# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par : Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)**

---

**Présentée et soutenue par**

**Camille THENOT**

Le 12 décembre 2022

# Rôle de l'oxygène dans la fragilisation à haute température de TiAl : insertion, diffusion et interaction avec les dislocations

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physique de la Matière**

Unité de recherche :

**CEMES – Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales**

Thèse dirigée par

**Jean-Philippe MONCHOUX et Damien CONNETABLE**

Jury

**Mme Sandrine BROCHARD, Rapporteure**

**M. Hosni IDRISSI, Rapporteur**

**M. Emmanuel CLOUET, Examinateur**

**M. Marc THOMAS, Examinateur**

**M. Daniel MONCEAU, Examinateur**

**Mme Catherine MABRU, Examinatrice**

**M. Jean Philippe MONCHOUX, Directeur de Thèse**

**M. Damien CONNETABLE, Co-Directeur de thèse**

**M. Pierre SALLOT, Invité**

# Remerciements

Le temps est venu pour moi d'écrire les remerciements de cette thèse et c'est non sans émotions que je le fais car cela signifie que j'arrive à la toute fin de cette expérience de vie. Car, en effet, au-delà d'une expérience professionnelle, la thèse aura été pour moi une réelle page de vie, qui m'aura fait beaucoup grandir.

Je souhaiterais commencer par remercier Sandrine Brochard et Hosni Idrissi d'avoir lu et rapporté sur cette thèse avec beaucoup de minutie et pour les discussions scientifiques enrichissantes qui s'en sont suivies lors de la soutenance.

De la même manière, mes remerciements vont à tous les membres du jury, Catherine Mabru, présidente du jury ainsi que Emmanuel Clouet, Marc Thomas, Daniel Monceau, qui ont accepté d'évaluer mes travaux avec beaucoup de bienveillance. Cela a donné lieux à des échanges très intéressants.

J'adresse mes remerciements à Etienne Snoeck, Alain Couret et Bénédicte Warrot-Fonrose membres de la direction du CEMES ainsi qu'à Dominique Poquillon, à la direction du CIRIMAT de m'avoir accueillie dans ces deux laboratoires qui m'ont permis de mener mon projet de thèse à bien, dans des conditions optimales et de rencontrer les personnes sans qui ces trois années auraient eu bien moins de saveur. Mes remerciements vont également à Safran Tech, qui m'a permis de mener mes travaux expérimentaux.

C'est avec beaucoup d'émotions que je remercie chaleureusement mes chefs.

Jean-Philippe, je te remercie pour ta gentillesse, ton écoute et ton ouverture d'esprit. Je suis arrivée il y a 4 ans en n'ayant aucune idée de ce qu'était une dislocation (de grosses lacunes donc pour une équipe dont c'est la spécialité). Malgré cette méconnaissance, je ne me suis jamais sentie perdue, tu as toujours eu une approche bienveillante. Il a toujours été facile de dire « je ne sais pas », chose assez rare dans un monde où la connaissance est reine. Au fur et à mesure du temps, j'ai commencé à prendre des initiatives et à proposer des idées et tu as toujours été à l'écoute de mes suggestions et interrogations, même les plus saugrenues. Cette thèse s'est déroulée dans un contexte particulier avec un an de covid qui a grandement limité nos avancées expérimentales et les relations humaines de manière générale. Je n'oublierai pas tes mails réguliers pour savoir comment j'allais dans ce contexte et plus généralement ta disponibilité et ta réactivité tout au long de ces quatre années. Enfin, je souhaiterais te remercier pour ton soutien, que ce soit au laboratoire ou lors de nos déplacements en conférence, qu'il soit moral ou matériel (merci pour les séances de JEOL réalisées à ma place et encore plus pour le polissage des échantillons SIMS !).

Damien, je souhaite te remercier pour ta présence et ta disponibilité, ta patience, ton soutien et ta confiance. Non seulement je ne connaissais pas le concept de dislocation en arrivant en stage il y a 4 ans, mais je ne connaissais rien non plus à la DFT et plus généralement à la physique théorique (à se demander si ma candidature était réellement pertinente…). Pour autant, Jean-Philippe et toi n'avez pas eu peur de me recruter et tu as eu la patience de m'expliquer et me réexpliquer encore et encore tous ces concepts jusqu'à ce que je me les approprie. Tu m'as tout de suite fait confiance et tu m'as donné beaucoup d'autonomie tout en étant présent et disponible. Ta rigueur, tant en termes d'organisation avec nos rendez-vous hebdomadaire que technique, m'a toujours impressionnée et cela a créé un cadre dans lequel je me suis énormément épanouie et j'ai adoré travailler. Tu m'as poussé à me dépasser scientifiquement et à prendre confiance en moi. Tu as toujours veillé à ce que ma thèse se passe bien en me demandant très régulièrement simplement comment j'allais. Ça peut paraître anodin mais cette petite attention a beaucoup compté sur moi. Tu as toujours été intéressé et t'es impliqué dans tous les aspects du projet en te tenant informé de mes avancées expérimentales. Alors pour tout ça, merci !

Enfin, un grand merci à Pierre. Cette thèse a été environnée par Safran Tech par ton biais, ce qui m'a permis de mener à bien toutes les expériences de cette thèse et de partir en conférence ! Tu as également fait en sorte que j'ai de la matière pour travailler au sens très littéral du terme puisque c'est toi qui m'as fourni les matériaux d'étude, ce qui ne s'est pas avéré aussi simple que prévu. Je pense que l'on peut donc dire sans crainte que tu

as été une partie indispensable dans la réalisation de ce projet ! Le fait que cette thèse soit une collaboration industrielle a également donné beaucoup de sens à mon travail. De plus, ton expertise de TiAl s'est avérée cruciale. On ne s'est pas vu très fréquemment ce qui a permis d'avoir ta vision plus distancée du sujet, indispensable pour moi qui travaillait tous les jours de très près. Tu as apporté une vision plus macroscopique du sujet et toujours des nouvelles idées passionnantes pour enrichir mon travail. Merci pour l'intérêt que tu as eu pour ce projet de manière générale, je me suis sentie vraiment soutenue et accompagnée. Merci également pour ta gentillesse, ta bienveillance, merci d'avoir pris le soin de t'assurer que je comprenais toujours tout, pour tes explications quand ce n'étais pas le cas et de m'avoir toujours consulté avant chaque prise de décision. Ça a beaucoup compté pour moi !

Durant cette thèse j'ai eu l'occasion de collaborer avec quelques personnes que je souhaiterais remercier personnellement.

Je commencerai par Daniel Monceau. J'ai passé les deux premières années de thèse concentrée sur la microscopie au CEMES jusqu'à une discussion avec Jean-Philippe et Damien au cours de laquelle nous avons parlé de diffusion. Naturellement, ton nom a très vite été évoqué et tu as tout de suite été intéressé par notre projet. Tu n'as pas hésité à me consacrer du temps et je ne sais pas comment te remercier pour l'aide précieuse que tu m'as apporté ! Tu m'as appris beaucoup sur ton métier en terme technique tout en incluant de nombreuses digressions qui ont largement contribué à enrichir ma culture scientifique. Ta rigueur m'a beaucoup impressionnée et je me rappellerai longtemps de ce reflexe que tu as su me transmettre avec ta fameuse phrase « tu as fait le calcul ? ». Merci de m'avoir enseigné les réflexes du chercheur, merci pour ta patience et ta disponibilité, pour tes nombreux conseils tant scientifiques que professionnels et pour ton aide dans la préparation de ma soutenance. Tu as beaucoup participé à me faire prendre confiance en moi scientifiquement et à assumer mon travail et mes résultats.

Un grand merci également à François Jomard, qui a réalisé les mesures SIMS présentées dans cette thèse au laboratoire GEMAc de Versailles. Merci beaucoup pour ta disponibilité et ton temps. Merci de t'être intéressé à notre projet et d'avoir adapté tes procédures et ton savoir-faire à notre cas spécifique. Merci pour ton expertise et tes conseils que tu as gentiment partagés avec moi.

Je remercie également Emmanuel Clouet qui m'a fait découvrir un domaine de son expertise qu'est la modélisation des dislocations à l'échelle atomique. Merci beaucoup pour ton temps et l'intérêt que tu as porté au projet. Tu as été d'une aide très précieuse, tu as été très pédagogue avec la novice que j'étais tout en me présentant quelques subtilités et limitations.

I would like to dedicate a huge thank you to Michael Musi with whom I worked on APT measurements. Even though we aimed for a very ambitious objective you didn't hesitate to help us! You dedicated a large part of your time to help me when I came to visit in Austria and I know how time can be precious at this stage of the thesis!

Merci enfin à Rémy Besson que je n'ai malheureusement pas eu l'occasion de rencontrer mais qui, malgré tout, a été d'une aide précieuse ! Merci d'avoir partagé avec Damien et moi, ton code ADPI qui a donné une toute autre dimension à mes calculs et merci pour ta disponibilité lorsque nous avons rencontré des difficultés avec l'utilisation du code ou le traitement des données.

De manière plus collective, je souhaiterais remercier toute l'équipe PPM du CEMES de m'avoir accueillie. Merci pour les discussions scientifiques lors des « Plastalks » et autres rassemblements ! Merci également pour tous les moments plus informels de convivialité, les pauses café animées de discussions pas toujours très pertinentes me manqueront !

Merci également à l'équipe MEMO du CIRIMAT avec qui j'ai passé moins de temps mais qui m'a toujours accueillie et aidée comme un membre à part entière. Merci notamment à Dominique et Bernard pour leurs retours et leurs conseils lors des journées des doctorants ou lors de discussions scientifiques plus informelles. Merci également aux doctorants du groupe qui m'ont toujours accueillie à bras ouverts lors des évènements de convivialité du laboratoire.

Je remercie les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, notamment le service microscopie et en particulier Cécile et Sébastien pour m'avoir formé à la microscopie et Dominique pour avoir préparé les échantillons sur lesquels j'ai travaillé durant ces 4 ans.

Enfin, je souhaiterais adresser des remerciements plus personnels aux personnes qui ont rendu mon expérience au CEMES moins froide et impersonnelle et grâce à qui je garderai des souvenirs impérissables de ces 4 années. Merci à Ségolène de m'avoir intégré dans le groupe déjà existant des doctorants du laboratoire. Tu m'as toujours beaucoup impressionnée et tu es un exemple pour moi. Je te remercie d'être l'amie si précieuse que tu es aujourd'hui. Ta gentillesse et ta douceur font ta beauté !

Merci à Daniela pour tous les beaux moments que nous avons passés ensemble que ce soit au laboratoire ou en dehors. J'ai la sensation que l'on s'est serré les coudes dans les moments les plus difficiles pour toutes les deux. Merci pour ta pugnacité, ta confiance et ton soutien. Notre amitié est très importante pour moi !

Un grand merci à Julien qui a été présent pour moi à une période particulièrement compliquée de ma vie. Je ne pensais pas rencontrer un ami aussi important que ce soit au sein du laboratoire ou dans la vie de manière générale. Ta capacité d'écoute m'a impressionnée et tu t'es vite rendu indispensable à mes yeux ! Merci pour tes conseils parfois acides mais toujours pertinents. Merci d'exister et d'être dans ma vie tout simplement, tu me manques beaucoup mon ami !

Je remercie Nicolas pour tous les bons moments passés ensemble. Tu as cette capacité d'alléger mon quotidien par ton humour et tes petits problèmes dérisoires ! C'est toujours un plaisir de passer du temps avec toi et ta sensibilité et la relation que nous avons font que j'ai l'impression de te comprendre réellement, ce qui est assez rare pour être souligné !

Merci à Romain, notre relation a toujours été très insouciante, aidée par le fait que l'on se voyait tous les jours au laboratoire. Ce n'est qu'une fois que tu es parti que j'ai réalisé à quel point tu étais un ami précieux et j'espère que nous resterons proches dans le futur !

Mia, i would like to thank you! It's been a while since our last conversation but I really enjoyed your company while you were in Toulouse. I feel very lucky that we crossed paths. Your positivity and extreme kindness were a gift and I hope you kept it!

Thank you, Liz, you are a real sun! Always smiling and laughing even in tough moments, I enjoyed every minute we spent together. I wish you the best for the end of your PhD, I know you have everything it takes to finish successfully, and don't forget to take care of yourself!

Merci à Rachma pour ta douceur et ta bienveillance, merci à Silvia d'avoir partagé tes doutes et tes peurs avec moi à un moment où moi-même j'étais dans le noir. Merci à Malo pour ta bonne humeur et ton humour, tu as apporté beaucoup de légèreté et d'insouciance à notre groupe. Merci à Benoît pour ton soutien et tes « bah ouai » légendaires ! Merci Adrian, tu es quelqu'un qui se soucie beaucoup des autres et c'est une qualité précieuse. Merci Cécile pour ta bienveillance, ton humour et pour nos discussions parfois sérieuses, parfois moins, pour tous les petits ragots qui font le sel de la vie en communauté !

Enfin, je souhaiterais remercier mes proches, à commencer par mes amis rencontrés au fil des années. Merci à Thomas, Margote, Vincent, Élise, Estelle et un merci particulier à Simon. Merci pour votre soutien, pour votre présence et votre bienveillance. Vous avez toujours essayé de me comprendre et d'être là pour moi, même dans les moments où vous étiez vous-même moins disponibles. On est une vraie équipe et j'espère être à la hauteur pour vous comme vous l'avez été pour moi !

Merci également à mes fratés Valentin, Nicolas, Valentine, Guillaume et Jeanne. Je chérie ces relations de tout mon cœur. Bientôt 10 ans que l'on se connait (presque le double pour ma JeannouP). Tout change et pourtant rien ne change. Je n'ai pas les mots pour vous dire à quel point vous comptez pour moi. Merci pour votre soutien et votre douceur. Avec vous, je me sens comme si j'avais 5 grands frères et sœurs. J'ai confiance en l'avenir et je sais que ces relations sont pour la vie.

Enfin, un immense merci à mes parents sans qui je ne serais rien. Merci d'avoir toujours cru en moi, même dans les projets mal embarqués. Merci aussi de m'avoir poussée quand je doutais, d'avoir fait en sorte que je ne m'arrête pas et que je reste sur la bonne route. Merci pour vos encouragements, vos conseils. Merci d'avoir

sans arrêt essayé de comprendre ce que je vivais pendant ces 4 ans. Merci pour votre soutien sans faille et merci d'être mes repères. Merci d'être fiers de moi.

Merci à mes frères, Léo et Robin. Je vous aime plus que tout. Merci d'avoir été des frères en or et de devenir des adultes matures et réfléchis. Merci pour votre soutien et votre gentillesse. Vous ne m'avez jamais jugé, même dans les moments difficiles. J'espère être à votre hauteur, vous faites de moi une grande sœur très fière ! Je vous souhaite un avenir radieux.

Merci à mon grand-père Vincent, qui, par l'ardeur de son travail, a montré que l'ascenseur social n'est pas complètement cassé. Je suis fière d'être ta petite fille et je te dédie ce diplôme. Merci également à mes autres grands parents, Marie, Gisèle et Norbert avec qui j'aurais aimé partager cette réussite.

Enfin, merci à Hugo. Tu as su me montrer qu'après la thèse vient la vraie vie. Et que la vraie vie, chacun a le droit de la vivre comme il l'entend. Pour la petite fille toujours bien sous tous rapport, qui ne faisait jamais de vague et la jeune femme un peu perdue que j'étais, tu as raisonné bien plus que tu ne pouvais l'imaginer. Je suis tellement reconnaissante envers la vie de t'avoir mis sur mon chemin et reconnaissante envers toi d'être la personne que tu es, toujours bienveillant, doux et sensible. Tu es un soutien infaillible et ta confiance m'honore.

À toutes les personnes que je n'ai pas citées mais qui m'ont aidé de près ou de loin, merci !

# Table des matières

**Introduction générale** ..... **1**

**Chapitre 1 : Revue bibliographique** ..... **3**

1. Introduction ..... 3
2. Généralités sur les alliages TiAl ..... 3
   - *2.1. Positionnement des alliages TiAl par rapport aux autres alliages* ..... *3*
   - *2.2. Structure cristallographique, diagramme de phase et microstructure* ..... *4*
     - *2.2.1. Structures cristallographiques et microstructures* ..... *4*
     - *2.2.2. Diagramme d'équilibre* ..... *5*
     - *2.2.3. Microstructures* ..... *6*
   - *2.3. Propriétés mécaniques des alliages TiAl* ..... *7*
     - *2.3.1. Microstructure proche $\gamma$* ..... *8*
     - *2.3.2. Microstructure duplex* ..... *8*
     - *2.3.3. Microstructure lamellaire* ..... *9*
   - *2.4. Modes de déformation de la phase $\gamma$ : dislocations ordinaires, macles et superdislocations* ..... *11*
     - *2.4.1. Dislocations ordinaires* ..... *11*
     - *2.4.2. Superdislocations* ..... *12*
     - *2.4.3. Maclage* ..... *13*
   - *2.5. Déformation des phases $\alpha 2, \beta 0$ et des colonies lamellaires* ..... *14*
     - *2.5.1. Modes de déformation de la phase $\alpha 2$* ..... *14*
     - *2.5.2. Modes de déformation de la phase $\beta 0$* ..... *14*
   - *2.6. Cas particulier du GE 48-2-2 : effet de l'ajout de chrome et de niobium* ..... *15*
     - *2.6.1. L'intérêt d'un alliage stœchiométrique Ti/Al* ..... *15*
     - *2.6.2. Effet du chrome* ..... *15*
     - *2.6.3. Effet du niobium* ..... *16*
   - *2.7. Conclusion* ..... *16*
3. Effet d'une exposition à hautes températures sur les propriétés mécaniques de TiAl ..... 16
   - *3.1. Fragilisation après exposition* ..... *17*
   - *3.2. Causes attribuées à la fragilisation après exposition* ..... *17*
   - *3.3. Modification de la microstructure* ..... *18*
   - *3.4. Conclusion* ..... *20*
4. Influence de l'oxygène en solution solide sur les propriétés mécaniques de TiAl ..... 20

5. Interactions oxygène-TiAl : aspects physico-chimiques ..... 22
*5.1. Equilibre thermodynamique Ti-Al-O ..... 22*
*5.2. Formation de couches d'oxydes en surface ..... 22*
*5.3. Solubilité de l'oxygène en volume ..... 23*
*5.3.1. Sites d'insertion de l'oxygène à l'échelle atomique ..... 23*
*5.3.2. Solubilité en oxygène des phases γ et α2 ..... 23*
*5.4. Cinétique de diffusion de l'oxygène dans TiAl ..... 24*
*5.5. Conclusion ..... 25*
6. Interactions oxygène/défauts cristallins à l'échelle atomique ..... 25
*6.1. Défauts ponctuels : anti-sites, lacunes et solutés ..... 26*
*6.2. Défauts linéaires : dislocations ordinaires ..... 27*
*6.3. Défauts surfaciques : fautes d'empilement et joints de grains ..... 28*
7. Conclusions ..... 28
**Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthodes numériques ..... 39**
1. Techniques expérimentales ..... 39
*1.1. Matériaux utilisés ..... 39*
*1.1.1. Composition ..... 39*
*1.1.2. Microstructures ..... 39*
*1.2. Préparation métallographique pour les observations par MEB ..... 41*
*1.3. Préparation des lames minces de MET ..... 42*
*1.4. Traitements thermiques ..... 42*
*1.4.1. Échantillons utilisés ..... 42*
*1.4.2. Montage expérimental ..... 42*
*1.4.3. Atmosphère du four utilisée ..... 43*
*1.5. Caractérisations mécaniques ..... 44*
*1.5.1. Géométrie des éprouvettes de traction ..... 44*
*1.5.2. Machine de traction ..... 44*
*1.6. Caractérisations microscopiques ..... 45*
*1.6.1. Mesure de micro dureté ..... 45*
*1.6.2. Microscopie électronique à balayage ..... 45*
*1.6.3. Microscopie électronique en transmission ..... 45*
*1.6.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires ..... 47*
2. Méthodes numériques ..... 47
*2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité ..... 47*
*2.1.1. Équation de Schrödinger et approximations ..... 47*
*2.1.2. Théorèmes fondateurs de la DFT ..... 49*
*2.1.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation ..... 52*
*2.1.4. Méthode de résolution auto-cohérente ..... 53*

*2.1.5. Approximation des électrons de cœur et notion de pseudo-potentiels ..... 53*
*2.2. Systèmes périodiques ..... 55*
*2.2.1. Représentation des systèmes périodiques ..... 55*
*2.2.2. Théorème de Bloch ..... 55*
*2.2.3. Base d'ondes planes et critères de convergence ..... 56*
*2.3. Code basé sur l'approximation des défauts ponctuels indépendants ..... 57*
*2.3.1. Cas général : nombre quelconque de sous-réseaux ..... 57*
*2.3.2. Cas particulier : défauts en volume dans TiAl de structure $L1_0$ ..... 59*
**Chapitre 3 : Caractérisations mécaniques ..... 63**
1. Introduction ..... 63
2. Composition chimique et microstructure des alliages S0, S1 et S3 ..... 63
3. Comportement mécanique des alliages S0, S1 et S3 ..... 65
*3.1. Caractérisation mécanique ..... 65*
4. Influence de traitements thermiques sous $O_2$ sur les propriétés mécaniques de S0, S1 et S3. 67
*4.1. Effet d'une exposition à $O_2$ de l'alliage S0 à 700°C pendant une heure ..... 67*
*4.2. Influence de la durée du traitement thermique ..... 68*
*4.3. Influence de la température du traitement thermique ..... 70*
*4.4. Influence de la présence d'argon dans l'atmosphère du four ..... 72*
5. Interprétations des résultats ..... 73
*5.1. Influence de l'oxygène dissous en volume à l'état initial ..... 73*
*5.2. Influence d'une exposition sous $O_2$ à hautes températures ..... 74*
*5.2.1. Effet d'un traitement à 700°C pendant une heure ..... 74*
*5.2.2. Effet de la durée ..... 74*
*5.2.3. Effet de la température ..... 74*
*5.2.4. Effet de l'atmosphère ..... 74*
6. Conclusions ..... 75
**Chapitre 4 : Morphologies et dynamique des dislocations ..... 77**
1. Introduction ..... 77
2. Étude par MET de la morphologie et de la dynamique des dislocations en présence d'oxygène ..... 77
*2.1. Méthodologie ..... 77*
*2.1.1. Mesures des distances entre points d'épinglage en « post mortem » ..... 77*
*2.1.2. Mesure des distances entre points d'épinglage en « in-situ » ..... 79*
*2.1.3. Mesure des distances de saut en mode « in-situ » ..... 81*
*2.2. Evolution de la distance entre points d'épinglage en présence d'oxygène ..... 83*
*2.2.1. Evolution de la distance entre points d'épinglage en fonction de la teneur globale en oxygène ..... 83*
*2.2.2. Evolution de la distance entre points d'épinglage après exposition à hautes températures ..... 86*

*2.3. Evolution de la distance de saut des dislocations quand l'oxygène est présent en solution solide ou après exposition à hautes températures* ... *87*
*2.3.1. Evolution de la distance de saut en fonction de la teneur globale en oxygène* ... *87*
*2.4. Interprétations et conclusions* ... *88*
*2.4.1. Comparaison des techniques « post mortem » et « in-situ »* ... *88*
*2.4.2. Evolution de la distance entre points d'épinglage* ... *89*
*2.4.3. Evolution de la distance de saut* ... *90*
*2.4.4. Conclusions* ... *90*
3. Approche à l'échelle atomique ... 90
*3.1. Étude de l'énergie de faute d'empilement* ... *91*
*3.2. Evolution de l'énergie de faute d'empilement après ajout d'un défaut ponctuel* ... *95*
*3.2.1. Ajout d'un anti-site* ... *95*
*3.2.2. Ajout d'un atome d'oxygène interstitiel* ... *97*
*3.2.3. Ajout d'un défaut complexe anti-site de titane + oxygène* ... *98*
*3.2.4. Interprétations et calcul de la largeur de dissociation* ... *99*
*3.3. Modélisation d'une dislocation par DFT* ... *101*
*3.4. Interprétations et conclusions* ... *106*
4. Conclusions générales ... 107
**Chapitre 5 : Diffusion de l'oxygène dans l'alliage TiAl ... 112**
1. Introduction ... 112
2. Calcul prédictif d'un coefficient de diffusion dit « effectif » ... 112
*2.1. Étude des défauts de réseau de l'alliage TiAl et leur concentration en fonction de la température* *115*
*2.1.1. Énergie de formation des lacunes et des anti-sites à 0 K* ... *115*
*2.1.2. Concentrations des défauts ponctuels en fonction de la température et de la stœchiométrie* ... *116*
*2.1.3. Interprétations et conclusions* ... *118*
*2.2. Interaction des défauts ponctuels avec l'oxygène, formation de défauts complexes* ... *118*
*2.2.1. Ségrégation de l'oxygène sur une lacune* ... *119*
*2.2.2. Ségrégation de l'oxygène sur un anti-site* ... *121*
*2.2.3. Formation d'un précipité d'oxygène dans un cristal sans défauts* ... *123*
*2.2.4. Concentration des défauts complexes en fonction de la température et de la concentration d'oxygène* *123*
*2.2.5. Interprétations et conclusions* ... *124*
*2.3. Ajout de solutés et interaction solutés/oxygène* ... *125*
*2.3.1. Énergie de ségrégation et site préférentiel des solutés* ... *125*
*2.3.2. Insertion des solutés en température* ... *128*
*2.3.3. Ségrégation de l'oxygène sur les solutés* ... *130*
*2.3.4. Concentration des défauts complexes à base de solutés en fonction de la température, de la concentration en solutés et de la concentration en oxygène* ... *132*

*2.3.5. Interprétations et conclusions ..... 134*
*2.4. Impact de la présence des défauts sur la diffusion ..... 134*
*2.5. Interprétations et conclusions ..... 137*
3. Mesure expérimentale d'un coefficient de diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl ..... 137
*3.1. Description du protocole expérimental et mesures de la teneur en oxygène dans S0 et S3 ..... 138*
*3.1.1. Traitements thermiques ..... 138*
*3.1.2. Méthodologie de mesure par SIMS ..... 139*
*3.1.3. Effet de matrice ..... 140*
*3.1.4. Choix du signal à étudier ..... 142*
*3.2. Cartographies par SIMS ..... 142*
*3.2.1. Comparaison de la teneur en oxygène mesurée par SIMS dans S0 et S3 ..... 142*
*3.2.2. Interprétations ..... 145*
*3.3. Mesure d'un coefficient de diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl ..... 145*
*3.3.1. Coefficient de diffusion de l'oxygène après une heure à 700°C ..... 146*
*3.3.2. Coefficients de diffusion dans les autres conditions de durée et de température ..... 150*
*3.4. Interprétations et conclusions ..... 152*
4. Conclusions ..... 153
**Conclusions générales et perspectives ..... 157**

# Introduction générale

Développés à l'origine par le laboratoire de l'Air Force Wright-Patterson au début des années 80 pour des moteurs militaires, les alliages intermétalliques TiAl font l'objet d'un développement industriel important pour des applications structurales à hautes températures depuis plusieurs décennies. Ils sont d'ailleurs aujourd'hui considérés comme étant les successeurs les plus prometteurs aux superalliages base nickel et aux alliages de titane actuellement utilisés pour les aubes de turbine basse pression des turboréacteurs. Ils sont également de bons candidats pour la réalisation de soupapes et de roues de turbines de turbocompresseurs utilisés dans l'automobile de course. Ces alliages sont intéressants, car ils offrent un haut module d'Young, une grande résistance mécanique et une bonne tenue à la corrosion et au feu tout en conservant une densité relativement faible en comparaison avec ses concurrents, les superalliages base nickel et les alliages de titane.

Étant donné le caractère prometteur de ce matériau, des industriels tels que General Electric ont réussi à mettre au point un procédé de fabrication permettant d'équiper les étages six et sept du moteur GEnx d'aubes de turbine en TiAl. L'entreprise Safran a, elle aussi, réussi à équiper un étage du turboréacteur LeapX avec des aubes en TiAl, voir Figure 1. Ces deux industriels ont choisi la fonderie comme procédé d'élaboration de l'alliage.




*Figure 1 : Vue simplifiée du moteur Leap développé par Safran*

Cependant, bien que deux décennies de recherche aient permis de les industrialiser, les alliages TiAl souffrent encore de limitations importantes, notamment une faible ductilité à l'ambiante ou encore une fragilisation de l'alliage après exposition à hautes températures. C'est un phénomène connu mais encore mal compris, et qui constitue un des derniers défis à lever pour étendre l'utilisation industrielle de ce matériau. La tendance étant au développement de matériaux sans revêtements, les solutions les plus prometteuses passent donc par l'addition d'éléments d'alliages. L'objectif à long terme pour cet alliage serait de le rendre insensible à la fragilisation sans revêtement, ce qui accroîtrait considérablement son attractivité industrielle. Cependant, avant d'envisager des solutions, il est indispensable de le comprendre et de saisir tous les mécanismes qui entrent en jeu dans la modification des propriétés mécaniques.

Ce phénomène de fragilisation a été constaté après une exposition à hautes températures sous air et des sollicitations mécaniques à l'ambiante. Pour des températures plus élevées, ce phénomène ne semble plus actif. Il est bien connu que la diffusion dans les matériaux métalliques d'atomes de petits rayons tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ou le carbone, contenus dans l'air, peut avoir de graves conséquences sur l'intégrité de ces matériaux. C'est l'hypothèse de travail que nous avons choisi d'explorer en nous concentrant particulièrement sur l'oxygène, et c'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse, qui a débuté en octobre 2019. Elle a été financée par une bourse de la Région Occitanie et de l'Université Paul Sabatier. De plus, elle bénéficie d'un accompagnement industriel de la part de l'entreprise Safran, qui a notamment fourni les

matériaux modèles utiles à l'étude : différentes nuances d'un alliage GE de composition nominale Ti-48Al-2Cr-2Nb. Elle s'inscrit dans le cadre plus général de l'ANR DEMENTIAL qui regroupe le CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), le CIRIMAT (Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), l'ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales) et l'entreprise SAFRAN. L'objectif de ce projet d'ANR est de comprendre l'effet de l'ajout de différents éléments d'alliages sur la tenue en température et en fluage d'un alliage TiAl en vue de mettre au point un nouvel alliage résistant à la fragilisation.

Dans ce contexte, cette thèse a eu pour objectif de comprendre l'effet de l'oxygène sur le phénomène de fragilisation. Pour cela, une double approche expérimentale et théorique a été mise en place. Nous avons étudié l'effet de la teneur globale en oxygène sur la morphologie et la dynamique de dislocations présentes dans la phase γ. De plus, nous avons modélisé numériquement la structure de ces dislocations, afin d'obtenir des paramètres fondamentaux tel que leur structure de cœur. Parallèlement à cela, nous avons étudié numériquement l'interaction de l'oxygène avec les différents défauts ponctuels présents naturellement dans l'alliage dans le but de savoir dans quelle mesure ils peuvent influer sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène. Enfin, nous avons mis en place un protocole expérimental qui nous a permis, pour la première fois, de mesurer un coefficient de diffusion expérimental de l'oxygène dans l'alliage TiAl.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique permettant de comprendre le contexte de l'étude et l'historique des recherches menées sur le sujet. Dans le second chapitre, les techniques expérimentales sont décrites en détail ainsi que les méthodes de calcul utilisées. Les trois chapitres suivants sont des chapitres de résultats. Nous avons commencé par caractériser en détail les propriétés mécaniques des alliages de l'étude dans leur état initial et après un certain nombre de traitements thermiques. Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude approfondie de la morphologie et de la dynamique des dislocations en fonction de la teneur globale en oxygène présente dans les alliages de l'étude. Nous nous concentrons ici seulement sur la phase γ de TiAl. Cette étude à a été menée par MET à la fois *post mortem* et *in-situ*. Pour compléter cette étude expérimentale sur les dislocations, nous avons également mené une étude numérique plus fondamentale, d'abord sur les fautes d'empilement dans l'alliage TiAl et leur énergie en fonction de la présence de défauts. Ceci a été la première étape vers la modélisation d'une dislocation en DFT et le calcul de la distance de dissociation d'une dislocation vis dans la phase γ. Enfin, le dernier chapitre concerne la diffusion de l'oxygène dans la phase γ de TiAl. En effet, en nous appuyant sur les résultats en statique obtenus au chapitre précédent, nous avons souhaité nous intéresser à la cinétique de diffusion de cet élément. Pour cela, nous avons, une nouvelle fois, utilisé deux approches. Nous avons commencé par calculer numériquement un coefficient de diffusion dit « effectif » prenant en compte les défauts complexes de l'alliage qui représentent des pièges pour l'oxygène. Par la suite, nous avons mis en place un protocole expérimental qui nous a permis, pour la première fois, de mesurer un coefficient de diffusion expérimental de l'oxygène dans l'alliage TiAl.

# Chapitre 1 : Revue bibliographique

## 1. Introduction

Dans cette partie, nous présenterons une revue bibliographique relative aux alliages TiAl en général et à l'alliage GE 48-2-2 enrichi en chrome et en niobium en particulier. Nous ferons ainsi une revue de l'état de l'art de sa composition et de sa microstructure, des propriétés mécaniques de cet alliage, ainsi que de son comportement à hautes températures et notamment sa résistance à l'oxydation. Nous présenterons également les différents mécanismes microscopiques impliqués lors de la déformation plastique de ces alliages.

## 2. Généralités sur les alliages TiAl

Les alliages TiAl sont des intermétalliques dont la composition est basée sur un mélange de titane et d'aluminium et dont la stœchiométrie peut varier. Ils sont étudiés depuis des années, notamment pour des applications dans l'industrie aéronautique.

### 2.1. Positionnement des alliages TiAl par rapport aux autres alliages

Parmi les alliages métalliques traditionnellement utilisés dans l'aéronautique, les alliages à base du composé γ-TiAl se distinguent des superalliages à base de Nickel ou des alliages à base de Titane par leur faible densité et leur bonne résistance mécanique. Cela en fait de bons candidats pour la fabrication de pièces présentes dans les réacteurs à turbines notamment. Le Tableau 1.  1 résume les principales caractéristiques mécaniques de l'alliage et compare celles-ci avec d'autres matériaux utilisés dans l'aéronautique.

Comme nous pouvons le constater dans ce tableau, malgré certaines propriétés mécaniques intéressantes, le point faible des alliages γ-TiAl reste leur faible ductilité à température ambiante qui reste comprise entre 1 et 4%. Il s'agit d'un alliage intrinsèquement peu ductile et cela limite grandement son utilisation à grande échelle dans l'industrie, ne serait-ce que pour l'étape d'usinage des pièces. Dans les années 80, la mise au point d'un alliage biphasé $\gamma+\alpha_2$ majoritairement γ a relancé l'intérêt porté aux TiAl puisque cet alliage présentait alors une plus grande ductilité à température ambiante que les alliages monophasés γ. Les deux paragraphes suivants entrent donc plus en détail sur les questions de la microstructure et des propriétés mécaniques de l'alliage.

*Tableau 1. 1 : Principales propriétés mécaniques de trois matériaux de l'aéronautique [1]*

| | Aluminures de titane | | Alliages base Ti | Superalliages base Ni |
|---|---|---|---|---|
| | Alliages à base TiAl (phase γ) | Alliages base $Ti_3Al$ (phase $\alpha_2$) | | |
| Structure | $L1_0$ | $D0_{19}$ | hcp/bcc | fcc/$L1_2$ |
| Masse volumique ($g/cm^3$) | 3.7 – 3.9 | 4.1 – 4.7 | 4.5 | 7.9 – 8.5 |
| Limite d'élasticité (MPa) | 160 – 180 | 110 – 145 | 95 – 115 | 206 |
| Module d'Young (MPa) | 350 – 600 | 700 – 990 | 380 – 1150 | 800 – 1200 |
| Résistance à la traction (MPa) | 440 – 700 | 800 – 1140 | 480 – 1200 | 1250 – 1450 |
| Ductilité à 20°C (%) | 1 – 4 | 2 – 10 | 10 – 25 | 3 – 25 |
| Ductilité à hautes températures (%/°C) | 10 – 60 / 870 | 10 – 20 / 660 | 12 – 50 / 600 | 20 – 80 / 870 |
| Ténacité à 20°C (MPa√m) | 25 – 35 | 13 – 30 | 12 – 50 | 30 – 100 |
| Température limite de résistance au fluage (°C) | 750 – 950 | 750 | 600 | 800 – 1090 |
| Température limite de résistance à l'oxydation (°C) | 800 – 950 | 650 | 600 | 870 – 1090 |

## 2.2. Structure cristallographique, diagramme de phase et microstructure

### *2.2.1. Structures cristallographiques et microstructures*

Les alliages intermétalliques TiAl sont majoritairement composés de phase γ-TiAl, d'un faible pourcentage de phase $\alpha_2$ ($Ti_3Al$) et d'autres phases minoritaires selon les éléments d'addition. Le pourcentage d'aluminium dans l'alliage est compris entre 43 at.% et 48 at.% (30 – 33 % massique) pour les alliages faiblement alliés et peut être plus faible pour les alliages fortement alliés.

Les caractéristiques cristallographiques des principales phases sont présentées dans le Tableau 1. 2. Leurs représentations schématiques sont illustrées Figure 1. 1. Ces données sont extraites de divers travaux de thèse antérieurs [2]–[4].

*Tableau 1. 2 : Caractéristiques des phases principales de TiAl [2]–[4]*

| | Structure | Groupe d'espace | Paramètres de maille |
|---|---|---|---|
| α | Hexagonale (A3 désordonnée) | P63/mmc | $a_\alpha = 0.290\ nm$<br>$c_\alpha = 0.46\ nm$ |
| $\alpha_2$ | Hexagonale ($D0_{19}$) | P63/mmc | $a_{\alpha_2} = 0.564 - 0.5783\ nm$<br>$c_{\alpha_2} = 0.4619 - 0.4760\ nm$ |
| γ | Quadratique à faces centrées | P4/mmm | $a_\gamma = 0.397 - 0.401\ nm$<br>$c_\gamma = 0.404 - 0.408\ nm$ |
| β | Cubique centrée (A2 désordonnée) | $Im\underline{3}m$ | $a = 0.320\ nm$ |
| $\beta_0$ | Cubique centrée (B2 ordonnée) | $Pm\underline{3}m$ | $a_{\beta_0} = 0.315\ nm$ |

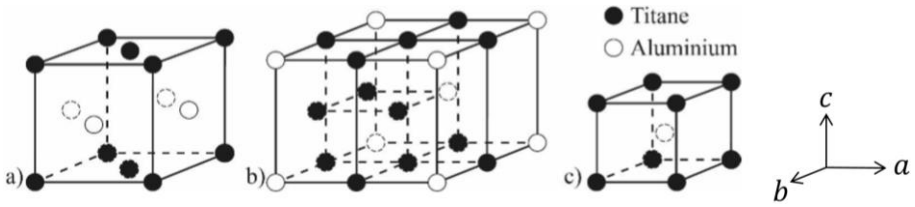


*Figure 1. 1 : Représentation schématique des phases a) γ-TiAl (L10), b)α2-Ti3Al (D019), c) β0-TiAl (B2)*

Comme nous pouvons le voir, l'alliage γ-TiAl ($L1_0$) est ordonné suivant un ordre chimique. On peut alors le voir comme une succession de plans de titane et de plans d'aluminium. De ce fait, nous pouvons utiliser les notations introduites par Hug *et al.* [5]. Les directions sont notées <uvw] et les plans {ijk). Les symboles < > désignent une famille de directions tandis que les symboles [ ] désignent une direction en particulier. Les symboles { } quant à eux désignent une famille de plans et les symboles ( ) désignent un plan en particulier. Cette notation mixte signifie alors que les deux premiers indices sont permutables.

En ce qui concerne la phase $\alpha_2$ ($D0_{19}$), elle est de composition $Ti_3Al$ et de structure hexagonale. Elle provient de la mise en ordre de la phase α-Ti à partir d'une température d'environ 1100°C. Les paramètres de maille de ces deux phases sont de telle sorte que $a_{\alpha_2} = 2a_\alpha$ et $c_{\alpha_2} = c_\alpha$.

Enfin, la phase $\beta_0$ est également de composition TiAl (B2) et de structure cubique centrée. Elle est issue de la mise en ordre de la phase β-Ti. On la retrouve dans les alliages à faibles quantités d'aluminium ou les alliages contenant des éléments lourds β-gènes tels que le Nb ou le Mo [6], [7].

Chaque phase ayant été décrite, intéressons-nous à présent au domaine d'existence de chacune d'entre elles.

### *2.2.2. Diagramme d'équilibre*

Le système TiAl étant étudié depuis de nombreuses années, le diagramme de phase qui lui est associé est aujourd'hui bien établi. Un premier diagramme de phase a été proposé en 1987 par Murray *et al.* [8] puis, plus récemment, une version a été construite par Schuster et Palm [9] après avoir rassemblé toutes les données expérimentales disponibles dans la littérature (voir Figure 1. 2). La partie centrale a été affinée en 1989 par McCullough et al. [10]. Il se limite aux domaines susceptibles d'avoir une application industrielle. Nous présenterons ici seulement le diagramme proposé par McCullough et al. Figure 1. 3.

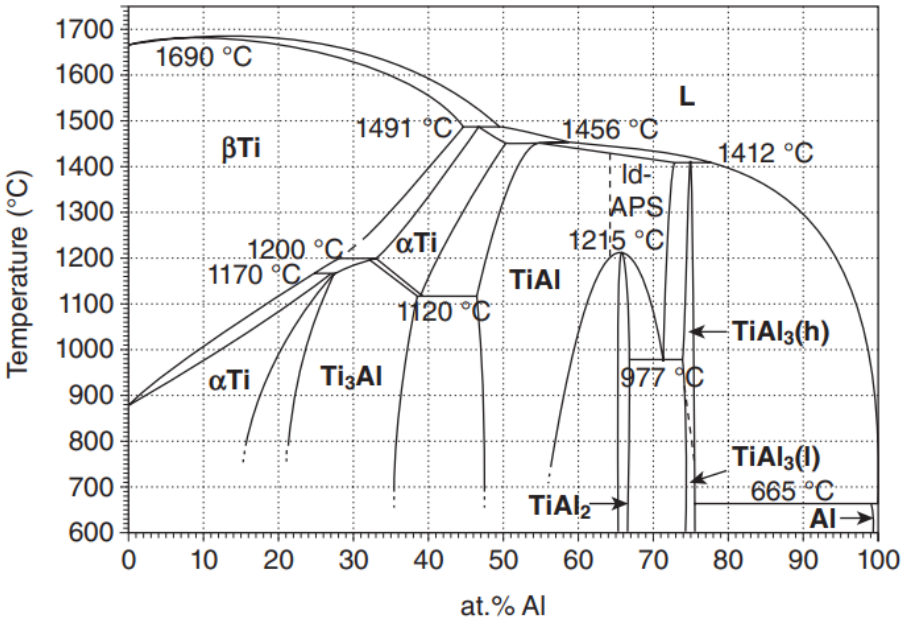


*Figure 1. 2 : Diagramme de phase proposé par Schuster et Palm [9]*

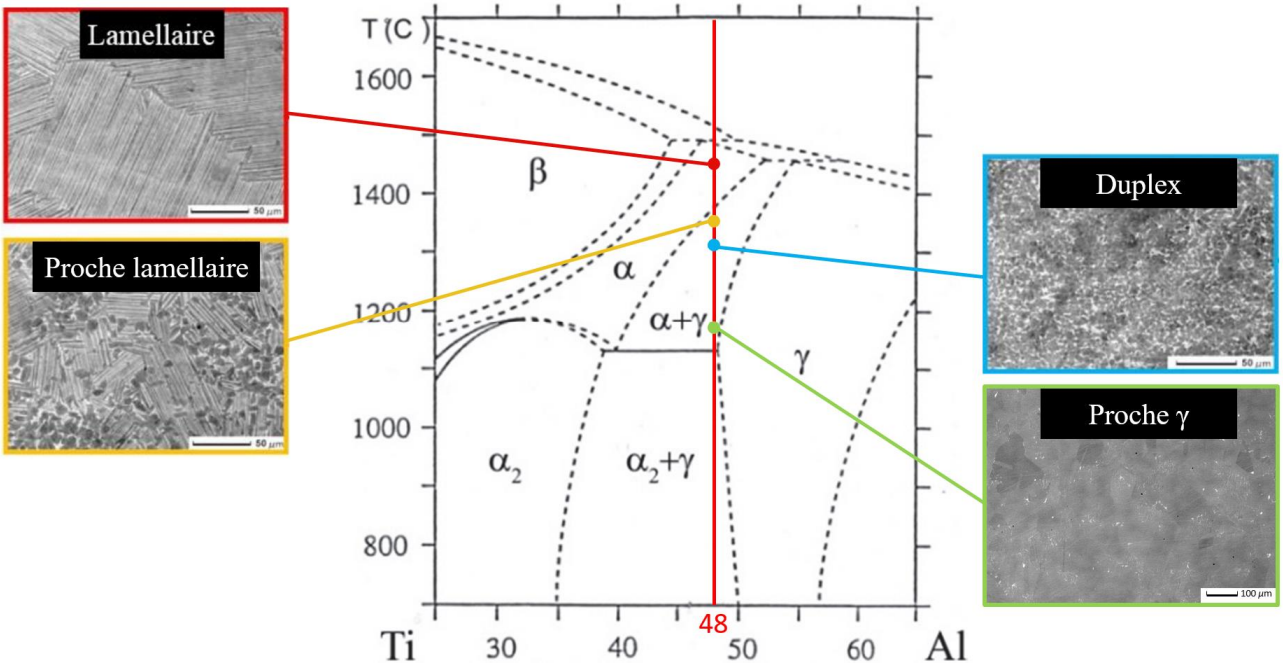


*Figure 1. 3 : Diagramme d'équilibre de TiAl proposé par McCullough en 1989*

Ce diagramme a été réalisé pour caractériser l'alliage binaire Ti-Al. Les alliages utilisés industriellement ont évidemment des compositions plus complexes dues aux éléments d'addition. Chaque alliage va donc avoir un diagramme de phase propre et les différences porteront essentiellement sur le palier eutectoïde et sur la position des frontières entre les domaines. L'alliage le plus utilisé à ce jour est l'alliage breveté par General Electric de composition Ti-$Al_{48}$-$Cr_2$-$Nb_2$ [11]. Il peut être assimilé ici à un alliage binaire avec 48 at.% d'aluminium.

Dans ce diagramme, les quatre phases décrites plus haut sont présentes. Les phases $\alpha_2$ et γ sont les phases que l'on retrouve classiquement et majoritairement à température ambiante dans les alliages en fonction. La phase α est obtenue à haute température, tout comme la phase β. Enfin, la phase $\beta_0$ est présente dans certains alliages à faibles teneurs en oxygène ou contenant des éléments lourds.

### *2.2.3. Microstructures*

Selon la température d'élaboration, différentes microstructures peuvent être obtenues, c'est-à-dire que les proportions de phases en présence seront différentes. Dans notre cas, étant donné que nous travaillons avec un alliage dont nous considérons que la teneur en aluminium est de 48 at.%, nous pouvons obtenir quatre types de microstructures (dont des photos sont présentées Figure 1. 3).

- La microstructure proche γ. Elle résulte d'un traitement dans le bas du domaine α + γ. Elle est constituée de grains γ équiaxes et d'une faible fraction de phase $\alpha_2$ (de l'ordre de 5% volumique).
- La microstructure duplex qui est le résultat d'un traitement dans la partie haute du domaine α + γ. Elle est composée de grains γ équiaxes et de colonies lamellaires alternées de phase γ et $\alpha_2$. Ces colonies lamellaires sont le résultat de la transformation eutectoïde des grains α lors du refroidissement.
- La microstructure proche lamellaire. Quand la température d'élaboration est très proche du transus α (1330°C pour un alliage à 48 % at. d'aluminium), la microstructure ne contient que quelques grains γ résiduels.
- La microstructure lamellaire. Élaboré dans le domaine α, la totalité du matériau se transforme en colonies lamellaires γ + $\alpha_2$ lors de la transformation eutectoïde. Ces colonies n'étant plus entourés de grains γ, leur croissance est très rapide, ce qui conduit, la plupart du temps, à des colonies lamellaires de très grandes tailles (plusieurs centaines de µm). Concrètement, on retrouve alors une alternance de longs grains γ et de longs grains $\alpha_2$ que l'on appelle lamelles.

Notons que les frontières entre chaque domaine ne sont pas données précisément puisqu'elles dépendent beaucoup de la composition en aluminium de l'alliage ainsi que de la présence d'éléments d'addition. En effet, il existe deux stratégies d'alliage. La première, consiste à utiliser des éléments qui se dissolvent en solution solide dans la phase γ. Cela aura pour conséquence d'influer sur les propriétés de la phase γ et notamment sur les énergies des défauts planaires ou le coefficient de diffusion. La seconde stratégie est d'utiliser des éléments qui provoqueront la formation d'une troisième phase (ou plus) dans le but d'obtenir du durcissement par précipitation, une réduction de la taille des grains pendant l'élaboration, une stabilisation de la microstructure limitant la croissance des grains ou encore la formation de phases transitoires se décomposant en structures fines [12].

## 2.3. Propriétés mécaniques des alliages TiAl

Lors du choix d'un matériau pour une application technologique, de nombreux facteurs sont à prendre en compte. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, il est important de considérer entre autres la résistance mécanique en traction et en fluage à température ambiante et à hautes températures, la ductilité, la ténacité ainsi que la résistance à la corrosion, au feu et à l'oxydation. Au cours de cette thèse, nous avons surtout étudié les propriétés en traction à température ambiante. C'est donc sur ce point que nous nous focaliserons dans la suite de cette section.

Comme nous l'avons vu plus haut, les alliages TiAl, selon leurs températures d'élaboration, peuvent présenter diverses microstructures. Naturellement, les propriétés mécaniques de ces alliages sont fortement influencées par cette microstructure mais également par des facteurs tels la teneur en aluminium ou la présence d'éléments d'addition dans la composition. L'évolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du type de microstructure est présentée Figure 1. 4 pour un alliage de composition $Ti\text{-}Al_{47}\text{-}Cr_1\text{-}V_1\text{-}Nb_{2.5}$ [13].

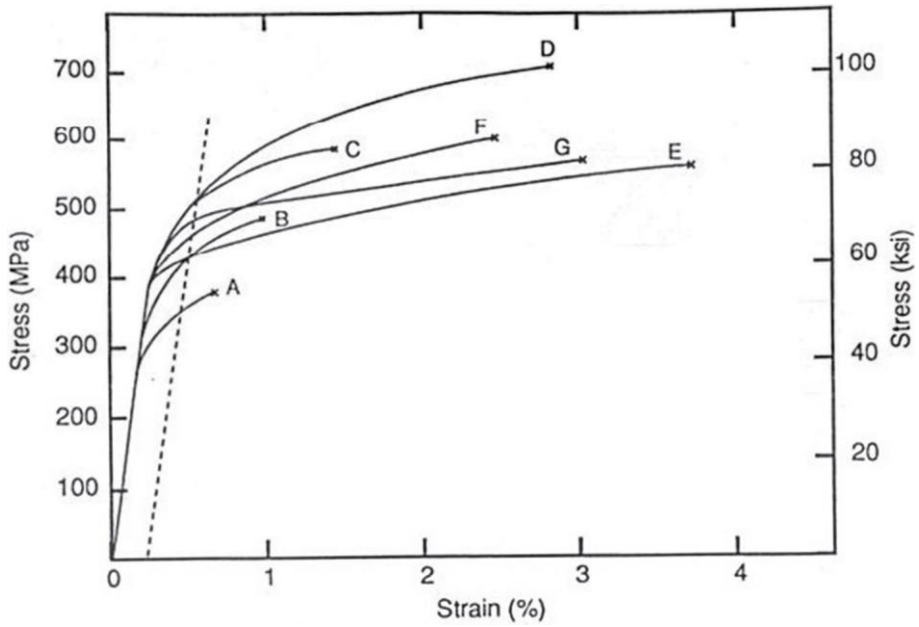


*Figure 1. 4 : Variations des propriétés mécaniques en fonction de la microstructure. Structure lamellaire : courbes A, B et C ; Structure proche lamellaire : courbe D ; Structure duplex : courbes E et F ; Structure proche γ : courbe G*

On remarque que les propriétés mécaniques varient non seulement d'une microstructure à l'autre mais également pour une microstructure donnée. Cela confirme que de nombreux facteurs influent sur les propriétés mécaniques de cet alliage.

Détaillons à présent les propriétés mécaniques de chaque microstructure.

### *2.3.1. Microstructure proche γ*

De manière générale, cette microstructure offre une limite d'élasticité moyenne comme représenté courbe G – Figure 1. 4. Cependant, il a été montré que cette limite d'élasticité peut varier selon la taille des grains γ suivant une relation de Hall-Petch [14]–[16] (voir Figure 1. 5).

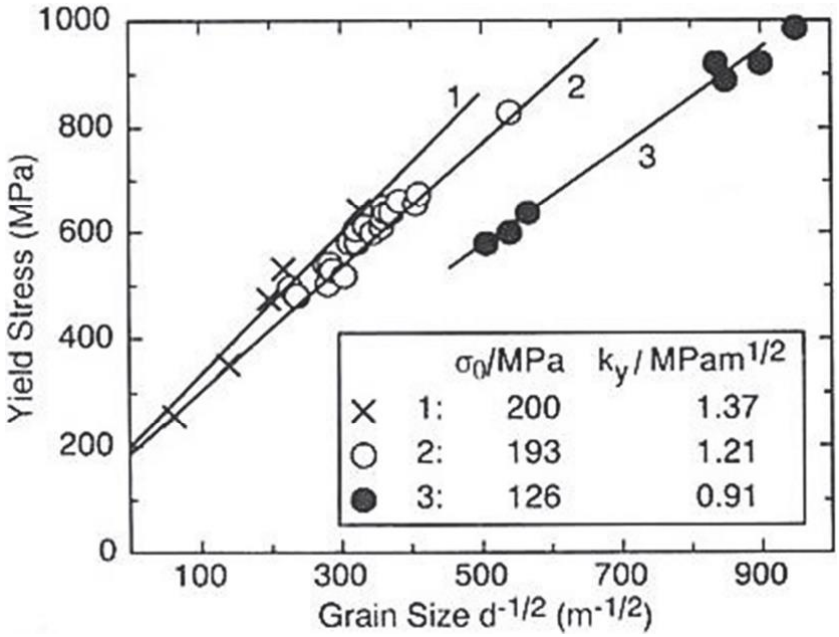


*Figure 1. 5 : Variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille de grains pour une microstructure proche γ. Courbe 1 [14] ; Courbe 2 [15] ; Courbe 3 [16]*

On constate que la limite d'élasticité diminue avec la taille des grains. Nous pouvons extrapoler qu'à contrainte à rupture constante, les microstructures à petits grains présenteront un comportement ductile. Au contraire, pour des fortes valeurs de contraintes élastiques, le matériau sera plus fragile du fait des contraintes élevées déjà présentes au moment de la déformation plastique.

Concernant la ductilité des microstructures proche γ, on obtient entre 1 et 3 % de ductilité à température ambiante [1]. Cette caractéristique sera plus largement détaillée dans la suite de ce manuscrit ainsi que l'effet de la présence d'oxygène et des différents traitements thermiques sur ce paramètre.

### *2.3.2. Microstructure duplex*

La microstructure duplex est celle qui permet généralement d'obtenir le meilleur compromis entre limite d'élasticité et ductilité (Courbe E et F – Figure 1. 4). Cela est dû à l'effet combiné de grains lamellaires anisotropes qui durcissent le matériau et des grains γ qui absorbent la déformation.

Certains auteurs ont mis en évidence que la limite d'élasticité était contrôlée par les grains γ (dont le diamètre est la seule variable) via une relation de Hall-Petch [17]. En effet, ils montrent qu'à température ambiante, la limite d'élasticité ne dépend que très peu de la taille des colonies lamellaires (comprise entre 12 et 35 μm), même dans le cas où la fraction volumique de grains lamellaires est de l'ordre de 50 %. Ce résultat est présenté Figure 1. 6 [18].

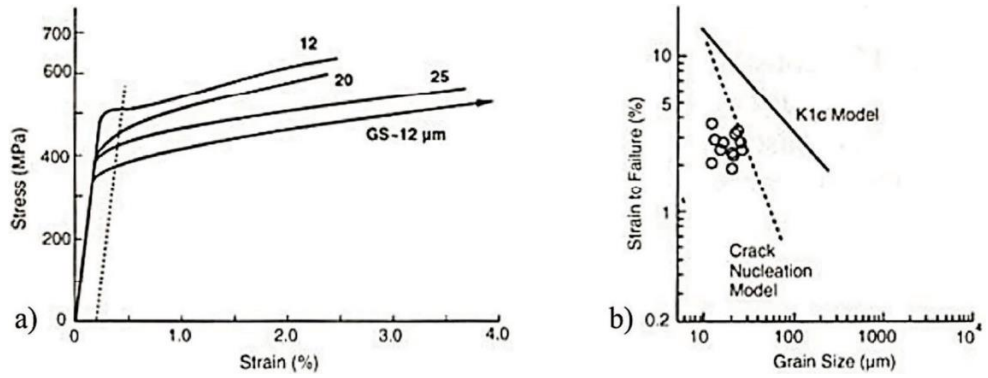


*Figure 1. 6 : Variations des propriétés mécaniques de la microstructure duplex avec la taille des grains γ. a) Variation de la limite d'élasticité ; b) Variation de la ductilité*

On remarque en revanche, que la ductilité ne semble pas être influencée par la taille des grains (Figure 1. 6 – a), de même que la contrainte à la rupture (Figure 1. 6 – b).

Par ailleurs, après une collecte de données approfondie, Jung et al. [19] ont pu mettre en évidence l'influence de la fraction volumique de grains lamellaires sur la constante de Hall-Petch ($\boldsymbol{k^c}_{\boldsymbol{y}}$) et donc sur la limite d'élasticité. Ils montrent ainsi que plus il y a de grains lamellaires, plus le matériau sera résistant (à taille de grains fixe).

Lorsque la proportion de grains lamellaires augmente (c'est-à-dire lorsque l'on se rapproche d'une microstructure lamellaire), la taille de ces grains augmente également. Cela entraîne un changement dans l'allure de la courbe contrainte/déformation. La forme de la courbe va alors tendre vers celle d'une microstructure lamellaire avec un plus fort écrouissage (courbe D – Figure 1. 4).

### *2.3.3. Microstructure lamellaire*

Comme nous pouvons le voir Figure 1. 4 (courbes A, B et C), les propriétés mécaniques des alliages de microstructure lamellaire sont très différentes d'un essai mécanique à l'autre. En effet, elles sont influencées, non seulement, par la taille des colonies lamellaires mais également par l'espacement lamellaire (c'est-à-dire la distance entre deux lamelles $\alpha_2$ consécutives) [20]. La taille de ces colonies est souvent importante dans les microstructures lamellaires du fait du passage dans le domaine α lors de l'élaboration ou des traitements thermiques effectués *a posteriori*.

Dans un premier temps, intéressons-nous plus en détail à ce paramètre qu'est la taille des colonies lamellaires. Deux études [18], [20] réalisées à espacement lamellaire constant ont mis en évidence que la ductilité des alliages de microstructure lamellaire est grandement influencée par la taille des colonies, voir Figure 1. 7 – a. Ceci est interprété par un modèle d'initiation de la rupture $K_{Ic}$, voir Figure 1. 7 – b.

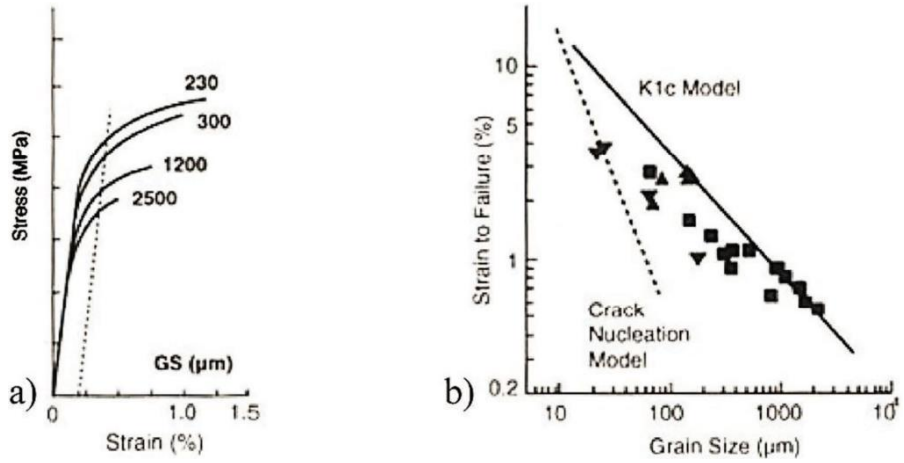


*Figure 1. 7 : Variations des propriétés mécaniques de la microstructure lamellaire en fonction de la taille des grains lamellaires [18]. a) Variation de la limite d'élasticité ; b) Variation de la ductilité*

De plus, un effet de Hall-Petch concernant l'influence de la taille des colonies lamellaires sur la limite d'élasticité, a été mis en évidence pour différents alliages [21]. En effet, pour un alliage donné, refroidir les échantillons à la même vitesse permet d'obtenir un espacement lamellaire presque constant. Cela a, une nouvelle fois, permis de mettre en évidence l'influence de la taille des colonies lamellaires sur la limite d'élasticité et la limite à la rupture.

D'autres études se sont intéressées à l'effet combiné de la taille des colonies et l'espacement lamellaire [20], [22]. Ils montrent que la limite d'élasticité est principalement dépendante de l'espacement lamellaire, l'effet de la taille des colonies n'étant observable que pour des faibles tailles de colonies.

L'orientation des lamelles par rapport à l'axe de sollicitation est également un paramètre qui a toute son importance. En effet, des essais de traction et de compression sur des alliages ayant subi une solidification dirigée ont permis de montrer la dépendance entre limite d'élasticité et orientation des grains lamellaires [23]. La solidification dirigée permet la croissance des grains dans une direction privilégiée. Les interfaces lamellaires sont donc toutes orientées dans cette même direction. Ces essais ont permis de constater qu'il existe une plage angulaire (entre 30° et 70°) pour laquelle les grains se déforment à plus basse contrainte (et ce, pour des alliages de compositions légèrement différentes), voir Figure 1. 8.

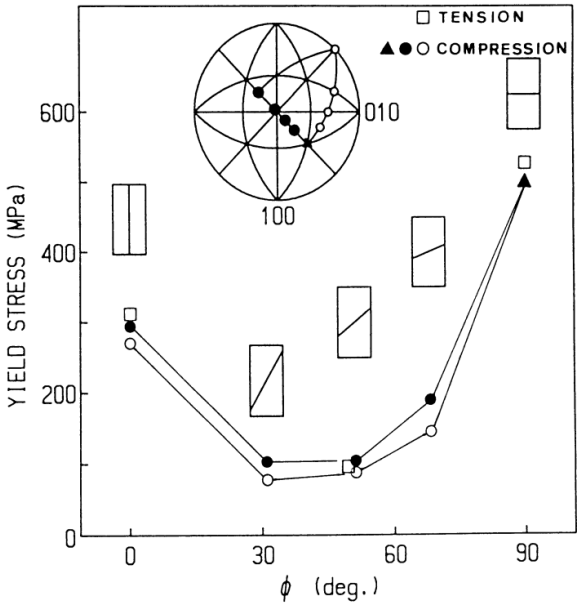


*Figure 1. 8 : Variation de la limite d'élasticité en fonction de l'orientation des grains lamellaires [23]*

Pour conclure sur cette partie, nous avons montré que plus les microstructures sont fines, plus les limites d'élasticité sont hautes, quelle que soit la microstructure. De plus, pour les microstructures lamellaires, on note que de faibles espacements lamellaires conduisent à une augmentation de la résistance. En revanche, l'effet inverse est observé pour la ductilité.

Les autres facteurs mis à part (comme la composition chimique), le meilleur moyen d'obtenir un bon compromis entre limite d'élasticité et ductilité est de choisir une taille de grains optimale. Ici notre travail se concentre principalement sur la recherche de la meilleure valeur de ductilité possible.

## 2.4. Modes de déformation de la phase γ : dislocations ordinaires, macles et superdislocations

La phase principalement étudiée au cours de cette thèse étant la phase γ, nous détaillerons particulièrement les mécanismes de déformation de cette dernière. De manière générale, la déformation de la phase γ est la plus étudiée dans la littérature lorsque l'on s'intéresse aux alliages TiAl. La déformation est fortement dépendante de la microstructure, de la composition chimique de l'alliage ainsi que de la température de sollicitation. Il a été montré que, dans la plupart des conditions, la déformation a lieu dans les plans denses (111) par glissement des dislocations ordinaires, par maclage et, plus rarement, par glissement des superdislocations [1], [16], [24]–[29].

La fin de cette section sera consacrée à décrire rapidement les modes de déformation impliqués dans la plasticité des phases $\alpha_2, \beta_0$ et des colonies lamellaires.

### *2.4.1. Dislocations ordinaires*

Comme dans la plupart des matériaux, lors de la mise sous contrainte, des dislocations sont créées. On nomme alors caractère de la dislocation l'angle entre sa ligne $\vec{l}$ et son vecteur de Burgers $\vec{b}$. Les deux cas extrêmes correspondent à $\vec{b} \perp \vec{l}$ : dislocation coin et $\vec{b} \parallel \vec{l}$ : dislocation vis. Par définition, ces deux types de dislocations sont rectilignes. Le vecteur $\vec{b}$ étant constant, une dislocation quelconque sera donc partiellement vis et partiellement coin, son caractère pouvant varier le long de la ligne voir Figure 1. 9 [30], [31].

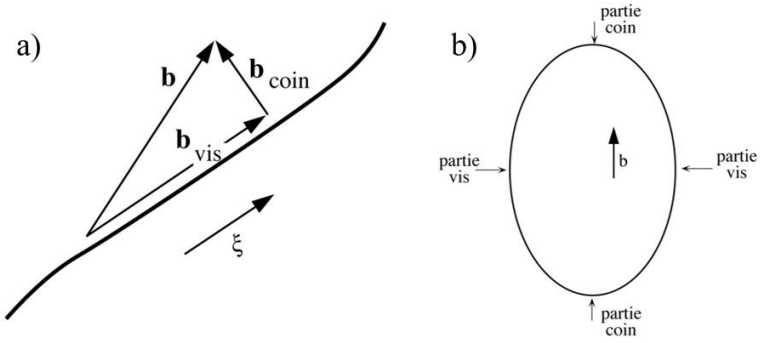


*Figure 1. 9 : Décomposition d'une dislocation ordinaire (a), d'une boucle de dislocation (b) de vecteur de Burgers quelconque en une partie vis et une partie coin [30]*

Dans les alliages TiAl, les segments coin sont beaucoup plus mobiles que les segments vis. Ce sont donc les segments vis qui contrôlent l'essentiel de la déformation parmi les dislocations ordinaires [12].

#### *2.4.1.1. A température ambiante*

Comme mentionné dans le Tableau 1. 2, les paramètres $a$ et $c$ de la maille quadratique TiAl sont proches, de telle manière que le rapport $c/a$ est très proche de 1. De ce fait, nous assimilons la structure quadratique de la

phase γ à une structure cubique à faces centrées pour le reste de ce paragraphe. Les dislocations que l'on appelle ordinaires dans γ-TiAl sont celles présentant des similitudes avec les dislocations habituellement présentes dans un métal cubique à faces centrées. Il existe quatre systèmes de glissement possibles pour ce type de dislocations : $\frac{1}{2}[110](1\bar{1}1)$ ; $\frac{1}{2}[110](\bar{1}11)$ ; $\frac{1}{2}[1\bar{1}0](111)$ ; $\frac{1}{2}[1\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}1)$. Cette notation signifie qu'il existe deux vecteurs de Burgers de type $\frac{1}{2} < 110 >$ possibles, chacun d'eux appartenant à deux plans de type $\{111\}$ comme représenté Figure 1. 10.

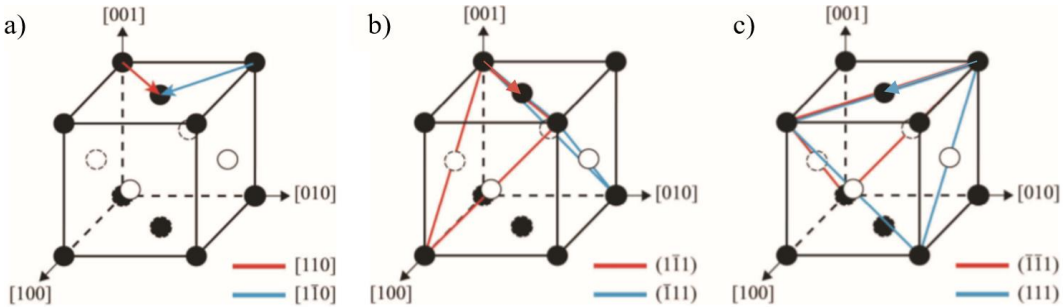


*Figure 1. 10 : Système de déformation de la phase γ-TiAl par glissement des dislocations ordinaires a) Vecteurs de Burgers, b) Plans de glissement des dislocations de vecteur de Burgers* [110]*, c) Plans de glissement des dislocations de vecteur de Burgers* [11$\bar{0}$]

Lors de leur glissement, ces dislocations peuvent se dissocier en deux partielles selon le schéma suivant : $\frac{1}{2}[110] = \frac{1}{6}[211] + SF + \frac{1}{6}[12\bar{1}]$ ; où SF (Stacking Fault) représente la faute d'empilement. En fonction de la valeur l'énergie de faute d'empilement, la largeur de dissociation sera plus ou moins importante [32].

Ces dislocations sont alignées selon leur direction vis et peuvent s'ancrer sur des points d'épinglage [27], [29], [33]–[36]. De plus, plusieurs études ont mis en évidence un phénomène de glissement dévié impliqué dans le déplacement des dislocations [28], [36], [37]. Ces deux points seront traités plus en détail dans la suite de ce chapitre lorsque nous essaierons de comprendre l'impact d'une augmentation de la concentration d'oxygène sur ces deux phénomènes.

*2.4.2.2. A hautes températures*

Des travaux sur monocristaux de γ-TiAl ont montré que la contrainte d'écoulement plastique associée au glissement des dislocations ordinaires dans les plans (111) augmente avec la température entre 20 °C et 600 °C [38], [39]. Cependant, la déformation semble toujours être due au déplacement des dislocations vis sur cette gamme de températures [27]. Au-delà de 600 °C, un phénomène de montée des dislocations intervient [40]–[42]. Selon certaines études, ce phénomène de montée est à l'origine de la ductilité du matériau au-delà de la transition fragile-ductile [40], [41]. De plus, il a été observé qu'à hautes températures, les dislocations ordinaires ne sont plus alignées suivant leurs directions vis et ne sont plus épinglées [27], [40].

### *2.4.2. Superdislocations*

Les superdislocations ont été principalement mises en évidence dans des alliages monophasés et monocristallins. Elles sont moins observées dans des alliages polycristallins et polyphasés. Ce sont des dislocations ayant un vecteur de Burgers du type $a < 011]$ ou $\frac{a}{2} < 112]$, voir Figure 1. 11. Elles sont appelées « superdislocations » car ce sont des dislocations du super-réseau. Leur existence est rendue possible grâce à la structure ordonnée à longue distance de la maille γ-TiAl. Elles glissent dans les plans denses (111).

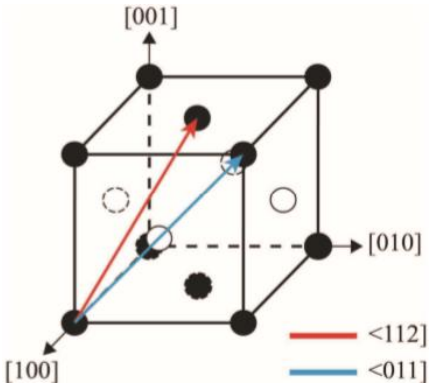


*Figure 1. 11 : Vecteurs de Burgers des deux types de superdislocations possibles dans la phase γ-TiAl*

En ce qui concerne les superdislocations de type $\vec{b} = a < 011]$, différentes études par microscopie électronique ont permis de déterminer plusieurs schémas de dissociation de ces superdislocations. Les trois principaux sont :

- $< 011] = \frac{1}{2} < 011] + APB + \frac{1}{2} < 011]$ [43]–[45]
- $< 011] = \frac{1}{2} < 011] + APB + \frac{1}{6} < 121] + ISF + \frac{1}{6} < 112]$ [5], [9], [46], [47]
- $< 011] = \frac{1}{6} < 112] + ISF + \frac{1}{6} < 154]$ [35], [48]

où APB et ISF sont la paroi d'antiphase (AntiPhase Boundary) et la faute d'empilement intrinsèque (Intrinsic Stacking Fault) respectivement.

La morphologie de ces superdislocations évolue avec la température. En effet, plus la température augmente, plus les superdislocations vont s'allonger dans leur direction vis [9], [48]. Au-delà de 800 °C, elles ne sont plus visibles.

Concernant les superdislocations de type $\vec{b} = \frac{a}{2} < 112]$, elles sont plus rarement observées. Elles peuvent cependant exister sous certaines conditions, notamment si l'orientation de la contrainte est très favorable [9], [48] ou si une superdislocation de type $\vec{b} = a < 011]$ se dissocie en une superdislocation de type $\vec{b} = \frac{a}{2} < 112]$ [49].

### *2.4.3. Maclage*

Il a été montré que le phénomène de maclage est dû à des dislocations partielles de Shockley de type $\vec{b} = \frac{a}{6} < 112]$ glissant dans les plans (111) adjacents [50], voir Figure 1. 12.

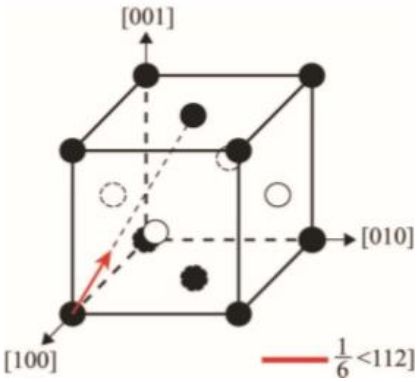


*Figure 1. 12 : Vecteur de Burgers d'une dislocation partielle de Shockley à l'origine du maclage dans la phase γ-TiAl*

L'activation de ces macles est possible à condition que la loi de Schmid appliquée aux dislocations soit respectée [51], [52]. Elles apparaissent alors au sein même d'un grain γ ou bien aux joints de grains ou aux interfaces [52]–[54]. Par la suite et en réponse à une sollicitation externe, la propagation des macles serait contrôlée par l'interaction entre les dislocations partielles de Shockley et des micro-précipités [43], [51], [52]. Les interactions qui peuvent alors avoir lieu sont de différentes natures. Plusieurs macles activées peuvent interagir entre elles, mais elles peuvent également interagir avec une dislocation ordinaire [43], [52], [55]–[57].

À travers différentes études, les mécanismes de transmission de la déformation aux interfaces γ/γ des alliages lamellaires ont été étudiés [58]–[60]. Il en ressort que la transmission d'une partie du cisaillement est fréquente et qu'elle est se fait plus facilement aux interfaces en relation de macle et lorsque les dislocations incidentes sont des dislocations de Shockley.

## 2.5. Déformation des phases $\alpha_2, \beta_0$ et des colonies lamellaires

### *2.5.1. Modes de déformation de la phase $\alpha_2$*

De manière générale, les modes de déformation de la phase $\alpha_2$ ainsi que le rôle de cette phase dans la plasticité des alliages lamellaires ont été étudiés dans de nombreux travaux [23], [61]–[64].

#### *2.5.1.1. A température ambiante*

Une étude sur un alliage monophasé $\alpha_2$ a montré que la déformation se fait principalement par glissement des paires de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{6} < 11\bar{2}0 >$ dans le plan prismatique de type $\{10\bar{1}0\}$ et plus rarement par glissement de paires de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{6} < 11\bar{2}0 >$ dans le plan pyramidal de type $\{10\bar{2}\bar{1}\}$ [65]. Les dislocations de type $\vec{b} = \frac{1}{6} < 11\bar{2}0 >$ ne peuvent pas glisser dans d'autres plans que les plans de type $\{10\bar{1}0\}$. De plus, les dislocations de type $\vec{b} = \frac{1}{6} < 11\bar{2}0 >$ ont peu de mobilité. De ce fait, la structure $\alpha_2$ est peu ductile.

#### *2.5.1.2. A hautes température (>650 °C)*

Comme à température ambiante, il a été montré qu'à hautes températures, c'est-à-dire au-delà de 650°C, le système de déformation principal reste le glissement de paires de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{6} < 11\bar{2}0 >$ dans les plans de type $\{10\bar{1}0\}$ [66]–[68]. L'activation de rangées de boucles le long du plan [0001] à ces températures a permis de mettre en évidence la montée des dislocations dont le vecteur de Burgers est parallèle à la direction <1120>. De plus, la température augmente la mobilité des dislocations de type $\vec{b} = \frac{1}{3} < 11\bar{2}0 >$ dans le plan (0001). Cependant, l'influence de cette famille de dislocations reste limitée.

### *2.5.2. Modes de déformation de la phase $\beta_0$*

Comme mentionné plus haut, cette phase est de structure cubique centrée. Elle se déforme par glissement des superdislocations vis de vecteur de Burgers <111> dans les plans (110), (112) et (123) [61], [68] (voir Figure 1. 13). De manière générale, cette phase se déforme de manière hétérogène avec une concentration de la déformation dans des bandes de glissement [69].

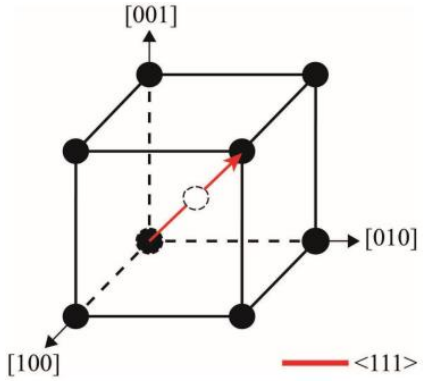


*Figure 1. 13 : Vecteur de Burgers d'une superdislocations de type <111> dans la phase $\beta_0$ TiAl*

## 2.6. Cas particulier du GE 48-2-2 : effet de l'ajout de chrome et de niobium

Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé en collaboration avec Safran. De ce fait, notre matériau d'étude est un alliage élaboré par fonderie de composition Ti-48Al-2Cr-2Nb. Cet alliage a été développé dans les années 70 par General Electric (GE) qui a d'ailleurs déposé un brevet pour cette famille d'alliages spécifique : Ti-(47-48)Al-2Cr-2Nb [11]. Ces alliages sont particulièrement intéressants et attractifs pour des applications industrielles, car ils répondent à un certain nombre de critères en termes de propriétés mécaniques [62]. Dans la suite de ce paragraphe, nous détaillons l'intérêt d'avoir un alliage avec une telle teneur en aluminium ainsi que l'effet de l'ajout de chrome et de niobium dans la composition.

### *2.6.1. L'intérêt d'un alliage stœchiométrique Ti/Al*

De manière générale, la proportion d'aluminium dans les alliages TiAl est un facteur très sensible qui va avoir une conséquence directe sur la microstructure du matériau. Comme nous l'avons vu plus haut dans ce chapitre, si la microstructure change, la ductilité du matériau va également changer. Dans le cas de TiAl, les meilleures ductilités sont obtenues pour des teneurs en aluminium comprises entre 45 et 50% at. [70]. L'alliage conçu par General Electric semble donc avoir des propriétés plastiques maximales au regard de sa teneur en aluminium.

### *2.6.2. Effet du chrome*

L'idée de l'ajout de cet élément est d'améliorer la ductilité de l'alliage. En effet, il a été montré que, grâce à l'ajout de chrome, l'alliage GE possède une meilleure ductilité que la plupart des autres alliages TiAl [71]. De plus, au-delà de son positionnement par rapport aux autres alliages, de nombreuses études ont montré que l'ajout de chrome améliore la ductilité et le comportement plastique des alliages TiAl [14], [70], [72], [73]. Ainsi, des allongements à la rupture allant jusqu'à 4% peuvent être obtenus pour des alliages biphasés $\gamma+\alpha_2$ [14]. Le maximum de ductilité pour les alliages duplex est obtenu pour une proportion de chrome de l'ordre de 2 à 3% at. [70], [71], [73]. Enfin, une teneur supérieure à 2% améliore l'usinabilité et le comportement superplastique et au-delà de 8%, la résistance à l'oxydation est fortement améliorée [70].

