



HAL
open science

Étude atomistique de propriétés volumiques et interfaciales du système Al-B-Ti: application aux composites à matrice d'aluminium

Sabrina Macaluso

► **To cite this version:**

Sabrina Macaluso. Étude atomistique de propriétés volumiques et interfaciales du système Al-B-Ti: application aux composites à matrice d'aluminium. Génie chimique. Université de Lille, 2022. Français. NNT: 2022ULILR046 . tel-04012409

HAL Id: tel-04012409

<https://theses.hal.science/tel-04012409>

Submitted on 2 Mar 2023

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

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

THÈSE
pour obtenir le grade de docteur délivré par
L'UNIVERSITÉ DE LILLE - SCIENCES ET TECHNOLOGIES
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ÉNERGIE
**DISCIPLINE : PHYSIQUE ET SCIENCE DES
MATÉRIAUX**

**Étude atomistique de propriétés volumiques et
interfaciales du système Al-B-Ti :
application aux composites à matrice d'aluminium**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 14 novembre 2022

SABRINA MACALUSO

Constitution du jury :

M. Alexandre Legris	Professeur, Université de Lille	Président du jury
M. Christophe Sigli	Docteur, Centre de recherches de Constellium	Rapporteur
M. Damien Connétable	Chargé de recherche, CNRS, Université de Toulouse	Rapporteur
M. Philippe Maugis	Professeur, Université d'Aix-Marseille	Examineur
M. Frédéric Affouard	Professeur, Université de Lille	Examineur
Mme Sandrine Brochard	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
M. Jean-François Paul	Professeur, Université de Lille	Invité
M. Ludovic Thuinet	Maître de conférence, Université de Lille	Co-encadrant de thèse
M. Rémy Besson	Chargé de recherche, CNRS, Université de Lille	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier l'Université de Lille et l'Ecole Doctorale ED SMRE pour le financement de ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse, Dr. Besson, et mes co-encadrants, le Dr. Thuinet et le Dr. Ji, de m'avoir recruté pour réaliser ce travail. Ces travaux de recherche n'auraient pas pu être menés à bien sans leurs conseils et leur assistance.

Sincères remerciements aux membres du jury, Dr. Sigli, Dr. Connétable, Prof. Maugis, Prof. Affouard, Prof. Brochard, Prof. Legris et Prof. Paul pour leurs questions et commentaires perspicaces et leur contribution exceptionnelle à mon travail.

Mes chaleureux remerciements vont à tous les membres du laboratoire MPGM pour leur aide, leur soutien et leur assistance généreuse pendant plus de trois ans. Je tiens à remercier également Manisha et Yesmine pour les beaux moments passés ensemble.

Un merci particulier à mes meilleures amies Mary, Marielle et Mathilde pour leur volonté de me venir en aide dès que j'en avais besoin, et pour tous les restaurants que nous avons partagés.

Merci à mes très chers parents, à ma sœur Manuela et à mon neveu Leo pour leur soutien infaillible et leur grande patience.

Enfin, je tiens à exprimer mes plus chaleureux remerciements à mon époux bien-aimé, Docteur Marwan Awad, pour ton soutien inconditionnel, tes encouragements et pour avoir toujours cru en moi. Je suis très heureuse de t'avoir dans ma vie. Tu es mon partenaire idéal, et je ne peux pas imaginer ma vie sans toi. Je t'aime à l'infini. Maluburol.

Acknowledgments

I would like to thank the University of Lille and the Doctoral School ED SMRE for funding this work.

I am grateful to my thesis director, Dr. Besson, and my co-supervisors, Dr. Thuinet and Dr. Ji, for recruiting me to carry out this work. This research would not have been complete without their guidance and help.

Sincere thanks to the committee members, Dr. Sigli, Dr. Connétable, Prof. Maugis, Prof. Affouard, Prof. Brochard, Prof. Legris, and Prof. Paul, for their insightful questions and comments and their outstanding contribution to my research.

My sincere gratitude goes to all the members of the MPGM laboratory for their generous advice, support, and assistance over more than three years. I would also like to thank Manisha and Yesmine for the beautiful moments spent together.

I owe special thanks to my dear best friends Mary, Marielle, and Mathilde for their willingness to help me whenever I needed it, and of course for all the restaurants we enjoyed together.

Thanks to my ever-loving parents, my sister Manuela, and my nephew Leo for their unfailing support and patience.

And last but not least, I would like to express my warmest thanks to you my beloved spouse, Doctor Marwan Awad, for your unconditional support, encouragement and for always believing in me. I'm very glad to have you in my life. You are my perfect match, and I can't imagine my life without you. I love you for infinity. Maluburol.

Table des matières

Introduction générale	13
1 Étude bibliographique	17
1.1 L'aluminium et ses alliages	21
1.1.1 Les alliages Al-Cu	21
1.1.2 Les alliages Al-Cu-Mg	23
1.1.3 Les alliages Al-Cu-Mg-Zn	24
1.2 Les composites à matrice d'aluminium (CMA)	26
1.2.1 Le composé TiB_2 dans les alliages 7075Al	26
1.2.2 Les autres types de renfort	30
1.2.3 Les théories du durcissement des alliages appliquées aux CMA	31
1.3 Le système Al-B-Ti	34
1.3.1 Diagramme binaire Al-B	34
1.3.2 Diagramme binaire Al-Ti	35
1.3.3 Diagramme binaire B-Ti	35
1.3.4 Diagramme ternaire Al-B-Ti	36
1.4 Caractérisation expérimentale des interfaces	38
1.5 Simulations atomiques des interfaces cohérentes	41
1.5.1 Interfaces cohérentes dans les systèmes binaires	41
1.5.2 Interfaces cohérentes dans les systèmes ternaires	43
1.5.3 Le problème du choix des potentiels chimiques pour les énergies d'interfaces dans les systèmes ternaires – Cas particulier de Al TiB_2	45
2 Aspects méthodologiques	53
2.1 Introduction à la mécanique quantique	55

2.1.1	L'équation de SCHRÖDINGER pour un système à plusieurs corps . . .	56
2.1.2	L'approximation de BORN et OPPENHEIMER	57
2.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité	58
2.2.1	Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN	59
2.2.2	Les équations de KOHN et SHAM	59
2.2.3	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	60
2.2.4	Le théorème de BLOCH	62
2.2.5	La base d'ondes planes	62
2.2.6	Les pseudopotentiels	63
2.2.7	Détails relatifs aux calculs ab initio effectués sur Al-B-Ti	63
2.3	Modélisation des composés ordonnés	65
2.3.1	Principe	65
2.3.2	Cas d'un composé binaire avec addition	67
2.4	Critères de stabilité des interfaces	69
2.4.1	Énergies de surfaces	69
2.4.2	Énergies d'interfaces non cohérentes	70
2.4.3	Énergies des multicouches Al TiB ₂ cohérentes	70
2.4.4	Travail d'adhésion	72
2.5	Potentiels chimiques dans le système Al-B-Ti	72
2.6	Théorie micro-élastique	74
2.6.1	Tenseur des déformations propres associé à la transformation Al→TiB ₂	74
2.6.2	Densité d'énergie élastique	78
2.6.3	Détermination du paramètre de maille à l'interface	81
3	Modélisation ab initio des interfaces basales Al TiB₂	85
3.1	Préliminaires	86
3.1.1	Identification des configurations géométriques des interfaces basales Al TiB ₂	86
3.1.2	Énergies de surfaces dans Al et TiB ₂	88
3.2	Énergies des interfaces basales Al TiB ₂	91
3.3	Comparaison avec la théorie micro-élastique	99
3.4	Discussion	103
3.4.1	Rôle de l'élasticité	103
3.4.2	Effet de la déformation des phases sur les énergies de surfaces . . .	104

3.4.3	Les critères de stabilité : analyse critique	106
4	Influence des équilibres de phases	111
4.1	Étude du composé TiB_2	112
4.1.1	Étude préliminaire	112
4.1.2	Influence des interstitiels intrinsèques dans TiB_2	123
4.1.3	TiB_2 en présence d'aluminium	126
4.2	Étude du composé AlB_2	137
4.2.1	Comportement limite de AlB_2 à $T = 0$ K en présence de Ti	139
4.2.2	Propriétés des défauts ponctuels de AlB_2 à 1000 K	142
4.2.3	Enthalpie libre de AlB_2 et son équilibre avec Al	146
4.3	Équilibre des phases dans le système Al-B-Ti	151
4.3.1	La solution solide (Al) en présence de Ti et B	151
4.3.2	Diagramme de phases Al-B-Ti	161
4.4	Discussion et perspectives	166
	Conclusion générale	177
	Annexes	181
A	Propriétés volumiques des phases Al, TiB_2 et AlB_2	183
A.1	Paramètres de maille	184
A.2	Constantes élastiques	184
B	Travail d'adhésion	185
C	Domaine d'existence du système biphasé Al+TiB_2	189
C.1	Les phases $\alpha - Ti$ et $\alpha - B12$	190
C.2	La phase Al_3Ti	193
C.3	La phase AlB_2	194
D	Effet de dispersion de χ et A	197
E	Enrichissement local à l'interface	199
F	Effet de la déformation de Al	201
G	Interstitiels intrinsèques dans le composé TiB_2	203

H Interstitiels d'addition d'Al dans le composé TiB₂	205
Résumé	221
Abstract	223

Nomenclature

A Aire.

E Énergie.

G Enthalpie libre.

G_m Module de cisaillement de la matrice.

V_{TiB_2} Volume de la phase TiB_2 dans la structure multicouche.

V_{Al} Volume de la phase Al dans la structure multicouche.

V_l Volume par couche.

V_p Fraction volumique des particules de renforcement.

W_{ad} Travail d'adhésion.

ΔE_{multi} Excès d'énergie d'une structure multicouche.

ΔT Variation de température.

$\Delta\alpha$ Différence des coefficients d'expansion thermique entre la matrice et les particules de renforcement.

$\Delta\sigma_{\text{CET}}$ Contrainte d'expansion thermique.

$\Delta\sigma_{\text{load-bearing}}$ Amélioration de la résistance du mécanisme de "load-bearing".

$\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ Contrainte d'Orowan.

β_{CET} Coefficient de renforcement des dislocations.

χ Proportion de TiB_2 dans Al|TiB_2 .

ϵ^0 Tenseur des déformations propres.

γ Énergie de surface.

λ Libre parcours moyen des dislocations.

\mathcal{F} Matrice de transformation.

\mathcal{R}^c Repère cubique.

\mathcal{R} Repère hexagonal.

\mathcal{R} Matrice de Rotation.

μ_i Potentiel chimique d'une espèce chimique i .

ϕ Phase.

ρ_{CET} Densité des dislocations générées par la différence des coefficients d'expansion thermique.

σ Énergie d'interface.

σ_0 Contrainte de friction du réseau cristallin.

σ_m Limite élastique du matériau.

σ_p Limite élastique des particules.

a_{int} Paramètre de maille de Al déformé.

b Vecteur de Burgers de dislocation.

d_m Diamètre moyen des grains.

d_p Longueur de boucle de dislocation.

e_{el} Densité d'énergie élastique du système.

k_{HP} Constante de Hall-Petch.

p Période d'une multicouche.

P Pression.

T Température.

Acronymes

$\mu\mathbf{E}$ Théorie micro-élastique.

ADPI Approximation des défauts ponctuels indépendants.

CET Coefficients d'expansion thermique.

CFC Structure cubique à faces centrées.

CLP Conditions aux limites périodiques.

CLS Conditions aux limites de surfaces libres.

CMA Composites à matrice d'aluminium.

DFT (Density Functional Theory) : théorie de la fonctionnelle de la densité.

EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) : spectroscopie à dispersion d'énergie.

FFT (Fast Fourier transform) : Transformée de Fourier rapide.

FLAPW Full-potential linearized augmented plane wave.

GC Grand-canonique.

GGA Generalized gradient approximation.

GPB Zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky.

GP Zones de Guinier-Preston.

HC Structure hexagonale compacte.

LDA (Local density approximation) : Approximation de la densité locale.

MEAM Modified-embedded-atom method.

NCPP (Norm-conserving pseudopotentials) : Pseudo-potentiels à norme conservée.

PAW Projector augmented wave.

PBE Fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof.

RO Relation d'orientation.

SSSS Solution solide sursaturée.

STEM-HAADF (Annular dark-field imaging) : Imagerie à champ sombre annulaire à grand angle.

USPP (Ultrasoft pseudopotential) : Pseudo-potentiel ultra-doux.

VASP Vienna Ab initio Simulation Package.

Introduction générale

L'amélioration des propriétés mécaniques des alliages métalliques a toujours présenté un grand intérêt pour l'industrie, notamment dans les secteurs de l'aéronautique et de l'automobile. C'est dans ce contexte que sont apparus les composites à matrice métallique, caractérisés par l'ajout de (nano)renforts essentiellement céramiques. Parmi ces matériaux, les composites à matrice d'aluminium (CMA), qui sont les plus utilisés, possèdent des propriétés mécaniques améliorées grâce à la présence de ces renforts, et plus particulièrement du composé TiB_2 . Ces améliorations sont notamment associées aux structures des interfaces entre la phase de renfort TiB_2 et la matrice d'aluminium. Dans ce contexte, le présent travail vise à apporter des éléments d'interprétation aux mécanismes d'affinage des grains dans les alliages d'aluminium renforcés par TiB_2 , à l'aide de simulations atomiques des propriétés volumiques et interfaciales dans le système modèle ternaire Al-B-Ti.

Notre travail prend son origine dans une double compétence déjà existante au sein du laboratoire UMET (Unité Matériaux et Transformations) où ce travail a été effectué. En premier lieu, nous avons pu bénéficier d'observations expérimentales récentes à l'échelle atomique de CMA correspondant à des alliages 7075Al renforcés par des nanoparticules de TiB_2 . Ces observations ont notamment permis de mettre en évidence la présence de dislocations aux interfaces Al| TiB_2 , avec des densités variables suivant les orientations des facettes des particules de TiB_2 . Ces variations sont liées à des interactions complexes entre dislocations et interfaces, qui sont elles-mêmes pilotées par le degré de cohérence des interfaces. Afin d'éclaircir ces phénomènes complexes, la première étape consiste nécessairement à acquérir une meilleure connaissance des propriétés des interfaces cohérentes Al| TiB_2 : puisque celles-ci sont difficilement observables expérimentalement, il est donc judicieux de se tourner vers des simulations atomiques, ce qui justifie notre

choix méthodologique. La seconde compétence sur laquelle nous nous sommes appuyés concerne la méthodologie d'étude des interfaces cohérentes. En particulier, des travaux antérieurs menés à l'UMET sur des systèmes contenant des interfaces entre le zirconium et ses hydrures ont permis d'aboutir à une procédure rigoureuse pour l'évaluation des énergies de telles interfaces. Alors que ces études à l'échelle atomique sont relativement simples pour les interfaces incohérentes (par exemple, les joints de grains...), le niveau de complexité augmente considérablement dans le cas d'interfaces cohérentes, car l'énergie d'excès ne reflète alors plus seulement les effets locaux (près de l'interface), mais doit aussi inclure une contribution élastique due à la déformation des phases induite par la cohérence. De plus, le système Al-B-Ti au cœur de notre étude est plus complexe, puisqu'il implique (au moins) trois espèces chimiques et plusieurs phases, et la méthodologie d'étude des interfaces (Zr|hydrures) devra être quelque peu étendue. En particulier, les équilibres entre phases ont des conséquences directes sur les propriétés interfaciales, puisque la détermination de l'énergie d'interface implique au préalable la connaissance des potentiels chimiques des éléments présents dans le système.

Pour traiter ces questions, nos simulations atomiques reposent majoritairement sur des calculs *ab initio* réalisés avec le logiciel VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) qui met en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces calculs *ab initio* sont complétés par deux approches supplémentaires. Dans une première approche, nous avons eu recours à des concepts de micro-élasticité, qui nous ont permis de déterminer les densités d'énergie élastique contenues dans les interfaces cohérentes Al|TiB₂ et de les comparer aux résultats *ab initio*. La deuxième approche concerne la modélisation thermodynamique des phases mises en jeu dans notre étude des interfaces Al|TiB₂. Cette modélisation a été réalisée à l'aide de la méthodologie ADPI (Approximation des Défauts Ponctuels Indépendants, logiciel développé à l'UMET) qui se fonde sur les propriétés des défauts ponctuels dans ces phases.

Le présent mémoire est composé de quatre chapitres. Le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique des CMA, en particulier les alliages d'aluminium renforcés par TiB₂ et leurs propriétés interfaciales. Ce chapitre inclut une présentation détaillée des travaux antérieurs sur la modélisation atomique des interfaces hétérophases solide-solide cohérentes, une attention particulière ayant été accordée à la question du choix des potentiels chimiques pour les calculs des énergies d'interfaces dans les systèmes ternaires.

Le chapitre 2 expose une description des méthodologies employées, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthodologie ADPI et la théorie micro-élastique.

La détermination des critères de stabilité des interfaces est également présentée en détail dans ce chapitre.

Le chapitre 3 traite de l'étude des interfaces cohérentes du système Al|TiB₂. En raison de leur importance pratique, nous nous sommes focalisés sur les interfaces basales, dont les différentes configurations ont d'abord été identifiées. Les contributions élastiques ont également été traitées en détail, les résultats *ab initio* étant comparés à ceux obtenus par la théorie micro-élastique. Afin de préciser l'importance pratique du mode de simulation sur la fiabilité des résultats (énergies d'interfaces), les énergies de surfaces des phases présentes ont également été étudiées. Enfin, le dernier aspect de ce chapitre concerne la comparaison des critères de stabilité des interfaces.

Enfin, le chapitre 4 est consacré à l'étude détaillée des propriétés thermodynamiques des phases importantes pour les interfaces Al|TiB₂. Cette seconde partie de notre travail nous a été suggérée par le fait que ces aspects thermodynamiques se sont avérés être l'une des principales sources d'ambiguïtés concernant la fiabilité des énergies d'interfaces. Ce chapitre s'appuie principalement sur une description thermodynamique fondée sur l'ADPI, qui permet une analyse relativement simple et maniable des équilibres de phases, à savoir l'approximation des défauts ponctuels indépendants. En raison de l'importance pratique de ce composé, une attention particulière a été apportée à TiB₂ en présence d'aluminium. Cette approche ADPI nous a permis de construire assez facilement une coupe isotherme partielle du diagramme de phases ternaire Al-B-Ti.

