein, H. Clemens, S. Mayer, *Materials* 9 (2016) 755.
- [42] M. Lamirand, J.-L. Bonnetien, G. Ferriere, S. Guerin, J.-P. Chevalier, *Metall. Mater. Trans.* 37 (2006) 2369.
- [43] M. Yoo, C. Fu, *Metall. Mater. Trans.* 29 (1998) 49–63.
- [44] M. Kanani, A. Hartmaier, R. Janisch, *Intermetallics* 54 (2014) 154–163.
- [45] J.H. Yum, D.M. Wee, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4527–4532.
- [46] Z. Shi, W. Shao, T. Hu, C. Zhao, X. Xing, Y. Zhou, Q. Yang, *J. Alloys Compd.* 805 (2019) 1052–1059.
- [47] H.S. Park, S.K. Hwang, C.M. Lee, Y.C. Yoo, S.W. Nam, N.J. Kim, *Metall. Mater. Trans.* 32 (2001) 251–259.
- [48] X. Huang, R. Janisch, *Materials* 12 (2019) 2971.
- [49] P.Y. Hou, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 275–298.
- [50] E. Schwaighofer, B. Rashkova, H. Clemens, A. Stark, S. Mayer, *Intermetallics* 46 (2014) 173–184.
- [51] J.S. Luo 1, T. Voisin, J.P. Monchoux, A. Couret, *Intermetallics* 36 (2013) 12–20.
- [52] A. Klimová, J. Lapin, *Arch. Mater. Sci. Eng.* 70 (2014) 21–27.
- [53] T. Yener, A. Erdoğan, M.S. Gök, S. Zeytin, *Vacuum* 169 (2019) 108867.
- [54] Z.X. Li, X. Huang, L.C. Qi, C.X. Cao, *Mater. Sci. Forum* 539 (2007) 1451.
- [55] Y. Umakoshi, T. Nakano, T. Takenaka, K. Sumimoto, T. Yamane, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 1149.
- [56] K. Maruyama, N. Yamada, H. Sato, *Mater. Sci. Eng., A* 319–321 (2001) 360.
- [57] K. Maruyama, G. Suzuki, H.Y. Kim, M. Suzuki, H. Sato, *Mater. Sci. Eng., A* (2002) 329–331, 190.
- [58] J. Yang, S. Xiao, Q.K. Zhang, C. Xu, W.D. Li, B.Z. Zheng, F.Q. Hu, J. Yin, Z.L. Song, *Vacuum* 172 (2020) 109060.

## Abstract

The initial goal of the thesis is to investigate the influence of defects on the behavior of TiAl-based alloys with a view to their integration in aircraft and automobile engines. Indeed, the addition of impurities can improve the hot behavior of these intermetallics. Their properties may also depend on the characteristics of interfaces, such as their atomic structure, adhesion, composition, and the nature of the interfacial bonds.

Analysis of the fundamental properties of the gamma/alpha<sub>2</sub> binary-phase interface of titanium aluminides in the presence of point defects provides access to these characteristics using the Density Functional Theory (DFT) within the generalized gradient approximation framework which is accurate for examining the behavior of these intermetallics, including their mechanical properties (cleavage energies), the geometry of the atomic structure, and their electronic structure (nature of the bonds). The results of this work show that the substitution and/or insertion of solutes remains an efficient solution to improve the mechanical behavior of TiAl-based alloys.

**Key-words:** Ab initio, Intermetallic, Binary-phase interface, Mechanical behavior, Electronic structure.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des défauts sur le comportement des alliages à base de TiAl dans l'optique de leur intégration dans les moteurs aéronautiques et automobiles. En effet, l'addition des impuretés peut améliorer la résistance de ces intermétalliques à chaud. Leurs propriétés, comme la structure atomique, l'adhésion, la composition, ainsi que la nature des liaisons interfaciales, peuvent dépendre des caractéristiques des interfaces.

L'analyse des propriétés fondamentales de l'interface des phases binaires gamma/alpha<sub>2</sub> des aluminures de titane en présence des défauts ponctuelles permet d'accéder à ces caractéristiques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé qui est exacte pour examiner le comportement de ces intermétalliques, y compris les propriétés mécaniques (les énergies de clivage), la géométrie de la structure atomique, et la structure électronique (la nature des liaisons).

Les résultats de ce travail montrent que la substitution et/ou l'insertion des solutés reste une solution efficace pour l'amélioration du comportement mécanique des alliages à base de TiAl.

**Mots-clés :** Ab initio, Intermétallique, Interface des phases binaires, Comportement mécanique, Structure électronique.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العيوب على سلوك السبائك المبنية على **TiAl** بهدف دمجها في محركات الطائرات والسيارات. في الواقع ، يمكن أن تؤدي إضافة الشوائب إلى تحسين مقاومة هذه المواد المعدنية للحرارة. قد تعتمد خصائصها ، مثل تركيبها الذري ، والتصاقها ، وتكوينها ، وكذلك طبيعة الروابط البينية على خصائص الواجهات. إن تحليل الخصائص الأساسية لواجهة أطوار جاما / ألفا 2 الثنائية لألومينيوم التيتانيوم في وجود عيوب نقطية يجعل من الممكن الوصول إلى هذه الخصائص باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع التقريب من التدرج المعمم الدقيق لفحص سلوك هذه العناصر المعدنية ، بما في ذلك الخصائص الميكانيكية (طاقات الانقسام) ، وهندسة التركيب الذري ، وهيكلها الإلكتروني (طبيعة الروابط). تظهر نتائج هذا العمل أن استبدال و / أو إدخال المواد المذابة يظل حلاً فعالاً لتحسين السلوك الميكانيكي للسبائك القائمة على TiAl.

الكلمات الدالة: Ab initio ، السبائك ، واجهة المرحلة الثنائية ، السلوك الميكانيكي ، الهيكل الإلكتروني.