Par ailleurs, d'autres études ont également montré que l'ajout de chrome pouvait modifier d'autres propriétés de l'alliage comme une augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte à la rupture [73] ou un durcissement des phases $\alpha_2$ et $\gamma$ [74], [75]. Ce dernier point est expliqué par le fait que, dans les alliages purs (sans contamination par l'oxygène), la présence de chrome favorise la phase $\gamma$. Ainsi, pour une même température d'élaboration, si Ti-48Al a une microstructure duplex, Ti-48Al-2Cr aura une microstructure proche $\gamma$ [75].

### *2.6.3. Effet du niobium*

Les alliages contenants entre 6 et 10% at. de Nb ont été beaucoup étudiés dans la littérature [76]–[78]. Dans notre cas, l'alliage étudié contient 2% at. Pour autant, il a été montré que les alliages contenants entre 0.3 et 10% de Nb ont de bonnes propriétés en traction et en fluage et une excellente résistance à l'oxydation [70], [72], [79]–[84]. Plusieurs études ont montré que la résistance à l'oxydation était due au fait que le niobium, au contact de l'oxygène forme des précipités $Nb_2O_5$ sous la surface et permet ainsi de limiter la quantité d'oxygène qui pénètre dans le matériau [85], [86]. D'autres études ont montré que le niobium favorisait la formation d'une couche d'alumine protectrice à la surface du matériau [84]. De manière générale, la présence de niobium, grâce à la formation de cette couche protectrice, diminue la vitesse de diffusion des éléments légers provenant de l'environnement extérieur dans la couche d'oxyde [87], [88]. Cela a pour conséquence directe d'atténuer l'effet fragilisant de l'azote ou de l'oxygène par exemple.

Contrairement à la plupart des études qui s'intéressent plutôt à la composition de la couche d'oxyde en fonction de l'ajout de Nb, certaines études ont également montré que Nb pouvait avoir un effet protecteur vis-à-vis de l'oxydation au niveau des joints de grains grâce à des expériences sur des monocristaux de Ti-55Al et Ti-52Al2Nb et des polycristaux de mêmes compositions [89]. Par ailleurs, il a été montré que d'autres propriétés mécaniques étaient modifiées par la présence de niobium. Par exemple, la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture augmente avec la concentration de Nb [73]. De plus, la microdureté augmente également avec la présence de Nb dans les alliages à haute pureté (sans oxygène). Comme dans le cas du chrome, ceci est expliqué par des changements de microstructure. En effet, le niobium stabilise la phase $\alpha_2$. Ainsi, pour une même température d'élaboration, si Ti-48Al a une microstructure lamellaire, Ti-48Al-2Cr-2Nb aura une microstructure duplex [75]. Enfin, une étude montre que Nb se dissout dans gamma et augmente la ductilité du matériau [90].

## 2.7. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons passé en revue les principales caractéristiques des alliages TiAl, leurs microstructures, leurs propriétés mécaniques et les modes de déformation par lesquels ces alliages se déforment. La fin de cette partie s'est focalisée plus en détail sur un alliage particulier développé par General Electric et très utilisé dans l'industrie et notamment par Safran et sur lequel porte le reste de cette étude.

Après ces informations d'ordre général, nous présentons dans la suite, la bibliographie en lien plus direct avec notre étude. Nous présenterons ainsi les résultats d'études sur l'effet d'une exposition à hautes températures sous air des alliages TiAl. Puis, nous exposerons les quelques travaux ayant porté sur l'effet de l'oxygène dans la phase γ, concernant son insertion dans le réseau cristallin, ses interactions avec les différents défauts de structure et sa cinétique de diffusion. Nous évoquerons également l'influence de l'oxygène sur le diagramme de phases des alliages TiAl, ainsi que sur les propriétés mécaniques.

# 3. Effet d'une exposition à hautes températures sur les propriétés mécaniques de TiAl

Malgré des propriétés mécaniques très intéressantes, le comportement des alliages TiAl à hautes températures reste mal compris, malgré de nombreuses études sur le sujet. Un phénomène en particulier a été soulevé : la fragilisation de ces alliages après exposition à hautes températures. Dans cette partie, nous détaillerons la fragilisation sur le plan phénoménologique, car il s'agit d'un phénomène qui limite grandement le déploiement industriel de ce matériau, puis nous présenterons les hypothèses avancées pour interpréter les comportements observés. Ensuite, nous décrirons plus brièvement l'évolution de la limite d'élasticité pour laquelle nous donnerons quelques pistes d'interprétations.

## 3.1. Fragilisation après exposition

Le phénomène de fragilisation a été très étudié dans la littérature. Une diminution de l'allongement à rupture a été observé à température ambiante uniquement. Ce phénomène ne semble pas actif à hautes températures. Il est bien décrit expérimentalement dans la littérature mais reste, à ce jour, mal compris et interprété. Ceci provient notamment du fait qu'il s'agit d'un phénomène dans lequel de nombreux paramètres entrent en jeu, tels que la composition et la microstructure des alliages, la température et la durée des traitements thermiques réalisés, le mode de refroidissement ou encore l'atmosphère d'exposition des échantillons lors du recuit. Ainsi, certaines études se sont focalisées sur la durée des traitements thermiques. Il en ressort que, quelle que soit la durée du traitement thermique (pouvant aller de 2h à 1000h), on observe une fragilisation très importante par rapport aux matériaux initiaux, les taux d'allongement à la rupture pouvant chuter jusqu'à 0,1% de déformation après 400 heures à 700 °C [91], [92]. En revanche, il a été montré que la durée du traitement thermique a un impact sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. Néanmoins, l'analyse des faciès de rupture de deux éprouvettes de traction ayant subi un recuit de 2 heures et 400 heures montre que l'amorce de la rupture se trouve à la surface dans les deux cas, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde. De ce point d'amorçage, il est alors facile de créer des micro-fissures pendant le chargement à la surface ou à l'interface métal-oxyde. De nombreuses petites fissures se propagent dans le matériau massif via les joints de grains et la rupture a lieu quand la fissure la plus large atteint la longueur critique de fissuration [91].

La température du recuit est également un paramètre qui a été étudié. Des études ont montré que l'on n'observait pas de différence flagrante de ductilité si le traitement thermique était réalisé à 700°C ou 800°C [93] ou même à 650°C ou 315°C [94]. Dans tous les cas, une importante fragilisation est à noter, de l'ordre de 50% dans le second cas et passant de 1-1,5% de déformation à la rupture à 0,05-0,6% pour le premier cas.

La nature de l'atmosphère du recuit semble être le paramètre le plus déterminant. En effet, selon de nombreux auteurs, la fragilisation semble être liée à la nature des espèces chimiques qui pénètrent dans le matériau pendant le recuit [92]–[101]. Certaines études ont donc été réalisées sous air [91], [93], [94], d'autres sous vide [92] ou encore sous atmosphère contrôlée d'$O_2$ [93] ou de $10O_2$-$7CO_2$-$6H_2O$-B-$N_2$ [101]. Toutes ces études ont révélé une fragilisation importante après traitement thermique, ce paramètre passant d'environ 1-1,5% à environ 0,5% même lorsque le recuit a été effectué sous vide.

En revanche, il a été observé que lorsque l'on recuit un morceau de matériau massif et que l'on usine des éprouvettes de traction à partir de ce matériau recuit, on ne voit alors aucune différence de ductilité entre l'état initial et cet état recuit puis usiné [91]. De plus, certains auteurs ont montré qu'en retirant la couche d'oxyde formée sur les éprouvettes de traction après le recuit, la ductilité est restaurée et l'on retrouve des valeurs similaires aux états initiaux [91], [92].

Ainsi, à travers cette revue, nous pouvons voir que la fragilisation est un paramètre à considérer dans le dimensionnement d'alliages TiAl. En effet, la ductilité est un paramètre important pour les applications industrielles, en ce qui concerne notamment leur aptitude à être usinés [12] et nous avons vu que ce paramètre pouvait être grandement affecté même avec des expositions de courtes durées à des températures qui se rapprochent des températures de service de ces alliages.

## 3.2. Causes attribuées à la fragilisation après exposition

Ce phénomène de fragilisation n'est pas totalement caractérisé phénoménologiquement et il reste peu expliqué. De nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer ce dernier.

Certaines études envisagent une fragilisation due à un appauvrissement en aluminium proche de la surface et la formation d'une couche d'oxyde fragile [91], [101]–[103]. D'autres études tentent d'expliquer la restauration de la ductilité après retrait de la couche d'oxyde par des problèmes d'oxydation de surface [91]–[94]. De plus, certains auteurs remarquent que la composition et particulièrement la teneur en niobium ont un effet sur la fragilisation. En effet, une étude montre que ce phénomène est accentué quand la teneur en niobium augmente [93], [104]. Une autre explique la fragilisation par la formation de précipités de 0.2µm riches en Nb

sous la couche d'oxyde [91], [104]. Plus généralement, certains auteurs proposent la formation de précipités fragiles [105].

De leur côté, des auteurs ont montré que le recuit provoque des instabilités microstructurales et notamment des changements de composition des phases qui pourraient être à l'origine de la fragilisation [106], [107]. En revanche, une étude [93] montre qu'au contraire, au moment du recuit, on ne voit pas de changement de microstructure, ce qui révèle la stabilité de la microstructure en profondeur.

Par ailleurs, la contamination par l'hydrogène ou l'humidité présente dans le four pourrait être à l'origine du phénomène de fragilisation selon certaines études [92], [94]–[96]. En revanche, d'autres auteurs montrent que l'hydrogène ne peut pas expliquer ce phénomène étant donné que des échantillons électro-polis (donc au contact de l'hydrogène) présentent une meilleure ductilité que ceux préparés sans contact avec l'hydrogène [91].

Plus généralement, comme précisé plus haut, de nombreux auteurs pensent que la fragilisation peut être interprétée par de la contamination d'interstitiels pendant le recuit [92], [98], [99], notamment la diffusion d'oxygène dans la zone sous la surface (quelques microns) [92], [93], [100]. Cependant, il est à noter que des profils de microdureté ont été réalisés depuis la surface sur une cinquantaine de microns et n'ont révélé aucun gradient. Les auteurs de ces mesures concluent que la pénétration d'interstitiels n'est pas mise en évidence [91].

Enfin, ayant réalisé les traitements thermiques sous vide, certains auteurs envisagent que la fragilisation est liée, dans ce cas, à des contraintes résiduelles de surface liées au polissage des éprouvettes [92].

Nous voyons donc que de nombreuses hypothèses sont envisagées pour expliquer le phénomène de fragilisation. Néanmoins, aucune de ces interprétations ne s'est révélée totalement convaincante jusqu'à maintenant, et un consensus n'existe donc pas sur ce sujet dans la communauté. Pour progresser sur cette problématique, des investigations plus poussées sont donc nécessaires.

## 3.3. Modification de la microstructure

D'autres phénomènes liés à l'exposition à hautes températures ont été observés et décrits notamment dans une étude sur laquelle nous allons nous appuyer pour cette partie [108]. Cette étude s'intéresse à l'insertion d'interstitiels (carbone, azote et oxygène) dans un alliage TiAl lamellaire lors d'un traitement thermique. Les auteurs s'intéressent ensuite à l'effet de l'insertion des interstitiels sur la microstructure et sur quelques propriétés mécaniques. Il a ainsi été montré que la taille de grain augmente avec la teneur en azote et en carbone mais aucune variation n'est à noter si la teneur en oxygène augmente. L'augmentation de la teneur en carbone a également pour effet de faire croître le paramètre de maille de la phase $\alpha_2$, le pourcentage de phase $\alpha_2$ et de diminuer la distance entre deux lamelles $\alpha_2$ (voir Tableau 1. 3 [108]). Lorsque la concentration en carbone devient plus grande que 1000 wt. ppm (c'est-à-dire que $\alpha_2$ est saturée), la précipitation de la phase H ($Ti_2AlC$) intervient alors (voir Figure 1. 14) [108].

*Tableau 1. 3 : Valeurs moyennes des paramètres microstructuraux [108]*

| C (ppm massique) | C (ppm atomique) | Fraction volumique de la phase $\alpha_2$ (%) | Epaisseur des lamelles (µm) | Espacement inter lamellaire (µm) |
|---|---|---|---|---|
| 21 | 56 | 27.9 | 0.49 | 1.27 |
| 500 | 1500 | 29.9 | 0.5 | 1.19 |
| 1000 | 3100 | 32.3 | 0.51 | 1.08 |
| 3000 | 9400 | 31.9 | 0.48 | 1.04 |

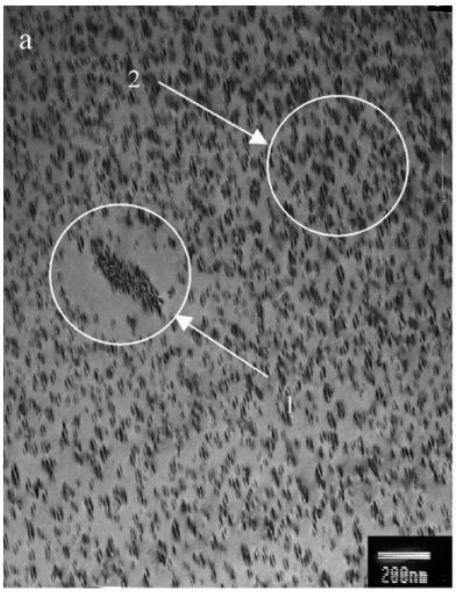


*Figure 1. 14 : Précipitation de Ti2AlC (phase H); (1) : précipités sur une dislocation ; (2) : petits précipités répartis de manière homogène [108]*

Ces précipités ne changent pas les caractéristiques de la microstructure lamellaire. Cela est également le cas pour l'azote et l'oxygène. Par ailleurs, il a été montré que la microdureté augmente avec la teneur en carbone en solution solide, et ce, principalement à cause du durcissement de la phase $\alpha_2$. La limite d'élasticité est également impactée par la présence d'interstitiels puisqu'elle augmente avec la concentration en carbone, azote et oxygène. Elle a cependant une valeur maximale au-delà de laquelle elle diminue ensuite même si la teneur en interstitiels continue d'augmenter (voir Figure 1. 15).

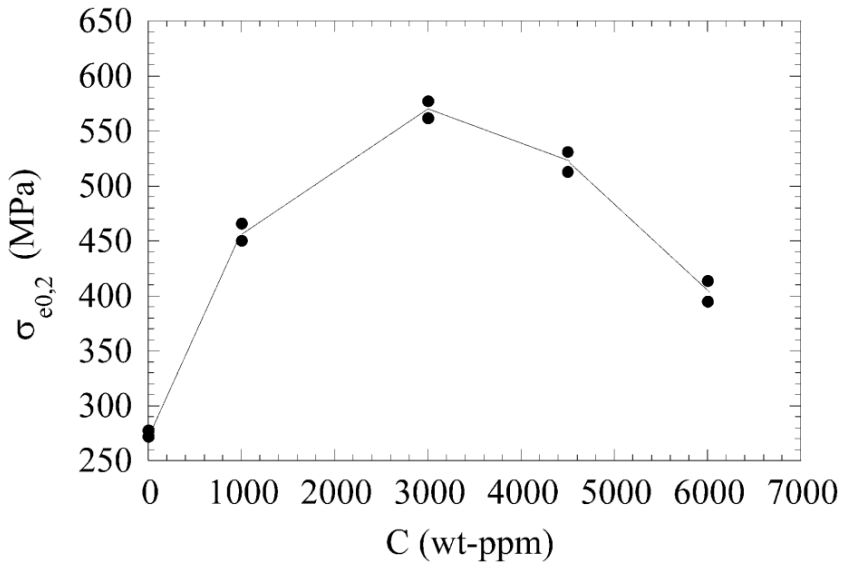


*Figure 1. 15 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la teneur en carbone*

Dans tous les alliages de cette étude, la phase γ est saturée en interstitiels, car sa limite de solubilité est très faible. L'ajout de carbone entraîne donc une augmentation de la teneur en carbone en solution solide dans $\alpha_2$, puis la formation des précipités H dans la phase γ ou aux interfaces lorsque la limite de solubilité dans $\alpha_2$ est atteinte.

Il est donc important de noter que certains paramètres mécaniques ne sont pas seulement décrits par le comportement de la phase dite « molle » γ, mais sont aussi dépendants de ce qu'il se passe dans la phase $\alpha_2$ dans le cas des alliages lamellaires.

### 3.4. Conclusion

Cette partie nous a permis de présenter un phénomène assez connu des alliages TiAl à savoir la fragilisation qu'ils subissent suite à une exposition à hautes températures, et c'est sur ce sujet que nous nous concentrerons par la suite. Dans cette partie nous avons vu que ce phénomène est attribué à de nombreuses causes comme la formation d'une couche d'oxyde fragile, une teneur en niobium trop importante, la modification de la microstructure et de la composition des phases ou encore la contamination par des interstitiels du type oxygène, azote ou hydrogène. Cependant, aucune d'entre elles n'apparaît comme décisive pour susciter le consensus dans la communauté. Il semble néanmoins que la plupart des travaux attribuent la fragilisation des alliages TiAl à la pénétration de l'oxygène, même si les conséquences de cette pénétration restent encore très mal comprises. Cette étude se focalisera sur le rôle spécifique de l'oxygène.

## 4. Influence de l'oxygène en solution solide sur les propriétés mécaniques de TiAl

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, de nombreux auteurs évoquent l'interaction entre l'oxygène et l'alliage TiAl pour expliquer les perturbations de propriétés mécaniques. Nous avons donc décidé de focaliser notre étude sur la compréhension de l'effet de l'oxygène sur l'alliage TiAl.

Dans la littérature, la présence d'oxygène est souvent associée à une forte perturbation des propriétés mécaniques de l'alliage TiAl. Cependant, les mécanismes par lesquels l'oxygène modifie l'alliage ne sont pas clairement identifiés. Dans le titane pur, cette problématique a été largement étudiée et l'effet préjudiciable de l'oxygène sur ce matériau est caractérisé par une fragilisation importante et une diminution de la durée de vie en fatigue [109]–[112]. Cependant, dans le cas de TiAl, il n'y a pas d'étude systématique sur l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Dans cette partie, nous proposons donc une revue des études visant à expliquer la modification des propriétés mécaniques par l'oxygène à travers des changements de microstructure, une augmentation de la dureté, l'évolution de la ductilité ou encore la formation d'oxyde.

L'oxygène étant un élément $\alpha_2$-gène, il favorise la microstructure lamellaire [113]. Certaines études montrent que les mécanismes de fragilisation passent par des changements de la microstructure dans le matériau massif [93]. En effet, l'augmentation de la teneur en oxygène déplace le transus $(\alpha_2 + \gamma)/\gamma$ vers le côté riche en aluminium ce qui entraîne un enrichissement en aluminium dans la phase γ. Cela a pour conséquence le durcissement de cette phase [114]. En revanche, dans le cas de matériaux biphasés, certaines études montrent que la présence d'oxygène n'a pas d'influence sur la dureté de la phase γ car, comme nous le verrons dans la suite, la phase $\alpha_2$ est celle qui se charge en oxygène lorsque la teneur globale en oxygène augmente dans le matériau. Pour cette raison, une corrélation entre teneur en oxygène et dureté de la phase $\alpha_2$ a été observée [115]–[117]. La Figure 1. 16 [116] met en évidence une relation claire entre la distribution en oxygène et la dureté.

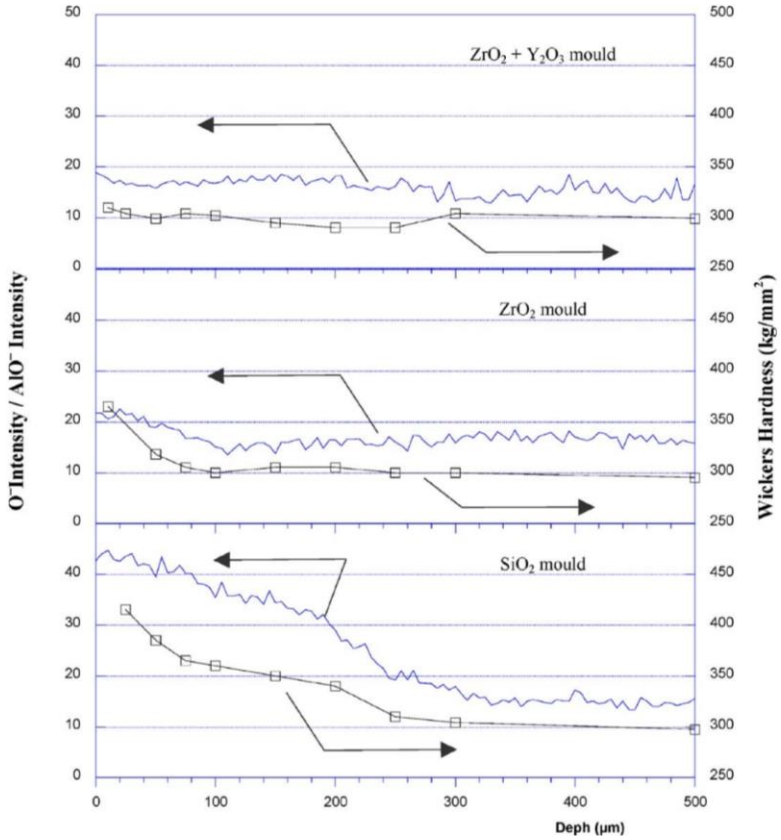


*Figure 1. 16 : Profils de profondeur pour des échantillons dans différents moules. L'échelle de gauche fait référence au ratio O-/AlO- qui est un bon indicateur de la concentration d'oxygène. L'échelle de droite fait référence à la dureté à la même profondeur [116]*

Pour expliquer la fragilisation, certaines études mettent en évidence une corrélation entre la concentration d'oxygène dans l'atmosphère d'exposition et la diminution de la ductilité des échantillons testés. En effet, cette fragilisation serait liée à la diffusion de l'oxygène car plus la température et la durée d'exposition augmente, plus la profondeur de pénétration de l'oxygène augmente [99], [100]. La présence de phase $\alpha_2$ permettrait de limiter la fragilisation en absorbant les interstitiels présents dans la phase γ, ce qui éviterait la formation d'oxydes [118]–[120]. De plus, le fait d'avoir une microstructure biphasée entraînerait un changement dans les mécanismes de déformation. L'amélioration de la ductilité dans la microstructure biphasée serait due à la plus grande mobilité des superdislocations de vecteur de Burgers $\frac{1}{6} < 112]$ [119], [120]. Enfin, il a été observé que le retrait de la couche d'oxyde en surface permet de restaurer la ductilité du matériau à l'état initial. Des problèmes d'oxydation de surface ont donc été évoqués pour expliquer la fragilisation [93].

Il a également été remarqué que la limite d'élasticité croit avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le matériau, de même que le coefficient d'écrouissage [121].

De manière générale, il a été montré que l'augmentation de dureté et la diminution de la contrainte à la rupture avec l'ajout d'oxygène correspond à une transition de microstructure duplex vers lamellaire. Les propriétés mécaniques de l'alliage sont fortement corrélées à sa microstructure et donc à la concentration en oxygène. La microdureté augmente avec l'augmentation de proportion de phase $\alpha_2$ et la diminution de l'espacement interlamellaire. La ductilité dépend de la quantité de grains lamellaires à cause de leur forte anisotropie en déformation. Cette anisotropie augmente avec la concentration d'oxygène et entraîne donc une diminution de la contrainte à la rupture dans le cas d'un refroidissement linéaire [113]. De plus, il a été montré que, dans les alliages avec une très forte concentration d'oxygène, on observe la précipitation de petits oxydes le long de la direction des dislocations ayant un vecteur de burgers $\vec{b} = [110]$. Ces précipités ont une largeur d'environ 10 nm. La formation de ces précipités apparaît essentiellement dans γ, car cette phase est généralement saturée d'interstitiels. La décoration des dislocations ordinaires par des petites particules d'oxyde a un effet très marqué

sur la mobilité des dislocations [122]. Au contraire, une autre étude montre qu'en effet, les dislocations de Shockley et les dislocations ordinaires sont ancrées en de nombreux points d'épinglage extrinsèques aux dislocations, mais que ces ancrages ne peuvent pas être des atomes d'oxygène interstitiels isolés. Ces points d'épinglage résulteraient de zones enrichies localement en titane [33] qui pourraient être des anti-sites de titane par exemple, sur lesquelles viendraient ségréger les atomes d'oxygène interstitiels.

## 5. Interactions oxygène-TiAl : aspects physico-chimiques

A présent que nous avons vu dans quelle mesure l'oxygène peut modifier les propriétés mécaniques de l'alliage TiAl, il est intéressant d'essayer de comprendre la nature des interactions entre cet interstitiel et le matériau pour savoir de quelle manière ses propriétés mécaniques sont dégradées. Dans cette partie, nous décrirons d'abord l'équilibre thermodynamique qu'il existe entre l'alliage TiAl et l'oxygène, nous décrirons la nature de la couche d'oxyde en surface, puis nous évoquerons la solubilité et la cinétique de diffusion de l'oxygène dans l'alliage TiAl.

### 5.1. Equilibre thermodynamique Ti-Al-O

Le système TiAlO a été bien défini dans la littérature grâce à des études sur l'effet de l'ajout d'oxygène sur l'équilibre des phases de TiAl. Il a particulièrement été détaillé dans la partie de faible concentration en oxygène, qui nous intéresse. Un diagramme de phase calculé est représenté Figure 1. 17 [123]. Il est en bon accord avec la littérature concernant la forme des domaines monophasés, biphasés et triphasés [123]–[126]. De plus, ce diagramme montre un domaine $\alpha_2$(O) étendu et quasi inexistant dans le cas de γ(O), ce qui semble confirmer la différence de solubilité entre γ et $\alpha_2$ que nous détaillerons dans la suite de cette partie.

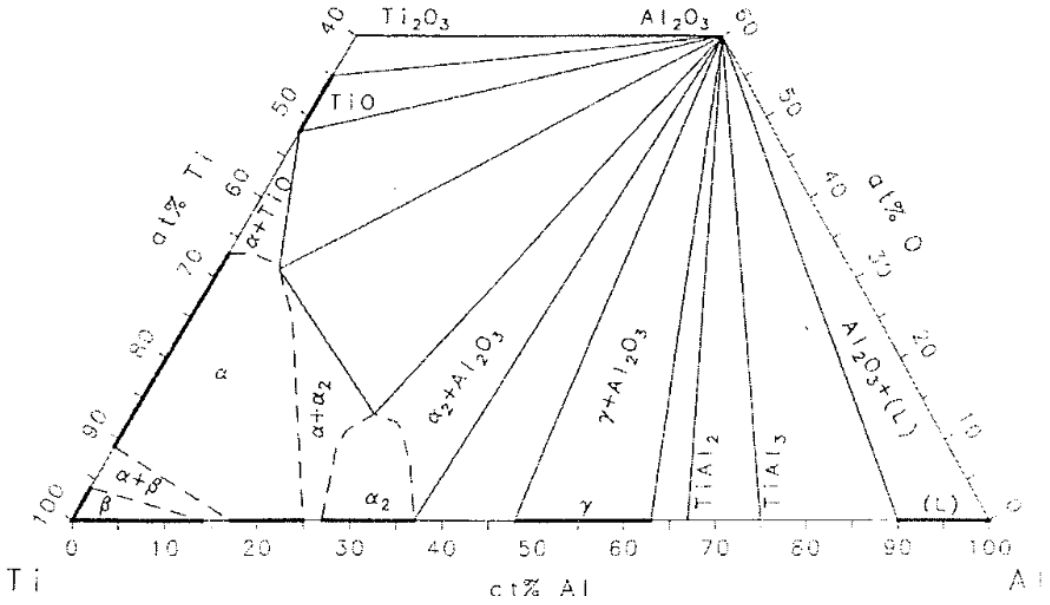


*Figure 1. 17 : Coupe isotherme du diagramme de phase Ti-Al-O à 1100°C d'après [123]*

### 5.2. Formation de couches d'oxydes en surface

La couche d'oxyde qui se forme lors d'un recuit à hautes températures a été assez bien décrite dans la littérature et les auteurs sont plutôt unanimes sur la question. De nombreuses études montrent en effet que la couche d'oxyde est essentiellement composée des phases $TiO_2$ et $Al_2O_3$. En particulier, elle se divise en deux couches superposées. À l'interface oxyde/air, une couche de $TiO_2$ croit par diffusion vers la surface d'ions interstitiels Ti. Sous cette couche externe, on retrouve une couche constituée de grains fins de $TiO_2$ et $Al_2O_3$ qui croissent par diffusion vers l'intérieur d'ions oxygène via des sites lacunaires. L'oxygène a une forte solubilité dans les

grains de $Al_2O_3$ qui sont très fragiles [124], [127], [128]. Il existe quelques subtilités en fonction de la stœchiométrie Ti-Al. En effet, pour les alliages riches en aluminium, l'oxydation provoque la formation de la superposition des phases suivantes : TiAl – Zone appauvrie en aluminium – couches d'oxydes $TiO_2$ + $Al_2O_3$ [129], [130]. Dans le cas des alliages dont la teneur en aluminium est faible, il a été montré que le niobium ou le molybdène pouvaient améliorer la résistance à l'oxydation [83], [84], [87], [130], [131]. En particulier, le niobium favorise la formation d'une couche protectrice d'$Al_2O_3$ [84], [130], [131] et le molybdène facilite la formation de phase β dans laquelle la diffusion d'aluminium est lente et la solubilité de l'oxygène est faible, favorisant ainsi la formation d'$Al_2O_3$ [83].

## 5.3. Solubilité de l'oxygène en volume

### *5.3.1. Sites d'insertion de l'oxygène à l'échelle atomique*

Si l'on se place à une échelle plus locale, il est possible de décrire le comportement des atomes d'oxygène dans le cristal TiAl. Plusieurs études ont notamment montré que l'oxygène est très stable lorsque son environnement est riche en titane [126], [132]. On comprend alors pourquoi la phase $\alpha_2$ a une plus forte solubilité en oxygène que γ puisque le ratio Ti/Al de $Ti_3Al$ ($\alpha_2$) augmente grandement la possibilité de former des environnements riches en titane par rapport à γ-TiAl. En particulier, dans $\alpha_2$, il existe deux types de sites octaédriques riches en titane. Il y a d'abord les sites $Ti_4Al_2$, sur lesquels les atomes d'oxygène sont stables [132]. Il existe également les sites $Ti_6$, qui sont préférentiellement occupés par les atomes d'oxygène [118], [126], [133] (voit Figure 1. 18). En effet, dans ces sites, l'interstitiel est entouré de 6 atomes de titane. On observe alors une distorsion du cristal proportionnel à la concentration d'oxygène [126].

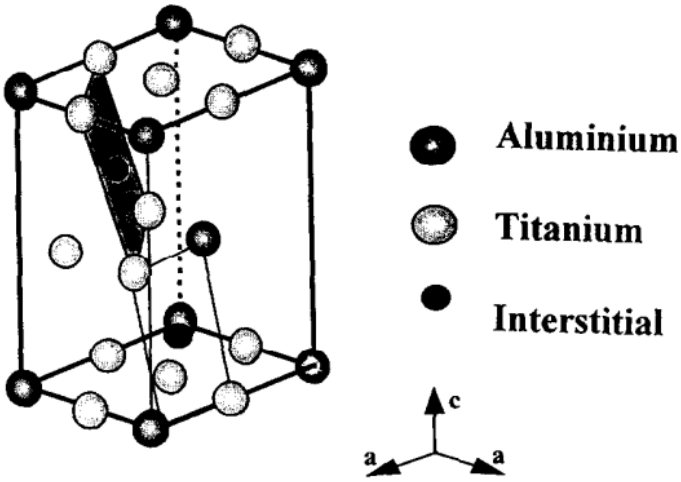


*Figure 1. 18 : Site octaédrique Ti6 dans le cristal $\alpha_2$ $D0_{19}$*

### *5.3.2. Solubilité en oxygène des phases γ et $\alpha_2$*

Comme nous l'avons vu dans les deux premiers paragraphes de cette partie, la solubilité en oxygène dans la phase γ est très faible par rapport à celle dans la phase $\alpha_2$. Certaines études ont d'ailleurs montré que la concentration en oxygène dans la phase γ ne diminue pas lors de l'augmentation de la fraction volumique de phase $\alpha_2$. Cela leur a permis de conclure que la phase γ est toujours saturée en oxygène [118]. Si la teneur en oxygène augmente au-delà de la limite de solubilité de γ, deux cas de figure sont alors possibles. Si le matériau est biphasé γ + $\alpha_2$, alors la phase γ rejette les interstitiels dès que sa limite de solubilité est atteinte et $\alpha_2$ absorbe ces interstitiels [118]. Dans ces conditions, on n'observe pas de formation d'oxydes sauf si les deux phases en présence sont déjà saturées en oxygène [126]. En l'occurrence, la phase $\alpha_2$ peut contenir une grande partie de l'oxygène de la structure lamellaire. On observe alors des teneurs très différentes en oxygène entre la phase $\alpha_2$ et la phase γ, ce qui entraîne une modification du comportement mécanique que nous détaillerons dans le

paragraphe suivant [119], [134], [135]. Si le matériau est monophasé γ-TiAl, alors l'excès d'oxygène provoque la précipitation d'oxyde [118], [121], [123]. Ces oxydes sont de la phase $Al_2O_3$ dans les alliages avec un fort taux d'aluminium [121], [123]. En revanche, concernant une valeur numérique de la limite de solubilité, il n'y a pas de réel consensus dans la littérature. Certaines études montrent que la concentration en oxygène dans γ est la même dans un matériau monophasé γ ou biphasé $\gamma + \alpha_2$ et est la solubilité maximale de l'oxygène, à savoir **250 ppm. at.** [118]. Une autre étude montre que la solubilité dans gamma peut varier selon la concentration en Ti mais ne peut pas excéder 500 ppm. at. [126], c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'étude précédente. Certains auteurs montrent que la solubilité de l'oxygène est de l'ordre de 12 % at. dans $\alpha_2$ et 1-2 % at. dans γ [123] tandis que d'autres proposent une solubilité dans γ de 0,2-0,3 % at. [115]. Enfin, une étude montre que la solubilité dépend du ratio Ti/Al. En l'occurrence, la limite de solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration en aluminium. Pour un alliage avec 50 % at. d'aluminium, la limite de solubilité est supérieure à 0,3 % massique alors qu'elle est proche de zéro pour un alliage contenant 56 % at. d'aluminium [121]. Il existe donc une certaine confusion dans la bibliographie concernant la solubilité de l'oxygène dans la phase $\alpha_2$, et surtout dans la phase γ. Néanmoins, il est largement admis que la solubilité dans la phase γ est beaucoup plus faible que dans la phase $\alpha_2$, et qu'elle est très probablement inférieure à 1-2 % at, probablement de l'ordre de 200 ppm at. Cette très faible solubilité de l'oxygène dans la phase γ rend délicates les études visant à interpréter le rôle de l'oxygène sur les propriétés mécaniques. C'est également pour cela qu'il n'existe pas de valeur de coefficients de diffusion expérimentaux de l'oxygène dans la phase γ, comme nous le verrons par la suite.

## 5.4. Cinétique de diffusion de l'oxygène dans TiAl

D'un point de vue cinétique, si l'oxygène est effectivement à l'origine de la détérioration des propriétés mécaniques de l'alliage TiAl, il est très important de s'intéresser à sa vitesse de diffusion dans l'alliage. En effet, cela permettrait notamment de connaître la profondeur de pénétration de l'oxygène et ainsi de savoir quel est le volume affecté par l'oxydation dans une pièce industrielle et la vitesse de ce phénomène. Cependant, il n'y a que très peu de données dans la littérature sur cette question de la diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl. Ceci est dû au fait qu'il est difficile d'isoler l'oxygène avec les techniques d'analyses chimiques conventionnelles, car cet élément est présent dans l'air et donc généralement dans le vide résiduel des appareils de mesure. De plus, la limite de solubilité dans la phase γ est plus faible que la limite de détection de la plupart des appareils d'analyse. Ainsi, la seule donnée existant dans la bibliographie concerne la diffusion d'oxygène dans la phase $\alpha_2$. Le coefficient de diffusion de l'oxygène reporté est de l'ordre de $1{,}1.10^{-16}$ m²/s à 800°C dans la phase $\alpha_2$ [100].

Hormis cette étude expérimentale, les seules déterminations de coefficients de diffusion d'oxygène dans la phase γ concernent des simulations numériques basées sur la DFT. La Figure 1. 19 montre ainsi une compilation de résultats obtenus par différents auteurs [132, p. 20], [136]–[138]. Notons que des valeurs différentes sont indiquées pour la diffusion selon les axes $x$ et $z$ de la maille cristalline. En effet, l'intermétallique TiAl est ordonné chimiquement, ce qui implique que la vitesse de diffusion de l'oxygène est différente selon qu'il diffuse selon la direction $x$ ou $z$.

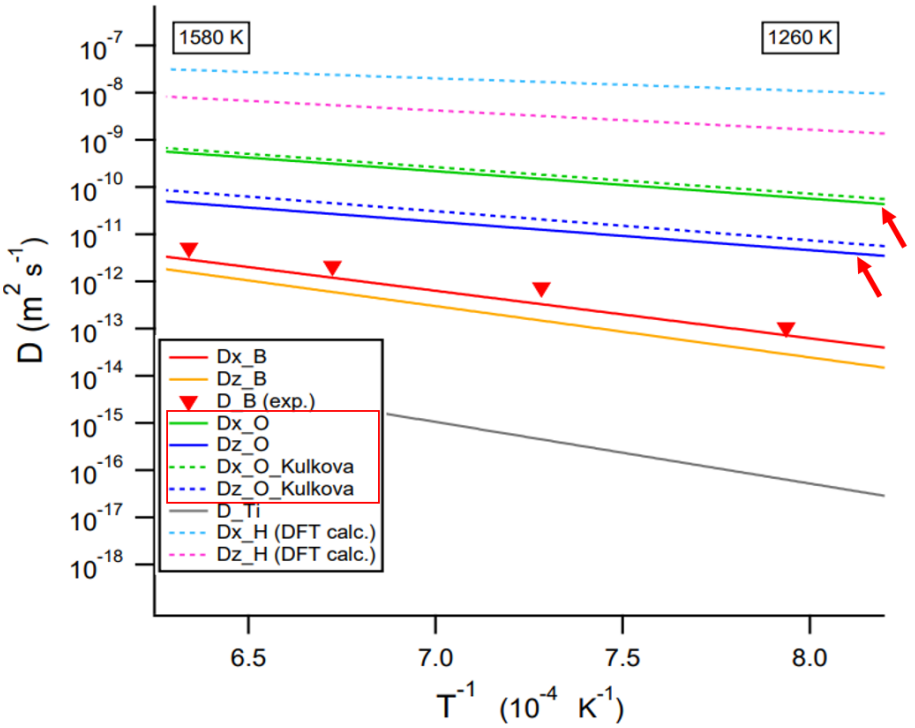


*Figure 1. 19 : Coefficients de diffusion de l'oxygène calculés dans différentes études :*

- *Lignes pleines bleues et vertes : diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl [132] mise en évidence par les flèches rouges*
- *Pointillés bleus et verts : diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl [136]*
- *Ligne grise : autodiffusion du titane dans γ-TiAl [137]*
- *Pointillés roses et bleus clairs : diffusion de l'hydrogène dans γ-TiAl [138]*
- *Lignes pleines rouges et jaunes : diffusion du bore dans γ-TiAl [132]*

Qualitativement, ces valeurs de coefficients de diffusion sont très élevées puisqu'elles prédisent des profondeurs de pénétration de plusieurs centaines de microns à 700°C en seulement une heure.

### 5.5. Conclusion

Cette partie nous a permis de mettre en évidence les effets relevés dans la littérature de l'oxygène sur l'alliage TiAl. Ainsi, nous avons évoqué l'équilibre thermodynamique de l'alliage ternaire Ti-Al-O. Nous avons également décrit la nature de la couche d'oxyde qui se forme au cours d'un traitement thermique. Par la suite, la solubilité de l'oxygène a été mentionnée et nous avons décrit ses sites d'insertion dans le cristal TiAl et sa limite de solubilité. Enfin, nous avons fait une revue des différentes valeurs de coefficients de diffusion mentionnés dans la littérature. Il en ressort qu'il n'existe pas de valeur expérimentale de vitesse de diffusion de l'oxygène dans la phase γ et que les valeurs calculées numériquement prédisent une vitesse très élevée et donc une profondeur de pénétration très importante pour des durées de recuit relativement courtes (plusieurs centaines de microns à 700°C en seulement 1h).

## 6. Interactions oxygène/défauts cristallins à l'échelle atomique

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la solubilité de l'oxygène dans la phase γ n'était pas nulle. Nous avons également vu que l'oxygène était tenu pour responsable de la modification des propriétés mécaniques de l'alliage TiAl. Il semble naturel de se questionner sur la manière dont l'oxygène interagit avec l'alliage pour détériorer ses propriétés mécaniques. Au cours de ce projet, nous nous sommes en particulier intéressés à l'interaction de l'oxygène avec les différents types de défauts du cristal TiAl. Nous proposons alors, dans ce paragraphe, une description de trois types de défaut et leurs interactions connues avec l'oxygène.

## 6.1. Défauts ponctuels : anti-sites, lacunes et solutés

Les anti-sites sont des défauts spécifiques aux alliages et sont caractérisés par la présence d'atomes de titane sur des sites d'aluminium et réciproquement dans notre cas [139] (voir Figure 1. 20 – b) et c)). Les lacunes, quant à elles, correspondent à l'absence d'un atome sur un site du réseau [140] (voir Figure 1. 20 – d) et e)). La présence de lacunes dans un matériau peut engendrer des modifications des propriétés mécaniques, thermiques ou électriques [141]. Tout comme les dislocations, les joints de grains ou les surfaces, les anti-sites et les lacunes sont des défauts dits structurels. Leur concentration dépend de la température, de la stœchiométrie et de la composition chimique globale de l'alliage [142]. Leur énergie de formation a été étudiée dans la littérature [137], [139], [140], [142]. Enfin, lorsque l'on s'intéresse aux défauts ponctuels, il est important de considérer les solutés, car ils viennent également perturber l'ordre chimique. En l'occurrence, ils sont généralement trop gros pour se placer sur des sites interstitiels. On les retrouve donc souvent en substitution d'un atome de titane ou d'aluminium (voir Figure 1. 20 – f) et g)).

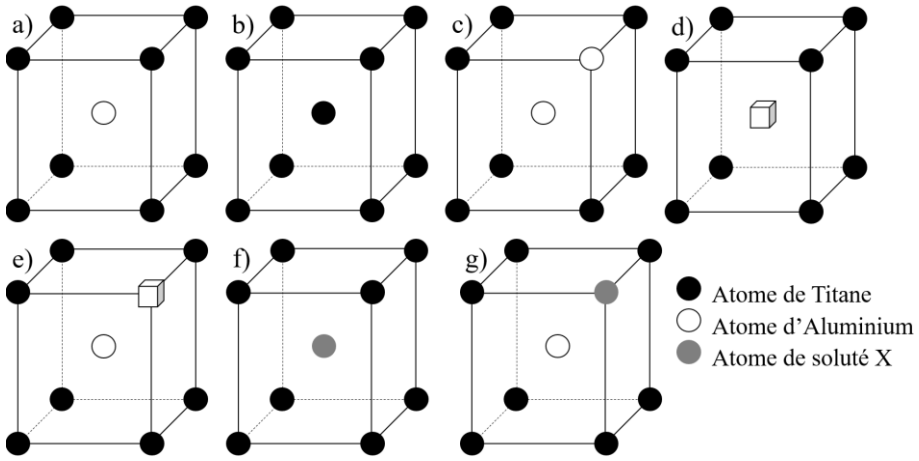


*Figure 1. 20 : Schémas des différents défauts ponctuels considérés a) Configuration sans défauts ; b) Anti-site de Titane $Ti_{/Al}$ ; c) Anti-site d'Aluminium $Al_{Ti}$ ; d) Lacune d'Aluminium $V_{Al}$ ; e) Lacune de Titane $V_{Ti}$; f) X sur un site d'Aluminium $X_{/Al}$; g) X sur un site de Titane $X_{Ti}$*

Nous avons vu dans le paragraphe sur l'insertion de l'oxygène dans le réseau TiAl, que cet élément était particulièrement stable dans des sites interstitiels riches en titane. En effet, l'oxygène va former des liaisons fortes avec le titane et ainsi fragiliser les liaisons Ti-Ti ou Ti-Al et détériorer la ductilité du matériau [143], [144]. Or, si l'on regarde les configurations présentées Figure 1. 20, on se rend compte que certaines d'entre elles créent des sites riches en titane comme l'anti-site de titane ou la lacune d'aluminium. Sachant que la présence de ces défauts ponctuels peut influer sur les propriétés mécaniques du matériau, il semble donc important de s'intéresser à l'interaction de ces défauts ponctuels avec l'oxygène afin de savoir si l'oxygène a tendance, par exemple, à stabiliser les lacunes ou à former des amas dans les lacunes, *etc* comme cela a été proposé dans plusieurs métaux [145], [146]. Il est également possible que l'interaction entre l'oxygène et les défauts ponctuels ralentisse la diffusion de l'oxygène par formation de défauts complexes $Ti_{/Al}$+O par exemple. Par exemple, une étude sur l'alliage FeAl et l'insertion du bore dans ce réseau a montré la formation de défauts complexes $Al_{/Fe} + V_{Fe}$. De plus, il a été remarqué que, dans ce cas, le bore joue le rôle d'un substitutionnel. Or, le bore étant un petit atome comme l'oxygène, il est communément admis qu'il diffuse de site interstitiel en site interstitiel. Des défauts complexes $V_{Fe} + B_{/Al}$ ont également été mis en évidence [147]. La formation de ce type de défauts complexes impliquant le bore a évidemment des conséquences sur la diffusion du bore. Il est donc tout à fait imaginable que le même type de phénomène se produise avec l'oxygène dans le réseau TiAl.

Concernant les éléments d'addition, de nombreuses études se sont intéressées aux sites d'insertion de ces éléments dans le réseau TiAl en fonction de leur nature. Par exemple, il a été montré que des éléments tels que le vanadium, le chrome, le niobium ou encore le molybdène ont tendance à se placer naturellement sur les sites de titane [148], [149] alors que le nickel ou l'argent occupent préférentiellement les sites d'aluminium [149]. Or, il a été montré que la présence d'oxygène altère les sites de préférence des éléments d'addition, modifiant

ainsi l'effet de ces éléments d'addition sur les propriétés mécaniques de l'alliage (meilleure résistance à la corrosion ou meilleure ductilité par exemple) [149]. Dans le cas des alliages enrichis en niobium ou en molybdène, l'oxygène peut dégrader fortement leur ductilité [149]. Il semble donc important d'étudier la possibilité de formation de défauts complexes composés d'un défaut ponctuel et d'un ou plusieurs atomes d'oxygène afin de connaître l'énergie nécessaire à la formation de ce type de défaut (c'est-à-dire la « facilité » ou non pour ce type de défaut de se former) ainsi que la concentration de ce type de défaut.

## 6.2. Défauts linéaires : dislocations ordinaires

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que la déformation plastique de l'alliage TiAl à température ambiante implique, comme dans tout système métallique, le mouvement des dislocations, qu'il s'agisse de dislocations ordinaires, de superdislocations, ou de dislocations partielles de Shockley dans le cas du maclage. Il est donc aisé d'imaginer que n'importe quel élément interagissant avec ces défauts provoquera une modification du comportement mécanique du matériau. En particulier, l'oxygène représente potentiellement un fort perturbateur du mouvement des dislocations. On retrouve, dans la littérature, des auteurs mettant en évidence une réduction de mobilité des dislocations due à de l'oxygène dissout [150], [151]. D'autres études évoquent l'influence de points d'épinglage extrinsèque qui être pourrait être des précipités riches en oxygène [28], [152]. Enfin, certaines études montrent la formation de nano-précipités riches en oxygène qui pourraient interagir avec les dislocations [122], [153]. Cependant, il est difficile de déterminer expérimentalement la nature des points d'épinglage pour prouver qu'il s'agit de précipités riches en oxygène. La morphologie des dislocations semble donc être un paramètre important à étudier si l'on veut caractériser l'effet de l'oxygène sur la mobilité des dislocations.

Un autre paramètre intéressant et plus fondamental est le temps de vol de la dislocation. En effet, comme nous pouvons voir Figure 1. 21, la dislocation, lorsqu'elle est dans une configuration sessile, ne glisse pas. Son cœur s'étale alors dans des plans moins favorables au glissement que les plans {111}. Elle est alors dans un puits de potentiel. En revanche, lorsqu'elle se « débloque », elle passe alors dans une configuration dite *glissile*. Son cœur s'étale alors dans des plans {111} et elle peut ainsi glisser et franchir plusieurs vallées de Peierls jusqu'à se bloquer à nouveau et retomber dans un puits de potentiel. On peut ainsi définir une longueur de vol, un temps de vol et un temps de pause, qui correspondent respectivement à la distance parcourue par la dislocation entre deux blocages, au temps mis par la dislocation pour passer d'une vallée de Peierls à une autre et au temps passé dans une vallée entre deux sauts. Le temps de vol n'est pas une donnée accessible puisqu'il est plus court que le temps d'acquisition d'image d'une caméra utilisée en microscopie *in-situ* (1/25 s). En revanche, nous pouvons évaluer le temps de pause et la longueur de vol qui sont des grandeurs très sensibles à la chimie [58]. Il a été montré que la température, la contrainte appliquée sur le matériau ainsi que la teneur en interstitiels pouvaient influer sur la cinétique du mouvement des dislocations par blocage/déblocage [57]. Ainsi, il est naturel de penser que la présence d'oxygène peut influer sur les deux paramètres distance de saut et temps de pause en augmentant les barrières d'énergie à franchir par la dislocation ou en modifiant la structure de cœur de la dislocation.

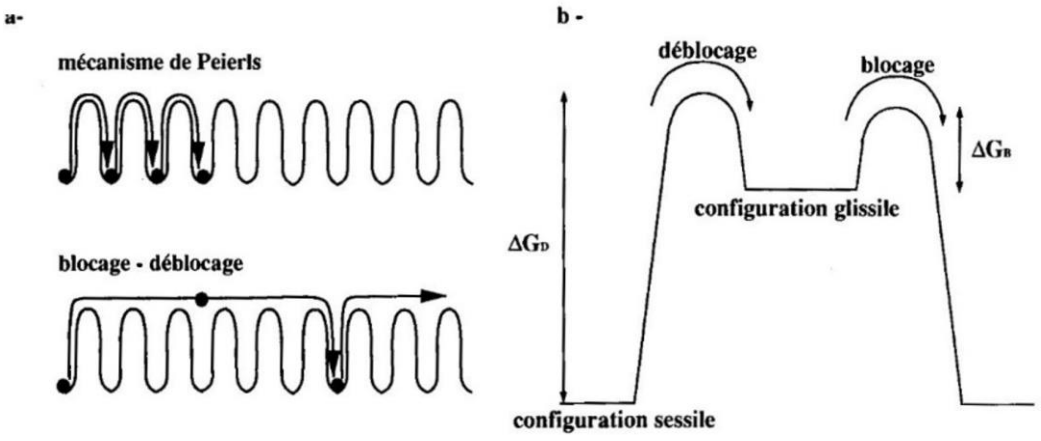

*Figure 1. 21 : a) Mécanismes de glissement correspondant à une force de friction (mécanisme de Peierls et blocage - déblocage) ; b) Mécanisme de blocage déblocage et configurations de cœur [57]*

### 6.3. Défauts surfaciques : fautes d'empilement et joints de grains

Lors d'une déformation par cisaillement ou lorsqu'une dislocation se dissocie, on peut créer une faute d'empilement c'est-à-dire que l'on modifie la séquence …ABCABC… des plans octaédriques. Ce mode de déformation permet d'accommoder la contrainte et est donc un facteur important. Une étude a montré que l'énergie de ce type de défaut dépend fortement de la stœchiométrie de l'alliage mais également de la présence ou non d'élément d'alliage ou d'interstitiels [154].

Les joints de grain, quant à eux, jouent également un rôle important dans le comportement en déformation et notamment concernant la limite d'élasticité qui est directement impactée par la densité des joints [155], [156]. En effet, ils représentent généralement une barrière forte pour le passage des dislocations. Or, nous avons vu un peu plus haut dans ce chapitre que la présence d'oxygène pouvait avoir pour conséquence, une réduction de la taille des lamelles $\alpha_2$ donc des joints de grains plus nombreux [117]. De plus, il serait intéressant de savoir si l'oxygène a tendance à se placer au niveau des joints de grain, changeant ainsi la nature de ceux-ci et modifiant ainsi le mécanisme de franchissement du joint par les dislocations. Par exemple, il a été montré que l'hydrogène réduit la cohésion des joints de grain et fragilise ainsi le matériau [157]. En effet, l'hydrogène ségrège de préférence à la surface des microfissures le long des joints de grain, augmentant ainsi la contrainte en fond de fissure.

## 7. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tâché de rassembler les données importantes de la littérature permettant de définir le contexte de cette thèse. Nous avons d'abord présenté les alliages TiAl de manière générale. Nous avons ainsi évoqué leurs propriétés mécaniques, leur diagramme de phase, les modes de déformation mis en œuvre lors de la mise sous contrainte. Nous avons ensuite fait une description plus détaillée de l'alliage GE 48-2-2 développé par General Electric qui sera notre matériau d'étude pour la suite de ce projet. Un phénomène assez connu de cet alliage est la modification de ses propriétés mécaniques après exposition à hautes températures. Nous avons décrit ce phénomène en détail dans la seconde partie de ce chapitre en évoquant les causes proposées dans la littérature. Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur le rôle de l'oxygène dans cette modification des propriétés mécaniques, d'abord en évoquant les aspects mécaniques de l'interaction oxygène/alliage puis en nous focalisant sur les aspects microscopiques et notamment les interactions entre l'oxygène et les défauts cristallins de l'alliage TiAl. Le Tableau 1. 4 récapitule les hypothèses proposées dans la bibliographie pour expliquer la fragilisation de l'alliage TiAl selon la microstructure du matériau d'étude.

*Tableau 1. 4 : Récapitulatif des études portant sur la fragilisation de l'alliage TiAl*

| Référence de l'étude | Microstructure de l'alliage étudié | Cause attribuée à la fragilisation |
|---|---|---|
| [102] | Larges grains lamellaires | Formation d'une couche d'oxyde fragile liée à un appauvrissement en aluminium |
| [93] | Duplex avec des grandes colonies lamellaires et des petits grains γ entre les colonies ou 100 % lamellaire | Changement de microstructure proche de la surface induit par diffusion d'oxygène sous la surface |
| [99] | 100 % lamellaire | Contamination par des interstitiels |
| [91] | Proche γ ou proche lamellaire | Formation d'une couche d'oxyde fragile en surface<br>Surface enrichie en oxygène<br>Présence d'une contrainte résiduelle liée au refroidissement |

| | | |
|---|---|---|
| [100] | Duplex avec une forte fraction volumique de colonies lamellaires | Diffusion d'oxygène dans la phase $\alpha_2$ |
| [95] | Duplex | Contamination par l'hydrogène ou l'humidité |
| [104] | 100 % γ | Effet du niobium |
| [106], [107] | Duplex | Instabilités microstructurales |
| [92] | Lamellaire | Formation de précipités fragiles |
| [103] | Monocristal γ | Appauvrissement en aluminium sous la surface |

Comme nous pouvons le voir, il n'existe pas de réel consensus sur l'origine de la fragilisation des alliages TiAl et de nombreuses zones d'ombre subsistent. En ce qui concerne la solubilité de l'oxygène dans la phase γ, il subsiste une certaine confusion dans la bibliographie. La nature des points d'épinglage (intrinsèque ou extrinsèque) des dislocations est également encore débattue. La cinétique de diffusion de l'oxygène n'a pas été déterminée expérimentalement du fait de la difficulté de mise en place d'expériences pertinentes à ce type de mesures. Enfin, les interactions entre les défauts cristallins et l'oxygène sont encore peu étudiées et méritent une attention particulière.

Dans ce contexte et afin de répondre à ces enjeux, notre démarche de thèse sera la suivante.

Nous avons choisi de travailler sur le matériau le plus simple possible afin de réduire au maximum le nombre de paramètres. Pour cela, nous avons choisi trois alliages GE Ti-48Al-2Nb-2Cr de microstructure modèle γ. En effet, c'est la phase qui se déforme dans l'alliage TiAl et elle est responsable d'une grande partie de la plasticité. Or, comme nous l'avons vu dans le Tableau 1.  4, peu d'études ont été réalisées sur des alliages monophasés permettant de s'affranchir de la phase $\alpha_2$. Parmi les trois alliages d'étude, l'un a une teneur en oxygène de 400 ppm at., le second a une teneur en oxygène de 490 ppm at. et le troisième de 1000 ppm at. Le reste de la composition est identique. Nous avons caractérisé les propriétés mécaniques de ces matériaux dans leur état initial et après des recuits à différentes températures et différentes durées. Nous nous sommes également intéressés aux mécanismes de déformation en jeu et nous avons notamment étudié les morphologies des dislocations en lien avec la caractérisation de la nature des points d'épinglage. De plus, nous nous sommes employés à essayer de mesurer un coefficient de diffusion expérimentalement. Parallèlement à cela, nous avons modélisé les défauts ponctuels de l'alliage TiAl et avons étudié leur interaction avec l'oxygène. Ceci nous a permis d'étudier l'effet de ces défauts sur la diffusion de l'oxygène. Enfin, nous avons commencé à étudier des défauts plus complexes à savoir les fautes d'empilement, première étape vers la modélisation d'une dislocation.

## Références bibliographiques


[1] Y.-W. Kim, « Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide », *JOM*, vol. 41, nº 7, p. 24, juill. 1989, doi: 10.1007/BF03220267.

[2] S. Zghal, « Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier », Université Paul Sabatier, Toulouse, 1997.

[3] T. Verstraete, « Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 Orsay », Université Paris 6 Orsay, Paris, 1998.

[4] H. Jabbar, « Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier », Université Paul Sabatier, Toulouse, 2010.

[5] G. Hug, A. Loiseau, et P. Veyssière, « Weak-beam observation of a dissociation transition in TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 57, nº 3, p. 499-523, mars 1988, doi: 10.1080/01418618808204682.

[6] T. T. Cheng, M. R. Willis, et I. P. Jones, « E€ ects of major alloying additions on the microstructure and mechanical properties of g-TiAl », p. 11, 1999.

[7] R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, et K. Ishida, « Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L10) phases in Ti–Al base ternary alloys », *Intermetallics*, vol. 8, nº 8, p. 855-867, août 2000, doi: 10.1016/S0966-9795(00)00015-7.

[8] J. L. Murray, « Diagramme de phase de TiAl », *ASM International*, 1987.

[9] J. C. Schuster et M. Palm, « Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram », *JPED*, vol. 27, nº 3, p. 255-277, juin 2006, doi: 10.1361/154770306X109809.

[10] C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi, et R. Mehrabian, « Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys », *Acta Metallurgica*, vol. 37, nº 5, p. 1321-1336, mai 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90162-4.

[11] S. C. Huang, « US4879092 A », 1989

[12] F. Appel, D. H. Paul, et M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys*. 2011.

[13] Y. W. Kim et D. M. Dimiduk, « Progress in the understanding of gamma titanium aluminides », *Journal of the Minerals, Metals ans Materials Society*, vol. 43, p. 40, 1991.

[14] S. C. Huang, E. L. Hall, et D. S. Shih, « Microstructure and Ductility of TiAl Alloys Modified by Cr Additions », *ISIJ International*, vol. 31, nº 10, p. 1100-1105, 1991, doi: 10.2355/isijinternational.31.1100.

[15] C. Koeppe, A. Bartels, J. Seeger, et H. Mecking, « General Aspects of the Thermomechanical Treatment of Two-Phase Intermetallic TiAl Compounds », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25, p. 1795, 1993.

[16] F. Appel et R. Wagner, « Microstructure and deformation of two-phase γ-titanium aluminides », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 22, nº 5, p. 187-268, mai 1998, doi: 10.1016/S0927-796X(97)00018-1.

[17] C. Koeppe, A. Bartels, H. Clemens, P. Schretter, et W. Glatz, « Optimizing the properties of TiAl sheet material for application in heat protection shields or propulsion systems », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 201, nº 1, p. 182-193, oct. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(94)09754-2.

[18] Y.-W. Kim, « Strength and ductility in TiAl alloys », *Intermetallics*, vol. 6, nº 7, p. 623-628, janv. 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(98)00037-5.

[19] J. Y. Jung, J. K. Park, C. H. Chun, et S. M. Her, « Hall—Petch relation in two-Phase TiAl alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 220, nº 1, p. 185-190, déc. 1996, doi: 10.1016/S0921-5093(96)10446-9.

[20] C. T. Liu et P. J. Maziasz, « Microstructural control and mechanical properties of dual-phase TiAl alloys », *Intermetallics*, vol. 6, nº 7, p. 653-661, janv. 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(98)00062-4.

[21] J. Tang, B. Huang, Y. He, W. Liu, K. Zhou, et A. Wu, « Hall–Petch relationship in two-phase TiAl alloys with fully lamellar microstructures », *Materials Research Bulletin*, vol. 37, nº 7, p. 1315-1321, juin 2002, doi: 10.1016/S0025-5408(02)00767-5.

[22] Y. Q. Sun, « Strengthening of fully-lamellar TiAl: a dislocation pileup analysis », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 239-240, p. 131-136, déc. 1997, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00571-6.

[23] M. Yamaguchi et H. Inui, « Microstructure and Mechanical Properties of Two-phase TiAl Alloys in Lamellar Form », *Journal of Materials Sciences and Technology*, vol. 10, nº 3, p. 193, mai 1994.

[24] T. Fujiwara, A. Nakamura, M. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai, et M. Yamaguchi, « Deformation of polysynthetically twinned crystals of TiAl with a nearly stoichiometric composition », *Philosophical Magazine A*, vol. 61, nº 4, p. 591-606, 1990.

[25] W. T. Marketz, F. D. Fischer, et H. Clemens, « Deformation mechanisms in TiAl intermetallics—experiments and modeling », *International Journal of Plasticity*, vol. 19, nº 3, p. 281-321, mars 2003, doi: 10.1016/S0749-6419(01)00036-5.

[26] H. Inui, A. Nakamura, M. H. Oh, et M. Yamaguchi, « Deformation structures in ti-rich tial polysynthetically twinned crystals », *Philosophical Magazine A*, vol. 66, nº 4, 1992, Consulté le: 30 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619208201575

[27] B. Viguier, K. J. Hemker, J. Bonneville, F. Louchet, et J.-L. Martin, « Modelling the flow stress anomaly in γ-TiAl I. Experimental observations of dislocation mechanisms », *Philosophical Magazine A*, vol. 71, nº 6, p. 1295-1312, juin 1995, doi: 10.1080/01418619508244375.

[28] A. Couret, « An in-situ study of ordinary dislocation glide in γ-TiAl alloys », *Philosophical Magazine A*, vol. 79, nº 8, 1999, Consulté le: 8 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619908210404

[29] A. Couret, « Glide mechanism of ordinary dislocations in the  phase of TiAl », *Intermetallics*, vol. 9, p. 899-906, 2001.

[30] J. Douin, *Mécanique des milieux continus : Introduction à la plasticité des matériaux*. 1997.

[31] P. Groh, L. P. Kubin, et J. L. Martin, *Dislocations et Déformation Plastique*. 1979.

[32] G. Saada et J. Douin, « On the stability of dissociated dislocations », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 64, nº 2, p. 67-70, août 1991, doi: 10.1080/09500839108214668.

[33] S. Zghal, A. Menand, et A. Couret, « Pinning points anchoring ordinary and Shockley dislocations in TiAl alloys », *Acta Materialia*, vol. 46, nº 16, p. 5899-5905, oct. 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00233-X.

[34] D. Caillard et A. Couret, « Dislocation movements controlled by friction forces and local pinning in metals and alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 322, nº 1-2, p. 108-117, janv. 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01123-6.

[35] S. Sriram, V. K. Vasudevan, et D. M. Dimiduk, « Dislocation structures and deformation behaviour of Ti-50/52Al alloys between 77 and 1173 K », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 192-193, p. 217-225, févr. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(94)03250-5.

[36] S. Sriram, D. M. Dimiduk, P. M. Hazzledine, et V. K. Vasudevan, « The geometry and nature of pinning points of ½ ⟨110] unit dislocations in binary TiAl alloys », *Philosophical Magazine A*, vol. 76, nº 5, p. 965-993, nov. 1997, doi: 10.1080/01418619708200010.

[37] D. Häussler, M. Bartsch, M. Aindow, I. P. Jones, et U. Messerschmidt, « Dislocation processes during the plastic deformation of γ-TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 79, nº 5, 1999, Consulté le: 8 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619908210346

[38] T. Kawabata, T. Kanai, et O. Izumi, « Positive temperature dependence of the yield stress in TiAl L10 type superlattice intermetallic compound single crystals at 293–1273 K », *Acta Metallurgica*, vol. 33, nº 7, p. 1355-1366, juill. 1985, doi: 10.1016/0001-6160(85)90245-7.

[39] F. Grégori et P. Veysslère, « Deformation of Al-Rich γ-TiAl by <110] Dislocations Over the Domain of Flow Stress Anomaly », *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 578, 1999, doi: 10.1557/PROC-578-193.

[40] F. Appel, U. Lorenz, M. Oehring, U. Sparka, et R. Wagner, « Thermally activated deformation mechanisms in micro-alloyed two-phase titanium amminide alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 233, nº 1, p. 1-14, août 1997, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00043-9.

[41] B. K. Kad et H. L. Fraser, « On the contribution of climb to high-temperature deformation in single phase γ-TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 69, nº 4, 1994, Consulté le: 8 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619408242511

[42] J. Malaplate, M. Thomas, P. Belaygue, M. Grange, et A. Couret, « Primary creep at 750°C in two cast and PM Ti48Al48Cr2Nb2 alloys », *Acta Materialia*, vol. 54, nº 3, p. 601-611, févr. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.09.026.

[43] S. Farenc, A. Coujou, et A. Couret, « Twin propagation in TiAl », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 164, nº 1, p. 438-442, mai 1993, doi: 10.1016/0921-5093(93)90708-M.

[44] F. Grégori et P. Veyssière, « A microstructural analysis of Al-rich γ-TiAl deformed by ⟨0 1 1] dislocations », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 309-310, p. 87-91, juill. 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01773-1.

[45] G. Hug, I. Phan-Courson, et G. Blanche, « Some unique aspects of transmission electron microscopy and spectrometry for present and future study of intermetallic compounds », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 192-193, p. 673-684, févr. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(94)03327-7.

[46] G. Hug, A. Loiseau, et A. Lasalmonie, « Nature and dissociation of the dislocations in TiAl deformed at room temperature », *Philosophical Magazine A*, vol. 54, nº 1, p. 47-65, juill. 1986, doi: 10.1080/01418618608242882.

[47] D. G. Morris, S. Günter, et M. Leboeuf, « Structure and deformation behaviour of Ti-Al alloys containing nearly 60at.% Al », *Philosophical Magazine A*, vol. 69, nº 3, p. 527-550, mars 1994, doi: 10.1080/01418619408242228.

[48] S. Jiao, N. Bird, P. B. Hirsch, et G. Taylor, « Yield stress anomalies in single crystals of Ti-54.5 at.% Al: I. Overview and (011) superdislocation slip », *Philosophical Magazine A*, vol. 78, nº 3, p. 777-802, sept. 1998, doi: 10.1080/01418619808241936.

[49] F. Grégori et P. Veyssière, « Properties of <011]111 slip in Al-rich γ-TiAl I. Dissociation, locking and decomposition of <011] dislocations at room temperature », *Philosophical Magazine A*, vol. 80, nº 12, p. 2913-2932, déc. 2000, doi: 10.1080/01418610008223902.

[50] D. Shechtman, M. J. Blackburn, et H. A. Lipsitt, « The plastic deformation of TiAl », *Metall Mater Trans B*, vol. 5, nº 6, p. 1373-1381, juin 1974, doi: 10.1007/BF02646623.

[51] A. Couret, S. Farenc, D. Caillard, et A. Coujou, « Twinning in Advanced Materials », *TMS - M. H. Yoo and M. Wuttig, eds.*, p. 361, 1994.

[52] S. Farenc, A. Coujou, et A. Couret, « An in situ study of twin propagation in TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 67, nº 1, p. 127-142, janv. 1993, doi: 10.1080/01418619308207147.

[53] S. Zghal, M. Thomas, S. Naka, et A. Couret, « Migration of ordered domain boundaries and its effect on the lamellar interfaces in Ti?Al-based alloys », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 81, nº 8, p. 537-546, août 2001, doi: 10.1080/09500830110060584.

[54] S. Zghal, A. Coujou, et A. Couret, « Transmission of the deformation through γ-γ interfaces in a polysynthetically twinned TiAl alloy I. Ordered domain interfaces (120° rotational) », *Philosophical Magazine A*, vol. 81, nº 2, p. 345-364, févr. 2001, doi: 10.1080/01418610108214308.

[55] Y. Q. Sun, P. M. Hazzledine, et J. W. Christian, « Intersections of deformation twins in TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 68, nº 3, p. 471-494, sept. 1993, doi: 10.1080/01418619308213976.

[56] Y. G. Zhang et M. C. Chaturvedi, « Deformation twinning intersections in a γ-TiAl-based Ti-50 at.% Al-2 at.% Mn-1 at.% Nb alloy deformed at room temperature », *Philosophical Magazine A*, vol. 68, nº 5, 1993, Consulté le: 9 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619308219376

[57] S. Farenc, « Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier », Université Paul Sabatier, Toulouse, 1992.

[58] J. M. K. Wiezorek, X.-D. Zhang, et H. L. Fraser, « Dislocation Interactions with Lamellar Grain Boundaries in Titanium Aluminum Intermetallics », *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 578, ed 1999, doi: 10.1557/PROC-578-383.

[59] M. A. Gibson et C. T. Forwood, « Slip transfer of deformation twins in duplex γ-based Ti–Al alloys. Part I. Transfer across γ–γ coherent twin interfaces », *Philosophical Magazine A*, vol. 80, nº 12, p. 2747-2783, déc. 2000, doi: 10.1080/01418610008223894.

[60] S. Zghal et A. Couret, « Transmission of the deformation through γ-γ interfaces in a polysynthetically twinned TiAl alloy II. Twin interfaces (180° rotational): Philosophical Magazine A: Vol 81, No 2 », *Philosophical Magazine A*, vol. 81, nº 2, p. 365, 2001, doi: https://doi.org/10.1080/01418610108214309.

[61] M. Legros, D. Caillard, et A. Couret, « An in situ study at room temperature of deformation processes in a Ti-23.7Al-9.4Nb alloy », *Intermetallics*, vol. 4, nº 5, p. 387-401, janv. 1996, doi: 10.1016/0966-9795(95)00055-0.

[62] A. Godfrey, D. Hu, et M. H. Loretto, « The role of the α2 phase in the transmission of slip in lamellar TiAl-based alloys », *Philosophical Magazine A*, vol. 77, nº 2, p. 12, 1998.

[63] J. M. K. Wiezorek, X.-D. Zhang, W. A. T. Clark, et H. L. Fraser, « Activation of slip in lamellae of alpha2-Ti3Al in TiAl alloys », *Philosophical Magazine A*, vol. 78, nº 1, p. 217-238, juill. 1998, doi: 10.1080/014186198253778.

[64] C. T. Forwood et M. A. Gibson, « Slip transfer of deformation twins in duplex γ-based Ti–Al alloys. Part II. Transfer across γ–α 2 interfaces », *Philosophical Magazine A*, vol. 80, nº 12, p. 2785-2811, déc. 2000, doi: 10.1080/01418610008223895.

[65] S. A. Court, V. K. Vasudevan, et H. L. Fraser, « Deformation mechanisms in the intermetallic compound TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 61, nº 1, p. 141-158, janv. 1990, doi: 10.1080/01418619008235562.

[66] S. A. Court, J. P. A. Lofvander, M. H. Loretto, et H. L. Fraser, « The influence of temperature and alloying additions on the mechanisms of plastic deformation of Ti3Al: Philosophical Magazine A: Vol 61, No 1 », *Philosophical Magazine A*, vol. 61, nº 1, 1990, Consulté le: 22 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418619008235561

[67] S. A. Court *et al.*, « Déformation de la phase alpha2 à hautes températures », *Journal of Metals*, vol. 39, 1987.

[68] M. Legros, « Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier », Université Paul Sabatier, Toulouse, 1994.

[69] D. Banerjee, A. K. Gogia, et T. K. Nandy, « Deformation structure in a Ti-24Al-11Nb alloy », *Metall Mater Trans A*, vol. 21, nº 2, p. 627-639, févr. 1990, doi: 10.1007/BF02671934.

[70] S. C. Huang et M. V. Nathal, « Alloying considerations in gamma-based alloys. », *Minerals, Metals and Meterials Society*, 1993.

[71] S.-C. Huang et E. L. Hall, « The effects of Cr additions to binary TiAl-base alloys », *Metall Mater Trans A*, vol. 22, nº 11, p. 2619-2627, nov. 1991, doi: 10.1007/BF02851355.

[72] S. C. Huang et E. L. Hall, « Plastic deformation and fracture of binary TiAl-base alloys », *MTA*, vol. 22, nº 2, p. 427-439, févr. 1991, doi: 10.1007/BF02656810.

[73] T. Kawabata, T. Tamura, et O. Izumi, « Effect of Ti/Al ratio and Cr, Nb, and Hf additions on material factors and mechanical properties in TiAl », *MTA*, vol. 24, nº 1, p. 141-150, janv. 1993, doi: 10.1007/BF02669611.

[74] Y. Zheng, L. Zhao, et K. Tangri, « MICROSTRUCTURE EVOLUTION DURING HEAT TREATMENT OF A Cr-BEARING Ti3AI+TiAI ALLOY », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 26, p. 6, 1992.

[75] M. Lamirand, J.-L. Bonnentien, G. Ferrière, S. Guérin, et J.-P. Chevalier, « Relative effects of chromium and niobium on microstructure and mechanical properties as a function of oxygen content in TiAl alloys », *Scripta Materialia*, vol. 56, nº 5, p. 325-328, mars 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.11.024.

[76] J. P. Lin *et al.*, « High temperature deformation behaviors of a high Nb containing TiAl alloy », *Intermetallics*, vol. 15, nº 5-6, p. 668-674, mai 2007, doi: 10.1016/j.intermet.2006.10.029.

[77] Z. Z. Shen, J. P. Lin, Y. F. Liang, L. Q. Zhang, S. L. Shang, et Z. K. Liu, « A novel hot pack rolling of high Nb–TiAl sheet from cast ingot », *Intermetallics*, vol. 67, p. 19-25, déc. 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2015.07.009.

[78] X. J. Xu, J. P. Lin, Y. L. Wang, J. F. Gao, Z. Lin, et G. L. Chen, « Microstructure and tensile properties of as-cast Ti–45Al–(8–9)Nb–(W, B, Y) alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 414, nº 1-2, p. 131-136, avr. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.02.110.

[79] F. Appel *et al.*, « Recent Progress in the Development of Gamma Titanium Aluminide Alloys », *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, nº 11, p. 699-720, 2000, doi: 10.1002/1527-2648(200011)2:11<699::AID-ADEM699>3.0.CO;2-J.

[80] W. F. Cui et C. M. Liu, « Fracture characteristics of γ-TiAl alloy with high Nb content under cyclic loading », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477, nº 1-2, p. 596-601, mai 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.10.118.

[81] J. D. H. Paul, F. Appel, et R. Wagner, « THE COMPRESSION BEHAVIOUR OF NIOBIUM ALLOYED y-TITANIUM ALUMINIDES », *Acta Metallurgica*, vol. 46, nº 4, p. 11, 1998.

[82] S.-W. Kim, J. K. Hong, Y.-S. Na, J.-T. Yeom, et S. E. Kim, « Development of TiAl alloys with excellent mechanical properties and oxidation resistance », *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 54, p. 814-819, févr. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.08.083.

[83] Y. Shida et H. Anada, « The influence of ternary element addition on the oxidation behaviour of TiAl intermetallic compound in high temperature air », *Corrosion Science*, vol. 35, nº 5, p. 945-953, janv. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90313-6.

[84] K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu, et S. Isobe, « Effect of silicon and niobium on oxidation resistance of TiA1 intermetallics », *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, p. 591, 1991.

[85] M.-P. Bacos, M. Thomas, J.-L. Raviart, A. Morel, S. Mercier, et P. Josso, « Influence of an oxidation protective coating upon hot corrosion and mechanical behaviour of Ti–48Al–2Cr–2Nb alloy », *Intermetallics*, vol. 19, nº 8, p. 1120-1129, août 2011, doi: 10.1016/j.intermet.2011.03.014.

[86] C. Lang et M. Schütze, « The Initial Stages in the Oxidation of TiAl », *Materials and Corrosion*, vol. 48, nº 1, p. 13-22, 1997, doi: 10.1002/maco.19970480104.

[87] H. Nickel, N. Zheng, A. Elschner, et W. J. Quadakkers, « The oxidation behaviour of niobium containing γ-TiAl based intermetallics in air and argon/oxygen », *Mikrochim Acta*, vol. 119, nº 1, p. 23-39, mars 1995, doi: 10.1007/BF01244851.

[88] V. Maurice, A.-G. Noumet, S. Zanna, P. Josso, M.-P. Bacos, et P. Marcus, « Dual surface and bulk control by Nb of the penetration of environmental elements in TiAl intermetallic alloys », *Acta Materialia*, vol. 56, nº 15, p. 3963-3968, sept. 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2008.04.034.

[89] S. Oswald, R. Hermann, et B. Schmidt, « SIMS measurement of oxygen content in γ-TiAl single crystals and polycrystalline alloys with Nb addition », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 516, nº 1-2, p. 54-57, août 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.04.033.

[90] Y. B. Zhao, S. Z. Zhang, C. J. Zhang, P. Lin, Z. P. Hou, et Y. Y. Chen, « Microstructural evolution of hot-forged high Nb containing TiAl alloy during high temperature tension », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 678, p. 116-121, déc. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.09.095.

[91] M. Thomas *et al.*, « Effects of exposure at 700°C on RT tensile properties in a PM γ-TiAl alloy », *Intermetallics*, vol. 14, nº 10-11, p. 1143-1150, oct. 2006, doi: 10.1016/j.intermet.2005.12.017.

[92] R. Pather, W. A. Mitten, P. Holdway, H. S. Ubhi, A. Wisbey, et J. W. Brooks, « The effect of high temperature exposure on the tensile properties of γ TiAl alloys », *Intermetallics*, vol. 11, nº 10, p. 1015-1027, oct. 2003, doi: 10.1016/S0966-9795(03)00116-X.

[93] S. L. Draper, B. A. Lerch, I. E. Locci, M. Shazly, et V. Prakash, « Effect of exposure on the mechanical properties of Gamma MET PX », *Intermetallics*, vol. 13, nº 9, p. 1014-1019, sept. 2005, doi: 10.1016/j.intermet.2004.12.015.

[94] T. J. Kelly, C. M. Austin, P. J. Fink, et J. Schaeffer, « EFFECT OF ELEVATED TEMPERATURE EXPOSURE ON CAST GAMMA », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 30, nº 9, p. 1105, 1994.

[95] A. M. Brass et J. Chêne, « Hydrogen absorption in titanium aluminides exposed to aqueous solutions at room temperature », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 272, nº 2, p. 269-278, nov. 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00318-4.

[96] A. Zeller, F. Dettenwanger, et M. Schütze, « Influence of water vapour on the oxidation behaviour of titanium aluminides », *Intermetallics*, vol. 10, nº 1, p. 59-72, janv. 2002, doi: 10.1016/S0966-9795(01)00104-2.

[97] C. T. Liu et Y. W. Kim, « Room-temperature enviornmental embrittlement in a TiA1 alloy », *Scripta Metallurgica et Materialia; (United States)*, vol. 27, nº 5, sept. 1992, doi: 10.1016/0956-716X(92)90347-H.

[98] Y. W. Kim, « La fragilisation semble être liée à la nature des espèces chimiques qui pénètrent dans le matériau pendant le recuit », *MRS*, vol. High temperature ordered intermetallic alloys, nº 4, 1991.

[99] T. Kawabata, M. Tadano, et O. Izumi, « Effect OF PURITY AND SECOND PHASE ON DUCTILITY OF TiAI », *Scripta Metallurgica*, vol. 22, p. 6, 1988.