Étude bibliographique

Sommaire

1.1 L'aluminium et ses alliages	21
1.1.1 Les alliages Al-Cu	21
1.1.2 Les alliages Al-Cu-Mg	23
1.1.3 Les alliages Al-Cu-Mg-Zn	24
1.2 Les composites à matrice d'aluminium (CMA)	26
1.2.1 Le composé TiB_2 dans les alliages 7075Al	26
1.2.2 Les autres types de renfort	30
1.2.3 Les théories du durcissement des alliages appliquées aux CMA	31
1.3 Le système Al-B-Ti	34
1.3.1 Diagramme binaire Al-B	34
1.3.2 Diagramme binaire Al-Ti	35
1.3.3 Diagramme binaire B-Ti	35
1.3.4 Diagramme ternaire Al-B-Ti	36
1.4 Caractérisation expérimentale des interfaces	38
1.5 Simulations atomiques des interfaces cohérentes	41
1.5.1 Interfaces cohérentes dans les systèmes binaires	41
1.5.2 Interfaces cohérentes dans les systèmes ternaires	43

1.5.3	Le problème du choix des potentiels chimiques pour les énergies d'interfaces dans les systèmes ternaires – Cas particulier de Al/TiB ₂	45
-------	---	----

Dans ce chapitre, nous allons aborder les différents points menant à l'étude des interfaces hétérophases Al|TiB₂. Dans un premier temps, nous présenterons l'aluminium et ses alliages afin de nous focaliser sur les composites à matrice d'aluminium. Ensuite, nous nous intéresserons au système Al-B-Ti en étudiant ses diagrammes (binaires et ternaire), après quoi, nous décrirons la caractérisation expérimentale des interfaces Al|TiB₂. Nous examinerons ensuite la modélisation des interfaces hétérophases solide/solide cohérentes et nous nous focaliserons sur le choix des potentiels chimiques dans le calcul des énergies d'interfaces dans les systèmes ternaires, pour terminer sur l'étude à l'échelle atomique des composés ordonnés par l'approximation des défauts ponctuels indépendants (**ADPI**). Par souci de clarification, avant de commencer le chapitre, il semble nécessaire de faire un bref rappel sur les différents types d'interfaces hétérophases. Nous distinguons classiquement trois types d'interfaces hétérophases à l'état solide :

- Interface cohérente :

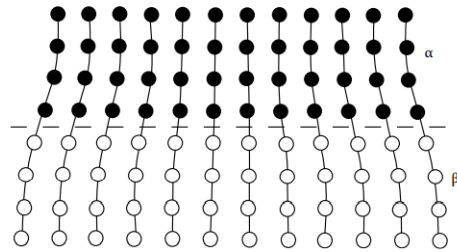
Une interface est dite cohérente lorsqu'il y a continuité des plans atomiques au passage de l'interface entre les deux cristaux adjoints. Lorsque la configuration atomique des deux cristaux est identique, il n'y a pas de distorsion de réseaux. En revanche, si les paramètres de maille des deux cristaux sont différents, comme c'est le cas dans la figure 1.1a, les réseaux se déforment élastiquement, ce qui engendre des contraintes dites de cohérence.

- Interface semi-cohérente :

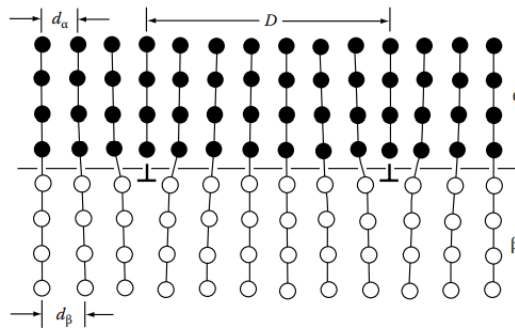
La déformation élastique associée à la formation d'interface cohérente augmente l'énergie du système. Il est donc préférable de remplacer l'interface cohérente par une interface semi-cohérente en ajoutant des dislocations dites de "misfit" (cf. figure 1.1b). Dans ce cas, une partie de l'énergie élastique est relaxée mais l'énergie d'interface devient plus importante.

- Interface incohérente :

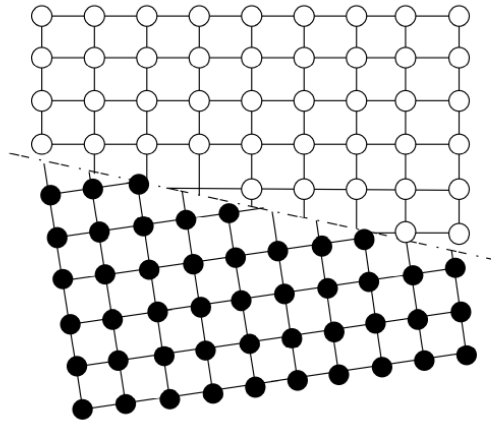
Dans ce dernier cas, les deux cristaux possèdent des configurations atomiques très différentes, rendant un accord géométrique parfait à l'interface difficile (comme illustré dans la figure 1.1c). En général ces interfaces sont caractérisées par des énergies élevées.



(a) cas cohérent



(b) cas semi-cohérent



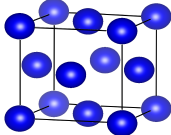
(c) cas incohérent

Figure 1.1: Représentation des types d'interfaces entre deux phases α et β illustrées en noir et blanc respectivement [1].

1.1 L'aluminium et ses alliages

L'aluminium est un métal malléable. Il représente plus de 10% de l'écorce terrestre sous forme combinée. C'est un matériau très oxydable, la couche d'oxydation qui se forme en présence d'air étant de quelques dizaines de nanomètres. Sa température de fusion est de 660°C. Il est notamment employé dans divers secteurs tels que l'automobile, l'aéronautique ou la construction. Ses principales propriétés sont regroupées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1: Principales propriétés physiques de l'aluminium.

Numéro atomique	13
Masse molaire	26.98 g.mol ⁻¹
Groupe d'espace	F m -3 m
Structure cristallographique	CFC
	
Paramètre de maille	a=4.0409 Å
Température de fusion	933 K
Masse volumique	2.7 g.cm ⁻³
Conductivité thermique	238 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Module d'Young	57 GPa

L'aluminium pur est très déformable en raison de ses interactions faibles entre atomes. Pour améliorer ses propriétés mécaniques, l'aluminium est mélangé avec d'autres métaux comme par exemple le cuivre, le zinc ou le magnésium. Les compositions de ces nouveaux alliages dépendent essentiellement des caractéristiques voulues et du domaine d'application. Ainsi les alliages destinés aux applications architecturales n'ont pas les mêmes compositions que ceux destinés à l'industrie aéronautique. Le tableau 1.2 présente les compositions chimiques des alliages d'aluminium les plus utilisés ainsi que leurs principales propriétés et applications.

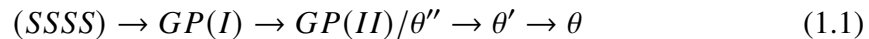
1.1.1 Les alliages Al-Cu

Le cuivre est ajouté aux alliages d'aluminium pour renforcer la résistance à la traction, ce qui conduit aux alliages de la série 2000. Cependant, ces alliages qui se corrodent facilement sont donc soumis à un traitement d'anodisation pour y remédier : ils sont recouverts d'une couche d'alliage de la série 6000 améliorant la résistance à la corrosion.

Tableau 1.2: Compositions chimiques des principaux alliages d'aluminium. Les teneurs en caractères gras sont relatives aux éléments d'addition majoritaires dans chaque alliage.

	2024Al	5083Al	6061Al	7075Al
Élément (% en poids)				
Cu	3.80-4.90	0.10	0.15-0.40	1.20-2.0
Si	0.5	0.40	0.40-0.8	0.40
Mn	0.30-0.90	0.40-1.0	0.15	0.30
Mg	1.20-1.80	4-4.9	0.80-1.20	2.10-2.90
Zn	0.25	0.25	0.25	5.10-6.10
Domaine d'applications				
	automobile	architecture	marine	aéronautique
Propriétés				
ρ (en kg.m^{-3})	2.77	2.66	2.70	2.80
T de fusion (en $^{\circ}\text{C}$)	500-638	580-640	575-650	475-630

Ces alliages sont utilisés principalement dans le transport militaire et civil. Ces alliages Al-Cu sont biphasés avec une phase stable θ (Al_2Cu), cependant le passage de la solution solide sursaturée (**SSSS**) à la phase stable θ n'est pas immédiat. La phase d'équilibre θ ne se forme pas directement, mais au terme d'une séquence de précipitation (cf. équation 1.1) impliquant d'autres phases métastables au cours du vieillissement (cf. figure 1.2). Ces phases métastables se forment lorsque les précipités sont de petite taille car ils présentent avec la matrice une interface cohérente d'énergie faible. Cependant, aux plus grandes tailles, ces phases métastables disparaissent en raison des contraintes de cohérence trop élevées qu'elles génèrent, la phase d'équilibre θ se forme alors, même si celle-ci présente une énergie d'interface incohérente élevée. La séquence de décomposition de la solution solide sursaturée se présente sous la forme :



GP désigne les zones dites de Guinier-Preston [2, 3] qui doivent leur nom aux deux premiers chercheurs les ayant découvertes indépendamment par diffraction aux rayons X. Ces zones de **GP** sont des amas en forme de plaques principalement constitués de cuivre sur les facettes $\{100\}$ de l'aluminium. Elles sont de l'ordre de 100 Å de longueur et de 3 à 6 Å d'épaisseur. Les premières zones formées, notée **GP(I)**, possèdent le même réseau cristallin que celui de l'aluminium **CFC**. Une faible déformation élastique existe autour de cette zone qui a la propriété d'être parfaitement cohérente avec la matrice. Les zones

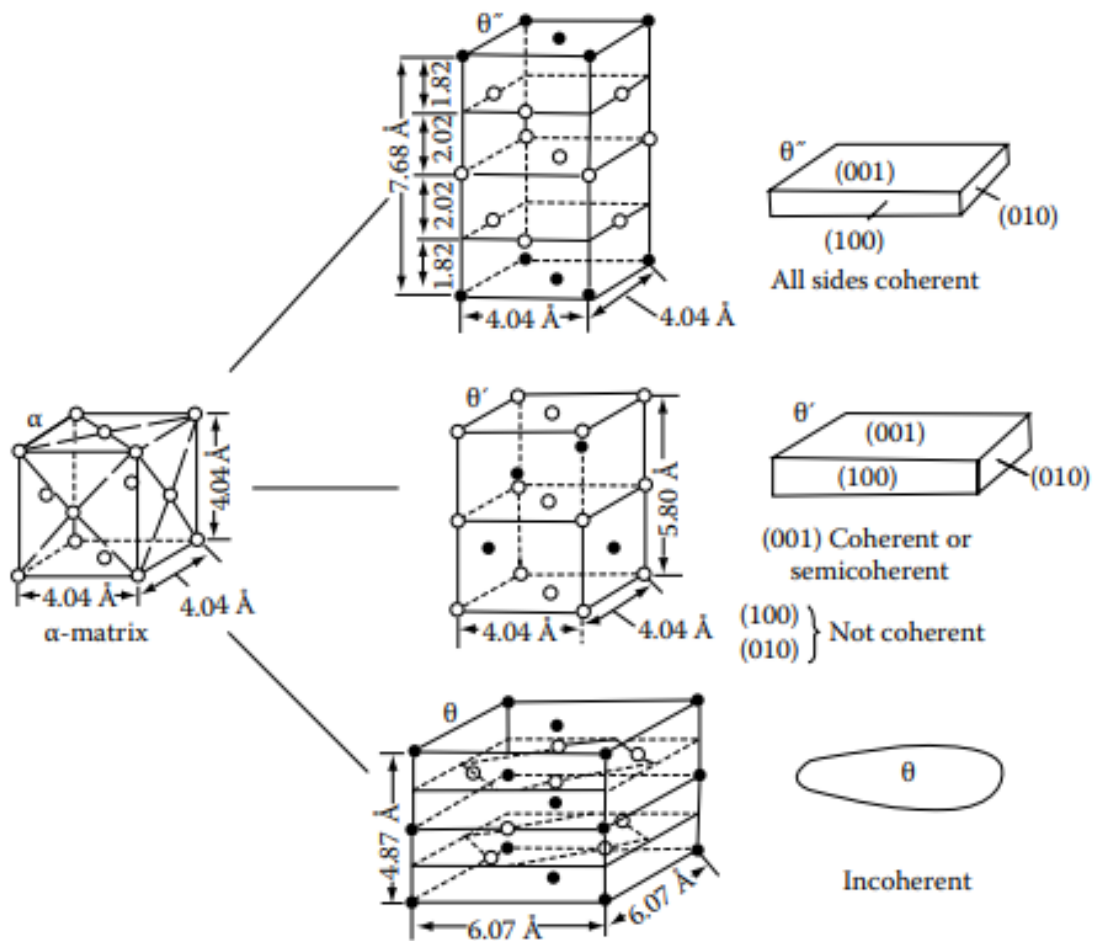


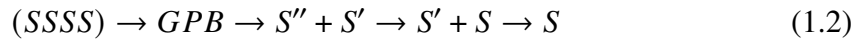
Figure 1.2: Structure et morphologie de θ'' , θ' et θ dans Al-Cu. Les atomes de Al et Cu sont représentés en blanc et noir respectivement [1].

GP(II) ou phase θ'' ont pour composition Al_3Cu . Il faut ajouter que, durant les étapes de formation des zones **GP**, la dureté de l'alliage est fortement augmentée, en raison de la présence des zones **GP**. Avant l'apparition finale de la phase stable θ se forment des précipités semi-cohérents θ' de structure tétragonale ayant un faible champ élastique autour de lui. La phase stable θ est un précipité totalement incohérent avec la matrice.

1.1.2 Les alliages Al-Cu-Mg

L'ajout de Mg permet la formation d'un plus grand nombre de composés intermétalliques. Le magnésium augmente la résistance et la dureté des alliages, surtout dans les pièces moulées, ce qui s'accompagne d'une diminution de la ductilité et de la résistance aux chocs.

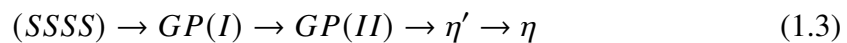
Dans ces alliages, la formation des phases intermédiaires et stables se fait selon la séquence de l'équation 1.2 :



Les zones **GPB** ont un diamètre de 1-2 nm et sont étendues dans les directions $\langle 001 \rangle$. L'acronyme **GPB** (Guinier-Preston-Bagaryatsky) a été utilisé pour décrire les zones générées dans les alliages binaires Al-Cu [4]. Les phases S'' et S' [5] ont été décrites comme des structures métastables déformées de la phase S avec des degrés de cohérence variables avec le réseau **CFC**. D'autres travaux [6, 7] ont remis en question les premières étapes de la décomposition de la phase (**SSSS**), affirmant que la création de co-amas Cu-Mg précède l'établissement des zones **GPB**. La présence des phases métastables S'' et S' , dont [5] a postulé qu'elles étaient les antécédents de la phase S à l'équilibre, est également un point de discordance. Pour certains auteurs [4, 8, 9] aucune preuve de l'existence de la phase S'' n'a été trouvée, et pendant longtemps, la communauté a semblé convenir que la légère variation des paramètres du maille entre les phases S' et S était inadéquate pour définir une nouvelle phase [10, 11].

1.1.3 Les alliages Al-Cu-Mg-Zn

Les alliages Al-Cu-Mg-Zn (c'est-à-dire les alliages Al de la série 7000) ont été largement utilisés dans le passé comme matériaux de base pour l'aéronautique et d'autres applications de transport, notamment en raison de leur haute résistance et de leur densité relativement faible [12]. Dans ces alliages se forme une phase stable $MgZn_2$ suivant la séquence de précipitation de l'équation 1.3 :



Au début du vieillissement de la solution solide sursaturée se forment les zones de **GP** qui sont entièrement cohérentes avec la matrice d'aluminium [13]. Ces précipités cohérents se composent plus précisément de zinc, de cuivre et d'aluminium. D'autres zones de **GP** apparaissent au cours du vieillissement de l'alliage, les zones **GP(II)** qui sont plutôt riches en zinc et se forment sur les plans $\{111\}$ de l'aluminium. Il a été suggéré que ces zones de **GP** servent de sites de germination pour la phase métastable η' [13], phase qui

est responsable du premier pic de durcissement de l'alliage avant que ne se forme la phase de Laves η . Les phases de Laves sont des phases intermétalliques de composition de type AB_2 . La classification est faite de façon géométrique. Il existe trois différentes classes : C14, C36 et C15, avec les deux premières hexagonales et la dernière cubique, illustrées dans la figure 1.3. Le composé $MgZn_2$ qui a été identifié expérimentalement [14, 15] fait partie de la catégorie C14. La cellule unitaire est constituée d'un atome de Mg en positions de Wyckoff 4f et de deux atomes de Zn en positions 2a ou 6h (cf. tableau 1.3).

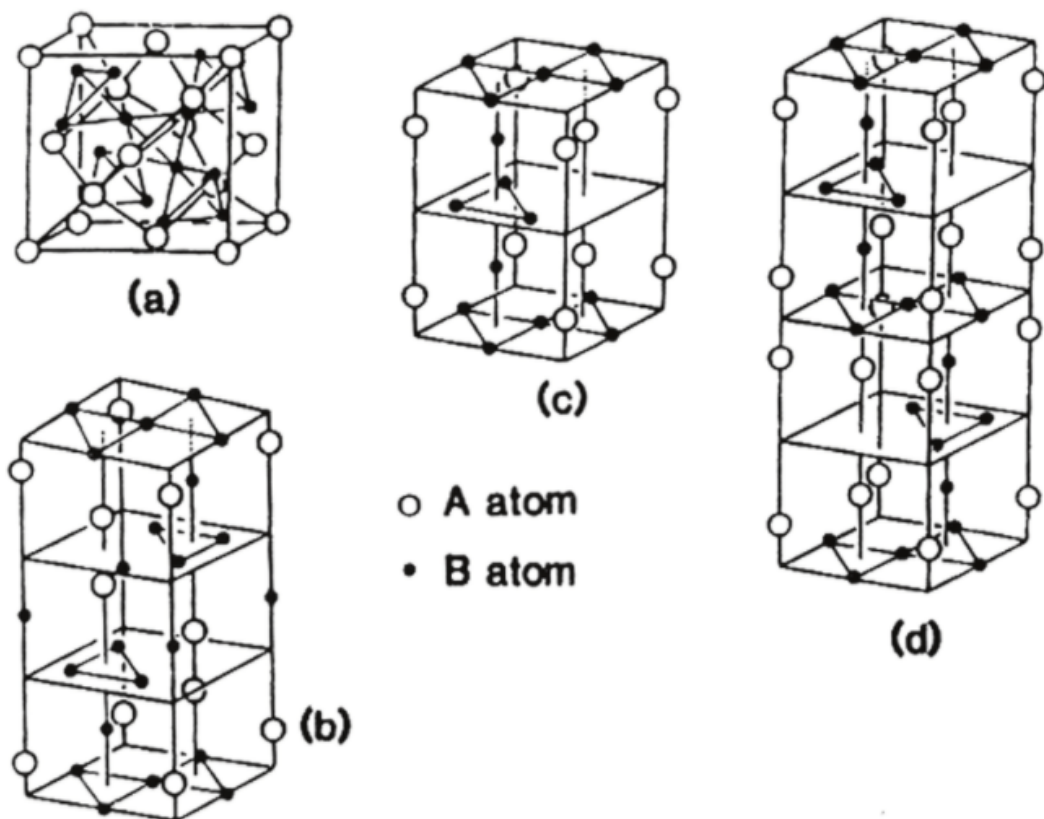


Figure 1.3: Trois structures de phases de Laves typiques : (a) et (b) cubiques de type C15, (c) de type C14 et (d) de type C36. Les grands cercles ouverts et les petits cercles fermés indiquent respectivement les positions des atomes A et B [16].

Le vieillissement de ces alliages d'aluminium entraîne la formation de phases métalliques et améliore leurs propriétés mécaniques. Il est en outre possible d'augmenter ces propriétés en y incorporant des renforts, comme cela sera présenté dans la partie suivante.

Tableau 1.3: Données structurales cristallographiques de la phase MgZn₂ de groupe d'espace P6₃/mmc.