[100] S. L. Draper et D. Isheim, « Environmental embrittlement of a third generation γ TiAl alloy », *Intermetallics*, vol. 22, p. 77-83, mars 2012, doi: 10.1016/j.intermet.2011.10.006.

[101] X. Y. Li et S. Taniguchi, « Correlation of high temperature oxidation with tensile properties for Ti–48Al–2Cr–2Nb and Ti–48Al–2Cr–2Fe alloys », *Intermetallics*, vol. 13, nº 7, p. 683-693, juill. 2005, doi: 10.1016/j.intermet.2004.09.016.

[102] S. L. Draper, G. Das, I. Locci, J. D. Whittenberger, B. A. Lerch, et H. Kestler, « Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Gamma Met PX », 17 avril 2003. Consulté le: 23 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://ntrs.nasa.gov/citations/20030111830

[103] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, P. Josso, M.-P. Bacos, et P. Marcus, « The growth of protective ultra-thin alumina layers on γ-TiAl(111) intermetallic single-crystal surfaces », *Surface Science*, vol. 596, nº 1-3, p. 61-73, déc. 2005, doi: 10.1016/j.susc.2005.09.011.

[104] F. Dettenwanger, E. Schumann, M. Ruhle, J. Rakowski, et G. H. Meier, « Microstructural Study of Oxidized γ-TiAl », *Oxidation of Metals*, vol. 50, nº 3, p. 269-307, oct. 1998, doi: 10.1023/A:1018892422121.
[105] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, A. Iberl, et D. Reil, « XRD Investigations of the Phosphorus Effect on the Oxidation of TiAl Alloys by High-Resolution Methods », *Oxidation of Metals*, vol. 54, nº 3, p. 317-337, oct. 2000, doi: 10.1023/A:1004606513758.
[106] M. Beschliesser, H. Clemens, H. Kestler, et F. Jeglitsch, « Phase stability of a γ-TiAl based alloy upon annealing: comparison between experiment and thermodynamic calculations », *Scripta Materialia*, vol. 49, nº 4, p. 279-284, août 2003, doi: 10.1016/S1359-6462(03)00293-8.
[107] Z. W. Huang, W. Voyce, et W. P. Bowen, « Le recuit provoque des instabilités microstructurales et notamment des changements de composition des phases qui pourraient être à l'origine de la fragilisation », *Structural Intermetallics*, p. 551, 2001.
[108] F. Perdrix, M.-F. Trichet, J.-L. Bonnentien, M. Cornet, et J. Bigot, « Relationships between interstitial content, microstructure and mechanical properties in fully lamellar Ti–48Al alloys, with special reference to carbon », *Intermetallics*, vol. 9, nº 9, p. 807-815, sept. 2001, doi: 10.1016/S0966-9795(01)00066-8.
[109] W. L. Finlay et J. A. Snyder, « Effects of three interstitial solutes (nitrogen, oxygen, and carbon) on the mechanical properties of high-purity, alpha titanium | SpringerLink », *JOM*, vol. 2, p. 277, 1950.
[110] L. Bendersky et A. Rosen, « The effect of exposure on the mechanical properties of the Ti-6Al-4v alloy », *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 20, nº 2, p. 303-311, janv. 1984, doi: 10.1016/0013-7944(84)90135-8.
[111] R. Gaddam, M.-L. Antti, et R. Pederson, « Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 599, p. 51-56, avr. 2014, doi: 10.1016/j.msea.2014.01.059.
[112] D. P. Satko *et al.*, « Effect of microstructure on oxygen rich layer evolution and its impact on fatigue life during high-temperature application of α/β titanium », *Acta Materialia*, vol. 107, p. 377-389, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.01.058.
[113] M. Lamirand, J.-L. Bonnentien, S. Guérin, G. Ferrière, et J.-P. Chevalier, « Effects of interstitial oxygen on microstructure and mechanical properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb with fully lamellar and duplex microstructures », *Metall Mater Trans A*, vol. 37, nº 8, p. 2369-2378, août 2006, doi: 10.1007/BF02586211.
[114] S. Takagi et C. Ouchi, « Effect of Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Cast and HIP'ed γ TiAl Alloys », *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, nº 4, p. 285-291, 1997, doi: 10.2320/matertrans1989.38.285.
[115] « JP 2021-121690 A »
[116] O. M. N. D. Teodoro, J. Barbosa, M. D. Naia, et A. M. C. Moutinho, « Effect of low level contamination on TiAl alloys studied by SIMS », *Applied Surface Science*, vol. 231-232, p. 854-858, juin 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.142.
[117] F. Perdrix, M. F. Trichet, J. L. Bonnentien, M. Cornet, et J. Bigot, « Influence of Oxygen on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti52Al48 Alloys », *Intermetallics and Superalloys, Euromat 99*, vol. 10, p. 289, 1999.
[118] A. Menand, A. Huguet, et A. Nérac-Partaix, « Interstitial solubility in γ and α2 phases of TiAl-based alloys », *Acta Materialia*, vol. 44, nº 12, p. 4729-4737, déc. 1996, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00111-5.
[119] V. K. Vasudevan, M. A. Stucke, S. A. Court, et H. L. Fraser, « The influence of second phase $Ti_3Al$ on the deformation mechanisms in TiAl », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 59, nº 6, p. 299-307, juin 1989, doi: 10.1080/09500838908206358.
[120] S. C. Huang et E. L. Hall, « High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III », *MRS Symposia Proceedings*, 1989.
[121] T. Kawabata, T. Abumiya, et O. Izumi, « EFFECT OF OXYGEN ADDITION ON MECHANICAL PROPERTIES OF TiA1 AT 293-1273 K », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, nº 10, p. 2557, 1992.
[122] J. M. K. Wiezorek et H. L. Fraser, « Interaction of dislocations and interstitial solute in γ-TiAl », *Philosophical Magazine A*, vol. 77, nº 3, p. 661-674, mars 1998, doi: 10.1080/01418619808224075.

[123] M.-X. Zhang, K.-C. Hsieh, J. DeKock, et Y. A. Chang, « Phase diagram of TiAlO at 1100°C », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 27, nº 10, p. 1361-1366, nov. 1992, doi: 10.1016/0956-716X(92)90084-R.
[124] A. Rahmel, M. Schütze, et W. J. Quadakkers, « Fundamentals of TiAl oxidation – A critical review », *Materials and Corrosion*, vol. 46, nº 5, p. 271-285, 1995, doi: 10.1002/maco.19950460503.
[125] Y. Chen, D. J. Young, et B. Gleeson, « A new Ti-rich ternary phase in the Ti-Al-O system », *Materials Letters*, vol. 22, nº 3, p. 125-129, févr. 1995, doi: 10.1016/0167-577X(94)00242-8.
[126] B. Distl, G. Dehm, et F. Stein, « Effect of Oxygen on High-temperature Phase Equilibria in Ternary Ti-Al-Nb Alloys », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 646, nº 14, p. 1151-1156, 2020, doi: 10.1002/zaac.202000098.
[127] S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr, et M. Schütze, « Mechanism of isothermal oxidation of the intel-metallic TiAl and of TiAl alloys », *Oxid Met*, vol. 38, nº 5, p. 425-464, déc. 1992, doi: 10.1007/BF00665663.
[128] C. Lang et M. Schütze, « TEM investigations of the early stages of TiAl oxidation », *Oxid Met*, vol. 46, nº 3-4, p. 255-285, oct. 1996, doi: 10.1007/BF01050799.
[129] J. Małecka, « Transformation and Precipitation Processes in a Metal Substrate of Oxidized TiAl-Based Alloys », *Oxid Met*, vol. 91, nº 3-4, p. 365-380, avr. 2019, doi: 10.1007/s11085-019-09886-1.
[130] B. G. Kim, G. M. Kim, et C. J. Kim, « Oxidation behavior of TiAl-X (X = Cr, V, Si, Mo or Nb) intermetallics at elevated temperature », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, nº 7, p. 1117-1125, oct. 1995, doi: 10.1016/0956-716X(95)00327-R.
[131] M. Yoshihara et K. Miura, « Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl », *Intermetallics*, vol. 3, nº 5, p. 357-363, janv. 1995, doi: 10.1016/0966-9795(95)94254-C.
[132] E. Epifano et G. Hug, « First-principle study of the solubility and diffusion of oxygen and boron in -TiAl », *Computational Materials Science*, vol. 174, p. 109475, déc. 2019, doi: 10.1016/j.commatsci.2019.109475.
[133] G. Hug, « Document technique ONERA 28/7228M ». 1991.
[134] R. Uemori, T. Hanamura, et H. Morikawa, « Oxygen scavenging effect of the alpha-2 phase in the TiAl intermetallic compound (Journal Article) | OSTI.GOV », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 26, 1992, Consulté le: 7 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.osti.gov/biblio/5431344
[135] S. C. Huang et P. A. Siemers, « Characterization of the high-temperature phase fields near stoichiometric γ-TiAl », *Metall Mater Trans A*, vol. 20, nº 10, p. 1899-1906, oct. 1989, doi: 10.1007/BF02650276.
[136] S. Kulkova, A. Bakulin, et S. Kulkov, « First-Principles Calculations of Oxygen Diffusion in Ti-Al Alloys », *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, vol. 55, p. 20-29, déc. 2018, doi: 10.2478/lpts-2018-0040.
[137] Y. Mishin et Chr. Herzig, « Diffusion in the Ti–Al system », *Acta Materialia*, vol. 48, nº 3, p. 589-623, févr. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00400-0.
[138] D. Connétable, « Theoretical study on hydrogen solubility and diffusivity in the γ-TiAl L10 structure », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, nº 23, p. 12215-12227, mai 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.110.
[139] I. Gyuk et Y. A. Chang, « Thermodynamics and lattice disorder in CsCl-phases », *Scripta Metallurgica*, vol. 6, nº 4, p. 267-276, avr. 1972, doi: 10.1016/0036-9748(72)90107-X.
[140] J. P. Neumann, Y. A. Chang, et C. M. Lee, « Thermodynamics of intermetallic phases with the triple-defect B2 structure », *Acta Metallurgica*, vol. 24, nº 7, p. 593-604, juill. 1976, doi: 10.1016/0001-6160(76)90078-X.
[141] Y. Kraftmakher, « Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals », *Physics Reports*, vol. 299, nº 2-3, p. 79-188, juin 1998, doi: 10.1016/S0370-1573(97)00082-3.
[142] Y. L. Hao, R. Yang, Y. Song, Y. Y. Cui, D. Li, et M. Niinomi, « Formation of point defects in TiAl and NiAl », *Intermetallics*, vol. 12, nº 7-9, p. 951-956, juill. 2004, doi: 10.1016/j.intermet.2004.02.025.
[143] Y. Liu, K. Chen, J. Zhang, Z. Hu, G. Lu, et N. Kioussis, « Electronic effects of oxygen and vanadium impurities in TiAl », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, nº 45, p. 9829-9843, nov. 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/45/011.
[144] H. L. Dang, C. Y. Wang, et T. Yu, « Light impurity effects on the electronic structure in TiAl », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 18, nº 39, p. 8803-8815, oct. 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/39/011.

[145] D. Connétable, M. David, A. Prillieux, D. Young, et D. Monceau, « Impact of the clusterization on the solubility of oxygen and vacancy concentration in nickel: A multi-scale approach », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 708, p. 1063-1072, juin 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.018.
[146] T. Schuler, M. Nastar, et F. Soisson, « Vacancy-induced dissolution of precipitates in out-of-equilibrium systems: A test case of $\mathrm{Fe}X$ ($X=\mathrm{C}$,N,O) alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 95, nº 1, p. 014113, janv. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.014113.
[147] R. Besson, A. Legris, et J. Morillo, « Influence of complex point defects in ordered alloys: An ab initio study of B2 Fe-Al-B », *Phys. Rev. B*, vol. 74, nº 9, p. 094103, sept. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.094103.
[148] P. T. Jochym, K. Parlinski, W. Maziarz, et J. Dutkiewicz, « Modelling of defects and amorphisation by ball milling of γ-TiAl », *Intermetallics*, vol. 14, nº 12, p. 1397-1402, déc. 2006, doi: 10.1016/j.intermet.2006.01.053.
[149] H.-B. Zhou, Y. Wei, Y.-L. Liu, Y. Zhang, et G.-H. Lu, « First-principles investigation of site preference and bonding properties of alloying element in TiAl with O impurity », *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, nº 1, p. 015007, janv. 2010, doi: 10.1088/0965-0393/18/1/015007.
[150] B. K. Kad et H. L. Fraser, « Effects of oxygen on the deformation behaviour in single-phase γ-TiAl alloys », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 70, nº 4, p. 211-220, oct. 1994, doi: 10.1080/09500839408240977.
[151] M. A. Morris, « Dislocation mobility, ductility and anomalous strengthening of two-phase TiAl alloys: effects of oxygen and composition », *Intermetallics*, vol. 4, nº 5, p. 417-426, janv. 1996, doi: 10.1016/0966-9795(95)00060-7.
[152] D. Caillard, M. Legros, et A. Couret, « Extrinsic obstacles and loop formation in deformed metals and alloys », *Philosophical Magazine*, vol. 93, nº 1-3, p. 203-221, janv. 2013, doi: 10.1080/14786435.2012.705912.
[153] U. Messerschmidt, M. Bartsch, D. Häussler, M. Aindow, R. Hattenhauer, et I. P. Jones, « Dislocation Motion in λ Tial Studied by in situ Straining Experiments in the Hvem », *MRS Online Proceedings Library*, vol. 364, nº 1, p. 47-52, déc. 1994, doi: 10.1557/PROC-364-47.
[154] P. Dumitraschkewitz, H. Clemens, S. Mayer, et D. Holec, « Impact of Alloying on Stacking Fault Energies in γ-TiAl », *Applied Sciences*, vol. 7, nº 11, p. 1193, nov. 2017, doi: 10.3390/app7111193.
[155] J. Luster et M. A. Morris, « Compatibility of deformation in two-phase Ti-Al alloys: Dependence on microstructure and orientation relationships », *Metall Mater Trans A*, vol. 26, nº 7, p. 1745-1756, juill. 1995, doi: 10.1007/BF02670762.
[156] J. Luster, « Thèse de Doctorat de l'Université de Neuchâtel », Université de Neuchâtel, Neuchâtel, 1993.
[157] M. Aucouturier, « GRAIN BOUNDARY SEGREGATIONS AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT », *J. Phys. Colloques*, vol. 43, nº C6, p. C6-186, déc. 1982, doi: 10.1051/jphyscol:1982617.

# Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthodes numériques

Ce chapitre est consacré à présenter les techniques expérimentales et les méthodes numériques que nous avons utilisés pour la réalisation des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Nous détaillerons les matériaux utilisés, les méthodes de préparations ainsi que les techniques de caractérisations. Nous évoquerons également les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les spécificités qui s'appliquent aux systèmes cristallins périodiques. Enfin, nous expliquerons brièvement la théorie derrière l'approximation des défauts ponctuels indépendants.

## 1. Techniques expérimentales

### 1.1. Matériaux utilisés

#### *1.1.1. Composition*

Afin de réaliser ces travaux de thèse, nous avons été accompagnés par l'entreprise Safran qui nous a notamment fourni les matériaux d'études. Nous avons utilisé trois matériaux dont la composition est assez similaire à l'exception de la teneur en oxygène. Le Tableau 2. 1 présente la composition de ces trois matériaux.

*Tableau 2. 1 : Compositions des trois matériaux d'étude*

| Elément | S0 | | S1 | | S3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % massique | % atomique | % massique | % atomique | % massique | % atomique |
| Al | 31.5 | 45.85 | 31.5 | 45.85 | 31.5 | 45.85 |
| Cr | 2.58 | 1.95 | 2.58 | 1.95 | 2.58 | 1.95 |
| Nb | 4.97 | 2.10 | 4.97 | 2.10 | 4.97 | 2.10 |
| O | 400 ppm mass. | 980 ppm at. | 490 ppm mass. | 1200 ppm at. | 1000 ppm mass. | 2450 ppm at. |
| Ti | 60.89 | 49.96 | 60.89 | 49.96 | 60.89 | 49.96 |

#### *1.1.2. Microstructures*

Ces matériaux ont été choisis dans le but d'obtenir des matériaux modèles à microstructure simple afin de comprendre l'effet d'une exposition à hautes températures sur la phase γ. Comme précisé dans le chapitre précédent, la composition de cette phase est steochiométrique en titane et aluminium et elle est organisée en plans successifs de titane et d'aluminium. C'est la phase qui se déforme lors de la mise sous contrainte du matériau et c'est pour cette raison qu'il nous semble important de comprendre les mécanismes de déformation de cette phase lorsqu'elle est exposée à hautes températures en limitant l'influence d'autre facteurs. Les matériaux de l'étude ont donc tous une microstructure proche γ et la taille significative des grains est comprise entre 100 et 500 µm. Plus la teneur en oxygène est importante, au plus le pourcentage de phase $\alpha_2$ est important, sans jamais dépasser 5%, voir Figure 2. 1, Figure 2. 2, Figure 2. 3 et Figure 2. 4. Dans ces images, les grains

γ sont majoritaires. Ils ont une taille moyenne d'une centaine de microns et sont de couleur grise. La phase $\alpha_2$ est reconnaissable par les contrastes beaucoup plus clairs. La taille caractéristique d'une lamelle $\alpha_2$ ou d'un précipité $\alpha_2$ est beaucoup plus faible que les grains γ, environ une dizaine de microns. Plus de détails sur la proportion des phases sont donnés dans le chapitre suivant.

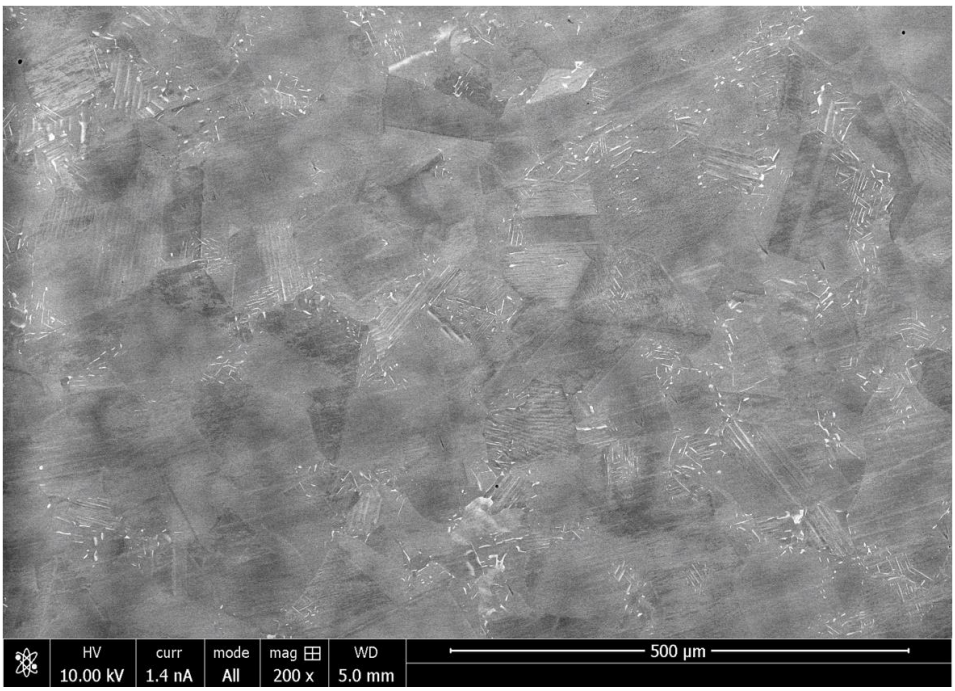


*Figure 2. 1 : Microstructure de l'alliage S0*

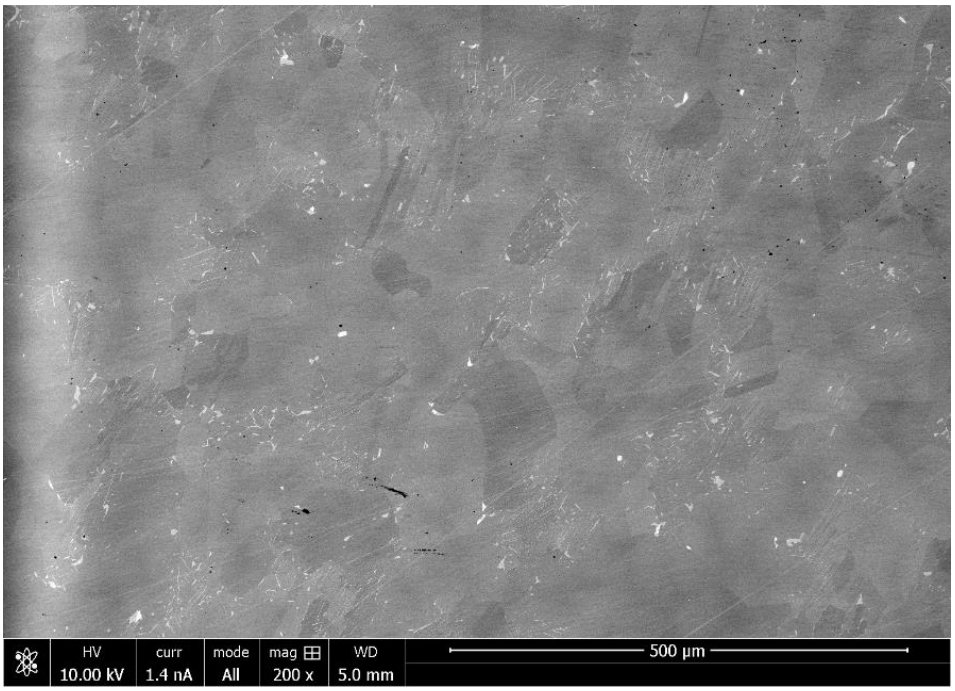


*Figure 2. 2 : Microstructure de l'alliage S1*

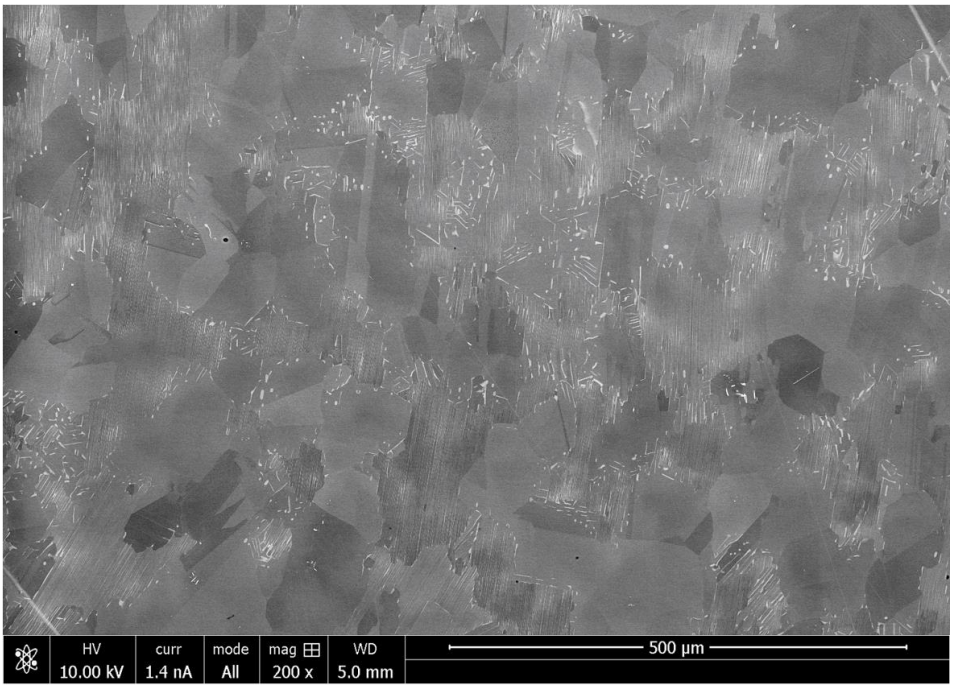


*Figure 2. 3 : Microstructure de l'alliage S3*

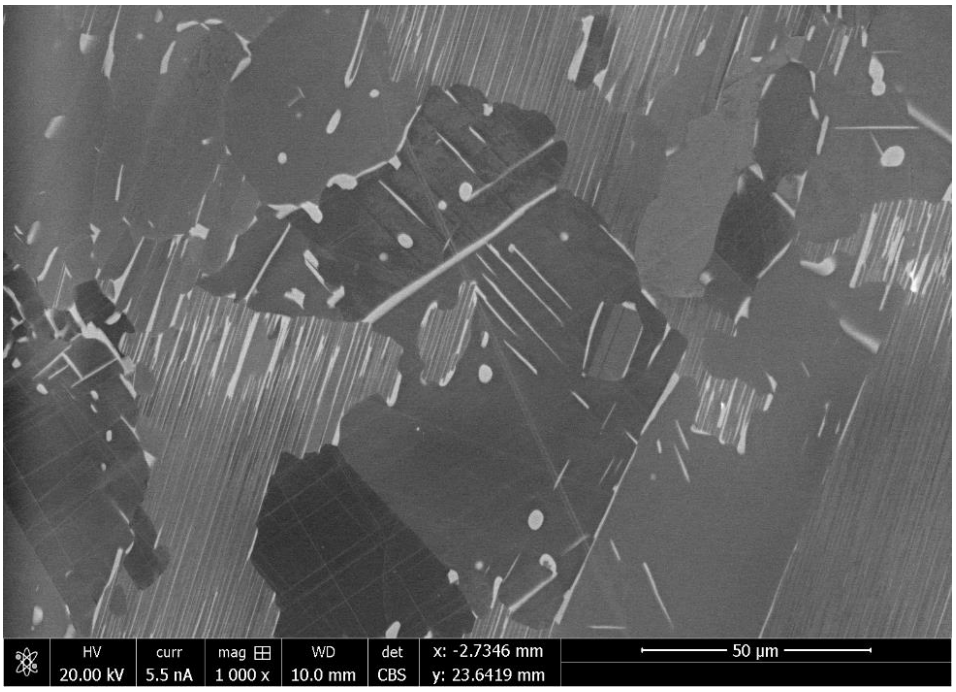


*Figure 2. 4 : Micrographie de l'alliage S3 à plus fort grandissement mettant en valeur la phase $\alpha_2$*

## 1.2. Préparation métallographique pour les observations par MEB

Dans le cas des caractérisations par MEB, nous avons utilisé une polisseuse manuelle ou une polisseuse automatique (dans le cas des échantillons enrobés) et poli les échantillons à l'aide de papier abrasif SiC en commençant par les papiers les plus abrasifs (80 à 400) puis en affinant le polissage à l'aide de papiers plus précis (600 à 2400). Une fois ce premier polissage réalisé, nous avons utilisé des tapis enduits de suspension diamantée en commençant par une suspension dont la taille des grains était de 6 µm de diamètre puis, nous avons réduit à 3 µm et enfin 1 µm et ainsi obtenir un rendu « miroir ».

## 1.3. Préparation des lames minces de MET

Dans le cas des caractérisations par MET, le faisceau d'électron du microscope doit pouvoir traverser les échantillons. Ces derniers doivent donc être amincis. Ils sont prélevés sur les parties à étudier des échantillons massifs puis amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 25 µm en utilisant du papier abrasif SiC 1200 et 2400. Ils sont ensuite plongés dans un bain électrolytique de type A3 (mélange de 75% de méthanol et de 25% de 2-butoxyéthanol) et bombardés par des jets d'électrolyte de part et d'autre de la lame mince jusqu'à ce qu'in trou se forme dans l'échantillon. Dès qu'un trou apparaît, les faisceaux d'ions s'arrêtent et on a alors une large zone mince autour du trou.

## 1.4. Traitements thermiques

### *1.4.1. Échantillons utilisés*

Au cours de ce projet, nous avons été amenés à réaliser un certain nombre de traitements thermiques au laboratoire CIRIMAT. Pour cela, nous avons été aidés par Daniel Monceau. Particulièrement, nous avons effectué des recuits à deux fins différentes. La première était de déterminer l'effet d'une exposition à hautes températures sur les propriétés mécaniques. Pour cela, nous avons recuit des éprouvettes de traction dont la géométrie est détaillée en suivant, voir Figure 2. 5 – a). Le second but de ces traitements thermiques était de réaliser des mesures de profondeur de pénétration de l'oxygène. Pour cela, nous avons utilisé des échantillons de 5x5x2 mm de dimension polis au papier SiC 2400, voir Figure 2. 5 – b).

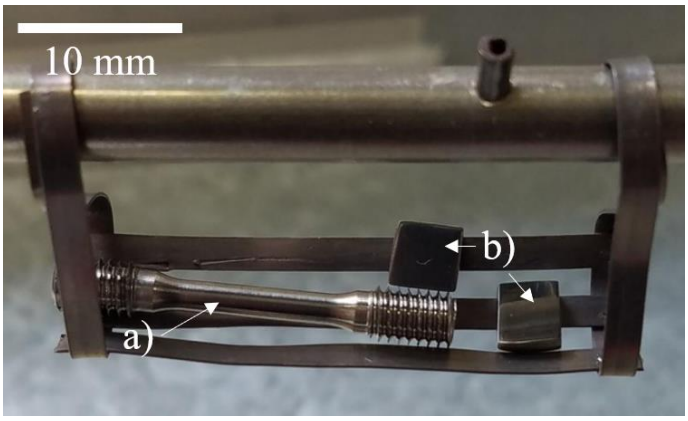


*Figure 2. 5 : Les deux types d'échantillons ayant subi des traitements thermiques positionnés sur le porte objet du four*

### *1.4.2. Montage expérimental*

Le four utilisé pour réaliser les traitements thermiques est présenté Figure 2. 6. Il se compose d'une chambre (a) s'ouvrant sur une porte, par laquelle nous introduisons les échantillons à l'aide du porte échantillon représenté Figure 2. 7. Ce porte échantillon est fixé sur une tige en alumine que nous faisons glisser dans un tube (b) à l'aide d'aimants permettant des déplacements dans un système hermétique. Une fois les échantillons en place, la tige est introduite à l'intérieur de la partie chauffée du four (c). C'est dans cette partie qu'est introduit le gaz permettant de contrôler l'atmosphère du four. La partie (d) est un ensemble relié à une pompe primaire et une pompe secondaire permettant d'obtenir un vide de l'ordre de $10^{-2}$ mbar à l'intérieur du four. Le volume occupé par le gaz lors du recuit est de 5 L.




*Figure 2. 6 : Photographie du four utilisé pour les traitements thermiques*



*Figure 2. 7 : Photographie du porte échantillon fixé sur la tige en alumine*

### *1.4.3. Atmosphère du four utilisée*

Dans ce type d'expérience, nous avons trois paramètres à contrôler. Nous devons régler la température et la durée du traitement thermique dans un premier temps. Nous avons également un degré de liberté sur l'atmosphère du four. Dans notre cas, nous avons choisi de ne pas faire les traitements thermiques sous air afin d'isoler l'effet de l'oxygène et de s'affranchir d'un potentiel effet de l'azote. Cependant, nous avons tenté de conserver le pourcentage d'oxygène présent dans l'air pour tous les traitements thermiques, à savoir 20%. Nous avons alors utilisé deux types d'atmosphères pour les traitements thermiques sur les éprouvettes de traction : 17% $O_2$ + 83% Ar et 0.2 bars d'$O_2$. L'effet de l'argon est discuté dans le chapitre suivant. De plus, afin de rendre possibles les mesures de profondeur de pénétration, nous avons utilisé de l'oxygène isotopique $18O_2$ dans une atmosphère composée de 1% $18O_2$ + 99% Ar à la pression atmosphérique.

## 1.5. Caractérisations mécaniques

### *1.5.1. Géométrie des éprouvettes de traction*

Comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons réalisé un certain nombre d'essais mécaniques au laboratoire CEMES. Les éprouvettes de traction ont été réalisées par l'entreprise Safim. Elles ont été usinées à l'aide d'un tour et aucun polissage supplémentaire n'a été effectué. La géométrie des éprouvettes de traction a été la même pour toutes les caractérisations mécaniques. Une représentation de cette géométrie précisant ses dimensions est proposée Figure 2. 8.

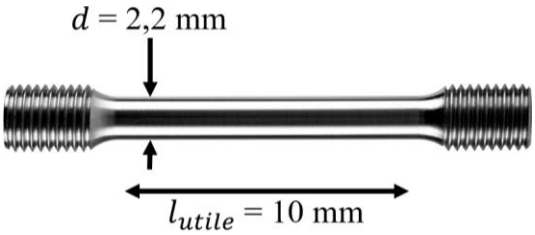


*Figure 2. 8 : Représentation de la géométrie d'une éprouvette de traction utilisée pour tous les essais mécaniques*

### *1.5.2. Machine de traction*

La machine de traction que nous avons utilisée est une machine de marque ZwickRoell Z030 dont une photographie est présentée Figure 2. 9. Les éprouvettes ayant des extrémités filetées, nous les avons vissées sur des mors cylindriques. La vitesse de déformation fixée à $10^{-4}\ s^{-1}$ est contrôlée à l'aide d'un extensomètre piézoélectrique placé sur la partie utile de l'éprouvette, voir Figure 2. 9. La distance entre les deux couteaux de l'extensomètre est de $7{,}2\ mm$.

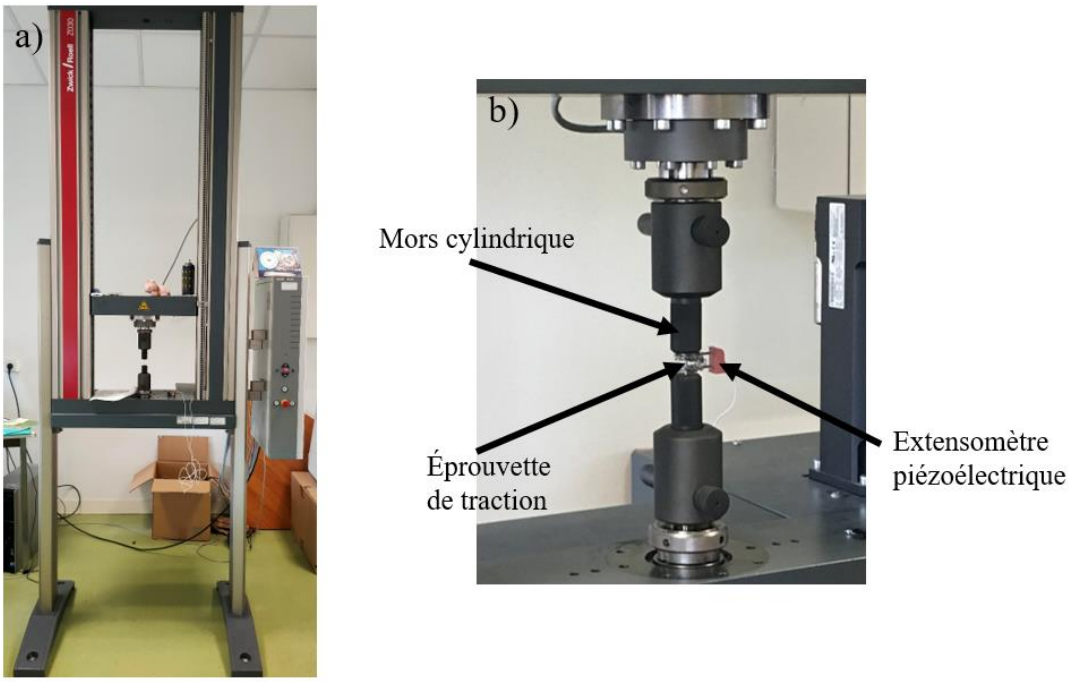


*Figure 2. 9 : a) Photographie de la machine de traction utilisée ; b) Montage expérimental des éssais mécaniques*

## 1.6. Caractérisations microscopiques

### *1.6.1. Mesure de micro dureté*

Nous avons réalisé quelques essais de micro-dureté à l'aide d'un microduromètre HM 200. Nos mesures ont été réalisées en dureté Vickers de 10 g ou 25g au laboratoire CIRIMAT.

### *1.6.2. Microscopie électronique à balayage*

Afin de réaliser les caractérisations par MEB, nous avons utilisé deux microscopes, tous deux au laboratoire CEMES. Le premier est un microscope Jeol 6490 à filament de tungstène. Nous avons travaillé généralement avec une tension comprise entre 10 et 20 keV et une taille de spot comprise entre 40 et 60. Afin d'avoir un bon contraste entre les différentes phases, nous avons utilisé les électrons rétro-diffusés. Nous avons également utilisé un microscope FEI Helios Nanolab 600i que nous avons utilisé dans les mêmes conditions que le premier.

### *1.6.3. Microscopie électronique en transmission*

Le microscope utilisé est un Jeol 2010 à filament de $LaB_6$, présent au CEMES. Nous avons travaillé avec une tension de 200 kV et nous avons essentiellement utilisé trois types de porte échantillons : un simple-inclinaison, un double-inclinaison, et un simple-inclinaison + traction à température ambiante.

Lors de l'étude par MET, il est nécessaire de déterminer l'orientation cristallographique des grains γ. En inclinant de -45° à +45° la lame mince, nous pouvons repérer les orientations pour lesquelles le grain remplit les conditions de diffraction données par la loi de Bragg. Le faisceau d'électron est alors divisé en plusieurs composantes : le faisceau transmis (le long de l'axe optique du microscope) et les faisceaux diffractés. Pour chaque orientation particulière du cristal, la figure de diffraction sera différente, voir Figure 2. 10.

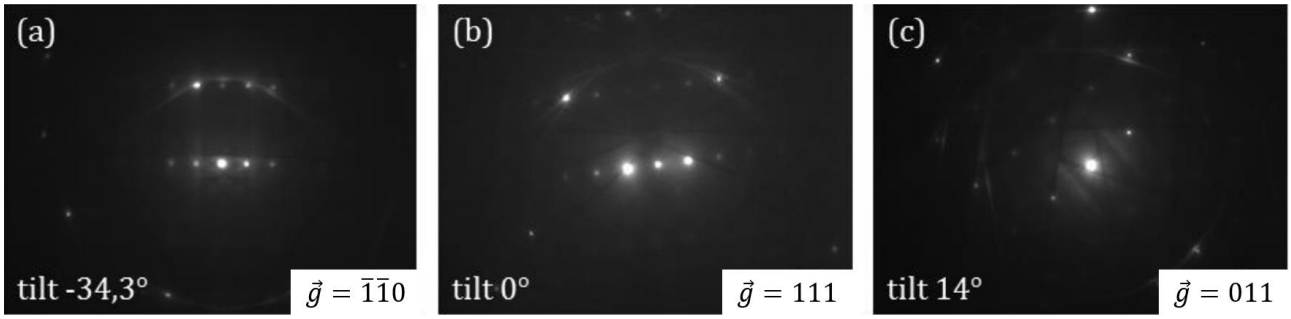


*Figure 2. 10 : Exemple de clichés de diffraction obtenus par MET sur un grain γ de TiAl pour différentes orientations*

Ces clichés de diffraction représentent une coupe plane de l'espace réciproque. Du fait des symétries de la maille cristalline de TiAl, les seuls plans visibles sont ceux dont les indices $h$, $k$ et $l$ sont de même parité, en raison des règles d'extinction systématiques. Les taches de diffraction visibles, pour les plus bas indices, correspondront aux vecteurs de diffraction $\vec{g}$ de type $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ (provenant de la diffraction des plans $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$). L'espacement entre les tâches de diffraction permet de déterminer de quel plan il s'agit. Par ailleurs, en raison de l'ordre chimique entre les atomes de titane et d'aluminium dans la maille cristalline, des tâches supplémentaires, dîtes de sur-structure apparaissent pour les directions de diffraction $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[001]$.

Il est alors possible de réaliser la projection stéréographique du grain. Il s'agit d'une représentation des orientations des plans et directions cristallins, pour l'échantillon vu à plat (inclinaison nulle) sur la platine du porte-échantillon.

La méthode consiste à prendre plusieurs clichés de diffraction à différentes inclinaisons, à indexer les plans cristallins ayant diffracté et les reporter sur la projection stéréographique. La Figure 2. 11 présente la projection stéréographique réalisée à partir des clichés de diffraction de la Figure 2. 10.

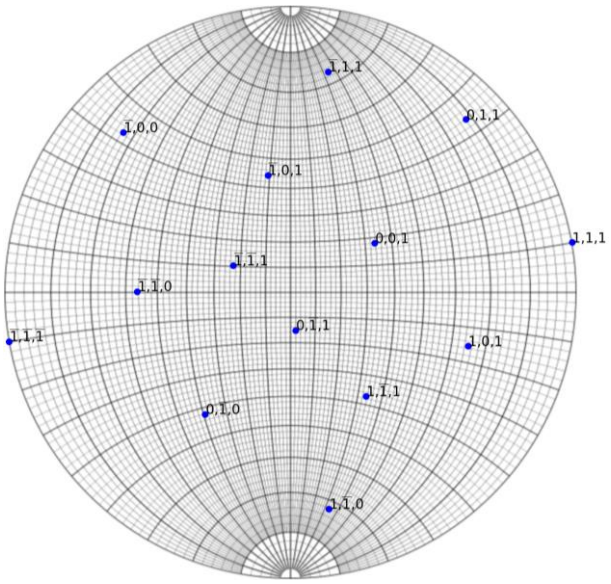


*Figure 2. 11 : Projection stéréographique d'un grain γ de TiAl*

Une fois que nous avons réalisé la projection stéréographique du grain cristallin considéré, il est alors possible d'indexer les dislocations, c'est-à-dire de déterminer leur vecteur de Burgers. Pour cela, on utilise la condition d'extinction $\vec{g}.\vec{b} = 0$. A titre d'exemple, on peut voir Figure 2. 12 que pour $\vec{g} = \bar{1}1\bar{1}$, une famille de dislocation est visible alors que pour $\vec{g} = 001$, cette famille est éteinte. Le vecteur de Burgers de cette famille est donc $\vec{b} = \frac{a}{2}[1\bar{1}0]$. Enfin, on détermine le caractère de la dislocation en comparant le vecteur $\vec{b}$ et le vecteur $\vec{l}$ (vecteur ligne de la dislocation). Si $\vec{b}$ et $\vec{l}$ sont parallèle, alors les dislocations sont de caractère vis. En revanche, $\vec{b}$ et $\vec{l}$ sont perpendiculaires, alors les dislocations sont dites coin. Si la relation entre $\vec{b}$ et $\vec{l}$ est quelconque, alors les dislocations sont mixtes.

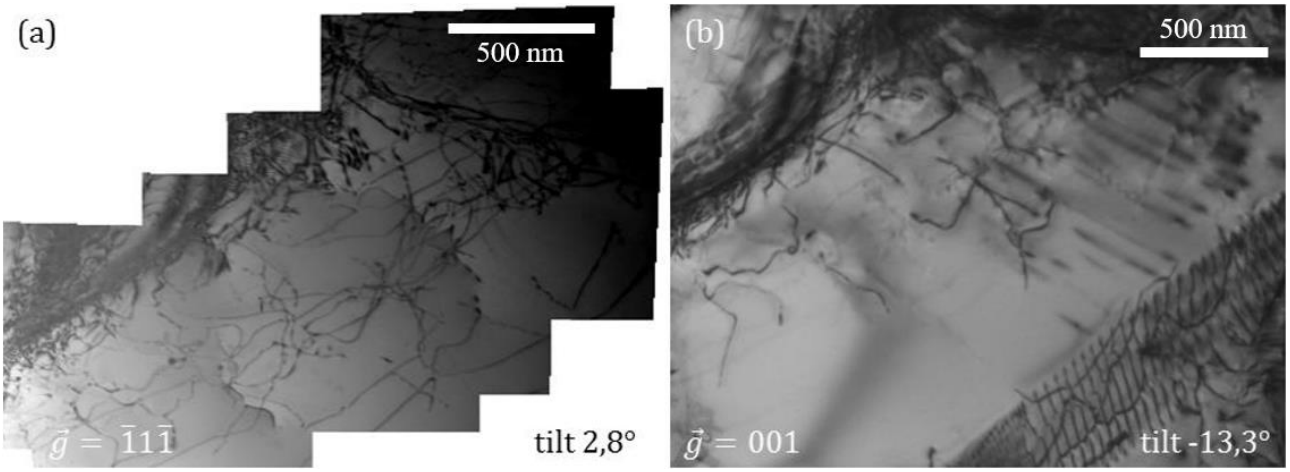


*Figure 2. 12 : Micrographie MET d'une même zone pour deux inclinaisons différentes*

### *1.6.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires*

Pour les mesures SIMS, nous avons collaboré avec l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines et particulièrement avec le Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC). L'analyseur ionique utilisé est un modèle IMS7f de marque CAMECA. Nous avons utilisé une source d'ions césium et un courant de balayage de 40 nA.

# 2. Méthodes numériques

Pour investiguer les phénomènes jusqu'à l'échelle atomique, encore peu accessible aux techniques expérimentales même les plus avancées, nous avons eu recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des défauts ponctuels indépendants (ADPI). Nous présentons ces techniques ci-dessous.

## 2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

À l'échelle atomique, la matière ne peut pas être décrite à l'aide de la mécanique newtonienne. Les objets à l'échelle atomique ne sont alors plus décrits comme ayant une position et une quantité de mouvement mais comme étant à la fois une onde et un corpuscule. On décrit alors le comportement des atomes au moyen de la mécanique quantique. L'état d'un système quantique (atome, molécule, ensemble de molécules, solides, *etc.*) ainsi que ses propriétés sont alors déterminés par sa fonction d'onde $|\Psi\rangle$, qui représente l'état quantique dudit système. Cette fonction d'onde permet de connaître la probabilité de présence d'une particule au voisinage de la position $r$ à un instant $t$.

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT développée par Hohenberg, Kohn et Sham en 1965 [1] (qui leur a valu le prix Nobel en 1998) permet de décrire l'état fondamental d'un système de $N_n$ noyaux et $N_e$ électrons en termes de fonctions d'ondes dépendants uniquement de la densité électronique du système $n(r)$ et non plus en termes de fonctions d'onde électroniques. Le principal intérêt de cette méthode est de remplacer le formalisme de Schrödinger, compliqué à résoudre, par un formalisme plus simple, en théorie. Actuellement, la DFT couplée aux moyens de calcul modernes permet de décrire des systèmes constitués de plusieurs centaines d'atomes contenant plusieurs milliers d'électrons. Cette technique permet donc d'étudier un grand nombre de propriétés physiques des matériaux pour un coût numérique raisonnable.

### *2.1.1. Équation de Schrödinger et approximations*

La fonction d'onde d'un système composé d'un grand nombre d'atomes dépend des différentes variables d'espace de chaque électron et de chaque noyau, du nombre d'électrons et de noyaux et du spin de chaque particule. Elle doit satisfaire l'équation fondamentale stationnaire de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger définie comme :

$$\widehat{\mathcal{H}}|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle = \hat{E}|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle$$

Cette équation est non relativiste, indépendante du temps et s'applique pour un système de particules (noyaux et électrons) en interaction. $|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle$ est la fonction d'onde du système dans laquelle $\{\boldsymbol{R}_I\}$ est l'ensemble des coordonnées des noyaux et $\{\boldsymbol{x}_i\}$ est l'ensemble des cordonnées des électrons. E est l'énergie totale du système et $\widehat{\mathcal{H}}$ est le Hamiltonien du système défini par :

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \boldsymbol{\nabla}_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\boldsymbol{\nabla}_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|}$$

On peut réécrire ce Hamiltonien de manière simplifiée :

$$\widehat{\mathcal{H}} = \hat{T}_{e^-} + \hat{V}_{e^- - N} + \hat{V}_{e^- - e^-} + \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N}$$

Où $\hat{T}_{e^-}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons en interaction, $\hat{V}_{e^- - N}$ est l'opérateur d'énergie potentielle associée aux interactions entre les électrons et les noyaux, $\hat{V}_{e^- - e^-}$ est l'opérateur d'énergie potentielle associée aux interactions entre les électrons, $\hat{T}_N$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux en interaction et $\hat{V}_{N-N}$ est l'opérateur d'énergie potentielle associée aux interactions entre les noyaux.

Cependant, la résolution de cette équation n'est possible que pour des systèmes possédant un nombre restreint d'atomes. Un certain nombre d'approximations sont alors utilisées pour essayer de simplifier le problème et d'obtenir une solution.

#### *2.1.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer*

L'approximation de Born-Oppenheimer a été proposée dans le cadre de la mécanique quantique appliquée aux molécules. Les électrons étant beaucoup plus légers que les noyaux, leur mouvement est très rapide par rapport à celui des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer permet donc de considérer que les noyaux sont fixes et que le mouvement des électrons du système est découplé de celui des ions. Le terme $\hat{T}_N$ associé à l'énergie cinétique des noyaux devient alors négligeable devant les autres termes.

De plus, on définit $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{e^- - N} + \hat{V}_{e^- - ext}$, l'opérateur d'énergie potentielle associée aux interactions entre les électrons et les noyaux et entre les électrons et un potentiel extérieur.

Il est alors possible de réécrire le Hamiltonien du système comme :

$$\widehat{\mathcal{H}} = \hat{T}_{e^-} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e^- - e^-} + \hat{V}_{N-N} = \widehat{\mathcal{H}}_e + \hat{V}_{N-N}$$

Où $\widehat{\mathcal{H}}_e$ représente le Hamiltonien électronique composé des opérateurs d'énergie cinétique des électrons et d'énergie potentielle des interactions électron – électron et électron – noyau et électron – extérieur.

La dynamique des électrons et des noyaux étant décorrélée, la fonction d'onde totale du système peut donc s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire (associée aux noyaux) et d'une fonction d'onde électronique (associée aux électrons) :

$$|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle = |\Psi_N(\{\boldsymbol{R}_I\})\,.\,\Psi_{e^-}(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle$$

En combinant les deux équations précédentes on obtient alors :

$$\widehat{\mathcal{H}}\left|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\right\rangle = \left[\widehat{\mathcal{H}}_e + \hat{V}_{N-N}\right]\left|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\right\rangle = \widehat{\mathcal{H}}_e|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle + \hat{V}_{N-N}|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle$$

donc

$$E|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle = E_e(\{\boldsymbol{R}_I\})\,|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle + E_N(\{\boldsymbol{R}_I\})\,|\Psi(\{\boldsymbol{R}_I\},\{\boldsymbol{x}_i\})\rangle$$

$$\Rightarrow E = E_e(\{\boldsymbol{R}_I\}) + E_N(\{\boldsymbol{R}_I\})$$

L'énergie totale du système peut donc être décomposée comme la somme de l'énergie associée aux électrons $E_e$ et celle associée aux noyaux $E_N$.

Etant donné que l'on est dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la dynamique des noyaux est découplée de celle des électrons. On peut constater que la détermination de l'énergie totale du système revient alors à résoudre l'équation de Schrödinger électronique $\hat{\mathcal{H}}_e|\Psi_e\rangle = E_e|\Psi_e\rangle$ à une constante près $E_N$, qui vient de la contribution des noyaux.

#### *2.1.1.2. L'approximation orbitale*

A ce stade, l'équation de Schrödinger électronique n'est toujours pas résoluble. Une seconde approximation est nécessaire. Intéressons-nous à la définition de la fonction d'onde électronique. La fonction d'onde d'un système contenant $N_e$ électrons dépend de la position de ces électrons. Cette fonction d'onde peut alors être vue comme le produit de $N_e$ fonctions d'onde mono-électronique, chacune associée à un électron du système :

$$\Psi_e(\{\boldsymbol{r}_i\}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(r_i)$$

Ce développement est connu sous le nom de produit de Hartree.

Dans cette formulation, les interactions entre les électrons ne sont pas prises en compte. Il est possible de contourner ce problème en prenant en compte ces interactions à l'aide d'un potentiel qui agit sur chacune des fonctions d'onde mono-électronique. La solution est alors de la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \sqrt{\frac{1}{N_e}} \begin{bmatrix} \phi_1(x_1) & \cdots & \phi_{N_e}(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_{N_e}) & \cdots & \phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{bmatrix}$$

Nous devons alors résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant ce type de fonction.

### *2.1.2. Théorèmes fondateurs de la DFT*

L'idée originelle de la DFT est de réécrire l'équation de Schrödinger sous une forme mathématique plus simple. Alors que c'est la fonction d'onde qui permet de décrire un système en mécanique quantique, en DFT, c'est la densité électronique $n(\boldsymbol{r})$ qui est utilisée. Cette fonction dépend uniquement des trois variables de l'espace $x, y$ et $z$. Ainsi, on peut décrire un système et connaître son énergie en résolvant une équation à trois variables d'espace et plus $N_e$ variables comme c'est le cas en mécanique quantique.

#### *2.1.2.1. Théorème d'existence de Hohenberg et Kohn*

La DFT est basée sur des théorèmes [2] dont l'énoncé du premier est le suivant :

*Pour tout système de particules en interactions soumis à l'action d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$, ce potentiel est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité de particules du système dans son état fondamental $n_0(\boldsymbol{r})$.*

Cela signifie que, dans le cas d'un gaz d'électrons libres soumis à un potentiel externe généré par un ensemble de noyaux en interactions et supposés fixes par l'approximation de Born-Oppenheimer, ce potentiel externe est défini de manière unique par la densité électronique du système. De manière évidente, la réciproque est

vraie : la donnée du potentiel permet de déterminer la densité de particules du système. Il existe donc une relation univoque entre les deux quantités.

*2.1.2.2. Théorème variationnel de Hohenberg et Kohn*

Le second théorème [1] précise que :

*Pour tout système de particules en interaction soumis à l'action d'un potentiel externe, il existe une fonctionnelle exprimant l'énergie totale du système en fonction de sa densité. Ainsi, pour tout potentiel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $n_0(\boldsymbol{r})$.*

Dans notre cas, le potentiel extérieur est le potentiel $V_{N-e^-}$ généré par les noyaux du système et s'exerce sur les électrons. Il est donc possible de reformuler le théorème :

$$\Delta E[n(\boldsymbol{r})] = 0 \Leftrightarrow E_0 = E[n_0(\boldsymbol{r})] \leq E[n(\boldsymbol{r})]$$

Ainsi, en se basant sur les deux théorèmes, on peut exprimer la fonctionnelle de la densité du système comme (la notation HK symbolise le théorème d'unicité de Hohenberg et Kohn) :

$$\begin{aligned} E_{HK}[n(\boldsymbol{r})] &= T_{e^-}[n(\boldsymbol{r})] + E_{e^- - e^-}[n(\boldsymbol{r})] + E_{N-e^-}[n(\boldsymbol{r})] + E_{N-N} \\ &= F_{HK}[n(\boldsymbol{r})] + E_{N-e^-}[n(\boldsymbol{r})] + E_{N-N} \\ &= F_{HK}[n(\boldsymbol{r})] + \int V_{ext} n(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} + E_{N-N} \end{aligned}$$

Où $F_{HK}[n(\boldsymbol{r})]$ est la fonctionnelle universelle, indépendante du potentiel extérieur, identique pour tous les systèmes contenant le même nombre d'électrons.

*2.1.2.3. Approche de Kohn-Sham*

Bien que les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn simplifient grandement l'étude d'un système de particules en interaction, certaines difficultés subsistent notamment en ce qui concerne l'expression de l'énergie cinétique des électrons ou le terme énergétique d'échange-corrélation.

Pour pallier ses difficultés, Kohn et Sham proposent, en 1965, une nouvelle approche qui consiste à considérer que, pour tout système de particules en interaction, il existe un système ayant le même nombre de particules n'interagissant pas [2, 3]. Cette approche repose sur deux hypothèses. La première hypothèse est que la densité électronique du système de particules sans interactions est la même que la densité électronique du système de particules en interaction (grâce à l'action d'un potentiel effectif $V_{KS}(\{\boldsymbol{x}\})$. La seconde hypothèse porte sur la composition de l'Hamiltonien du système effectif. Il est constitué de la même manière que pour le système de particules en interaction, c'est-à-dire d'un opérateur d'énergie cinétique et d'un potentiel effectif $V_{KS}$. Il s'exprime alors comme :

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{KS} &= \hat{T}_{s,e^-} + \hat{V}_{KS}(\boldsymbol{r}, n_0(\boldsymbol{r})) + \hat{V}_{N-N} \\ \widehat{\mathcal{H}}_{KS} &= \hat{T}_{s,e^-} + \hat{V}_H\big(n_0(\boldsymbol{r})\big) + \hat{V}_{ext}(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_{XC}(n_0(\boldsymbol{r})) \end{aligned}$$

Cette équation est l'équation de Kohn-Sham, où $\hat{T}_{s,e^-}$ est l'opérateur d'énergie cinétique d'un électron sans interaction et $\hat{V}_H(n_0(\boldsymbol{r}))$ est le potentiel de Hartree qui matérialise la partie classique de l'interaction de l'électron avec lui puisque les électrons sont indépendants les uns des autres.

L'énergie totale du système est alors la somme des $N_e$ valeurs d'énergies obtenues en résolvant l'équation de Kohn et Sham précédente. La fonctionnelle du système peut alors être réécrite :

$$E_{KS}[n_0(\boldsymbol{r})] = T_{s,e^-}[n_0(\boldsymbol{r})] + E_H[n_0(\boldsymbol{r})] + E_{N_e}[n_0(\boldsymbol{r})] + E_{N-N} + E_{XC}[n_0(\boldsymbol{r})]$$

Où $E_H[n_0(\boldsymbol{r})]$ est l'énergie de Hartree qui correspond à la partie classique de l'interaction entre les électrons et $E_{XC}[n_0(\boldsymbol{r})]$ regroupe la contribution quantique de corrélation et d'échange, que l'on ne prend pas en compte dans le terme de Hartree. Son expression est la suivante :

$$E_{XC}[n_0(\boldsymbol{r})] = T_{e^-}[n_0(\boldsymbol{r})] - T_{s,e^-}[n_0(\boldsymbol{r})] + E_{int,e^-e^-}[n_0(\boldsymbol{r})] - E_H[n_0(\boldsymbol{r})]$$

Dans cette approche de Kohn et Sham, tous les opérateurs de la fonctionnelle sont connus à l'exception du terme d'échange-corrélation. Le fait de ne pas connaitre la forme exacte de ce terme implique que nous ne sommes pas en mesure de calculer l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique associée pour un système constitué de plusieurs électrons. À ce jour, il n'existe que des expressions approchées. Nous présentons deux d'entre elles dans la suite.

En considérant que le terme d'échange-corrélation est connu, il devient possible de rechercher des solutions. On peut alors retrouver le jeu d'équations de Kohn et Sham [2] en utilisant le principe variationnel (approche de Lagrange avec contrainte). La contrainte est donnée par le nombre d'électrons dans le système :

$$N_e = \int n(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}$$

Ce qui donne l'équation de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v^{eff}\right)\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

où

$$v^{eff}(\boldsymbol{r}) = v_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\boldsymbol{r})}$$

La forme de la densité électronique recherchée est alors :

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} f_i |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2$$

Où $f_i$ est le terme d'occupation des niveaux ($f_i \in [0,1]$). Les $\phi_i$ sont des fonctions d'onde mono-électroniques et les $\varepsilon_i$ représentent l'énergie associée aux $\phi_i$. L'équation de Kohn-Sham donne des fonctions propres du type « fonctions d'ondes à un électron » et leurs valeurs propres associées. Cependant, il n'y a pas de lien entre ces

valeurs propres et ces vecteurs propres et les vraies fonctions d'ondes et les énergies associées. Les valeurs propres, solutions de l'équation mono-électronique de Kohn-Sham ne correspondent pas aux énergies d'excitation du système après ajout ou retrait d'un électron. L'énergie totale du système ne correspond, en effet, pas à la somme des $\varepsilon_i$ comme cela devrait être le cas si elles représentaient réellement les énergies des vraies fonctions d'ondes électroniques du système.

### *2.1.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation*

Il existe plusieurs approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ici, nous présentons succinctement deux d'entre elles. Pour nos calculs, nous avons utilisé uniquement la seconde approximation, celle du gradient généralisé (GGA).

#### *2.1.3.1. Approximation locale de la densité (LDA)*

L'approximation locale de la densité est l'approximation historique de la fonctionnelle d'échange-corrélation [5]. À l'origine, elle a été développée pour des systèmes dont la densité électronique variait peu ou pas et présentant donc une faible corrélation. Un exemple d'un tel système est le gaz d'électron homogène. La fonctionnelle d'échange-corrélation est donc de la forme :

$$E_{XC}^{LDA} = \int n(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_{XC}[n(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r}$$

où $\varepsilon_{XC}$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron du gaz d'électrons homogène.

Elle peut alors être séparée en deux contributions : l'énergie d'échange $\varepsilon_X$ et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C$. Ainsi, on a alors :

$$\varepsilon_{XC}[n(\boldsymbol{r})] = \varepsilon_X[n(\boldsymbol{r})] + \varepsilon_C[n(\boldsymbol{r})] = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{6[n(\boldsymbol{r})]}{\pi}} + \varepsilon_C[n(\boldsymbol{r})]$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, la contribution d'échange peut être calculée de manière analytique, contrairement à la contribution de corrélation. Il existe plusieurs expressions de cette fonction, notamment l'expression de Vosko et al. [4] ou celle de Perdrew et Zunger [3].

Cette approximation est beaucoup utilisée en physique du solide et notamment pour des systèmes où la densité électronique varie peu, comme c'est le cas des isolants ou des semi-conducteurs. Elle donne de bons résultats, mais tend à surestimer les forces de liaisons chimiques dans les solides et ainsi à sous-estimer les paramètres de maille et surestimer les énergies de formation. Bien qu'elle soit encore utilisée, une autre famille de fonctionnelles est aujourd'hui plus largement utilisée, la GGA.

#### *2.1.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)*

L'idée de l'approximation du gradient généralisé est d'aller au-delà de l'approximation locale en prenant en compte la variation de densité électronique dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Son expression est la suivante :

$$E_{XC}^{GGA} = \int n[(\boldsymbol{r})]\varepsilon_{XC}[n(\boldsymbol{r}), \nabla n(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r}$$

De la même façon que pour l'approximation locale, il existe plusieurs formes analytiques de $E_{XC}^{GGA}$ telles que la GGA PW91 (Perdew et Wang) [5] ou encore la GGA PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof) [6]. En règle générale, la GGA donne des résultats plus en accord avec l'expérience que la LDA.

### *2.1.4. Méthode de résolution auto-cohérente*

Toujours dans cette dynamique d'essayer de trouver une solution à l'équation de Kohn-Sham, nous pouvons constater que les termes $\hat{V}_H$ et $\hat{V}_{XC}$ dépendent de la densité $n_0(\boldsymbol{r})$ qui dépend elle-même des fonctions d'onde mono-électroniques de Kohn-Sham. Cela signifie que nous devons connaître la solution $\phi_i(\boldsymbol{r}_i)$ $(i \in \{1, \dots, N_e\}$ de l'équation afin de pouvoir résoudre cette même équation. Afin de contourner cette difficulté, une méthode de résolution auto-cohérente est utilisée. On part alors de la connaissance de la structure cristallographique et de nature chimique des atomes (nombres d'électrons, magnétisme). Une densité initiale $\rho_{i=1}$ est alors construite. Cela permet de construire une première version des potentiels dépendants de la densité $\rho_1$. On peut alors calculer le Hamiltonien de Kohn et Sham $\widehat{\mathcal{H}}_{KS,1}$. Il est alors possible de résoudre l'équation de Kohn-Sham et de déterminer la base de fonction d'ondes $\phi_i(\boldsymbol{r})_1$ en minimisant la valeur de l'énergie $\varepsilon_1$. Ensuite, avec les grandeurs calculées, on peut construire la nouvelle densité électronique $\rho_2 = \sum_{N_e}\langle\phi_i(\boldsymbol{r})|\phi_i(\boldsymbol{r})\rangle$. Cette valeur est alors comparée à la densité avec laquelle $\widehat{\mathcal{H}}_{KS,1}$ a été calculée. On compare alors la valeur d'entrée à la valeur de sortie. Il est possible de définir une consigne $\delta$ sur l'énergie totale du système par exemple. Ainsi, lorsque la différence entre l'énergie totale au rang $n$ et rang $(n-1)$ est inférieure à $\delta$, on considère que la valeur d'énergie obtenue est convergée. La boucle auto-cohérente continue tant que le critère de convergence n'est pas atteint.

### *2.1.5. Approximation des électrons de cœur et notion de pseudo-potentiels*

Lorsque l'on fait des calculs à l'échelle atomique en DFT, on s'intéresse aux fonctions d'onde des électrons d'un système constitué d'atomes. En particulier, il est possible que le système soit constitué d'atomes possédant chacun un nombre différent d'électrons. Afin de simplifier la description du système, on peut classer les électrons de n'importe quel atome en deux catégories :

- Les électrons de cœur qui ne forment pas de liaisons chimiques. Ils sont fortement liés au noyau et donc fortement localisés autour de celui-ci. Ils sont dits « inertes » ou « gelés ».
- Les électrons de valence qui sont responsables des liaisons chimiques avec les atomes environnants et de la nature des liaisons. Ces électrons sont plus ou moins délocalisés par rapport au noyau.

Les électrons de cœur étant fortement localisés au niveau du noyau et peu couplés avec les électrons de valence, on peut alors traiter ces deux types d'électrons de manière indépendante. Cela se traduit alors par l'orthogonalité des fonctions d'onde des deux types d'électrons. C'est le principe proposé par Herring [7]. On a alors :

$$\langle\phi_i^v(\boldsymbol{r})|\phi_j^c(\boldsymbol{r})\rangle = 0, \forall\ (i,j) \in \{1, \dots, N_v\} \times \{1, \dots, N_c\}$$

Les fonctions d'onde peuvent donc être construites de façon à être orthogonales l'une par rapport à l'autre. Supposons une base de fonctions d'onde pour les électrons de cœur $\boldsymbol{\mathcal{B}_c} = \phi_j^c(\boldsymbol{r})$ et une base de fonctions d'onde quelconque $\boldsymbol{\mathcal{B}} = \zeta_i(\boldsymbol{r})$ que l'on a construit sur la base de considérations géométriques. Afin d'orthogonaliser les deux bases, on peut projeter les vecteurs de la base $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ dans une seconde base de fonctions d'onde $\boldsymbol{\mathcal{B}_v} = \{\alpha_i(\boldsymbol{r})\}$ telle que :

$$|\alpha_i(\boldsymbol{r})\rangle = |\zeta_i(\boldsymbol{r})\rangle - \sum_{j=\{1,\dots,N_c\}} \langle\phi_j^c(\boldsymbol{r})\,|\zeta_i(\boldsymbol{r})\,|\phi_j^c(\boldsymbol{r})\rangle$$

Ainsi, l'ensemble des fonctions $\alpha_i(\boldsymbol{r})$ sont orthogonales aux fonctions d'onde de la base $\boldsymbol{\mathcal{B}_c}$ de telle manière que $\langle \alpha_i((\boldsymbol{r}))|\phi_j^c(\boldsymbol{r})\rangle = 0$. Il est alors possible d'exprimer les fonctions d'onde des électrons de valence comme une combinaison linéaire des vecteurs de la base $\boldsymbol{\mathcal{B}_v}$ :

$$|\phi_k^v(\boldsymbol{r})\rangle = \sum_i c_i|\alpha_i(\boldsymbol{r})\rangle = \sum_i c_i|\zeta_i(\boldsymbol{r})\rangle - \sum_i \sum_{j=\{1,\dots,N_c\}} c_i \left\langle \phi_j^c(\boldsymbol{r})|\zeta_i(\boldsymbol{r})\right. \left|\phi_j^c(\boldsymbol{r})\right\rangle$$

On peut alors définir l'idée de pseudo-potentiel. Il s'agit de remplacer les électrons de cœur par un potentiel afin pouvoir calculer plus facilement et plus rapidement les propriétés physiques des systèmes étudiés. Les fonctions d'onde des électrons de valence doivent satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{\mathcal{H}}|\phi_k^v(\boldsymbol{r})\rangle = \varepsilon_k^v|\phi_k^v(\boldsymbol{r})\rangle$$

Et, à l'aide des trois équations précédentes, on peut écrire :

$$\widehat{\mathcal{H}}\sum_i c_i|\zeta_i\rangle - \sum_i \sum_{j=\{1,\dots,N_c\}} c_i\left(\varepsilon_k^v - \varepsilon_j^c\right)\left\langle \phi_j^c(\boldsymbol{r})|\zeta_i(\boldsymbol{r})|\phi_j^c(\boldsymbol{r})\right\rangle = \varepsilon_k^v \sum_i c_i|\zeta_i(\boldsymbol{r})\rangle$$

Il est alors possible de construire un pseudo-potentiel en *ab-initio*, c'est-à-dire sans ajuster les paramètres sur des valeurs expérimentales. Cependant, la construction d'un pseudo-potentiel n'est pas unique et on peut choisir une forme permettant de simplifier les calculs et l'interprétation des résultats de structure électronique.

Les premiers pseudo-potentiels ont été introduits par Hamann, Schluter et Chiang [8] et sont dits à *normes conservées*. Ils respectent les critères suivants :

- Les valeurs propres associées aux fonctions propres $\phi^v(\boldsymbol{r})$ et celles associées aux pseudo-fonctions propres $\tilde{\phi}^v$ sont identiques pour une configuration atomique donnée,
- Les fonctions d'ondes $\phi_k^v(\boldsymbol{r})$ et $\tilde{\phi}_k^v(\boldsymbol{r})$ sont égales à partir d'un rayon $r_C$ du noyau atomique,
- Les dérivées logarithmiques de $\phi_k^v(\boldsymbol{r})$ et $\tilde{\phi}_k^v(\boldsymbol{r})$ sont égales en $r_C$, de même que les dérivées énergétiques des dérivées logarithmiques des fonctions,
- La densité électronique intégrée sur un volume $\mathcal{V}$ délimité par une sphère de rayon $r_C$ pour chaque fonction d'onde $\phi_k^v(\boldsymbol{r})$ est égale à la densité électronique intégrée sur le même volume pour chaque pseudo-fonction associée $\tilde{\phi}_k^v(\boldsymbol{r})$.

L'idée derrière les pseudo-potentiels est de construire des pseudo-fonctions douces mais précises. En utilisant des pseudo-potentiels à formes conservées, on construit des pseudo-fonctions précises qui décrivent précisément les propriétés des électrons de valence du système, mais l'on sacrifie la douceur des pseudo-fonctions.

Il existe également d'autres catégories de pseudo-potentiels :

- Les pseudo-potentiels ultra-doux (USPP), développés par Vanderbilt et al. [9 – 11]. Cette approche est très similaire à la technique des pseudo-potentiels à normes conservées, si ce n'est que la charge à l'intérieur de la sphère de rayon $r_C$ (la norme) n'est pas conservée. Ainsi, on ne respecte que la condition d'égalité entre les fonctions d'onde $\phi_k^v(\boldsymbol{r})$ et $\tilde{\phi}_k^v(\boldsymbol{r})$ et l'on peut prendre une valeur de $r_C$ plus grande que celle qui est imposée dans le cas des pseudo-fonctions à normes conservées.

- Les pseudo-potentiels générés avec la méthode PAW (Projector Augmented Waves) développée par Blöchl [12]. Cette méthode est similaire à celle permettant de générer des pseudo-potentiels à normes conservées. Les fonctions d'onde sont développées sur deux bases de fonctions différentes selon la région de l'espace : des sphères de rayon $r_C$ centrées sur les atomes et la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde du système sont représentées par des pseudo-fonctions construites sur une base d'ondes planes. L'originalité de la méthode PAW réside dans le fait d'utiliser une base de fonctions d'onde atomiques pour construire les pseudo-fonctions de la région proche des noyaux.

Il existe d'autres méthodes permettant d'exprimer les fonctions d'onde d'un système comme la méthode APW (Augmented Planes Waves) et les développements associés ($LAPW$ ou $LAPW + lo$). Cette méthode consiste à développer de fonctions d'ondes sur deux bases de fonctions distinctes en fonction de la région de l'espace.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé les pseudo-potentiels PAW développés par VASP.

## 2.2. Systèmes périodiques

### *2.2.1. Représentation des systèmes périodiques*

Un cristal est un arrangement périodique d'atomes dans les trois directions de l'espace à grande échelle. Il est formé d'un motif associé à un réseau, lui-même décrit dans une base de vecteurs $(\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3)$. Sur chaque nœud du réseau, on retrouve un motif qui peut être constitué d'un ou plusieurs atomes. L'association d'un nœud du réseau de la base de vecteur avec un motif est appelée maille. Étant donnée sa périodicité, le cristal est inchangé si l'on lui applique une translation $\boldsymbol{\mathcal{T}}$ combinaison linéaire des vecteurs de la base du réseau :

$$\boldsymbol{\mathcal{T}}_N = N_1\boldsymbol{a}_1 + N_2\boldsymbol{a}_2 + N_3\boldsymbol{a}_3$$

où $N_1$, $N_2$ et $N_3$ sont des entiers.

Dans le code DFT que nous utilisons, nous nous servons des symétries pour réécrire l'équation de Kohn-Sham et réduire le temps de calcul. En effet, étant donné que le cristal est périodique, cela implique que le potentiel effectif $V_{eff}(\boldsymbol{r})$ ressenti par chacun des électrons sera, lui aussi, périodique et invariant par translation $\boldsymbol{\mathcal{T}}_N$. Ainsi, on a :

$$\hat{V}_{eff}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{\mathcal{T}}_N) = \hat{V}_{eff}(\boldsymbol{r})$$

### *2.2.2. Théorème de Bloch*

Les électrons de Bloch sont des électrons soumis à un potentiel effectif périodique. La périodicité du potentiel auquel ils sont soumis confère aux états stationnaires de ces électrons de Bloch une propriété remarquable comme le précise le théorème de Bloch dont l'énoncé est le suivant :

Les états propres $\psi$ du Hamiltonien à un électron soumis à un potentiel effectif périodique peuvent être choisis sous la forme d'ondes planes que multiplient une fonction $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ ayant une périodicité identique à celle du réseau de Bravais :

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

où $\boldsymbol{k} = \frac{n_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$ est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin (dit vecteur d'onde de Bloch), $n$ est l'indice de la bande électronique et les vecteurs $\boldsymbol{b}_i$ sont les vecteurs dans l'espace

réciproque des vecteurs de la base du réseau de Bravais tels que $\{\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3\} = \{\frac{2\pi}{V}\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3, \frac{2\pi}{V}\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1, \frac{2\pi}{V}\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2\}$. La relation entre le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ et les vecteurs de la base réciproque découle des conditions périodiques de Born-von Karman.

De plus, le fait que $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ soit périodique implique que :

$$u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{T}} u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

Ainsi, on a alors :

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{T}} \psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

Les fonctions d'onde du système sont, elles aussi, périodiques. En conséquence, la boite simulation peut être répliquée périodiquement. Ainsi, l'étude des systèmes sans défauts peut être réalisée simplement à l'aide d'une maille élémentaire. En revanche, lorsque l'on ajoute un défaut dans la structure, il faut s'assurer que le défaut présent dans la boite de simulation n'interagira (interactions électroniques et élastiques) pas avec le défaut présent dans la boite voisine, reproduite par périodicité. Ainsi, les boites de simulation comportent un plus grand nombre d'atomes dans les cas où l'on étudie des défauts.

### *2.2.3. Base d'ondes planes et critères de convergence*

Afin de pouvoir utiliser simplement ces fonctions de Bloch, l'idée est de trouver des solutions sous la forme de fonctions $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, décomposées en séries de Fourier dont les vecteurs d'onde $\boldsymbol{G}$ sont contenus dans l'espace réciproque de la boite de simulation définie par les vecteurs de la base $(\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3)$ :

$$u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_{\boldsymbol{G} \in ZB} c_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{G}) e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}$$

où $\Omega_c$ est le volume de la boite de simulation, la somme est réalisée sur la première zone de Brillouin (ZB). Cette décomposition en série de Fourier permet alors de réécrire la fonction d'onde $\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ :

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_{\boldsymbol{G} \in ZB} c_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{G}) e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\boldsymbol{r}}$$

En principe, la somme s'effectue sur un nombre infini d'ondes planes. Cependant, pour des raisons pratiques et numériques, cette somme est tronquée et l'espace réciproque est discrétisé. Le premier critère utilisé pour définir à partir de quel vecteur d'onde la série de Fourier est tronquée est l'énergie de coupure $E_{cut}$. Ce critère est associé à l'énergie cinétique maximale des électrons qui sera prise en compte. Ainsi, on a :

$$E_{cut} \geq \frac{\hbar^2(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})^2}{2m_e}$$

Ainsi, si l'on augmente le paramètre $E_{cut}$, on augmente le nombre de vecteurs d'onde pris en compte dans l'expression de $u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ et donc la précision du calcul. Cependant, le temps de simulation (qui croit en $N^3$) augmente également pour atteindre la convergence de calcul. Le choix de $E_{cut}$ résulte donc d'un compromis entre précision souhaitée et temps de calcul disponible.

Dans notre cas, nous avons choisi un $E_{cut}$ de 400 eV pour les relaxations grossières et 500 eV pour des relaxations plus précises.

Le second critère pour définir à partir de quel vecteur d'onde la série de Fourier est tronquée est la finesse du découpage de la première zone de Brillouin. La discrétisation de l'espace réciproque utilisée dans ce travail est faite via la méthode de Monkhorst-Pack [13]. Elle consiste à créer un maillage homogène de l'espace réciproque. Cela signifie que les vecteurs d'onde $\boldsymbol{G}$ qui permettent de construire la base d'ondes planes sont équitablement répartis dans la première zone de Brillouin. La finesse de ce maillage est un critère permettant d'affiner les valeurs des grandeurs physiques d'intérêt. De la même manière que pour l'énergie de coupure, plus le maillage sera fin, plus les résultats de la simulation seront précis, mais plus le temps de calcul sera important.

## 2.3. Code basé sur l'approximation des défauts ponctuels indépendants

Au cours de ce projet de thèse, nous avons été amenés à utiliser un code de calcul basé sur l'approximation des défauts ponctuels indépendants afin de calculer des concentrations en défauts ponctuels en fonction de la température et de la stœchiométrie. Le code que nous avons utilisé a été développé par R. Besson (UMET, Lille) [14]. Nous présentons ici le principe de fonctionnement de ce code.

Il a été développé dans le but d'obtenir les taux de défauts (supposés indépendants) sur les divers sous-réseaux d'une structure cristalline ordonnée. Nous nous plaçons ici dans le formalisme grand canonique (GC).

### *2.3.1. Cas général : nombre quelconque de sous-réseaux*

Considérons un cristal composé d'atomes de deux types A et B et possédant un nombre donné de sous-réseaux. On distingue :

- Les sites en volume occupés préférentiellement par les atomes A, notés $\alpha_0$ et au nombre de $Q^{\alpha_0}$ ;
- Les sites en volume occupés préférentiellement par les atomes B, notés $\beta_0$ et au nombre de $Q^{\beta_0}$ ;

Il est également possible de prendre en compte d'autres sous-réseaux, comme ceux occupés par l'oxygène. Ici, nous ne présenterons que le cas d'un binaire. Le code permet d'étudier également un nombre quelconque d'espèces et de sous-réseaux.

Pour tous les sites (prenons le site $\alpha_i$ pour exemple), on définit le nombre d'atomes A sur le site $\alpha_i$, $n_A^{\alpha_i}$, le nombre d'atomes B sur le site $\alpha_i$, $n_B^{\alpha_i}$, et le nombre de lacunes (L) sur le site $\alpha_i$, $n_L^{\alpha_i}$. Ainsi, on peut définir $Q^{\alpha_i}$, le nombre total de sites $\alpha_i$ par :

$$Q^{\alpha_i} = n_A^{\alpha_i} + n_B^{\alpha_i} + n_L^{\alpha_i}$$

Et $n_A$ le nombre d'atomes A est alors donné par (somme sur les sous-réseaux $i$) :

$$n_A = \sum_{i \geq 0} \left[ n_A^{\alpha_i} + n_A^{\beta_i} \right]$$

Les nombres de sites $Q$ étant fixés, les deux équations précédentes induisent des contraintes entre les diverses quantités introduites précédemment. On se place alors dans l'hypothèse où le nombre de sites est fixe, ce qui qui revient à considérer qu'il existe une corrélation directe entre les nombres de sites et le volume (qui est fixe dans l'ensemble grand canonique). Il s'agit alors d'un calcul à volume constant où l'on néglige le volume de relaxation des défauts ponctuels. Une approche similaire consiste à travailler à pression constante, et donc à volume variable. C'est cette approche que nous avons utilisée dans ce travail.

On s'intéresse aux taux des différents défauts sur les divers sous-réseaux, définis comme (toujours dans l'exemple des sites $\alpha_i$) :

$$t_B^{\alpha_i} = \frac{n_B^{\alpha_i}}{Q^{\alpha_i}}$$

$$t_L^{\alpha_i} = \frac{n_L^{\alpha_i}}{Q^{\alpha_i}}$$

Dans l'ensemble grand canonique, le volume $V$ (ou la pression $P$), la température $T$ et le potentiel chimique de l'espèce $i$ $\mu_i$ sont maintenus constants. L'état du système, caractérisé par $(n_A^{\alpha_i}, n_B^{\alpha_i}, n_L^{\alpha_i}, n_A^{\beta_i}, n_B^{\beta_i}, n_L^{\beta_i})$ a pour probabilité :

$$p = \frac{1}{Z} e^{-[E-\mu_A n_A - \mu_B n_B]/k_B T}$$

Toujours dans l'hypothèse des défauts indépendants, cela signifie qu'il existe un ensemble Ω d'états similaires tels que :

$$\Omega = \prod_{i\geq 0} C_{Q^{\alpha_i}}^{n_B^{\alpha_i}} C_{Q^{\alpha_i}-n_B^{\alpha_i}}^{n_L^{\alpha_i}} \prod_{i\geq 0} C_{Q^{\beta_i}}^{n_A^{\beta_i}} C_{Q^{\beta_i}-n_A^{\beta_i}}^{n_L^{\beta_i}}$$

La probabilité que le cristal possède un nombre de défauts donné est alors $\Pi = \Omega . p$. Ici, on suppose que l'entropie de vibration est factorisable. En effet, elle est indépendante du nombre de défauts, car on considère que tous les états possédant les mêmes nombres de défauts ont la même énergie, puisque les défauts sont indépendants. Nous ne la faisons donc pas apparaître, car elle n'influe pas sur les résultats.

L'idée est alors de chercher les valeurs les plus probables des nombres de défauts de type anti-sites et lacunes, qui rendent maximale la quantité $\Pi(n_B^{\alpha_i},\ n_L^{\alpha_i},\ n_A^{\beta_i},\ n_L^{\beta_i})$. Ainsi, on a :

$$\frac{\partial ln\Pi}{\partial n_B^{\alpha_i}} = 0 \ \Leftrightarrow \ \frac{n_B^{\alpha_i}}{n_A^{\alpha_i}} = \ e^{-\left[\frac{\partial E}{\partial n_B^{\alpha_i}} + \mu_A - \mu_B\right]/k_B T}$$

et

$$\frac{\partial ln\Pi}{\partial n_L^{\alpha_i}} = 0 \ \Leftrightarrow \ \frac{n_L^{\alpha_i}}{n_A^{\alpha_i}} = \ e^{-\left[\frac{\partial E}{\partial n_L^{\alpha_i}} + \mu_A\right]/k_B T}$$

Dans cette expression,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_B^{\alpha_i}}\right)_{V,T} = \bar{E}(B_{\alpha_i})$$

$$= E\left(n_A^{\alpha_i} = 1;\ n_B^{\alpha_i} = 1; n_L^{\alpha_i} = 0;\ n_B^{\beta_i};\ n_A^{\beta_i} = 0;\ n_L^{\beta_i} = 0\right) - E\left(n_A^{\alpha_i};\ 0; 0;\ n_B^{\beta_i};\ 0;\ 0\right)$$

Il s'agit finalement d'une variation d'énergie entre deux systèmes ne possédant pas les mêmes nombres d'atomes des deux types. C'est ce que nous appellerons, dans la suite, l'énergie « grand canonique ».

Si les défauts sont indépendants, on peut définir $E_f(B_{\alpha_i})$, l'énergie de formation du défaut d'anti-site B sur le sous-réseau $\alpha_i$, dépendant des potentiels chimiques, comme :

$$E_f(B_{\alpha_i}) = \frac{\partial E}{\partial n_B^{\alpha_i}} + \mu_A - \mu_B$$

Et $E_f(L_{\alpha_i})$, l'énergie de formation d'une lacune sur le sous-réseau $\alpha_i$ (la dérivation ne s'effectue pas à nombre d'atomes fixé) comme :

$$E_f(L_{\alpha_i}) = \frac{\partial E}{\partial n_L^{\alpha_i}} + \mu_A$$

Lorsque les défauts sont très peu nombreux, c'est-à-dire que l'on a $Q^{\alpha_i} \approx n_A^{\alpha_i}$ et $Q^{\beta_i} \approx n_B^{\beta_i}$, les expressions des taux des défauts se simplifient en :

$$t_B^{\alpha_i} = e^{-\left[\frac{\partial E}{\partial n_B^{\alpha_i}} + \mu_A - \mu_B\right]/k_B T}$$

et

$$t_L^{\alpha_i} = e^{-\left[\frac{\partial E}{\partial n_L^{\alpha_i}} + \mu_A\right]/k_B T}$$

Le formalisme présenté ici permet ainsi de calculer des concentrations volumiques en défauts élémentaires présents dans un composé ordonné.

### *2.3.2. Cas particulier : défauts en volume dans TiAl de structure $L1_0$*

Dans le cas particulier du composé TiAl, nous considérons uniquement deux types de sites $\alpha$ et $\beta$. En reprenant les expressions des nombres de défauts qui rendent maximale la quantité $\Pi(n_B^{\alpha_i},\ n_L^{\alpha_i},\ n_A^{\beta_i},\ n_L^{\beta_i})$ appliquées à TiAl et en inversant ces expressions, on obtient :

$$x_{Al}^{\beta} = \frac{e^{\frac{-E_f(Al_\beta)}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{-E_f(Al_\beta)}{k_B T}} + e^{\frac{-E_f(L_\beta)}{k_B T}}}$$

et

$$x(L_\alpha) = \frac{e^{\frac{-E_f(L_\alpha)}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{-E_f(Ti_\alpha)}{k_B T}} + e^{\frac{-E_f(L_\alpha)}{k_B T}}}$$

La concentration totale d'une espèce dans l'alliage s'exprime alors comme :

$$x_{Al} = \frac{x_{Al}^{\alpha} + x_{Al}^{\beta}}{x_{Al}^{\alpha} + x_{Al}^{\beta} + x_{Ti}^{\alpha} + x_{Ti}^{\beta}}$$

où

$$x_{Al}^{\alpha} = 1 - x_L^{\alpha} - x_{Ti}^{\alpha}$$

On a également :

$$x_{Al} = \frac{1 - x_L^{\alpha} - x_{Ti}^{\alpha} + x_{Al}^{\beta}}{2 - x_L^{\alpha} - x_L^{\beta}}$$

Cependant, il est important de noter que les potentiels chimiques et le volume du système ne peuvent pas prendre des valeurs quelconques, car la pression exercée sur le système doit demeurer nulle. À partir de sa définition thermodynamique :

$$P = \frac{k_B T}{V} lnZ$$

On peut en déduire que :

$$P = -\frac{k_B T}{2\Omega_{at}} ln \frac{n_{Al}^{\alpha} n_{Ti}^{\beta}}{(Q^{\alpha})^2} - \frac{1}{2\Omega_{at}} [E_{Al}^0 + E_{Ti}^0 - \mu_{Al} - \mu_{Ti}]$$

Or, tant que les concentrations des défauts sont faibles, on peut simplifier cette expression en :

$$P = -\frac{1}{2\Omega_{at}} [E_{Al}^0 + E_{Ti}^0 - \mu_{Al} - \mu_{Ti}]$$

Où $E_{Al}^0$ et $E_{Ti}^0$ sont les énergies des deux espèces dans le monocristal $L1_0$ parfait à 0 kelvin.

Si l'on applique la condition de pression nulle, on se retrouve alors avec une relation entre les potentiels chimiques des deux espèces :

$$E_{Al}^{0} + E_{Ti}^{0} = \mu_{Al} + \mu_{Ti}$$

Cela signifie que seule la différence entre potentiels chimiques est libre de varier. Cependant, on ne connaît pas leurs expressions, mais seulement la valeur de la somme des potentiels chimiques des deux espèces.

Dans les formules donnant les taux de défauts$x_{Al}^{\beta}$ et $x(L_{\alpha})$, les énergies de formation $E_f$ dépendent des potentiels chimiques dont les valeurs sont fixées par les contraintes liées à la composition chimique donnée et la pression imposée nulle. En règle générale, dans le cas d'un alliage de composition $A_x B_{(x-1)}$ avec x proche de la stœchiométrie, les potentiels chimiques s'expriment comme [15] :

$$\mu_A(x,T) = \mu_A(x,T=0) - T\tilde{\mu}_A(x)$$

La même formule peut s'appliquer pour le potentiel chimique de l'espèce B.

Si l'on prend maintenant le cas d'un alliage riche en l'espèce A ($x > 0{,}5$), afin d'évaluer les termes de la formule précédente, il nous faut savoir quel est le défaut prédominant entre l'anti-site $A_B$ et la lacune $L_B$.

- Dans le cas où l'anti-site $A_B$ est majoritaire, on a alors :

$$\mu_A(x,T=0) = \frac{1}{2}[E_A^0 + E_B^0 + \tilde{E}(A_\beta)]$$

$$\mu_B(x,T=0) = \frac{1}{2}[E_A^0 + E_B^0 - \tilde{E}(A_\beta)]$$

et

$$\tilde{\mu}_A(x) = -\frac{1}{2}k_B \ln(2x-1)$$

$$\tilde{\mu}_B(x) = -\frac{1}{2}k_B \ln\frac{[2(1-x)]^2}{(2x-1)}$$

- Dans le cas où la lacune $L_B$ est majoritaire, on a alors :

$$\mu_A(x,T=0) = E_A^0 + E_B^0 + \tilde{E}(L_\beta)$$

$$\mu_B(x,T=0) = -\tilde{E}(L_\beta)$$

et

$$\tilde{\mu}_A(x) = -k_B \ln \frac{2x-1}{x}$$

$$\tilde{\mu}_B(x) = -k_B \ln \frac{2x-1}{1-x}$$

Le cas du composé B se déduit de la même manière, par symétrie.

À température nulle, ces formules ont d'importantes conséquences, valables pour n'importe quel composé chimique AB ordonné :

- Le potentiel chimique de chaque espèce est constant de part et d'autre de la composition équi-atomique,
- Il n'y a pas de raison pour que les valeurs à gauche t à droite de la stœchiométrie soient les mêmes, le potentiel chimique de chaque espèce subit donc une discontinuité au passage de la composition $x = 0{,}5$ à $T = 0\ K$.

Cette propriété découle de l'hypothèse des défauts indépendants. Elle traduit le fait, qu'à température nulle, un écart à la stœchiométrie est accommodé par un unique type de défaut, et que, par conséquent, le gain d'énergie associé n'a pas de raison d'être symétrique de part et d'autre de la composition stœchiométrique.

Une incertitude est encore présente quant aux valeurs des potentiels chimiques dans le cas d'une composition équi-atomique. Ces valeurs peuvent être calculées de deux manières, soit en passant à la limite sur $T$ dans les expressions valables en température, soit par le calcul direct de l'énergie associée à chaque atome dans le cristal parfait à 0 K :

$$\mu_A\left(x = \frac{1}{2}, T = 0\right) = E_A^0$$

Dans notre cas, notre démarche s'est déroulée en deux étapes. Nous avons d'abord calculé l'énergie grand canonique des différents défauts à $T = 0K$, puis nous avons utilisé cette démarche, qui a été implémentée dans le code de R. Besson, ADPI, pour connaître les concentrations de ces défauts en température.

## Références bibliographiques


[1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Reviews*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, 1964.
[2] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Rewiews*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, 1965.
[3] J. Perdew, A. Zunger, *Physical Reviews*, vol. 23, n° B, p. 5048-5079, 1981.
[4] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, n° 8, p. 1200-1211 1980.
[5] Y. Wang, J. P. Perdew, *Physical Review B*, vol. 44, n° 24, p. 13298-13307, 1991.
[6] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, 1997.
[7] C. Herring, *Physical Review*, vol. 57, n° 12, p. 1169-1177, 1940.
[8] D. R. Hamann, M. S. Hlüter, C. Chiang, *Physical Review Letters*, vol. 43, 1979.
[9] D. Vanderbilt, *Physical Review B*, vol. 41, n° 11, p. 7892-7895, 1990.
[10] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Physical Review B*, vol. 43, n° 8, p. 6796-6799, 1991.
[11] K. Laasonen, K. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt, *Physical Review B*, vol. 47, n° 16, p. 10142-10153, 1993.
[12] P. E. Blöchl, *Physical Review B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, 1994.
[13] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Physical Review B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, 1976.
[14] R. Besson, Thèse de Doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Institut National Polythechnique de Grenoble, Saint-Etienne, 1997.
[15] J. Mayer, C. Elsässer, M. Fähnle, *Physica Status Solidi B*, vol. 191, n° 2, p. 283-298, 1995.

# Chapitre 3 : Caractérisations mécaniques

## 1. Introduction

Caractériser mécaniquement les matériaux constitue la première étape de l'étude. En effet, suivant le paramètre mécanique qui évolue (ductilité, limite d'élasticité …), il faudra orienter les investigations sur les phénomènes volumiques (mécanismes impliquant les dislocations), ou sur les phénomènes aux interfaces (décohésion aux joints de grains, rupture intergranulaire).

Ce premier chapitre de résultats est consacré à la caractérisation de trois matériaux modèles. En effet, ces trois matériaux sont identiques en composition, mais diffèrent en ce qui concerne leur teneur globale en oxygène. Ainsi, nous avons un premier alliage référencé S0 ayant une teneur en oxygène de 400 ppm mass., le second, S1 a une teneur en oxygène de 490 ppm mass., et le troisième, S3, de 1000 ppm mass.

Nous présentons ici la caractérisation mécanique de ces trois alliages. Puis, nous comparons ces trois alliages afin de repérer un éventuel effet de la teneur en oxygène globale sur les propriétés mécaniques. Par la suite, nous présentons une caractérisation complète de la modification des propriétés mécaniques après des traitements thermiques réalisés sous $O_2$ et $O_2$ + Ar à différentes températures et pendant différentes durées.

## 2. Composition chimique et microstructure des alliages S0, S1 et S3

Nous avons vu, dans le chapitre bibliographique, que la question de la modification des propriétés mécaniques de l'alliage TiAl par exposition à hautes températures avait été étudiée dans la littérature par différents auteurs et que ces derniers avaient proposé plusieurs explications à ce phénomène. Cependant, il n'existe pas de consensus sur la question, notamment à cause du fait que les microstructures des alliages d'étude sont souvent différentes. Or, nous savons que c'est la phase γ qui se déforme et que la phase $\alpha_2$ est assez mal comprise dû à sa très forte solubilité en interstitiels. Pour éviter que cette phase ait une influence sur notre étude, nous avons décidé de choisir des matériaux modèles de microstructure proche γ. Ces matériaux nous ont été fournis par Safran. Il s'agit de trois nuances de l'alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb dont la taille des grains γ est comprise entre 100 et 500 µm obtenus par fonderie. La phase $\alpha_2$ résiduelle est présente aux joints de grains et aux joints triples, mais également sous forme de lamelles à l'intérieur des grains. La différence entre ces trois nuances est leur teneur en oxygène. Nous nommerons respectivement S0, S1 et S3 dont les teneurs en oxygène sont de 400 ppm mass., 490 ppm mass. et 1000 ppm mass.

Les microstructures des alliages S0, S1 et S3 sont présentées Figure 3. 1, Figure 3. 2 et Figure 3. 3 respectivement. Plusieurs images de ces microstructures ont été faites par microscopie électronique à balayage. Ces photos nous ont ensuite permis d'estimer la proportion des phases présentes dans chaque alliage grâce à une analyse d'image. Il s'agit d'une estimation permettant de connaître une tendance plus que d'un résultat quantitatif. Ces estimations sont résumées dans le Tableau 3. 1. Nous pouvons ainsi constater qu'en tendance, le pourcentage de phase $\alpha_2$ augmente avec la teneur en oxygène.

*Tableau 3. 1 : Évolution du pourcentage de phase α_2 en fonction de la teneur en oxygène*

| Alliage | Teneur en oxygène (ppm mass.) | Pourcentage de phase $\alpha_2$ (%) |
|---|---|---|
| S0 | 400 | 0.5 |
| S1 | 490 | 1.7 |
| S3 | 1000 | 4.5 |

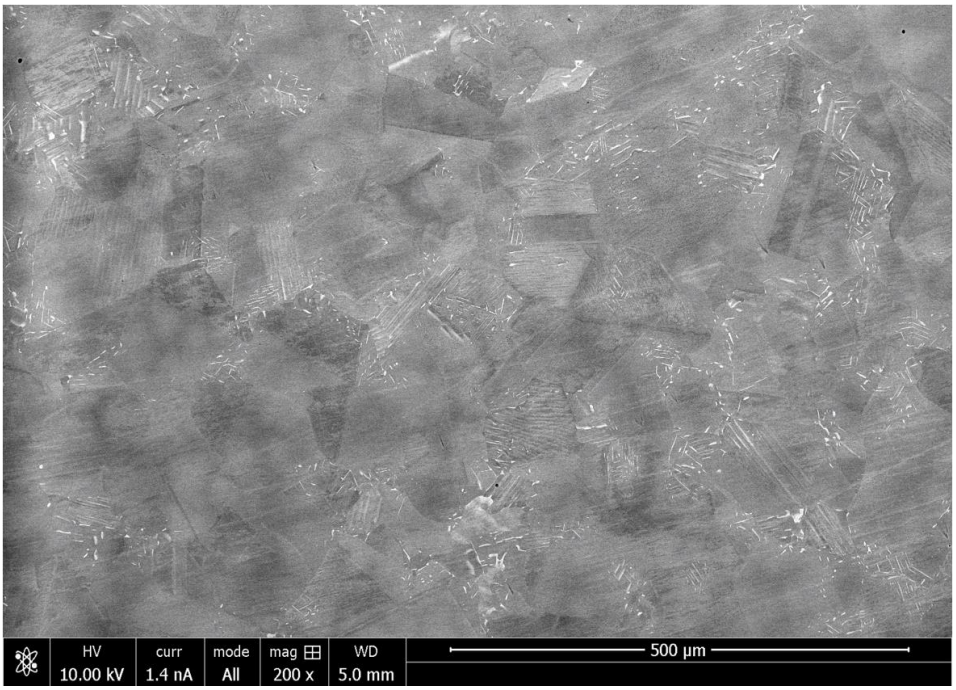


*Figure 3. 1 : Photographie MEB de la microstructure de l'alliage S0 (400 ppm at.)*

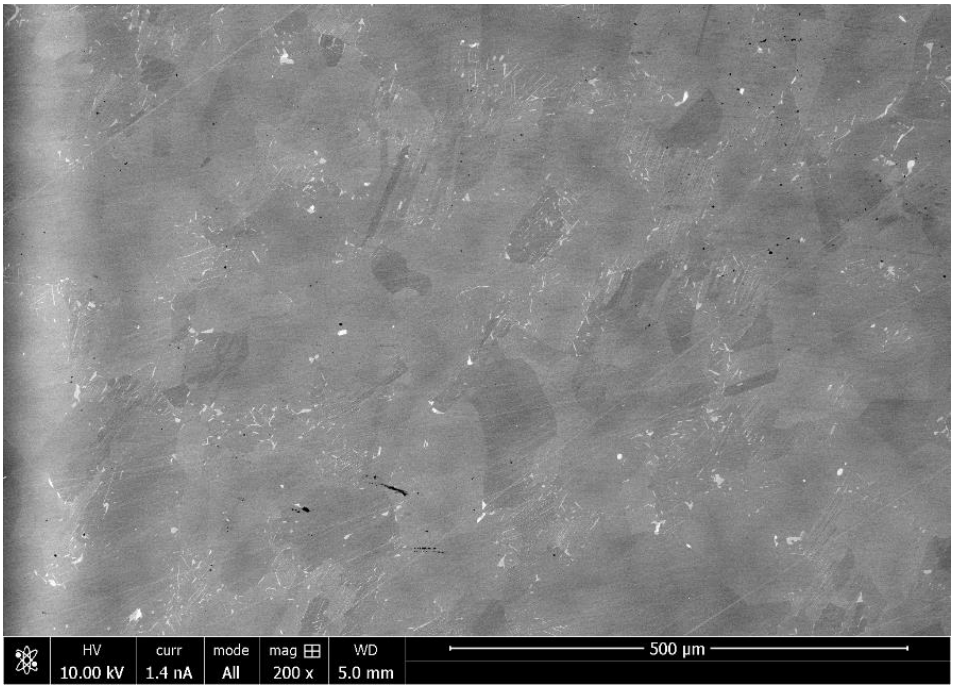


*Figure 3. 2 : Photographie MEB de la microstructure de l'alliage S1 (490 ppm at.)*

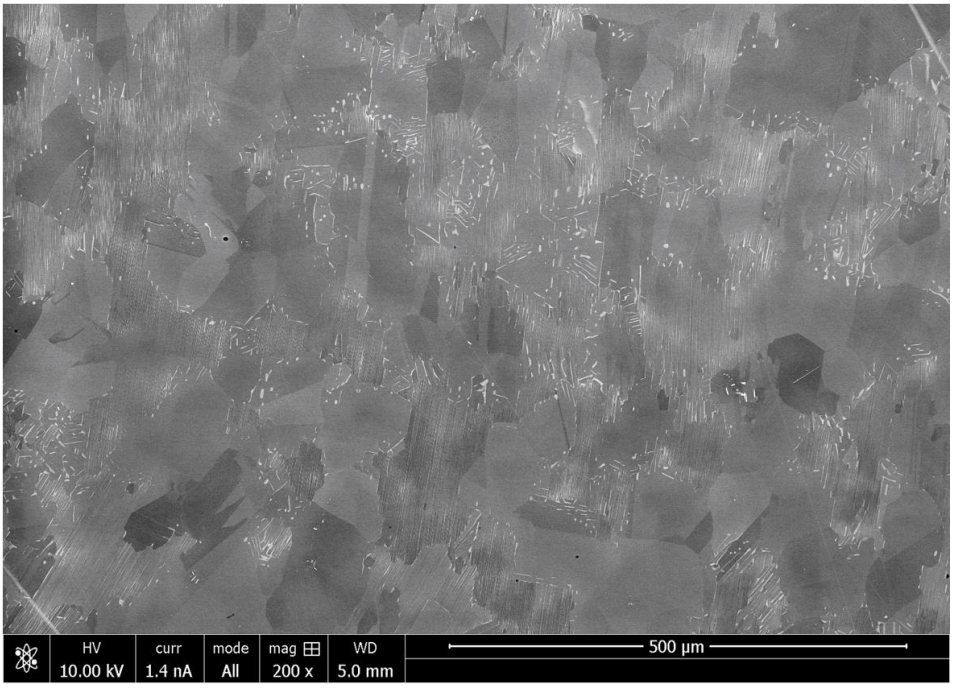


*Figure 3. 3 : Photographie MEB de la microstructure de l'alliage S3 (1000 ppm at.)*

## 3. Comportement mécanique des alliages S0, S1 et S3

Dans cette section, nous nous intéressons au comportement mécanique des trois matériaux d'étude. Les éprouvettes de traction ayant servi à caractériser mécaniquement les alliages ont été décrits dans le chapitre précédent.

### 3.1. Caractérisation mécanique

Dans un premier temps, nous avons établi les caractéristiques mécaniques des trois alliages. Nous avons en particulier déterminé la dispersion des résultats en réalisant 3 essais pour chaque nuance. Les résultats des essais sont compilés dans la Figure 3. 4, la Figure 3. 5 et la Figure 3. 6 et un récapitulatif des propriétés mécaniques qui nous intéressent est présenté Tableau 3. 2.

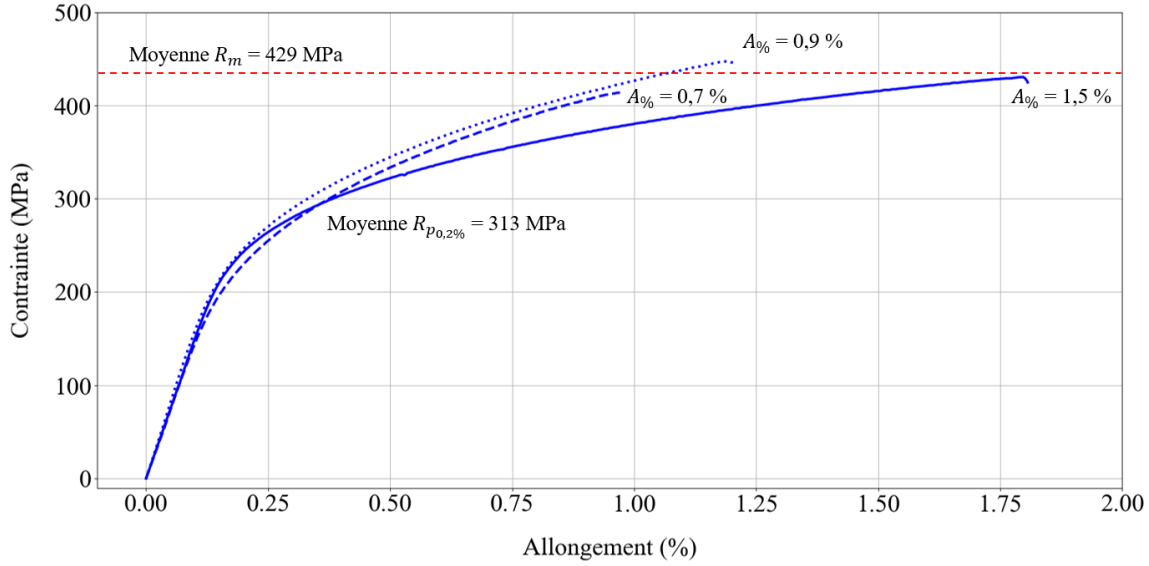

*Figure 3. 4 : État initial de la nuance S0*

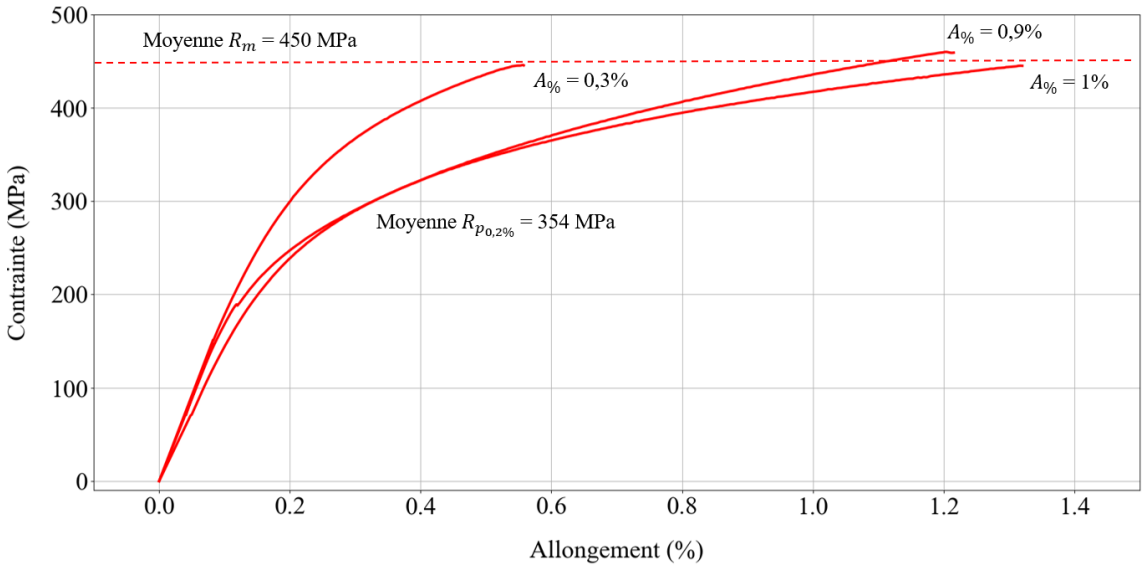


*Figure 3. 5 : État initial de la nuance S1*

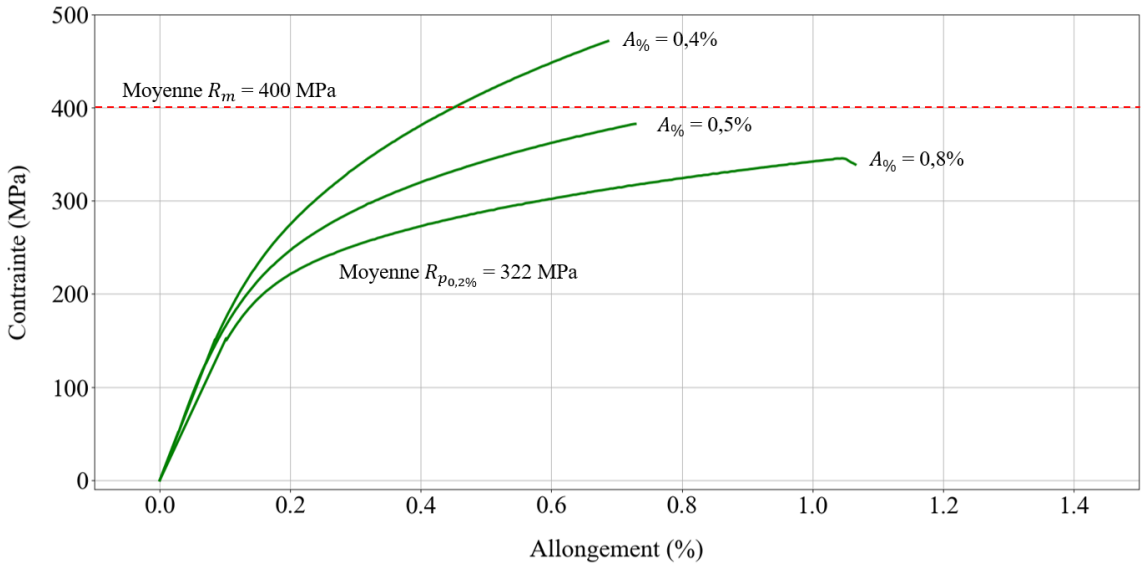


*Figure 3. 6 : État initial de la nuance S3*

*Tableau 3. 2 : Récapitulatif des résultats des essais mécaniques sur S0, S1 et S3*

| | S0 | S1 | S3 |
|---|---|---|---|
| Valeur moyenne $R_m$ (MPa) | 429 | 450 | 400 |
| Valeur moyenne $R_{p_{0,2\%}}$ (MPa) | 313 | 354 | 322 |
| Valeur moyenne A% (%) | 1,03 | 0,73 | 0,57 |

Dans le cas de la nuance S0 (Figure 3. 4), nous pouvons voir que les essais sont très reproductibles. En effet, l'allure des courbes est très similaire. De plus, l'alliage S0 a un allongement à la rupture compris entre 0.7 % et 1.5 %, une limite d'élasticité de l'ordre de 313 MPa et une contrainte à la rupture moyenne de 429 MPa. Les trois courbes ont des valeurs assez proches pour ces 3 paramètres.

Dans le cas de S1 (Figure 3. 5), nous pouvons voir que les courbes sont un peu plus dispersées. En effet, si deux essais ont donné une ductilité de 0.9 % et 1 %, le troisième essai a donné une ductilité de 0.3 % ce qui est relativement faible par rapport aux autres échantillons testés. De la même manière, on peut constater que le paramètre $R_{p_{0.2\%}}$ évolue beaucoup entre les courbes ayant une forte ductilité et celle ayant une faible ductilité. En effet, il y a une différence de l'ordre de 100 MPa entre les $R_{p_{0.2\%}}$ des trois échantillons testés. Cependant, on peut voir que la contrainte à la rupture $R_m$ est quasiment la même pour les trois essais.

Enfin, c'est dans le cas de l'alliage S3 (Figure 3. 6) que l'on observe la plus grande disparité de réponses mécaniques. En effet, nous obtenons des allongements à la rupture de 0.4 %, 0.5 % et 0.8 %. Les limites d'élasticité de nos trois échantillons sont également assez dispersées puisqu'elles sont comprises entre 260 MPa et 390 MPa. Enfin, cette fois-ci, nous pouvons remarquer que la contrainte à la rupture est également assez différente pour les trois échantillons puisque les valeurs se répartissent entre 350 MPa et 480 MPa.

# 4. Influence de traitements thermiques sous $O_2$ sur les propriétés mécaniques de S0, S1 et S3

Nous allons, à présent, nous intéresser à l'effet d'une exposition du matériau à l'oxygène à hautes températures. En effet, en fonctionnement, nous pensons que la fragilisation résulte d'une diffusion des constituants de l'atmosphère environnant dans les chambres de combustion des moteurs d'avion, notamment l'oxygène. De plus, le refroidissement rapide que nous imposons aux échantillons après les traitements thermiques permet d'obtenir des phases qui ne sont pas à l'équilibre. Nous pensons qu'il est alors possible d'obtenir de la phase γ sursaturée en oxygène, alors que les matériaux à l'état initial, qui ont subi un certain nombre de traitements thermiques au moment de l'élaboration, sont revenus ou se rapprochent de l'équilibre thermodynamique, notamment en ce qui concerne la composition en oxygène des différentes phases. Enfin, ces expériences nous permettent de caractériser la modification des propriétés mécaniques. Pour cela, nous avons fait varier deux paramètres, la durée et la température du recuit.

## 4.1. Effet d'une exposition à $O_2$ de l'alliage S0 à 700°C pendant une heure

En raison des dispersions des propriétés mécaniques (plus ou moins prononcées selon les alliages de notre étude), nous avons choisi de nous focaliser, dans un premier temps, sur une condition d'exposition, à savoir 700°C pendant une heure. Nous avons sélectionné le matériau pour lequel la dispersion des courbes de traction à l'état initial est la plus faible, à savoir l'alliage S0. L'objectif est de caractériser au mieux l'effet de ce traitement thermique, en évitant au maximum une perturbation provenant d'une trop grande dispersion des résultats.

Par ailleurs, nous avons choisi la température 700°C, car c'est une température proche des températures d'utilisation de cet alliage dans l'aéronautique. De plus, l'atmosphère du recuit est composée de 17 % d'oxygène avec ou sans argon selon les cas. Nous verrons dans la suite que la présence d'argon n'a pas d'impact sur la réponse mécanique des alliages. La Figure 3. 7 illustre la modification des propriétés mécaniques de l'alliage S0 après 1 heure à 700 °C sous 0.2 bar d'oxygène (17 % d'oxygène). Nous avons testé la reproductibilité des résultats en réalisant trois essais pour chaque condition.

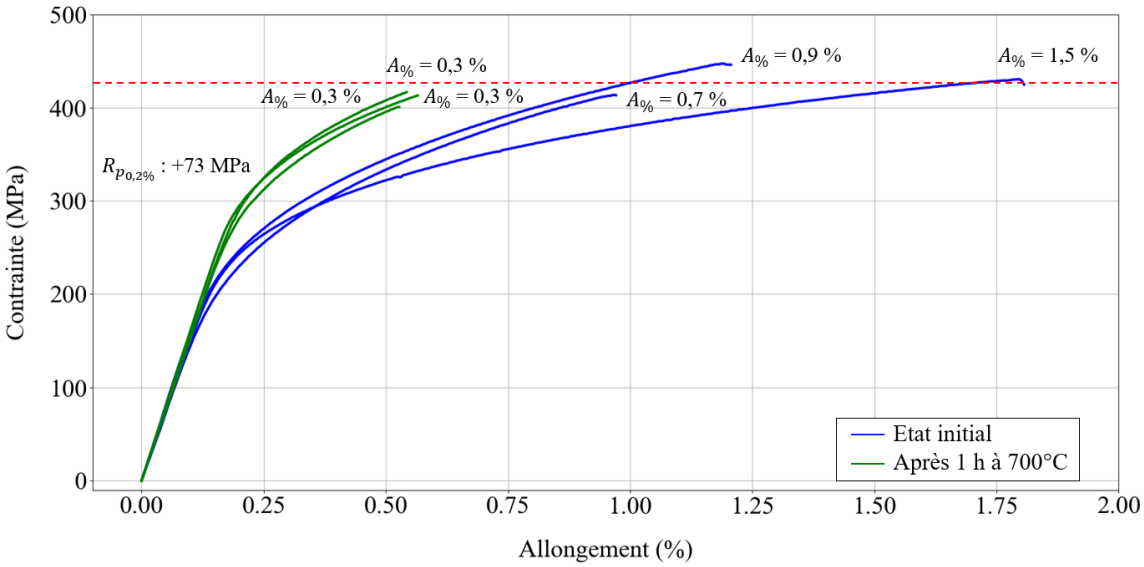


*Figure 3. 7 : Réponses mécaniques des états initiaux et recuits de l'alliage S0*

Nous pouvons voir que ces essais sont très reproductibles. En effet l'allure des courbes est très similaire d'un essai à l'autre et la modification des propriétés mécaniques est équivalente dans les trois essais. On constate une fragilisation importante avec un allongement à la rupture moyen passant de 1 % à 0.3 %. Cette fragilisation s'accompagne d'une augmentation de la limite d'élasticité très franche, de l'ordre de 70 MPa. En revanche, il est à noter que la contrainte à la rupture est très similaire entre l'état initial et l'état recuit.

Afin de caractériser un peu plus finement la fragilisation et l'augmentation de la limite d'élasticité, nous avons réalisé des traitements thermiques de différentes durées, à différentes températures.

## 4.2. Influence de la durée du traitement thermique

Afin de caractériser l'impact de la durée du recuit sur la modification des propriétés mécaniques, nous avons réalisé trois traitements thermiques de trois durées différentes : 1 heure, 10 heures et 100 heures. Ces trois recuits ont été réalisés sur l'alliage S1, sous 17 % $O_2$ + 83 % Ar. Nous avons réalisé 3 essais pour les éprouvettes recuites 1 heure et un essai pour les éprouvettes recuites 10 heures et 100 heures. Les mesures sont rassemblées Figure 3. 8

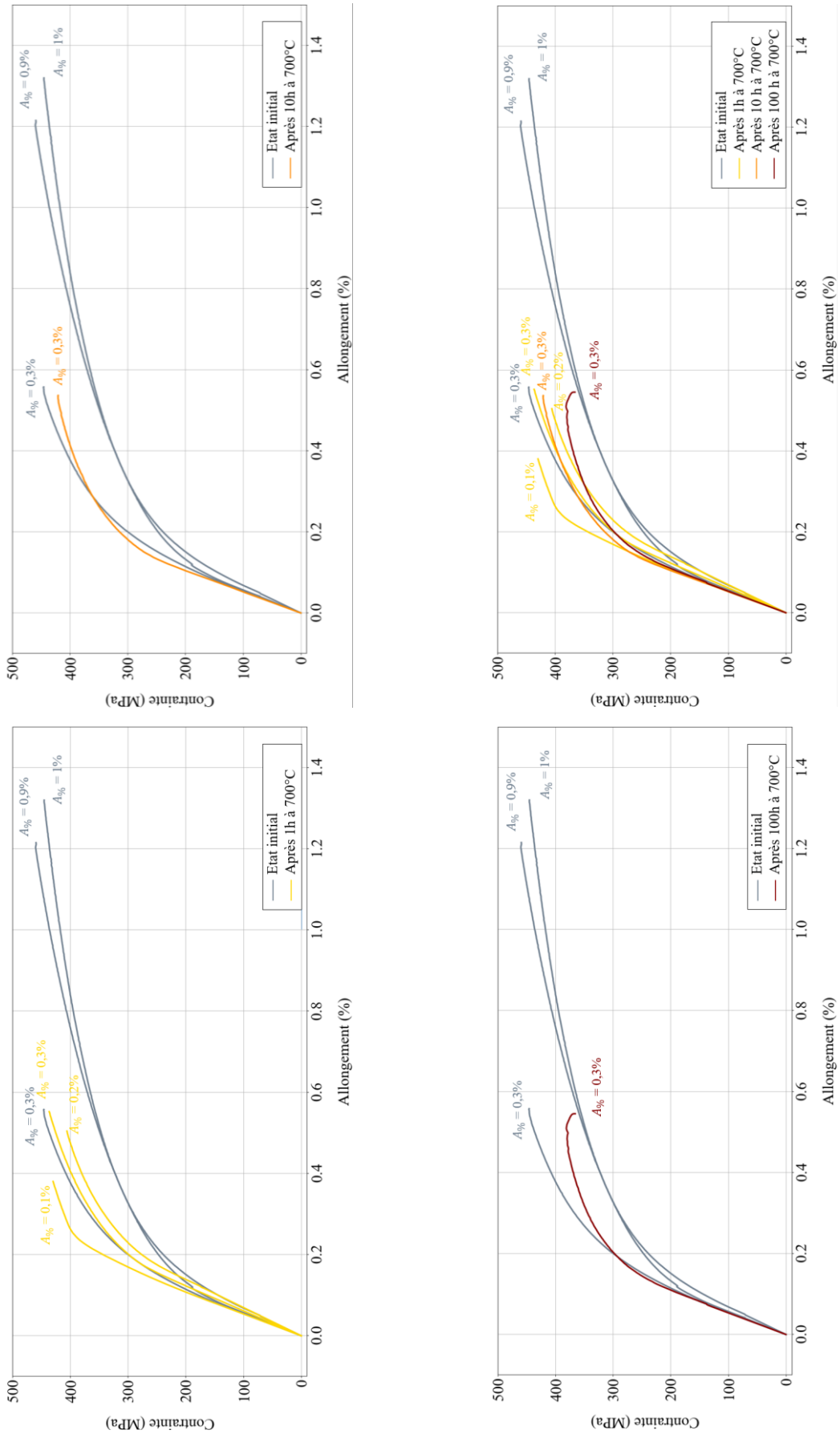


*Figure 3. 8 : Réponses mécaniques de l'alliage S1 après des traitements thermiques de différentes durées sous 17% O2 + 83% Ar*

Dans le cas présent, nous pouvons une nouvelle fois noter une fragilisation assez marquée et une augmentation de la limite d'élasticité. Nous constatons que ces deux phénomènes sont visibles dès une heure de traitement thermique et que, dans le cas des recuits de 10 heures et 100 heures, la ductilité et la limite d'élasticité évoluent assez peu.

## 4.3. Influence de la température du traitement thermique

Nous avons ensuite fait varier la température du traitement thermique. En effet, nous nous sommes demandé si une baisse de la température du recuit permettait de limiter la modification des propriétés mécaniques. Pour cela, nous avons réalisé tous les traitements thermiques sur l'alliage S1 pendant une heure car. Nous avons doublé les essais à 400 °C, 500 °C et 600 °C, et nous les avons triplés à 700 °C. Les courbes contrainte – déformation sont présentées Figure 3. 9. Un récapitulatif de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des conditions du recuit est présenté Figure 3. 9. Nous pouvons remarquer que la diminution de la ductilité est progressive avec la température du recuit. De plus, il est possible de discerner une augmentation de limite d'élasticité puisqu'à l'état initial, le paramètre $R_{p_{0.2\%}}$ moyen est de l'ordre de 350 MPa, et, dans le cas des éprouvettes recuites à 700 °C, on trouve une moyenne de 408 MPa avec un cas extrême dans lequel la rupture a eu lieu avant 0.2 % de déformation. Le paramètre $R_{p_{0.2\%}}$ n'est alors pas mesurable.

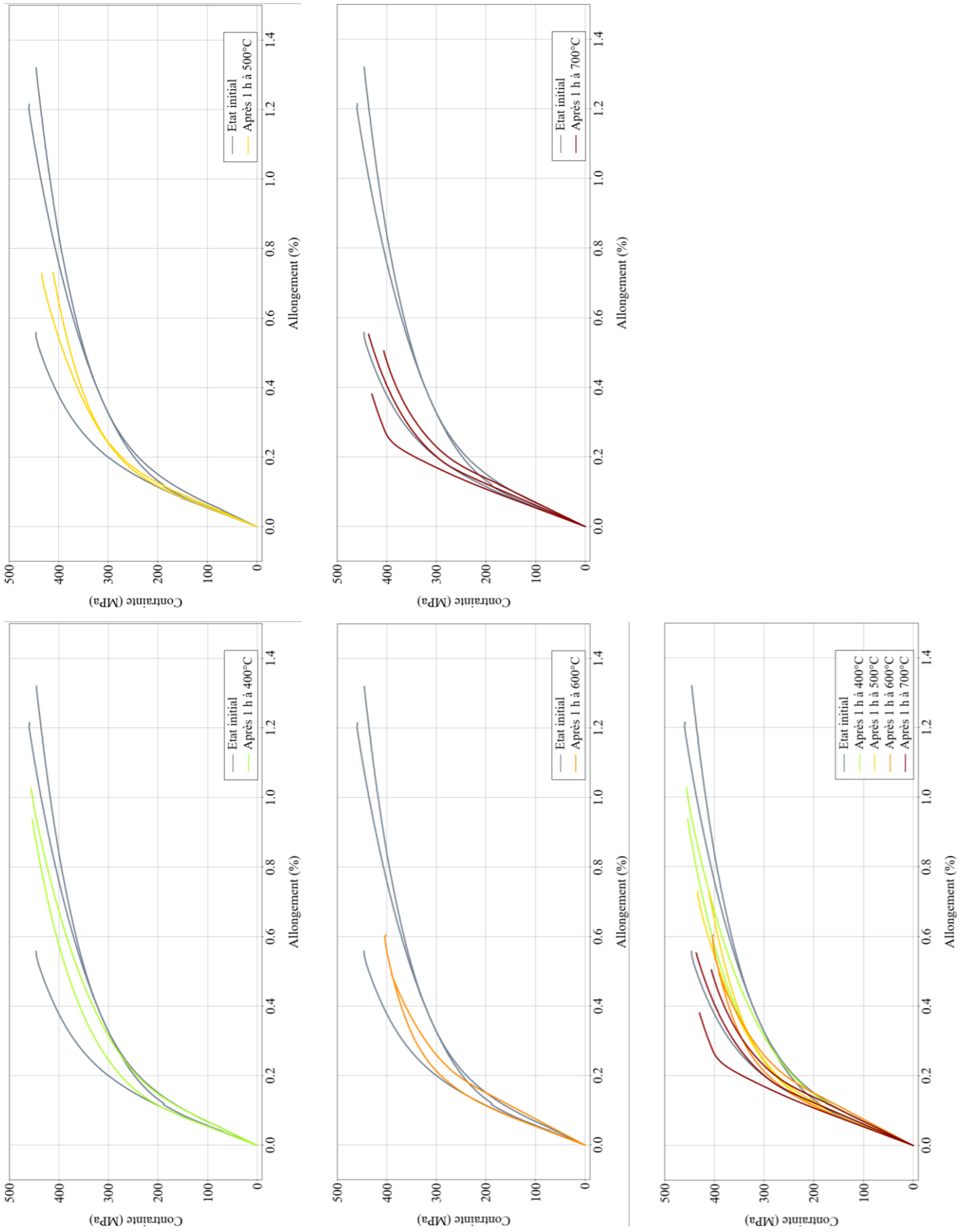


*Figure 3. 9 : Courbes contrainte - déformation de l'alliage S1 après des recuits à différentes températures*

## 4.4. Influence de la présence d'argon dans l'atmosphère du four

Nous avons réalisé deux types de traitements thermiques sur l'alliage S1. Certains ont été faits sous $O_2$ + Ar (respectivement 17 % et 83 %), et d'autres ont été réalisés sous 0.2 bars d'$O_2$ pur. De cette manière nous conservons la proportion d'oxygène présente dans l'air et nous pouvons évaluer l'effet de l'argon sur la modification des propriétés mécaniques. Les résultats avec et sans argon sont présentés Figure 3. 10 et Figure 3. 11 respectivement.

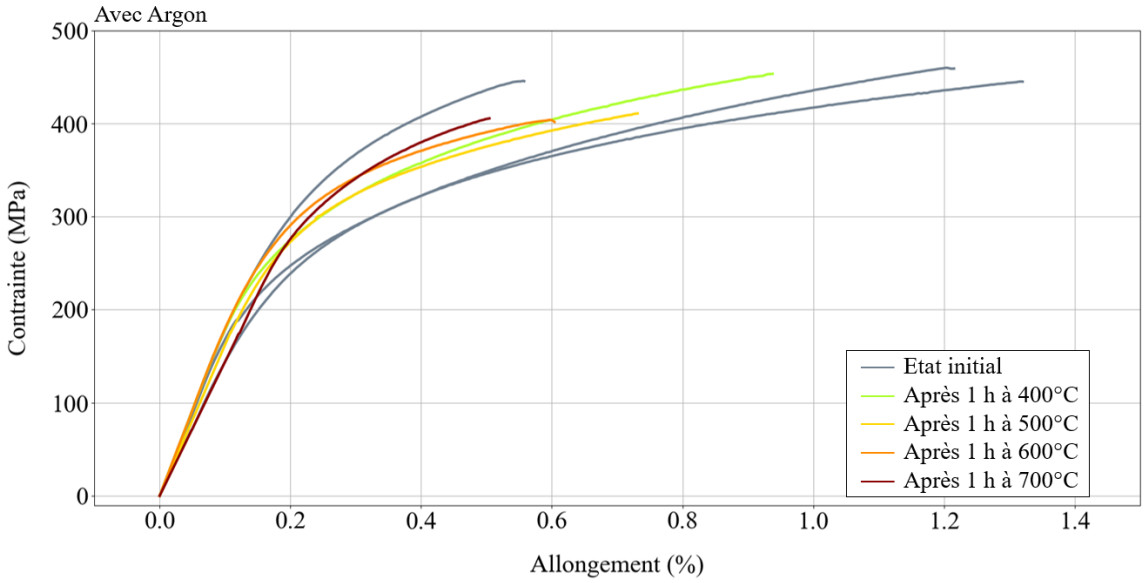


*Figure 3. 10 : Courbes contrainte - déformation de l'alliage S1 avec présence d'argon dans l'atmosphère lors des traitements thermiques*

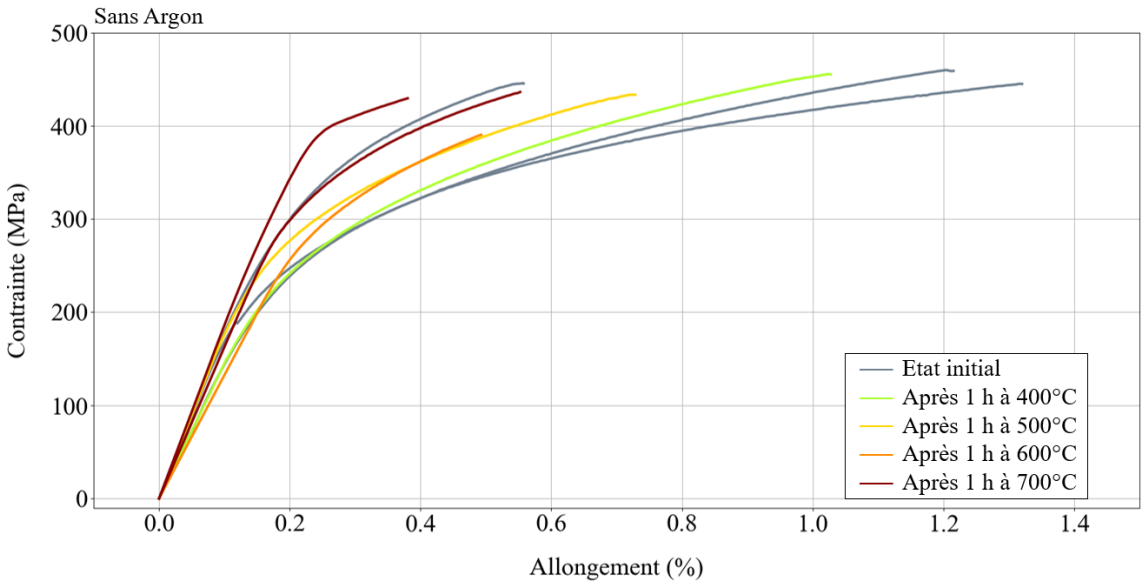


*Figure 3. 11 : Courbes contrainte - déformation de l'alliage S1 sans présence d'argon dans l'atmosphère lors des traitements thermiques*

Il semble que la tendance soit légèrement différente entre les deux atmosphères. En effet, lorsque l'argon est présent, l'effet d'augmentation de la limite d'élasticité est moins marqué que dans le cas sans argon. La fragilisation est, quant à elle, très similaire dans les deux cas. Cependant, nous avons vu que les courbes des essais de traction réalisés sur le matériau S1 à l'état initial étaient elles-mêmes assez dispersées. De plus amples

investigations pourraient être à prévoir pour s'assurer de l'effet de l'argon sur la modification des propriétés mécaniques. En effet, s'il s'avère que l'effet est marqué, cela pourrait aller dans le sens d'une compétition de sites entre l'argon et l'oxygène. Dans le cas de notre étude, nous avons mis en évidence assez clairement une augmentation de la limite d'élasticité avec les essais réalisés sur le matériau S0 et ces résultats ont été confirmés en tendance par les essais sur le matériau S1. Nous avons donc globalement confiance en notre analyse concernant l'augmentation de la limite d'élasticité liée à l'exposition à hautes températures sous oxygène.

# 5. Interprétations des résultats

## 5.1. Influence de l'oxygène dissous en volume à l'état initial

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'influence de l'oxygène dissous en volume, nous avons réalisé les essais mécaniques des alliages de référence. Nous pouvons alors nous intéresser aux différences constatées quant à leurs réponses mécaniques. Ces disparités peuvent être attribuables à plusieurs causes. La première provient de la différence de zone de prélèvement des échantillons. En effet, les éprouvettes sont prélevées dans des pièces de taille industrielle de plusieurs dizaines de centimètres. La plupart du temps, ces pièces sont de forme cylindrique de 10 cm de diamètre environ, avec des longueurs pouvant atteindre jusqu'à un mètre. Il est donc aisé d'imaginer qu'il existe une certaine hétérogénéité de microstructure et de composition dans ces barreaux de matériau et donc que la zone de prélèvement aura toute son importance. De plus, les éprouvettes sont usinées à partir de cylindres de 5 mm de diamètre par tournage, puis testées mécaniquement sans polissage supplémentaire. Là encore, on peut penser que cette étape peut générer des contraintes résiduelles ou une rugosité de surface, ce qui peut entraîner une variabilité des résultats des essais mécaniques. Un facteur supplémentaire est l'alignement des différents éléments de la machine de traction. En effet, les éprouvettes sont attachées aux mors de la machine de traction par les extrémités filetées des éprouvettes. Ensuite, un capteur d'allongement piézo-électrique est fixé sur la partie utile de l'éprouvette, là encore, par l'utilisateur. Enfin, il est possible que la microstructure de la surface de rupture joue un rôle important sur l'amorçage de la rupture étant donné que nos éprouvettes de traction ont un diamètre de 2.2 mm et que la taille caractéristique de nos grains γ est de l'ordre de 100 µm. Une hétérogénéité locale proche de la surface peut entraîner une concentration de contrainte ou une propagation plus facile des fissures et ainsi influer sur la réponse mécanique de l'échantillon.

Dans tous les cas, le fait de multiplier les essais nous permet de vérifier la reproductibilité des mesures, en nous donnant une estimation de l'écart-type.

Pour rappel, les essais mécaniques des trois matériaux à l'état initial avaient donné les résultats rassemblés Tableau 3. 2. On peut alors noter une diminution de l'allongement à la rupture moyen avec l'augmentation de la teneur globale en oxygène dans le matériau. Concernant le paramètre $R_{p_{0,2\%}}$, son évolution ne semble pas linéaire, mais cela peut être dû à la dispersion des courbes. En ce qui concerne la contrainte à la rupture, elle semble être comprise entre 400 et 450 MPa pour les trois cas. Enfin, il est difficile de conclure quant au paramètre $R_{p_{0.2\%}}$ car la dispersion est trop grande pour pouvoir voir une évolution avec la teneur en oxygène, surtout dans le cas des alliages S1 et S3.

Les résultats obtenus sont en accord avec la revue bibliographique, la présence d'oxygène favorisant la phase $\alpha_2$ [2 – 5], nous retrouvons bien cela dans les alliages de l'étude puisque l'on a vu que la proportion de cette phase augmente avec la teneur en oxygène. Or, nous savons que la phase $\alpha_2$ est une phase qui a une ductilité faible par rapport à la phase γ. Nous pouvons donc penser que la fragilisation observée dans les alliages plus riches en oxygène est corrélée à l'augmentation de la proportion de phase $\alpha_2$.

De plus, si la limite de solubilité de la phase γ est bien de 250 ppm at. comme mentionné dans la revue bibliographique, et étant donné les teneurs en oxygène des alliages d'étude, alors la phase γ des alliages étudiés doit être saturée en oxygène. Le différence de teneur globale doit alors être contenue dans la phase $\alpha_2$.

Enfin, les essais de traction révèlent une contrainte à la rupture assez stable quelle que soit la teneur en oxygène. Il est alors possible qu'il existe une contrainte à la rupture limite au-delà de laquelle le matériau casse. Dans le cas des matériaux d'étude à l'état initial, cette limite serait comprise entre 400 et 450 MPa. Si tel est le cas, la diminution de l'allongement à la rupture ne serait alors qu'une conséquence de l'augmentation de la limite d'élasticité.

## 5.2. Influence d'une exposition sous $O_2$ à hautes températures

Concernant la modification des propriétés mécaniques par exposition sous $O_2$ à hautes températures, nous avons vu que les deux paramètres, température et durée du traitement thermique, ont une influence sur les propriétés mécaniques.

### *5.2.1. Effet d'un traitement à 700°C pendant une heure*

En se basant sur les résultats présentés Figure 3. 7, il semblerait ainsi que l'on observe une modification des propriétés mécaniques dès une heure de traitement. En effet, les courbes montrent clairement une augmentation significative de la limite d'élasticité, de l'ordre de 70 MPa, ainsi qu'une réduction de l'allongement à la rutpure de 0.7 %, ce qui est également significatif. En revanche, nous avons vu que la contrainte à la rupture des états initiaux est presque la même que celle des états traités. Cela laisse à penser que la fragilisation pourrait être une conséquence de l'augmentation de la limite d'élasticité. Quoi qu'il en soit, une augmentation de limite d'élasticité implique des phénomènes volumiques à l'intérieur des grains. Ainsi, une perturbation des propriétés mécaniques si marquée en seulement une heure à 700°C dans une atmosphère composée de 0.2 bars d'oxygène pur laisse supposer une profondeur de pénétration de l'oxygène très importante.

### *5.2.2. Effet de la durée*

L'augmentation de la durée du traitement thermique ne semble pas avoir d'effet sur la modification des propriétés mécaniques. Il semble exister un seuil de l'ordre d'une heure à 700°C à partir duquel survient une fragilisation et une augmentation de la limite d'élasticité. À partir de ce seuil, l'allongement à la rupture est de l'ordre de 0.2% et la limite d'élasticité de 400 MPa environ, quelle que soit la durée du traitement thermique. Cela suggère à nouveau une perturbation en volume très rapide qui atteindrait son maximum au bout de seulement une heure. Ainsi, réaliser des traitements thermiques plus long ne semble pas apporter d'effets supplémentaires à 700 °C.

### *5.2.3. Effet de la température*

Contrairement à la durée du traitement sous $O_2$, la fragilisation et l'augmentation de la limite d'élasticité sont des phénomènes progressifs pour des températures inférieures à 700°C. En effet, ces deux phénomènes s'accentuent progressivement avec l'augmentation de la température entre 400 °C et 700 °C. Cependant, dès 400 °C, on observe une modification du comportement mécanique, ce qui semble confirmer notre hypothèse selon laquelle l'oxygène diffuse vite, à basses températures, et perturbe les mécanismes de plasticité. En revanche, ici encore, on remarque que la contrainte à la rupture est assez stable.

### *5.2.4. Effet de l'atmosphère*

Afin de nous assurer que l'argon n'avait pas d'effet sur la modification des propriétés mécaniques, nous avons comparé les résultats d'essais de traction d'éprouvettes recuites sous 0.2 bars d'$O_2$ pur et sous $O_2$ + Ar. Les résultats montrent que l'argon n'a pas d'effet sur la fragilisation mais semble limiter l'augmentation de la limite d'élasticité.

## 6. Conclusions

Ce premier chapitre nous a permis de passer en revue les propriétés mécaniques des trois alliages d'étude S0, S1 et S3. Nous avons évoqué leur teneur globale en oxygène, leur microstructure et la fraction volumique de la phase $\alpha_2$ pour tenter d'expliquer les différences de comportement mécanique d'un alliage à l'autre. Par la suite, nous avons décrit en détail les phénomènes liés à une exposition à hautes températures des alliages de l'étude. D'une manière générale, nous avons mis en évidence deux principales modifications des propriétés mécaniques : une réduction de la ductilité à l'ambiante et une augmentation de la limite d'élasticité assez importante. Nous avons également mis en évidence le fait qu'il existe une contrainte à la rupture limite au-delà de laquelle le matériau rompt. Ceci suggère que la fragilisation n'est peut-être qu'une conséquence de l'augmentation de la limite d'élasticité. Cette augmentation de la limite d'élasticité implique des phénomènes en volume, à l'intérieur des grains γ et notamment la diffusion d'oxygène. D'après les résultats de nos divers essais mécaniques en traction, cette diffusion devrait être très rapide puisque d'importantes modifications du comportement mécanique sont à noter dès une heure de traitement thermique. De plus, la vitesse de diffusion de l'oxygène semble croître avec la température du traitement thermique.

Maintenant que nous avons caractérisé la modification des propriétés mécaniques après exposition à hautes températures, nous souhaitons nous intéresser à la compréhension de ce phénomène. En effet, si nous arrivons à comprendre la cause de la fragilisation et de l'augmentation de la limite d'élasticité, il sera envisageable, dans un second temps, d'y remédier par la modification de la composition de l'alliage par exemple.

À ce stade, nous envisageons deux hypothèses pour expliquer les phénomènes mis en évidence dans ce chapitre. La première hypothèse est que l'oxygène pénètre dans le matériau et ségrège aux joints de grains, ce qui provoquerait de la décohésion des joints de grains et une fragilisation. Ce phénomène est appelé ségrégation fragilisante [6]. La seconde hypothèse est que la solubilité de l'oxygène dans la phase γ augmente à hautes températures. L'oxygène diffusant en volume, la phase γ se retrouve alors sursaturée au moment du refroidissement, ce qui crée une friction du réseau. L'oxygène interagirait alors avec les dislocations au moment de la plasticité, ce qui provoquerait une augmentation de la limite d'élasticité et une fragilisation de l'alliage. Ces deux hypothèses ne sont pas incompatibles, il est possible qu'il existe un effet combiné de ces deux causes qui provoque les modifications des propriétés mécaniques que nous avons mis en évidence. Dans un premier temps, nous avons décidé de nous concentrer sur la seconde hypothèse, à savoir que l'oxygène diffuse en solution solide dans la phase γ. Nous nous concentrerons sur l'augmentation de la limite d'élasticité, qui n'avait pas été mis en évidence clairement dans la bibliographie. Dans un second temps, nous nous sommes interrogés sur la validité de notre hypothèse de départ, à savoir que l'oxygène diffuse. Ces deux aspects nous permettront ensuite, de revenir sur notre hypothèse de départ avec des données concrètes et ainsi de pousser notre compréhension du phénomène décrit dans ce chapitre.

*Pour résumer :*

**Effet de la présence d'oxygène en volume :** fragilisation, pas d'augmentation de limite d'élasticité notable, pas de changement de la contrainte à la rupture, augmentation de la proportion de phase $\alpha_2$.

**Effet de l'exposition à hautes températures :** fragilisation et augmentation de la limite d'élasticité dès une heure de traitement thermique à 700 °C, phénomène progressif pour des traitements thermiques d'une heure compris entre 400 °C et 700 °C, contrainte à la rupture fixe.

⇨ Deux possibilités pour expliquer ces phénomènes étant donné que l'atmosphère du recuit est composée de $O_2$ + Ar :

- ségrégation d'oxygène aux joints de grains → ségrégation fragilisante

ET/OU

- diffusion d'oxygène dans les grains γ → augmentation de la friction de réseau et interaction avec les dislocations

## Références bibliographiques

[1] T. Kawabata, M. Tadano, et O. Izumi, *Scripta Metallurgica*, vol. 22, p. 6, 1988.
[2] A. Rahmel, M. Schütze, et W. J. Quadakkers, *Materials and Corrosion*, vol. 46, nº 5, p. 271-285, 1995.
[3] M. X. Zhang, K. C. Hsieh, J. DeKock, et Y. A. Chang, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 27, nº 10, p. 1361-1366, 1992.
[4] Y. Chen, D. J. Young, et B. Gleeson, *Materials Letters*, vol. 22, nº 3, p. 125-129, 1995.
[5] B. Distl, G. Dehm, et F. Stein, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 646, nº 14, p. 1151-1156, 2020.
[6] P. Lejcek, Grain Boundary Segregation in Metals, 2010.

# Chapitre 4 : Morphologies et dynamique des dislocations

## 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une exposition à hautes températures sous oxygène de l'alliage TiAl provoque une fragilisation ainsi qu'une augmentation de limite d'élasticité. L'hypothèse que nous proposons est que ces phénomènes sont liés à la présence d'oxygène dans les grains γ. En effet, une augmentation de limite d'élasticité ne peut être liée qu'à des phénomènes qui impliquent des dislocations. Celles-ci, créées lors de la déformation, interagiraient ainsi avec l'oxygène, entraînant une augmentation de la friction de réseau par effet de solution solide. Dans ce chapitre, nous allons donc investiguer cette hypothèse à une échelle locale par microscopie électronique en transmission. Pour cela, nous avons décidé de nous concentrer sur la morphologie des dislocations dans un premier temps. En effet, les dislocations sont des défauts linéaires qui peuvent être vues comme des sondes de la chimie locale des grains, à laquelle elles sont très sensibles. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la dynamique des dislocations afin de voir si la présence d'oxygène peut avoir un impact sur la limite d'élasticité. Pour cela, nous avons étudié trois matériaux : S0 à l'état initial, S3 à l'état initial et S0 après un recuit de 100 heures à 700 °C. De cette manière, nous pourrons comparer l'effet de l'oxygène présent en solution solide avec l'effet d'une exposition à hautes températures.

Par la suite, nous présentons les résultats d'une étude plus fondamentale réalisée par DFT au cours de laquelle nous avons construit une dislocation et étudié son interaction avec le réseau TiAl. Nous avons ainsi pu calculer la largeur de dissociation des dislocations vis dans TiAl et l'impact de la présence d'oxygène sur ce paramètre.

## 2. Étude par MET de la morphologie et de la dynamique des dislocations en présence d'oxygène

Dans cette partie, nous étudions la possibilité que le durcissement observé lors des essais mécaniques soit lié à une perturbation de la morphologie ou de la dynamique des dislocations. Nous menons cette étude par microscopie électronique en transmission sur deux matériaux ayant des teneurs en oxygène globales différentes et sur deux matériaux de composition identique, l'un ayant subi un traitement thermique de 100 heures à 700°C sous 0,2 bar d'oxygène pur.

### 2.1. Méthodologie

Le fonctionnement d'un microscope électronique en transmission ainsi que les méthodes d'indexation des dislocations ont été décrits dans le chapitre 2. Les échantillons de notre étude ayant des grains d'une centaine de microns, le nombre de grains dans la zone mince de l'échantillon est assez faible (2 ou 3 grains en général).

#### 2.1.1. *Mesures des distances entre points d'épinglage en* « post mortem »

Dans le cas des mesures en *post mortem*, les dislocations sont déjà présentes. En effet, les lames minces sont prélevées sur les éprouvettes de traction ayant subi un essai mécanique. La première étape de l'étude consiste

alors à repérer un grain dans lequel des dislocations ordinaires sont présentes, réaliser les clichés de diffraction permettant de connaître l'orientation du grain et enfin, indexer les dislocations pour connaître leur nature. Dans l'alliage TiAl, les segments coin sont très mobiles et ce sont les segments vis qui contrôlent la déformation. Ce sont donc essentiellement ces dislocations que nous avons étudiées.

Une fois les photos prises au microscope, nous avons utilisé le logiciel Gimp pour mesurer les distances entre points d'épinglage en nombre de pixels. Par la suite, en connaissant le grandissement utilisé pour prendre les photos, nous pouvons convertir la distance mesurée en pixels en distance réelle en µm. Cependant, nous devons également tenir compte de l'angle de *tilt* utilisé pour acquérir les micrographies. En effet, la distance mesurée sur l'écran est une distance projetée. De plus, nous devons également prendre en considération l'angle entre la ligne de la dislocation et l'axe de tilt afin d'obtenir une distance réelle (voir Figure 4. 1).

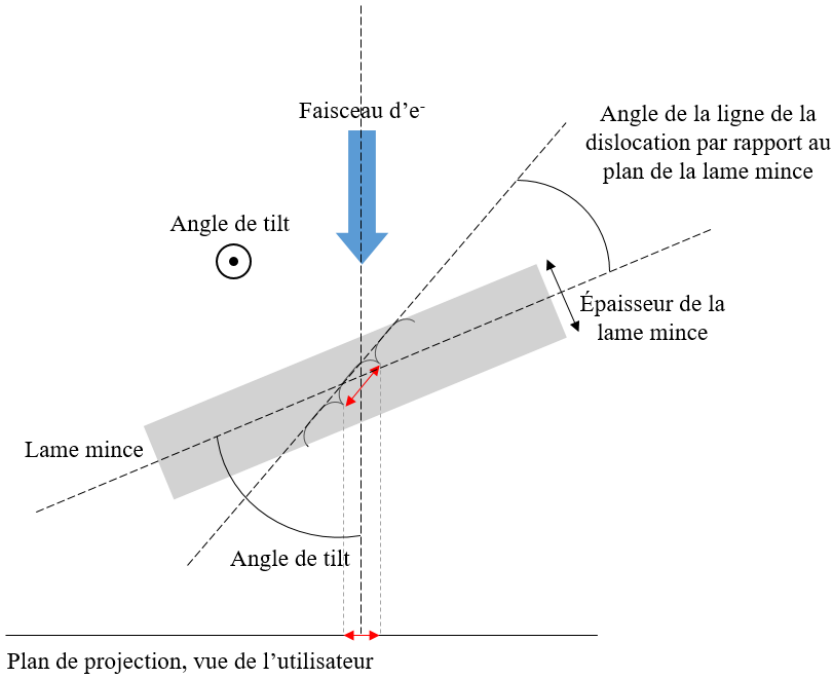


*Figure 4. 1 : Schéma des angles de projection à prendre en compte lors des mesures de distance*

Un exemple est montré Figure 4. 2. Nous avons orienté le grain à l'aide des méthodes stéréographiques présentées dans le chapitre 2 (acquisition de clichés de diffraction pour différentes inclinaisons de la lame mince et détermination de la projection stéréographique). Dans cet exemple, nous avons choisi la condition $\vec{g} = (111)$, et nous avons acquis la micrographie en champ sombre. Suivant les règles de visibilité et d'extinction des dislocations, le vecteur de Burgers est, ici, $\vec{b} = \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$. Dans notre cas, nous étudions des dislocations vis, donc le vecteur $\vec{b}$ et le vecteur $\vec{l}$ (vecteur ligne des dislocations) sont colinéaires. Après avoir tracé la projection stéréographique du cristal vu à plat, nous inclinons la lame mince d'un angle de *tilt* α pour afin de choisir des conditions de diffraction pour réaliser les images. Ici, $\vec{g} = [111]$. Par la suite, nous faisons pivoter la projection stéréographique d'un angle θ de façon à ce que le vecteur de burgers $\vec{b}$ se retrouve sur l'axe horizontal. L'angle entre la position du vecteur de burgers $\vec{b}$ et le bord extérieur du cercle donne l'orientation du vecteur ligne $\vec{l}$ de la dislocation par rapport à l'axe de tilt (voir Figure 4. 2 et Figure 4. 3). Ainsi, la mesure en pixels est divisée par le cosinus de l'angle entre l'orientation du vecteur ligne de la dislocation $\vec{l}$ et l'axe de tilt.

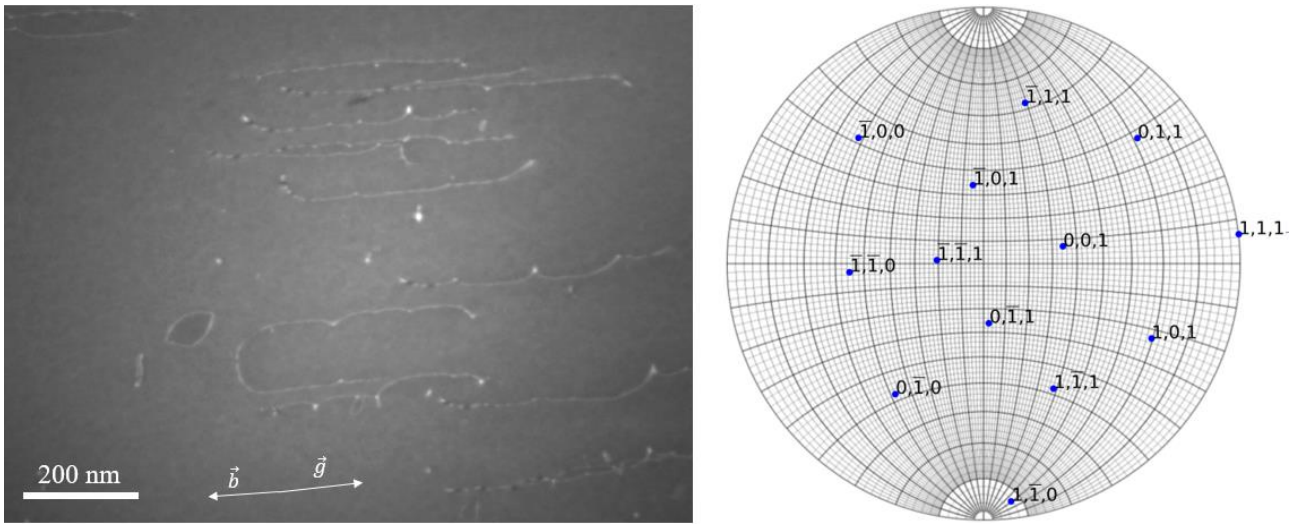


*Figure 4. 2 : : Photographie prise au MET et projection stéréographique associée à ce grain*

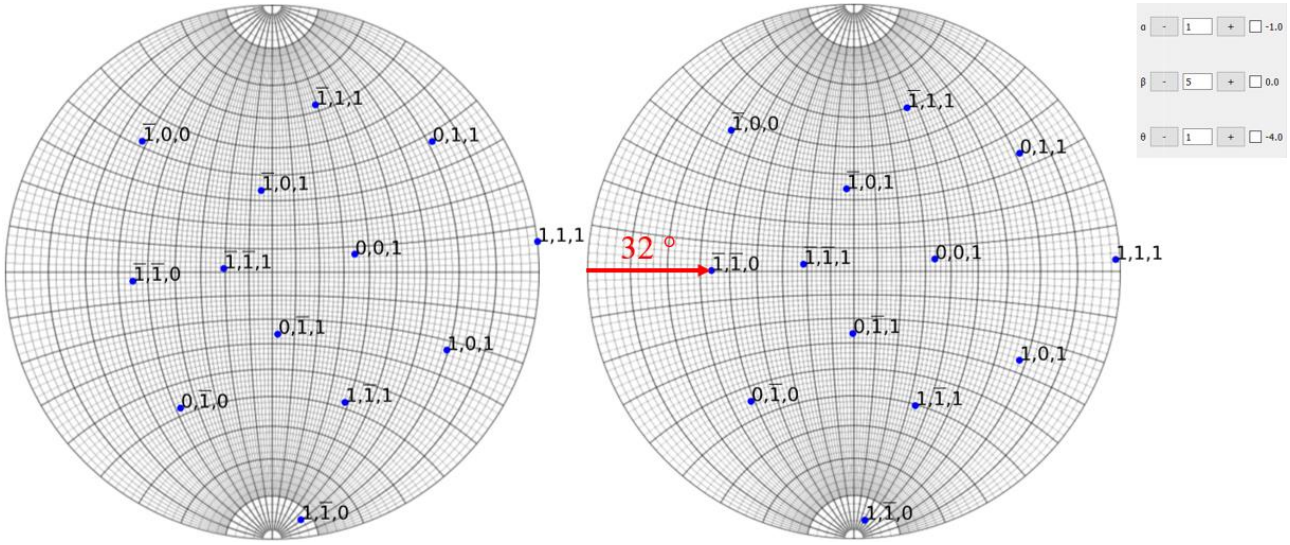


*Figure 4. 3 : Projection stéréographique du grain à plat (à gauche) et orientée d'un angle α de -1° et θ de -4° pour identifier l'angle entre le vecteur ligne des dislocations et l'axe de tilt (à droite)*

### 2.1.2. *Mesure des distances entre points d'épinglage en «* in-situ »

Dans le cas des mesures réalisées en *in-situ*, le matériau n'a pas encore subi de déformation. Les dislocations n'ont pas encore nucléé. Nous nous plaçons alors dans les zones proches du trou, de préférence autour de l'axe perpendiculaire à l'axe de traction, car c'est dans ces zones que l'on va créer des concentrations de contrainte lors de la mise en tension (voir Figure 4. 4).

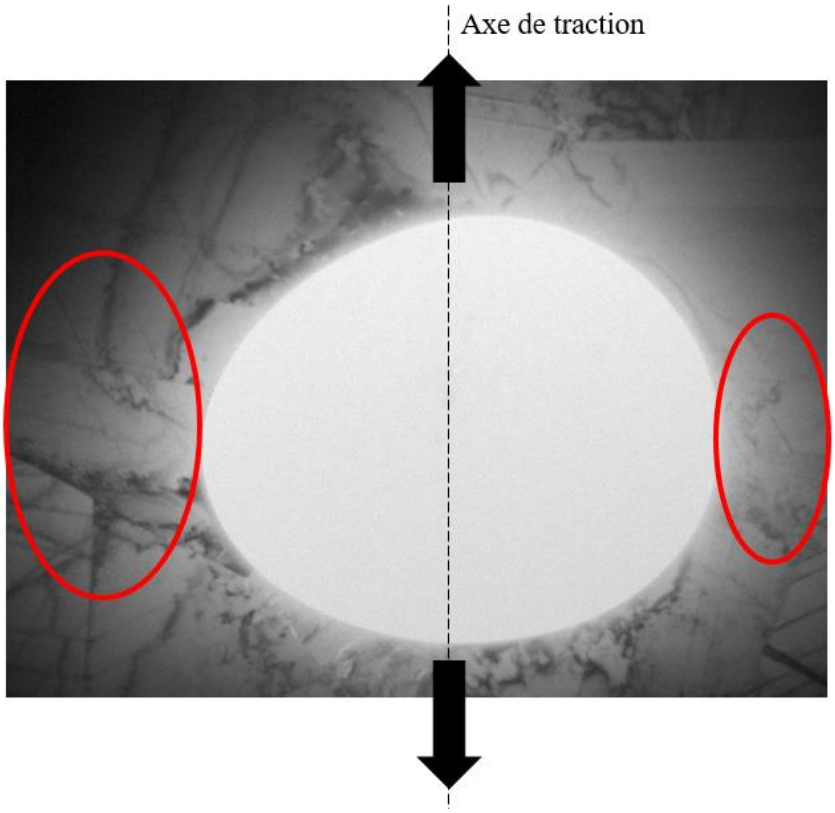


*Figure 4. 4 : Photographie MET du trou et de la partie mince de la lame mince et mise en évidence des zones d'intérêt*

L'échantillon est alors collé sur une grille de cuivre, elle-même vissée aux deux mors du porte échantillon. La traction est réalisée grâce au mouvement du mors mobile. L'autre mors est fixe, voir Figure 4. 5. Les essais sont réalisés à température ambiante.




*Figure 4. 5 : Photographie du porte objet de traction utilisé pour les expériences de MET in-situ. L'échantillon est placé dans le porte objet sur la photo de gauche*

Il est alors possible de réaliser un film de l'essai à l'aide d'un logiciel de capture d'écran vidéo. Une fois l'expérience terminée, nous pouvons extraire des images afin, ici, de mesurer des distances entre points d'épinglage pendant le mouvement de la dislocation. Ensuite, de la même manière que pour les mesures *post mortem*, nous utilisons un logiciel de traitement d'image pour mesurer les distances entre points d'épinglage en nombre de pixels que nous convertissons en distance en µm, en faisant attention de corriger les mesures en fonction de l'orientation de la ligne de la dislocation étudiée et de l'angle de tilt utilisé lors de la prise d'image, de la même manière qu'indiqué ci-dessus. Lors de la prise d'image, nous n'actionnons pas le moteur contrôlant la déformation de la lame mince. De cette manière, la séquence montre le mouvement des dislocations depuis le début de la relaxation de la contrainte.