Réf	Paramètres de maille (Å)	Atomes	Sites	x	y	z
[14]	a=0.5221 c=0.8567	Mg(1)	(4f)	1/3	2/3	0.06299
		Zn(1)	(2a)	0	0	0
		Zn(2)	(6h)	0.83053	0.66106	1/4
[17]	a=0.5201 c=0.8521	Mg(1)	(4f)	-	-	-
		Zn(1)	(2a)	-	-	-
		Zn(2)	(6h)	-	-	-
[18]	a=0.5222 c=0.8568	Mg(1)	(4f)	1/3	2/3	0.063
		Zn(1)	(2a)	0	0	0
		Zn(2)	(6h)	0.83	0.66	1/4
[15]	a=0.5204 c=0.85398	Mg(1)	(4f)	0.333	0.667	0.063
		Zn(1)	(2a)	0	0	0
		Zn(2)	(6h)	0.833	0.667	0.250

1.2 Les composites à matrice d'aluminium (CMA)

Les **CMA** sont des matériaux dans lesquels des particules ou fibres de nature céramique, organique ou métallique sont incorporées. L'avantage de ces ajouts réside dans leur rentabilité et le renforcement mécanique qu'ils induisent. En effet, les fibres en céramique sont pourvues de hautes propriétés mécaniques telles que la dureté ou la résistance à l'usure. Les nouveaux alliages sont par conséquent optimisés d'un point de vue mécanique et économique. Généralement les renforts utilisés pour les matrices d'aluminium sont les suivants : SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, SiC, TiC, TiB₂ et ZrB₂.

1.2.1 Le composé TiB₂ dans les alliages 7075Al

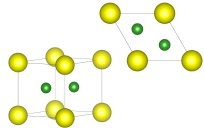
Cette partie est consacrée à une description des alliages 7075Al et de leur renforcement par des nanoparticules de TiB₂ [19].

1.2.1.1 Généralités sur TiB₂

Le diborure de titane de formule chimique TiB₂ est le matériau céramique de base utilisé dans la fabrication d'alliages métalliques renforcés. Son emploi s'explique par ses très bonnes propriétés mécaniques, physiques et électriques dont certaines sont mentionnées dans le tableau 1.4. La maille primitive de TiB₂ comporte 2 atomes de bore et 1 atome de titane répartis suivant les coordonnées $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ et (0,0,0) respectivement. Cette

phase possède plusieurs sites interstitiels, les sites 1b et 2c (cf. figure 1.4). Les positions de Wyckoff de ces différents sites sont répertoriées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.4: Principales propriétés de TiB₂ [19,20].

Groupe d'espace	P 6 / mmm
Structure cristallographique	Héxagonale
	
Paramètres de maille	a=3.03 Å c=3.23 Å
Température de fusion	3173 K
Masse volumique	4.52 g.cm ⁻³
Dureté Vickers	2500 HV
Module d'Young	565 GPa

1.2.1.2 La synthèse de TiB₂

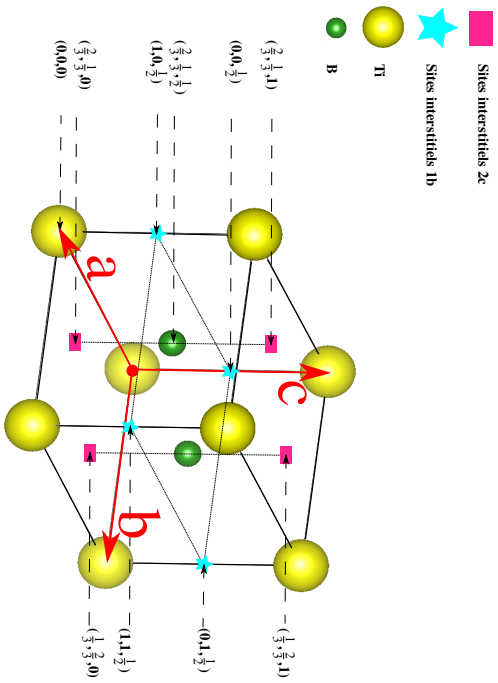
Le diborure de titane n'existe pas à l'état naturel. Plusieurs opérations sont donc nécessaires à sa synthèse. Ces opérations sont décrites ci-dessous.

Broyage mécanique

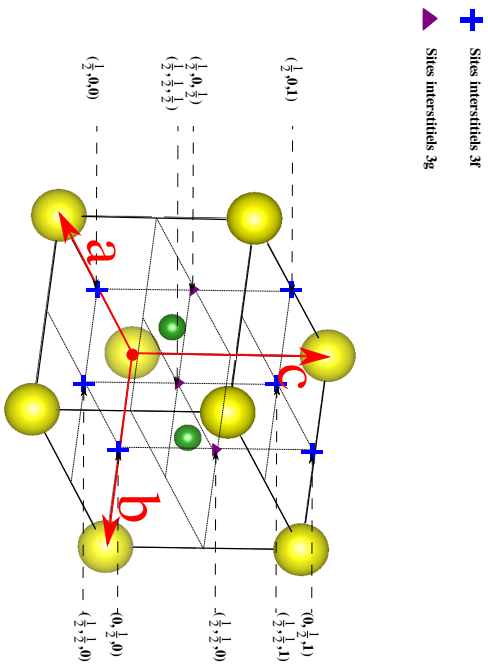
Cette technique de synthèse peut se décomposer en trois étapes [21]. Tout d'abord, il s'agit d'introduire les différentes solutions solides : le titane pur (99.99%) et le bore amorphe (99%) à l'état de poudre dans un moulin à bille. Cette étape consiste à réduire le mélange solide en poudre très fine. Ensuite une compression isostatique à chaud est effectuée ce qui diminue la porosité et augmente la densité du mélange. Finalement, un traitement à chaud permet de relaxer les contraintes internes.

Solution aqueuse

Le traitement par solution aqueuse est une méthode électromagnétique de séparation de phase [20]. Une solution liquide Al-B-Ti est d'abord diluée dans du titane et du bore. L'échauffement provoqué par l'induction remue le mélange. Cette agitation provoque des



(a) Sites interstitiels 1b et 2c.



(b) Sites interstitiels 3f et 3g.

Figure 1.4: Structure cristallographique de TiB_2 mettant en évidence ses sites interstitiels.

Tableau 1.5: Positions de Wyckoff dans la phase TiB₂.

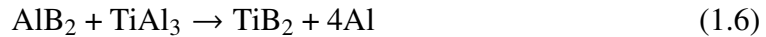
Sites	Positions					
1a	0,0,0	←	Site	occupé	par	Ti
1b	0,0, $\frac{1}{2}$					
2c	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$				
2d	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$	←	Site occupé	par	B
2e	0,0,z	0,0, \bar{z}				
3f	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			
3g	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			
4h	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},z$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\bar{z}$		
6i	$\frac{1}{2},0,z$	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$	$0,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\frac{1}{2},0,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$
6j	x,0,0	0,x,0	$\bar{x},\bar{x},0$	$\bar{x},0,0$	0, $\bar{x},0$	x,x,0

mouvements tourbillonnants le long du thermocouple. Les cristaux de diborure de titane s'y placent et se stabilisent.

Méthode des sels réactifs

Cette méthode consiste à faire réagir des sels réactifs dans l'aluminium pur pour former une matrice Al|TiB₂ homogène [22]. Les différents réactifs salins, l'hexafluorotitane de potassium (formule chimique K₂TiF₆) et le tétrafluoroborate (KBF₄) sont ajoutés progressivement à l'aluminium lorsqu'il est sorti du fourneau et remué (cf. figure 1.6). Les réactifs entrent en jeu et forment des cristaux de diborure de titane dans la matrice d'aluminium suivant les réactions 1.4, 1.5 et 1.6. Puis, au cours du refroidissement, les précipités de diborure de titane se répartissent de manière homogène dans le mélange. Sur la figure 1.6, l'étape entre crochets est facultative : elle peut être directement incluse dans le processus ou être supprimée, ce qui produit alors un alliage-maître "affineur de grains".

L'affinage de grains est très utilisé dans l'industrie métallurgique puisque cette technique possède plusieurs avantages, comme par exemple, la rapidité et la flexibilité de coulage, qui entraînent la réduction de la fissuration. Le plus utilisé est l'affineur à matrice d'aluminium Al-5Ti-1B (5% (pourcentages en poids) de Ti et 1% pour B) [23, 24].



1.2.2 Les autres types de renfort

1.2.2.1 Le nitrure de silicium Si_3N_4

Le nitrure de silicium est classé en tant que céramique dure dans l'échelle de "Mohs" avec une valeur de 8.5. Cette échelle mesure la dureté d'un matériau avec une valeur de 1 pour le talc et 10 pour le diamant. Dans les expériences de Sharma *et al.* [25], des nanoparticules de nitrure de silicium ont été ajoutées dans un alliage d'aluminium de type 6XXX. Les tests effectués ont montré une meilleure résistance à la traction de 40 MPa, une dureté augmentée de 40 HV, une réduction de la ductilité de 8.7% à 4.3%, avec par ailleurs une augmentation de la porosité de 0.37% à 1.43%, et de la densité de 2.69 à 2.75 g/cm³.

1.2.2.2 Le carbure de titane TiC

Les nano-poudres de carbure de titane sont très exploitées par les industries pour leur faible coût et leurs bonnes propriétés physiques [26]. En effet, TiC a une faible densité (4900 kg/m³), une forte dureté (9.5 sur l'échelle de "Mohs") et une forte résistance à l'usure. Dans les matrices d'aluminium, ces renforts améliorent aussi bien la dureté que la résistance à l'usure tout en conservant la légèreté du composite. Après avoir constaté dans un premier temps le durcissement expérimental de ces particules de renforcement (Si_3N_4 , TiC et TiB_2), la section suivante explique ces phénomènes sous un angle théorique.

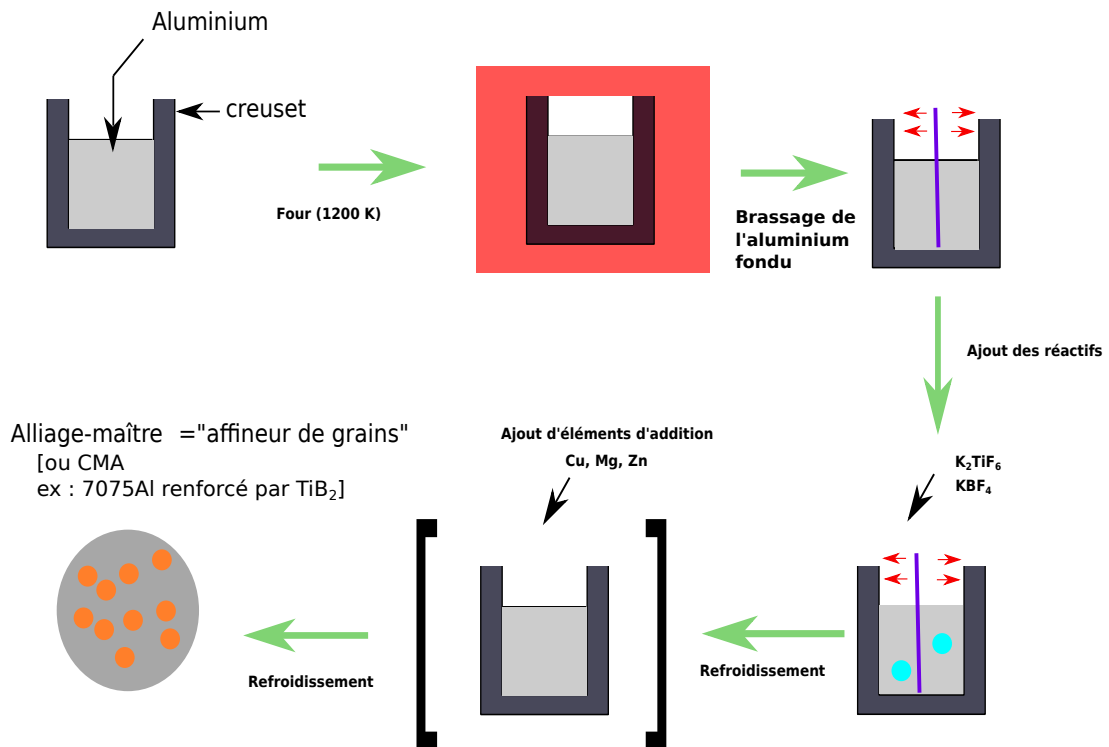


Figure 1.6: Étapes de la synthèse de TiB_2 dans une matrice d'aluminium par ajout de réactifs salins, dont le résultat est un alliage de granulométrie plus fine. L'étape d'addition a été mise entre crochets, car elle est optionnelle et mène directement aux alliages industriels renforcés.

1.2.3 Les théories du durcissement des alliages appliquées aux CMA

Les CMA se durcissent avec l'incorporation de renforts. Ce durcissement signifie que le mouvement des dislocations, responsable de la déformation plastique, est ralenti. Les différentes théories qui expliquent le durcissement sont passées en revue ci-dessous.

1.2.3.1 Effet de la taille des grains (loi de Hall et Petch)

Dans le cas où les renforts introduits dans la matrice d'aluminium réduisent la taille des grains, la relation de Hall-Petch (cf. équation (1.7)) prédit une amélioration de la limite élastique du matériau σ_m en raison de l'affinage des grains [27, 28].

$$\sigma_m = \sigma_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_m}} \quad (1.7)$$

avec σ_0 la contrainte de friction du réseau cristallin, k_{HP} la constante de Hall-Petch qui dépend de l'anisotropie du matériau et d_m le diamètre moyen des grains du CMA.

1.2.3.2 Le durcissement d'Orowan

La théorie d'Orowan consiste à dire que le mouvement d'une dislocation est gêné par la présence de nano-particules dans ces CMA [27,28]. La dislocation contourne ces "défauts" et forme des boucles autour d'eux, entraînant une augmentation de la dureté (cf. figure 1.7) :

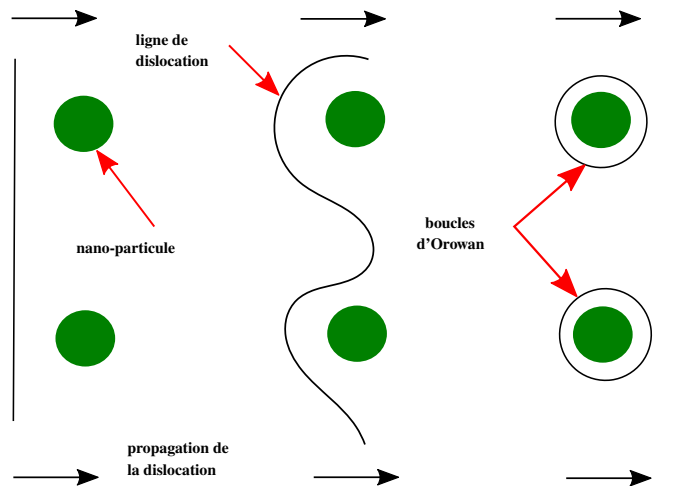


Figure 1.7: Processus d'Orowan.

La contrainte $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ s'intensifie lorsque le libre parcours moyen des dislocations λ diminue, comme le décrit la formule d'Orowan :

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} \propto \frac{G_m \cdot b}{\lambda} \quad (1.8)$$

G_m et b représentant respectivement le module de cisaillement de la matrice et le vecteur de Burgers de la dislocation.

1.2.3.3 Coefficients d'expansion thermique (CET)

En raison des variations du CET, un décalage de déformation volumétrique entre la matrice et les particules de renforcement peut apparaître lorsque le CMA est refroidi de la

température de traitement à la température ambiante. Des dislocations géométriquement nécessaires sont alors créées autour des particules de renforcement. Ce phénomène est fondée sur le mécanisme de renforcement de Taylor, qui décrit comment la présence de ces dislocations augmente la contrainte d'écoulement dans la matrice. La contrainte ($\Delta\sigma_{\text{CET}}$) est traduite par l'équation (1.9) lorsque la longueur d'une boucle de dislocation produite est considérée comme étant πd_p [27] :

$$\Delta\sigma_{\text{CET}} = \sqrt{3}\beta_{\text{CET}}G_m b \sqrt{\rho_{\text{CET}}} \quad (1.9)$$

avec :

$$\rho_{\text{CET}} = \frac{12V_p\Delta\alpha\Delta T}{(1 - V_p)bd_p} \quad (1.10)$$

où β_{CET} est le coefficient de renforcement des dislocations, V_p est la fraction volumique des particules de renforcement, ρ_{CET} est la densité des dislocations générée par la différence de **CET**, $\Delta\alpha$ est la différence de **CET** entre la matrice et les particules de renforcement, et ΔT est le changement de température.

1.2.3.4 Le renforcement "load-bearing"

La contribution directe au renforcement due à la présence de particules de renforcement (c'est-à-dire $V_p\sigma_p$, où σ_p est la limite d'élasticité des particules) s'explique par le processus de renforcement "load-bearing" [27]. En partant du principe que les particules de renforcement sphériques sont bien liées à la matrice, la limite d'élasticité des particules, σ_p , est de $\frac{1}{2}\sigma_m$, où σ_m est la limite d'élasticité de la matrice de **CMA**. Par conséquent, l'amélioration de la résistance du mécanisme de "load-bearing" $\Delta\sigma_{\text{load-bearing}}$ est exprimée selon l'équation :

$$\Delta\sigma_{\text{load-bearing}} = \frac{1}{2}V_p \cdot \sigma_m \quad (1.11)$$

1.3 Le système Al-B-Ti

Dans ce contexte d'alliages d'aluminium pouvant contenir un certain nombre d'éléments, le système ternaire Al-B-Ti est privilégié puisqu'il est en lien direct avec le système modèle nécessaire pour (Al)+TiB₂. Outre la phase principale TiB₂ de renfort, d'autres phases sont susceptibles d'apparaître lors de l'élaboration des alliages (cf. figure 1.6). Dans cette partie, pour préciser cela, il convient d'analyser les différents sous-diagrammes d'équilibre binaires qui lui sont associés, à savoir Al-B, Al-Ti et B-Ti.

1.3.1 Diagramme binaire Al-B

Concernant le diagramme binaire Al-B, on peut identifier six phases solides distinctes (cf. figure 1.8). Pour de fortes teneurs en aluminium et une température inférieure à 660.5°C se forme Al en solution solide. La phase AlB₂ apparaît pour des teneurs plus importantes en bore ($x_B \geq 66.6\%$) et pour $T \leq 980^\circ\text{C}$. Lorsque la teneur en bore est comprise entre $90\% \leq x_B \leq 100\%$, la phase AlB₁₀ peut alors se former pour $1600^\circ\text{C} \leq T \leq 1850^\circ\text{C}$ puis les phases αAlB_2 et βAlB_2 peuvent se constituer pour x_B légèrement supérieure. Pour finir, on note l'existence de la solution solide (B) pour une très faible solubilité de Al dans (B) et lorsque les températures sont inférieures à 2092°C.

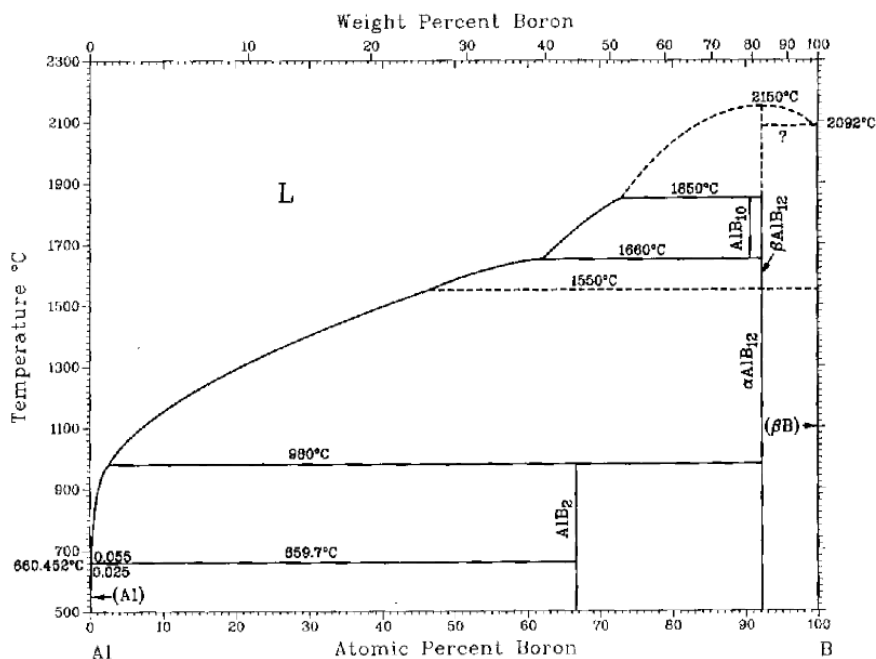


Figure 1.8: Diagramme de phases binaire expérimental Al-B [29].