L'intérêt de cette technique par rapport aux investigations *post mortem* est que l'on peut s'affranchir du phénomène de désépinglage des dislocations. En effet, lors de l'essai mécanique, des dislocations vont être créées. Au moment de la plasticité, elles vont se déplacer, interagir avec le cristal et potentiellement s'ancrer par endroits. Au moment de la rupture, le matériau n'est plus sous contrainte et il va alors se relaxer. Il est alors possible que les dislocations se désépinglent. Les études en *post mortem* peuvent donc surestimer la distance entre les points d'épinglage des dislocations si celles-ci se désépinglent après la rupture. En *in-situ*, étant donné que la déformation a lieu dans le microscope, on s'affranchit de ce phénomène. En réalisant des mesures à l'aide des deux techniques, nous pouvons ainsi appréhender ce phénomène de désépinglage et juger s'il peut être négligé ou non.

### 2.1.3. *Mesure des distances de saut en mode* « in-situ »

Afin de réaliser les mesures de distance de saut, nous utilisons la technique *in-situ*, car il est indispensable de voir les dislocations se déplacer afin de mesurer la distance qu'elles parcourent entre chaque saut. Pour faire cela, nous utilisons la même méthode que pour les mesures de distance entre points d'épinglage, c'est-à-dire que nous plaçons l'échantillon dans un porte échantillon de traction et nous le déformons à l'intérieur du microscope en filmant l'expérience. Ensuite, à l'aide du logiciel *Avidemux*, pour chaque mouvement de dislocation, nous isolons l'image qui précède le saut et celle qui le suit immédiatement. Nous obtenons ainsi deux images (voir Figure 4. 6). Par la suite, nous utilisons le logiciel *Gimp* pour superposer les deux images en inversant les contrastes de l'une d'entre elle. On obtient alors une image dans laquelle toutes les dislocations qui sont restés immobiles deviennent invisibles et l'on a, en contraste clair, la dislocation avant le saut, et en contraste foncé, la dislocation après le saut (voir Figure 4. 7). De la même façon que précédemment, en utilisant *Gimp*, nous déterminons les distances en µm à l'aide du grandissement utilisé pour réaliser les images. Afin d'avoir une mesure la plus exacte possible et parce que les dislocations ne bougent pas forcément de manière rectiligne, nous réalisons, pour chaque saut, trois mesures : une à chaque extrémité de la dislocation, et une au centre.

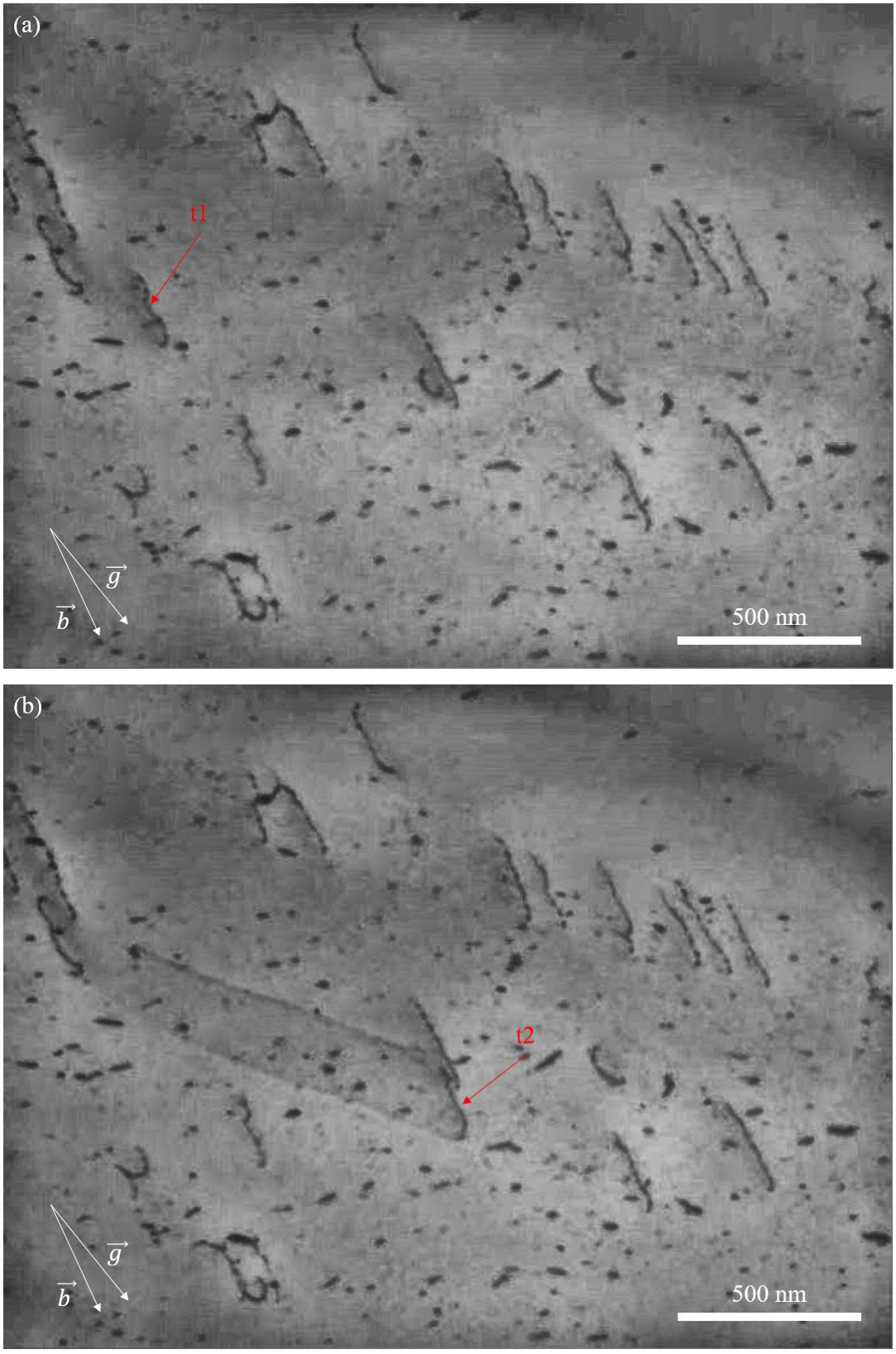


*Figure 4. 6 : Photographies MET en champ clair d'une dislocation en mouvement (a) au temps t1, (b) et au temps t2*

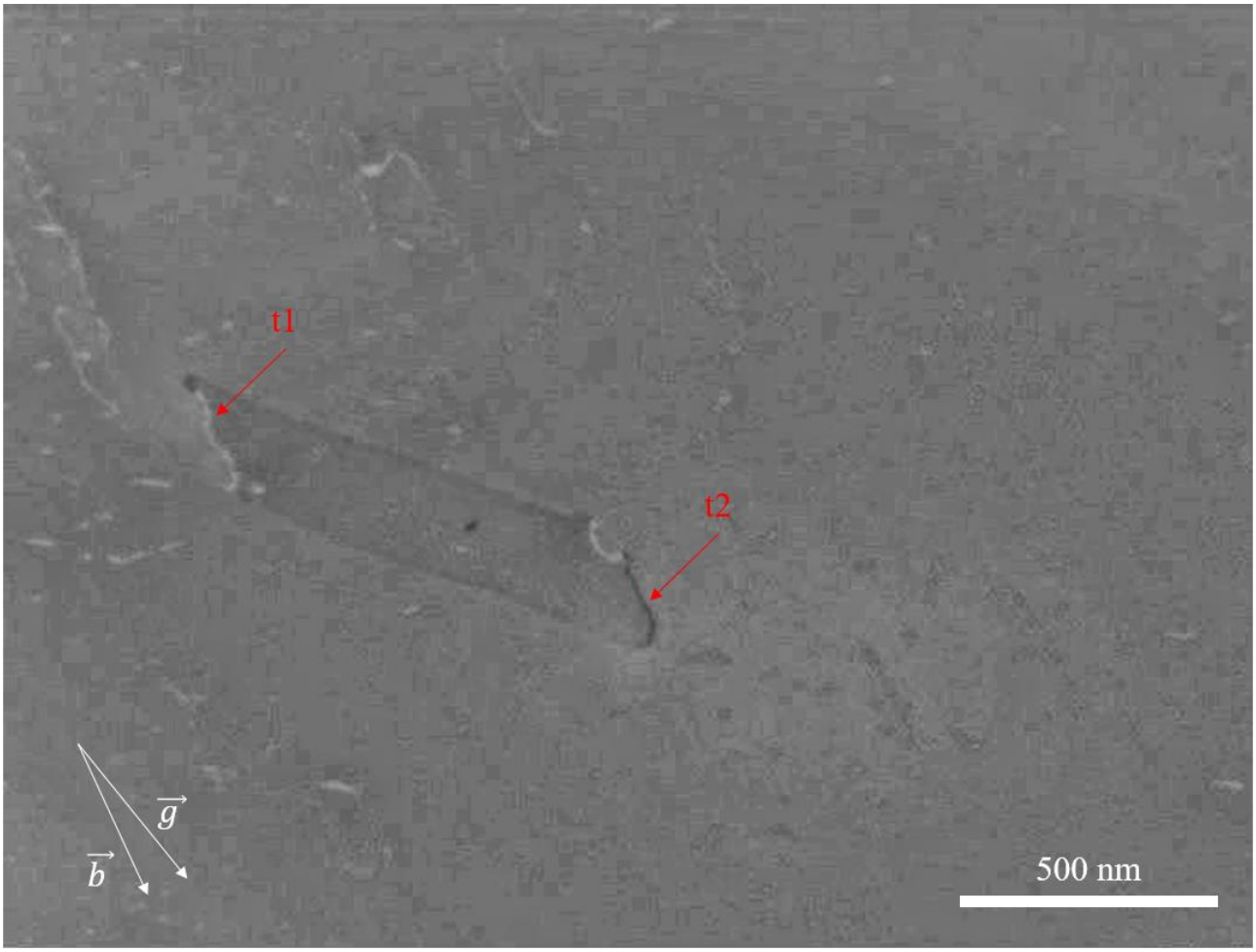


*Figure 4. 7 : Superposition de deux photographies MET en champ clair, identification des positions de la dislocations aux temps t1 et t2*

## 2.2. Evolution de la distance entre points d'épinglage en présence d'oxygène

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les techniques *post mortem* et *in-situ*. Notre critère était la morphologie des dislocations et en particulier le nombre de points d'épinglage. Si les points d'épinglage ont une origine extrinsèque et sont, par exemple, des nano-précipités, ils ne sont visibles que lorsqu'ils épinglent les dislocations. Notre seul outil de mesure de leur densité est donc la distance entre deux points d'épinglage d'une dislocation.

### *2.2.1. Evolution de la distance entre points d'épinglage en fonction de la teneur globale en oxygène*

#### *2.2.1.1. Étude en* « post mortem »

Comme expliqué plus haut, notre étude en *post mortem* consistait à déformer mécaniquement un échantillon macroscopique, puis de prélever une lame mince dans cet échantillon déformé et d'étudier par MET les morphologies des dislocations. La Figure 4. 8 montre un exemple de micrographie utilisée pour réaliser les mesures de distance, mettant en évidence deux points d'épinglage séparés d'une distance *d*. La Figure 4. 9 et le Tableau 4. 1 récapitule les résultats de nos mesures.

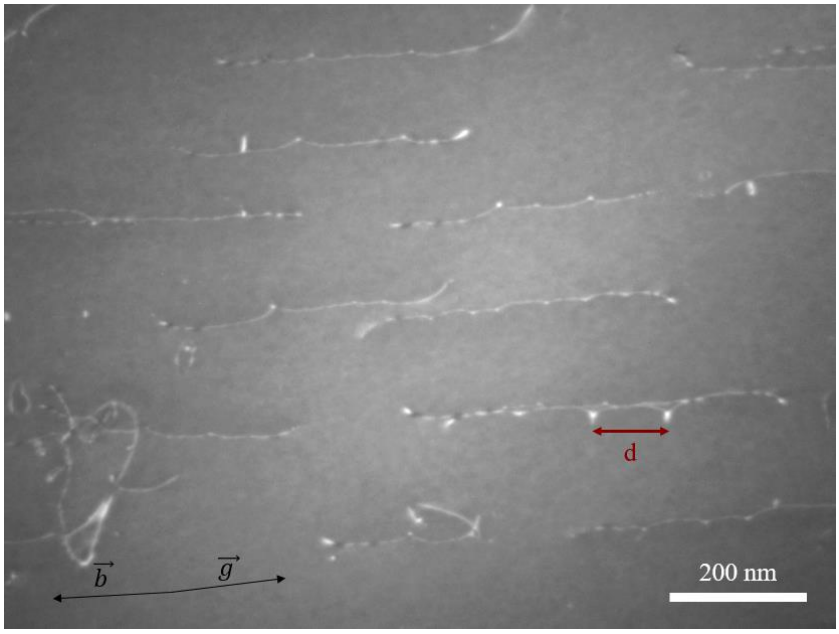


*Figure 4. 8 : Exemple d'image MET utilisée pour réaliser les mesures de distances entre points d'épinglage*

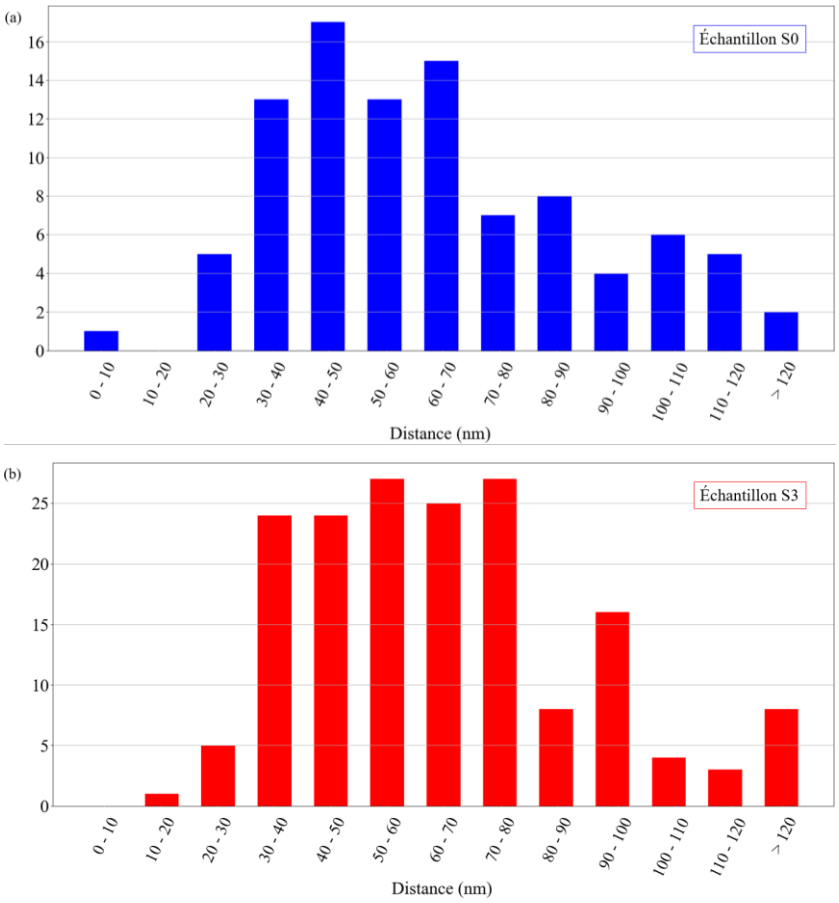


*Figure 4. 9 : Histogrammes de répartition des distances entre points d'épinglage dans les échantillons (a) S0, (b) S3 obtenues en post mortem*

*Tableau 4. 1 : Tableau récapitulatif des résultats des mesures des distances entre points d'épinglage dans les matériaux S0 et S3 réalisées en* post mortem

| Matériau | Teneur en oxygène (ppm mass.) | Distance moyenne entre deux points d'épinglage (nm) | Distance médiane entre deux points d'épinglage (nm) | Ecart type à la moyenne (nm) | Nombre de valeurs | Nombre de grains étudiés |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S0 | 400 | 64 | 59 | 29 | 96 | 2 |
| S3 | 1000 | 65 | 61 | 27 | 172 | 2 |

Comme nous pouvons le voir sur les histogrammes Figure 4. 9 et dans le Tableau 4. 1, il n'y a pas de différence notable en ce qui concerne la distance moyenne entre deux points d'épinglage entre le matériau S0 et le matériau S3.

#### *2.2.1.2. Étude en* « in-situ »

Afin de quantifier le phénomène de désépinglage lors de la relaxation des contraintes après la rupture et de comparer S0 et S3, nous avons réalisé des mesures de distances entre points d'épinglage en *in-situ*. Pour cela, nous avons prélevé des lames minces dans des matériaux non déformés et nous avons réalisé les essais de traction dans le microscope. Par la suite, nous avons ainsi pu mesurer les distances entre les points d'épinglage. Les résultats sont présentés Figure 4. 10 et Tableau 4. 2.

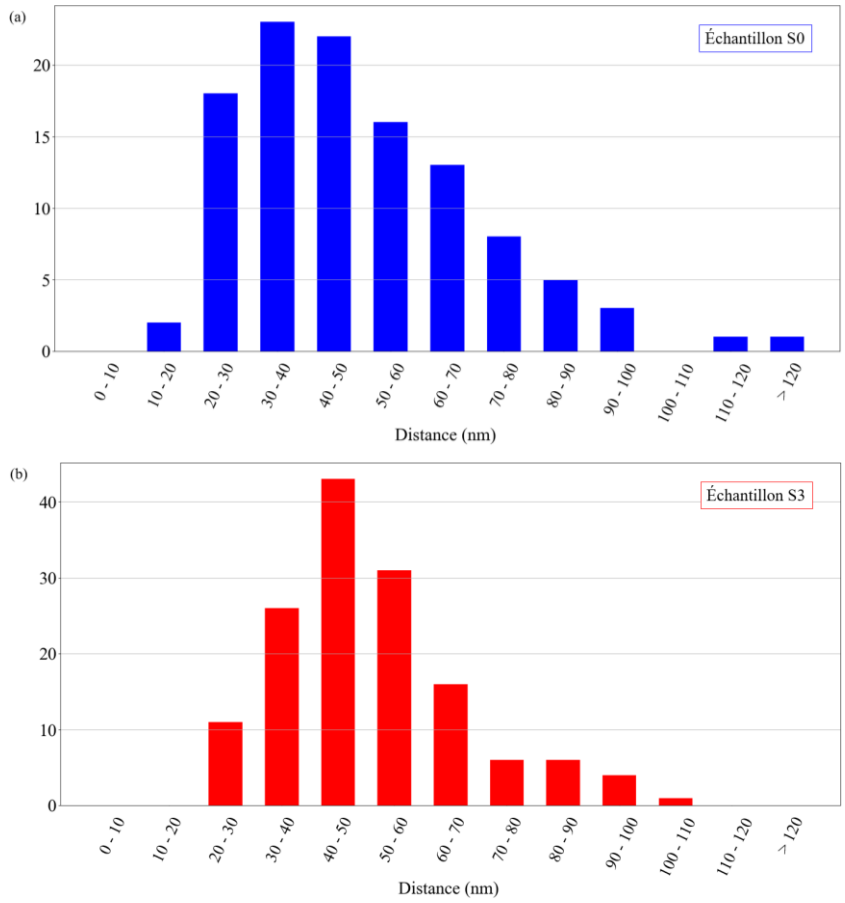


*Figure 4. 10 : Histogramme de répartition des distances entre points d'épinglage pour les échantillons (a) S0, (b) et S3 obtenues en in-situ*

*Tableau 4. 2 : Tableau récapitulatif des résultats des mesures des distances entre points d'épinglage dans les matériaux S0 et S3 réalisées en* in-situ

| Matériau | Teneur en oxygène (ppm mass.) | Distance moyenne entre deux points d'épinglage (nm) | Distance médiane entre deux points d'épinglage (nm) | Écart type à la moyenne (nm) | Nombre de valeurs | Nombre de grains étudiés |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S0 | 400 | 50 | 45 | 21 | 112 | 2 |
| S3 | 1000 | 51 | 48 | 17 | 144 | 2 |

Encore une fois, on peut noter qu'il n'y a pas de différence notable entre S0 et S3 concernant la distance moyenne entre deux points d'épinglage. De plus, on remarque une légère tendance entre les valeurs obtenues en *post mortem* et celles obtenues en *in-situ*. Il semblerait que la distance moyenne entre points d'épinglage en *in-situ* soit un peu plus faible qu'en *post mortem*, ce qui irait dans le sens d'un phénomène de désépinglage en *post mortem*. Cependant, la différence est relativement faible et comprise dans l'écart type des mesures.

### *2.2.2. Evolution de la distance entre points d'épinglage après exposition à hautes températures*

Après avoir comparé les deux matériaux de teneurs globales en oxygène différentes, nous avons décidé de nous intéresser aux différences de morphologies de dislocations qui pouvaient exister entre le matériau S0 à l'état initial et après un recuit de 100 heures à 700°C (augmentation de la limite d'élasticité de 70 MPa, voir Figure 3. 7, chapitre 3). Pour interpréter cette augmentation sensible de limite d'élasticité, l'hypothèse que nous formulons est, qu'à hautes températures, la solubilité de la phase γ augmente, ce qui conduirait à une saturation en oxygène de cette phase après refroidissement. Ceci pourrait entraîner une interaction entre l'oxygène et les dislocations, créant ainsi de la friction de réseau, et conduisant alors à l'augmentation de limite d'élasticité observée. Nous avons choisi d'examiner cette hypothèse pour l'état recuit pendant la durée la plus élevée (100 h), pour maximiser les chances que le volume de l'éprouvette de traction soit saturé par l'oxygène.

De la même manière que précédemment, nous avons étudié la distance entre les points d'épinglage des dislocations comme point de comparaison de la morphologie des dislocations. Les mesures sur l'échantillon recuit ont été réalisées en *post mortem*. Pour cela, une éprouvette de traction macroscopique a subi un traitement thermique de 100 heures à 700°C, puis nous avons réalisé un essai mécanique sur celle-ci. Enfin, nous avons prélevé une lame mince de microscopie dans cet échantillon. Nous avons ensuite comparé les résultats de nos mesures avec celles réalisées sur l'échantillon S0 à l'état initial en *post mortem*. Ils sont présentés Figure 4. 11 et Tableau 4. 3.

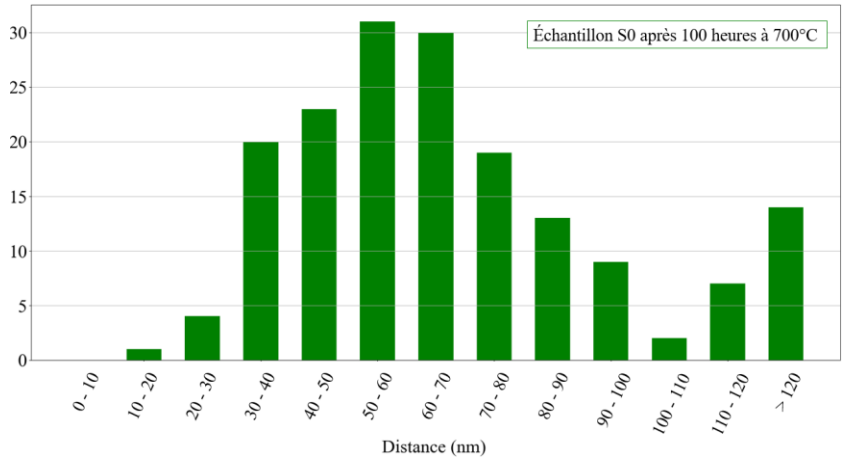


*Figure 4. 11 : Histogramme de répartition des distances entre points d'épinglage pour l'échantillons S0 après 100 heures à 700°C obtenues en post mortem*

*Tableau 4. 3 : Tableau récapitulatif des résultats des mesures des distances entre points d'épinglage dans les matériaux S0 à l'état initial et S0 après 100 heures à 700°C réalisées en* post mortem

| Matériau | Distance moyenne entre deux points d'épinglage (nm) | Distance médiane entre deux points d'épinglage (nm) | Écart type à la moyenne (nm) | Nombre de valeurs | Nombre de grains étudiés |
|---|---|---|---|---|---|
| S0 Etat initial | 64 | 59 | 29 | 96 | 2 |
| S0 700°C - 100 h | 69 | 63 | 30 | 173 | 2 |
| S3 | 65 | 61 | 27 | 172 | 2 |

Encore une fois, nous pouvons constater que l'on ne met pas en évidence de différence quant à la distance moyenne entre deux points d'épinglage entre le matériau S0 à l'état initial et après recuit, malgré l'augmentation de limite d'élasticité de 70 MPa observée dans ce dernier cas. Nous voyons que cela ne se traduit pas par des différences sur la morphologie des dislocations.

## 2.3. Evolution de la distance de saut des dislocations quand l'oxygène est présent en solution solide ou après exposition à hautes températures

En plus des effets sur la morphologie des dislocations, il est possible que la chimie ait un impact sur la dynamique des dislocations et en particulier sur la hauteur des barrières énergétiques que les dislocations doivent franchir pour pouvoir se déplacer. C'est ce que nous avons essayé de mettre en évidence dans cette partie. Pour cela, nous avons réalisé des observations avec la technique *in-situ* sur les matériaux S0 et S3 afin de mettre en évidence un effet de la teneur en globale en oxygène. Dans un second temps, nous souhaitions réaliser le même type d'expériences pour comparer S0 à l'état initial et S0 après un recuit de 100 heures à 700°C mais des problèmes techniques liés au microscope utilisé pour cette étude ne nous ont pas permis de mener à bien ces investigations.

### *2.3.1. Evolution de la distance de saut en fonction de la teneur globale en oxygène*

Nous avons donc commencé par comparer les distances de saut des dislocations des matériaux S0 et S3 en mettant en place la technique décrite dans le paragraphe 0. Les résultats sont présentés Figure 4. 12 et Tableau 4. 4.

Nous pouvons noter une légère tendance quant à l'évolution de la distance de saut en fonction du matériau. En effet, il semblerait que la distance de saut diminue avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Cependant, on note également que les valeurs d'écart type sont très importantes. En effet, nous observons que, parfois la dislocation parcourt une courte distance (de l'ordre de 40 nm) et parfois elle parcourt une distance plus longue (~ 600 nm). Il peut également arriver que la fréquence d'image (une image toutes les 40 ms) de la caméra soit trop importante. Ainsi, la dislocation aura peut-être fait un saut intermédiaire entre t1 et t2, que l'on ne peut pas le détecter avec la caméra utilisée.

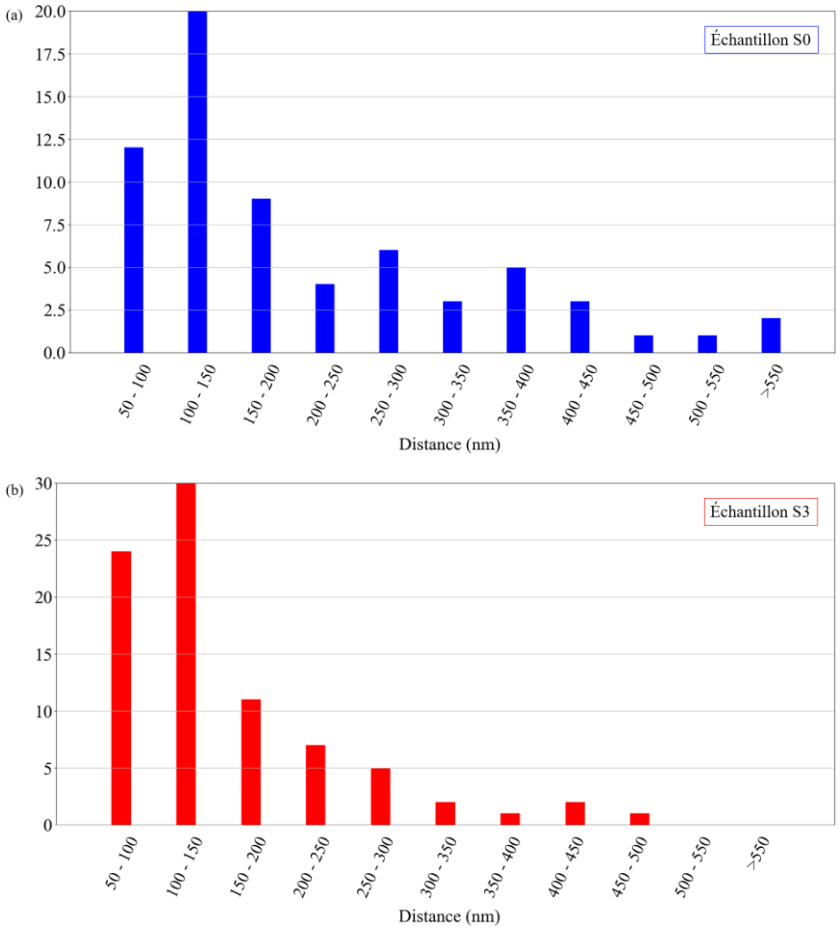


*Figure 4. 12 : Histogramme de répartition des distances de saut dans les matériaux (a) S0, (b) S3 obtenues en in-situ*

*Tableau 4. 4 : Tableau récapitulatif des résultats des mesures des distances de saut dans les matériaux S0 et S3 réalisées en* in-situ

| Matériau | Teneur en oxygène (ppm mass.) | Distance moyenne entre deux sauts (nm) | Distance médiane entre deux sauts (nm) | Écart type à la moyenne (nm) | Nombre de valeurs (moyennées sur 3 points de mesures) | Nombre de grains étudiés |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S0 | 400 | 174 | 108 | 195 | 66 | 2 |
| S3 | 1000 | 103 | 76 | 88 | 83 | 1 |

## 2.4. Interprétations et conclusions

Dans cette partie, nous avons considéré les dislocations comme des sondes de la chimie locale. En effet, ce sont des défauts linéaires dont le désordre atomique est à très courte portée, ce qui les rend potentiellement très sensibles aux défauts chimiques ponctuels. Nous nous sommes donc intéressés à la morphologie des dislocations via les points d'épinglage et à leur dynamique via la distance parcourue à chaque saut.

### *2.4.1. Comparaison des techniques* « post mortem » *et* « in-situ »

Nous avons été amenés à expérimenter deux techniques d'imagerie, la technique *post mortem* et la technique *in-situ*. Chaque technique présente des avantages et des inconvénients pour ce que nous souhaitons faire, à

savoir, comparer la morphologie des dislocations. Avant de pouvoir analyser les résultats obtenus, il nous parait important de faire un bilan des deux techniques afin de savoir si, dans notre cas, elles donnent des résultats comparables.

Nous nous sommes intéressés à la distance moyenne entre deux points d'épinglage et nous avons comparé les matériaux S0 et S3 en utilisant les deux techniques.

Comme nous l'attendions, en tendance, la distance moyenne entre deux points d'épinglage obtenue en *in-situ* est plus courte que celle obtenue en *post mortem*. En effet, après relaxation des contraintes sur l'éprouvette macroscopique, il se peut que les dislocations se désépinglent. Ce phénomène n'apparaît pas en *in-situ* puisque la contrainte est appliquée sur l'échantillon dans le microscope. Comparer les deux techniques permet donc de quantifier de phénomène. Malgré la tendance visible, nous avons considéré qu'elle était suffisamment faible (puisque comprise dans l'écart type des mesures) pour pouvoir considérer que le phénomène de désépinglage des dislocations après relaxation était négligeable.

### *2.4.2. Evolution de la distance entre points d'épinglage*

En ce qui concerne le résultat de cette étude sur la morphologie des dislocations, le point de comparaison que nous avons étudié est la distance moyenne entre deux points d'épinglage. En effet, les dislocations sont des défauts linéaires sensibles à la chimie locale du matériau. Leur morphologie peut donc être impactée par des changements d'ordre chimique ou la présence de nano-précipités car ces changements de chimie locale modifient la friction de réseau qui s'applique sur les dislocations. Le critère que nous avons retenu pour évaluer un changement de morphologie est la quantité de points d'épinglage des dislocations. Dans cette étude, nous avons comparé deux matériaux ayant des teneurs globales en oxygène différentes, S0 et S3 dans un premier temps. Puis, nous avons étudié l'effet d'un traitement thermique sur la morphologie des dislocations en comparant S0 à l'état initial et S0 après un recuit de 100h à 700°C.

Nous n'avons alors pas constaté d'évolution de la distance moyenne entre deux points d'épinglage entre S0 et S3, ni entre l'état initial et l'état recuit de S0. Si l'on extrapole, cela signifie que la densité de points d'épinglage dans la phase γ est relativement stable. Trois hypothèses sont alors possibles pour interpréter ces résultats.

La première est que la sensibilité de cette approche n'est peut-être pas suffisante. Les singularités géométriques que nous mesurons ou la courbure des dislocations entre ces singularités sont parfois peu marquées. Ceci est d'autant plus vrai que la courbure apparente de la dislocation dépend de l'orientation du plan de la boucle par rapport à la direction d'observation. Enfin, il arrive qu'il y ait une ambiguïté de détermination des singularités provenant de l'oscillation du contraste le long de la ligne des dislocations.

La seconde hypothèse est que l'oxygène ne modifie pas les morphologies de dislocations. Ceci pourrait provenir d'une concentration insuffisante d'oxygène. En effet, en dessous de la limite de solubilité, l'oxygène présent se dissout en solution solide plus ou moins concentrée, mais ne forme pas de précipités suffisamment volumineux pour interagir avec les dislocations. Cela pourrait également provenir d'une énergie d'interaction par atome d'oxygène trop faible à cause d'effets de taille ou d'effets électroniques.

La troisième hypothèse, qui expliquerait l'absence de différence de morphologie entre S0 et S3, est que la phase γ est déjà saturée dans S0 et S3 et qu'ainsi, la différence de teneur globale est contenue dans la phase $\alpha_2$, présente en plus forte proportion dans S3 que dans S0.

Afin d'expliquer l'absence de différence de morphologie entre S0 à l'état initial et S0 recuit 100 heures à 700 °C, nous envisageons la possibilité que la solubilité de l'oxygène dans TiAl à température ambiante soit très proche de la solubilité à 700 °C. Cela limiterait grandement la diffusion de l'oxygène dans l'alliage à 700 °C, ce qui conduirait donc à deux matériaux, ayant des teneurs en oxygène dans la phase γ très proches. Afin de tester cette hypothèse, nous avons mis en place, dans le chapitre suivant, des expériences de diffusion d'oxygène et de mesure de profondeur de pénétration de l'oxygène.

De plus, bien que nous n'ayons pas mis en évidence une différence nette de distance entre points d'épinglage entre S0 et S3, il est possible qu'il existe un effet plus marqué sur la dynamique des dislocations et c'est pourquoi nous avons mené une étude sur les distances de saut.

### *2.4.3. Evolution de la distance de saut*

Après nous être intéressés à la morphologie des dislocations, nous avons mené une étude sur l'aspect dynamique et, en particulier, nous nous sommes focalisés sur la distance de saut des dislocations. Nous voulions étudier l'impact de la teneur globale en oxygène sur ce paramètre.

Ainsi, nous avons décelé une légère tendance, la distance de saut semblant décroître quand la teneur en oxygène augmente. Ceci signifierait que la présence d'oxygène augmente la hauteur de la barrière d'énergie que la dislocation doit franchir pour pouvoir se déplacer (barrière de Peierls) ou que la configuration sessile (configuration dans laquelle la dislocation ne glisse pas) de la dislocation est stabilisée par la présence d'oxygène. Cependant, il est important de rappeler que la dynamique des dislocations dépend de beaucoup de facteurs. Tout d'abord, elle dépend de la chimie de la phase étudiée. De plus, la position du grain par rapport à l'axe de traction ainsi que la présence ou non de fissures dans l'échantillon (donc de concentrations de contraintes) peuvent jouer un rôle. Enfin, au sein même d'un grain, selon les familles de dislocations qui s'activent (ordinaires, macles, superdislocations), la déformation ne sera pas accommodée de la même manière et les différentes familles pourront interagir entre elles et ainsi modifier la dynamique des dislocations ordinaires vis que nous étudions.

### *2.4.4. Conclusions*

Sur la base de ces observations, il n'est donc pas possible, à ce stade, d'attribuer une cause précise à l'augmentation de 70 MPa de la limite d'élasticité après recuit à 700 °C pendant 100 heures. Ceci provient probablement du fait que les phénomènes qui entraîne l'augmentation de la limite d'élasticité ne conduisent pas à des effets suffisamment marqués sur la morphologie ou sur la dynamique des dislocations pour être mis en évidence. De plus, les différentes approches de MET ne nous permettent pas d'accéder à la structure de cœur des dislocations, ni à l'effet de la teneur en oxygène sur cette structure. Pour cela, il faudrait avoir accès à des techniques beaucoup plus locales.

C'est pour cela que, dans la suite de ce chapitre, nous avons mis en œuvre des approches permettant de descendre jusqu'à l'échelle atomique, par le biais de calculs théoriques par DFT.

## 3. Approche à l'échelle atomique

Étant donné que la mise en évidence d'un potentiel effet de l'oxygène sur la morphologie des dislocations s'avère délicate en utilisant la MET, nous avons mis en œuvre une technique plus locale, la DFT, afin d'obtenir des informations plus fondamentales sur la structure et le comportement des dislocations à l'échelle atomique. Nous avons donc commencé par étudier les énergies de fautes d'empilement dans TiAl. Ceci représente la première étape vers la construction d'une dislocation. En effet, l'énergie de faute d'empilement nous permet de calculer la largeur de dissociation, ce qui nous donnera une information importante concernant la structure de cœur de la dislocation, permettant de déterminer si la dislocation est dissociée ou compacte. Nous avons calculé cette énergie de faute d'empilement tout d'abord dans le cas d'un cristal de TiAl parfait. Puis, des défauts tels que des anti-sites de titane et d'aluminium ont été ajoutés, et enfin, nous nous sommes intéressés au cas d'un atome d'oxygène interstitiel ou associé à un défaut d'anti-site, formant ainsi un défaut complexe. Ainsi, nous avons pu étudier l'impact de la présence de défauts de différentes complexités sur la faute d'empilement. Par la suite, nous avons étudié la stabilité des deux dislocations vis possibles de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 110]$. Les résultats de cette étude sont présentés en détail dans la suite de cette partie. Une

introduction générale sur la cristallographie de γ-TiAl et sur les défauts intrinsèques est présentée dans le début du chapitre suivant.

## 3.1. Étude de l'énergie de faute d'empilement

La phase γ du cristal TiAl est une structure $L1_0$ qui peut être vue comme une structure cubique face centrée déformée de manière tétragonale avec une alternance d'atomes de titane et d'aluminium sur les plans $(001)$. Les fautes d'empilement sont une perturbation de la séquence normale $\dots ABCABC \dots$ des plans $(111)$. L'énergie de faute d'empilement, contenue dans le défaut d'empilement, a un impact significatif sur le comportement en déformation plastique des métaux, et notamment de TiAl. En effet, ce paramètre permet de déterminer l'étalement du cœur d'une dislocation partielle dissociée et a, ainsi, une influence sur les propriétés de glissement dévié des dislocations vis. Il a notamment été montré que, les métaux ayant des énergies de faute d'empilement faibles, montraient plus de maclage lors de la déformation [2]. Les dislocations, si elles se dissocient dans la phase γ, laissent derrière elles, une faute d'empilement. En connaissant l'énergie de faute d'empilement, il est alors possible de prédire la nature du cœur de la dislocation : compact ou dissocié. Cependant, mesurer expérimentalement l'énergie de faute d'empilement est assez complexe. La méthode la plus commune est l'observation de dislocations par MET en faisceau faible, de manière à détecter le dédoublement de la ligne des dislocations parfaites en dislocations partielles. Dans le cas de TiAl, la largeur de dissociation (c'est-à-dire la distance entre les deux partielles) dans la phase γ est trop courte pour que les deux partielles puissent être distinguées l'une de l'autre par MET. Pour descende à l'échelle appropriée et décrire avec suffisamment de précision la structure de cœur des dislocations, il est nécessaire d'accéder à l'échelle atomique, ce qui nécessite de mettre en œuvre des techniques de simulation du type de la DFT.

Une faute d'empilement dans un métal cubique face centrée est une irrégularité dans l'empilement des plans $(111)$. Notons $A$, $B$ et $C$ les trois configurations des plans $(111)$ de la structure, distant les uns des autres d'un vecteur $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$ dans les coordonnées relatives à la cellule cubique conventionnelle. L'empilement parfait $\dots ABCABC \dots$ peut alors changer en $\dots ABCACBA \dots$ où $A$ représente la position d'un joint de macle (un plan de macle en miroir). D'autres fautes contenant un plan manquant ou supplémentaire sont également possibles (sans miroir). Le premier est appelé faute d'empilement intrinsèque (ISF pour *Intrinsic Stacking Fault*) et se traduit par la séquence $\dots ABCA_CABC \dots$. Le second est appelé faute d'empilement extrinsèque (ESF pour *Extrinsic Stacking Fault*) et correspond à la séquence $\dots ABCACBCABC \dots$.

Dans le cas de γ-TiAl, la situation est légèrement plus complexe puisque la structure $L1_0$ est vue comme une structure cubique face centrée déformée dans la direction $\vec{z}$ de façon à ce que le ratio $c/a = 1{,}016$. Ainsi, les plans $(001)$, $(010)$ et $(100)$ ne sont pas équivalents. De plus, étant donné que les plans $(001)$ sont alternativement occupés par des atomes de titane ou d'aluminium, parmi les trois vecteurs de déplacements $\overrightarrow{b_1} = 1/6\langle\bar{2}11]$, $\overrightarrow{b_2} = 1/6\langle 1\bar{2}1]$ et $\overrightarrow{b_3} = 1/6\langle 11\bar{2}]$, équivalents dans le cas d'une structure cubique face centrée permettant de produire une ISF, seulement $\overrightarrow{b_3}$ créé une faute qui préserve le voisinage chimique des atomes. La faute ainsi créée est appelée SISF (Superlattice ISF). $\overrightarrow{b_1}$ et $\overrightarrow{b_2}$, en plus de créer une faute d'empilement, altèrent l'occupation chimique des sites. On parle alors de faute d'empilement complexe (CSF pour *Complex Stacking Fault*). Enfin, après un déplacement de $\overrightarrow{b_4} = \overrightarrow{b_1} - \overrightarrow{b_2}$, on obtient un réseau non distordu mais dont les sites d'occupations sont perturbés : une anti-phase. Le plan d'une telle faute est alors appelé une paroi d'antiphase (APB pour *Anti-Phase Boundary*).

Dans le cas de notre étude, nous avons créé une faute d'empilement en appliquant une translation de $\overrightarrow{b_3} = 1/6\langle 11\bar{2}]$. Le plan de la faute d'empilement est $(111)$. Nous avons procédé de deux manières différentes. La première méthode a été de construire une boite de simulation et de retirer un plan de type $A$ dans la séquence $\dots ABCABC \dots$, voir Figure 4. 13. Cela nous a permis d'avoir la valeur de l'énergie de faute d'empilement dans le cas d'une faute sans défaut et avec défaut (de type anti-site ou atome d'oxygène interstitiel). La seconde méthode a été de construire une boite sans faute d'empilement à l'état initial et de translater une partie du cristal d'un pas égal à une fraction de $\overrightarrow{b_3}$ jusqu'à créer la faute, voir Figure 4. 14. Dans ce cas, en plus de

connaître l'énergie de faute d'empilement, nous avons également accès à l'énergie de faute instable correspondant à la barrière d'énergie à franchir pour créer la faute d'empilement. Nous verrons que cette technique est plus coûteuse en temps de calcul et plus contraignante à mettre en place. Par conséquent, nous n'avons pas pu l'utiliser pour l'étude de tous les défauts.

### *3.1.1. Énergie de faute d'empilement*

Nous sommes partis de la maille élémentaire représentée sur la partie gauche, Figure 4. 13. Nous avons répliqué cette maille de façon à obtenir une super maille $2 \times 3 \times 2$. Nous obtenons ainsi une boite de simulation représentant le matériau massif, sans défaut ponctuel ou planaire. Ensuite, nous avons supprimé un plan de type $A$ et avons ainsi créé une faute d'empilement de type $\ldots ABCBCABC \ldots$. Notre boite de simulation contenant la faute d'empilement est alors composée de 8 plans atomiques et de 64 atomes (32 atomes de titane et 32 atomes d'aluminium). L'idée est ensuite de faire relaxer la boite contenant la faute pour connaître son énergie. Pour cela, nous avons utilisé une énergie de coupure de 500 eV et une grille de points-k du type $12 \times 6 \times 24$ étant donné que la boite de simulation est beaucoup plus large que profonde.

L'avantage de cette technique est que l'on peut faire relaxer tous les atomes de la boite de simulation. On obtient ainsi une énergie bien convergée. C'est la technique qui donne les résultats les plus précis et le temps de calcul est assez court. En revanche, elle ne permet pas de connaître la barrière énergétique à franchir pour arriver à cette configuration. On ne peut donc pas savoir si la configuration avec faute sera facilement accessible ou non.

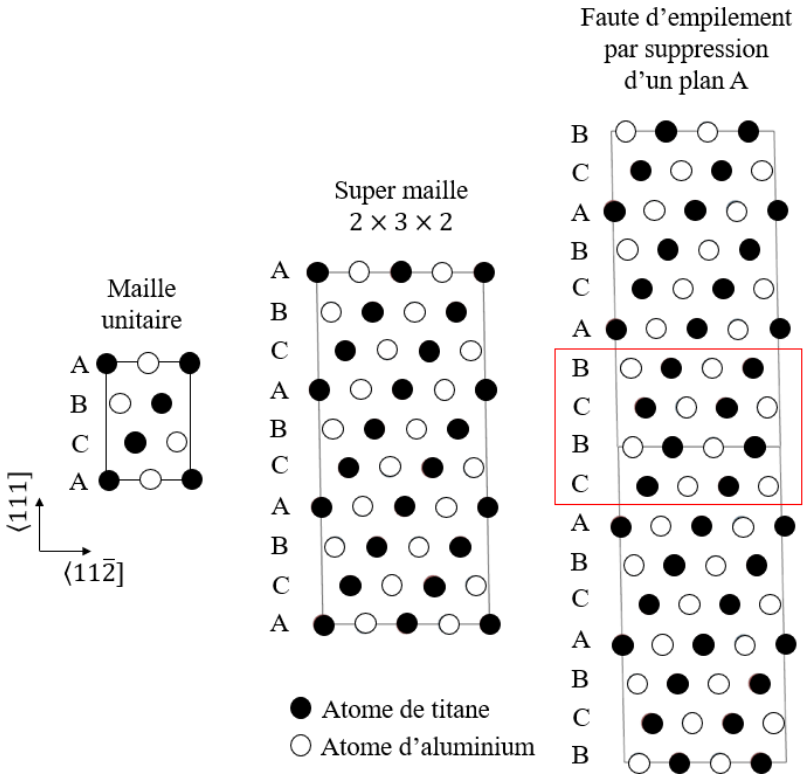


*Figure 4. 13 : Représentation schématique de la construction de la faute d'empilement*

Afin de connaître l'énergie de faute d'empilement, nous devons comparer l'énergie du système que nous avons calculé par DFT avec l'énergie du système sans faute d'empilement. Pour cela, nous avons fait relaxer la super maille sans faute d'empilement (voir Figure 4. 13, la super maille du milieu), avec les mêmes critères de convergence que la configuration avec faute.

On obtient alors l'énergie DFT de la boite parfaite (sans faute) $E_{parfait}$ et l'énergie DFT de la boite avec une faute $E_{faute}$. Or, dans la configuration contenant la faute, nous avons un plan de moins que dans la boite

parfaite. Ici, nos systèmes ne sont composés que d'atomes de titane et d'aluminium donc tous les plans atomiques sont équivalents. Ainsi, on peut définir l'énergie d'une faute d'empilement parfaite $EFE_{parfait}$ (c'est-à-dire une faute d'empilement sans défaut ponctuel) comme :

$$EFE_{parfait} = C\frac{E_{faute} - \frac{8}{9}E_{parfait}}{S}$$

Où $S$ est l'aire de la faute d'empilement et $C$ est une constante permettant de passer d'une énergie de faute d'empilement calculée en $eV/\text{Å}$ à des $mJ/m^2$.

Dans le cas d'une faute d'empilement sans défaut ponctuel, on obtient $EFE = 166\ mJ/m^2$

### *3.1.2. Énergie de faute instable et chemin*

Comme nous l'avons expliqué plus haut, nous avons utilisé une autre technique pour calculer l'énergie d'une faute d'empilement parfaite. Pour cela, nous avons construit une boite de simulation un peu différente. En effet, notre boite ne contient pas de faute d'empilement au départ. De plus, nous avons ajouté un certain nombre de plans atomiques de vide pour simuler du vide. Le but de cette méthode est de diviser le cristal en deux parties horizontalement et de faire glisser la partie du haut par rapport à la partie du bas d'un vecteur $\vec{l} = \overrightarrow{b_3} = 1/6\,\langle 11\bar{2}]$. Nous avons divisé ce déplacement global en douze pas de déplacement et avons fait relaxer la boite obtenue après chaque déplacement. De cette manière, nous obtenons le chemin énergétique pour créer la faute d'empilement. L'intérêt d'inclure une partie de vide dans la configuration est de garantir la périodicité de la boite. La taille du vide a été optimisée afin de s'assurer que les surfaces que nous avons créées n'interagissent pas avec les surfaces des boites voisines. Après avoir testé plusieurs configurations pour s'assurer de la bonne convergence de nos calculs tout en minimisant leur durée, nous avons choisi une taille de vide égale à deux boites élémentaires en hauteur. La boite de simulation avec laquelle nous travaillons est composée de 144 atomes, la cellule élémentaire étant répliquée $2 \times 6 \times 2$ fois (le vide est selon l'axe [111]), voir Figure 4. 14. L'énergie de coupure choisie est de 500 eV et la grille de points-k est du type $6 \times 1 \times 6$. La faute est placée au milieu du cristal. Il y a donc trois cellules élémentaires au-dessus et trois en dessous en hauteur.

Cependant, nous avons eu quelques difficultés lors de la relaxation de la boite. En effet, au départ, nous faisions relaxer tous les atomes de la boite à chaque pas de déplacement. Nous avons alors obtenu un cristal cisaillé sur toute la hauteur mais pas de faute d'empilement. Tous les atomes se déplaçaient vers la droite et l'on n'avait pas une partie mobile (le demi cristal du haut) et une partie fixe (le demi cristal du bas). Nous avons donc choisi d'autoriser la relaxation de seulement deux plans atomiques autour de la faute d'empilement et de bloquer les positions des autres atomes. Ces quatre plans sont autorisés à relaxer dans les trois directions de l'espace.

Comme nous l'avons mentionné, cette technique permet d'obtenir le chemin énergétique pour créer la faute d'empilement et nous donne accès à la valeur de l'énergie de faute instable correspondant à la barrière d'énergie à franchir pour pouvoir créer la faute, voir Figure 4. 15. Cependant, cela implique plusieurs relaxations d'une boite contenant 144 atomes et 6 plans atomiques de vide. Le temps de calcul est donc beaucoup plus important que pour la première technique et les énergies obtenues sont moins précises étant donné que beaucoup d'atomes ne sont pas autorisés à se déplacer lors de la relaxation.

Nous obtenons une énergie de faute d'empilement $EFE$ de $171\ mJ/m^2$ (voir Figure 4. 15). Pour rappel, la méthode précédente nous avait permis d'obtenir une énergie de faute d'empilement $EFE$ de $166\ mJ/m^2$. Ces deux valeurs sont en accord, même si l'on constate une légère surestimation de l'énergie avec la seconde série de simulations, probablement liée à des problèmes de relaxation élastique. De plus, les valeurs que nous obtenons sont en bonne corrélation avec les valeurs de la littérature [6 – 10], notamment une étude [5] dans laquelle les auteurs ont obtenu une $EFE$ de $173\ mJ/m^2$ et une énergie de faute instable $EFI$ de $325\ mJ/m^2$ et de $395\ mJ/m^2$ dans notre cas.

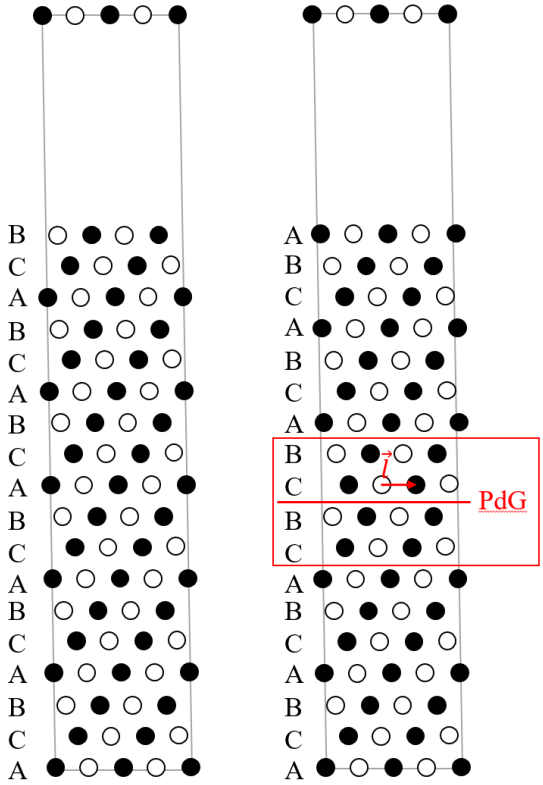


*Figure 4. 14 : Représentation de la boite de simulation avant translation à gauche, après 12 pas de déplacement et création de la faute à droite*

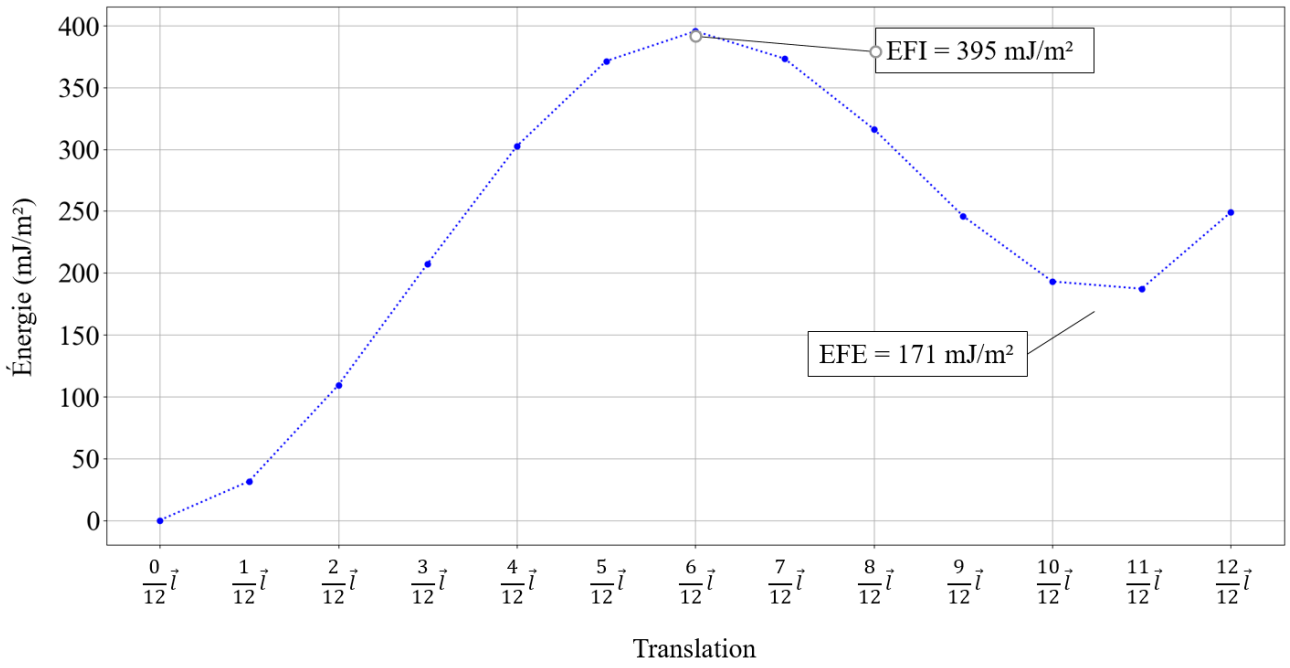


*Figure 4. 15 : Chemin énergétique pour la création d'une faute d'empilement sans défaut intrinsèque*

## 3.2. Evolution de l'énergie de faute d'empilement après ajout d'un défaut ponctuel

Une étude approfondie des défauts ponctuels présents dans l'alliage TiAl a été menée au cours de cette thèse. Elle est présentée dans ce manuscrit dans la première partie du chapitre 5, car cette étude est en lien direct avec les expérimentations de diffusion présentées dans ce chapitre. Pour les besoins de la partie qui suit, nous proposons un bref résumé des résultats de l'étude, utiles à la compréhension des résultats suivants. Nous avons étudié les énergies de formation et les concentrations en DFT à 0 K de trois types de défauts ponctuels : les lacunes (d'aluminium et de titane), les anti-sites (d'aluminium et de titane) et l'ajout d'un atome d'oxygène sur le site interstitiel le plus stable (qui a également été déterminé dans le chapitre suivant). Par la suite, nous avons utilisé un code de calcul développé par R. Besson basé sur l'approximation des défauts ponctuels indépendants pour connaître la concentration de ces défauts en température en fonction de la stœchiométrie et de la concentration en oxygène. Enfin, nous avons étudié la possibilité de formation de défauts complexes composés d'un défaut ponctuel et d'un atome d'oxygène dans l'entourage dudit défaut ponctuel. En particulier, nous nous sommes concentrés sur l'impact de l'ajout d'un anti-site de titane et d'aluminium sur l'énergie de faute d'empilement, puis l'impact de l'ajout d'un atome d'oxygène sur deux sites interstitiels possibles et enfin, l'ajout du complexe atome d'oxygène au voisinage d'un anti-site de titane.

### *3.2.1. Ajout d'un anti-site*

Nous avons testé les deux méthodes décrites précédemment pour étudier l'ajout d'un anti-site de titane. Dans le cas de l'anti-site d'aluminium, nous avons privilégié la technique la plus précise qui ne nous donne pas accès à l'énergie de faute instable.

Les résultats du calcul du chemin énergétique pour créer une faute d'empilement contenant un anti-site de titane sont présentés Figure 4. 16. Nous avons placé l'anti-site dans le plan le plus proche du plan de glissement (qui se trouve entre deux plans atomiques). Les mêmes critères de calcul et de convergence que dans le cas de la faute sans défaut ponctuel ont été utilisé.

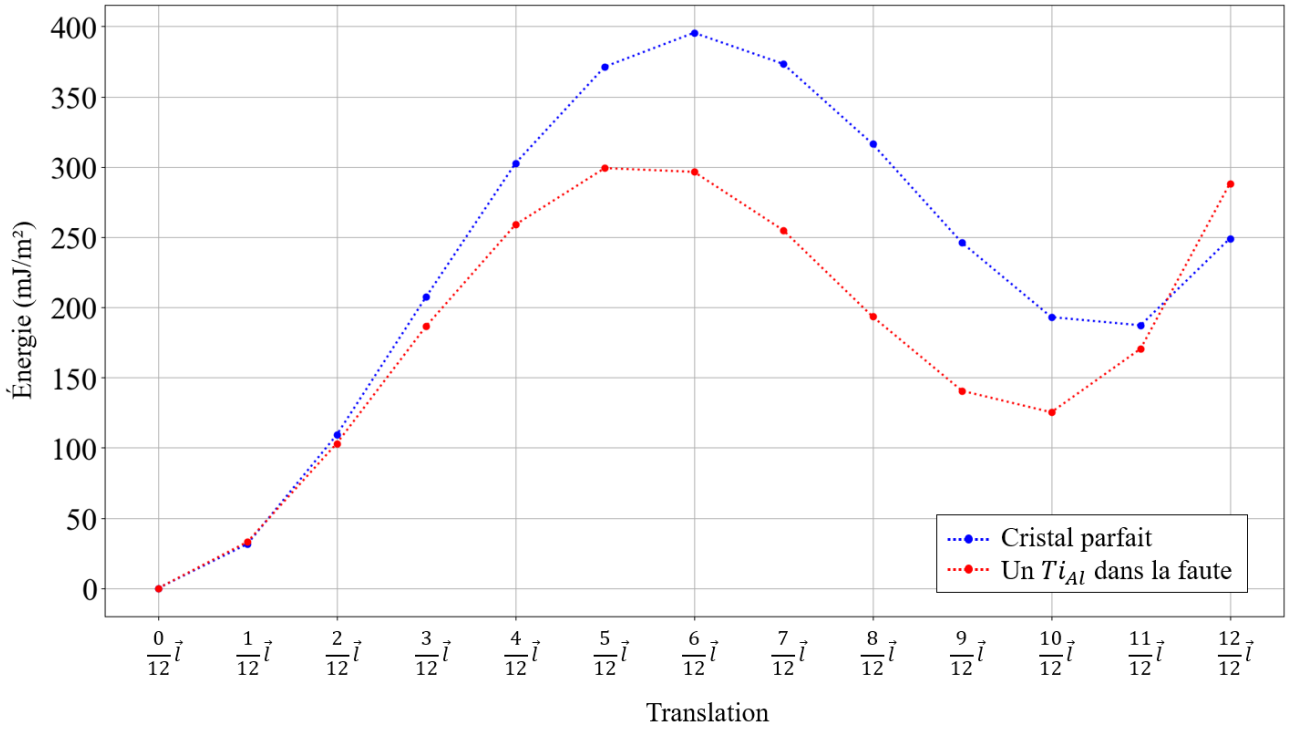


*Figure 4. 16 : : Chemin énergétique pour la création d'une faute d'empilement contenant un anti-site de titane*

Nous voyons que, dans le cas de la faute avec un anti-site, l'énergie de faute instable ainsi que l'énergie de faute d'empilement sont inférieures à celles dans le cas de la faute sans défaut ponctuel (appelée cristal parfait dans la Figure 4. 16). Cela signifie qu'il faudra fournir moins d'énergie au système pour créer la faute puisque la barrière énergétique est plus basse. De plus, ces courbes suggèrent que la configuration avec la faute est plus stable quand elle contient un anti-site puisque l'énergie de faute d'empilement est plus faible quand un anti-site de titane est présent.

Nous avons ensuite mis en place la seconde technique pour le calcul précis de l'énergie de faute d'empilement lorsque celle-ci contient un anti-site de titane ou d'aluminium. Là encore, nous avons placé le défaut dans le plan le plus proche du plan de la faute d'empilement. Nous nous sommes assurés que les boites de calcul avaient une dimension suffisante de façon à ce que le défaut n'interagisse pas (ou peu) avec les défauts des boites voisines. Nous obtenons ainsi une énergie pour notre système que l'on nommera $E_{défaut\ dans\ la\ faute}$, calculée par DFT, qui n'est pas l'énergie de faute d'empilement.

Contrairement au cas sans défaut ponctuel, cette fois-ci, nous n'avons pas le même nombre d'atomes de chaque espèce entre la configuration parfaite (sans faute et sans défaut) et dans la configuration qui nous intéresse, à savoir avec une faute et un défaut. De plus, tous les plans ne sont pas équivalents puisque l'un d'entre eux contient un défaut. Pour pouvoir comparer ces deux configurations et calculer une énergie de faute d'empilement, nous avons dû construire une nouvelle configuration. En effet, nous avons construit une boite avec une faute dans laquelle nous avons positionné le défaut loin de la faute de façon à ce que ce dernier n'interagisse pas avec la faute. De cette manière, nous pouvons calculer une énergie de ségrégation du défaut sur la faute :

$$E_{seg} = E_{défaut\ dans\ la\ faute} - E_{loin\ de\ la\ faute}$$

où $E_{défaut\ dans\ la\ faute}$ et $E_{loin\ de\ la\ faute}$ sont les énergies calculées par DFT

Nous pouvons ensuite calculer l'énergie de faute d'empilement de la configuration avec le défaut :

$$EFE_{défaut} = EFE_{parfait} + C\frac{E_{seg}}{S}$$

Plus cette énergie est faible, plus la configuration finale avec le défaut dans la faute sera stable. La valeur obtenue est à comparer avec la valeur de $EFE_{parfait} = 166\ mJ/m^2$. Ainsi, si $EFE_{défaut} < EFE_{parfait}$, cela signifie que le défaut placé dans la faute diminue l'énergie totale de la boite par rapport à une configuration avec une faute sans défaut.

Nous pouvons également calculer l'énergie grand canonique du défaut dans la faute comme :

$$E_{gc} = E_{défaut\ dans\ la\ faute} - E_{faute\ parfaite}$$

où $E_{faute\ parfaite}$ est l'énergie de la boite de simulation contenant une faute d'empilement sans défaut ponctuel calculée par DFT.

Les résultats des énergies de ségrégation et grand canonique des défauts dans la faute et l'énergie de faute d'empilement contenant un anti-site sont présentés Tableau 4. 5.

*Tableau 4. 5 : Énergies de ségrégation et grand canonique des anti-sites dans la faute d'empilement et énergie de faute d'empilement contenant un anti-site*

| Défaut | $E_{seg}\ (eV)$ | $E_{gc}\ (eV)$ | $EFE_{défaut}\ (mJ/m^2)$ |
|---|---|---|---|
| $Ti_{Al}$ | -0,21 | -3,58 | 107 |
| $Al_{Ti}$ | -0,10 | 4,22 | 137 |

On peut voir que la ségrégation de l'anti-site de titane dans la faute est plus forte que la ségrégation d'un anti-site d'aluminium. De plus, nous pouvons noter que l'énergie de faute d'empilement contenant un anti-site de titane est plus faible que dans le cas de la faute contenant un anti-site d'aluminium. Cela signifie que la première configuration est plus stable. La première technique a permis d'obtenir une énergie de faute d'empilement contenant un anti-site de titane de $125\ mJ/m^2$. Encore une fois, cette technique surestime légèrement l'énergie de faute d'empilement pour les mêmes raisons que dans le cas de la faute sans défaut. De plus, comme nous l'avons vu plus haut, l'énergie de faute d'empilement d'une faute parfaite est de $166\ mJ/m^2$. Cela implique que l'ajout d'un anti-site, quel que soit son type, stabilise la faute d'empilement.

### *3.2.2. Ajout d'un atome d'oxygène interstitiel*

Dans le cas de l'atome interstitiel d'oxygène, nous nous sommes concentrés sur la technique la plus précise qui ne nous donne pas accès à l'énergie de faute instable et nous avons testé deux positions possibles. En effet, il existe de nombreux sites interstitiels possibles pour l'atome d'oxygène. Dans l'étude [3], décrite en détail dans le chapitre suivant, tous ces sites ont été étudiés et classés du plus favorable au moins favorable. Il a ainsi été déterminé que le site le plus stable est le site dit *2h*, qui se trouve légèrement sous la face carrée de la maille cubique centrée tétragonale, entouré de quatre atomes de titane et deux atomes d'aluminium. En seconde position, on retrouve le site *2e*, qui se trouve dans la face rectangulaire de la maille cubique centrée tétragonale, toujours entouré de quatre atomes de titane et deux atomes d'aluminium, voir Figure 4. 17.

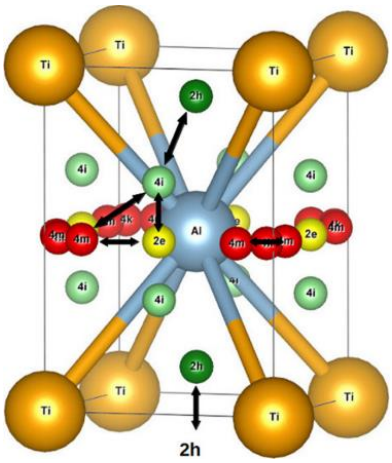


*Figure 4. 17 : Représentation schématique de la maille TiAl- L10 dans laquelle les sites stables pour l'oxygène sont indiqués [3]*

Dans le cas de l'insertion de l'atome d'oxygène dans la faute d'empilement, on parle de site « équivalents » *2h* ou *2e* car, comme l'atome d'oxygène est positionné dans la faute d'empilement, la maille cubique centrée tétragonale est modifiée de telle sorte que deux sommets de la maille sont occupés par des atomes d'aluminium au lieu d'atomes de titane, voir Figure 4. 18.

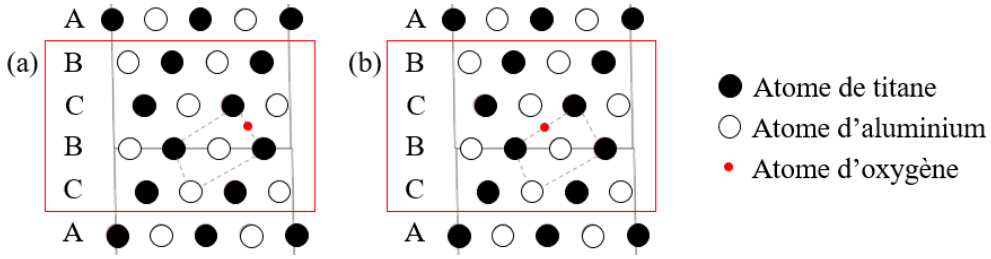


*Figure 4. 18 : Sites interstitiels testés pour l'atome d'oxygène dans la faute d'empilement : (a) site le plus stable, équivalent* 2h*; (b) deuxième site le plus stable, équivalent* 2e

De la même manière que précédemment, nous avons calculé l'énergie totale du système en DFT en utilisant les mêmes paramètres et les mêmes critères de convergence. Encore une fois, ici, nous n'avons pas le même nombre d'atomes entre la configuration contenant une faute parfaite et la configuration contenant une faute avec un atome d'oxygène interstitiel. De plus, tous les plans ne sont pas équivalents puisque l'un d'entre eux contient un atome supplémentaire.

Nous avons donc utilisé la même méthode que pour l'anti-site pour calculer l'énergie de ségrégation $E_{seg}$ d'un atome d'oxygène sur la faute, l'énergie grand canonique $E_{gc}$ de l'oxygène dans la faute et l'énergie de faute d'empilement $EFE_{défaut}$. Les résultats sont présentés Tableau 4. 6.

*Tableau 4. 6 : Énergies de ségrégation et grand canonique d'un atome d'oxygène sur le site* 2h *ou* 2e *dans la faute d'empilement et énergie de faute d'empilement contenant un atome d'oxygène en interstitiel*

| Défaut | $E_{seg}\ (eV)$ | $E_{gc}\ (eV)$ | $EFE_{défaut}\ (mJ/m^2)$ |
|---|---|---|---|
| $O_{2h}$ | -0,53 | -8,86 | 14 |
| $O_{2e}$ | -0,21 | -7,73 | 107 |

De manière générale, on retrouve bien le comportement dans le matériau massif. En effet, la ségrégation de l'oxygène est plus forte sur le site *2h* que sur le site *2e*, comme c'est le cas dans le matériau massif. Si l'on regarde en détail, nous pouvons constater que la différence d'énergie $E_{O\ en\ 2h\ dans\ le\ bulk} - E_{O\ en\ 2e\ dans\ le\ bulk} = -0{,}88\ eV$ calculée dans [1] et celle qui est donnée par $E_{O\ en\ 2h\ dans\ la\ faute} - E_{O\ en\ 2e\ dans\ la\ faute} = -1{,}13\ eV$ sont différentes. Cela signifie que la ségrégation de l'oxygène sur le site *2h* est plus forte que le site *2e* quand l'oxygène est dans la faute par rapport au matériau massif. Nous pouvons également noter une forte ségrégation de l'oxygène dans la faute d'empilement lorsqu'il est positionné sur son site *2h*. Cela peut signifier soit que l'oxygène aura tendance à se positionner dans la faute plutôt qu'isolé dans le matériau massif, soit que la formation d'une faute sera favorisée par la présence d'un atome d'oxygène sur son site *2h*. La même chose est vraie pour l'oxygène sur son site *2e* mais dans une moindre mesure. De plus, l'énergie de faute d'empilement dans le cas où l'oxygène est sur le site *2h* est très faible (plus faible que l'énergie de faute d'empilement de la faute parfaite et seulement $14\ mJ/m^2$ de plus que le cristal parfait ne contenant pas de faute). Bien que nous ne connaissions pas la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour former cette faute d'empilement contenant un atome d'oxygène en *2h*, on peut supposer qu'elle ne sera pas très importante et donc que la faute devrait être relativement facile à former.

### *3.2.3. Ajout d'un défaut complexe anti-site de titane + oxygène*

Notre étude sur les défauts complexes et leur concentration en température décrite au chapitre suivant montre que le défaut prépondérant en présence d'oxygène dans l'alliage TiAl est le défaut complexe composé d'un anti-site de titane et d'un atome d'oxygène sur le site *2h*. Nous avons donc décidé de nous intéresser à l'impact de l'ajout de ce défaut complexe dans la faute d'empilement, voir Figure 4. 19.

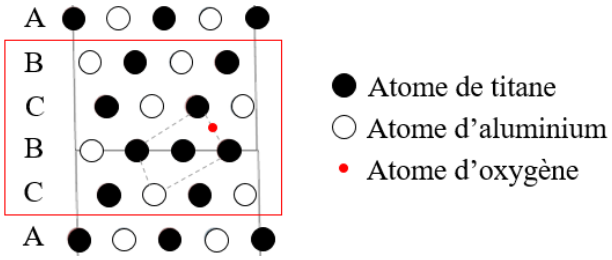


*Figure 4. 19 : Représentation du défaut complexe composé d'un anti-site de titane et d'un atome d'oxygène dans la faute d'empilement*

Les calculs DFT ont été réalisés avec les mêmes paramètres et critères de convergence. Encore une fois, nous avons calculé l'énergie de ségrégation $E_{seg}$ du défaut complexe sur la faute, l'énergie grand canonique $E_{gc}$ et l'énergie de faute d'empilement $EFE_{défaut}$. Les résultats sont rassemblés Tableau 4. 7.

*Tableau 4. 7 : Énergies de ségrégation et grand canonique d'un défaut complexe $Ti_{Al} + 1O_{2h}$ dans la faute d'empilement et énergie de faute d'empilement contenant le défaut complexe $Ti_{Al} + 1O_{2h}$*

| Défaut | $E_{seg}\ (eV)$ | $E_{gc}\ (eV)$ | $EFE_{défaut}\ (mJ/m^2)$ |
|---|---|---|---|
| $Ti_{Al} + O_{2h}$ | -0,48 | -13,23 | 28 |

Ici, nous pouvons voir que la ségrégation du défaut dans la faute est du même ordre que la ségrégation d'un atome d'oxygène sur le site 2h dans la faute. Cette valeur est négative, la ségrégation est donc favorisée. De plus, nous pouvons noter que l'énergie de faute d'empilement est assez faible, comme c'est le cas pour l'oxygène interstitiel. L'ajout de ce défaut complexe stabilise ainsi la faute d'empilement et paraît facile à former.

### *3.2.4. Interprétations et calcul de la largeur de dissociation*

Nous avons donc vu, à travers cette étude des fautes d'empilement, qu'à partir d'une configuration parfaite, nous pouvions créer une faute d'empilement de deux manières différentes. Cela nous a permis d'obtenir des valeurs de référence dans un cas « idéal ». Par la suite, nous avons essayé de quantifier l'effet de la présence de défauts sur l'énergie de faute d'empilement. Pour cela, nous avons testé plusieurs types de défauts : les anti-sites de titane et d'aluminium, un atome d'oxygène sur deux sites interstitiels possibles et enfin, un défaut complexe du type $Ti_{Al} + O_{2h}$.

Nous avons vu que, quel que soit le défaut considéré, l'énergie de ségrégation du défaut est négative. Cela signifie que la ségrégation de tous les défauts dans la faute d'empilement doit être favorisée. Les défauts auront donc tendance à préférer se placer dans la faute plutôt que dans le matériau massif. Réciproquement, cela veut également dire que la présence d'un défaut favorise la formation d'une faute d'empilement. En particulier, l'ajout d'un anti-site de titane entraîne une baisse de la barrière à franchir (énergie de faute instable) et de l'énergie de faute d'empilement. La faute sera, de ce fait, plus facile à former et plus stable une fois formée. Dans le cas de l'ajout d'un anti-site d'aluminium, nous avons vu que, malgré une énergie de ségrégation légèrement négative, l'énergie grand canonique est positive. Cela signifie que, même si l'énergie de faute d'empilement est plus basse que dans le cas sans défaut, la création d'un anti-site d'aluminium dans la faute ne sera pas favorisée. Il y a donc peu de chances que cette configuration apparaisse. Lorsque l'on ajoute un atome d'oxygène, qu'il soit positionné sur le site interstitiel *2h* ou *2e*, la ségrégation sur la faute est favorisée. Comme attendu, c'est la ségrégation sur le site *2h* qui est la plus probable. L'atome d'oxygène aura donc plus tendance à se placer dans la faute que dans le matériau massif de même que la présence d'un atome d'oxygène

sur le site *2h* favorise la formation d'une faute d'empilement. De plus, nous voyons que l'énergie de faute d'empilement est très faible dans cette configuration. Nous pouvons donc supposer que l'énergie de faute instable ne sera pas très haute (en tous cas moins que dans le cas idéal). Il sera donc facile de former la faute et, une fois formée, celle-ci sera particulièrement stable (car l'énergie de faute d'empilement est proche de l'énergie de la boite avec un oxygène sur le site *2h* sans faute). Enfin, dans le cas de l'ajout du défaut complexe $Ti_{Al} + O_{2h}$, on trouve des valeurs proches du cas $O_{2h}$. En effet, la ségrégation du défaut complexe est favorisée et l'énergie de faute d'empilement est très faible. La faute est donc facile à former lorsqu'elle contient un défaut complexe du type $Ti_{Al} + O_{2h}$.

En plus de ces résultats, l'étude des énergies de faute d'empilement permet également de calculer la distance de dissociation des dislocations. Dans le cas où cette dissociation est très marquée, on peut voir les partielles par MET. En l'occurrence, dans le cas de TiAl, on ne voit pas de dissociation par MET. Grâce aux énergies de faute d'empilement, nous pouvons donc calculer les distances de dissociation des dislocations vis de TiAl dans les différents cas et ainsi savoir si la dissociation est susceptible de se produire ou non. La connaissance de ce paramètre permettra ensuite de modéliser au mieux les dislocations vis dans TiAl.

Ce calcul de distance de dissociation est tiré de l'étude de *G. Saada et al.* [1]. La distance de dissociation $\omega$ est ainsi définie comme :

$$\gamma\omega = K_i$$

où $\gamma$ est l'énergie de faute d'empilement (calculée par DFT dans notre cas) et $K_i$ est un terme pré-logarithmique lié à l'interaction entre les dislocations partielles défini par :

$$K_i = \frac{\mu b^2(2-3\upsilon)}{24\pi(1-\upsilon)}$$

où $\mu$ est le module de cisaillement égal à $75\ GPa$ dans le cas de TiAl, $b$ est la norme du vecteur de Burgers de la dislocation considérée, ici $\vec{b} = \frac{a_0}{2}[110]$ avec $a_0 = 3{,}99$ Å et $\upsilon$ est le coefficient de Poisson égal à $0{,}24$ dans le cas de TiAl.

Dans le cas d'une faute d'empilement sans défaut, on a $\gamma = 166\ mJ/m^2$. Ainsi, on obtient une largeur de dissociation de $8{,}04$ Å soit $1{,}01b$. Or d'après [1], le critère à partir duquel la dislocation a tendance à se dissocier une distance de dissociation supérieure à $6b$. Nous avons donc affaire à une dislocation ayant un cœur compact, qui ne se dissocie pas.

Dans le cas des fautes d'empilement dans lesquelles nous avons ajouté un défaut, les résultats sont combinés dans le Tableau 4. 8.

*Tableau 4. 8 : Récapitulatif des énergies de faute d'empilement et largeurs de dissociation dans les différents cas étudiés*

| Défaut | Energie de faute d'empilement ($mJ/m^2$) | Largeur de dissociation (Å) | Largeur de dissociation (en fonction de $b$) |
|---|---|---|---|
| Cas idéal | 165,93 | 8,04 | 1,01 |
| $Ti_{Al}$ | 106,76 | 12,49 | 1,57 |
| $Al_{Ti}$ | 136,7 | 9,73 | 1,23 |
| $O_{2h}$ | 13,70 | 97,31 | 12,23 |
| $O_{2e}$ | 106,79 | 12,49 | 1,57 |
| $Ti_{Al} + O_{2h}$ | 27,8 | 47,93 | 6,02 |

Nous voyons que, dans presque tous les cas, le critère $\omega < 6b$ est vrai malgré une énergie de faute d'empilement inférieure au cas idéal. L'ajout d'un défaut ne devrait pas changer la nature du cœur de la dislocation. Celui-ci devrait rester compact. En revanche, dans les cas de l'oxygène sur le site *2h* et du défaut complexe (les cases grisées du Tableau 4. 8), la distance de dissociation est beaucoup plus importante. Le critère $\omega < 6b$ n'est plus respecté. Cela n'est pas vraiment surprenant étant donné que nous avons vu que la faute d'empilement était très facile à former et très stable. Le cœur de la dislocation ne devrait donc pas rester compact et il y a de fortes chances que les dislocations se dissocient en présence d'oxygène. La présence d'oxygène semble donc déstabiliser la structure de cœur de la dislocation, d'autant plus que la ségrégation de l'oxygène en *2h* dans la faute est très favorisée.