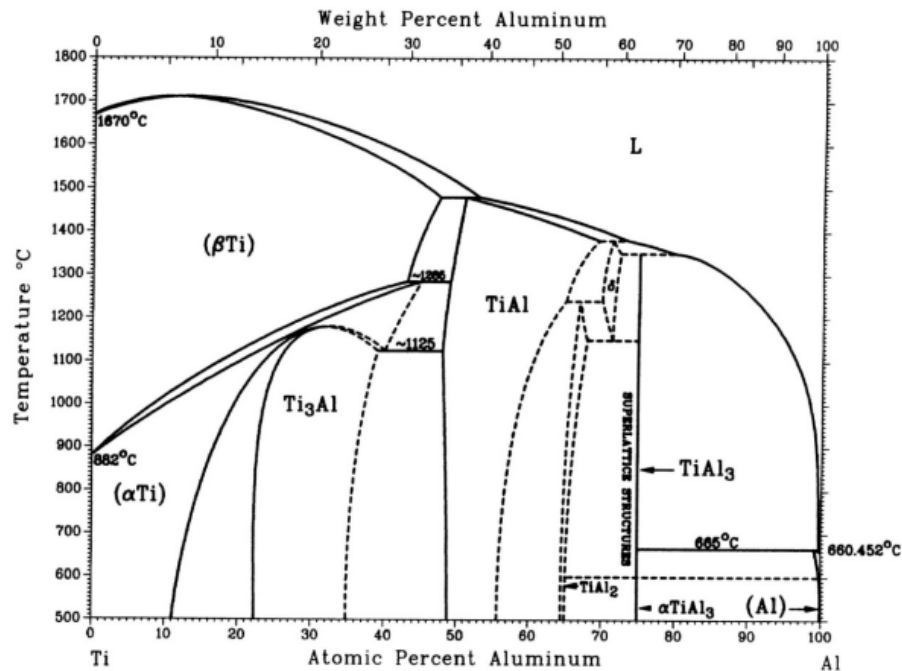


Figure 1.9: Diagramme de phases expérimental Al-Ti [30].

1.3.2 Diagramme binaire Al-Ti

Le diagramme binaire Al-Ti est représenté dans la figure 1.9, sur lequel on peut relever la présence de nombreuses phases solides. Aux faibles teneurs en Al, les phases d'équilibre existantes sont les solutions solides $(\alpha\text{-Ti})$ et $(\beta\text{-Ti})$ aux températures plus élevées. Pour des teneurs en aluminium plus importantes, des phases intermétalliques peuvent se former: Al_3Ti , TiAl , TiAl_2 et Ti_3Al . Enfin, le diagramme montre une faible solubilité en Ti dans la solution solide (Al).

1.3.3 Diagramme binaire B-Ti

Sur le diagramme binaire B-Ti représenté dans la figure 1.10, on constate la formation de six phases solides dont trois correspondent à des solutions solides ((αTi) , (βTi) et (βB)). Pour $x_B = 50\%$ se crée la phase TiB pour une température inférieure à 2200°C . Si on augmente la concentration en B, la phase Ti_3B_4 apparaît. Enfin, la phase TiB_2 se forme pour une concentration en B comprise entre 65 et 67 %, sa température de fusion étant d'environ 3225°C . Nous nous sommes intéressé dans un premier temps aux différents sous-systèmes binaires du système Al-B-Ti (Al-Ti, Al-B et B-Ti). Dans un second temps, il convient d'analyser le diagramme ternaire Al-B-Ti.

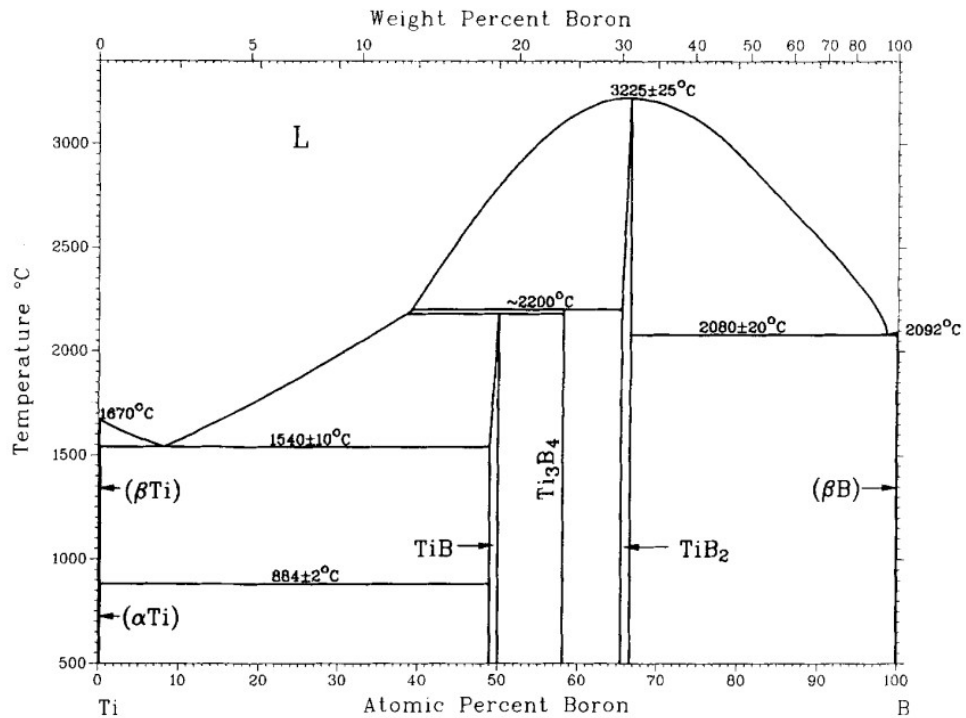


Figure 1.10: Diagramme de phases expérimental B-Ti [31].

1.3.4 Diagramme ternaire Al-B-Ti

La figure 1.11, qui présente les équilibres de phases dans Al-B-Ti, calculés à 1073 K par l'approche CALPHAD, démontre la parfaite miscibilité entre les deux diborures isostructuraux AlB_2 et TiB_2 , ainsi que l'apparition de deux polymorphes de TiAl_3 , ϵ et $\epsilon(1)$. D'après [32], plusieurs réactions mènent à TiB_2 , (Équations 1.12 à 1.14), ce processus réactionnel impliquant en outre la création de phases supplémentaires Al_3Ti et AlB_2 , dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 1.6. Il s'agit d'une matrice d'aluminium qui contient trois phases : TiB_2 , Al_3Ti et AlB_2 . Lorsqu'il est mélangé à des matrices métalliques, Al_3Ti et AlB_2 se dissolvent instantanément tandis que TiB_2 reste stable [33], expérience confortée par les travaux de [34] déclarant que les phases AlB_2 et Al_3Ti ne peuvent s'observer dans la matrice Al.



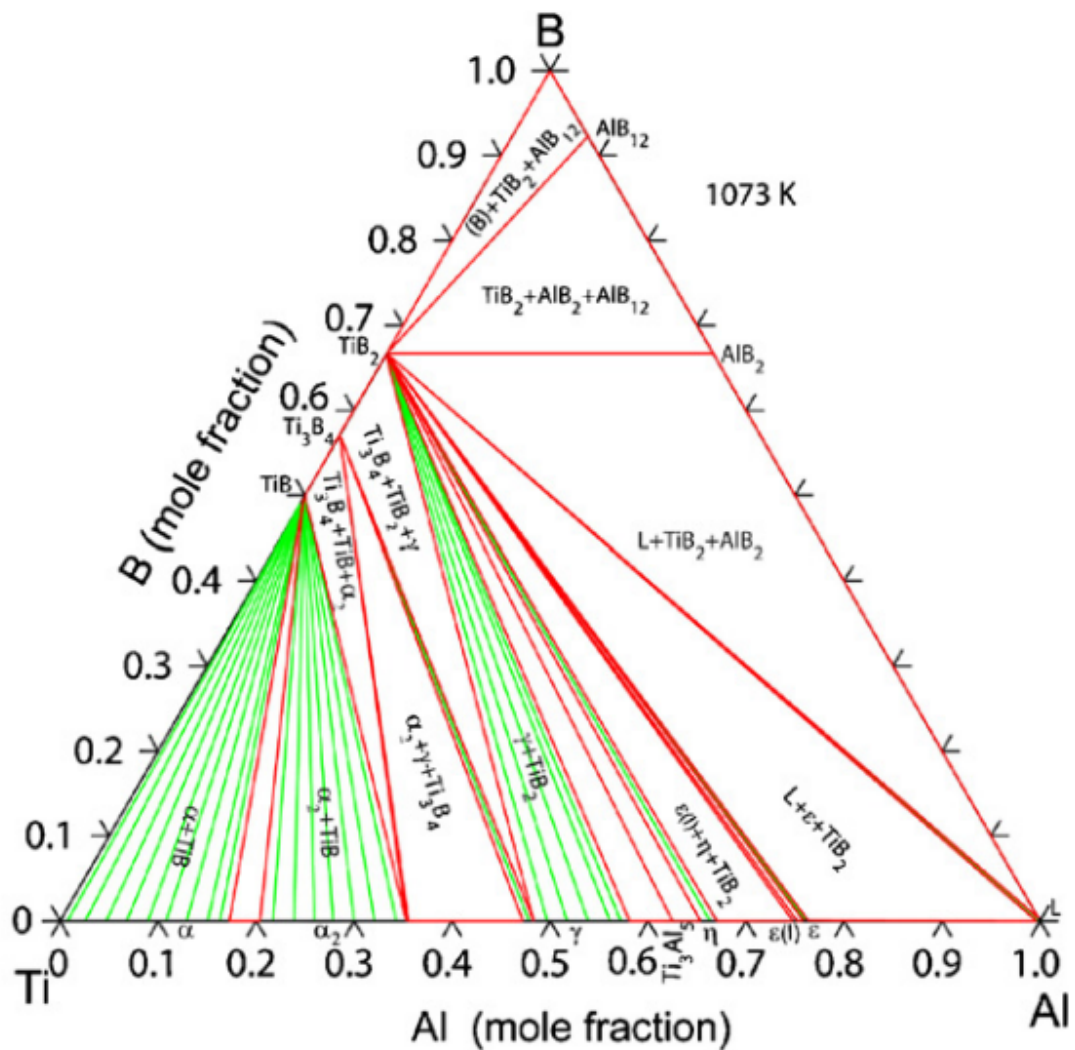
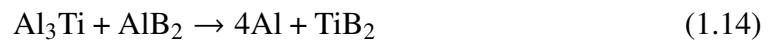


Figure 1.11: Diagramme de phases du système Al-B-Ti obtenu à l'aide de calculs CALPHAD pour une coupe isotherme à 1073 K [35].

Dans le système Al-B-Ti se forment des interfaces entre le composé TiB_2 est la matrice d'Al. Dans la partie suivante, c'est en commençant par le point de vue expérimental que

Tableau 1.6: Les différentes phases présentes dans le processus d'affinage de grains d'aluminium. Les données proviennent de [36].

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Atome	Sites	x	y	z
Al ₃ Ti	I4/mmm	a=3.848 Å	Al(1)	(2b)	0	0	0.500
	Carré	c=8.596 Å	Al(2)	(4d)	0	0.500	0.250
		Ti	(2a)	0	0	0	
Ti ₃ Al	P63/mmc	a=5.286 Å	Ti	(6h)	0.833	0.667	0.250
	Hexagonal	c=4.243 Å	Al	(2c)	0.333	0.667	0.250
TiAl	P4/mmm	a=4.005 Å	Al	(2e)	0	0.500	0.500
		c=4.070 Å	Ti	(1a)	0	0	0
		Ti	(1c)	0.500	0.500	0	
AlB ₂	P6/mmm	a=3.006 Å	Al	(1a)	0	0	0
	Hexagonal	c=3.252 Å	B	(2d)	0.333	0.667	0.500
AlB ₁₀	Cmcm	a=5.690 Å b=8.881 Å c=9.100 Å					
α-AlB ₁₂	P4 ₁ 2 ₁ 2	a=1.016 Å c=1.428 Å					
β-AlB ₁₂	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=1.662 Å b=1.754 Å c=1.018 Å					
TiB ₂	P6/mmm	a=3.030 Å	Ti	(1a)	0	0	0
		c=3.232 Å	B	(2d)	0.333	0.667	0.500
TiB	Pnma Orthorhombique	a=6.112 Å	B	(4c)	0.290	0.250	0.603
		b=3.054 Å	Ti	(4c)	0.177	0.250	0.123
		c=4.560 Å					
Ti ₃ B ₄	Immm	a=3.259 Å	B(1)	(4g)	0	0.375	0
		b=1.373 Å	B(2)	(4h)	0	0.444	0.500
		c=3.042 Å	Ti(1)	(2c)	0.500	0.500	0
		Ti(2)	(4g)	0	0.180	0	

les interfaces Al|TiB₂ seront présentées de façon détaillée.

1.4 Caractérisation expérimentale des interfaces Al|TiB₂

La figure 1.12 représente la caractérisation expérimentale des interfaces Al|TiB₂ par STEM-HAADF [34]. On distingue au niveau de chaque interface (basale, prismatique et pyramidale) la présence de dislocations. Par exemple, au niveau de l'interface prismatique, il est observé une correspondance de quatre plans (111) Al pour six plans (0001) TiB₂. En

revanche pour le cas de l'interface basale, le ratio entre les nombres de plans Al et TiB_2 en correspondance est nettement plus élevé. Selon l'orientation des facettes des particules de TiB_2 , différentes densités de dislocation de misfit ont été trouvées [19, 34]. En effet, les facettes basales $(0001)_{\text{TiB}_2}$ présentent un désaccord paramétrique léger avec la matrice (6.27%). En revanche, celui des facettes pyramidales $(01\bar{1}1)_{\text{TiB}_2}$ et prismatiques $(01\bar{1}0)_{\text{TiB}_2}$ est substantiellement plus élevé (30%). Il en résulte que les facettes pyramidales et prismatiques sont semi-cohérentes, tandis que les facettes basales peuvent être considérées comme cohérentes. Comme le degré de cohérence varie selon l'orientation de l'interface, la compréhension des propriétés des interfaces Al/ TiB_2 est difficile, et les simulations à l'échelle atomique peuvent donc apporter des informations utiles.

D'après [34], la phase η' est une phase qui se forme autour de la particule de TiB_2 et qui est constituée de cuivre, zinc et magnésium. En effet, dans la figure 1.13 qui représente les cartes EDS du système Al/ TiB_2 , on peut identifier les éléments chimiques de la phase η' qui se forme sur les facettes prismatiques et pyramidales du composé TiB_2 . Elle est identifiée comme étant $\text{Mg}(\text{Zn,Cu})_2$ dont les RO sont données dans le tableau 1.7. TiB_2 se forme dans la matrice d'Al selon des RO particulières. La plus commune dans la bibliographie [19, 37] est décrite par l'équation 1.15 :

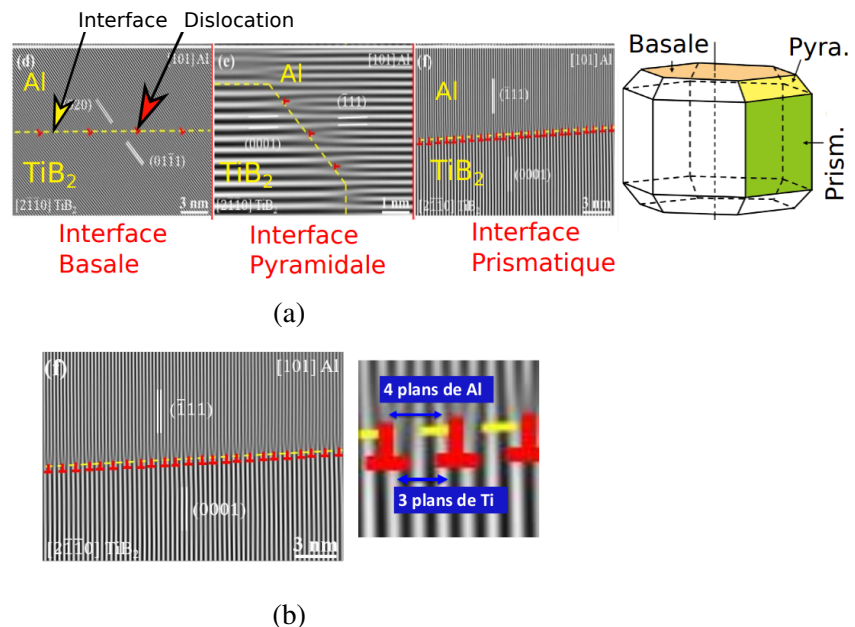


Figure 1.12: (a) Caractérisation expérimentale des interfaces Al/ TiB_2 par STEM-HAADF [34], (b) agrandissement sur les interfaces prismatiques Al/ TiB_2 et relation d'épitaxie entre les plans Al et TiB_2 .

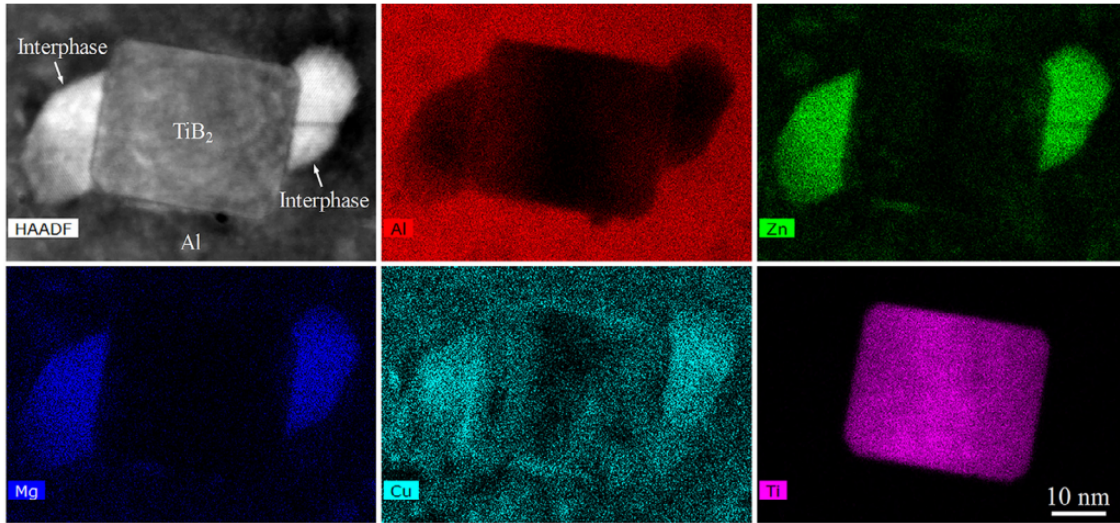


Figure 1.13: Image **STEM-HAADF** des interfaces Al/interphase/TiB₂ et cartes **EDS** élémentaires correspondantes pour Al, Zn, Mg, Cu et Ti [34], avec l'interphase qui est la phase d'interface.

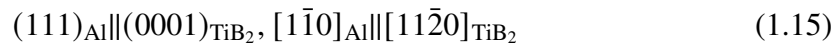


Tableau 1.7: Informations cristallographiques sur les interfaces impliquant la phase Mg(Zn,Cu)₂.

Type d'interface	Relations cristallographiques
[34] hexa/hexa	$[1\bar{1}00]_{Mg(Zn,Cu)_2} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{TiB_2}, (0008)_{Mg(Zn,Cu)_2} \parallel (01\bar{1}1)_{TiB_2}$
[34] hexa/CFC	$[1\bar{1}00]_{Mg(Zn,Cu)_2} \parallel [101]_{Al}, (11\bar{2}4)_{Mg(Zn,Cu)_2} \parallel (11\bar{1})_{Al}$

Après avoir étudié les interfaces Al|TiB₂ d'un point de vue expérimental, la prochaine section est consacrée aux aspects de modélisation des interfaces cohérentes. Comme il existe peu d'études sur le système Al-B-Ti, notre étude bibliographique est généralisée à divers systèmes d'interfaces hétérophases.

1.5 Simulations atomiques des interfaces hétérophases cohérentes

Le tableau 1.8 présente un résumé des énergies d'interfaces hétérophases cohérentes obtenues par modélisation à l'échelle atomique dans les travaux antérieurs pour les systèmes binaires et ternaires. Nous allons maintenant décrire plus en détail ces études.

1.5.1 Interfaces cohérentes dans les systèmes binaires

L'étude des interfaces cohérentes par modélisation à l'échelle atomique, et en particulier le calcul de leur énergie, est complexe, car l'excès d'énergie dû à la présence de l'interface inclut non seulement des effets chimiques locaux, mais également une contribution élastique due à la déformation des deux phases induite par les relations de cohérence. Alors qu'une famille réduite d'interfaces cohérentes hétérophases a déjà été étudiée par simulation [38], il faut noter que des ambiguïtés importantes subsistent parmi ces études disponibles. En considérant tout d'abord les systèmes binaires auxquels la majorité de ces travaux sont consacrés, ils peuvent être divisés en deux groupes, en fonction de la prise en compte ou non de l'élasticité. En ce qui concerne les travaux ignorant les effets élastiques, le plus ancien est lié aux interfaces Al|θ'-Al₂Cu [39]. Dans ce travail, les énergies d'interfaces ont été déterminées par dynamique moléculaire avec un potentiel **MEAM** et des conditions aux limites périodiques (**CLP**), conduisant à des énergies égales à 156 et 694 mJ/m² pour les interfaces cohérentes et semi-cohérentes respectivement. Ces conditions **CLP**, qui sont illustrées dans la figure 1.14, ne contiennent que deux interfaces et aucune surface libre dans la supercellule. De même, des interfaces cohérentes Ni|Ni₃Al avec un désaccord paramétrique de 1.3% ont été étudiées par une approche similaire (**MEAM, CLP**) [40]. Les énergies d'interfaces cohérentes obtenues sont comprises entre 290 et 312 mJ/m², cependant deux terminaisons (soit Ni pur notée I, soit Ni-Al mixte notée II) sont possibles du côté Ni₃Al de l'interface (cf. figure 1.15), ce qui conduit à des ambiguïtés sur les configurations d'interfaces possibles.

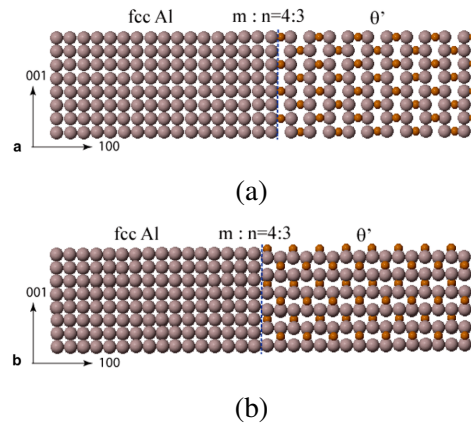


Figure 1.14: Supercellules relaxées du système Al|θ'-Al₂Cu pour (a) l'interface cohérente (100) et (b) l'interface semi-cohérente (001) dans le cas **CLP** [39].

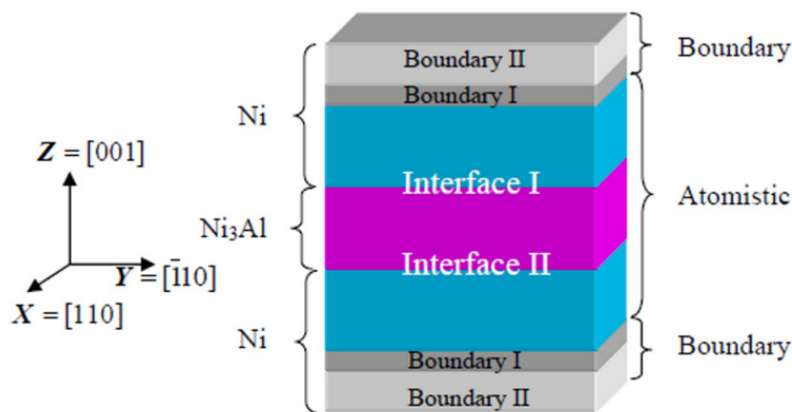


Figure 1.15: Représentation schématique du système Ni|Ni₃Al en **CLP** [40].

Si l'on se tourne vers les travaux sur les systèmes binaires dans lesquels les effets de l'élasticité ont été pris en compte, ces travaux adoptent tous la même approche, qui consiste à séparer l'énergie élastique de l'excès d'énergie dû spécifiquement aux interfaces dans des systèmes multicouches en **CLP** (cf. figure 1.16). Pour ce faire, des calculs sont effectués pour des multicouches de tailles variables, et la contribution énergétique proportionnelle au volume est identifiée comme étant celle associée à l'élasticité. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre suivant. Dans ce contexte, le système Al|θ'-Al₂Cu, avec des désaccords paramétriques de 0.68% et 5.1% pour les interfaces cohérentes et semi-cohérentes [41, 42], a été étudié par calculs ab initio, conduisant à des énergies d'interfaces respectivement égales à 235 et 615 mJ/m². Pour conclure cette

étude des interfaces cohérentes dans les systèmes binaires, les interfaces métal-hydrure ont également été étudiées dans le système H-Zr par des calculs ab initio. Pour l'hydrure γ' -ZrH complètement cohérent, une énergie d'interface basale (respectivement prismatique) de 65 mJ/m^2 (respectivement 35 mJ/m^2) a été obtenue tandis que pour la phase ζ , l'énergie d'interface prismatique est de 35 mJ/m^2 et l'énergie d'interface basale est très proche de 0 [43]. Toutes ces valeurs sont assez faibles en raison des structures cristallographiques très proches entre ces hydrures et la matrice de zirconium. Un étude similaire a été menée pour Zr γ -HZr [44]. En raison de sa structure quadratique, l'hydrure γ forme une interface basale cohérente avec la matrice (énergies de $179\text{-}410 \text{ mJ/m}^2$) et contient un réseau de dislocations partielles de Shockley dans ses interfaces prismatiques semi-cohérentes, conduisant à des énergies de $170\text{-}200 \text{ mJ/m}^2$ et $700\text{-}750 \text{ mJ/m}^2$ pour les cas cohérent et semi-cohérent respectivement.

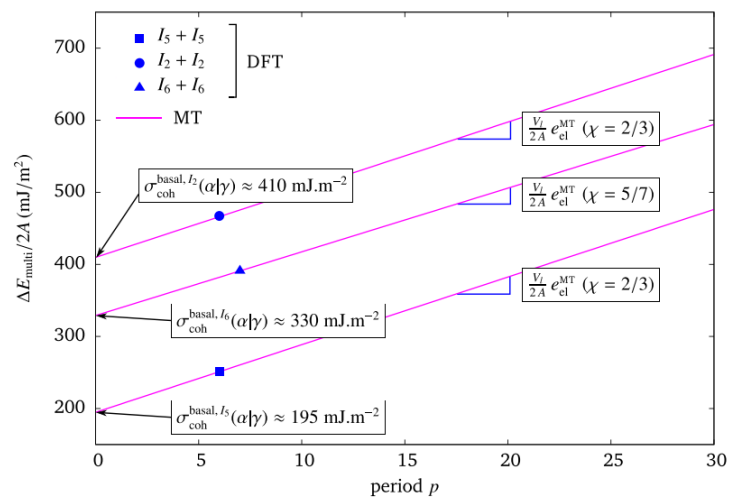


Figure 1.16: Énergie des multicouches utilisées pour la simulation des interfaces basales Zr γ -HZr en fonction de la taille des multicouches p , illustrant la séparation entre les contributions élastiques et interfaciales [44].

1.5.2 Interfaces cohérentes dans les systèmes ternaires

Lorsqu'on s'intéresse à des interfaces chimiquement plus complexes, on est confronté à une situation un peu plus délicate, en raison de la présence de (au moins) trois éléments chimiques et de seulement deux phases à l'interface, rendant difficile la détermination précise des conditions d'équilibre (potentiels chimiques) auxquelles l'interface est soumise. D'un point de vue pratique, dans le cas des systèmes ternaires, il n'est pas possible d'obtenir

une valeur unique de l'énergie d'interface, mais il est possible de ne faire dépendre ses variations que du potentiel chimique d'un seul élément du système. En raison de cette complexité, seules quelques interfaces cohérentes ternaires ont été étudiées par simulation à l'échelle atomique jusqu'à présent, à savoir Al|Mg₅Si₆, Al|SiO₂, Mg|TiB₂ et Al|TiB₂ [37, 45–48].

Concernant le traitement de l'élasticité propre aux interfaces cohérentes, les études relatives à ces systèmes ternaires sont presque toutes déficientes, sauf dans le cas de Al|Mg₅Si₆. Pour ce système, en effet, la méthodologie adoptée est assez similaire à celle suivie dans les travaux antérieurs dédiés aux cas binaires, incluant une distinction adéquate entre l'énergie élastique et l'énergie d'interface. En revanche, le traitement thermodynamique a été simplifié par l'utilisation de cellules de simulation contenant un nombre entier de mailles unitaires du composé Mg₅Si₆. Bien que cette hypothèse offre l'avantage d'obtenir une valeur bien définie de l'énergie d'interface, elle est contraignante car le respect strict de la stœchiométrie du composé empêche d'explorer des variations locales de composition au niveau de l'interface. Il peut en résulter que les configurations d'interfaces sélectionnées ne soient pas suffisamment optimisées. Pour surmonter cette difficulté, une approche différente a été employée dans les travaux précédents concernant les interfaces en présence de TiB₂ et SiO₂ [37, 46, 48]. En considérant les interfaces entre Al et TiB₂, leur stabilité dépend des potentiels chimiques de Ti et B. Bien que ces paramètres soient inconnus généralement en pratique, il est cependant possible de leur affecter un domaine de valeurs admissibles en utilisant des conditions d'équilibre interdisant la formation d'autres phases (α -Ti, α -B12, ...) supposées inexistantes (cf. figure 1.17). Si cette méthode, employée dans tous les travaux antérieurs sur Al|SiO₂, Mg|TiB₂ et Al|TiB₂ [37, 46–48], est rigoureuse et générale, son intérêt pratique est cependant quelque peu limité par le fait qu'elle ne fournit pas une valeur unique, mais seulement des plages de valeurs qui restent assez larges, ce qui rend difficile la détermination de la configuration d'interface optimale dans chaque cas.

Outre ces aspects thermodynamiques, plusieurs autres questions se posent encore à l'examen des travaux antérieurs sur les interfaces cohérentes dans les systèmes ternaires utilisées jusqu'ici Al|SiO₂, Mg|TiB₂ et Al|TiB₂. En ce qui concerne les interfaces dans Al|SiO₂, la seule étude antérieure disponible [46] utilise les calculs *ab initio* et des conditions aux limites de surfaces libres (CLS) (cf. figure 1.18). Le faible désaccord paramétrique (1%) entre Al et SiO₂ a conduit les auteurs à supposer que la contribution élastique peut être négligée, une hypothèse qui mériterait cependant une vérification plus

approfondie. De plus, ce travail contient certaines incohérences quant au choix de la terminaison supposée de SiO_2 à l'interface : bien que trois types de terminaisons (Si pur, un atome d'oxygène, deux atomes d'oxygène) soient a priori possibles, seule la terminaison avec un seul atome O a été considérée, alors que toutes les terminaisons d'interfaces doivent être déterminées. En fonction du potentiel chimique de l'oxygène, les énergies d'interfaces cohérentes $\text{Al}|\text{SiO}_2$ ainsi obtenues se situent dans l'intervalle $1.35 - 1.44 \text{ J/m}^2$ (cf. figure 1.17a). Un travail très similaire a été effectué récemment sur $\text{Mg}|\text{TiB}_2$ [47] en utilisant la même méthodologie (calculs ab initio, conditions aux limites de type **CLS**). Les auteurs ont considéré deux terminaisons possibles (soit Ti, soit B) du côté de TiB_2 , permettant d'aboutir à des énergies d'interfaces se situant dans l'intervalle $1.65 - 5.08 \text{ J/m}^2$ (cf. figure 1.17b). Comme pour $\text{Al}|\text{SiO}_2$, la contribution de l'élasticité n'a pas été prise en compte, bien que les interfaces $\text{Mg}|\text{TiB}_2$, supposées totalement cohérentes, présentent un désaccord paramétrique significatif (5.6%). Enfin concernant le système $\text{Al}|\text{TiB}_2$ qui va nous intéresser principalement dans la suite, des calculs d'énergies d'interfaces cohérentes $\text{Al}|\text{TiB}_2$ similaires, effectués dans deux études reposant sur des simulations de type **CLS**, ont conduit à des énergies dans les plages $1.03 - 3.23 \text{ J/m}^2$ [37] et $1.00 - 2.86 \text{ J/m}^2$ [48]. Il convient de noter que dans le travail [37], les systèmes de simulation utilisés impliquaient une seule interface ainsi que deux types différents de surfaces libres, à savoir Al et TiB_2 , ces conditions aux limites étant désignées par **CLS1** dans la suite (cf. chapitre 2). En revanche, dans le travail [48], les systèmes de simulation utilisaient des conditions aux limites différentes correspondant à deux interfaces hétérophases et deux surfaces d'aluminium identiques, désignées par **CLS2**. Cependant, l'emploi de ces conditions **CLS2** dans ce précédent travail a probablement impliqué la présence de deux interfaces non identiques, remettant en question la validité des énergies d'interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$ résultantes. Il faut noter que dans tous ces travaux antérieurs consacrés à $\text{Al}|\text{SiO}_2$, $\text{Mg}|\text{TiB}_2$ et $\text{Al}|\text{TiB}_2$, les énergies d'interfaces obtenues sont toujours supérieures à 1 J/m^2 , ce qui est remarquablement élevé pour des interfaces cohérentes.

1.5.3 Le problème du choix des potentiels chimiques pour les énergies d'interfaces dans les systèmes ternaires – Cas particulier de $\text{Al}|\text{TiB}_2$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, une difficulté posée par le calcul des énergies d'interfaces hétérophases dans les systèmes chimiquement complexes (ternaires) impliquant des composés ordonnés concerne le choix des potentiels chimiques des éléments

constituant ces composés. Ce choix influe significativement sur les valeurs des énergies obtenues. Comme de plus il n'existe pas de manière simple de déterminer ces potentiels chimiques, ces quantités ont été traitées comme des paramètres dans la plupart des études impliquant ces composés. Cependant les gammes de valeurs autorisées pour les énergies d'interfaces restent souvent très larges (cf. figure 1.18) et il serait donc souhaitable d'obtenir des informations plus précises sur les potentiels chimiques. Bien qu'à notre connaissance, aucune étude précédente n'ait abordé ce point délicat, il est néanmoins possible de mentionner deux travaux portant sur la simulation *ab initio* de l'interface entre Al liquide et TiB_2 solide, dont les auteurs ont tenté de déduire des choix pertinents pour les potentiels chimiques de Ti et B [49, 50]. Plus précisément, leurs simulations en dynamique moléculaire *ab initio* ont en effet révélé qu'une mise en ordre locale de type cristallin impliquant plusieurs couches d'Al liquide près de la surface de TiB_2 se produit préférentiellement pour la terminaison Ti, ce qui suggère que cette terminaison possède un meilleur "pouvoir" de germination hétérogène lors de la solidification de l'aluminium (cf. figure 1.19). De cette conclusion, ces auteurs déduisent que TiB_2 devrait présenter un excès global de Ti, permettant de situer précisément les potentiels chimiques. Pour arriver à cette conclusion, ces auteurs avancent le fait qu'une terminaison préférentielle Ti aux surfaces de TiB_2 et interfaces Al| TiB_2 correspond à un excès de Ti dans le composé volumique TiB_2 (nous reviendrons sur ce point dans notre travail, cf. chapitre 3). Une autre étude consacrée au même type d'interface Al_{liquide}| TiB_2 [51], mais reposant sur une approche analytique d'isothermes d'adsorption, a également permis de conclure que le "pouvoir" de germination de l'aluminium solide sur les particules de TiB_2 devrait augmenter avec la teneur en Ti de ce composé. À notre avis, ces auteurs abordent le problème à l'envers : en effet ce ne sont pas les interfaces qui se formeraient préférentiellement avec la terminaison Ti afin de favoriser la germination de Al solide, mais c'est plutôt la germination de Al solide qui se produit plus ou moins facilement selon les terminaisons des interfaces préexistantes, c'est-à-dire les interfaces formées lors de la cristallisation des particules de TiB_2 dans le bain initial d'Al liquide (alliages-maîtres de type Al-Ti-B ou alliages "complets" incluant les éléments d'addition Mg, Zn et Cu - le processus d'élaboration décrit à la figure 1.6), dont les teneurs initiales en Ti et B fixent les potentiels chimiques, et sélectionnent donc les types d'interfaces qui se formeront préférentiellement (terminaisons Ti ou B). Enfin, l'hypothèse de potentiels chimiques de Ti et B correspondant à un excès de Ti dans TiB_2 est également suggérée par le fait que les alliages maîtres Al-B-Ti (en particulier Al-5Ti-1B [23, 33]) présentent fréquemment un excès global de Ti par rapport à la stœchiométrie de TiB_2 . Néanmoins, comme nous l'avons mentionné précédemment (cf. section 1.2.1.2), il convient

de souligner que les particules de TiB_2 ne sont pas toujours obtenues par la voie des affineurs de grains : les récents processus d'élaboration des **CMA** (analogues aux alliages 7075Al renforcés par TiB_2) ont plutôt impliqué une méthode in situ de sel mixte [19] induisant une composition de TiB_2 inconnue. De l'ensemble de ces travaux, nous pouvons conclure que la détermination de la composition de TiB_2 et des potentiels chimiques de Ti et B demeure un problème complexe. Sa résolution pourrait passer par une étude plus précise de l'équilibre thermodynamique entre les particules de TiB_2 et l'alliage à base d'Al environnant. En se plaçant à l'échelle atomique, il serait nécessaire d'étudier de manière détaillée les propriétés de TiB_2 , en particulier de sa structure de défauts ponctuels, via l'approximation des défauts ponctuels indépendants (**ADPI**) [52], une approche déjà employée pour divers composés ordonnés [52–56] ainsi que pour MgZn_2 [17], et qui pourrait être pertinente dans le contexte des alliages Al-B-Ti.