## 3.3. Modélisation d'une dislocation par DFT

À présent que nous connaissons la nature du cœur de la dislocation dans les différents cas de figure, nous pouvons nous lancer dans la modélisation d'une dislocation par DFT. Pour cela, nous avons reçu l'aide d'Emmanuel Clouet, qui nous a guidé dans l'utilisation du code Babel [4] qu'il a développé. Ce code permet, entre autres, en partant d'une maille élémentaire, de 1) tourner le cristal afin qu'il ait la bonne orientation, – 2) le dupliquer – 3) et créer un dipôle de dislocations assurant ainsi la périodicité de la boite de simulation. Cette-ci a donc une forme de « boite à pizza », c'est-à-dire qu'elle est de forme quasi carrée et ne possède que deux plans atomiques en épaisseur. Ce code permet également de générer des cartes des champs de déplacement des atomes après l'ajout d'une dislocation. Ainsi, on peut comparer la position du dipôle de dislocation avant et après relaxation de la boite et ainsi voir si la dislocation s'est déplacée ou si le cœur s'est dissocié, ou au contraire, s'il s'est compacté.

Dans notre cas, en collaboration avec E. Clouet, nous avons construit une boite de simulation contenant 288 atomes. Les vecteurs de périodicité sont $\frac{1}{2}[\bar{1}12], [1\bar{1}1], \frac{1}{2}[110]$. Ils ont été choisis pour satisfaire deux contraintes. La première est la minimisation des interactions élastiques, en choisissant un arrangement périodique quadripolaire. La seconde est que les deux dislocations du dipôle doivent être dans le même environnement atomique, c'est-à-dire toutes les deux au milieu d'une paire d'atome de titane ou d'aluminium. La boite de simulation élémentaire contenant six atomes, elle est répliquée huit fois dans la direction $\frac{1}{2}[\bar{1}12]$ et six fois dans la direction $[1\bar{1}1]$. Les dislocations du dipôle doivent être le plus loin possible l'une de l'autre mais également le plus loin possible des dislocations des dipôles voisins afin de minimiser les interactions entre dislocations. Comme mentionné plus haut, du fait de la binarité de l'alliage TiAl, nous avons deux cas de figure à considérer : la dislocation se trouve entre deux atomes d'aluminium ou la dislocation se trouve entre deux atomes de titane. Nous avons donc fait relaxer ces deux configurations à partir d'un cœur compact afin de vérifier si le cœur restait compact et si l'on obtenait bien deux configurations différentes après relaxation. Pour cela, nous avons réalisé deux relaxations : une première grossière avec une énergie de coupure de $400\ eV$ et une grille de points-K du type $1 \times 1 \times 4$, et une seconde plus précise avec une énergie de coupure de $500\ eV$ et une grille de points-K du type $1 \times 1 \times 6$. Des représentations des deux configurations initiales sont données Figure 4. 20 et Figure 4. 21. L'analyse de la structure cristalline (image (b)) a été faites à l'aide du logiciel Ovito. Nous avons également fait relaxer une boite de simulation similaire ne contenant pas de dipôle de dislocations afin d'avoir une configuration idéale de référence.

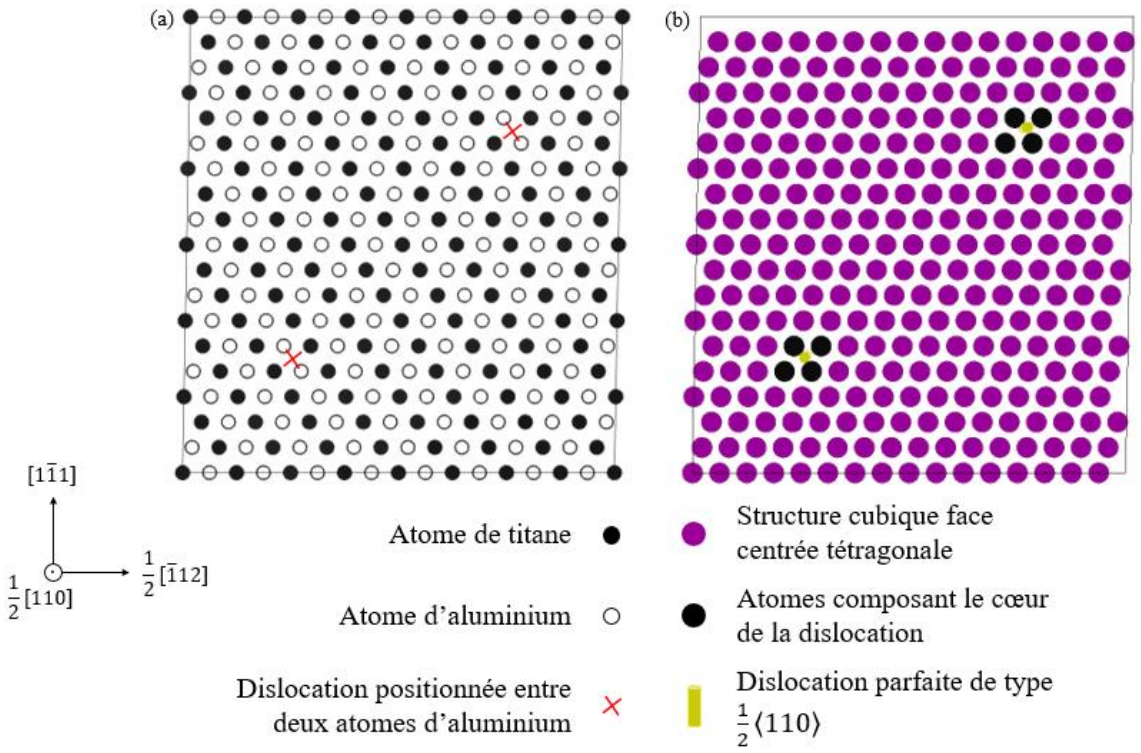


*Figure 4. 20 : Représentation de la boite de simulation avant relaxation dans laquelle le dipôle de dislocations parfaites est placé entre deux atomes d'aluminium*

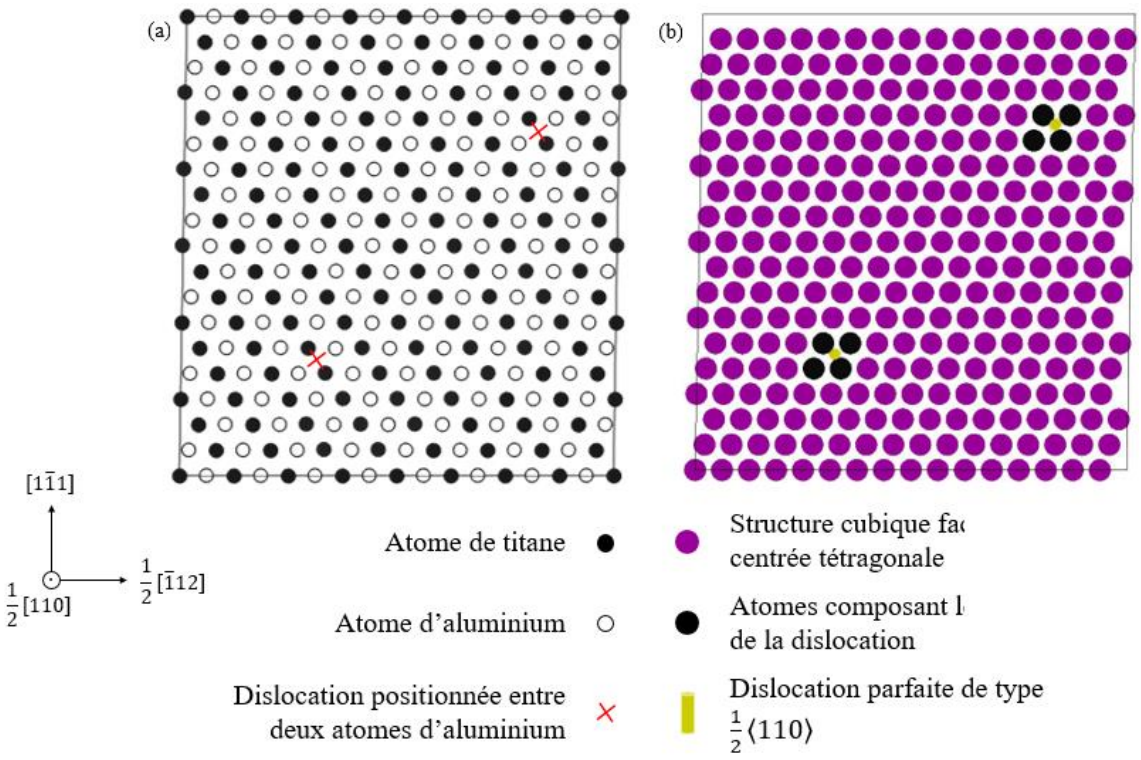


*Figure 4. 21 : Représentation de la boite de simulation avant relaxation dans laquelle le dipôle de dislocations parfaites est placé entre deux atomes de titane*

La relaxation de ces deux configurations a permis d'obtenir les résultats suivants. Nous avons pu constater que la dislocation positionnée entre deux atome d'aluminium était très stable et restait donc dans sa position et

compacte lors de la relaxation. En revanche, cela n'a pas été le cas pour la dislocation placée entre deux atomes de titane. En effet, au cours de la relaxation, nous nous sommes rendus compte que les dislocations du dipôle se dissociaient (de manière non symétrique) pour se recombiner en un cœur compact entre deux atomes d'aluminium (c'est-à-dire sur un site similaire à la première configuration), voir Figure 4. 22 et Figure 4. 23.

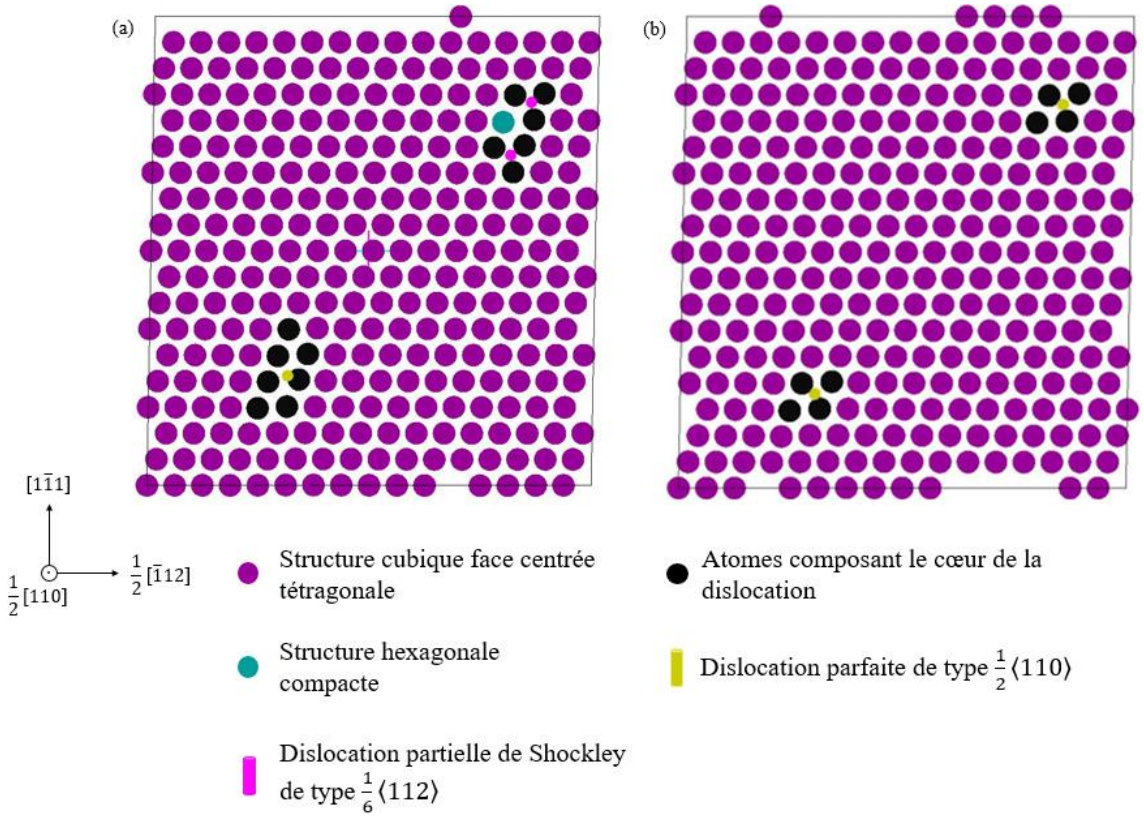


*Figure 4. 22 : Représentation de la position du dipôle de dislocations (initialement positionné entre deux atomes de titane) et de la nature du cœur (a) pendant la relaxation, (b) après relaxation*

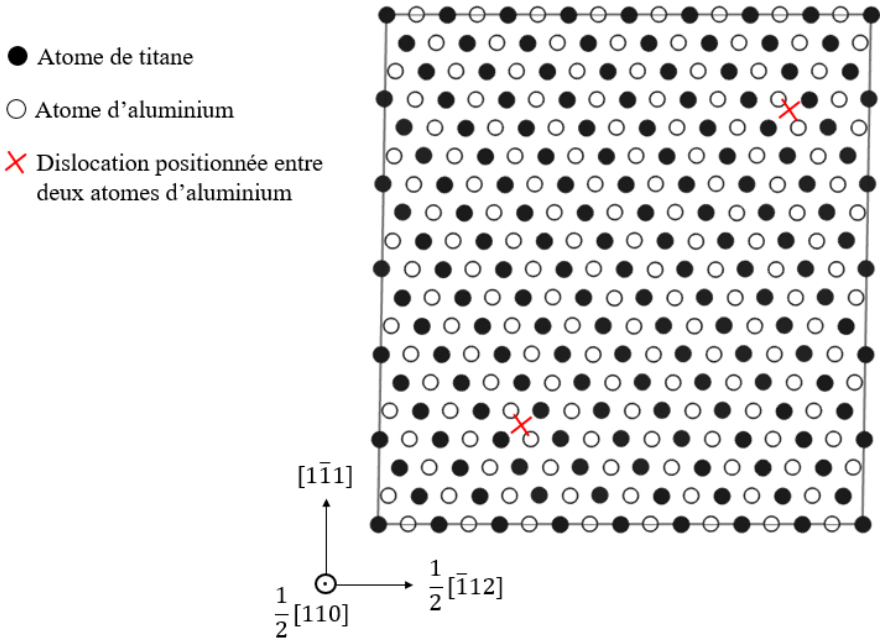


*Figure 4. 23 : Position du dipôle de dislocations après la relaxation. Les dislocations étaient positionnées entre deux atomes de titane avant la relaxation et sont maintenant positionnées entre deux atomes d'aluminium*

Étant donné que nous avons vu que la dislocation placée entre deux atomes de titane n'est pas stable, nous avons décidé de construire deux configurations supplémentaires : une boite de simulation dans laquelle nous avons placé une dislocation dissociée entre deux atomes d'aluminium et une seconde boite dans laquelle nous avons placé une dislocation dissociée entre deux atomes de titane. De cette manière, nous nous assurons que la configuration compacte de la première configuration est bien stable et nous nous attendons à ce que la dislocation dissociée entre deux atomes d'aluminium devienne compacte après la relaxation. De plus, nous souhaitions vérifier s'il existe une configuration stable de la dislocation entre deux atomes de titane, peut-être dans un arrangement dissocié. Des représentations des configurations considérées sont données Figure 4. 24 et Figure 4. 25.

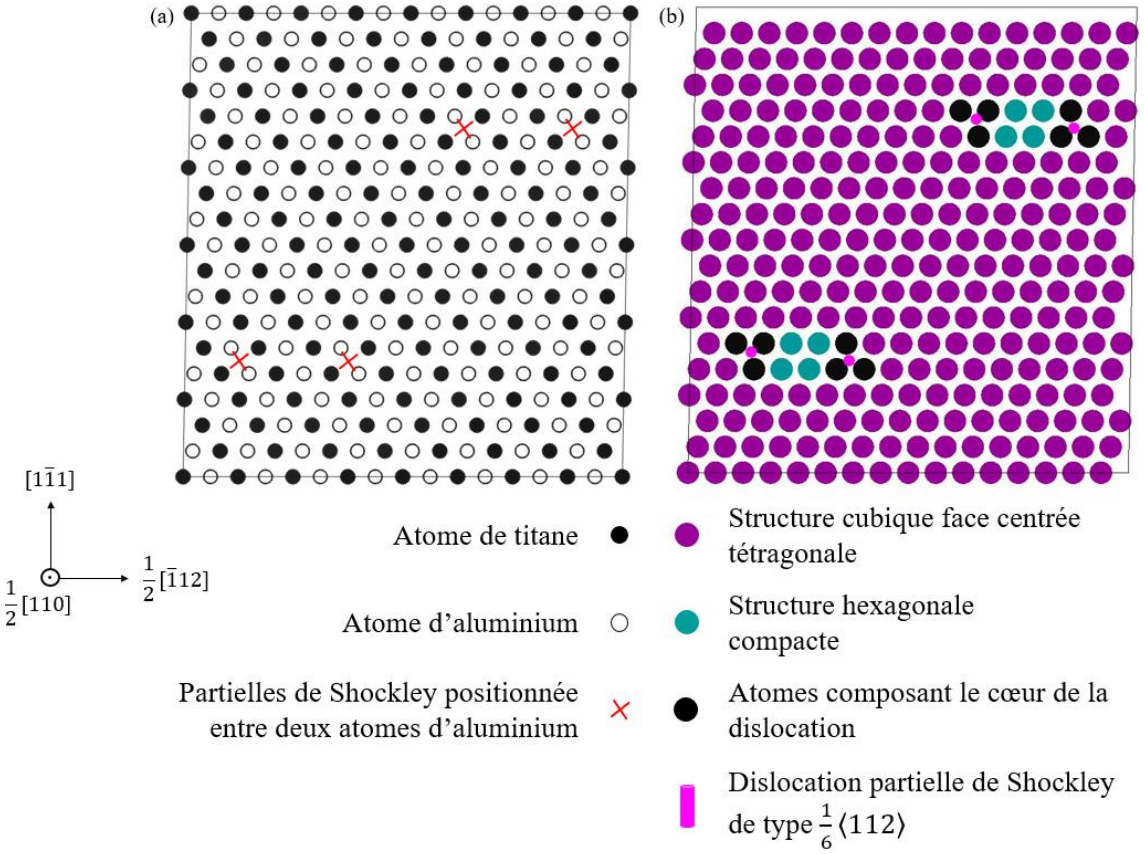


*Figure 4. 24 : Représentation de la boite de simulation avant relaxation dans laquelle le dipôle de dislocations dissociées est placé entre deux atomes d'aluminium*

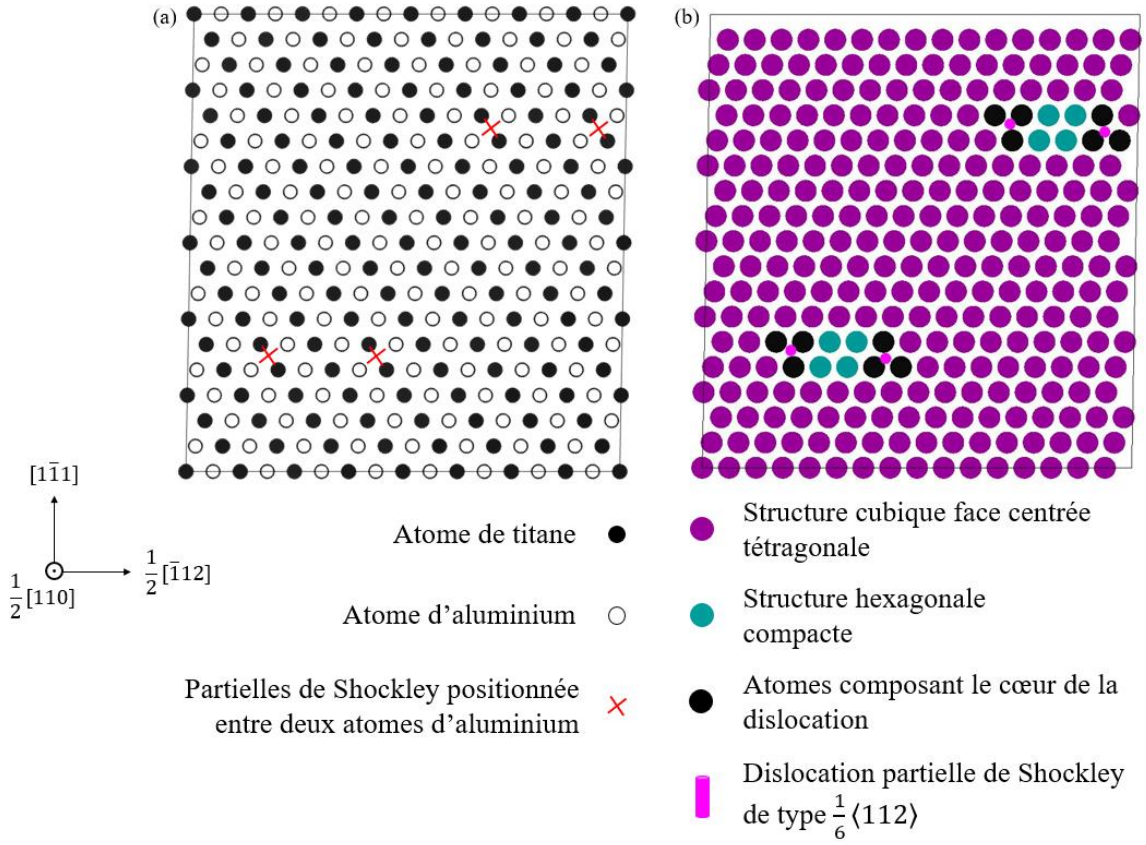


*Figure 4. 25 : Représentation de la boite de simulation avant relaxation dans laquelle le dipôle de dislocations dissociées est placé entre deux atomes de titane*

Comme nous pouvons le voir, une dislocation dissociée est composée de deux dislocations partielles de Shockley de vecteur de Burgers $\frac{1}{6}\langle 112\rangle$. L'arrangement atomique du cristal entre les deux partielles est perturbé et le cœur n'est donc pas compact. Nous avons fait relaxer ces deux configurations dans les mêmes conditions que les simulations précédentes.

Les résultats montrent que, dans le cas du dipôle de dislocations placé entre deux atomes d'aluminium, les dislocations partielles vont se recombiner pour former des dislocations parfaites de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 110\rangle$ ayant un cœur compact et toujours positionnées entre deux atomes d'aluminium, voir Figure 4. 26. La configuration dans laquelle le dipôle de dislocations est positionné entre deux atomes d'aluminium est ainsi stable et les cœurs de dislocations demeurent compacts.

En revanche, dans le cas où le dipôle de dislocation est positionné entre deux atomes de titane, on voit que les deux dislocations partielles de Shockley vont, elles aussi, se rapprocher pour se recombiner en une parfaite de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 110\rangle$, mais elles vont se positionner entre deux atomes d'aluminium et non entre deux atomes de titane. Cette fois encore, nous avons eu accès à une image de cette configuration pendant la relaxation nous permettant de comprendre la chronologie de la réorganisation. On peut alors supposer que la dislocation partielle de gauche s'est rapprochée de la dislocation partielle de droite en parcourant une rangée atomique tandis que la dislocation de droite a parcouru 3 rangées atomiques. Elles se sont ensuite recombinée en une dislocation parfaite, et ce n'est qu'ensuite que le cristal s'est réorganisé en structure cubique faces centrées tétragonal, voir Figure 4. 27.

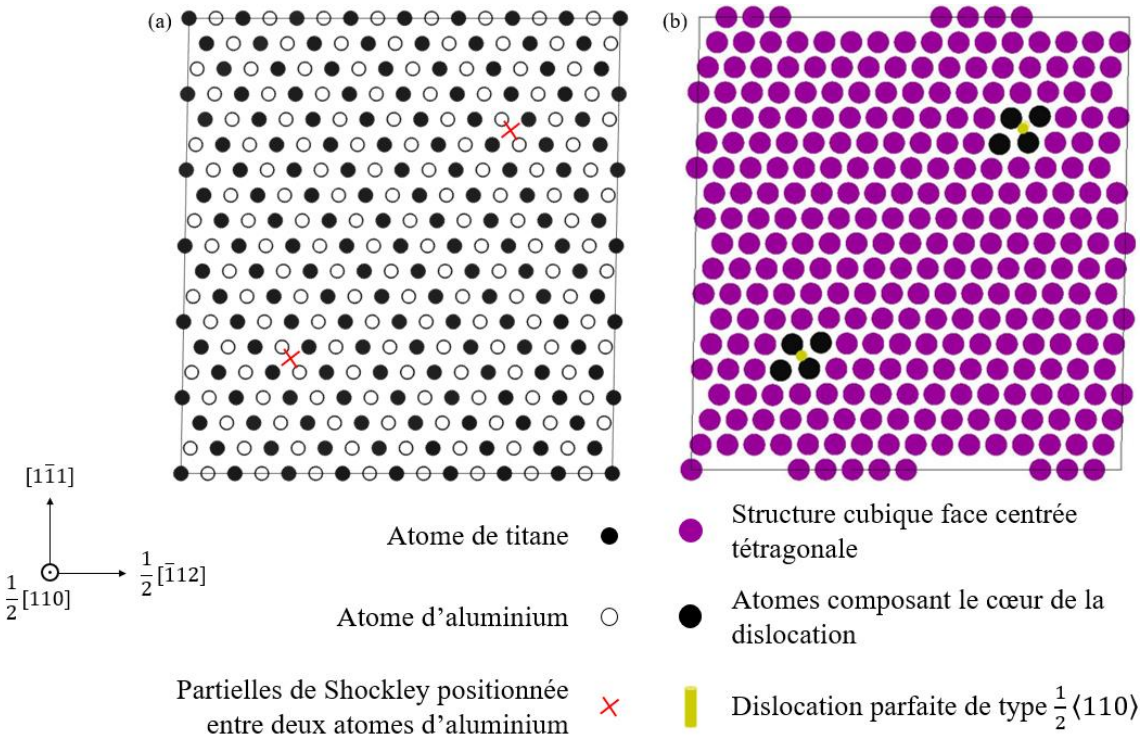


*Figure 4. 26 : Représentation de la boite de simulation après relaxation dans laquelle le dipôle de dislocations dissociées est placé entre deux atomes d'aluminium*

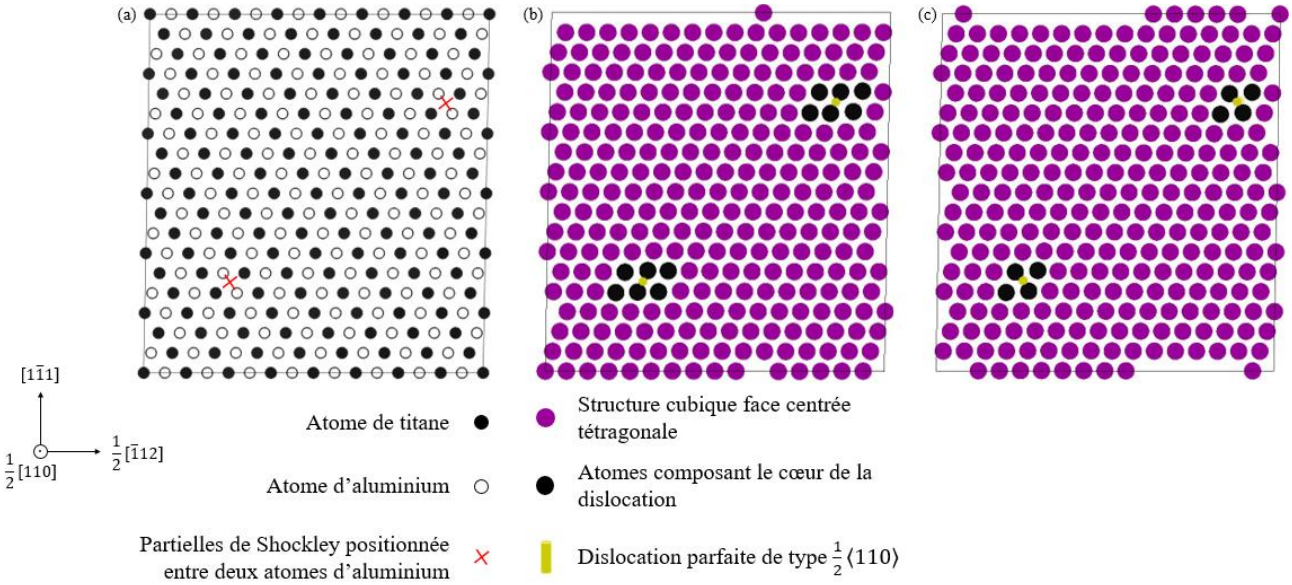


*Figure 4. 27 : Représentation de la boite de simulation (b) pendant la relaxation, (a) et (c) après relaxation dans laquelle le dipôle de dislocations dissociées est placé entre deux atomes d'aluminium*

## 3.4. Interprétations et conclusions

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux dislocations vis dans l'alliage TiAl par DFT. Nous avons mis en place cette étude dans le but de mieux comprendre l'interaction entre l'oxygène et les dislocations et avoir accès à des informations fondamentales sur les dislocations, auxquelles nous n'avions pas accès expérimentalement.

Dans un premier temps, nous avons étudié les énergies de faute d'empilement dans le cas d'un cristal parfait et en présence de défauts intrinsèques et de défauts complexes. Cette étape représente la première étape vers l'étude d'une dislocation en DFT car nous avons besoin de connaître la distance de dissociation des dislocations parfaites, obtenue via l'énergie de faute d'empilement. Ce paramètre est important à connaître, car il nous permet de savoir quel sera l'arrangement du cœur de la dislocation et ainsi, nous pourrons la modéliser au mieux. Nous avons donc montré que, dans le cas d'un cristal parfait sans défaut ponctuel, les dislocations vis auront un cœur compact. La seconde partie de cette étude nous a permis de savoir quels sont les atomes du cœur et leur arrangement atomique. Du fait de la binarité de l'alliage, il existe deux sites possibles pour la dislocation. Le premier se situe entre deux sites d'aluminium et le second, entre deux sites de titane. Notre étude a mis en évidence qu'un seul de ces deux sites était stable pour la dislocation vis : le site positionné entre deux atomes d'aluminium. Ainsi, quel que soit le site de départ et la configuration de la dislocation, elle se recombinera forcément pour se positionner entre deux atomes d'aluminium, avec une configuration de cœur compact.

Par la suite, nous avons ajouté des défauts dans le cristal. Nous pouvons alors les classer en deux catégories. Les anti-sites de titane et d'aluminium et l'oxygène en interstitiel sur le site *2e* (le moins stable) ne changent pas la stabilité du cœur de la dislocation. En effet, la distance de dissociation, estimée grâce au calcul de l'énergie de faute d'empilement contenant l'un de ces défauts, reste suffisamment faible pour garantir que le cœur restera compact. En revanche, dans le cas des défauts impliquant un atome d'oxygène sur le site *2h*, à savoir l'oxygène en interstitiel sur le site *2h* et le défaut complexe $Ti_{Al} + O_{2h}$, nous avons vu que le cœur de la dislocation avait de grandes chances d'être perturbé puisque le calcul de la distance de dissociation montre que le cœur compact ne devrait pas être stable et que la dislocation devrait avoir tendance à se dissocier en deux dislocations partielles de Shockley. Étant donné que le site *2h* est le site le plus stable, l'oxygène se placera de préférence sur ce site et peu, voire pas du tout, sur le site *2e*, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Nous pouvons donc extrapoler en disant que la présence d'oxygène de manière générale déstabilise le cœur de la dislocation et favorise la dissociation.

Par la suite, nous aurions voulu étudier l'interaction entre un dipôle de dislocations vis parfaites et un atome d'oxygène sur le site *2h* afin de voir si, en effet, les dislocations se dissocient en présence d'oxygène. Cela nous aurait également permis d'obtenir une valeur d'énergie de ségrégation de l'oxygène sur la dislocation. De plus, nous souhaitions mettre en place des calculs par NEB (Nudge Elastic Band) dans le but de calculer l'énergie de la barrière de Peierls et d'étudier l'effet de la présence d'oxygène sur cette barrière et donc sur la mobilité des dislocations. Par manque de temps, nous n'avons pas pu mettre en place cette étude et elle représente une perspective très intéressante pour la suite.

## 4. Conclusions générales

Ce chapitre était consacré à l'étude des mécanismes de déformation dans γ-TiAl en présence d'oxygène, de manière expérimentale et théorique. L'objectif était de donner une interprétation à l'augmentation sensible de limite d'élasticité (+70 MPa) de l'alliage après exposition à l'oxygène à 700 °C.

D'un point de vue expérimental, nous avons étudié l'effet de la concentration en oxygène sur la morphologie et la dynamique des dislocations. En effet, les dislocations sont des défauts linéaires sensibles à la chimie locale. L'étude des morphologies de dislocation ne nous a pas permis de mettre en évidence un effet de la composition globale sur la distance entre les points d'épinglage. Ceci peut avoir plusieurs causes. Tout d'abord, la sensibilité de la technique est peut-être insuffisante. Il est possible, en effet, que l'influence de l'oxygène en solution solide sur la morphologie ou sur la dynamique des dislocations soit trop faible pour être détectée par MET, même si, au niveau macroscopique, un effet appréciable peut être observé sur la limite d'élasticité. Les autres raisons évoquées se rapportent à la concentration en oxygène dans la phase γ des différents échantillons étudiés. Elle peut être insuffisante, et ainsi les interactions de l'oxygène avec les dislocations produisent des effets trop faibles, car les atomes d'oxygène en insertion sont trop dispersés dans la solution solide. Au contraire, la concentration en oxygène est peut-être trop importante, les différents matériaux ayant tous leur

phase γ saturée en oxygène. Il n'existerait alors pas de différence de concentration en oxygène dans la phase γ, et ainsi les effets sur la morphologie ou sur la dynamique des dislocations sont identiques dans tous les matériaux. Sur ce point-là, l'étude théorique complète cette étude expérimentale, puisque nous avons vu que la présence d'oxygène semble favoriser la dissociation des dislocations vis parfaites en deux dislocations partielles de Shockley. Or, la largeur de dissociation obtenue numériquement est de l'ordre de 5 à 10 nm si l'on ajoute un atome d'oxygène interstitiel ou un défaut complexe composé d'un anti-site de titane et d'un atome d'oxygène. Cette distance devrait être visible par MET, car la résolution latérale de notre microscope en faisceau faible est de l'ordre de 3 nm, mais, au cours de notre étude expérimentale, nous n'avons pas vu de dissociation. Si l'on ne voit pas de dissociation par MET, cela signifie que les dislocations ne se dissocient probablement pas, donc que l'on ne voit pas expérimentalement, l'effet de l'oxygène prédit théoriquement. Cela nous permet d'envisager qu'en réalité, il n'y a peut-être pas de différence de teneur en oxygène entre les différents matériaux. Entre S0 et S3, la phase γ de S0 est peut-être déjà saturée en oxygène et, ainsi, la différence de teneur globale est contenu dans la phase $\alpha_2$, présente en plus grande proportion dans S3. En ce qui concerne S0 à l'état initial et S0 recuit 100h à 700°C, il se peut que la solubilité de l'oxygène dans TiAl à température ambiante soit très proche de celle à 700°C. Cela voudrait dire que la phase γ du matériau à l'état initial aurait presque la même teneur que la phase γ du matériau ayant subi le traitement thermique.

C'est ce point que nous avons souhaité approfondir dans la suite de cette thèse. En effet, nous nous sommes intéressés en détail à l'insertion et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage TiAl. Comme nous l'avons vu dans la revue bibliographique, il n'existe pas de valeur de coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase γ de TiAl. Pour aborder cette question, nous avons, ici aussi, mis en place une étude théorique et expérimentale, afin d'obtenir un coefficient de diffusion de l'oxygène, pour déterminer si la pénétration de cet interstitiel peut être à l'origine de la modification des propriétés mécaniques de l'alliage.

*Pour résumer :*

**Étude des morphologies et de la dynamique des dislocations en fonction de la teneur en oxygène globale :** pas de mise en évidence d'un effet de la composition globale sur la distance entre les points d'épinglage

**Étude des morphologies de dislocations après recuit de cent heures à 700 °C :** pas de mise en évidence d'un effet de la composition globale sur la distance entre les points d'épinglage

**Étude des énergies de faute d'empilement et distances de dissociation après ajout d'un défaut :** la présence d'anti-sites stabilise la faute d'empilement mais la dislocation reste compacte, la présence d'oxygène semble favoriser la dissociation des dislocations vis parfaites en deux dislocations partielles de Shockley

⇨ Trois possibilités pour expliquer le fait que l'on ne voit pas de différence dans les morphologies et la dynamique des dislocations par MET en fonction de la teneur en oxygène globale

- L'influence de l'oxygène en solution solide sur la morphologie et la dynamique des dislocations est trop faible pour être détectée par MET ;
- La concentration en oxygène dans la γ est insuffisante et les interactions de l'oxygène avec les dislocations sont trop faibles ;
- La concentration en oxygène est trop importante et la phase γ des matériaux est déjà saturée de telle sorte qu'il n'existe pas de différence de composition au sein de cette phase.

⇨ Hypothèse pour expliquer le fait que l'on ne voit pas de différence dans les morphologies et la dynamique des dislocations par MET en fonction de la teneur en oxygène globale

- La solubilité de l'oxygène dans TiAl à température ambiante est très proche de celle à 700°C.

## Références bibliographiques :

[1] G. Saada, J. Douin, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 64, n° 2, p. 67-70, 1991.
[2] E. B. Tadmor, N. Bernstein, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 52, n° 11, p. 2507-2519, 2004.
[3] D. Connétable, A. Prillieux, C. Thenot, J. P. Monchoux, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 32, n° 17, 2020.
[4] E. Clouet, *Handbook of Materials Modeling*, p. 1503-1524, 2018.
[5] P. Dumitraschkewitz, H. Clemens, S. Mayer, et D. Holec, *Applied Sciences*, vol. 7, n° 11, p. 1193, 2017.
[6] V. Vitek, K. Ito, R. Siegl, S. Znam, *Materials Science Engineering A*, vol. 239, 1997.
[7] J. Ehmann, M. Fähnle, *Philosophical Magazine A*, vol. 77, n° 3, p. 701-714, 1998.
[8] Y. L. Liu, L. M. Liu, S. Q. Wang, H. Q. Ye, *Intermetallics*, vol. 15, n° 3, p. 428-435, 2007.
[9] Y. F. Wen, J. Sun, *Scripta Materialia*, vol. 68, n° 9, p. 759-762, 2013.
[10] M. Kanani, A. Hartmaier, R. Janisch, Intermetallics, vol. 54, p. 154-163, 2014.

# Chapitre 5 : Diffusion de l'oxygène dans l'alliage TiAl

## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la diffusion de l'oxygène dans TiAl après une exposition à hautes températures. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, une exposition à hautes températures dans une atmosphère composée de $O_2$ + Ar, provoque une fragilisation accompagnée d'une augmentation de la limite d'élasticité. Notre hypothèse de travail jusqu'à présent était que l'oxygène diffuse dans les grains γ lors des traitements thermiques, et que l'oxygène présent en insertion provoque une augmentation de la friction de réseau lors du mouvement des dislocations. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'on ne mettait pas en évidence une modification de la morphologie des dislocations après un recuit de 100 heures à 700°C.

Dans ce chapitre, nous revenons sur la question de la diffusion de l'oxygène ainsi que sur sa concentration dans les alliages étudiés. Nous tenterons ici de prendre en compte les échanges se produisant depuis la surface, en nous intéressant à la manière dont l'oxygène s'insère dans le réseau cristallin, et sur les mécanismes de sauts atomiques entre sites d'insertion, dans l'objectif de déterminer le coefficient de diffusion dans la phase γ-TiAl. Cela permettrait de savoir jusqu'à quelle profondeur l'oxygène est censé pénétrer dans le matériau et perturber sa structure lors des traitements en température. Pour cela, nous avons une nouvelle fois mis en place une double approche. Nous avons donc commencé par calculer une valeur théorique de coefficient de diffusion « effectif » dans TiAl, c'est-à-dire qui tienne compte des défauts ponctuels présents dans l'alliage. En particulier, nous nous sommes intéressés aux défauts intrinsèques (lacunes et anti-sites), aux atomes d'oxygène interstitiels et aux défauts complexes composés d'un défaut intrinsèque et d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. Pour cela, nous avons mis en place une méthode systématique dans laquelle nous calculons dans un premier temps les énergies grand canonique des défauts à 0 K, puis, nous utilisons le code ADPI développé par R. Besson (UMET, Lille) afin de connaître les énergies de formation et les concentrations des défauts en température. Par la suite, nous avons mis en place des expériences de diffusion sous oxygène isotopique ($^{18}O_2$) afin de mesurer, par SIMS, une valeur expérimentale de coefficient de diffusion à différentes températures.

## 2. Calcul prédictif d'un coefficient de diffusion dit « effectif »

Une étude [1], publiée au début de ce projet de thèse, avait permis d'identifier les sites stables de l'oxygène dans le cristal γ-TiAl $L1_0$. Ce cristal appartient au groupe d'espace 123 ($P4/mmm, tP2$). Il est vu comme une structure tétragonale, dans laquelle les atomes de titane et d'aluminium occupent les positions $1a$ et $1d$, respectivement. La structure $L1_0$ peut être vue comme une structure tétragonale centrée et ordonnée où les deux types d'atomes alterne sur les plans atomiques (002). Dans cette représentation, les paramètres de maille $a_0$ et $c_0$ sont égaux à 3,999 et 4,076 Å respectivement, voir Figure 5. 1, le cristal de gauche. Pour simplifier, nous utilisons une structure bct pour représenter le cristal dans laquelle les atomes de titane occupent les sommets et l'atome d'aluminium occupe le site central. Les paramètres de maille sont alors égaux à 2,822 et 4,076 Å, voir Figure 5. 1, le cristal de droite. La relation entre $a_0$ et $c_0$ et $a$ et $c$ est :

$$a = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$$

$$c = c_0$$

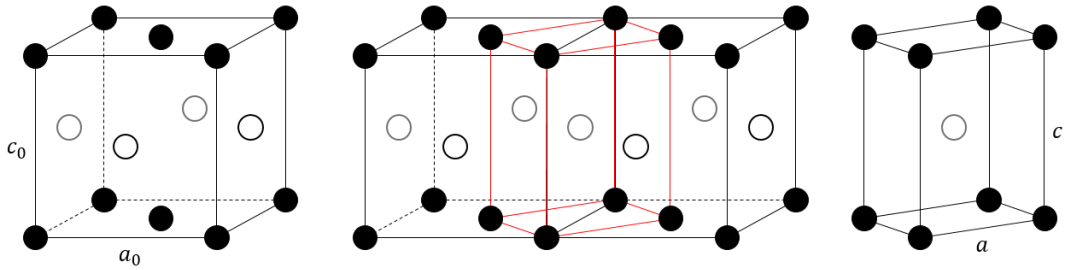


*Figure 5. 1 : Représentation du cristal γ-TiAl à l'aide d'une structure tétragonal centré ordonnée à gauche, Représentation du cristal γ-TiAl à l'aide d'une structure bct à droite et comment passer d'une représentation à l'autre au milieu*

Il avait été montré, dans une étude antérieure [8], que les espèces interstitielles pouvaient occuper différents sites de la structure $L1_0$. Au total, onze positions de Wyckoff ont été testées : $1b$, $1c$, $2e$, $2f$, $2h$, $4i$, $4k$, $4m$, $4n$, $4o$ et $8r$, voir Figure 5. 2. Il avait alors été montré que le site le moins coûteux en énergie pour l'oxygène se trouve en *2h* suivi du site *2e* (Figure 5. 2). Ceci avait été déterminé à l'aide de la grandeur physique $E_i$, l'énergie d'insertion calculée comme suit :

$$E_i = E_0(TiAl + O) - E_0(TiAl) - \frac{1}{2}E_0(O_2)$$

Où $E_0$ est l'énergie calculée en DFT. Cela représente en réalité un bilan d'énergie entre une configuration TiAl avec de l'oxygène et une configuration TiAl sans oxygène et l'oxygène sans TiAl (sous forme moléculaire $O_2$). Il a alors été déterminé que $E_i(TiAl + O_{2h}) = -3{,}368\ eV$. Cette valeur négative signifie que la configuration TiAl + O est énergétiquement plus favorable que l'oxygène en phase gazeuse. Nous utiliserons cette valeur ainsi que la position *2h* comme référence pour l'oxygène en position interstitielle à 0 K dans la suite de cette étude. Cette étude avait permis de mettre en évidence le fait que l'oxygène a une affinité particulière avec les environnements riches en titane. Comme nous pouvons le voir ici, les sites les plus stables sont ceux pour lesquels l'atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de titane et deux d'aluminium.

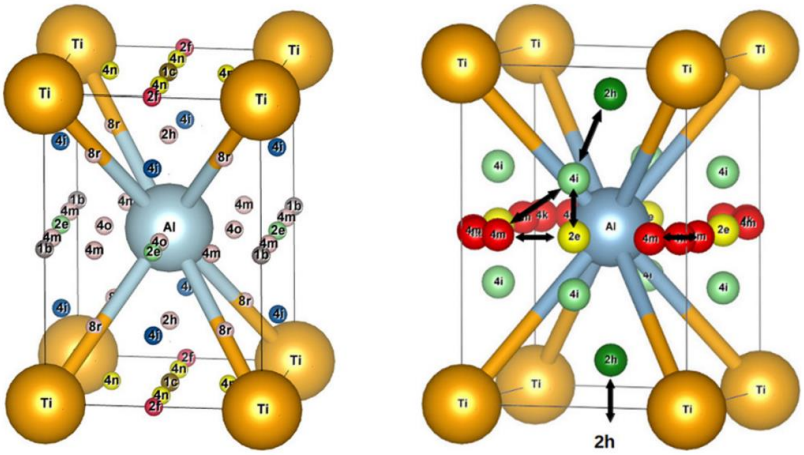


*Figure 5. 2 : Représentation schématique de la structure $L1_0$ (à gauche) indiquant les positons interstitielles testées, (à droite) indiquant les sites stables pour l'oxygène [1]*

Cette étude avait également pour but de déterminer un coefficient de diffusion idéal dans le cristal TiAl parfait (sans défaut), celui-ci est rapporté Figure 5. 3.

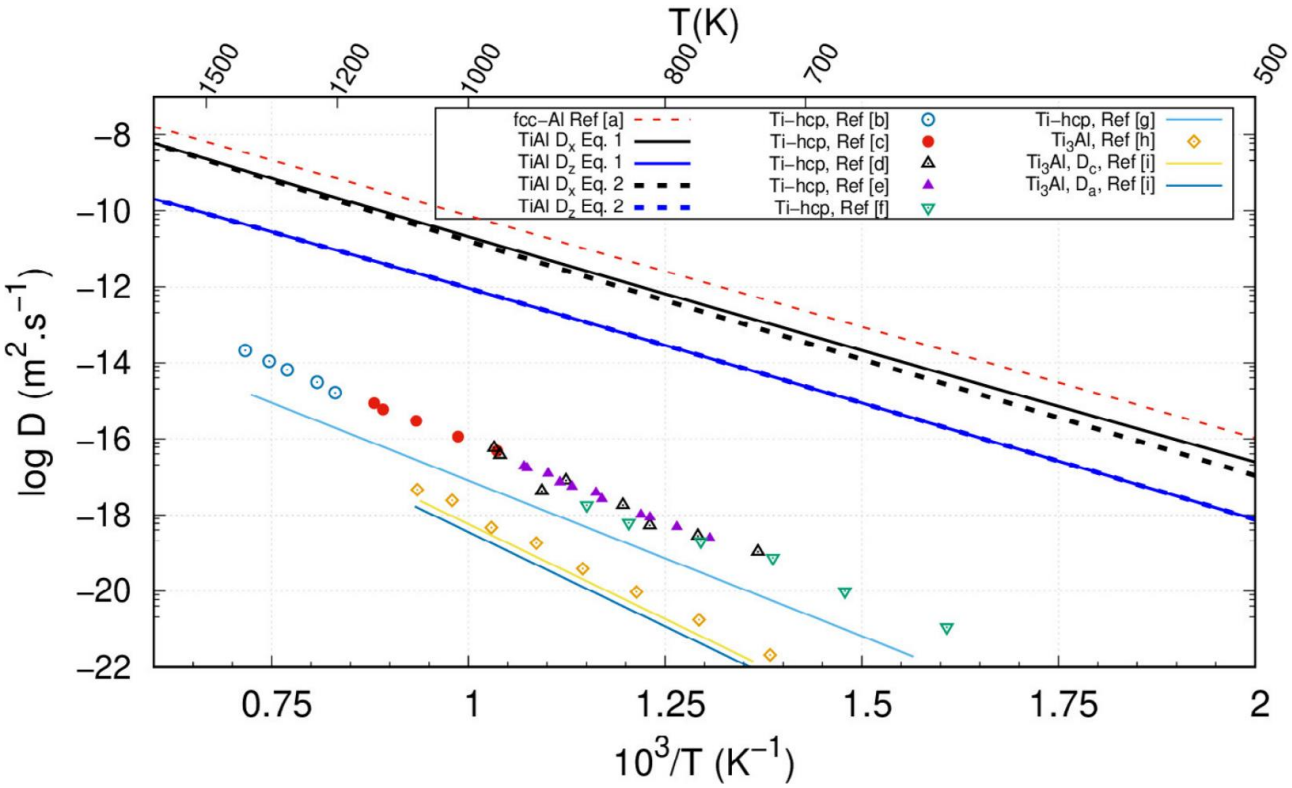


*Figure 5. 3 : Coefficients de diffusion idéaux de l'oxygène dans différents matériaux : TiAl (courbes noires et bleues), Al (courbe rouge), Ti (points de couleur en fonction des référence et courbe bleue claire), Ti3Al (points jaunes, courbes jaunes et bleues)*

Ce calcul était basé sur la probabilité de saut de l'oxygène d'un site à l'autre. Il avait été montré, par exemple, qu'à 1000 K, le coefficient de diffusion de l'oxygène est de l'ordre de $10^{-11}$ m²/s, ce qui correspond à une profondeur de pénétration de l'ordre de 400 µm en une heure seulement à 1000 K. Ces résultats prédisent donc une diffusion rapide de l'oxygène. Or, nous savons que dans un alliage réel, de nombreux défauts sont présents et sont susceptibles d'influer sur la vitesse de diffusion de l'oxygène. Dans cette partie, nous avons donc décidé de nous intéresser à ces défauts. Nous distinguons ainsi deux types de défauts : les défauts ponctuels (lacunes, anti-sites ou atomes interstitiels) et les défauts complexes (composés de deux ou plus défauts ponctuels). Nous avons commencé par identifier les défauts ponctuels qui avaient le plus de chance d'exister dans l'alliage en déterminant théoriquement leur concentration d'équilibre. Puis, nous avons créé des défauts complexes composés d'un anti-site ou d'une lacune et d'un atome d'oxygène afin de déterminer le site le plus stable de l'oxygène au voisinage d'un défaut, et l'énergie de ségrégation de l'oxygène sur le défaut. Par la suite, nous avons ajouté jusqu'à six atomes d'oxygène et avons calculé l'énergie de ségrégation de l'oxygène sur le défaut et les concentrations de tous ces défauts complexes. Afin de nous intéresser aux effets des solutés, nous avons réalisé le même type d'étude en prenant en compte vingt-sept éléments d'alliage déjà utilisés ou prometteurs pour la conception de nouveaux alliages TiAl. En effet, comme nous l'avons précisé en introduction, ce travail de thèse fait partie d'un projet ANR plus global qui vise à concevoir des alliages résistants à l'oxydation via l'ajout d'éléments d'alliage. Nous avons réalisé un grand nombre de calculs, l'objectif étant de déterminer les éléments les plus prometteurs pour des matériaux industriels. Ces résultats nous ont enfin permis d'évaluer l'effet de la présence des défauts complexes sur la diffusion de l'oxygène dans l'alliage.

## 2.1. Étude des défauts de réseau de l'alliage TiAl et leur concentration en fonction de la température

Comme nous l'avons précisé plus haut, il existe trois types de défauts ponctuels. Les lacunes et les anti-sites tout d'abord, sont tous deux des défauts inhérents à n'importe quel alliage. Les interstitiels résultent, eux, de la présence d'un atome en position d'insertion dans le réseau. Parmi les lacunes et les anti-sites, dans notre cas, il existe deux types : les lacunes ou les anti-sites de titane (notés $V_{Ti}$ et $Ti_{Al}$, c'est-à-dire un atome de titane sur un site d'aluminium) et les lacunes ou les anti-sites d'aluminium ($V_{Al}$et $Al_{Ti}$). Nous avons étudié tous les cas de figure dans notre étude et les résultats sont présentés ci-après.

### *2.1.1. Énergie de formation des lacunes et des anti-sites à 0 K*

L'énergie de formation des défauts ponctuels est calculée en faisant relaxer une configuration sans défaut et une configuration avec défaut. Il suffit ensuite de soustraire l'énergie de la configuration sans défaut à celle avec défaut. De cette manière, la quantité obtenue nous donne la quantité d'énergie à fournir au système pour pouvoir former le défaut. On peut alors calculer l'énergie « grand canonique » des défauts, $E_{gc}$ :

$$E_{gc} = TiAl_{défaut} - TiAl_{parfait}$$

Afin de classer les défauts, nous devons calculer l'énergie de formation $E_f$ qui est, dans le cas d'un alliage binaire, plus complexe à calculer que dans le cas des unaires.

Dans le cas d'un anti-site d'aluminium ou de titane, on a :

$$E_f = E_{gc} - \mu_{enlevé} + \mu_{ajouté}$$

Dans le cas d'une lacune d'aluminium ou de titane, on a :

$$E_f = E_{gc} + \mu_{enlevé}$$

où $\mu$ est le potentiel chimique de l'espèce que l'on ajoute ou retire de la boite de simulation. La difficulté ici, est de connaître la valeur de $\mu$. Le potentiel de chaque espèce est imposé par le réservoir. Cependant, leurs valeurs ne sont pas indépendantes les unes des autres. En effet, dans le cas des potentiels du titane et de l'aluminium on a :

$$\mu_{Al} + \mu_{Ti} = E_0(TiAl)$$

En conséquence, dans le cas d'un binaire, lorsque l'on choisit une valeur pour l'un des deux potentiels, l'autre est automatiquement fixé, de même que la concentration des défauts et la stœchiométrie. L'énergie de formation des défauts varie donc en fonction de la température et de la stœchiométrie.

Dans la suite, nous serons amenés à faire deux analyses distinctes. La première, réalisée à 0 K, et pour laquelle on ne présentera que les énergies « grand canonique » calculées en DFT. Ces énergies nous permettent ensuite de réaliser la seconde analyse, en températures, en utilisant le code ADPI de R. Besson pour calculer les concentrations des défauts étudiés.

Nous avons donc construit la maille élémentaire TiAl représentée Figure 5. 1 (cristal de droite), que nous avons ensuite dupliquée trois fois dans chaque direction. De cette manière, notre boite de calcul contient 54 atomes de titane et 54 atomes d'aluminium.

Nous avons ensuite ajouté le défaut dans la boite. Dans le cas de la lacune de titane, respectivement aluminium, nous avons simplement retiré un atome de titane, respectivement aluminium. Dans le cas de l'anti-site de titane, nous avons supprimé un atome d'aluminium que nous avons remplacé par un atome de titane (même méthode pour l'anti-site d'aluminium). L'intérêt d'avoir construit une boite de 108 atomes est que les défauts sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas interagir entre eux. On peut alors considérer qu'ils sont isolés. Lors de la relaxation, les bords de la boite sont mobiles. Nous travaillons à pression nulle de façon à minimiser la pression vue par le système. On réalise deux relaxations successives. La première permet le déplacement des atomes afin de trouver la position qui minimise l'énergie de la boite. La seconde relaxation permet de calculer l'énergie $E_0$ plus précisément en augmentant la valeur de l'énergie de coupure (500 eV au lieu de 400 eV) et la grille de points k. Le rapport $c/a$ de la maille TiAl étant proche de 1, il y a très peu d'asymétrie entre les trois directions de l'espace, nous avons fait un découpage de la zone de Brillouin $10 \times 10 \times 10$.

Les résultats de nos calculs d'énergie grand canonique sont rassemblés Tableau 5. 1.

*Tableau 5. 1 : Récapitulatif des énergies de formation des lacunes et des anti-sites*

| Défaut | Énergie grand canonique (eV) |
|---|---|
| Lacune de titane | 9,7 |
| Lacune d'aluminium | 6,5 |
| Anti-site de titane | -3,3 |
| Anti-site d'aluminium | 4,1 |

Il est difficile, à ce stade, de pouvoir conclure quant à la stabilité relative des défauts intrinsèques les uns à par rapport aux autres. Ces données ne nous donnent pas d'indications sur la probabilité d'apparition de ces défauts dans l'alliage en température. En effet, on compare ici des configurations qui n'ont pas le même nombre d'atomes de titane et d'aluminium et l'on ne connaît pas les potentiels chimiques de chacune de ces espèces. De plus, ce calcul est fait 0 K. La seconde étape de cette étude s'intéresse donc aux comportements de ces défauts en température et notamment l'évolution de leur concentration en fonction de la stœchiométrie.

### *2.1.2. Concentrations des défauts ponctuels en fonction de la température et de la stœchiométrie*

Pour mener cette étude en température, nous avons utilisé le code ADPI [2 – 3] basé sur l'approximation des défauts ponctuels indépendants développé par R. Besson à l'UMET (Lille) et présenté dans le chapitre deux. Pour rappel, à partir des énergies des boites contenant les différents types de défauts, ce code permet de calculer les énergies de formation et les concentrations des différents défauts intrinsèques en fonction de la stœchiométrie de l'alliage et de la température. Les résultats dans le cas de TiAl avec ses défauts intrinsèques, sont présentés Figure 5. 4 et Figure 5. 5.

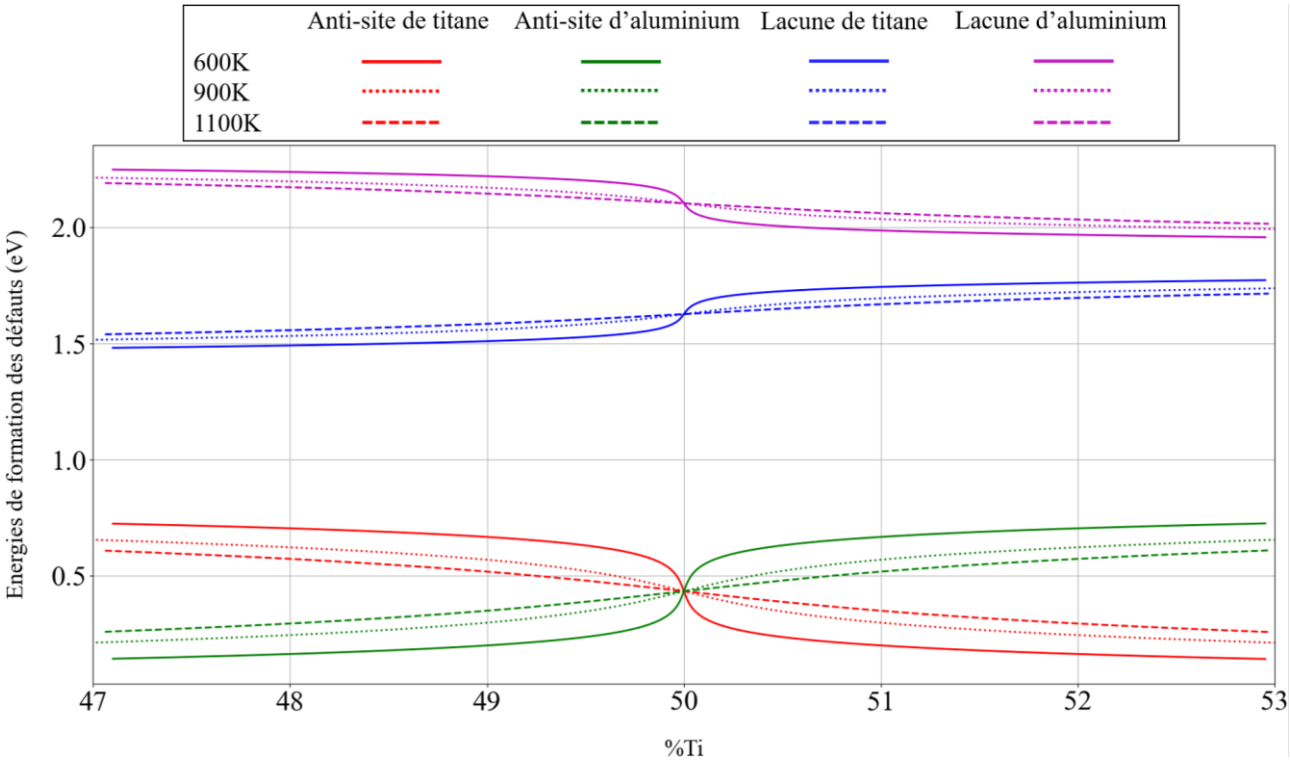


*Figure 5. 4 : Énergies de formation des défauts ponctuels en fonction de la teneur en titane pour trois températures : 600 K, 900 K et 1100 K*

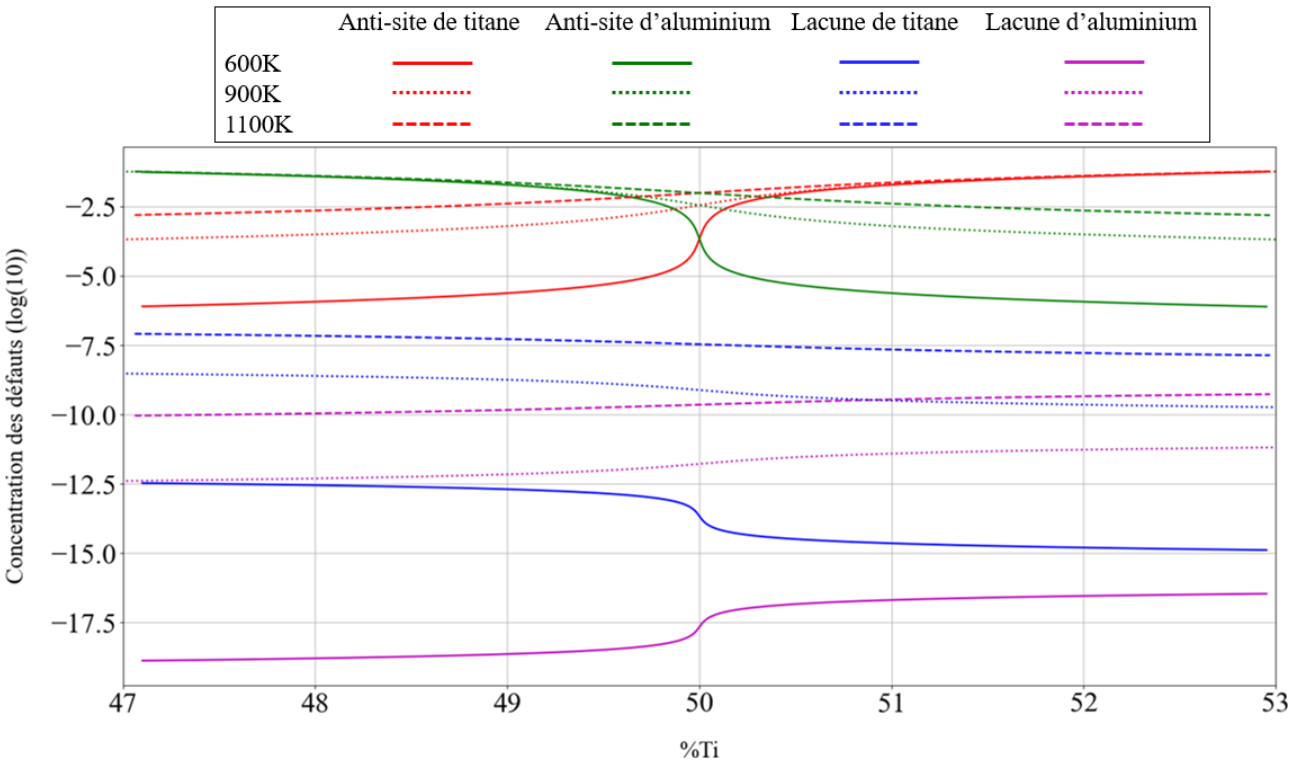


*Figure 5. 5 : Concentrations des défauts ponctuels en fonction de la teneur en titane pour trois températures : 600 K, 900 K et 1100 K*

Dans le cas de l'alliage GE, la teneur en titane et aluminium sont très proches. Nous pouvons donc nous placer à la composition 50 – 50. On remarque alors que la concentration de tous les défauts augmente avec la température, ce qui parait logique étant donné que l'augmentation de la température augmente le désordre chimique. De plus, on peut noter que la concentration des anti-sites est très importante, et est beaucoup plus importante que la concentration en lacunes, et ce quelle que soit la stœchiométrie considérée. L'influence de la stœchiométrie réside principalement dans la nature des anti-sites majoritaires. Ainsi, lorsque l'on est en présence d'un alliage riche en titane par exemple, ces résultats confirment que les sites de titane sont essentiellement occupés par des atomes de titane, et ceux restants se positionnent sur des sites d'aluminium, créant ainsi une grande quantité d'anti-sites de titane.

Nous avons également représenté les énergies de formation des différents défauts, Figure 5. 4. Ces données nous permettront, par la suite, d'aider à identifier les sites privilégiés de substitution des solutés.

### *2.1.3. Interprétations et conclusions*

Cette première étude des défauts inhérents à tous les alliages nous a permis de calculer les énergies de formation de ces défauts et de connaître leur concentration à hautes températures. Nous avons donc vu qu'une lacune est plus coûteuse en énergie à former qu'un anti-site. Ceci est confirmé par le calcul des concentrations des défauts ponctuels en température et en fonction de la stœchiométrie. Nous voyons que, dans le cas des anti-sites, les concentrations sont en miroir par rapport à la concentration équimolaire et que pour la teneur Ti = 50 %, la concentration en anti-sites de titane et égale à la concentration en anti-sites d'aluminium (afin de respecter la contrainte qui impose que le nombre d'atomes d'aluminium est le même que le nombre d'atomes de titane). Donc, étant donné que la concentration en lacune est très faible, on peut considérer que, pour tout anti-site de titane créé, un anti-site d'aluminium sera également créé. De manière plus générale, on voit que la répartition des concentrations est en bon accord avec les énergies de formation. Plus un défaut est coûteux à former en énergie, plus sa concentration sera faible dans le matériau.

Cette étude nous permet donc de dire que, les calculs par DFT à 0 K sont une étape indispensable car ils permettent de déterminer les énergies grand canonique de chaque défaut ponctuel. La connaissance de ces énergies est essentielle pour pouvoir réaliser l'étude en température, laquelle nous donne accès aux concentrations des défauts ponctuels dans le matériau en fonction de la température et de la stœchiométrie. Cette étude en deux étapes nous permet d'avoir une bonne idée de la population de défauts ponctuels présents dans l'alliage à l'échelle atomique ainsi que leurs concentrations en température sans passer par de la dynamique moléculaire. Ainsi, nous travaillons avec des temps de calcul raisonnables en nous plaçant directement à l'équilibre thermodynamique.

## 2.2. Interaction des défauts ponctuels avec l'oxygène, formation de défauts complexes

À présent que nous avons une meilleure connaissance des défauts ponctuels présents dans l'alliage, nous allons pouvoir nous intéresser aux défauts complexes liés à la présence d'oxygène. Notre hypothèse est que les atomes d'oxygène peuvent interagir avec les défauts ponctuels pour former des défauts complexes. Pour cela, nous nous sommes intéressés à plusieurs configurations : le complexe lacune – oxygène, le complexe anti-site – oxygène et les précipités d'oxygène autour d'un atome de titane ou d'aluminium dans le cristal sans défaut. Nous avons ajouté progressivement un à six atomes d'oxygène et calculé l'énergie de ségrégation de l'atome d'oxygène ainsi ajouté afin de savoir si la configuration était énergétiquement favorable ou non. Pour analyser ces résultats, nous avons eu besoin d'introduire une nouvelle grandeur physique : l'énergie de ségrégation $E_{seg}$. Cette grandeur correspond à l'énergie nécessaire à fournir au système (ou gagnée par le système) pour ségréger un atome d'oxygène sur le défaut considéré. L'énergie de ségrégation de l'atome d'oxygène $n$, $O_n$ sur une lacune $V$ entourée de $n-1$ atomes d'oxygène sera alors :

$$E_{seg}(V_{O_n}) = E_0(TiAl + V_{O_n}) + E_0(TiAl) - E_0(TiAl + O_{2h}) - E_0(TiAl + V_{O_{n-1}})$$

où $E_0(TiAl + V_{O_n})$ est l'énergie du système avec une lacune (d'aluminium ou de titane) avec $n$ atomes d'oxygène calculée en DFT, $E_0(TiAl)$ est l'énergie du cristal TiAl sans défaut, $E_0(TiAl + O_{2h})$ est l'énergie d'un atome d'oxygène sur le site interstitiel *2h* et $E_0(TiAl + V_{O_{n-1}})$ est l'énergie du système avec une lacune (d'aluminium ou de titane) avec $(n-1)$ atomes d'oxygène calculée en DFT. Il s'agit d'un bilan d'énergie. Une valeur négative de cette énergie de ségrégation signifie que l'atome d'oxygène aura tendance à ségréger sur le défaut lacune + $(n-1)$ atomes d'oxygène plutôt que de rester sur le site interstitiel *2h* isolé dans le réseau. L'intérêt de travailler avec l'énergie de ségrégation est que l'on ne fait pas intervenir les potentiels chimiques des espèces présentes dans le système. Le nombre d'atomes est toujours conservé dans le bilan. Ainsi, on peut comparer directement ces énergies, ce qui n'était pas possible en travaillant avec les énergies grand canonique.

Dans un premier temps, nous avons focalisé notre analyse sur cette énergie plutôt que sur l'énergie grand canonique. Ensuite, comme dans le cas des défauts ponctuels, nous avons calculé les concentrations en température de chacun des défauts étudiés en fonction de la teneur en oxygène, en utilisant à nouveau le code ADPI développé par R. Besson.

### *2.2.1. Ségrégation de l'oxygène sur une lacune*

#### *2.2.1.1. Ajout d'un atome d'oxygène*

Plusieurs configurations autour de la lacune ont été considérées, voir Figure 5. 6. Les énergies de ségrégation associées à chaque configuration sont précisées directement sur la Figure 5. 6.

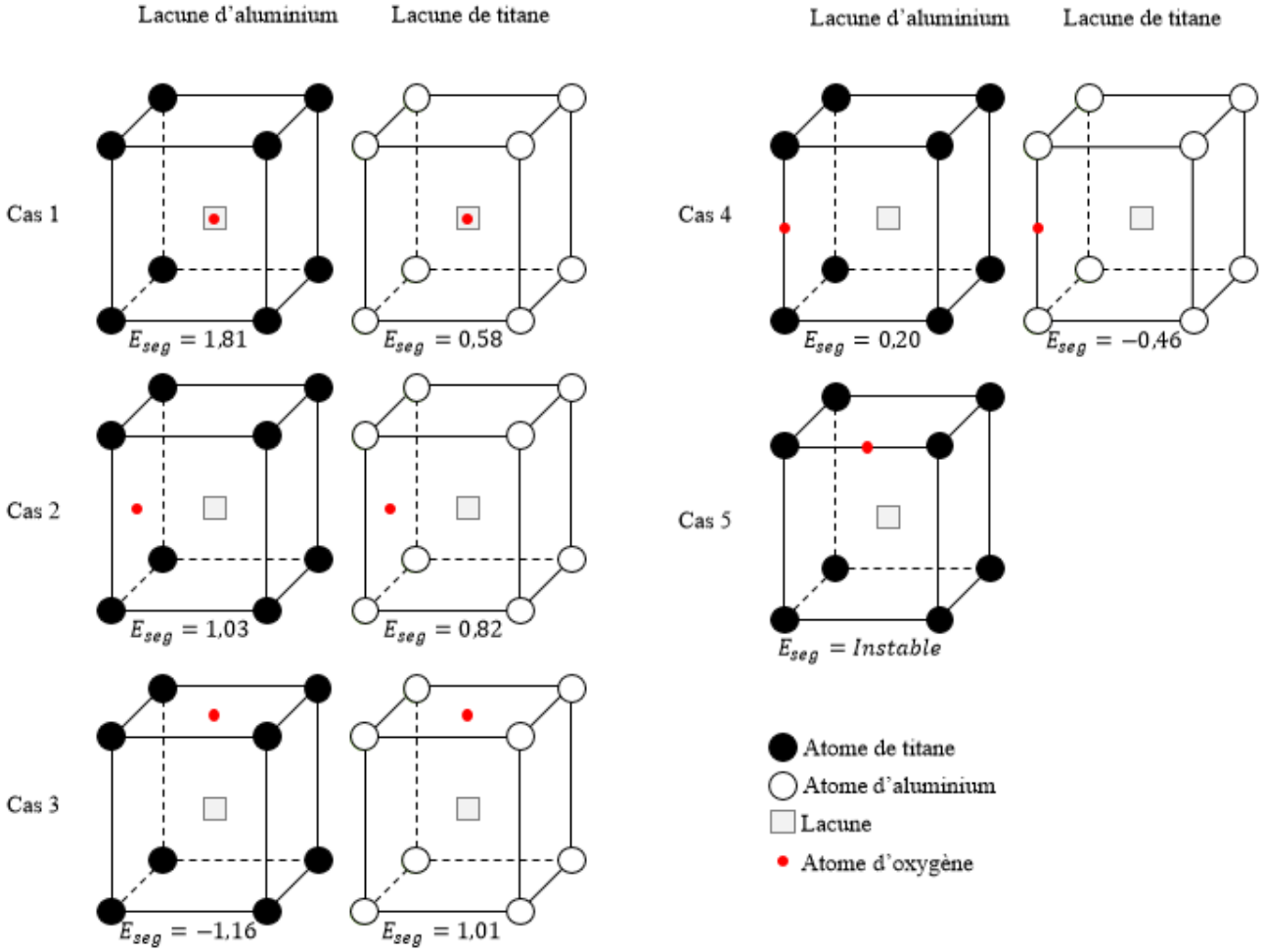


*Figure 5. 6 : Représentation graphique de toutes les configurations étudiées et énergies de ségrégation associées*

Comme on peut le voir, le cas 1 n'est pas réellement un défaut complexe (oxygène au voisinage d'un défaut ponctuel) mais correspond plutôt à un atome d'oxygène isolé en substitution sur un site de titane ou d'aluminium. Cette configuration nous paraissait idéale, car la présence d'une lacune, ou l'absence d'un atome sur un site parait, à première vue, propice pour un ou plusieurs atomes interstitiels étant donné qu'il y a beaucoup d'espace. Mais comme nous pouvons le voir, cette configuration n'est pas favorable ($E_{seg} > 0$).

Notons également que, dans le cas 3 de la lacune d'aluminium, l'atome d'oxygène est positionné dans un site équivalent au site *2h*. Dans le cas de la lacune de titane, c'est le cas 4 qui semble le plus favorable. Encore une fois, il s'agit du site équivalent au site *2h*. Comme nous pouvons le voir Figure 5. 6 et Tableau 5. 2, ce sont ces deux configurations qui ont les énergies de ségrégation les plus faibles. Ce sont donc ces configurations qui sont les plus favorables pour l'oxygène.

*Tableau 5. 2 : Tableau récapitulatif des énergies grand canonique et de ségrégation d'un atome d'oxygène autour d'une lacune*

| Configuration | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation |
|---|---|---|
| $V_{Ti} + 1\,O$ | 0,82 | -0,46 |
| $V_{Al} + 1\,O$ | -3,11 | -1,16 |

#### *2.2.1.2. Ajout de plusieurs atomes d'oxygène*

À partir des positions testées avec un atome d'oxygène, nous avons ajouté les atomes d'oxygène un par un en testant toutes les positions possibles. Le Tableau 5. 3 rassemble les résultats obtenus pour les lacunes de titane et d'aluminium. Les valeurs reportées dans ce tableau sont celles obtenues pour la configuration la plus favorable. La Figure 5. 7 illustre les configurations correspondantes.

*Tableau 5. 3 : Tableau récapitulatif des énergies grand canonique et de ségrégation d'un atome d'oxygène sur un défaut complexe composé d'une lacune et d'un ou plusieurs atomes d'oxygène*

| Nombre d'atomes d'oxygène/défaut ponctuel considéré | Lacune de Ti | | Lacune d'Al | |
|---|---|---|---|---|
| | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation |
| 1 | 0,82 | -0,46 | -3,11 | -1,16 |
| 2 | 8,11 | -0,51 | 12,66 | -1,29 |
| 3 | 16,87 | -0,34 | 20,94 | 0,14 |
| 4 | 25,80 | -0,51 | 29,26 | 0,11 |
| 5 | 32,24 | +1,99 | 37,49 | 0,19 |
| 6 | 41,46 | -0,81 | 44,36 | 1,55 |

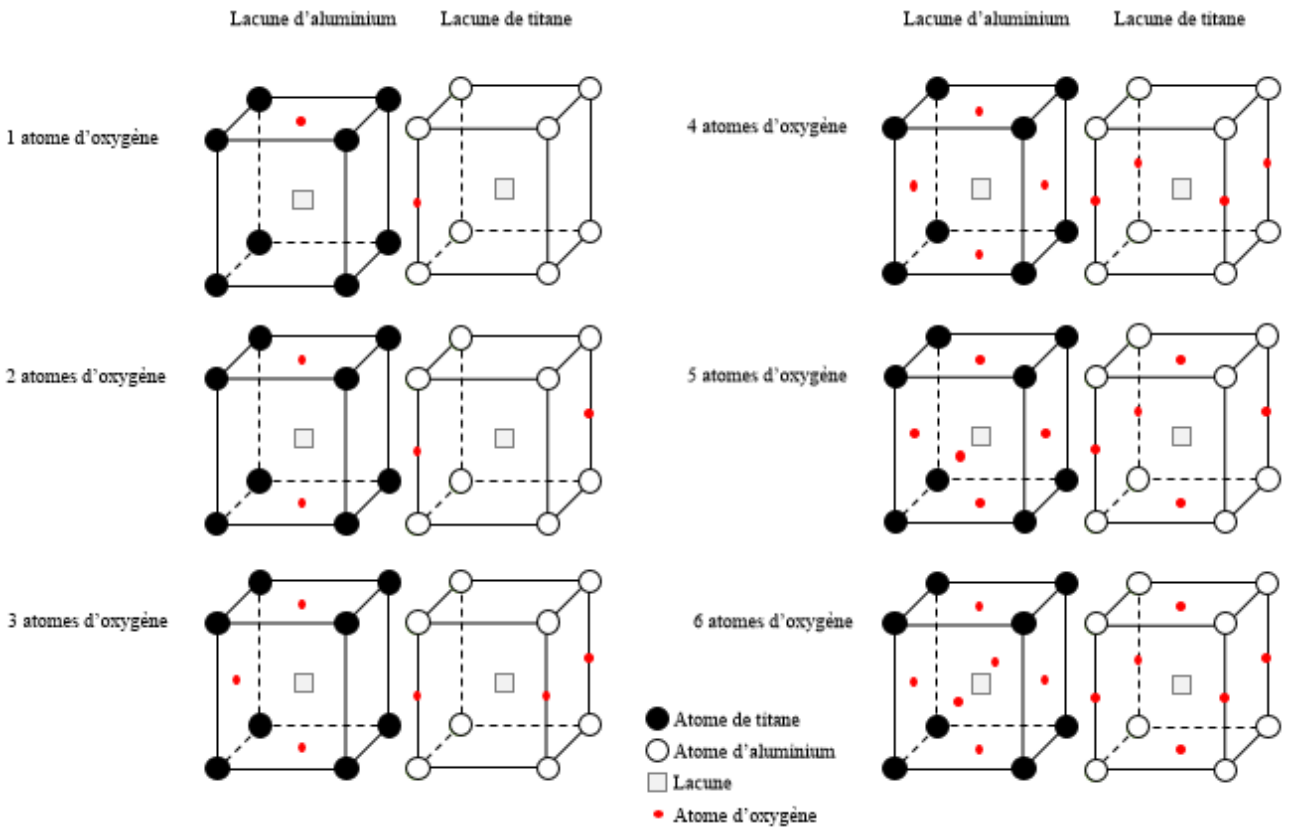


*Figure 5. 7 : Représentation graphique des configurations stables pour chaque atome d'oxygène ajouté autour des lacunes*

Comme on peut le voir Tableau 5. 3, l'oxygène ségrége fortement sur les lacunes d'aluminium avec une énergie de ségrégation de l'ordre de -1 eV. Cependant, on remarque que la stabilité du défaut complexe n'est assurée que pour un faible nombre d'atomes d'oxygène (entre deux et trois atomes). La configuration la plus stable (c'est-à-dire celle qui a l'énergie de ségrégation la plus négative) correspond à une lacune d'aluminium entourée de deux atomes d'oxygène. Ces derniers se placent alors sur les deux sites équivalents *2h*, au-dessus et en dessous du défaut ponctuel (voir Figure 5. 7, 2 atomes d'oxygène, colonne de gauche). Lorsque l'on augmente le nombre d'atomes d'oxygène autour de la lacune d'aluminium, la configuration la plus stable reste celle avec deux atomes d'oxygène seulement. En effet, les sites *2h* étant déjà occupés, les atomes d'oxygène supplémentaires doivent se placer sur les sites *2e* qui sont moins favorables, ce qui explique l'énergie de ségrégation positive. Les autres configurations dans lesquelles l'atome d'oxygène n'est pas sur le site *2h* sont toutes moins favorables énergétiquement.