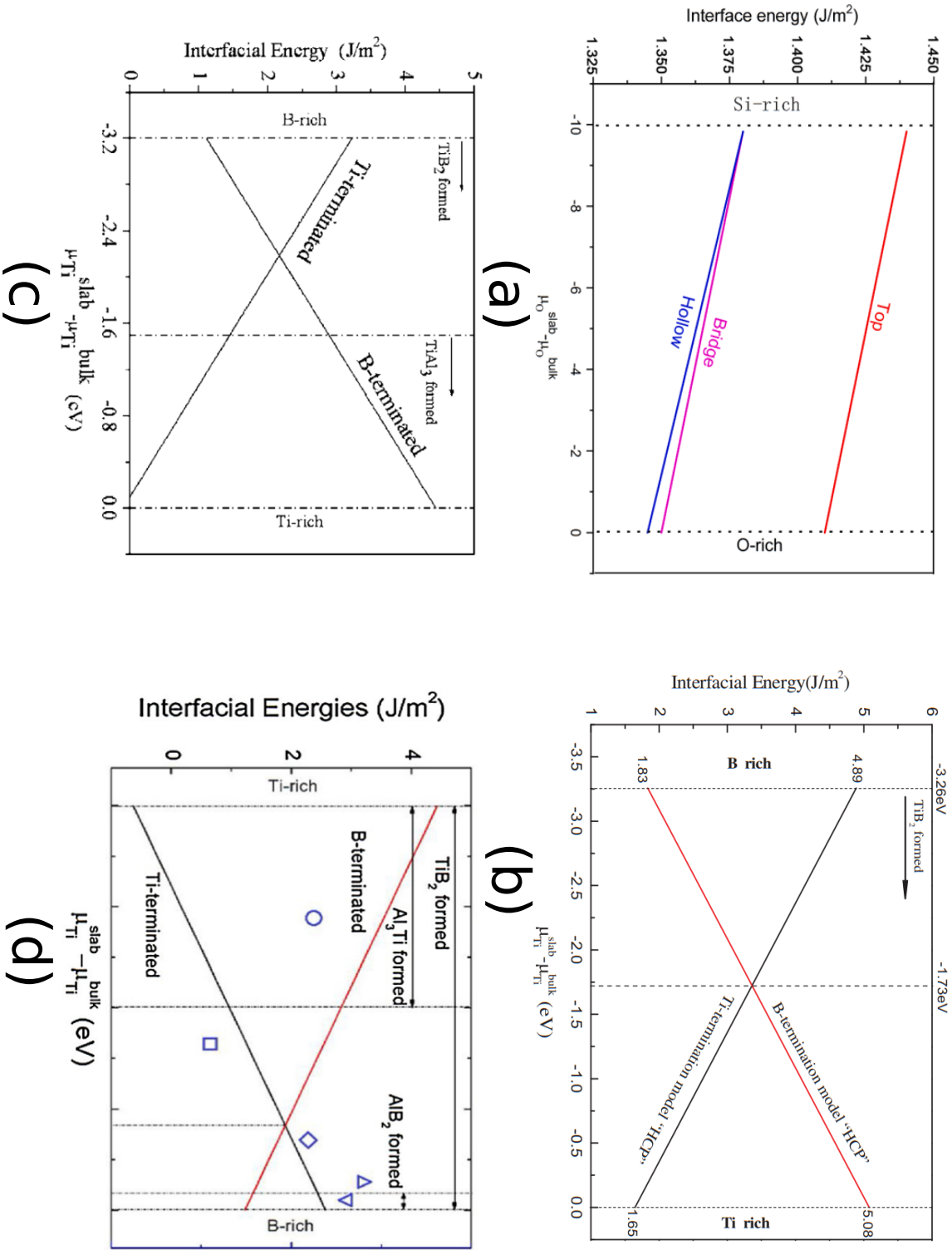


Figure 1.17: Énergies des interfaces des systèmes (a) Al|SiO₂, (b) Mg|TiB₂, (c) et (d) Al|TiB₂ du potentiel chimique d'un élément chimique [37, 46, 48].

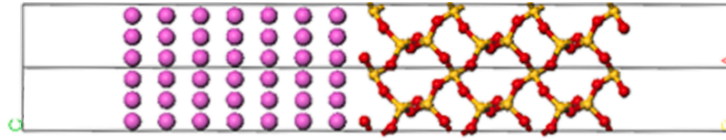


Figure 1.18: Vue latérale de l'interface Al|SiO₂ possédant une couche de 10 Å de vide. Les boules roses, rouges et jaunes représentent les atomes de Al, O et Si, respectivement. Les conditions aux limites sont de type **CLS1** [46].

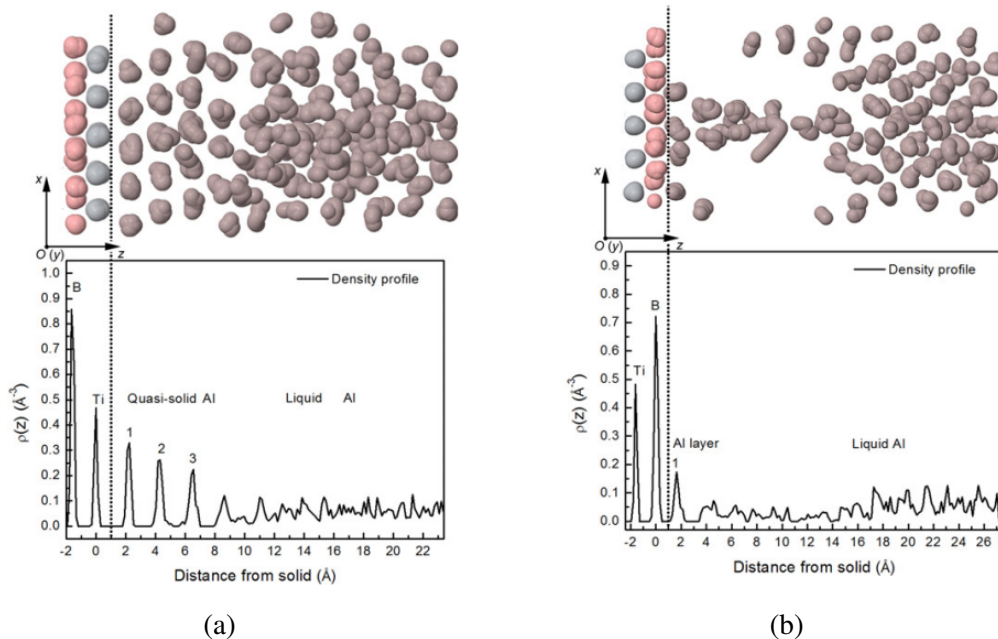


Figure 1.19: Profils de densité perpendiculairement à l'interface (coordonnée Z) et clichés instantanés de simulation atomique ab initio pour l'interface Al_{liquide}|TiB₂ de terminaison (a) Ti et (b) B à 931 K. Les symboles roses, gris et marrons correspondent respectivement aux atomes B, Ti et Al [49].

Tableau 1.8: Énergies d'interfaces pour différents systèmes et méthodes (revue bibliographique).

Système	Méthode	Nature d'interface	Prise en compte de l'élasticité	Type de conditions aux limites utilisées	Plans en correspondance	Orientation de l'interface	Énergie d'interface (en mJ/m ²)
Binaire	MEAM	cohérent	non	CLP	basale	$(001)_{Al} (100)_{AlCu_2-\theta'}$	156 [39]
		semi-cohérent	oui			$(001)_{Al} (001)_{AlCu_2-\theta'}$	235 [41, 42]
		cohérent	non			$(001)_{Al} (100)_{AlCu_2-\theta'}$	694 [39]
		cohérent	oui			$(001)_{Al} (001)_{AlCu_2-\theta'}$	615 [41, 42]
	DFT	cohérent	non		$(001)_{Ni} (001)_{Ni_3Al}$	290-312 [40]	
		cohérent	oui		prismatique	0 [43]	
		cohérent	oui		basale	35 [43]	
		semi-cohérent	oui		prismatique	65 [43]	
		cohérent	oui		basale	35 [43]	
		semi-cohérent	oui		prismatique	170-200 [44]	
Ternaire	DFT	cohérent	non	CLS1	basale	$(0001)_{HZr} (111)_{\alpha Zr}$	700-750 [44]
		cohérent	oui			prismatique	179-410 [44]
		cohérent	oui			basale	313-316 [45]
		cohérent	oui			basale	286-327 [45]
	DFT	cohérent	non		$(130)_{Al} (100)_{Mg_5Si_6}$	276 [45]	
		cohérent	oui		$(001)_{Al} (010)_{Mg_5Si_6}$	1350-1440 [46]	
		cohérent	oui		$(320)_{Al} (001)_{Mg_5Si_6}$	1650-5080 [47]	
		cohérent	non		$(111)_{Al} (0001)_{SiO_2}$	1030-3230 [37]	
		cohérent	non		$(0001)_{Mg} (0001)_{TiB_2}$	1000-2860 [48]	
		cohérent	non		$(111)_{Al} (0001)_{TiB_2}$		

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à une recension aussi exhaustive que possible des études disponibles concernant (i) les alliages d'aluminium, (ii) les composés tels que TiB_2 qui y sont introduits pour leur renforcement, et (iii) les interfaces résultantes proposées dans ces alliages d'aluminium renforcés. Ce chapitre nous a permis de souligner les quelques limites de ces études, notamment en ce qui concerne (i) les interfaces hétérophases et la méthodologie appliquée pour calculer leurs énergies; (ii) la connaissance insuffisante des propriétés thermodynamiques des phases impliquées dans les **CMA**. Nous proposons donc d'examiner ces deux aspects dans les chapitres qui suivent.

Chapitre 2

Aspects méthodologiques

Sommaire

2.1	Introduction à la mécanique quantique	55
2.1.1	L'équation de SCHRÖDINGER pour un système à plusieurs corps	56
2.1.2	L'approximation de BORN et OPPENHEIMER	57
2.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité	58
2.2.1	Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN	59
2.2.2	Les équations de KOHN et SHAM	59
2.2.3	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	60
2.2.4	Le théorème de BLOCH	62
2.2.5	La base d'ondes planes	62
2.2.6	Les pseudopotentiels	63
2.2.7	Détails relatifs aux calculs ab initio effectués sur Al-B-Ti	63
2.3	Modélisation des composés ordonnés	65
2.3.1	Principe	65
2.3.2	Cas d'un composé binaire avec addition	67
2.4	Critères de stabilité des interfaces	69
2.4.1	Énergies de surfaces	69
2.4.2	Énergies d'interfaces non cohérentes	70
2.4.3	Énergies des multicouches Al TiB ₂ cohérentes	70
2.4.4	Travail d'adhésion	72

2.5	Potentiels chimiques dans le système Al-B-Ti	72
2.6	Théorie micro-élastique	74
2.6.1	Tenseur des déformations propres associé à la transformation Al \rightarrow TiB ₂	74
2.6.2	Densité d'énergie élastique	78
2.6.3	Détermination du paramètre de maille à l'interface	81

Ce chapitre présente les différents aspects méthodologiques employés dans cette thèse, à savoir :

- les méthodes *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de densité) qui permettent d'effectuer les simulations à l'échelle atomique (plus précisément, de calculer l'énergie).
- les méthodes thermodynamiques qui déterminent le domaine d'existence de la phase TiB_2 dans le système Al-B-Ti, en particulier (i) la description des diverses phases via l'approximation des défauts ponctuels indépendants (TiB_2 , Al, AlB_2), (ii) la thermodynamique des interfaces permettant d'obtenir les critères de stabilité des interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$.
- la théorie de la micro-élasticité, qui permet de prendre en compte le caractère cohérent de ces interfaces.

2.1 Introduction à la mécanique quantique

L'histoire de la mécanique quantique débute lors des nombreuses études consacrées aux rayonnements des corps noirs vers la fin du XIX^{ème} siècle en raison des difficultés d'interprétation reposant sur les principes de la mécanique classique, plus particulièrement avec ce que l'on appelle la "catastrophe ultraviolette" pour qualifier le désaccord qui régnait à ce moment-là entre les conclusions des principales expériences et la physique classique. On peut citer la loi de WIEN, qui prétend que la longueur d'onde maximale de la lumière d'un corps noir est inversement proportionnelle à sa température. Cette loi décrit l'émission spectrale d'un corps noir, mais est valable uniquement pour des longueurs d'onde suffisamment courtes, les résultats au-delà étant erronés et incohérents par rapport aux observations expérimentales, alors que la loi de RAYLEIGH est un concept efficace uniquement pour les grandes longueurs d'onde. En 1900, PLANCK [57] étudie les corps noirs et détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique de celui-ci. Il introduit l'idée de quantification de l'énergie, en supposant que l'énergie émise par un atome quittant un état excité est quantifiée, et parle alors de quantas de lumière. C'est la solution au problème de la "catastrophe ultraviolette". Ces résultats contredisent totalement les hypothèses de la mécanique classique, qui suggère un continuum d'état. En 1905, EINSTEIN [58] étudie l'effet photo-électrique et reprend les notions de quantas d'énergie abordées par PLANCK. Il en déduit la nature corpusculaire de la lumière et stipule

qu'elle peut être séparée en une onde et en un flux de particules appelés photons. En 1924, BROGLIE [59] généralise ce concept de dualité onde-corpuscule à l'ensemble des objets microscopiques tels que les électrons ou les protons. En 1925, SCHRÖDINGER [60] invente la mécanique ondulatoire et formule une généralisation des résultats de BROGLIE en introduisant sa fameuse équation.

2.1.1 L'équation de SCHRÖDINGER pour un système à plusieurs corps

Les propriétés locales d'un matériau sont étroitement liées à sa structure électronique, à savoir les fonctions d'ondes du matériau dont les carrés des modules correspondent à la probabilité de présence de l'électron. Pour décrire la structure électronique d'un matériau, il suffit de résoudre l'équation fondamentale établie en 1925 par SCHRÖDINGER [60] pour un système à plusieurs corps :

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.1)$$

où \vec{r}_i est l'ensemble des coordonnées électroniques, \vec{R}_I est l'ensemble des coordonnées des ions, ψ est la fonction d'onde totale à plusieurs corps du système, E est l'énergie totale du système. Supposons un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux décrit par la fonction d'onde $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$ d'énergie E . L'opérateur hamiltonien H s'écrit alors selon l'équation :

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

$$= T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

Où i et j repèrent les électrons, I et J indiquent les noyaux, \hbar est la constante de PLANCK réduite, aussi appelée constante de DIRAC ($1,054 \cdot 10^{-34}$ J.s), m et M sont respectivement la masse de l'électron et celle du noyau, alors que $+Z_I e$ et $+Z_J e$ dénotent respectivement les charges du I^{me} et J^{me} noyau. Les deux premiers termes concernent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, tandis que les trois derniers termes sont liés aux différents potentiels d'interactions électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Cependant la complexité de cette équation ne permet pas de la résoudre analytiquement. Plusieurs approximations sont donc nécessaires.

2.1.2 L'approximation de BORN et OPPENHEIMER

L'approximation de BORN et OPPENHEIMER, aussi nommée approximation adiabatique [61], est la première étape dans la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER. Elle consiste à découpler le mouvement des atomes de celui des électrons, car les électrons sont très petits comparés aux noyaux et se déplacent donc plus rapidement. Les noyaux sont considérés comme immobiles par rapport aux électrons qui sont très rapides. De fait, la fonction d'onde totale $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ peut être approchée comme le produit des fonctions d'onde des noyaux et des électrons :

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi_{ion}(\{\vec{r}_i\}) \cdot \psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.3)$$

avec $\psi_{ion}(\vec{R}_I)$ la fonction d'onde des noyaux, $\psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ la fonction d'onde des électrons qui dépend de \vec{R}_I . L'hamiltonien peut s'écrire comme la somme des contributions des noyaux d'une part et des électrons du système d'autre part :

$$H = H_{ion} + H_{el} \quad (2.4)$$

avec :

$$H_{ion} = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (2.5)$$

et :

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{ext} \quad (2.6)$$

où H_{ion} et H_{el} sont respectivement les hamiltoniens de la contribution des noyaux et des électrons, V_{ext} représente le potentiel agissant sur les électrons et généré par les noyaux et s'exprime par l'équation :

$$\begin{aligned}
V_{ext} &= \sum_{i,I} V_I(|\vec{r}_i - \vec{R}_I|) \\
&= E_I - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

avec :

$$E_I = \sum_{I < J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{2.8}$$

Les noyaux étant considérés comme immobiles, leurs contributions cinétiques sont donc négligées et leur potentiel d'interaction est considéré comme une constante notée E_I . L'équation de SCHRÖDINGER de la partie électronique s'écrit :

$$H_{el}\psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \tag{2.9}$$

L'approximation de BORN et OPPENHEIMER présente un degré de difficulté moindre pour aborder l'équation de SCHRÖDINGER, "l'équation électronique" (2.9). En raison de leur interaction mutuelle, la nouvelle fonction d'onde totale du système dépend de la position de tous les électrons et ne peut pas être dissociée des contributions de chaque particule. En pratique, pour un système de n électrons, la fonction d'onde $\psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ pour ce système est déterminée par $3n$ variables spatiales. Lorsque la dimension du système augmente, la complexité du problème croît rapidement. La théorie de la fonctionnelle de la densité offre une solution à ce problème.

2.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Plutôt que de traiter la fonction d'onde de $3n$ variables, $\psi_{el} = \psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$, la densité électronique de l'état fondamental $n(\vec{r})$ de seulement 3 variables peut être considérée [62] :

$$n(\vec{r}) = \int |\psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r} \tag{2.10}$$

Le cœur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est contenu (i) dans

deux théorèmes fondamentaux établis par HOHENBERG et KOHN [63], (ii) dans l'approche, simplifiée et opérationnelle, formulée ensuite par KOHN et SHAM [64].

2.2.1 Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN

HOHENBERG et KOHN se sont appuyés sur le postulat de Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système pourraient être déterminées à partir de sa densité électronique, pour produire les deux théorèmes fondamentaux de la **DFT**. Le premier théorème établit le caractère bijectif de la relation entre l'énergie E d'un système et sa densité $n(\vec{r})$, c'est-à-dire que la correspondance entre ces deux termes est **unique** à une constante additive près. La fonctionnelle F décrivant cette bi-univocité est la suivante :

$$E = F[n(\vec{r})] \quad (2.11)$$

ils affirment que c'est la densité électronique à l'état fondamental qui minimise cette fonctionnelle :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n(\vec{r})} \right)_{n=n_0} = 0 \quad (2.12)$$

2.2.2 Les équations de KOHN et SHAM

KOHN et SHAM sont parvenus à formuler cette fonctionnelle d'énergie. Pour cela, ils remplacent le système d'électrons en interaction soumis à un potentiel externe par un système fictif sans interaction. Cela se traduit par l'équation suivante :

$$F[n(\vec{r})] = F_{\text{commu}}[n(\vec{r})] + F_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.13)$$

avec F_{commu} la fonctionnelle qui regroupe tous les termes d'énergie cinétique et d'interactions, le terme d'échange-corrélation F_{XC} qui regroupe tous les termes non identifiables, et inclut des ajustements d'énergie cinétique. KOHN et SHAM déterminent un processus numérique itératif pour résoudre les états propres (cf. figure 2.1).

Il ne s'agit alors que d'estimer la densité électronique initiale \vec{n}_0 et de la faire converger jusqu'à ce que l'énergie du système soit minimisée [64], en passant par le calcul du

potentiel effectif de KOHN et SHAM puis en résolvant les équations associées. Cependant, la valeur exacte du terme d'échange-corrélation F_{XC} étant inconnue, l'une des options d'approximation en **DFT** consiste à employer des fonctionnelles d'échange-corrélation, telles que l'approximation de la densité locale ou encore celle du gradient généralisé.

2.2.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

L'algorithme qu'ont proposé KOHN et SHAM, essentiel à la **DFT**, est très lié à la fonctionnelle d'échange-corrélation choisie. Ce terme étant inconnu, il est donc nécessaire de recourir à nouveau à des approximations.

2.2.3.1 l'approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (**LDA**), la densité électronique est traitée localement comme un gaz d'électrons **uniforme**. L'énergie d'échange-corrélation $F_{XC}(n)$ peut être ainsi définie selon l'équation :

$$F_{XC}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\vec{r}) f_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.14)$$

Le paramètre f_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz uniforme, qui est obtenue par méthode de Monte-Carlo quantique [65]. En pratique, la **LDA** peut parfois donner des résultats très éloignés de l'expérience. A titre d'exemple, le magnétisme est mal traité [66].

2.2.3.2 Les approximation de gradient généralisé

En réalité, la prise en compte de la non-uniformité de la densité électronique d'un système par la **LDA** est déficiente. Il faut prendre en compte le fait que les fonctions d'échange-corrélation sont également influencées par le gradient de densité $\nabla n(\vec{r})$. On utilise dans ce contexte la **GGA**, ou approximation du gradient généralisé, qui est représentée par la relation :

$$F_{XC}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\vec{r}) f_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) dv \quad (2.15)$$

Plusieurs fonctionnelles ont été développées pour l'échange et la corrélation telles que les formes de PERDEW, BURKE et ERNZERHOF (**PBE**) [67] et PERDEW et WANG (PW91) [68].

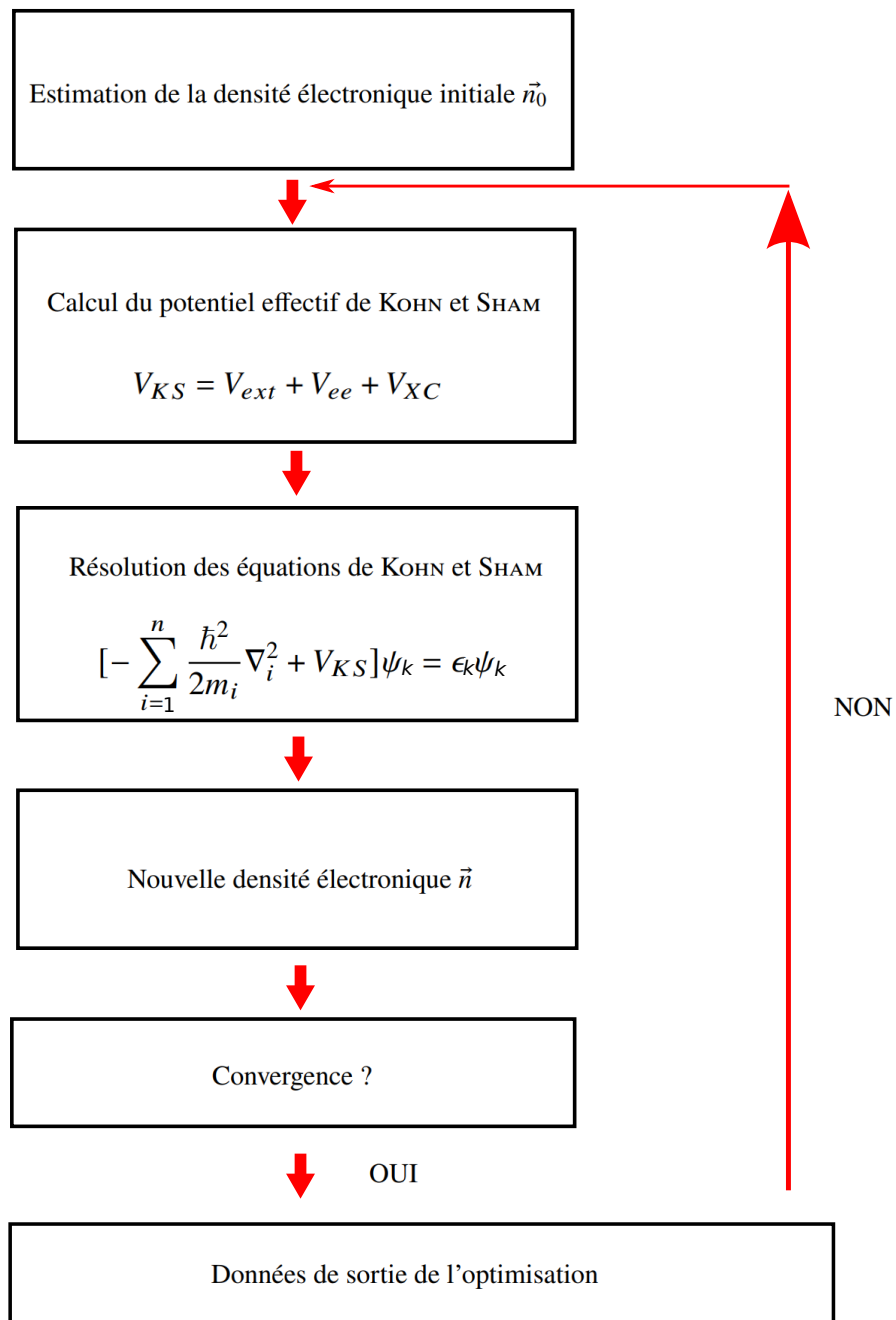


Figure 2.1: Illustration du processus auto-cohérent de résolution des équations de KOHN et SHAM.

2.2.4 Le théorème de BLOCH

Pour les matériaux cristallins, il est encore possible de simplifier les équations de KOHN et SHAM. En effet, le réseau cristallin est caractérisé par sa périodicité \vec{R} dans les trois directions de l'espace. Ainsi, pour un potentiel extérieur V_{ext} agissant sur les électrons, on peut écrire :

$$V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Dans ce cadre, le théorème de BLOCH stipule que les solutions des équations (2.9), c'est-à-dire les fonctions d'ondes monoélectroniques, peuvent être décrites comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et d'une fonction d'onde de même périodicité que le potentiel extérieur périodique :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

où n correspond à l'indice de bande et \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque, qui correspond à la première zone de Brillouin du potentiel périodique. Le théorème de Bloch ramène le problème d'un nombre infini d'électrons à un problème impliquant simplement le nombre d'électrons dans la supermaille. Le volume du système cristallin examiné est inversement proportionnel à la densité de points \vec{k} dans l'espace réciproque. La précision du calcul peut alors être améliorée en augmentant la taille de la supermaille. Néanmoins, l'augmentation de celle-ci entraîne également une augmentation du temps de calcul. De nombreuses méthodes ont été développées, comme par exemple la méthode de Monkhorst et Pack [69] qui consiste à n'utiliser que des points \vec{k} symétriques.

2.2.5 La base d'ondes planes

Pour sa détermination, la fonction d'onde monoélectronique peut être représentée dans une base discrète d'ondes planes. En principe, il faut développer les ondes planes à l'infini pour bien décrire cette fonction. En pratique, on doit se limiter à une base finie qui est fixée par l'énergie de coupure E_c . Plus cette énergie est grande, plus le calcul devient précis mais lourd.

2.2.6 Les pseudopotentiels

Les propriétés des solides sont surtout liées aux électrons de valence, ce qui pousse encore à simplifier les équations précédentes de KOHN et SHAM. Cette méthode est souvent nommée approximation du "cœur gelé" [70]. Elle consiste à prendre en compte uniquement les électrons de valence, et à considérer les électrons de cœur comme gelés, réduisant ainsi les interactions. Pour décrire ces électrons de valence, plusieurs approches existent. Les deux types de pseudopotentiels les plus courants sont : les pseudopotentiels à norme conservée (**NCPP**) et ultra-doux (**USPP**). Les **NCPP** imposent la restriction selon laquelle le rayon de coupure utilisé pour l'intégration de la densité électronique totale doit correspondre à la densité électronique de tous les électrons, tandis que les **USPP** assouplissent cette condition, nécessitant moins d'ondes planes pour décrire leurs pseudo-fonctions d'onde. La dernière approche est à base mixte : il s'agit de la méthode "Projector augmented wave" (**PAW**) [71], un mélange entre les deux approches précédentes (méthodes "tous électrons" et "approche pseudopotentiels") qui se fonde sur la transformation de Fourier de la fonction d'onde de la méthode tous électrons par une onde plus douce. Les calculs sont plus simples et rapides. C'est la raison pour laquelle, nous avons choisi d'utiliser la méthode **PAW** dans cette thèse.

2.2.7 Détails relatifs aux calculs ab initio effectués sur Al-B-Ti

Dans le présent travail, les calculs ab initio sont effectués avec le logiciel **VASP** (version VASP.5.4.1). L'approximation du gradient généralisé (**GGA**) [72] dans la forme fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (**PBE**) [67] est utilisée pour la description de l'échange-corrélation. L'énergie de coupure des ondes planes est choisie égale à 500 eV. L'intégration dans la zone de Brillouin est faite par la méthode de Methfessel-Paxton [73]. Le maillage en points \vec{k} est réalisé avec le schéma de Monkhorst-Pack [69] et est Γ -centré pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Les grilles de points \vec{k} utilisées sont respectivement $18 \times 18 \times n_3$ (avec $n_3 \in [1, 3]$), et $16 \times 16 \times 16$, $18 \times 18 \times 18$, et $18 \times 18 \times 18$ pour les interfaces Al|TiB₂ et les phases volumiques TiB₂, Al et AlB₂ (cf. figures 2.2 et 2.3). Toutes les minimisations d'énergie incluent l'optimisation des positions atomiques, ainsi que de la forme et du volume de la supercellule. L'énergie totale est calculée en utilisant la méthode du tétraèdre avec les corrections de Blöchl [71], la convergence vers des valeurs inférieures à 10^{-3} eV/atome étant assurée. Pour Ti, B et Al, les électrons de valence considérés dans les pseudopotentiels sont $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ (Ti), $2s^2 2p^1$ (B) et $3s^2 3p^1$ (Al). Le magnétisme n'a pas été pris en compte dans ce travail car les systèmes étudiés

ne présentent pas de magnétisme. Les structures atomiques sont visualisées avec VESTA ([74]).

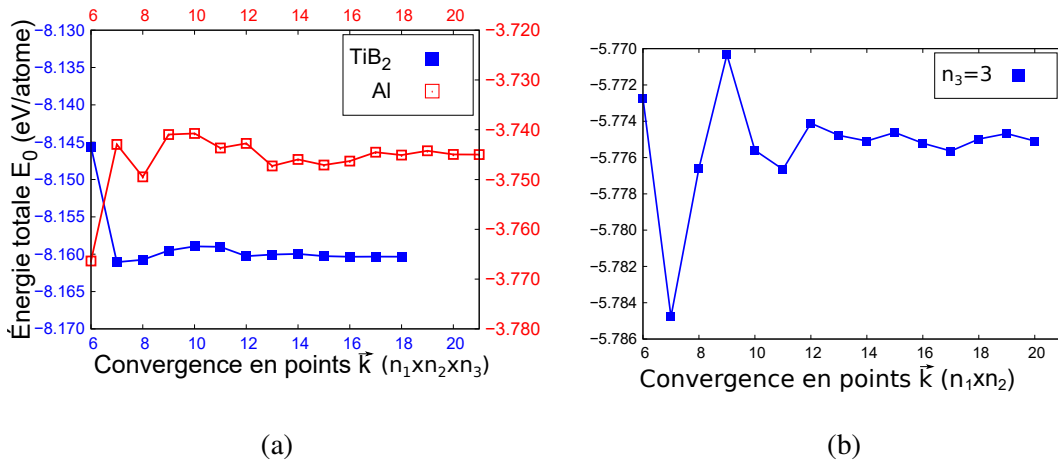


Figure 2.2: Convergence en points \vec{k} (a) des phases Al et TiB₂ et (b) des interfaces Al|TiB₂.

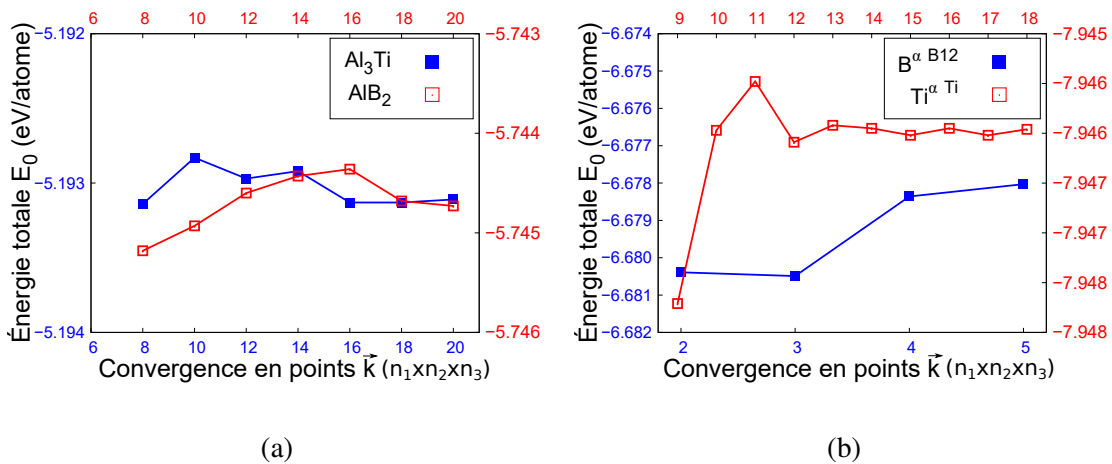


Figure 2.3: Convergence en points \vec{k} (a) des phases Al₃Ti et AlB₂ et (b) de Ti et B.

Les méthodes ab initio qui viennent d'être brièvement décrites permettent d'obtenir l'énergie pour toute configuration atomique, et servent de fondement à l'étude, en premier lieu pour les modélisations thermodynamiques décrites dans la section suivante. Dans celle-ci, nous introduisons la méthode de l'approximation des défauts ponctuels indépendants qui sera utile dans l'analyse des comportements des phases dans les systèmes Al-B-Ti.

2.3 Modélisation des composés ordonnés

Dans les matériaux cristallins, les défauts ponctuels sont d'une grande importance puisqu'ils régissent les propriétés thermodynamiques et de diffusion. Dans les intermétalliques, qui sont souvent binaires ou ternaires, les différents constituants sont placés de manière organisée et ordonnée. On parle ici d'ordre à longue distance. Les sites peuvent être occupés par l'une ou l'autre des espèces de l'alliage, dont chacun de ces sites possède un sous-réseau (positions de WYCKOFF). Dans de tels composés (e.g. TiB_2), les sites cristallins, associés à un sous-réseau particulier (positions de Wyckoff), peuvent être occupés par l'une ou l'autre des espèces chimiques, y compris les divers éléments d'additions (e.g. Al dans TiB_2). En raison de la complexité résultante, ces composés sont souvent modélisés comme des « composés-lignes », c'est-à-dire en ignorant l'effet des déviations par rapport à la stœchiométrie. Dans ce contexte, une façon commode de modéliser les composés ordonnés via leurs défauts ponctuels est d'utiliser la méthode **ADPI** (l'approximation des défauts ponctuels indépendants), une approche présentée dans des travaux précédents [52, 75]. Cette méthode, dont l'hypothèse fondamentale est l'indépendance entre les défauts ponctuels autour de la stœchiométrie, repose sur des éléments de thermodynamique statistique que nous allons discuter dans la suite. Certaines limites sont cependant à mentionner, en particulier le fait que l'**ADPI** n'est valable que pour de petites quantités de défauts. Il est nécessaire d'éviter les interactions énergétiques entre défauts proches voisins. Une température élevée (cette température varie selon l'alliage étudié) accentuera la concentration des défauts et générera des défauts thermiques, favorisant ces interactions. Les écarts à la stœchiométrie augmentent également le nombre de défauts (défauts structuraux à la stœchiométrie) et augmentent les interactions. Cette approche, conçue en premier lieu pour les composés ordonnés, s'applique également aux solutions solides (diluées), et sera donc employée pour Al(B,Ti) dans ce qui suit dans le chapitre 4. Cette méthode sera appliquée dans le chapitre 4.

2.3.1 Principe

Le solide est représenté comme étant constitué de zones sans défaut (cristal parfait) et de zones affectées par les défauts (cf. figure 2.4). Ce modèle implique plusieurs variables internes, le volume v_0 par maille des zones sans défaut, M le nombre total de mailles, N_d les nombres de défauts de différents types d , V_d le volume de la zone définie par un nombre fixe de mailles m_d autour du défaut d .

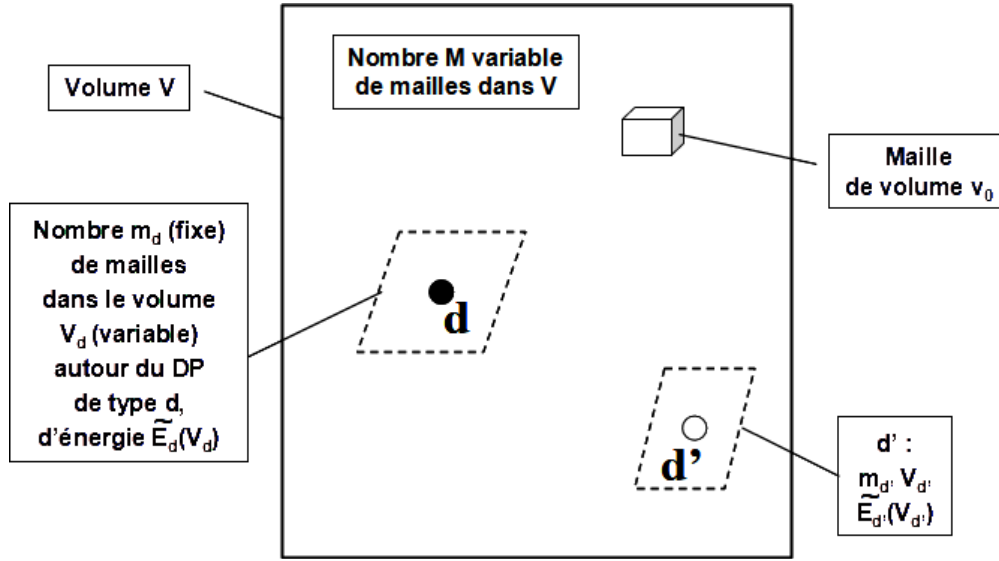


Figure 2.4: Modèle de solide avec défauts ponctuels utilisé dans la méthode **ADPI**.

Les systèmes offrant un intérêt pratique sont le plus souvent soit les systèmes fermés, c'est-à-dire sans échange de matière avec l'extérieur mais en équilibre thermique et mécanique (plus communément assimilés aux conditions NPT), soit les sous-systèmes ouverts avec des échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur (conditions μVT à volume constant). En thermodynamique statistique, l'équilibre est atteint en minimisant les quantités partielles \tilde{G}_{NPT} et $\tilde{\Omega}_{\mu VT}$ qui sont associées respectivement à l'enthalpie libre et au potentiel grand canonique :

$$G_{NPT} = E - TS + PV \quad ; \quad \Omega_{\mu VT} = E - TS - \mu_i N_i \quad (2.18)$$

et

$$G_{NPT} = -k_B T \ln Z_{NPT} \quad ; \quad \Omega_{\mu VT} = -k_B T \ln Z_{\mu VT} \quad (2.19)$$

avec k_B la constante de BOLTZMANN et Z la fonction de partition de l'ensemble.