Comme nous l'avons vu, dans le cas de la lacune de titane, c'est le cas 4 (Figure 5. 7, 4 atomes d'oxygène, colonne de droite) qui est le plus stable. Dans cette configuration, il existe 4 positions équivalentes à ce site. Ainsi, un défaut complexe dont les atomes d'oxygène sont positionnés sur ces sites sera favorable. Il est donc logique de retrouver des énergies de ségrégation négatives jusqu'à 4 atomes d'oxygène. La configuration la plus stable est d'ailleurs celle dans laquelle tous les sites sont occupés. En revanche, dès lors qu'un atome d'oxygène supplémentaire est ajouté, le défaut complexe n'est plus stable et l'on retrouve alors une énergie de ségrégation positive.

### *2.2.2. Ségrégation de l'oxygène sur un anti-site*

#### *2.2.2.1. Ajout d'un atome d'oxygène*

Dans le cas de l'anti-site, forts de notre expérience avec les lacunes, nous n'avons considéré que deux cas, et placé l'atome d'oxygène soit en *2h*, soit en *2e* (cas 3 et 2 Figure 5. 6, colonne de gauche et cas 4 et 3 Figure 5.

6 , colonne de droite, respectivement). Comme nous pouvions le prévoir, c'est lorsque l'atome d'oxygène est sur le site *2h* qu'il est le plus stable. Les résultats des énergies grand canonique et de ségrégation sont rassemblés Tableau 5. 4.

*Tableau 5. 4 : Tableau récapitulatif des énergies grand canonique et de ségrégation d'un atome d'oxygène autour d'une anti-site*

| Configuration | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation |
|---|---|---|
| $Ti_{Al} + 1\,O$ | -12,68 | -0,98 |
| $Al_{Ti} + 1\,O$ | -3,54 | 0,74 |

Comme on peut le voir, l'énergie de ségrégation d'un atome d'oxygène sur un anti-site d'aluminium est positive. Cette configuration n'est donc pas favorable. En effet, dans ce cas, l'atome d'oxygène n'est alors entouré que d'atomes d'aluminium. Or, nous avons vu que l'oxygène a tendance à se placer dans des environnements riches en titane, voir Figure 5. 2. Étant donné ce résultat, nous n'avons pas ajouté plus d'oxygène à cette configuration. En revanche, lorsque l'oxygène se trouve au voisinage d'un anti-site de titane, on peut noter que l'énergie de ségrégation est très fortement négative. Cette valeur est proche de la valeur de la ségrégation d'un oxygène au voisinage d'une lacune d'aluminium. Cela n'est pas très surprenant étant donné que, dans les deux cas, l'oxygène se trouve dans un environnement riche en titane et dénué d'atomes d'aluminium.

#### *2.2.2.2. Ajout de plusieurs atomes d'oxygène*

De la même façon que pour les lacunes, après avoir testé ajouté un atome d'oxygène à proximité du défaut ponctuel, nous avons gardé la configuration la plus favorable et ajouté d'autres atomes d'oxygène un à un. Les résultats sont présentés Tableau 5. 5.

*Tableau 5. 5 : Tableau récapitulatif des énergies de formation et de ségrégation d'un atome d'oxygène sur un défaut complexe composé d'un anti-site et d'un ou plusieurs atomes d'oxygène*

| Nombre d'atomes d'oxygène/défaut ponctuel considéré | $Ti_{Al}$ | | $Al_{Ti}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation |
| 1 | -12,68 | -0,98 | -3,54 | 0,74 |
| 2 | -21,85 | -0,75 | | |
| 3 | -29,22 | 1,05 | | |

Comme on peut le voir tableau, l'oxygène ségrége fortement sur les anti-sites de titane avec une énergie de ségrégation de l'ordre de -1 eV. En effet, comme nous l'avons vu dans le cas des lacunes, l'oxygène est particulièrement stable dans un environnement riche en titane. L'anti-site de titane est une configuration dans laquelle le ou les atomes d'oxygène sont entourés de 5 atomes de titane. On peut noter qu'a priori, on ne formera pas de défauts complexes de plus de 2 atomes d'oxygène autour de l'anti-site de titane, ces derniers se positionnant sur les sites équivalents *2h* au-dessus et en dessous de l'anti-site de titane, comme dans le cas de la lacune d'aluminium (voir Figure 5. 7). Les atomes d'oxygène ajoutés ensuite devront se positionner sur d'autres sites moins stables et ainsi, on voit que l'énergie de ségrégation du troisième atome d'oxygène sur le défaut complexe est positive.

### *2.2.3. Formation d'un précipité d'oxygène dans un cristal sans défauts*

Le dernier type de défaut que nous avons considéré est un défaut composé d'atomes d'oxygène seulement, autour d'un atome de titane ou d'aluminium sans défaut cristallin. Nous avons vu au début de cette partie que, si l'on ajoute un oxygène dans un environnement sans défaut, il se placera sur le site *2h* [1]. Nous avons ensuite ajouté jusqu'à 2 atomes d'oxygène. Les résultats montrent que la ségrégation de l'oxygène sur ce type de configuration n'est pas favorisée et l'on retrouve bien des énergies de ségrégation positives, voir Tableau 5. 6.

*Tableau 5. 6 : Tableau récapitulatif des énergies grand canonique et de ségrégation d'un atome d'oxygène sur un atome d'oxygène déjà présent dans le réseau TiAl sur le site interstitiel* 2h.

| Nombre d'atomes d'oxygène/atome considéré | Titane | | Aluminium | |
|---|---|---|---|---|
| | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation | Énergie grand canonique | Énergie de ségrégation |
| 1 | -8,37 (2h) | | -8,37 (2h) | |
| 2 | -16,69 | 0,16 | -16,82 | 0,03 |

### *2.2.4. Concentration des défauts complexes en fonction de la température et de la concentration d'oxygène*

Comme nous l'avons vu précédemment, les résultats obtenus ci-dessus sont valables uniquement à 0 K. Afin de savoir s'il existe une compétition dans la formation de tous ces défauts complexes et connaître leur stabilité et leur concentration, les effets thermiques doivent être pris en compte. Nous avons donc à nouveau utilisé le code d'approximation des défauts ponctuels indépendants, et nous avons pris en compte les deux types de lacunes, les anti-sites, les sites interstitiels *2h* et *2e* ainsi que tous les défauts complexes décrits ci-avant. Nous avons étudié deux compositions pour l'alliage $Ti_xAl_{1-x}$, en prenant $x = 0.51$ ou $0.49$ pour trois températures : 600 K, 1100 K. Les résultats sont présentés Figure 5. 8.

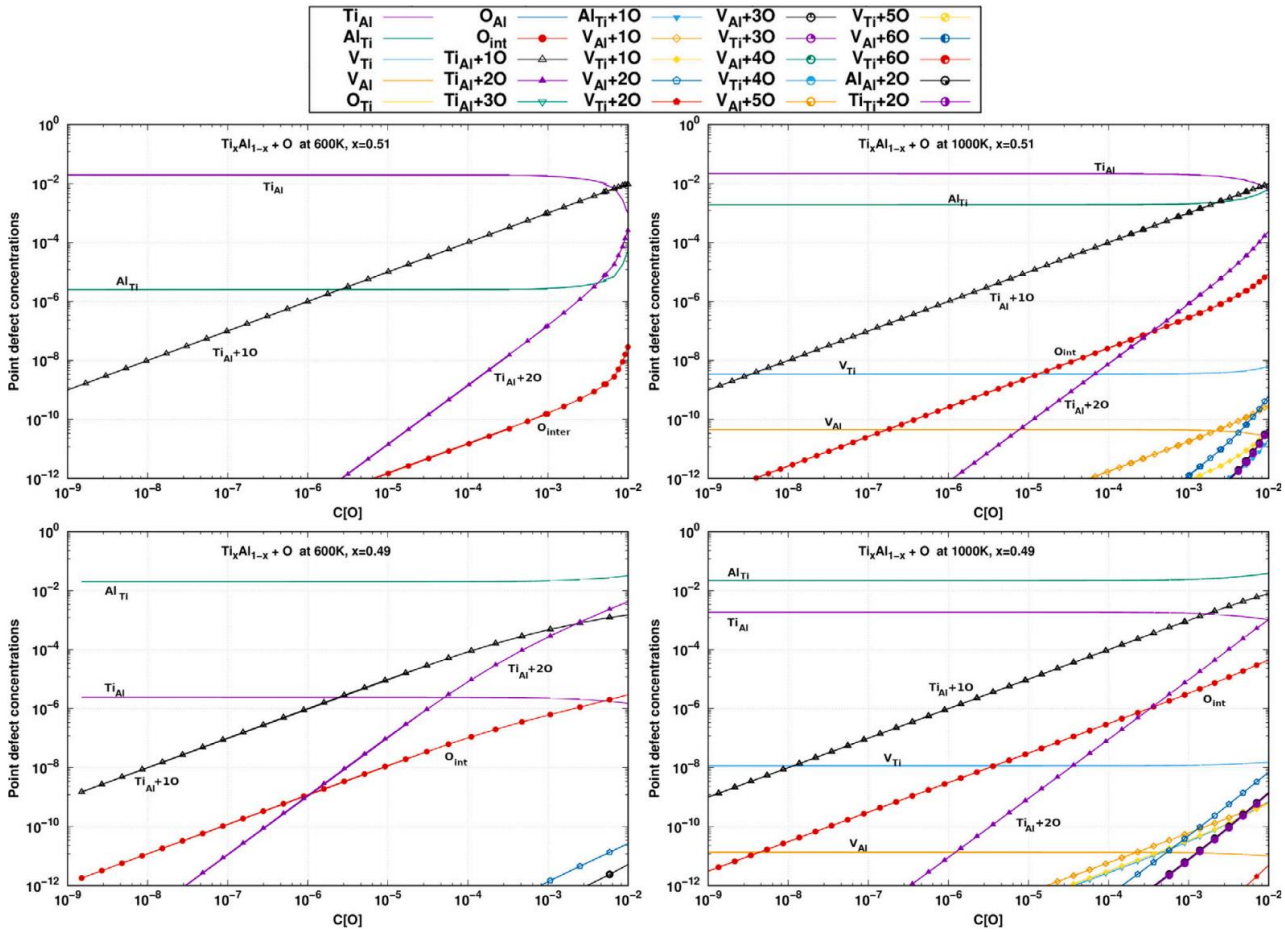


*Figure 5. 8 : Concentrations des défauts complexes en fonction de la concentration en oxygène pour deux températures et deux stœchiométries*

Comme nous pouvons le voir, dans tous les cas, à l'équilibre thermodynamique, l'oxygène se positionne proche des anti-sites de titane pour former deux types de défauts complexes : $Ti_{/Al}$ + 1O et $Ti_{/Al}$ + 2O. Il se positionne également sur le site interstitiel le plus stable, le site *2h*. En fonction du ratio Ti / Al, les concentrations de ces trois défauts évoluent. Dans le cas où $x = 0.51$, le défaut principal sera $Ti_{/Al}$ + 1O. Le second défaut est constitué de l'atome d'oxygène sur le site interstitiel *2h* ou bien le défaut complexe $Ti_{/Al}$ + 2O selon la température et la concentration en oxygène. Dans le cas où $x = 0.49$, on peut noter qu'il existe une compétition entre les défauts complexes $Ti_{/Al}$ + 1O et $Ti_{/Al}$ + 2O à basse température et, au fur et à mesure que la température augmente, le défaut $Ti_{/Al}$ + 1O devient majoritaire. Dans tous les cas, la concentration de la configuration $O_{2h}$ (l'atome d'oxygène sur le site interstitiel *2h*) est négligeable par rapport à la concentration du site ponctuel principal. L'oxygène n'est pas en solution solide seul dans le réseau mais forme des amas avec les anti-sites de titane.

### *2.2.5. Interprétations et conclusions*

Notre étude a permis de montrer que la ségrégation de l'oxygène autour des lacunes d'aluminium est très favorisée, mais seulement jusqu'à deux atomes d'oxygène. On ne pourra donc pas former de défauts complexes de plus de deux atomes d'oxygène autour d'une lacune d'aluminium. En revanche, la ségrégation autour des lacunes de titane est moins forte, mais toujours favorable ($E_{seg} < 0$) et des défauts complexes contenant entre un et quatre atomes d'oxygène sont susceptibles de se former.

Dans le cas des anti-sites, nous avons vu qu'a priori, l'oxygène ne ségrége pas sur les anti-sites d'aluminium. En revanche, on retrouve une forte ségrégation de l'oxygène sur les anti-sites de titane. L'énergie de

ségrégation d'un atome d'oxygène sur l'anti-site de titane (-0,98 eV) est d'ailleurs proche de celle d'un oxygène sur la lacune d'aluminium (-1,16 eV). Cependant, comme nous l'avons vu plus haut, la concentration en anti-sites est beaucoup plus importante que la concentration en lacunes dans TiAl. À ce stade, nous pouvons déjà prédire que les défauts complexes du type $Ti_{Al} + nO$ seront les défauts majoritaires.

Ces observations sont en effet confirmées par la thermodynamique. En effet, nous avons vu que les défauts majoritaires sont ceux du type $Ti_{Al} + 1O$ et $Ti_{Al} + 2O$ et l'oxygène isolé sur le site interstitiel *2h*, le défaut principal étant, la plupart du temps, le défaut $Ti_{Al} + 1O$. Nous avons également vu que l'affinité entre les lacunes et l'oxygène présentées Tableau 5. 3 n'est pas suffisante pour induire une augmentation de la concentration des lacunes dans l'alliage. Nous ne voyons donc pas de formation de complexes $L(Al) + O$ ou $L(Ti) + O$. Ce résultat s'explique simplement, au vu des résultats de la section sur les défauts intrinsèques dans TiAl. En effet, quelle que soit la stœchiométrie de l'alliage, nous avons vu que les défauts d'anti-sites avaient des concentrations très supérieures à celles des lacunes, leur énergie de formation étant, en effet, beaucoup plus petite. Il est donc logique qu'il soit plus facile de former des défauts complexes avec les anti-sites.

Ces résultats vont avoir un fort impact sur la diffusion de l'oxygène. En effet, lors d'un mécanisme de diffusion, où l'atome d'oxygène diffuse seul (la diffusion de $Ti_{/Al}$ + 1O est impossible sans lacune, ce qui la rend peu efficace), les défauts complexes peuvent être vus comme des pièges pour les atomes d'oxygène. De ce fait, ces derniers vont diffuser de défaut complexe en défaut complexe et ainsi la diffusion de l'oxygène sera globalement ralentie de manière significative. En revanche, afin de proposer une description réaliste de l'insertion et de la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, il est important de prendre en compte sa composition réelle. En effet, la plupart des alliages industriels contiennent des éléments d'alliage. Ceux-ci sont ajoutés pour augmenter la résistance mécanique, améliorer la résistance à l'oxydation ou en encore faciliter l'usinage. Mais ces éléments induisent aussi des perturbations du réseau cristallin, qui peuvent interagir avec l'oxygène et modifier également son comportement en diffusion.

## 2.3. Ajout de solutés et interaction solutés/oxygène

Bien que, dans certains cas, les éléments d'addition ont tendance à ségréger aux joints de grain et faciliter les transformations de phase, ils peuvent aussi se trouver en solution solide dans la phase γ. Après avoir détaillé le comportement de l'oxygène dans TiAl, il parait donc logique de s'intéresser à l'effet de l'ajout d'éléments d'alliage dans le ternaire Ti-Al-O. En particulier, nous souhaitons voir si leur présence change les concentrations des défauts intrinsèques, s'ils peuvent former des défauts complexes avec l'oxygène et si, d'une manière plus générale, ils modifient l'insertion de l'oxygène dans l'alliage et donc sa diffusion.

### *2.3.1. Énergie de ségrégation et site préférentiel des solutés*

Nous avons choisi d'étudier des éléments d'alliage communément utilisés dans l'industrie comme le niobium, le chrome, le tungstène ou encore le molybdène et des éléments moins communs, mais proches dans le tableau périodique. De la même manière que pour les lacunes et les anti-sites, les éléments d'alliage ont deux sites possibles d'insertion : le site de l'aluminium ou celui du titane. Nous avons donc testé ces deux sites pour vingt-sept éléments afin de déterminer leur site de plus grande stabilité. Dans un premier temps, nous avons utilisé l'énergie grand canonique comme point de comparaison entre les éléments chimiques. Ainsi, cette énergie $E_{gc}[X_Y]$ peut être définie comme l'énergie d'un soluté X sur un site Y, Y pouvant être Ti ou Al par la formule :

$$E_{gc}(X_Y) = E_0(TiAl + X_Y) - E_0(TiAl)$$

où $E_0[A]$ est l'énergie du système A obtenue par DFT. Cela revient à faire un bilan d'énergie entre une configuration sans élément d'alliage et une configuration avec. Cela nous permet de savoir si la configuration

dans laquelle le soluté est présent est plus ou moins intéressante énergétiquement que la configuration sans soluté. Cependant, l'énergie grand canonique ne peut pas être utilisée directement pour prédire le site de préférence du soluté. Nous allons donc proposer une approche simple pour évaluer le site préférentiel de chaque soluté (sans avoir à utiliser de modèle thermodynamique, que nous ferons plus loin). Pour cela, nous avons besoin de l'énergie de formation $E_f[X_Y]$ définie comme :

$$E_f(X_Y) = E_{gc}(X_Y) - \mu(X) + \mu(Y)$$

où X est le soluté que l'on ajoute et Y représente Ti ou Al (où se positionne le soluté). μ(X) est le potentiel chimique de X et μ(Y) est le potentiel du titane ou de l'aluminium. Nous n'avons pas accès aux potentiels chimiques de l'espèce X. Afin de déterminer le site de préférence de l'élément d'alliage on peut alors calculer la différence d'énergie de formation de l'atome X sur un site de titane et un site d'aluminium, $\Delta E_f(X)$, donné par : $\Delta E_f(X) = E_f(X_{Ti}) - E_f(X_{Al})$. Le signe de cette quantité nous permet alors de déterminer le site de préférence de l'atome X. Seulement, encore une fois, nous n'y avons pas accès car nous ne connaissons pas les potentiels du titane et de l'aluminium. Un moyen de contourner ce problème, nous avons décidé d'utiliser une autre quantité, $E_b[X_Y]$ définie par :

$$E_b(X_Y) = E_0(TiAl + X_Y) - E_0(TiAl + V_Y)$$

Où $E_0$ est l'énergie calculée par DFT. Cela permet de déterminer la différence d'énergie entre une configuration dans laquelle un soluté est présent sur le site Y et une configuration avec une lacune d'Y. On peut alors définir la différence $\Delta E_b(\mathrm{X})$, par : $\Delta E_b(X) = E_b(X_{Ti}) - E_b(X_{Al})$, que l'on peut également exprimer en fonction de $\Delta E_f(V)$ et $\Delta E_f(X)$ :

$$\Delta E_b(\mathrm{X}) = \Delta E_f(\mathrm{X}) - \Delta E_f(V) \qquad (eq\ 1)$$

Où $\Delta E_f(V)$ est la stabilité relative d'une lacune telle que :

$$\Delta E_f(\mathrm{V}) = E_f(V_{Ti}) - E_f(V_{Al})$$

Le signe de $\Delta E_f(\mathrm{X})$, qui définit le comportement du soluté X dans l'alliage, est ainsi le même que le signe de $\Delta E_f(\mathrm{V}) + \Delta E_b(\mathrm{X})$ $(eq\ 1)$. Si la quantité $\Delta E_b(\mathrm{X})$ est plus grande (respectivement plus petite) que la quantité $-\Delta E_f(\mathrm{V})$, alors le soluté X devrait se placer préférentiellement sur le site d'aluminium (resp. titane). Si les deux quantités sont équivalentes, alors le soluté X sera distribué sur les sites d'aluminium et de titane sans préférence. Les énergies de formation d'une lacune ont été calculées dans la partie 2.1.1. Nous avons vu qu'elles dépendaient de la stœchiométrie et de la température. L'énergie de formation d'une lacune de titane est comprise entre 1,5 et 1,8 eV tandis que l'énergie de formation d'une lacune d'aluminium est comprise entre 1,9 et 2,3 eV. L'écart entre l'énergie de formation de ces deux lacunes ($-\Delta E_f(V)$) est compris entre 0,4 et 0,8 eV selon le ratio Ti – Al. Afin d'analyser le site de préférence des éléments d'alliage, nous comparons alors la quantité $\Delta E_b(\mathrm{X})$ aux valeurs 0,3 (TiAl riche en Ti) et 0,8 (TiAl riche en Al). Cette analyse a été appliquée aux 27 éléments testés et les résultats sont présentés Tableau 5. 7. La Figure 5. 9 représente la quantité $\Delta E_b$ en fonction de l'élément X. Au regard des résultats, nous pouvons voir une tendance quant au site de préférence

des éléments. En effet, les éléments du côté droit du tableau périodique préféreront se placer sur des sites de titane tandis que les autres éléments auront plutôt tendance à remplacer l'aluminium.

*Tableau 5. 7 : Energie grand canonique $E_{gc}[X_Y]$ en eV du soluté X sur le site Y (Ti ou Al). Les énergies $E_b[X_Y]$ sont également données. Pour chaque soluté, le site préférentiel est précisé par les cases en vert.*

| | | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Al | Lacune |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | $E_{gc}$ | 5,11 | -1,00 | -3,28 | -4,38 | -4,74 | -4,54 | -3,84 | -2,83 | -1,58 | 0,71 | 3,06 | - | 6,47 |
| | $E_b$ | -1,37 | -7,47 | - 2,32 | -10,85 | -11,21 | -11,01 | -10,31 | -9,30 | -8,05 | -5,77 | -3,41 | - | |
| Ti | $E_{gc}$ | 7,76 | 1,87 | - | -0,69 | -0,71 | -0,28 | 0,48 | 1,40 | 2,48 | 4,63 | 7,09 | 4,15 | 9,71 |
| | $E_b$ | -1,94 | -7,83 | - | -10,40 | -10,41 | -9,99 | -9,23 | -8,31 | -7,23 | -5,07 | -2,6 | -12,98 | |
| | | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | Si | |
| Al | $E_{gc}$ | 6,55 | -0,28 | -3,51 | -5,62 | -6,58 | -6,59 | -5,77 | -4,24 | -1,93 | 1,89 | 3,98 | -2,07 | |
| | $E_b$ | 0,08 | -6,76 | -9,99 | -12,09 | -13,05 | -13,06 | -12,24 | -10,71 | -8,40 | -4,58 | -2,49 | -8,54 | |
| Ti | $E_{gc}$ | 9,33 | 2,42 | -0,57 | -2,21 | -2,71 | -2,38 | -1,37 | 0,10 | 2,21 | 5,93 | 8,14 | 2,31 | |
| | $E_b$ | -0,38 | -7,28 | -10,28 | -11,91 | -12,42 | -12,09 | -11,08 | -9,61 | -7,49 | -3,78 | -1,56 | _7,40 | |
| | | Ba | Lu | Hf | Ta | W | | | | | | | Ge | |
| Al | $E_{gc}$ | 6,9 | - | -4,89 | -7,14 | -8,38 | | | | | | | -1,04 | |
| | $E_b$ | 0,52 | - | -11,37 | -13,37 | -14,85 | | | | | | | -7,51 | |
| Ti | $E_{gc}$ | 10,23 | - | -1,83 | -3,63 | -4,38 | | | | | | | 3,33 | |
| | $E_b$ | 0,42 | - | -11,54 | -13,33 | -14,08 | | | | | | | -6,37 | |

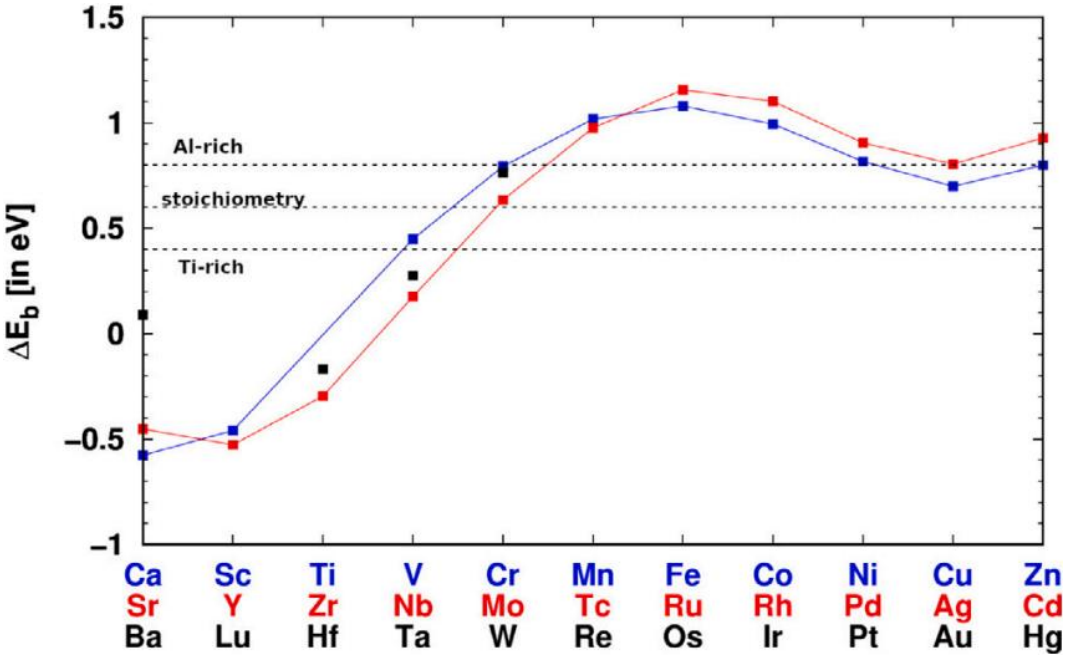


*Figure 5. 9 : $E_b[X_{Ti}] - E_b[X_{Al}] = \Delta E_b[X]$ en fonction de l'élément d'alliage. Les lignes en pointillés à 0,4 et 0,8 eV correspondent aux limites d'occupation des sites de Ti ou d'Al dans un TiAl riche en Ti ou riche en Al respectivement*

### *2.3.2. Insertion des solutés en température*

Notre étude sur les éléments d'alliage a permis d'avoir une bonne vision de leur comportement et de leur insertion dans le cristal TiAl à 0 kelvin. À présent, nous souhaitons préciser ces résultats en température en utilisant le modèle basé sur l'approximation des défauts ponctuels indépendants. En particulier pour cette partie de l'étude, nous nous sommes concentrés sur trois éléments : le chrome, le niobium et le molybdène. Ces trois éléments sont beaucoup utilisés dans les alliages industriels et, de plus, ils sont représentatifs des trois comportements dont nous avons parlé puisque le chrome aura tendance à se placer sur le site d'aluminium, le niobium sur le site de titane et le molybdène se répartira sur les deux sites. Nous avons considéré deux températures (600, 1000 K) et deux compositions pour l'alliage $Ti_xAl_{x-1}$ ($x$ = 0,49 et 0,51). Les résultats pour l'ajout de niobium, chrome et molybdène sont présentés Figure 5. 10, Figure 5. 11 et Figure 5. 12 respectivement.

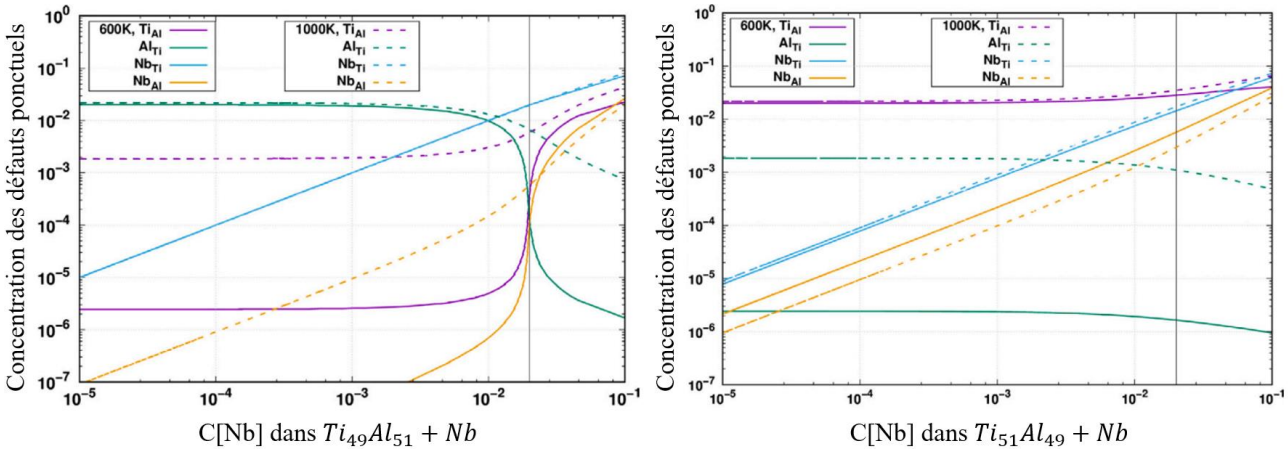


*Figure 5. 10 : Concentrations des défauts ponctuels calculées à 600, 1000 K en fonction de la concentration de niobium. La ligne verticale correspond à une concentration de 2 %*

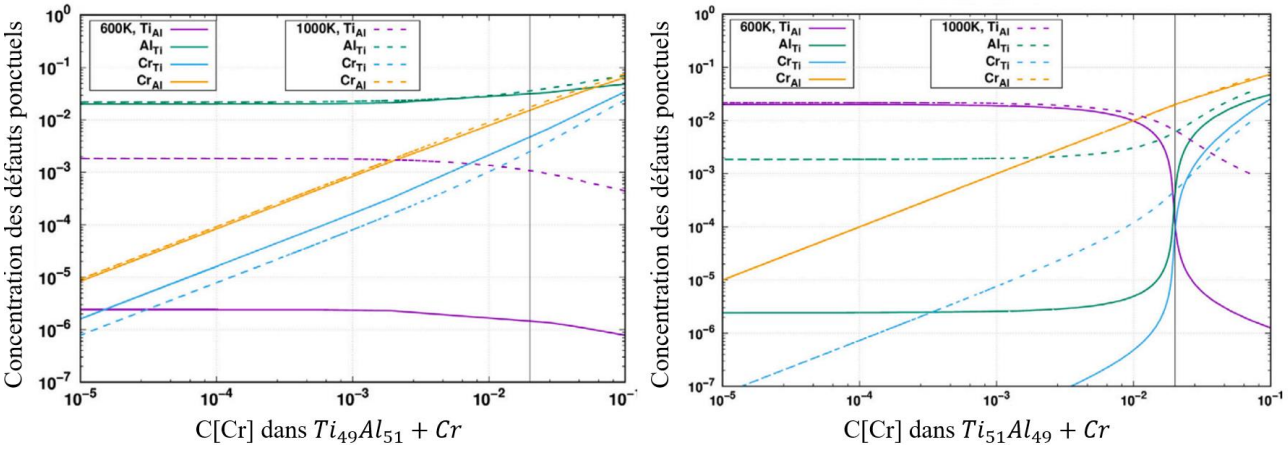


*Figure 5. 11 : Concentrations des défauts ponctuels calculées à 600, 1000 K en fonction de la concentration de chrome. La ligne verticale correspond à une concentration de 2 %*

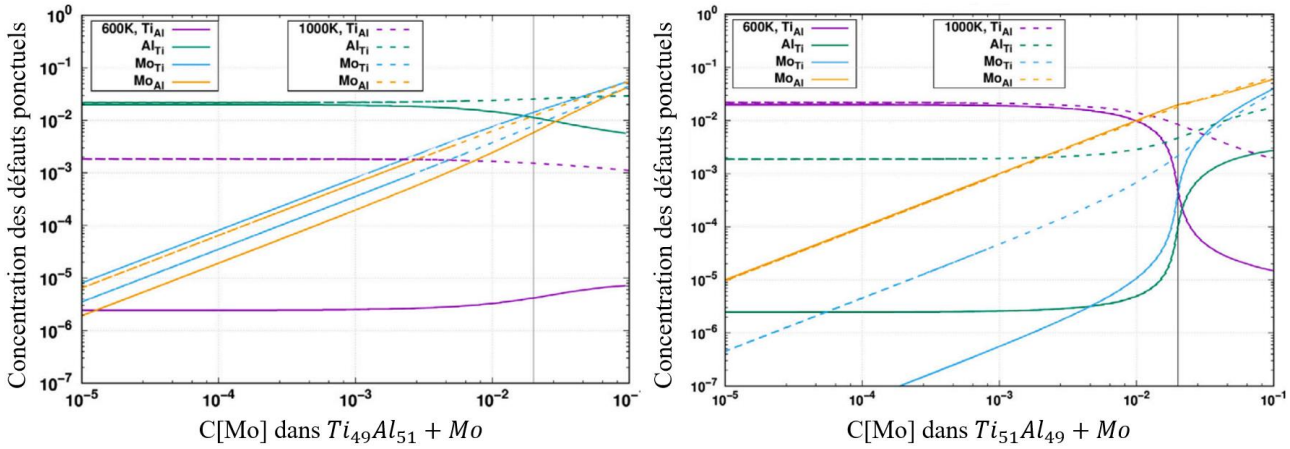


*Figure 5. 12 : Concentrations des défauts ponctuels calculées à 600, 1000 K en fonction de la concentration de molybdène. La ligne verticale correspond à une concentration de 2 %*

Dans le cas du niobium, on peut voir que, comme nous l'avons mentionné plus haut, il se place sur des sites de titane de préférence. En effet, la concentration de $Nb_{Ti}$ et toujours plus importante que la concentration de $Nb_{Al}$. Quand $x$ = 0,51, la teneur en titane est plus importante que la teneur en aluminium (on a donc plus d'anti-sites de titane). Cependant, quand la concentration en niobium augmente, le nombre de sites de titane occupés par des atomes de niobium augmente également. Ainsi, pour conserver le ratio Ti – Al, les atomes de titane commencent à occuper les sites d'aluminium faisant augmenter le nombre d'anti-sites de titane et diminuer le nombre d'anti-sites d'aluminium. Dans le cas où $x$ = 0,49, à faible concentration en niobium, nous pouvons voir que le défaut principal est l'anti-site d'aluminium étant donné qu'il y a plus d'atomes d'aluminium que d'atomes de titane. De plus, dans ce cas, le niobium se substitue à l'élément minoritaire pour former des défauts du type $Nb_{Ti}$. Quand la teneur en niobium s'approche du ratio Ti – Al, la conservation du nombre de mole entraîne une réorganisation de la structure des défauts assez abrupte. En particulier, les atomes de niobium vont commencer à se placer sur des sites d'aluminium et, simultanément, les anti-sites de titane deviennent majoritaires. Avec l'augmentation de la température, le taux d'occupation des deux sites est plus proche et l'effet de l'ajout du niobium est plus faible. Par conséquent, il existe une compétition entre les atomes d'aluminium et de niobium pour remplir les sites de titane.

Dans le cas du chrome, on remarque également deux types de réponses en fonction de la stœchiométrie. De manière générale, le profil de concentrations des défauts dans le cas du chrome est le même que celui dans le cas du niobium si l'on inverse de rôle du titane et de l'aluminium. Comme prédit par le Tableau 5. 7, le chrome occupe préférentiellement les sites d'aluminium quels que soit la température et le ratio Ti – Al. Cela permet de confirmer que l'étude à 0 kelvin permet de prédire les sites de préférence des solutés dans l'alliage TiAl. De plus, comme pour le niobium mais dans un environnement riche en titane, on constate un changement assez radical dans la structure des défauts formés lorsque la concentration de chrome devient équivalente à $x$.

Enfin, le dernier soluté que nous avons étudié est le molybdène. Son cas est particulier car c'est le seul qui est positionné au milieu des seuils définis Figure 5. 9. Ainsi, nous nous attendions à ce que cet élément soit équitablement réparti entre les deux sites de titane et d'aluminium. En réalité, le comportement thermodynamique du molybdène est assez similaire à celui du chrome. Cependant, dans le cas où $x$ = 0.49, nous pouvons voir qu'il occupe les deux sites en même temps. Dans le cas où $x$ = 0.51, le comportement du molybdène diffère de celui du chrome puisque le changement de structure des défauts complexes commence plus tôt (la concentration de molybdène n'est pas encore égale à $x$), ce qui favorise la compétition entre $Mo_{Ti}$ et $Al_{Ti}$ pour de plus faibles concentrations de molybdène.

Le même type d'étude a été réalisé pour tous les éléments listés dans le tableau. Nous ne les présentons pas ici, mais comme nous l'avons vu, l'analyse à 0 K prédit relativement bien le ou les sites de préférence de chaque soluté.

### *2.3.3. Ségrégation de l'oxygène sur les solutés*

À présent que nous connaissons les sites de préférence de chaque élément d'alliage, nous allons pouvoir nous intéresser à l'insertion de l'oxygène à proximité d'un de ces éléments. Les résultats obtenus sur les défauts intrinsèques nous permettent de réduire le nombre de configurations à étudier dans le cas des solutés. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur cinq positions pour un atome d'oxygène : trois autour d'un soluté positionné sur un site de titane et deux autour d'un soluté positionné sur un site d'aluminium. Nous avons également ajouté une configuration dans laquelle un soluté X est positionné sur un site d'aluminium et deux atomes d'oxygène sont positionnés à proximité de celui-ci. Une représentation schématique des configurations choisies est présentée Figure 5. 13.

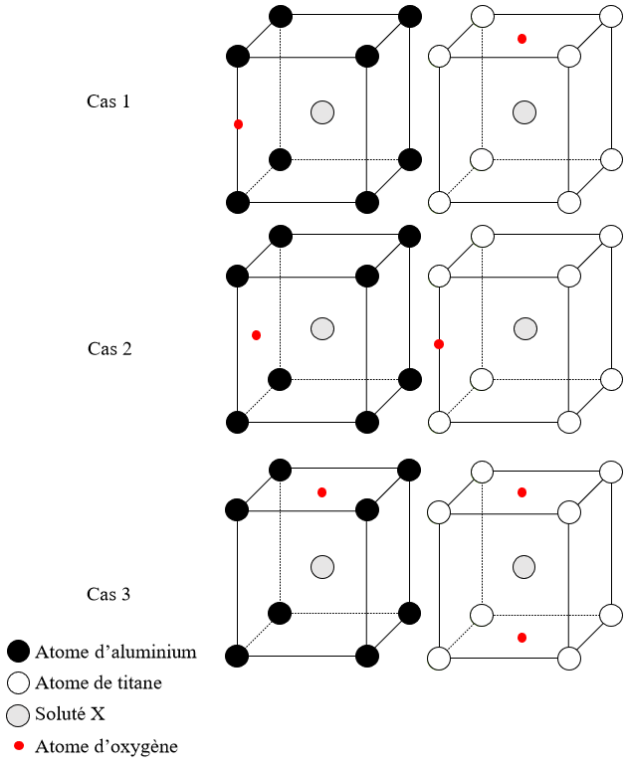


*Figure 5. 13 : Représentation schématique des configurations étudiées pour l'insertion de l'oxygène autour d'un atome de soluté X*

Cette fois encore, pour quantifier nos résultats, nous utilisons l'énergie de ségrégation de l'atome d'oxygène $n$ sur un atome de soluté X sur un site Y entouré de $n-1$ atomes d'oxygène $E_{seg}^{n}[O,X]$ définie par :

$$E_{seg}^{n}(O,X) = E_0(TiAl + X_Y + O_n) + E_0(TiAl) - E_0(TiAl + X_Y + O_{n-1}) - E_0(TiAl + O)$$

où $E_0(TiAl + X_Y + O_n)$ est l'énergie du défaut complexe $X_Y O_n$ considérée calculée par DFT, $E_0(TiAl)$ est l'énergie du système sans défaut et $E_0(TiAl + X_Y + O_{n-1})$ et $E_0(TiAl + O)$ sont respectivement l'énergie du défaut complexe $X_Y O_{n-1}$ et l'énergie du système dans lequel un atome d'oxygène est positionné sur son site stable *2h*. Ainsi, si l'on trouve une énergie de ségrégation négative, cela voudra dire que le défaut complexe $X_Y O_{n-1}$ aura tendance à attirer l'atome d'oxygène $n$, tandis que si elle est négative, l'atome d'oxygène $n$ sera repoussé. Les résultats des énergies de ségrégation pour les cas considérés sont présentés Figure 5. 14 et Figure 5. 15.

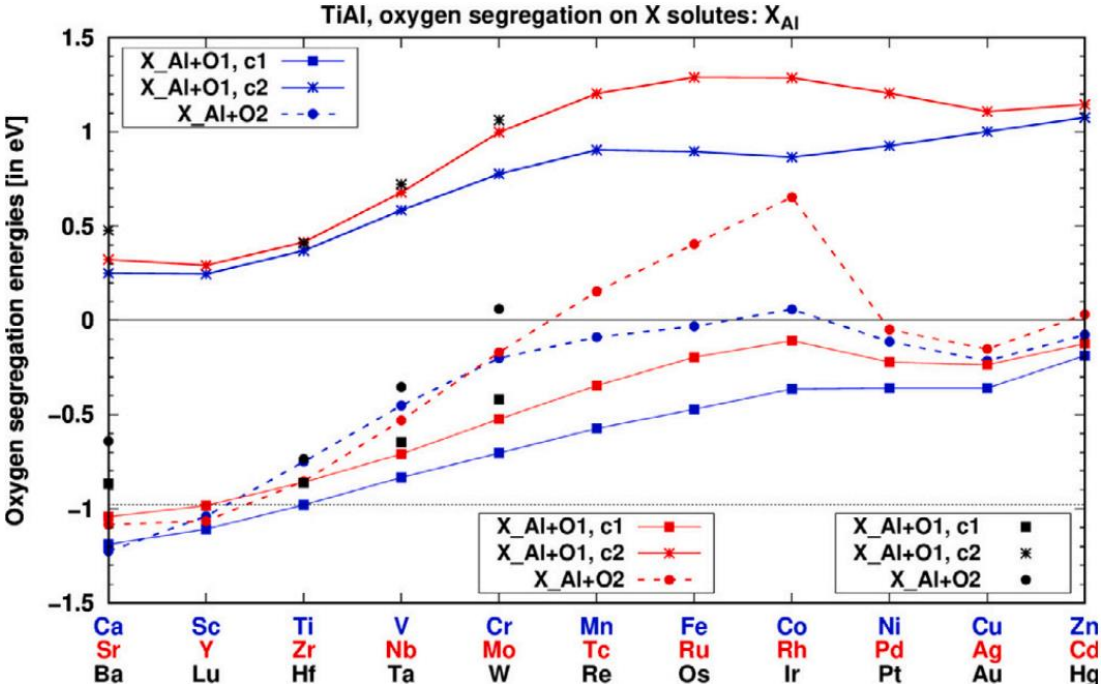


*Figure 5. 14 : Ségrégation d'un ou deux atomes d'oxygène sur le soluté X sur un site d'aluminium. La ligne pointillée indique l'énergie de ségrégation d'un atome d'oxygène sur un anti-site de titane*

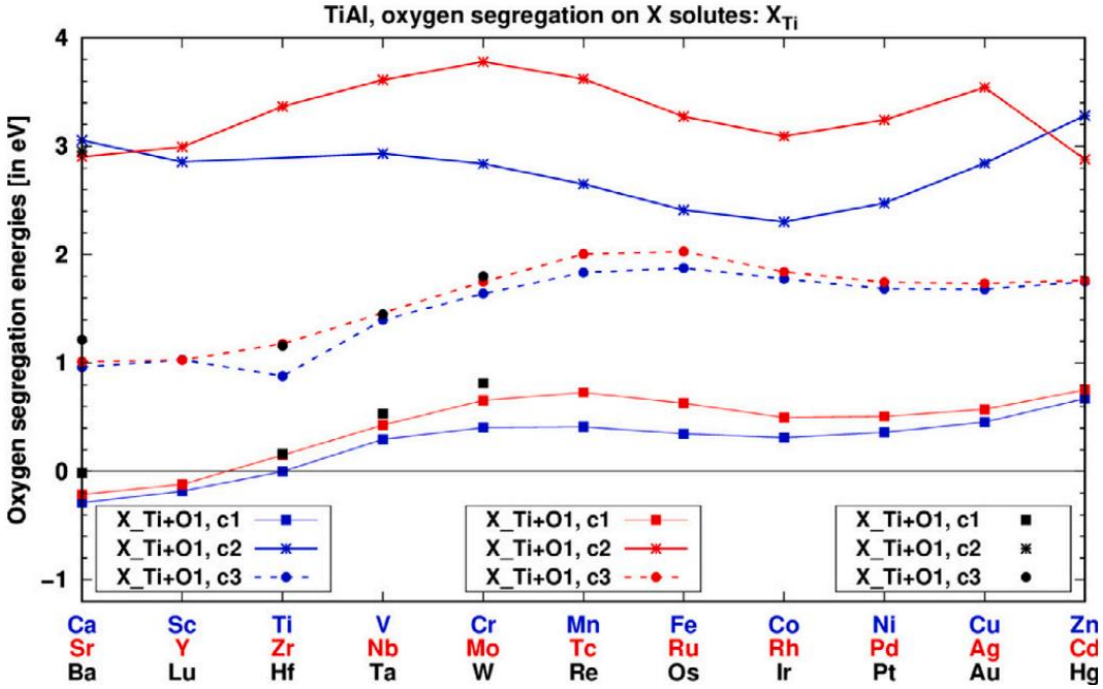


*Figure 5. 15 : Ségrégation d'un ou deux atomes d'oxygène sur le soluté X sur un atome de titane.*

Comme nous pouvons le voir, la configuration la plus stable est toujours le cas 1. De plus, notons que dans presque tous les cas, si l'atome X est positionné sur un site de titane, alors il sera répulsif pour l'oxygène, sauf dans les cas de Ca, Sc, Sr et Y. Au contraire, quand l'élément d'alliage est positionné sur le site d'aluminium, alors la ségrégation est assez forte. On remarque, de plus, que les éléments les plus à gauche du tableau périodique sont ceux qui sont les plus attractifs pour l'oxygène.

D'autre part, nous avions montré plus haut que les anti-sites de titane étaient très attractifs pour l'oxygène. Nous pouvons donc établir une énergie de ségrégation de référence correspondant à l'énergie de ségrégation d'un anti-site de titane, avec laquelle nous pouvons comparer « l'attractivité » des solutés. C'est ce que nous avons représenté par la ligne en pointillés (-0.98 eV), Figure 5. 14. Cette valeur est l'énergie de ségrégation du premier atome d'oxygène sur l'anti-site. L'énergie de ségrégation du second atome d'oxygène est de 0.75 eV. Comme nous pouvons le voir, le titane est un des éléments les plus attractifs, seuls quelques solutés (ceux étant le plus à gauche dans le tableau périodique) sont plus attractifs pour l'oxygène que l'anti-site de titane.

De plus, comme nous l'avons mentionné, l'oxygène ségrége sur les solutés positionnés sur les sites d'aluminium seulement pour se placer sur le site *2h* (cas 1). Étant donné qu'il existe plusieurs positions équivalentes pour ce site, nous avons essayé d'ajouter un atome d'oxygène supplémentaire, voir Figure 5. 14. La ségrégation de ce second atome d'oxygène semble moins forte que pour le premier mais sa valeur est, néanmoins, négative. Il sera donc possible de voir le défaut complexe se former.

Encore une fois, ces observations ne sont valables qu'à 0 kelvin. Nous allons donc pouvoir nous intéresser à l'influence de la température afin de savoir quels éléments sont susceptibles de représenter des pièges à oxygènes plus efficaces que les anti-sites de titane.

### *2.3.4. Concentration des défauts complexes à base de solutés en fonction de la température, de la concentration en solutés et de la concentration en oxygène*

Afin de réaliser cette étude en température, nous avons pris en compte toutes les configurations décrites Figure 5. 13. Nous pouvons alors compléter notre étude sur les solutés seuls en température, en ajoutant les défauts complexes composés d'oxygène. Ici, nous présentons les résultats pour deux solutés : le chrome et le niobium. En effet, ce sont eux qui composent le matériau de notre étude expérimentale. De plus, ils ont des comportements inverses puisqu'ils se positionnent respectivement sur les sites d'aluminium et de titane. Ils sont donc assez représentatifs. Nous avons choisi une concentration de 2 % de solutés (représentatif de la concentration dans le matériau d'étude) et avons considéré deux températures : 600 et 1000 kelvins et deux stœchiométries pour $Ti_xAl_{x-1} + Nb$ 2% $at.$ : $x$ = 0.49 et 0.51. Les résultats sont présentés Figure 5. 16 et Figure 5. 17.

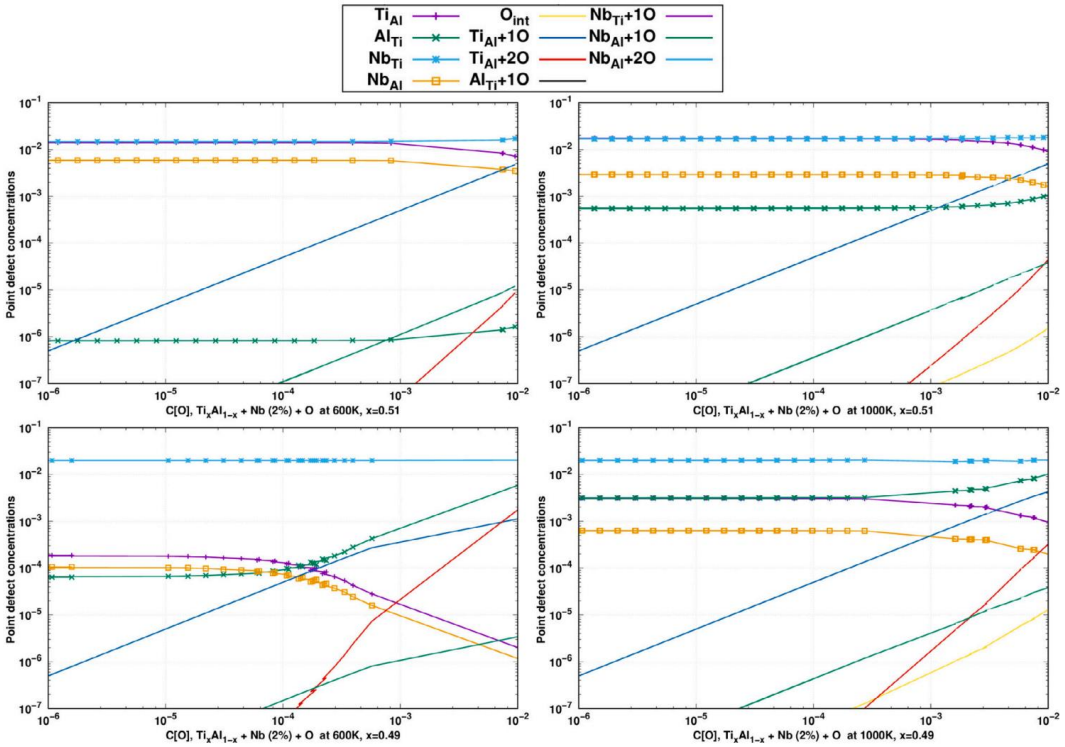


*Figure 5. 16 : Concentration des défauts ponctuels et des défauts complexes à 600 k (à gauche) et à 1000 k (à droite) en fonction de la concentration d'oxygène dans l'alliage $Ti_xAl_{x-1} + Nb$ 2% at., avec x = 0.51 (en haut) et x = 0.49 (en bas). Les défauts indiqués dans la légende sont ceux qui ont une concentration supérieure à $10^{-8}$*

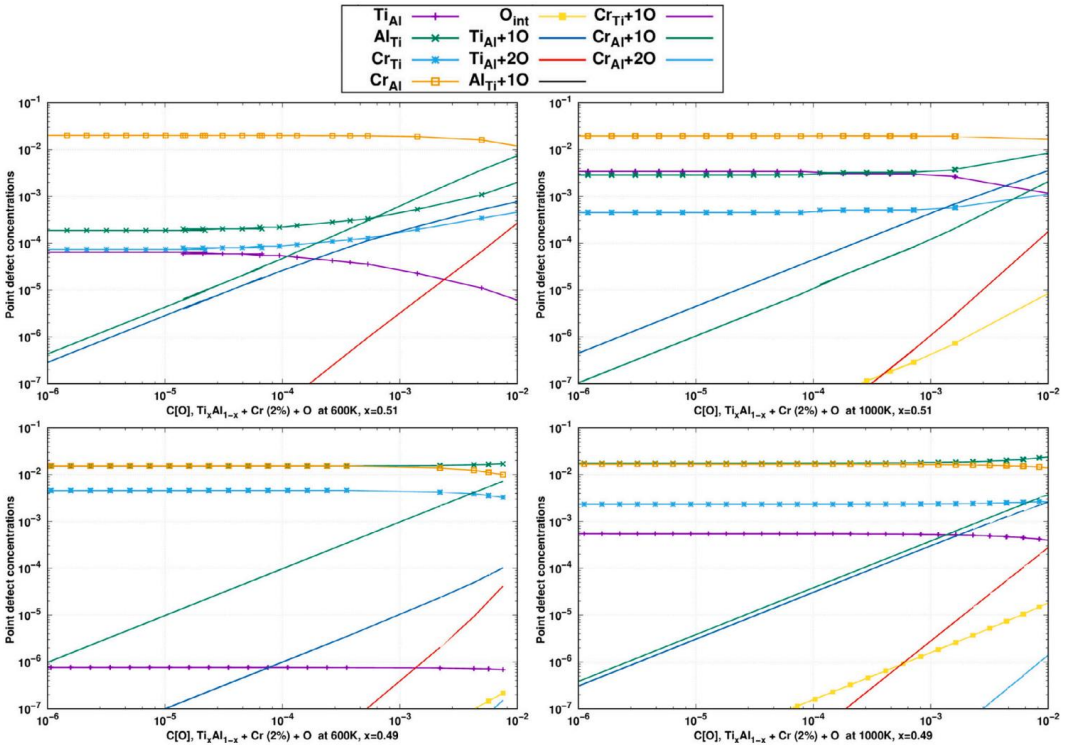


*Figure 5. 17 : Concentration des défauts ponctuels et des défauts complexes à 600 k (à gauche) et à 1000 k (à droite) en fonction de la concentration d'oxygène dans l'alliage $Ti_xAl_{x-1} + Cr$ 2% at., avec x = 0.51 (en haut) et x = 0.49 (en bas). Les défauts indiqués dans la légende sont ceux qui ont une concentration supérieure à $10^{-8}$.*

Comme nous pouvons le voir, avec de telles concentrations en solutés, l'effet sur l'oxygène est grandement exacerbé. Nous voyons alors deux tendances apparaître. La première apparaît quand le soluté se place sur le site de titane (ici le niobium, Figure 5. 16). Dans ce cas, l'oxygène sera attiré par les anti-sites de titane, malgré une interaction O – Nb favorable. La concentration du défaut complexe $Nb_{Ti}O$ est d'ailleurs bien inférieure à celle du défaut complexe $Nb_{Al}O$. On retrouve cette tendance quelle que soit la température et le ratio Ti – Al. La seconde tendance est visible lorsque le soluté se place sur le site d'aluminium (ici le chrome, Figure 5. 17). Nous voyons alors qu'à basse température, les atomes d'oxygène préfèrent former des défauts complexes autour des atomes de chrome quel que soit le ratio Ti – Al. À hautes températures, nous pouvons remarquer que, quand le ratio Ti – Al devient supérieur à 0.5, les atomes d'oxygène auront tendance à former des défauts complexes du type $Ti_{Al} + O$. Le reste du temps, les deux types de défauts se forment : $Ti_{Al} + O$ et $Cr_{Al} + O$.

### *2.3.5. Interprétations et conclusions*

Cette étude sur les éléments d'alliage nous a permis de comprendre que l'insertion de l'oxygène dans l'alliage TiAl était plus complexe que nous le pensions. En effet, l'oxygène n'est pas seulement isolé sur le site interstitiel *2h*, mais interagit fortement avec les défauts intrinsèques et les éléments d'alliage pour former des défauts complexes composés d'un défaut intrinsèque ou d'un soluté et d'un ou deux atomes d'oxygène. Ces irrégularités du réseau peuvent donc être considérées comme des pièges à oxygène.

Dans le cas de notre étude et au vu des résultats sur la ségrégation de l'oxygène sur les défauts intrinsèques de l'alliage et sur les éléments d'alliage, il est aisé de penser que cela aura un fort impact sur la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, la ralentissant grandement. Dans la dernière partie de cette étude numérique, nous nous sommes donc intéressés à l'impact de l'existence de ces défauts complexes sur la diffusion de l'oxygène.

## 2.4. Impact de la présence des défauts sur la diffusion

Comme nous l'avons vu au début de cette partie, un coefficient de diffusion de l'oxygène dans un alliage TiAl sans défaut a été calculé dans la littérature [1, 6, 7]. Or, dans ces travaux, il avait été supposé que l'oxygène diffusait de site interstitiel en site interstitiel. Les résultats de notre étude peuvent donc être implémentés à cette étude afin de la compléter, et de prendre en compte les pièges à oxygène que sont les solutés et les anti-sites de titane. En première approximation, nous avons considéré que les défauts complexes étaient immobiles, car leur vitesse de diffusion est négligeable devant celle de l'oxygène. Les atomes d'oxygène peuvent alors être piégés par les atomes de solutés et/ou les anti-sites de titane. Afin de modéliser leur effet, nous avons utilisé le modèle d'Oriani [4]. Ce modèle propose une formule analytique permettant de prendre en compte le piégeage de l'oxygène. Ce modèle fut ensuite généralisé aux pièges multiples dans le contexte des marches aléatoires [5]. Nous pouvons alors calculer un coefficient de diffusion effectif $D_{eff}$ défini comme :

$$D_{eff} = \frac{D_{idéal}}{1 + \sum_{i\epsilon\{pièges\}} C_i \exp\left[-\frac{E_{seg}^i}{k_b T}\right]}$$

où $D_{idéal}$ est le coefficient de diffusion idéal de l'oxygène sur les sites interstitiels [1, 6, 7], $C_i$ est la concentration du piège du type $i$ dans le système et $E_{seg}^i$ la ségrégation d'un atome d'oxygène sur le piège de type $i$. Nous avons utilisé le ratio $R = {D_{eff}}/{D_{idéal}}$ pour quantifier l'effet de la présence des anti-sites et des solutés sur la diffusion de l'oxygène. Nous avons alors tracé $R$ en fonction de la température pour différentes valeurs de $E_{seg}[pi\grave{e}ge]$, différentes configurations en soluté (0, 0.5, 1 et 2%) et différents ratios Ti – Al. En revanche, la concentration d'anti-sites de titane a été fixée par la valeur obtenue grâce au modèle thermodynamique. Nous avons considéré qu'elle est inchangée même en présence des solutés, en première

approximation. Les pièges considérés sont donc : $Ti_{Al}$ et $X_{Al}$ Les résultats sont présentés Figure 5. 18. La ligne noire représente donc le cas où l'on n'a pas de soluté et l'on ne prend alors en compte que les anti-sites de titane. Les points de couleur représentent la diffusion de l'oxygène en prenant en compte les solutés ayant différentes énergies de ségrégation pour l'oxygène et à différentes concentrations.

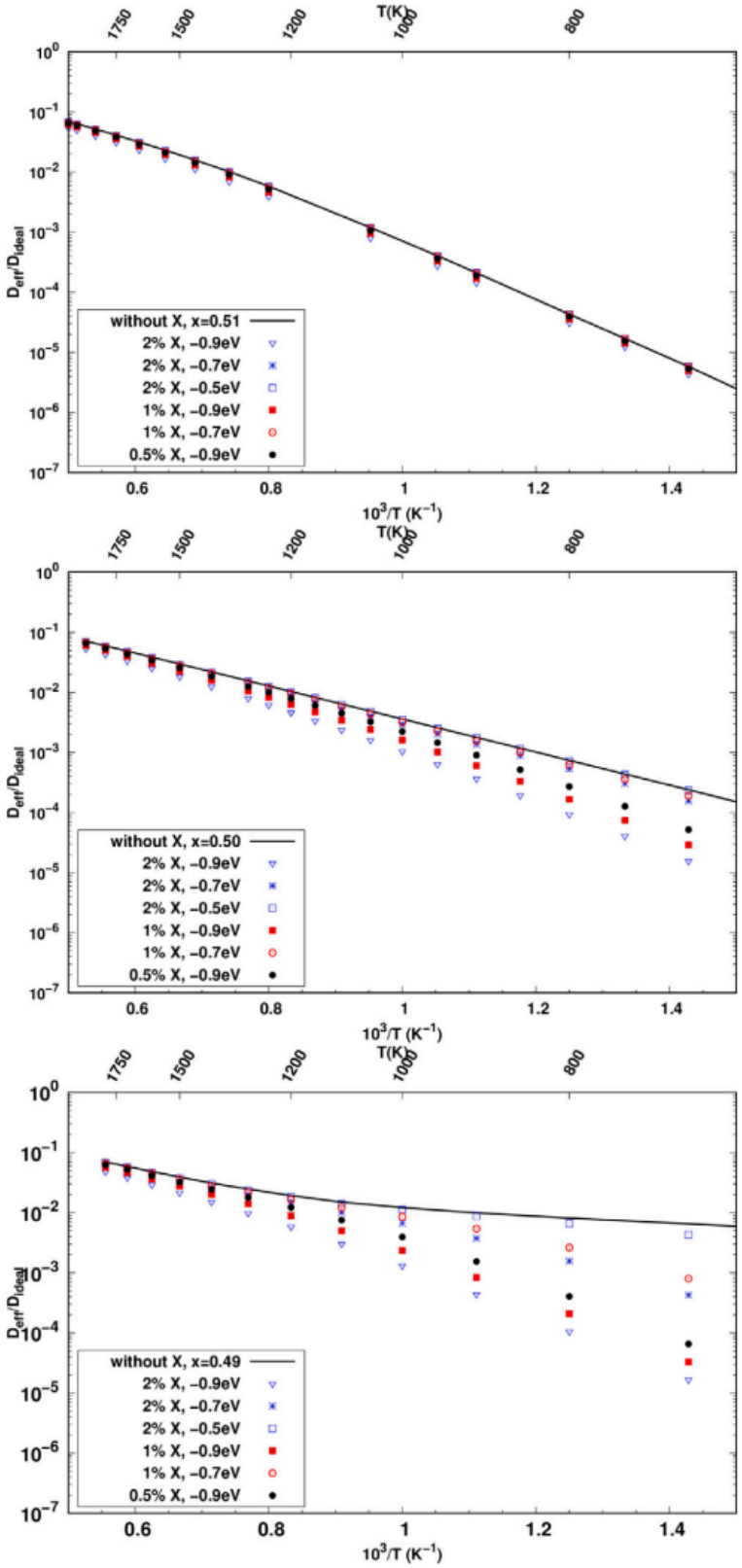


*Figure 5. 18 :* $R = D_{eff}/D_{idéal}$ *en fonction de l'énergie de ségrégation de O sur le soluté X et de la concentration en soluté X et de la stœchiométrie.*

Le résultat principal de cette étude est que la diffusion de l'oxygène est significativement plus lente en présence des anti-sites et des solutés que dans le cas idéal. En effet, nos calculs prédisent une diminution de la vitesse de diffusion de plusieurs ordres de grandeur par rapport à une diffusion de site interstitiel en site interstitiel sans interaction avec les défauts [1, 6, 7]. De plus, nous pouvons noter que l'effet spécifique des éléments d'alliage dépend fortement du ratio Ti – Al. Ainsi, dans le cas où $x$ = 0.49 ou 0.50, la concentration des anti-sites de titane est faible. La baisse de vitesse de diffusion attribuée aux anti-sites est donc limitée et l'effet des éléments d'addition est très marqué. Dans le cas où $x$ = 0.51, les anti-sites de titane sont nombreux dans l'alliage et l'on voit qu'ils provoquent un très fort ralentissement de l'oxygène. La présence d'éléments d'alliage n'accentue alors pas cet effet. De plus, notons que la prise en compte des anti-sites d'aluminium $Al_{Ti}$, c'est-à-dire un troisième type de défaut, ne modifie pas les résultats présentés Figure 5. 18, leur énergie de ségrégation étant positive ou très légèrement négative (> - 0,2 eV).

Ces résultats tendent donc à montrer que si l'alliage d'étude contient des solutés et/ou des anti-sites de titane, la vitesse de diffusion de l'oxygène sera significativement plus lente que dans un alliage idéal dans lequel l'oxygène diffuserait uniquement via les sites interstitiels.

En particulier, dans notre alliage contenant 2 % de chrome, 2 % de niobium et dont la teneur en aluminium est égale à la teneur en titane, on peut tracer le diagramme d'Arrhenius pour la diffusion de l'oxygène et comparer à un alliage idéal.

En effet la variation du coefficient de diffusion $D$ avec la température suit une loi d'Arrhenius définie par [9] :

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$$

où $D_0$ est le facteur de fréquence, exprimé dans les mêmes unités que $D$ ($m^2.s^{-1}$), $Q$ est l'énergie d'activation exprimée en $kJ.mol^{-1}$, $R$ est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 $mol^{-1}.K^{-1}$ et $T$ ets la température en $K$.

Dans notre cas, nous avons utilisé le modèle d'Oriani afin de tracer les graphes de la Figure 5. 19. Nous avons multiplié le rapport $R = {D_{eff}}/{D_{idéal}}$ représenté dans les graphes Figure 5. 18 par le coefficient de diffusion idéal $D_{idéal}$ et ainsi obtenu le coefficient $D_{eff}$.

La loi d'Arrhenius nous indique ensuite que la pente de cette courbe est l'énergie d'activation.

Les résultats sont présentés Figure 5. 19.

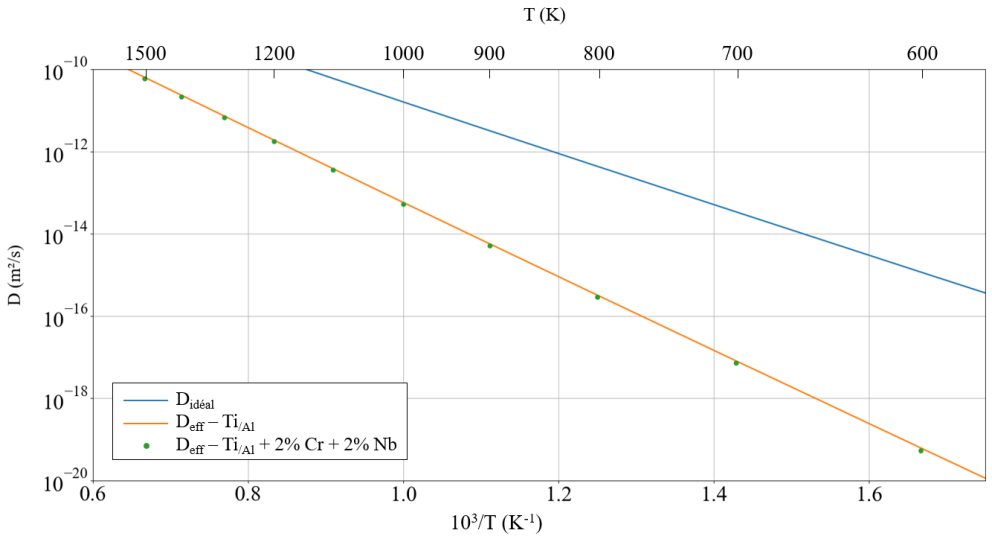


*Figure 5. 19 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'oxygène dans le cas idéal et dans le cas de l'alliage d'étude*

Dans le cas du GE 48-2-2, nous pouvons voir que l'ajout du chrome et du niobium n'a pas d'effet de ralentissement de l'oxygène. En effet, c'est la présence des anti-sites de titane qui ralentit en grande majorité les atomes d'oxygène.

### 2.5. Interprétations et conclusions

À travers cette étude théorique, nous avons investigué l'insertion et la diffusion de l'oxygène dans un alliage γ-TiAl. Nous avons, dans un premier temps, étudié la formation de défauts complexes composés d'atomes d'oxygène autour des défauts ponctuels intrinsèques de l'alliage et autour des éléments d'addition. Puis, forts de ces données calculées à 0 K, nous avons mené une analyse thermodynamique afin de connaître les concentrations des différents défauts étudiés en fonction de la température, de la stœchiométrie et de la composition en soluté. À l'échelle atomique, les résultats montrent que les anti-sites de titane interagissent fortement avec l'oxygène. En effet, la ségrégation de l'oxygène est d'autant plus forte que son environnement est riche en titane. Ainsi, lorsque l'on ajoute des solutés, et particulièrement ceux dont le site de préférence est le site d'aluminium, cela crée un environnement pauvre en aluminium et favorise l'interaction entre l'oxygène et le soluté.

À l'équilibre thermodynamique, les résultats sont plus contrastés. En effet, nous avons observé plusieurs comportements en fonction de la température et de la composition chimique. De manière générale, les défauts intrinsèques et les solutés modifient fortement l'insertion de l'oxygène. La présence d'anti-sites est cruciale. En effet, contrairement à ce qui avait été proposé, les atomes d'oxygène ne restent pas isolés sur leur site interstitiel mais tendent à former des défauts complexes composés d'un ou deux atomes d'oxygène maximum. Ces défauts semblent toutefois avoir une taille trop faible pour être à l'origine de l'épinglage des dislocations mis en évidence dans le chapitre précédent.

Ceci étant, cela ne veut pas dire que la formation de ces défauts complexes n'a pas de conséquence puisque nous avons vu qu'ils jouent le rôle de pièges durant la diffusion de l'oxygène. En effet, nous avons évalué l'impact de la présence de ces défauts complexes sur la diffusion de l'oxygène dans TiAl. Les résultats nous ont permis de montrer que les anti-sites de titane devaient ralentir grandement la diffusion de l'oxygène, et ce, particulièrement dans les alliages riches en titane. La présence de soluté peut également ralentir fortement la vitesse de diffusion, surtout dans les alliages riches en aluminium. Le choix des éléments d'addition ainsi que du ratio Ti – Al est donc très important dans la création d'alliage vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène.

Cette étude nous a permis d'avoir une bonne idée de la vitesse de diffusion réelle de l'oxygène. Cependant, comme nous l'avons mentionné dans la revue bibliographique, il n'existe pas de valeur expérimentale pour vérifier ces prédictions théoriques. Dans la suite de ce chapitre, nous avons tenté de mesurer une valeur de coefficient de diffusion de l'oxygène expérimentale en mettant en place un protocole expérimental complexe, que nous avons ensuite confronté à nos résultats théoriques.

## 3. Mesure expérimentale d'un coefficient de diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl

En nous basant sur les résultats de l'étude théorique, à 700°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage binaire parfait TiAl en d'environ $10^{-11}\ m^2/s$ (voir Figure 5. 3), et l'alliage contenant des anti-sites de titane et 2 % de niobium et 2 % de chrome, il est d'environ $10^{-13}\ m^2/s$ (voir Figure 1. 19). Cela signifie qu'en une heure, l'oxygène pénètre sur une distance d'environ $400\ \mu m$ dans le premier cas, et de $40\ \mu m$ dans le second. Dans le cas des éprouvettes que nous avons utilisées au cours de notre étude, dont le diamètre était de 2,2 mm, une profondeur de pénétration de 40 µm sur tout le contour de l'éprouvette représente 40 % de la surface contaminée par l'oxygène dans le premier cas et 4 % dans le second. Cette dernière valeur parait faible pour expliquer l'augmentation de limite d'élasticité de 70 MPa constatée après un traitement thermique d'une heure à 700°C. En revanche, dans le cas où le coefficient de diffusion serait plus élevé, de l'ordre de

$10^{-11}\ m^2/s$ , une fraction plus élevée de la section est affectée par la pénétration e l'oxygène, ce qui pourrait expliquer la hausse de limite d'élasticité de 70 MPa.

Afin de vérifier ces calculs théoriques, nous avons donc entrepris de déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase γ de TiAl, dans le cas de l'alliage S0. Pour cela, nous avons mis en place un protocole expérimental visant à réaliser des traitements thermiques de différentes durées et à différentes températures et visant à mesurer les profils de concentration de l'oxygène en fonction de ces différents paramètres. Cela nous a permis par la suite d'en déduire les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alliage TiAl à différentes températures et d'obtenir une courbe d'Arrhenius. Le protocole expérimental et les résultats de cette étude sont présentés dans la suite de ce chapitre. Les recuits sous $^{18}O_2$ ont été effectués avec les fours sous atmosphère contrôlée du CIRIMAT en collaboration avec Daniel Monceau, et les profils de concentrations ont été réalisés sur le SIMS du GEMaC, en collaboration avec François Jomard.

## 3.1. Description du protocole expérimental et mesures de la teneur en oxygène dans S0 et S3

### *3.1.1. Traitements thermiques*

Avant de réaliser les mesures par SIMS, nous avons réalisé un certain nombre de traitements thermiques. La liste des échantillons étudiés en SIMS et des conditions de recuit de chacun d'entre eux est présentée Tableau 5. 8.

*Tableau 5. 8 : Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour les mesures SIMS*

| Matériau | Température du recuit (°C) | Durée du recuit (h) |
|---|---|---|
| S3 | État initial | |
| S0 | État initial | |
| S0 | 700 | 1 |
| S0 | 700 | 6 |
| S0 | 600 | 8 |
| S0 | 500 | 48 |

Les échantillons S0 et S3 dans leur état initial ont été utilisés pour calibrer nos mesures. En effet, le SIMS n'est pas une technique quantitative. Nous avons donc besoin d'une référence pour quantifier si la quantité d'oxygène mesurée dans les échantillons recuits est plus ou moins importante que dans l'état initial. Ces deux échantillons nous ont également servi à vérifier que l'on avait bien le même écart de teneur en oxygène dans les grains γ que dans la composition globale.

La condition de recuit 700 °C – 1h est la condition que nous avons le plus utilisée pour les caractérisations mécaniques. En effet, c'est dans cette condition que nous avons déterminé que l'augmentation de limite d'élasticité de S0 était de l'ordre de 70 MPa. C'est donc cette condition qui a été retenue pour les caractérisations par SIMS. Afin de nous assurer que nous mesurions un réel profil de diffusion et pas seulement un effet de re-déposition ou la non planéité de l'interface métal/oxyde, nous avons réalisé un recuit de 6 heures à 700 °C. Étant donnée la formule suivante :

$$d = 2\sqrt{Dt}$$

où $d$ est la distance de pénétration, $D$ est le coefficient de diffusion de l'oxygène, $t$ est le temps du recuit ; après un recuit de six heures, le profil mesuré devrait être environ 2,5 fois plus profond qu'après un recuit d'une heure.

Enfin, les recuits à plus faibles températures ont été réalisés dans le but d'obtenir des données à d'autres températures que 700 °C pour pouvoir par la suite, obtenir une énergie d'activation. Les durées ont été choisies de façon à avoir à peu près la même profondeur de pénétration que dans le cas du recuit d'une heure à 700 °C.

La particularité de notre protocole réside dans le fait que nous avons réalisé les traitements thermiques sous oxygène isotopique $^{18}O_2$. En effet, l'oxygène est un élément difficile à détecter du fait de sa présence dans l'air et dans le vide résiduel de la chambre. De plus, une quantité est également présente dans l'échantillon à l'état initial. Il est donc difficile de discrétiser l'oxygène présent au départ de celui qui a pénétré à la suite du traitement thermique. Pour ces raisons, nous avons décidé d'utiliser un mélange composé à 99 % d'argon et 1 % d'oxygène isotopique. Nous savons que, dans l'état initial, la teneur en $^{18}O$ présent dans l'alliage sera égale au rapport isotopique naturel, qui est de 0,2 %. Cette fraction est donc très faible, et permettra de distinguer clairement l'oxygène $^{18}O$ provenant de la diffusion depuis la surface. Ces traitements ont été effectués en collaboration avec Daniel Monceau (CIRIMAT, Toulouse).

Des pavés de $5 \times 5 \times 2\ mm$ de matériau ont été polis sur les quatre faces avant de subir les traitements thermiques. Ensuite, nous les avons coupés en deux et avons polis la cross-section, voir Figure 5. 20. De cette manière, des pointés de mesures en profondeur ont été réalisés dans l'échantillon afin de voir jusqu'où l'oxygène avait pénétré. Nous avons également réalisé des mesures de profil de diffusion en creusant depuis la surface.

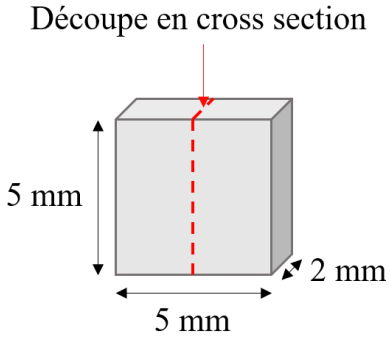


*Figure 5. 20 : Schéma des échantillons utilisés pour les traitements thermiques et les mesures par SIMS*

### *3.1.2. Méthodologie de mesure par SIMS*

L'oxygène est un élément très léger présent dans l'air, il est donc difficile d'obtenir des atmosphères dépourvues d'oxygène dans les appareils de mesure permettant de réaliser des analyses chimiques. De plus, nous travaillons avec des concentrations en oxygène de l'ordre de 1000 ppm au maximum. Cette quantité est trop faible pour envisager une détection par EDS ou EELS.

Nous avons donc choisi d'utiliser la technique de spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Il s'agit d'une technique destructive qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions (ici, des ions césium). L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires, extraits de l'échantillon, sont ensuite accélérés par le biais de lentilles et de diaphragmes vers un spectromètre de masse. Une partie du faisceau d'ion permet d'imager l'échantillon et l'autre partie sert à l'analyse de la masse des ions dans le but d'identifier leur nature. En SIMS, la zone d'abrasion peut être de $100 \times 100$ ou $150 \times 150\ \mu m^2$. Au centre de cette zone, la zone d'analyse est un cercle de diamètre compris entre 8 et 35 $\mu m$, voir Figure 5. 21.

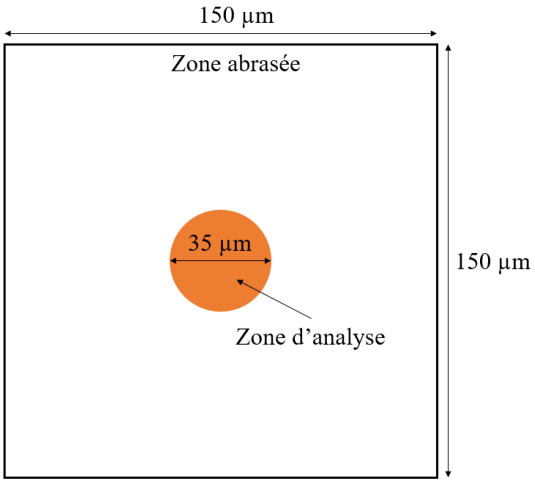


*Figure 5. 21 : Exemple de zone d'analyse en SIMS*

L'utilisation des ions césium $Cs^+$ permet de détecter des éléments d'intérêt tels que le titane, l'aluminium, le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. Cette technique possède une grande sensibilité et une bonne limite de détection. Ces caractérisations ont été effectuées par François Jomard de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines.

### *3.1.3. Effet de matrice*

Dans un premier temps, nous avons voulu nous assurer que nous mesurions bien l'oxygène présent dans les échantillons et non celui provenant de la phase gazeuse résiduelle de la chambre d'analyse du SIMS. En effet, dans le cas des échantillons à l'état initial, nous mesurons le signal de $^{16}O$ présent naturellement dans les échantillons. Pour cela, nous avons mis en place la méthode de la restriction de balayage. Dans le cas des éléments légers tels que le carbone, l'hydrogène ou l'oxygène, cette méthode permet de savoir si le signal mesuré provient bien de l'échantillon. Elle consiste en un pré-décapage de la zone à analyser en réalisant un balayage de $250 \times 250\ \mu m^2$ avec un courant de 40 nA pendant une durée de dix minutes. Ensuite, une plage dans la zone décapée ou la répartition de l'ion $^{16}O^-$ semble homogène est sélectionnée. La séquence de mesure suivante est alors mise en place. Un premier balayage de $150 \times 150\ \mu m^2$ est réalisé à l'aide d'un courant de 40 nA. La zone d'analyse est alors de 33 µm de diamètre. Les signaux de $^{16}O^-$ et $^{27}Al^-$ sont enregistrés à la vitesse d'une seconde par point. Après 1400 secondes, les signaux des deux ions sont stables. L'acquisition se termine alors par deux restrictions de balayage : $150 \times 150\ \mu m^2 \rightarrow 125 \times 125\ \mu m^2 \rightarrow 100 \times 100\ \mu m^2$. Trois cas de figure sont alors observables :

- Les signaux de $^{16}O^-$ et $^{27}Al^-$ sont constants : ils proviennent exclusivement de la phase gazeuse et correspondent à la limite de détection ;
- Les signaux de $^{16}O^-$ et $^{27}Al^-$ augmentent dans la même proportion que la densité d'ions primaires $J_p$ : ils proviennent essentiellement du matériau ;
- La situation est intermédiaire : les signaux mesurés sont proches de la limite de détection.

Trois mesures ont été réalisées pour les deux échantillons. Dans notre cas, les restrictions de balayage donnent les résultats présentés Figure 5. 22 et Tableau 5. 9.

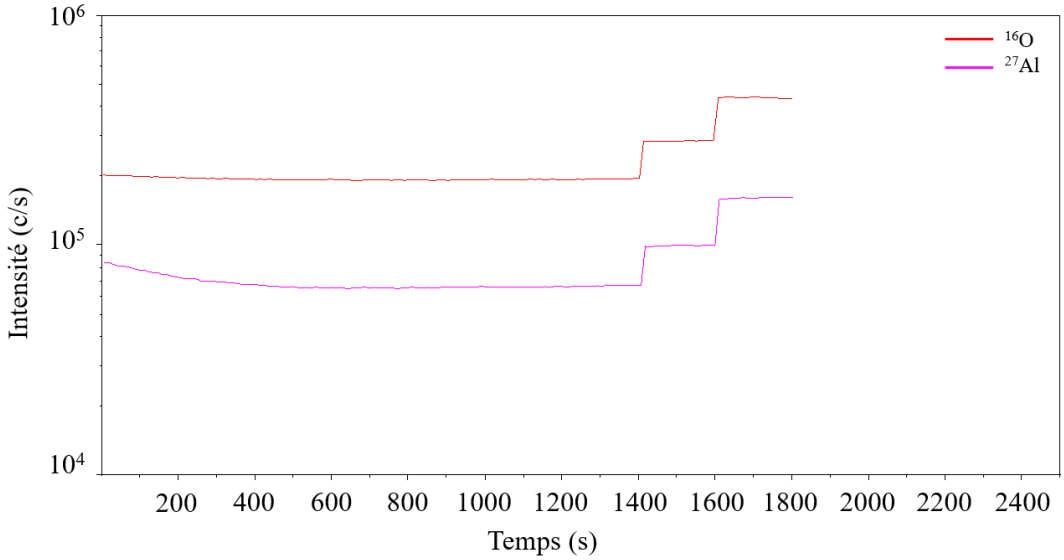


*Figure 5. 22 : Evolution des signaux de $^{16}O$ et $^{27}Al$ suite aux restrictions de balayage*

*Tableau 5. 9 : Rapports des intensités des signaux de $^{16}O$ et $^{27}Al$ par rapport aux rapports des densités d'ions primaires $J_p/J_{p_1}$*

| | | S0 | | S3 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Id de la mesure | Rapport des densités d'ions primaires : $J_p/J_{p_1}$ | Rapport des intensités des signaux de $^{16}O^-$ | Rapport des intensités des signaux de $^{27}Al^-$ | Rapport des intensités des signaux de $^{16}O^-$ | Rapport des intensités des signaux de $^{27}Al^-$ |
| Mesure 1 | 1 | | | | |
| | 1,44 | 1,50 | 1,45 | 1,50 | 1,54 |
| | 2,25 | 2,39 | 2,20 | 2,33 | 2,55 |
| Mesure 2 | 1 | | | | |
| | 1,44 | 1,43 | 1,41 | 1,41 | 1,30 |
| | 2,25 | 2,23 | 2,16 | 2,13 | 1,85 |
| Mesure 3 | 1 | | | | |
| | 1,44 | 1,47 | 1,50 | 1,47 | 1,51 |
| | 2,25 | 2,26 | 2,42 | 2,12 | 2,41 |

Comme nous pouvons le voir, les rapports des intensités pour $^{16}O^-$ et $^{27}Al^-$ suivent les rapports théoriques $J_p/J_{p_1}$. Nous pouvons donc en conclure que le signal d'oxygène mesuré provient bien de l'échantillon et pas de la phase gazeuse résiduelle.

De plus, il existe un effet de matrice dans l'intensité du signal mesuré. En effet, comme nous pouvons le voir Figure 5. 23– (a), il existe une forte hétérogénéité du signal de $^{16}O^-$. En regardant cette zone au MEB (voir Figure 5. 23 – (b)), nous nous sommes rendus compte que les zones *a priori* plus riches en oxygène n'était pas des grains $\alpha_2$, dont la solubilité en oxygène est bien plus importante que la phase γ, mais bien des grains γ au même titre que les zones plus pauvres en oxygène selon le signal de $^{16}O^-$ détecté. Or, il n'y aucune raison pour que deux grains γ voisins aient des teneurs en oxygène si différentes. De plus, nous avons vu le même type d'hétérogénéité dans le cas des autres éléments. Nous en avons conclu qu'il existait une différence de vitesse d'abrasion selon l'orientation cristalline des grains. Une manière de nous affranchir de ce problème est de

tracer le rapport entre le signal d'oxygène et le signal d'un autre élément à priori stable dans le matériau. Dans notre cas, nous avons tracé, la plupart du temps, le signal $^{16}O^-/^{27}Al^-$

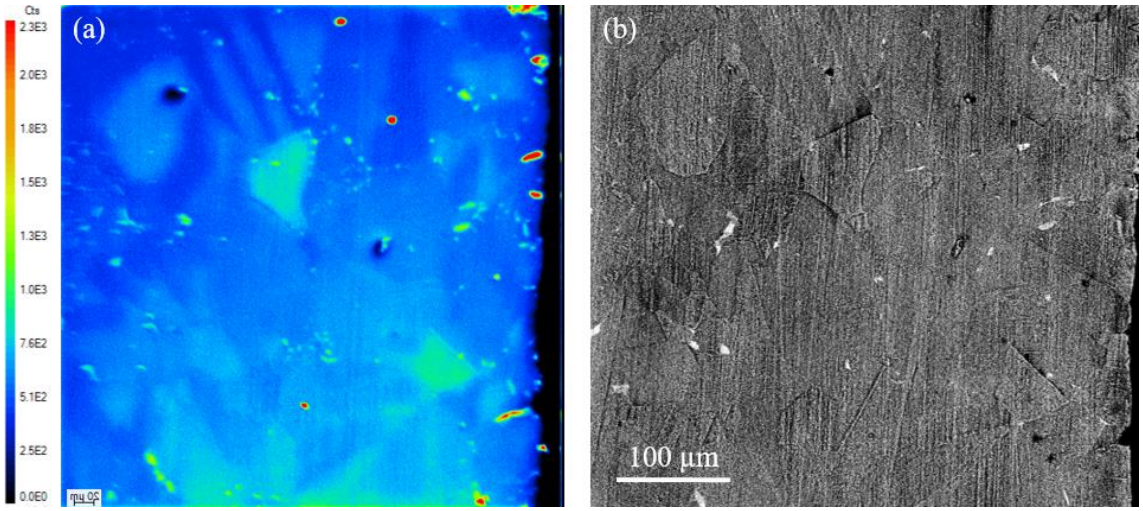


*Figure 5. 23 : (a) Cartographie SIMS du signal de $^{16}O$, (b) Image MEB de la même zone mettant en évidence la microstructure*

### *3.1.4. Choix du signal à étudier*

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, dans le cas des cartographies des échantillons à l'état initial, nous avons tracé le rapport $^{16}O^-/^{27}Al^-$.

Dans le cas des mesures de profondeur de pénétration sur les échantillons recuits, en théorie, la concentration en oxygène $^{16}O$ est constante et égale à 400 ppm mass. dans le cas de S0 puisque les traitements thermiques sont réalisés sous oxygène $^{18}O$. Nous pourrions donc utiliser le signal de $^{16}O$ pour normaliser le signal de $^{18}O$. Cependant, en considérant que le signal de $^{16}O$ est constant, nous faisons l'hypothèse que l'oxygène présent dans l'échantillon à l'origine ne diffuse pas pendant le traitement thermique. Cette hypothèse nous semblait un peu forte étant donné que le but de notre étude est de comprendre le comportement de l'oxygène à hautes températures. Nous avons donc décidé de tracer :

$$\frac{I_{16_O} + I_{18_O}}{I_{27_{Al}}}$$

Ici, on se place dans l'hypothèse que le signal d'aluminium est constant dans la totalité de l'échantillon. Étant donné que l'on ne prend pas en compte la couche d'oxyde en surface et que nous nous plaçons après l'interface métal/oxyde, cette hypothèse nous semble raisonnable.

## 3.2. Cartographies par SIMS

Comme expliqué plus haut, afin d'obtenir une référence pour nos mesures et de s'assurer que la différence de composition en oxygène globale se retrouve bien dans la phase γ des deux matériaux, nous avons commencé les mesures SIMS par des cartographies dans les matériaux S0 et S3.

### *3.2.1. Comparaison de la teneur en oxygène mesurée par SIMS dans S0 et S3*

La première de cette étude par SIMS a été consacrée à réaliser des cartographies dans les matériaux S0 et S3 afin de calibrer les mesures et vérifier si l'on retrouve bien la même différence de composition globale dans la

phase γ qui nous intéresse. Pour cela, nous avons utilisé la méthode Checker Board. Cette méthode consiste à réaliser des acquisitions sur une surface légèrement plus petite que la zone abrasée afin d'éviter les effets de bord de cratère ($150 \times 150 \mu m^2$). Ces acquisitions sont réalisées avec le même courant primaire et sont constituées de 150 pseudos-images ioniques balayées de $128 \times 128$ pixels pour les éléments $^{16}O^-$ et $^{27}Al^-$. L'exploitation des résultats consiste ensuite à choisir, à l'intérieur des images, des zones de mesure en excluant au maximum les hétérogénéités afin d'obtenir un rapport $^{16}O^-/^{27}Al^-$ le plus représentatif possible du matériau, voir Figure 5. 24.

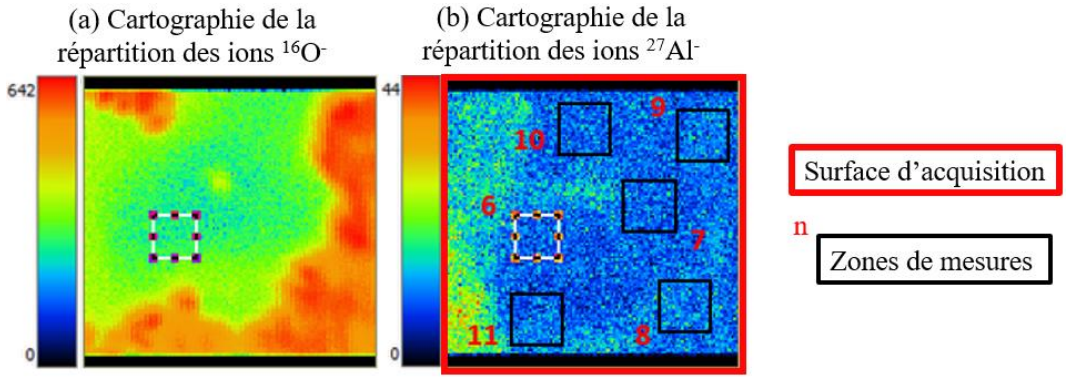


*Figure 5. 24 : Acquisitions par la méthode checker board d'un zone de l'échantillon S3, (a) Répartition des ions $^{16}O^-$, (b) Répartition des ions $^{27}Al^-$*

Comme on peut le voir dans le cas de la zone présentée Figure 5. 24, nous voyons qu'il y a des zones, en apparence, plus riches en oxygène. Comme nous l'avons vu, il existe un effet de matrice. Pour chaque zone de mesures, nous avons donc mesuré le signal de $^{16}O$ et de $^{27}Al$ et avons calculé le rapport $^{16}O/^{27}Al$. Des mesures ont été réalisées dans les zones de basse intensité en ions $^{16}O$ et de haute intensité en $^{27}Al$. Une représentation graphique de la répartition des valeurs est présentée Figure 5. 25.

Comme nous pouvons le voir, les valeurs mesurées dans le cas de S0 sont relativement stables dans l'intervalle $[1-3]$. Dans le cas de S3, nous pouvons noter qu'il existe deux jeux de valeurs. Le premier est, comme dans le cas de S0, compris dans l'intervalle $[1-4]$. Le second est au moins dix fois plus grand que le premier et les valeurs sont comprises dans l'intervalle $[20-42]$.

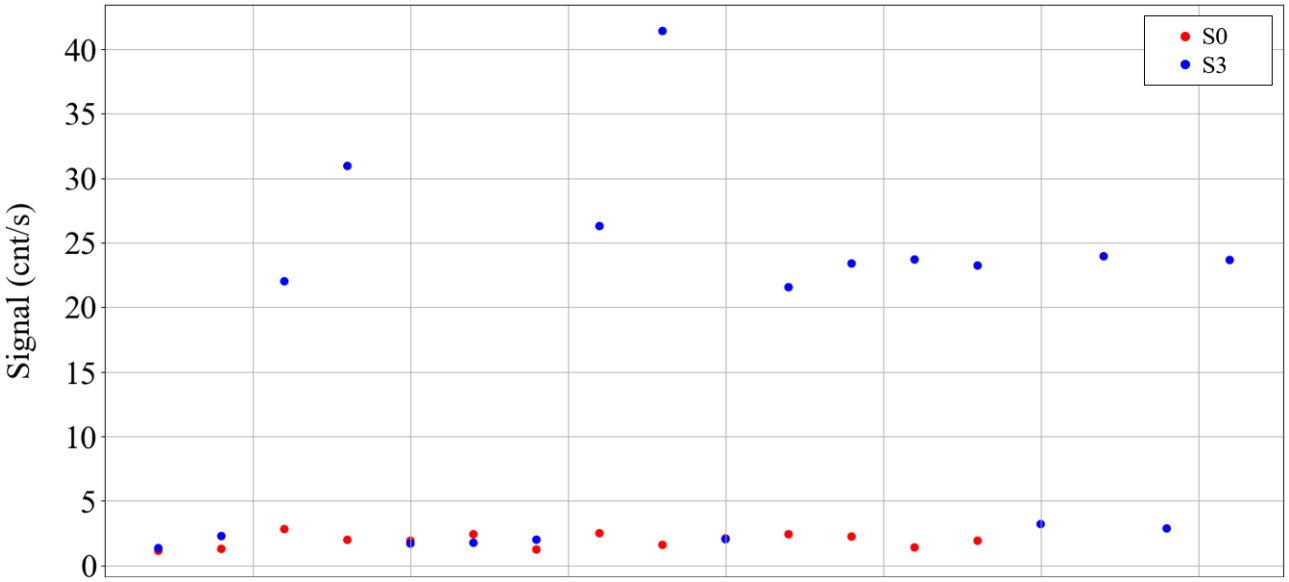


*Figure 5. 25 : Représentation graphique de la répartition des valeurs mesurées pour le rapport $^{16}O/^{27}Al$ dans S0 et S3*

Afin de mieux comprendre ces disparités, nous avons décidé de nous intéresser aux valeurs présentant un fort rapport $^{16}O/^{27}Al$. En particulier, nous avons réalisé des micrographies MEB des zones abrasées au SIMS afin d'identifier la microstructure dans les zones de mesures. Les micrographies de S0 sont présentées Figure 5. 26 et celles de S3, Figure 5. 27. Comme nous pouvons le voir, dans le cas de S0, les zones abrasées ne contiennent que de la phase γ. En faisant une moyenne des rapports $^{16}O/^{27}Al$ mesurés, on peut donc obtenir une valeur de référence pour S0 de 1,9. Dans le cas de S3, la proportion de zones lamellaires est plus importante que dans S0. Nous pouvons donc voir qu'un certain nombre de mesures ont été réalisées dans cette phase. En L'occurrence, on remarque que les mesures ayant été réalisées dans la phase $\alpha_2$ sont celles qui ont donné les rapports $^{16}O/^{27}Al$ les plus importants. Les valeurs basses correspondent aux mesures réalisées dans la phase γ. Nous pouvons alors en déduire une valeur de référence pour le rapport $^{16}O/^{27}Al$ dans la phase γ : 2,1, et dans la phase $\alpha_2$ : 26.

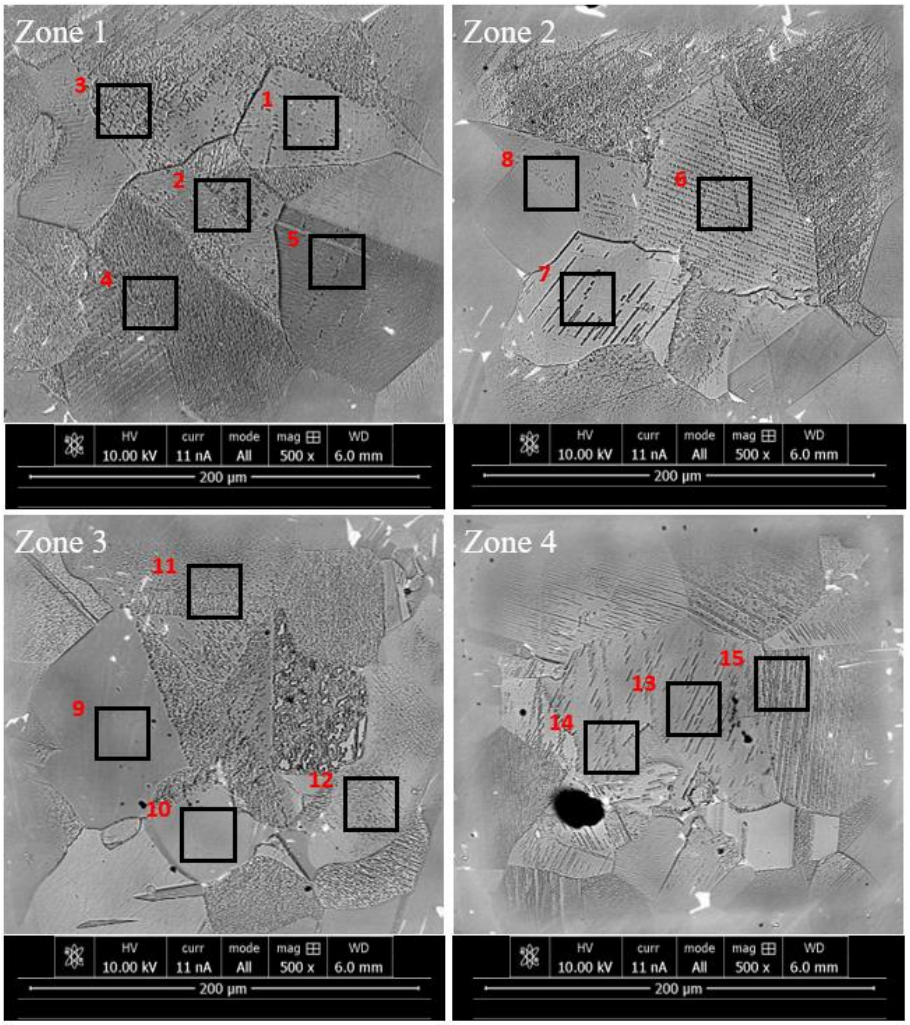


*Figure 5. 26 : Micrographies des zones de mesures de S0*

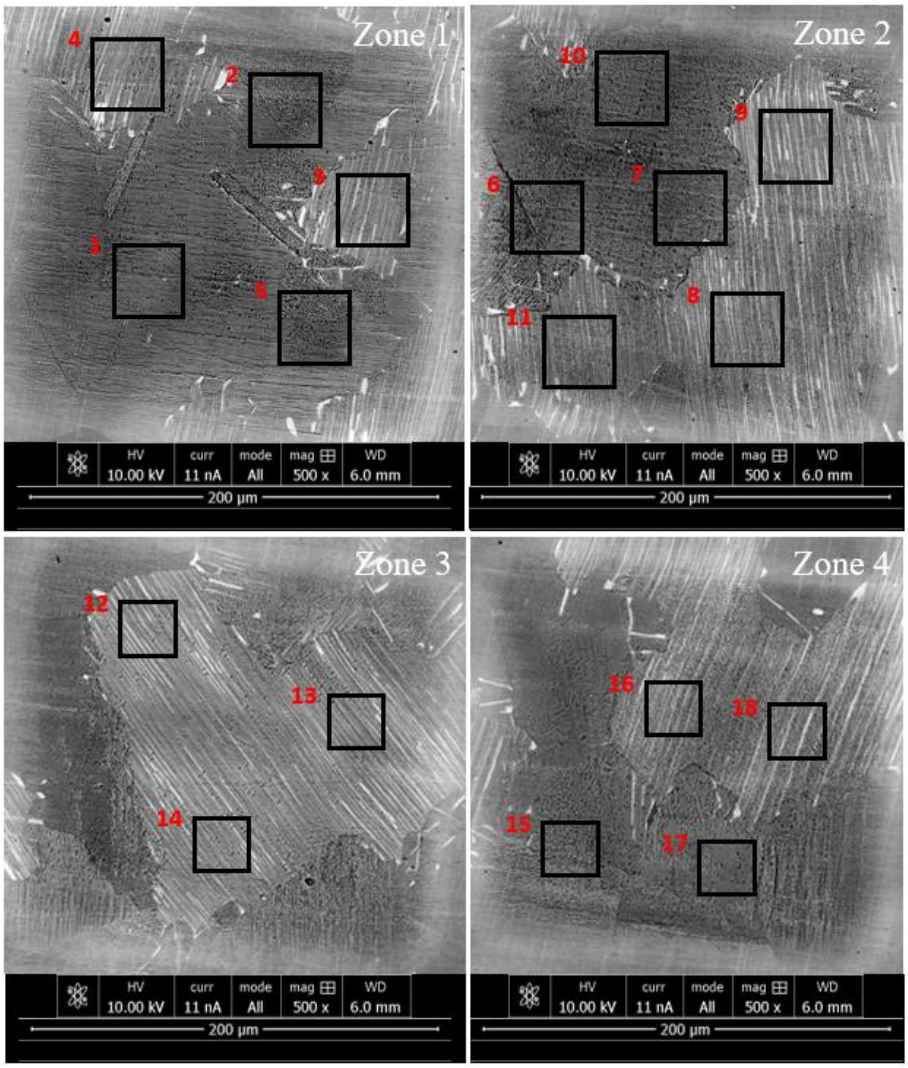


*Figure 5. 27 : Micrographies des zones de mesures de S3*

### *3.2.2. Interprétations*

Le SIMS n'étant pas une technique quantitative, avant de pouvoir mesurer un profil de diffusion, nous avons réalisé des cartographies dans les matériaux S0 et S3 afin d'obtenir des valeurs de référence. Au cours de ces mesures, un fort effet de matrice nous a poussé à nous intéresser au rapport $^{16}O/^{27}Al$. Les résultats nous permettent d'obtenir une valeur de référence pour la phase γ de S0 de 1,9 pour le rapport $^{16}O/^{27}Al$. Dans le cas de S3, nous avons obtenu deux jeux de valeurs distinctes pour le rapport $^{16}O/^{27}Al$ : 2,1 pour la phase γ et 26 pour la phase $\alpha_2$. Nous pouvons noter que les valeurs pour les phases γ de S0 et de S3 sont très proches. Cela semble confirmer l'hypothèse précédente selon laquelle la différence de composition globale entre S0 et S3 est compensée par la phase $\alpha_2$, présente en plus forte proportion dans S3. La phase γ serait donc à la limite de solubilité en oxygène dans les deux cas.

## 3.3. Mesure d'un coefficient de diffusion de l'oxygène dans γ-TiAl

Au début de notre étude sur la profondeur de pénétration de d'oxygène dans la phase γ, nous n'avions que les données provenant de modélisations atomistiques dans l'alliage binaire TiAl (sans défaut et sans éléments d'addition) [1, 6 – 8], comme référence pour choisir le format de nos mesures. La valeur que nous connaissions alors était de $10^{-11}\ m^2/s$, ce qui impliquait une profondeur de pénétration de l'ordre de $400\ \mu m$ après une heure à 700 °C. Nous avons donc commencé par réaliser des mesures par SIMS à partir de la cross section des

pavés présentés Figure 5. 20. Nous avons donc fait des pointés réguliers en partant du bord de l'échantillon vers le centre en mesurant les signaux de $^{16}O$ et $^{27}Al$ entre autres. Pour cela, 19 séquences de mesures séparées d'un pas de 50 µm ont été réalisées. Pour chacune des séquences de mesures, l'analyse a été faite en mode checker board afin de pouvoir savoir quelle zone de mesure choisir et faire en sorte de ne se placer que dans des grains γ. Nous obtenons ainsi un profil réalisé sur 950 µm. On s'attendrait alors à voir un gradient de concentration d'oxygène sur environ 400 µm de profondeur puis la stabilisation du signal $^{16}O/^{27}Al$. En réalité, et comme l'illustre la Figure 5. 28, nous avons mis en évidence l'absence de gradient de concentration d'oxygène dans les 950 µm étudiés. En effet, les dix-neuf valeurs mesurées sont comprises dans le même intervalle que la phase γ de S0 à l'état initial, à savoir $[1-4]$ et l'on n'observe pas de diminution de la valeur du rapport $^{16}O/^{27}Al$ avec la profondeur.

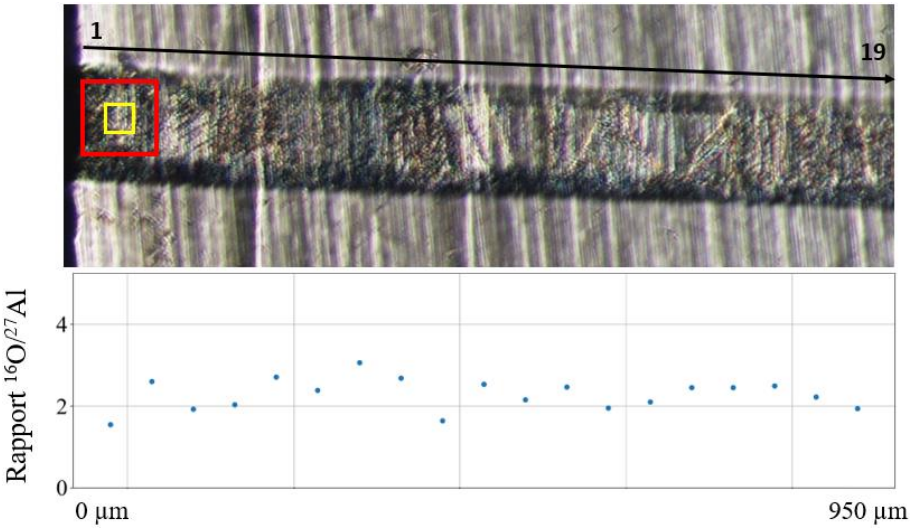


*Figure 5. 28 : Mesures du rapport $^{16}O/^{27}Al$ en fonction de la profondeur*

L'absence de gradient d'oxygène pourrait être expliquée par une distance de diffusion dans l'alliage beaucoup plus faible que ce que laissent penser les calculs atomistiques de diffusion. C'est pour pallier ces problèmes que nous avons décidé de réaliser les traitements thermiques sous oxygène isotopique $^{18}O_2$. De plus, nous avons changé notre stratégie et essayé de mesurer un gradient de concentration d'oxygène $^{18}O$ en creusant depuis la surface oxydée de l'échantillon et non plus depuis la cross-section, pour analyser des distances de diffusion de quelques microns au lieu de plusieurs centaines de microns. Nous avons étudié le signal du rapport $(^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$. Pour chaque condition de durée et de température du recuit, nous avons réalisé deux profils (trois dans le cas du recuit d'une heure à 700 °C). Les résultats de ces mesures sont présentés dans la suite.

### *3.3.1. Coefficient de diffusion de l'oxygène après une heure à 700°C*

Nous avons commencé nos investigations impliquant des recuits sous oxygène isotopique $^{18}O$ en appliquant les conditions de traitement thermique que nous avons le plus utilisées tout au long de cette étude, à savoir 700 °C pendant une heure. Comme mentionné plus haut, nous nous sommes intéressés au signal total d'oxygène, pondéré par le signal d'aluminium, supposé stable après l'interface métal/oxyde. Nous obtenons une courbe dont l'allure est présentée Figure 5. 29.

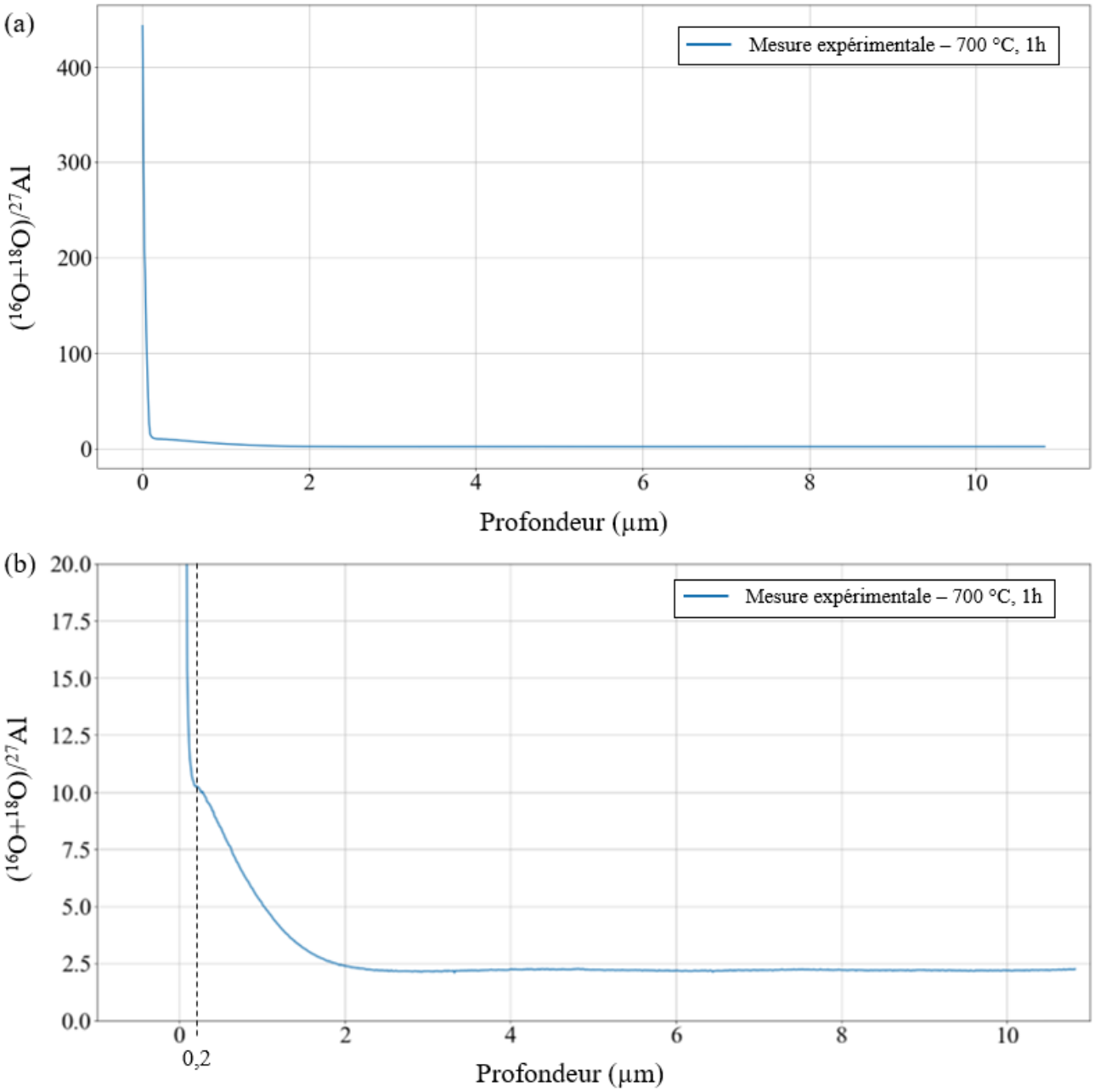


*Figure 5. 29 : Profil du signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ en fonction de la profondeur - (a) Profil complet, (b) Zoom à l'endroit du changement de pente*

Comme nous avons décidé de creuser depuis la surface oxydée, nos premières mesures sont réalisées dans la couche d'oxyde. Nous devons donc réussir à identifier l'interface métal/oxyde grâce au signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ et à celui de $^{27}Al$. Nous pouvons voir, Figure 5. 29 – (b), que l'on a un signal très intense suivi d'un fort changement de pente à 0,2 µm de profondeur. Nous pouvons donc supposer que la couche d'oxyde a une épaisseur de 200 nm et que l'on se trouve ensuite dans le métal.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène associé à cette profondeur, nous nous sommes basé sur l'équation de Fick. Dans notre cas, nous nous trouvons dans le cas où une espèce marquée diffuse dans une solution solide. Nous nous plaçons alors dans l'approximation des solutions infiniment diluées et nous considérons que les concentrations de titane et d'aluminium sont constantes. L'équation de Fick pour les régimes non permanents, plus connue sous le nom de deuxième équation de Fick est donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

où $J$ est le flux se produisant dans le sens inverse du gradient, $c$ est la concentration en oxygène $^{18}O+^{16}O$ dans notre cas et, de ce fait $\frac{dc}{dx}$ est le gradient de concentration en oxygène $^{18}O+^{16}O$ et $D$ est la grandeur qui nous intéresse : le coefficient de diffusion de l'oxygène $^{18}O+^{16}O$. La solution qui correspond à notre expérience est de la forme :

$$\frac{c(x,t) - c_{cœur}}{c_{M/O} - c_{cœur}} = \frac{1}{2}\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right)$$

où $c(x,t)$ est la concentration à la profondeur $x$ que l'on recherche, $c_{cœur}$ est la concentration à cœur du matériau, connue grâce à la composition (400 ppm mass. dans notre cas), $c_{M/O}$ est la concentration au niveau de l'interface métal/oxyde et erf est la fonction erreur définie comme :

$$\mathrm{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-v^2}dv$$

Nous pouvons alors déterminer $D$ qui correspond à la pente de la courbe ainsi obtenue.

Dans le cas du profil obtenu plus haut, nous avons donc obtenu le coefficient de diffusion de l'oxygène en traçant la fonction $c(x,t)$ et en plaçant l'interface métal/oxyde au niveau de l'abscisse 0, voir Figure 5. 30.

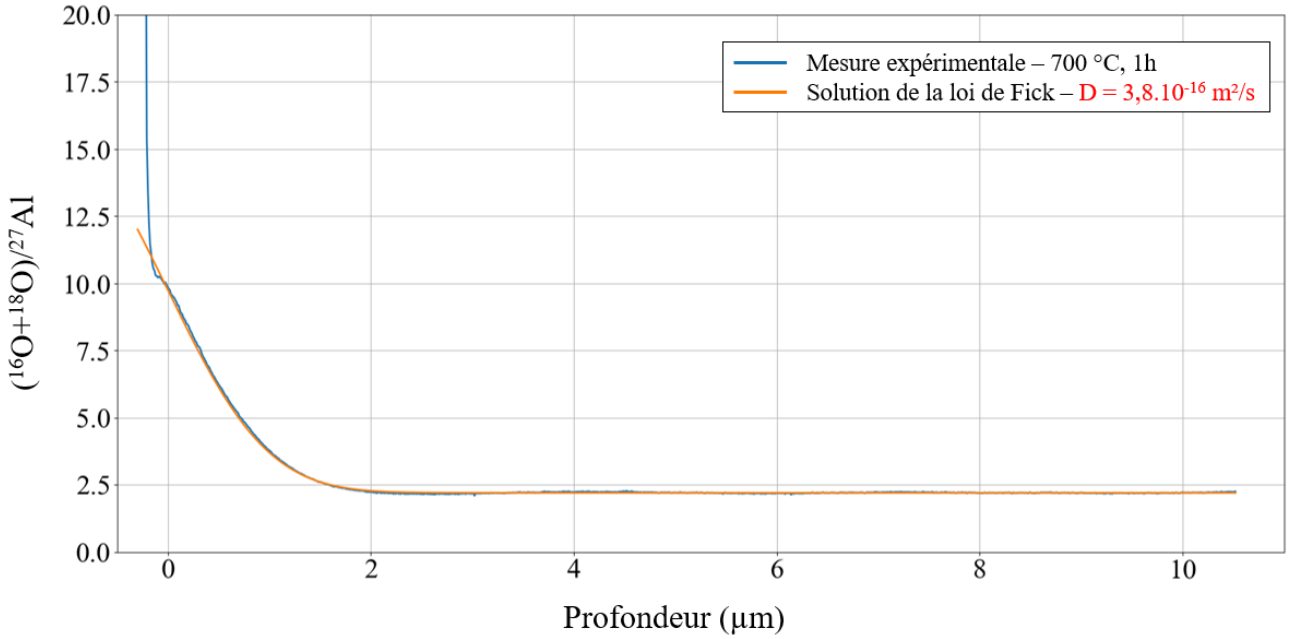


*Figure 5. 30 : Solution de la seconde loi de Fick ajustée sur le signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ mesuré*

Trois mesures distinctes ont été réalisées pour ces conditions de recuit. Nous avons appliqué le même protocole pour les deux autres profils, mais nous avons eu quelques difficultés à identifier l'interface métal/oxyde. En effet, comme nous pouvons le voir Figure 5. 31, la courbe présente trois changements de pente. Nous avons constaté ce comportement dans le cas des deux autres profils.

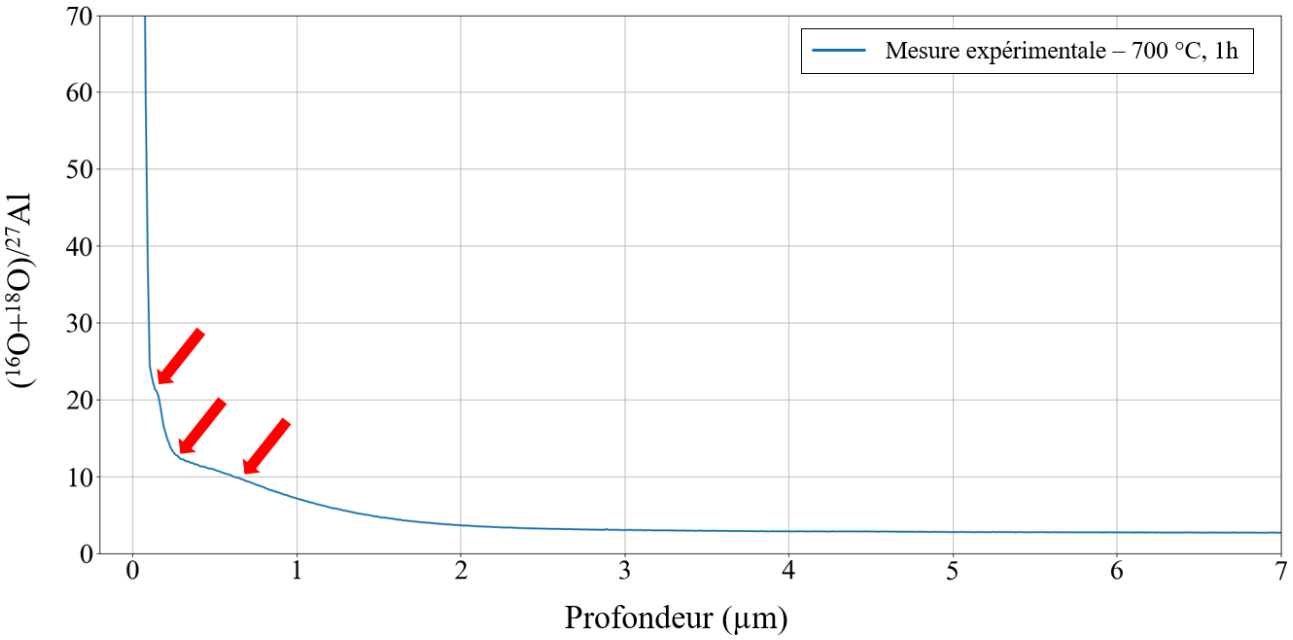


*Figure 5. 31 : Profil du signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ en fonction de la profondeur dans le cas de la troisième mesure*

Dans le cas de ce profil, nous avons utilisé la partie droite de la courbe expérimentale pour ajuster les paramètres de la solution de Fick et avons ensuite extrapolé le comportement du profil pour les faibles profondeurs. Nous obtenons alors les courbes présentées Figure 5. 32 et Figure 5. 33.

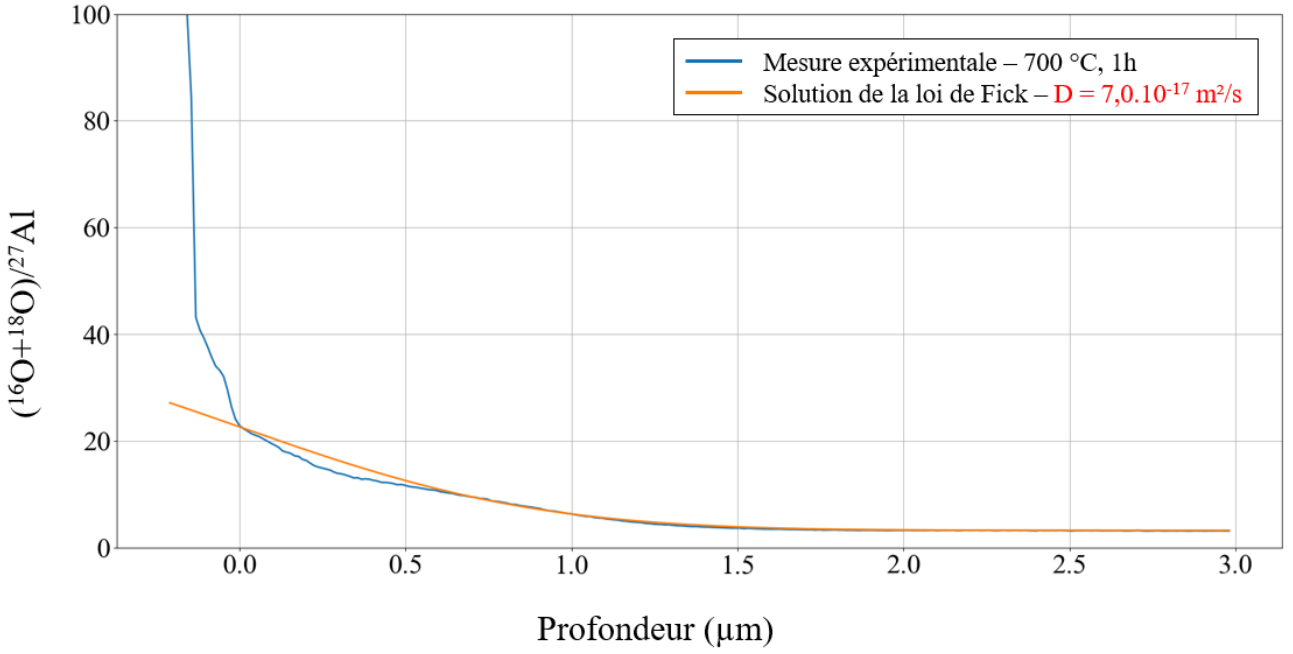


*Figure 5. 32 : Solution de la seconde loi de Fick ajustée sur le signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ mesuré dans le cas de la deuxième mesure*

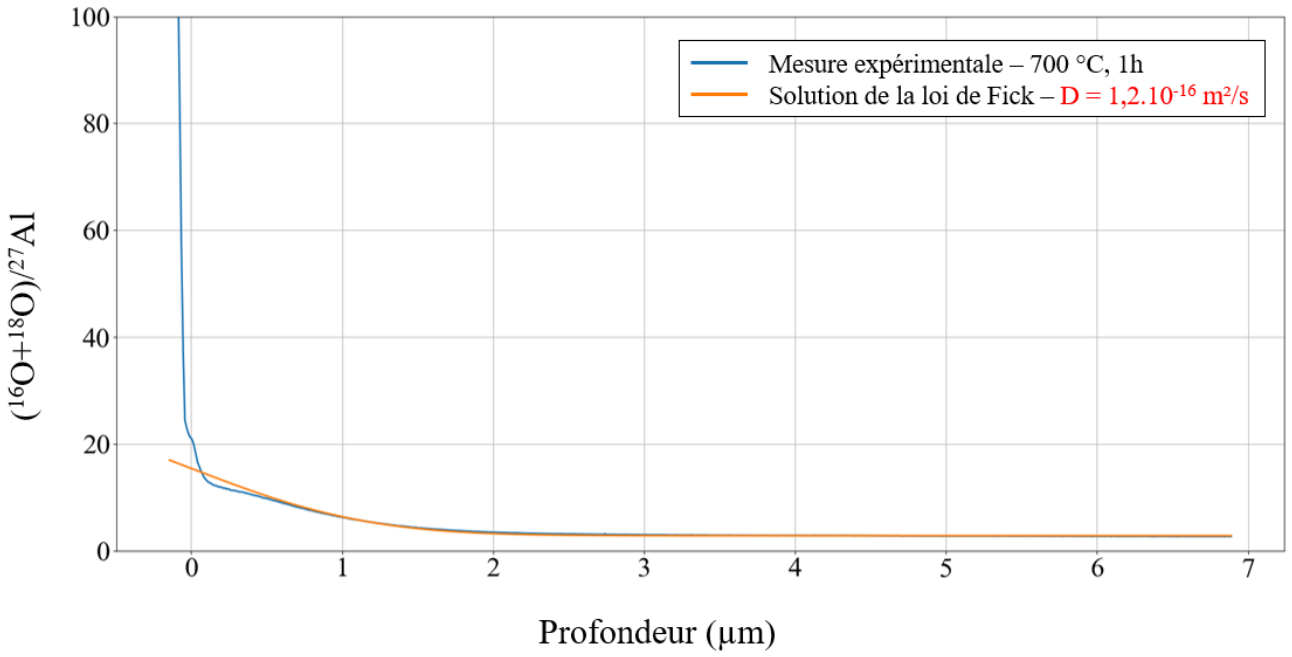


*Figure 5. 33 : Solution de la seconde loi de Fick ajustée sur le signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ mesuré dans le cas de la troisième mesure*

Ainsi, pour la condition de recuit une heure à 700 °C, nous obtenons trois valeurs de coefficient de diffusion pour l'oxygène, rassemblées dans le Tableau 5. 10.

*Tableau 5. 10 : Coefficients de diffusion calculés à partir des mesures réalisées sur les échantillons recuits une heure à 700 °C*

| 700 °C – 1h | |
|---|---|
| Numéro de la mesure | Coefficient de diffusion (m²/s) |
| 1 | $3{,}8.10^{-16}$ |
| 2 | $7{,}0.10^{-17}$ |
| 3 | $1{,}2.10^{-16}$ |

Nous pouvons voir que, dans le cas de la mesure 1, la valeur obtenue pour le coefficient de diffusion est jusqu'à un ordre de grandeur plus grande que les deux autres mesures. De plus, si l'on regarde les courbes obtenues, nous constatons que les profils mesurés s'étalent sur un micron de profondeur, ce qui est très faible par rapport à ce que nous attendions. Nous avons donc voulu nous assurer que le gradient que nous mettons en évidence est bien un gradient de concentration en oxygène et pas un artefact lié à la rugosité de l'interface métal/oxyde ou à un phénomène de re-dépôt. Pour cela, nous avons réalisé une seconde série de traitements thermiques en augmentant la durée : six heures à 700 °C.

### *3.3.2. Coefficients de diffusion dans les autres conditions de durée et de température*

#### *3.3.2.1. Six heures à 700 °C*

En réalisant un recuit de six heures, si nous mesurons bien un gradient de concentration, nous devrions obtenir une profondeur de pénétration 2,5 fois plus grande que dans le cas des recuits d'une heure. Dans le cas de ces recuits, nous avons réalisé deux mesures et utilisé le même protocole que décrit précédemment. Les courbes obtenues ainsi que les coefficients de diffusion calculés sont présentés Figure 5. 34 et Tableau 5. 11.

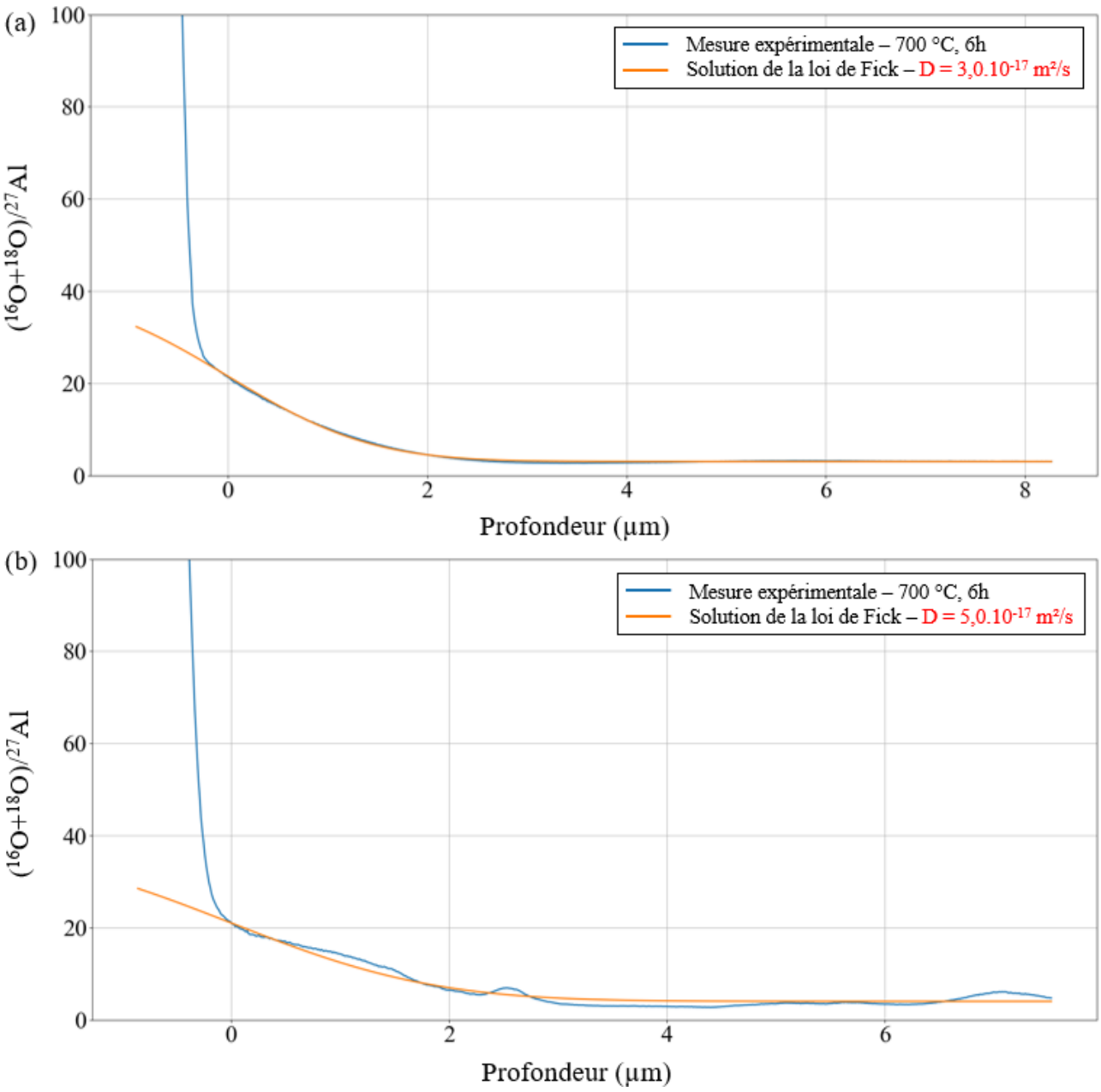


*Figure 5. 34 : Courbes du signal ($^{16}O+^{18}O)/^{27}Al$ après recuit de six heures à 700 °C (a) pour la première mesure, (b) pour la seconde mesure*

*Tableau 5. 11 : Coefficients de diffusion calculés à partir des mesures réalisées sur les échantillons recuits six heures à 700 °C*

| 700 °C – 6h | |
|---|---|
| Numéro de la mesure | Coefficient de diffusion (m²/s) |
| 1 | $3,0.10^{-17}$ |
| 2 | $5,0.10^{-17}$ |

Nous retrouvons bien un profil plus profond que celui mesuré après le recuit d'une heure à 700 °C.

#### *3.3.2.2. Coefficients de diffusion à 600 °C et 500 °C*

Pour terminer cette étude expérimentale, nous avons réalisé deux traitements thermiques supplémentaires afin pour pouvoir calculer une énergie d'activation. Nous avons donc réalisé un recuit de huit heures à 600 °C et un second de quarante-cinq heures à 500°C. Les durées ont été déterminées de façon à obtenir une profondeur de pénétration à peu près équivalente aux cas précédents. Encore une fois, nous avons mis en place le même protocole et avons obtenu les coefficients de diffusion présentés dans le Tableau 5. 12.

*Tableau 5. 12 : Coefficients de diffusion calculés à partir des mesures réalisées sur les échantillons recuits à 600 °C et 500 °C*

| 600 °C – 8h | | 500 °C – 48h | |
|---|---|---|---|
| Numéro de la mesure | Coefficient de diffusion ($m^2/s$) | Numéro de la mesure | Coefficient de diffusion ($m^2/s$) |
| 1 | $1{,}0.10^{-18}$ | 1 | $8{,}0.10^{-19}$ |
| 2 | $3{,}0.10^{-18}$ | 2 | $3{,}5.10^{-19}$ |

## 3.4. Interprétations et conclusions

Au cours de cette étude expérimentale, nous avons été amenés à mettre en place un protocole expérimental complexe afin de réaliser des mesures de teneurs en oxygène dans la phase γ des deux matériaux d'étude et surtout des mesures de profondeur de pénétration de l'oxygène. Ceci nous a permis, pour la première fois, de déterminer un coefficient de diffusion expérimental de l'oxygène à différentes températures. Nous avons vu que le SIMS n'était pas une méthode quantitative et que certains artefacts devaient être pris en compte afin de réaliser des mesures correctes. Nous avons donc commencé par des mesures sur les états initiaux des matériaux d'étude afin de calibrer les mesures. Par la suite, nous nous sommes rendus compte qu'il existait un fort effet de matrice sur la vitesse d'abrasion et donc l'amplitude du signal mesuré. Nous avons donc décidé de nous intéresser au signal de l'oxygène normalisé par celui de l'aluminium. Après avoir réalisé cette étude préliminaire, nous avons pu mettre en place les traitements thermiques sous oxygène marqué afin de mesurer les profondeurs de pénétration de cet élément dans l'alliage après différents traitements thermiques de durées et de températures différentes. Cela nous a permis d'obtenir neuf mesures à trois températures différentes. Étant donné que la première partie de ce chapitre était consacrée au calcul d'un coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase γ de TiAl par DFT, nous pouvons à présent comparer nos mesures expérimentales aux résultats théoriques que nous avons. Nous avons donc tracé à nouveau le diagramme d'Arrhenius en y ajoutant les données expérimentales de cette partie, voir Figure 5. 35. Les énergies d'activation associées aux différentes courbes sont présentées Tableau 5. 13.

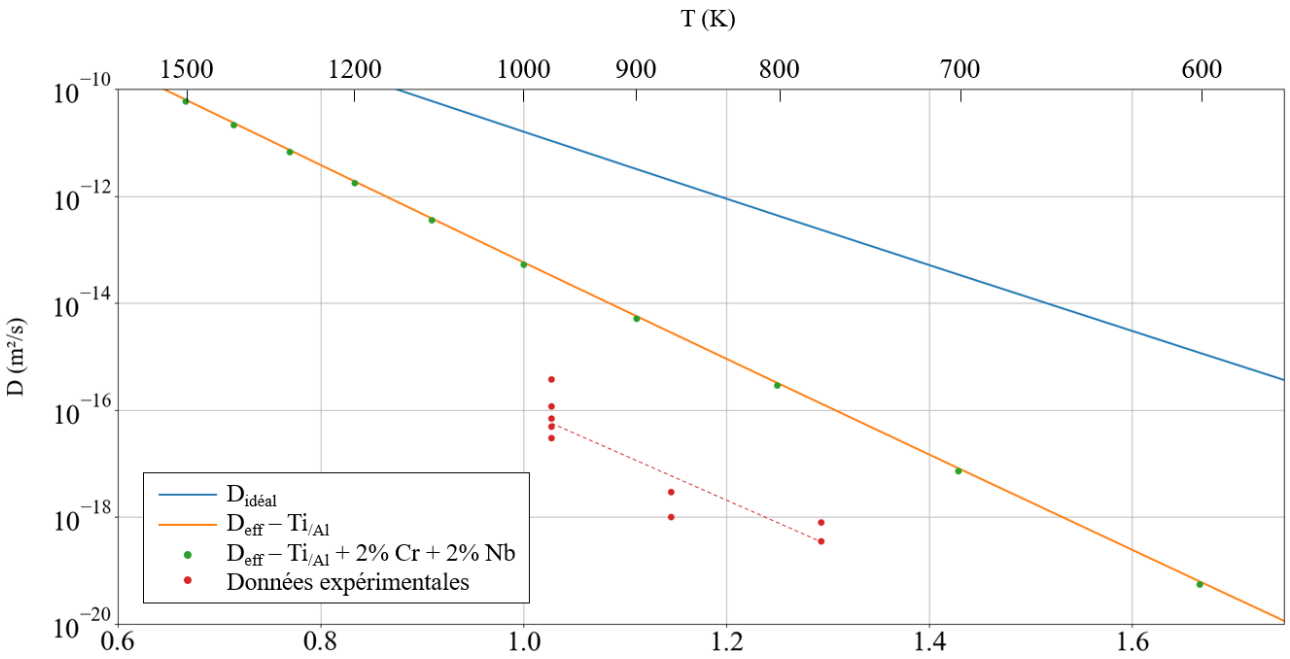


*Figure 5. 35 : Diagramme d'Arrhenius rassemblant les données théoriques et expérimentales de la diffusion de l'oxygène dans la phase γ de TiAl*

*Tableau 5. 13 : Énergies d'activation relatives aux différentes configurations*

| Configuration | Énergie d'activation (kJ/mol) |
|---|---|
| Théorique – Idéale | 118 |
| Théorique – Avec $Ti_{/Al}$ et 2 % de Cr et 2 % de Nb | 171 |
| Expérimentale | 167 |

Nous pouvons voir que l'énergie d'activation prévue par la DFT dans le cas où l'on prend en compte la présence des défauts, est en bon accord avec l'énergie d'activation obtenue expérimentalement. En revanche, nous constatons que les valeurs absolues des coefficients de diffusion expérimentaux sont environ trois ordres de grandeur plus faibles que les valeurs prédites par la théorie. La différence de valeurs absolues peut venir des approximations que nous avons utilisées ensuite, notamment avec le code ADPI où nous avons considéré que tous les défauts étaient immobiles et n'interagissaient pas entre eux ou encore en le modèle d'Oriani, probablement un peu simpliste. Gardons à l'esprit que ces mesures, bien que très encourageantes, bénéficieraient beaucoup à être confirmées par d'autres mesures notamment après des temps de recuit plus longs. Cependant, le résultat important que nous retenons de cette étude est que l'oxygène ne diffuse que sur de très courtes distances dans la phase γ de l'alliage TiAl.

## 4. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons tenté de comprendre la modification des propriétés mécaniques de l'alliage TiAl par diffusion de l'oxygène dans la phase γ depuis la surface. Pour cela, nous avons mis en place une double approche à la fois théorique et expérimentale. Nous avons ainsi montré que, contrairement à ce qui avait été proposé dans la littérature, l'oxygène ne diffuse pas de site interstitiel en site interstitiel, mais ségrége sur les défauts présents dans l'alliage. En particulier, les anti-sites de titane et les éléments d'addition représentent des pièges très efficaces pour l'oxygène et freinent grandement sa diffusion. Nous avons ainsi pu déterminer des coefficients de diffusion théoriques de l'oxygène dans la phase γ d'un alliage dit réel.

Par la suite, nous avons mis en place un protocole expérimental permettant de vérifier ces prédictions théoriques, en réalisant des expériences de diffusion d'oxygène $^{18}O$ à 500 °C, 600 °C et 700 °C ; et en effectuant des mesures de profils de concentration par SIMS. Dans un premier temps, nous avons cherché à calibrer les mesures en utilisant les états initiaux de S0 et S3, afin d'avoir une référence de teneur en oxygène dans la phase γ de ces deux matériaux. Nous voulions, par la même occasion, vérifier que l'on retrouvait bien la différence de teneur en oxygène globale, au niveau local. Il est alors apparu que ce n'était pas le cas. En effet, les concentrations en oxygène de la phase γ dans les alliages S0 et S3 sont proches. On peut en conclure que la différence de teneur globale est contenue dans la phase $\alpha_2$. Ce résultat permet de réinterpréter les mesures réalisées par MET dans le chapitre précédant. En effet, les concentrations en oxygène dans la phase γ des alliages S0 et S3 étant très proches, il n'est pas surprenant que la morphologie des dislocations dans ces deux alliages ne soient pas très différentes.

Une fois ces calibrations réalisées, nous avons sélectionné l'alliage S0 pour notre étude, et effectué des traitements thermiques à différentes températures et pendant différentes durées, sous oxygène marqué. Cela nous a permis, grâce aux mesures par SIMS de déterminer, pour la première fois, les coefficients de diffusion expérimentaux de l'oxygène dans la phase γ pour trois températures : 500 °C, 600 °C et 700 °C.

Nous avons ainsi pu comparer les résultats théoriques et expérimentaux. Nous constatons ainsi que les résultats expérimentaux indiquent une diffusion plus lente que celle calculée théoriquement par DFT dans un alliage contenant des défauts complexes et des éléments d'alliage et, a fortiori, encore plus lente que dans le cas d'un alliage sans défauts dans lequel la diffusion de l'oxygène aurait lieu par un mécanisme de sauts dans les sites interstitiels. La différence constatée entre la théorie dans un alliage contenant des défauts et l'expérience peut être due au fait que la statistique est peu développée du côté expérimental. De plus, notre modèle théorique ne considère que des défauts ponctuels simples (pas de bi-lacunes par exemple), immobiles et qui n'interagissent pas entre eux. Ces approximations sont peut-être un peu fortes. De plus, nous avons considéré que la concentration des anti-sites n'évolue pas avec l'ajout des solutés. Il est également possible que l'on sous-estime le nombre de défauts étant donné que l'on a considéré seulement ceux qui nous paraissaient les plus probables. Enfin, le modèle d'Oriani utilisé pour connaître le coefficient de diffusion de l'oxygène à partir des concentrations des défauts et des énergies de ségrégation de l'oxygène sur les défauts est peut-être trop simpliste.

Quoi qu'il en soit, le résultat marquant de cette étude est, qu'a priori, l'oxygène ne diffuse que sur quelques microns maximums à 700 °C pendant une heure dans la phase γ. Une pénétration sur des profondeurs aussi faibles ne peut pas expliquer une augmentation de limite d'élasticité de 70 MPa. Ce résultat indique qu'il faut chercher une autre cause que la pénétration d'oxygène au durcissement et à la fragilisation d'alliages TiAl proches γ par exposition à l'air entre 500 °C et 700 °C.

*Pour résumer :*

**Cartographie de composition en oxygène dans S0 et S3 :** la différence de teneur en oxygène globale est contenue dans la phase $\alpha_2$.

**Étude par DFT de la diffusion de l'oxygène dans l'alliage :** La diffusion de l'oxygène ne se fait que via les sites interstitiels. Les atomes d'oxygène qui diffusent sont piégés par les défauts de TiAl notamment les anti-sites de titane et les éléments d'alliage avec lesquels ils forment des défauts complexes, ce qui ralentit considérablement sa vitesse de diffusion.

**Étude expérimentale de la diffusion de l'oxygène :** diffusion plus lente que celle calculée théoriquement par DFT, l'oxygène ne diffuse que sur quelques microns maximums à 700 °C pendant une heure dans la phase γ.

⇨ Une pénétration sur des profondeurs aussi faibles ne peut pas expliquer une augmentation de limite d'élasticité de 70 MPa.

## Références bibliographiques


[1] D. Connétable, A. Prillieux, C. Thenot, J. P. Monchoux, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 32, n° 17, 2020.
[2] R. Besson, *Acta Materialia*, vol. 58, n° 2, p. 379-385, 2010.
[3] A. Van der Ven, G. Ceder, *Physical Review B*, vol. 71, n°5, 2005.
[4] R. Oriani, *Acta Metallurgica*, vol. 18, n° 1, p. 147-157, 1970.
[5] R. Kirchheim, *Acta Metallurgica*, vol. 35, n° 2, p. 271-280, 1987.
[6] A.V. Bakulin, S. S. Kulkov, S. E. Kulkova, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 130, n° 4, p. 579-590, 2020.
[7] E. Epifano et G. Hug, *Computational Materials Science*, vol. 174, p. 109475, 2019.
[8] D. Connétable, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 23, p. 12215-12227, 2019.
[9] Y. Adda, J. Philibert, La diffusion dans les solides, 1966.

# Conclusions générales et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit avait pour objectif d'améliorer la compréhension du phénomène de fragilisation de l'alliage TiAl après exposition à hautes températures. En particulier, notre étude a porté sur l'effet de l'oxygène sur la modification des propriétés mécaniques de l'alliage GE 48-2-2, fourni par l'entreprise Safran. La collaboration entre le CEMES et le CIRIMAT a permis de mettre en place une double approche à fois expérimentale et théorique donnant ainsi accès à différentes échelles d'investigation.

La phase qui se déforme dans les alliages TiAl étant la phase γ, nous avons décidé de travailler avec des matériaux modèles, de microstructure simple 100% γ afin de comprendre l'effet de la présence d'oxygène spécifiquement sur cette phase. Grâce à l'entreprise Safran, nous avons eu accès à trois nuances du matériau GE, ayant des teneurs en oxygène différentes.

Notre étude a commencé par une caractérisation approfondie des propriétés mécaniques des trois matériaux et de la modification des propriétés mécaniques après exposition à hautes températures à l'oxygène. Après avoir réalisé des traitements thermiques à différentes températures et pendant différentes durées sous oxygène et argon, nous avons mis en évidence qu'une exposition à hautes températures entraîne une fragilisation, phénomène bien connu de la littérature, ainsi qu'une augmentation de la limite d'élasticité. Ce dernier phénomène n'avait pas été clairement mis en évidence dans la littérature auparavant, bien que nos résultats montrent qu'il est observable dès une heure à 400 °C pour les alliages 100 % γ. Nous pensons que la fragilisation est une conséquence de l'augmentation de la limite d'élasticité étant donné que nous voyons une contrainte à la rupture relativement constante quel que soit l'état du matériau.

Ces constatations nous ont amenées à nous intéresser de manière plus locale aux mécanismes de déformation de la phase γ et à l'impact de la présence d'oxygène sur ces mécanismes. En particulier nous nous sommes concentrés sur l'étude des dislocations, de leur morphologie et de leur dynamique par MET. Nous avons mené notre étude en deux temps. D'abord, nous avons comparé deux matériaux de compositions globales en oxygène différentes. Puis, nous nous sommes intéressés à la comparaison entre un matériau sain et un matériau recuit cent heures à 700 °C. Afin d'évaluer l'impact de la présence d'oxygène sur la morphologie des dislocations, nous nous sommes intéressés aux points d'épinglage de ces dislocations. En effet, si elles sont épinglées, les dislocations ne peuvent pas se déplacer librement pour accommoder la déformation et cela peut entraîner une fragilisation et une augmentation de la limite d'élasticité. Afin d'avoir une idée de la densité des points d'épinglage, nous avons mesuré la distance entre ceux-ci. Les résultats ne montrent pas de différence entre les matériaux de compositions en oxygène différentes. Cela peut être dû au fait que les atomes d'oxygène en solution solide interagissent trop faiblement avec les dislocations. Au contraire, il se peut également que la phase γ des deux matériaux que nous comparons soit déjà saturée en oxygène et que la différence de composition globale soit contenue dans la phase $\alpha_2$, présente en plus grande quantité dans le matériau le plus riche en oxygène. L'étude de la dynamique des dislocations réalisées en MET *in situ* sur ces deux matériaux ne révèle pas non plus de différence marquante. Nous nous sommes intéressés à la distance de saut des dislocations, révélatrice de la hauteur des barrières d'énergie à franchir lors du passage d'une configuration sessile à une configuration glissile. Nous n'avons pas non plus mis en évidence de phénomène de glissement dévié ou de dissociation favorisé par la présence d'oxygène. Pourtant, la seconde partie de notre étude, consacrée à l'étude des fautes d'empilement en présence de défauts ponctuels par DFT, nous a permis de montrer que la présence d'oxygène favorisait la dissociation des dislocations vis. Cette partie a été réalisée en collaboration avec Emmanuel Clouet du CEA Saclay.

En ce qui concerne l'état initial et l'état recuit, nous n'avons pas non plus vu de différence de distance entre les points d'épinglage. Ce résultat peut-être dû au fait que l'oxygène est présent en trop faible quantité, même après le recuit, pour interagir avec les dislocations. Il est également possible que la solubilité de l'oxygène dans TiAl à température ambiante soit très proche de celle à 700 °C. Ainsi, la phase γ de l'état initial et de l'état recuit auraient à peu près la même teneur en oxygène.

C'est ce dernier point qui nous a amené à élargir notre champ de vision et à ne plus considérer seulement l'effet de la présence d'oxygène à l'intérieur des grains γ mais également l'effet de la diffusion d'oxygène dans les grains γ. La question de la diffusion de l'oxygène dans la phase γ de TiAl n'a pas été beaucoup étudiée dans la littérature, à tel point qu'il n'existe pas de valeur expérimentale de coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase γ. Ceci provient de la grande difficulté à déterminer la concentration des interstitiels (O, C, N, H) quand ils sont présents en très faible quantité dans les alliages. Il existe cependant des valeurs théoriques de coefficient de diffusion selon l'hypothèse que l'oxygène se déplace en réalisant des sauts dans les sites interstitiels. Au cours de notre étude, nous avons souhaité connaître l'effet des défauts cristallins sur la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage ainsi que l'effet des éléments d'alliage présent dans la composition. Pour cela, nous avons déterminé, par DFT et en utilisant le code ADPI (développé par Rémi Besson), les concentrations des défauts intrinsèques de l'alliage (anti-sites et lacunes). Par la suite, nous avons étudié la formation de défauts complexes composés d'un défaut intrinsèque et d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. Nous avons ainsi pu montrer que les défauts ayant les plus fortes concentrations dans l'alliage sont les défauts complexes composés d'un anti-site et d'un ou deux atomes d'oxygène. De la même manière, les éléments d'alliages substitutionnels entourés d'un ou deux atomes d'oxygène sont des défauts très stables et très nombreux, représentant de bons pièges pour l'oxygène. Ces deux types de défauts peuvent entrer en compétition dans le piégeage de l'oxygène mais, quoi qu'il en soit, ils ralentissent grandement la vitesse de diffusion de l'oxygène de plusieurs ordres de grandeur par rapport à une diffusion idéale via les sites seuls interstitiels.

Cette étude théorique a, par la suite, été complétée par une étude expérimentale. Pour cela, nous avons mis en place un protocole complexe au cours duquel nous avons réalisé des traitements thermiques à différentes températures et de différentes durées sous oxygène marqué. Par la suite, nous avons collaboré avec François Jomard du laboratoire GEMaC de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, pour réaliser des mesures de profondeur de pénétration par SIMS. Après un travail conséquent visant à maîtriser le protocole de mesure, particulièrement complexe, nous avons finalement réussi à obtenir des mesures qui nous ont, par la suite, permis de calculer des coefficients de diffusion de l'oxygène TiAl pour différentes températures. Contrairement à ce que l'on attendait, nos résultats montrent qu'en réalité, l'oxygène ne pénètre que sur des distances très courtes dans la phase γ (un micron après une heure à 700 °C). Cette profondeur de pénétration ne permet donc pas d'expliquer l'augmentation de limite d'élasticité de l'ordre de 70 MPa après une heure à 700 °C.

En conclusion, cette étude a permis de mieux comprendre l'interaction de l'oxygène avec les défauts ponctuels (anti-sites et lacunes), linéaires (dislocations) et surfaciques (fautes d'empilement) à l'échelle atomique. Elle a également permis de connaître l'effet des défauts ponctuels sur la diffusion de l'oxygène et de déterminer des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase γ à différentes températures, les valeurs théoriques et expérimentales allant dans le sens d'un ralentissement de la cinétique de diffusion de l'oxygène par rapport aux premières prédictions théoriques.

Cependant, la modification des propriétés mécaniques ne peut pas être expliquée, par la diffusion de l'oxygène dans les échantillons macroscopiques, cette question restant ainsi, pour le moment, ouverte. Cela soulève donc un certain nombre de questions, permettant de dégager des perspectives d'investigations supplémentaires.

En particulier, il serait intéressant de continuer l'étude théorique des dislocations afin de déterminer la barrière de Peierls des dislocations. Cela permettrait de connaître un peu mieux les paramètres fondamentaux des dislocations vis de TiAl et ainsi éventuellement étudier l'effet de la présence d'oxygène sur la valeur de cette barrière d'énergie. Par ailleurs, cette étude aurait également pour but de comprendre l'interaction entre l'oxygène et la dislocation et l'effet de la présence d'oxygène sur la stabilité de la structure du cœur de la dislocation.

De plus, étant donné que la modification des propriétés mécaniques n'est pas expliquée par la diffusion de l'oxygène dans la phase γ, il serait intéressant d'élargir notre champ de vision à la totalité de la microstructure. En effet, les dernières observations par MEB que nous avons réalisées de la microstructure après recuit à 700 °C pendant 1 heure, 10 heures et 100 heures semblent montrer une augmentation de la proportion de phase $\alpha_2$ proche de la surface, voir Figure 2 et Figure 3. La Figure 3 a été obtenue en découpant la photographie de la Figure 2 par pas de 10 µm proche de la surface et 50 µm plus profond. Nous avons ensuite réalisé une analyse d'image par seuillage de ces différentes images et déterminé le pourcentage de phase $\alpha_2$ pour chaque pas de découpage.

En effet, des petits précipités de phase $\alpha_2$ se forment aux joints de grains. Cela n'avait pas été mis en évidence dans la littérature auparavant, car la plupart des études étaient réalisées sur des alliages de microstructure duplex ou lamellaires. Nous pouvons donc supposer que, dans ces cas-là, la phase $\alpha_2$ était présente en quantité suffisante et se chargeait donc en oxygène, étant donné sa très forte limite de solubilité pour l'oxygène. Il n'y avait alors pas de formation de précipités $\alpha_2$. Bien entendu, ces observations doivent être confirmées par une étude plus approfondie du phénomène et éventuellement par la caractérisation par EBSD de la phase créée aux joints de grain afin de s'assurer qu'il s'agit bien de phase $\alpha_2$.

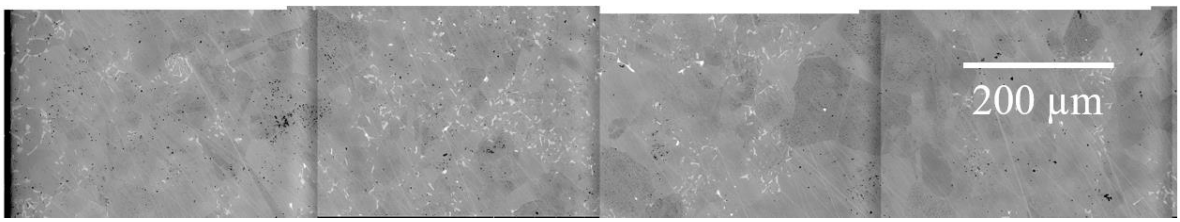


*Figure 2 : Panorama sur l'épaisseur de la microstructure d'un échantillon après recuit à 700 °C pendant 100 heures*

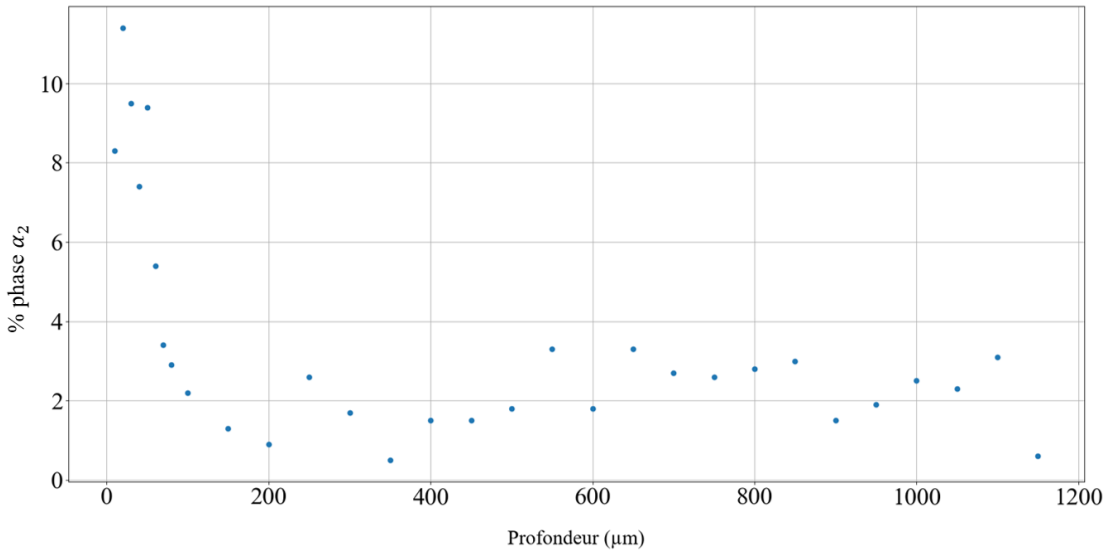


*Figure 3 : Pourcentage de phase $\alpha_2$ en fonction de la profondeur de l'échantillon présenté ci-dessus*

Il semblerait que l'on observe une perturbation de microstructure sur une centaine de microns de profondeur.

De plus, un tel changement de microstructure pourrait expliquer la fragilisation étant donné que la phase $\alpha_2$ est beaucoup moins ductile que la phase γ. En revanche, les précipités de phase $\alpha_2$ sont trop gros pour interagir avec les dislocations et provoquer une augmentation de limite d'élasticité.

Par ailleurs, l'augmentation de la limite d'élasticité pourrait provenir de la diffusion d'un élément léger dans le matériau lors des traitements thermiques. L'hydrogène ou l'azote semblent être de bons candidats. Nous avions d'ailleurs commencé à mesurer la pénétration de l'hydrogène par SIMS. Dans cette étude préliminaire, les résultats n'avaient pas été très concluants, mais nous pensons que ces investigations mériteraient d'être systématisées et approfondies.