Il est nécessaire de formuler l'énergie E du système en utilisant des paramètres qui peuvent être calculés ab initio. Une approximation intéressante consiste à postuler la linéarité de E par rapport aux nombres de défauts (indépendance énergétique des défauts) du système considéré, dans la mesure où tout développement d'ordre supérieur rend les

calculs inextricables :

$$\tilde{E}(v_0, M, \{N_d\}, \{V_d\}) \approx M\tilde{e}_0(v_0) + \sum_d N_d E_d(v_0, V_d) \quad (2.20)$$

Après avoir exprimé l'énergie, il faut à présent exprimer E_d , toujours suivant les paramètres disponibles dans les calculs ab initio. Cette énergie, nommée énergie grand canonique, représente la création du défaut d dans le cristal parfait :

$$E_d(v_0, V_d) = \tilde{E}_d(V_d) - m_d \tilde{e}_0(v_0) \quad (2.21)$$

Sous les conditions NPT , par analogie, il faut exprimer le volume, mais cette fois la formulation est exacte :

$$V \text{ ou } \tilde{V} = Mv_0 + \sum_d N_d V_d(v_0, V_d) \quad (2.22)$$

$$\text{avec } V_d(v_0, V_d) = \tilde{V} - m_d \tilde{v}_0$$

2.3.2 Cas d'un composé binaire avec addition

Soit un composé binaire ordonné $A_a B_b I$ avec un élément d'addition I et un nombre R de sous-réseaux. À l'état stœchiométrique, c'est-à-dire en l'absence de défauts, R_A et R_B sous-réseaux sont occupés respectivement par les constituants A et B tandis que les autres sous-réseaux sont inoccupés. Les nombres d'atomes des espèces A , B , I et de lacunes sur les R sous-réseaux sont respectivement définis par N'_A , N'_B , N'_I et N'_L . Le nombre de sites sur le sous-réseau r est exprimé par $N^r = M p_r$ avec p_r le nombre de sites r par maille. Pour faciliter l'écriture, on définira les ensembles de sous-réseaux suivants.

$$\rho_A \equiv \{r \leq R_A\}, \quad \rho_B \equiv \{R_A < r \leq R_A + R_B\}, \quad \rho_I \equiv \{r > R_A + R_B\} \quad (2.23)$$

L'énergie de ce composé est de la forme :

$$\begin{aligned} \tilde{E} = M\tilde{\epsilon}_0 + \sum_{r \in \rho_A} [N_B^r E_B^r + N_L^r E_L^r + N_I^r E_I^r] + \sum_{r \in \rho_B} [N_A^r E_A^r + N_L^r E_L^r + N_I^r E_I^r] \\ + \sum_{r \in \rho_I} [N_A^r E_A^r + N_B^r E_B^r + N_I^r E_I^r] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Il est également possible d'exprimer l'entropie de configuration du système $\tilde{S} = -k_B M X$ avec :

$$\begin{aligned} X = \sum_{r \in \rho_A} p^r [x_B^r \ln x_B^r + x_L^r \ln x_L^r + x_I^r \ln x_I^r] + \sum_{r \in \rho_B} p^r [x_A^r \ln x_A^r + x_L^r \ln x_L^r + x_I^r \ln x_I^r] \\ + \sum_{r \in \rho_I} p^r [x_A^r \ln x_A^r + x_B^r \ln x_B^r + x_I^r \ln x_I^r] + \sum_{r=1}^R p^r z^r \ln z^r \end{aligned} \quad (2.25)$$

et :

$$z^r = 1 + x_B^r + x_L^r + x_I^r (r \in \rho_A) \quad z^r = 1 + x_A^r + x_L^r + x_I^r (r \in \rho_B) \quad z^r = 1 + x_A^r + x_B^r + x_I^r (r \in \rho_I) \quad (2.26)$$

L'équilibre du système dans les conditions μVT correspond à la minimisation du potentiel partiel grand canonique $\tilde{\Omega}$. On pose :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_{L\delta}^r \equiv \exp[-\beta(H_L^r + \mu_\delta)] & (r \in \rho_{A,B}) \\ \alpha_{BA}^r \equiv \exp[-\beta(H_B^r + \mu_A - \mu_B)] & \alpha_{IA}^r \equiv \exp[-\beta(H_I^r + \mu_A - \mu_I)] \quad (r \in \rho_A) \\ \alpha_{AB}^r \equiv \exp[-\beta(H_A^r + \mu_B - \mu_A)] & \alpha_{IB}^r \equiv \exp[-\beta(H_I^r + \mu_B - \mu_I)] \quad (r \in \rho_B) \\ \alpha_A^r \equiv \exp[-\beta(H_A^r - \mu_A)] & \alpha_B^r \equiv \exp[-\beta(H_B^r - \mu_B)] \quad \alpha_I^r \equiv \exp[-\beta(H_I^r - \mu_I)] \quad (r \in \rho_I) \end{array} \right. \quad (2.27)$$

$$Y_A^r \equiv 1 + \alpha_{BA}^r + \alpha_{LA}^r + \alpha_{IA}^r \quad Y_B^r \equiv 1 + \alpha_{AB}^r + \alpha_{LB}^r + \alpha_{IB}^r \quad Y_I^r \equiv 1 + \alpha_A^r + \alpha_B^r + \alpha_I^r \quad (2.28)$$

avec $\beta = 1/k_B T$, $\delta = A$ pour $r \in \rho_A$, $\delta = B$ pour $r \in \rho_B$. Les quantités de défauts sont

simplement exprimées comme suit :

$$\begin{cases} r \in \rho_A & x_B^r = \alpha_{BA}^r / Y_A^r & x_L^r = \alpha_{LA}^r / Y_A^r & x_B^r = \alpha_{IA}^r / Y_A^r \\ r \in \rho_B & x_A^r = \alpha_{AB}^r / Y_B^r & x_L^r = \alpha_{LB}^r / Y_B^r & x_I^r = \alpha_{IB}^r / Y_B^r \\ r \in \rho_I & x_A^r = \alpha_A^r / Y_I^r & x_B^r = \alpha_B^r / Y_I^r & x_I^r = \alpha_I^r / Y_I^r \end{cases} \quad (2.29)$$

Après avoir présenté les deux principales approches telles que la **DFT** et la méthode **ADPI**, la section suivante présente les méthodologies appliquées pour les critères de stabilité des interfaces.

2.4 Critères de stabilité des interfaces

Dans cette partie, nous tenterons de présenter les principaux critères de stabilité des interfaces puisque ces critères sont importants pour juger de leur stabilité. Ainsi, nous allons introduire les énergies de surfaces. Dans un deuxième temps, nous discuterons des énergies des interfaces. Nous commencerons par décrire le cas général des interfaces non cohérentes, puis nous nous focaliserons sur les interfaces cohérentes qui sont le sujet de notre étude et qui sont actuellement très peu décrites dans la bibliographie. Nous détaillerons la méthode utilisée pour déterminer judicieusement cette énergie d'interface, en tenant compte de son caractère cohérent. Nous verrons ensuite comment calculer le travail d'adhésion, qui est employé dans la bibliographie comme élément de comparaison, mais là encore, nous tiendrons compte du caractère cohérent de ces interfaces, qui est négligé dans la bibliographie.

2.4.1 Énergies de surfaces

L'énergie de surface de chaque phase $\phi=(\text{Al},\text{TiB}_2)$ peut être exprimée comme suit :

$$\gamma^\phi = \frac{1}{2A} (E_{\text{tot}}^\phi - \sum_i n_i \mu_i^\phi) \quad (2.30)$$

où E_{tot}^ϕ représente l'énergie ab initio totale de la supercellule ϕ à p couches avec surfaces libres, μ_i^ϕ correspond au potentiel chimique de l'espèce i (Al, Ti ou B) dans la phase ϕ et n_i le nombre d'atomes de type i dans le système. Le facteur 2 vient de la présence de deux interfaces, chacune d'aire A . Afin d'assurer une bonne convergence, l'énergie de chaque surface est calculée pour des nombres croissants p de couches $(111)_{\text{Al}}$ ou $(0001)_{\text{TiB}_2}$.

2.4.2 Énergies d'interfaces non cohérentes

Dans le cas général, l'énergie d'interface σ d'un système comportant une interface non cohérente d'aire A est définie par :

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_{\text{tot}}^{\text{inc}} - \sum_i n_i \mu_i) \quad (2.31)$$

où $E_{\text{tot}}^{\text{inc}}$ représente l'énergie ab initio totale du système avec interface non cohérente, laquelle n'inclut que la contribution locale de l'interface, et peut donc être calculée sans ambiguïté pour un nombre suffisant de couches comme dans la section 2.4.1. Le facteur 2 vient de la présence de deux interfaces, chacune d'aire A .

2.4.3 Énergies des multicouches Al|TiB₂ cohérentes

Pour obtenir des énergies appropriées dans les cas d'interfaces cohérentes, la contribution élastique doit être soustraite à l'énergie d'excès, définie comme la différence entre l'énergie totale du système contenant l'interface et la somme des énergies des phases volumiques. Pour résoudre ce problème, la méthode la plus fiable a priori [44] consiste à utiliser des multicouches, pour lesquelles l'excès d'énergie noté $\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi)$ dépend du nombre total (incluant les deux phases) p de couches Al, Ti ou B utilisé et de la fraction volumique χ de la phase TiB₂ ($\chi = \frac{V_{\text{TiB}_2}}{V_{\text{Al}} + V_{\text{TiB}_2}}$ où V_{TiB_2} et V_{Al} représentent les volumes des phases TiB₂ et Al dans la multicouche). $\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi)$ est donné par :

$$\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi) = E_{\text{tot}}^{\text{Al|TiB}_2} - \sum_i n_i \mu_i \quad (2.32)$$

$$= E_{\text{tot}}^{\text{Al|TiB}_2} - n_{\text{Al}} \mu_{\text{Al}} - n_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} - n_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2} \quad (2.33)$$

avec $E_{\text{tot}}^{\text{Al|TiB}_2}$ l'énergie totale du système contenant l'interface Al|TiB₂ après relaxation. Toutes ces quantités dépendent de p et de χ . Trois types différents de supercellules ont été adoptés pour évaluer cet excès d'énergie. Le premier type de supercellule, appelé **CLP**, contient un "bloc" d'Al et un "bloc" de TiB₂ sans vide et est périodique dans chaque direction. La seconde, appelé **CLS1**, contient également un "bloc" de Al et un "bloc" de TiB₂ avec un vide à l'extrémité de chaque bloc et implique ensuite des surfaces libres de Al et de TiB₂. Cette supercellule est similaire à celle employée dans [37]. Enfin, la troisième contient un "bloc" de TiB₂ entre deux "blocs" d'Al entourés par le vide, cette

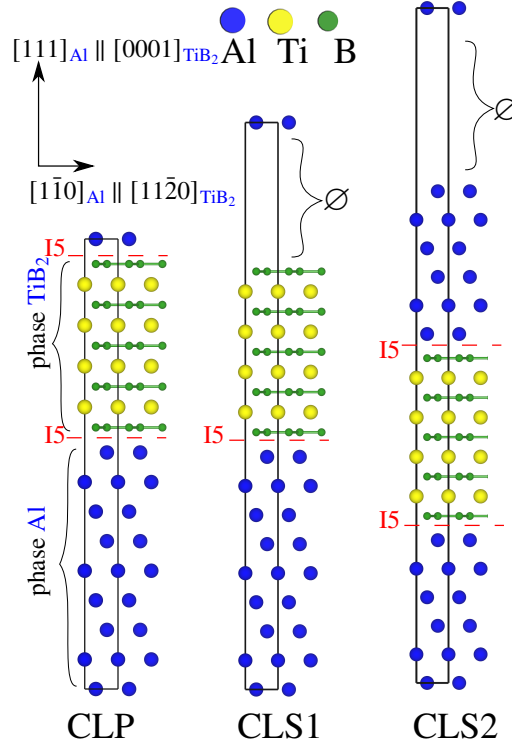


Figure 2.5: Illustration des trois types de conditions aux limites (**CLP**, **CLS1**, **CLS2**) adoptées dans ce travail dans le cas de la configuration I5. Les lignes pointillées rouges indiquent les positions de l'interface Al|TiB₂.

supercellule étant utilisée dans le travail [48] et étiquetée **CLS2** dans la suite. Ces trois types de supercellules sont utilisés dans ce travail et représentés dans la figure 2.5.

$\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi)$ peut être divisé en plusieurs contributions : l'énergie élastique $e_{\text{el}}(\chi)pV_l$, avec e_{el} la densité d'énergie élastique et V_l le volume moyen d'une couche, l'énergie d'interface σ et, selon le type de supercellule considéré, les énergies de surfaces libres de Al ou TiB₂. Les expressions suivantes (2.34) à (2.36) décrivent cette décomposition énergétique additive de l'excès d'énergie multicouche pour les différents systèmes (**CLP**, **CLS1** ou **CLS2**) :

$$\Delta E_{\text{multi}}^{\text{CLP}}(p, \chi) = 2A\sigma^{\text{CLP}} + e_{\text{el}}(\chi)pV_l \quad (2.34)$$

$$\Delta E_{\text{multi}}^{\text{CLS1}}(p, \chi) - A(\gamma_{(111)}^{\text{Al}} + \gamma_{(0001)}^{\text{TiB}_2}) = A\sigma^{\text{CLS1}} + e_{\text{el}}(\chi)pV_l \quad (2.35)$$

$$\Delta E_{\text{multi}}^{\text{CLS}2}(p, \chi) - 2A\gamma_{(111)}^{\text{Al}} = 2A\sigma^{\text{CLS}2} + e_{\text{el}}(\chi)pV_l \quad (2.36)$$

où A est l'aire d'une seule interface Al|TiB₂ dans chaque système simulé, $\gamma_{(111)}^{\text{Al}}$ et $\gamma_{(0001)}^{\text{TiB}_2}$ étant les énergies de surfaces libre des plans (111)_{Al} et (0001)_{TiB₂}. À partir des équations (2.34) à (2.36), après régression linéaire, les énergies d'interfaces peuvent être extraites en extrapolant le terme de gauche à $p = 0$, tandis que la pente donne la densité d'énergie élastique dans chaque cas.

2.4.4 Travail d'adhésion

Selon [37, 48], la stabilité des interfaces Al|TiB₂ peut être déduite du travail d'adhésion. Dans [37], il est défini comme suit :

$$W_{\text{ad}}^{\text{CLS}1}(\chi, p) = \frac{1}{A}(E_{\text{tot}}^{\text{Al}} + E_{\text{tot}}^{\text{TiB}_2} - E_{\text{tot}}^{\text{Al|TiB}_2}) \quad (2.37)$$

tandis que dans [48] :

$$W_{\text{ad}}^{\text{CLS}2}(\chi, p) = \frac{1}{2A}(2E_{\text{tot}}^{\text{Al}} + E_{\text{tot}}^{\text{TiB}_2} - E_{\text{tot}}^{\text{Al|TiB}_2}) \quad (2.38)$$

De plus amples détails sur ces quantités sont donnés dans l'annexe B. Nous avons décrit les méthodes permettant de connaître les propriétés des interfaces, mais il reste à déterminer les potentiels chimiques des espèces présentes. Afin d'éclaircir ce point, il est nécessaire de délimiter le domaine utile des potentiels chimiques à considérer, plus précisément celui qui correspond au domaine biphasé (Al)+TiB₂. Dans ce qui suit, nous présentons rigoureusement les méthodes adoptées pour déterminer ce domaine du système biphasé (Al)+TiB₂.

2.5 Potentiels chimiques dans le système Al-B-Ti

Les paramètres de maille et les constantes élastiques des phases volumiques TiB₂ et Al de groupes d'espace respectifs P6/mmm et Fm-3m, ont été déterminés par calculs ab initio, et sont présentés dans les tableaux A.1, A.2 et A.3 de l'annexe A. Pour TiB₂, les paramètres de maille calculés sont $a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} = 3.036 \text{ \AA}$ et $c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} = 3.232 \text{ \AA}$, ce qui est cohérent avec les données expérimentales ($a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} = 3.023 - 3.036 \text{ \AA}$ et $c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} = 3.226 - 3.231 \text{ \AA}$ [76]). Pour

Al **CFC**, le paramètre de maille calculé est $a_{\text{Al}}^{\text{eq}} = 4.0409 \text{ \AA}$ qui est également en parfait accord avec les données expérimentales $a_{\text{Al}}^{\text{eq}} = 4.04145 \text{ \AA}$ [77]. Les énergies de référence de Al **CFC**, B et Ti sont respectivement $E_{\text{réf}}^{\text{Al}} = -3,745 \text{ eV/atome}$, $E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-B12}} = -6,678 \text{ eV/atome}$ et $E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-Ti}} = -7.946 \text{ eV/atome}$ (cf. figures 2.2a et 2.3b). Les énergies de formation H_f (ou E_f) des différentes phases X_iY_j du système Al-B-Ti, avec X,Y=Ti, B ou Al, sont calculées comme suit :

$$E_f(X_iY_j) = (i + j)E_{\text{réf}}^{X_iY_j} - iE_{\text{réf}}^X - jE_{\text{réf}}^Y \quad (2.39)$$

où i et j représentent respectivement les nombres d'atomes X et Y, et $E_{\text{réf}}^{X_iY_j}$ correspond à l'énergie totale par atome du composé étudié après relaxation à pression nulle. Pour obtenir les énergies du titane et du bore, on choisit $\alpha\text{-B12}$ et $\alpha\text{-Ti}$ (cf. figure 2.3b). L'énergie de formation de TiB_2 calculée dans ce travail est de $-3,178 \text{ eV}$, ce qui est cohérent avec [37, 48, 78]. On calcule d'abord les énergies de références Al_3Ti et AlB_2 déterminée dans la figure 2.3a. L'énergie de formation de Al_3Ti obtenue avec l'équation (2.39) est de $-1,594 \text{ eV}$, ce qui correspond aux valeurs expérimentales [79–81] ou théoriques [37, 48]. L'énergie de formation de AlB_2 est également en bon accord avec les données théoriques [37, 48, 78], avec une valeur de $-0,135 \text{ eV}$.

Dans les calculs d'énergies d'interfaces, les potentiels chimiques sont nécessaires (voir ci-dessous). Dans les travaux précédents [37, 48], les conditions de stabilité de TiB_2 ont été déterminées uniquement en considérant l'absence des phases $\alpha\text{-Ti}$ et $\alpha\text{-B12}$. Cependant, d'après les expériences [34], AlB_2 et Al_3Ti ne se forme apparemment pas, mais ce point est sujet à discussion (cf. chapitre 4), et donc, ces phases sont également prises en compte dans notre travail afin de s'assurer que leur présence est effectivement interdite dans le traitement thermodynamique. Au total, le domaine de stabilité de TiB_2 évitant la formation de AlB_2 , Al_3Ti , $\alpha\text{-Ti}$ et $\alpha\text{-B12}$ s'exprime en fonction de $\Delta\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} - E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-Ti}}$ par l'équation suivante (annexe C) :

$$H_f(\text{TiB}_2) - H_f(\text{AlB}_2) \leq \Delta\mu_{\text{Ti}} \leq H_f(\text{Al}_3\text{Ti}) \quad (2.40)$$

ce qui, pour l'énergétique ab initio utilisée ici, donne numériquement :

$$-3.043\text{eV} \leq \Delta\mu_{\text{Ti}} \leq -1.594\text{eV} \quad (2.41)$$

L'équation (2.41) définit le domaine biphasé Al+TiB₂. Dans la suite, pour désigner la borne inférieure (respectivement supérieure) de ce domaine, correspondant à l'apparition de AlB₂ (resp. Al₃Ti), nous emploierons parfois la terminologie (fréquente dans la bibliographie) de " conditions limites riches en B " (resp. " riches en Ti ").

Pour calculer ΔE_{multi} dans les équations précédentes (2.34), (2.35) et (2.36), les potentiels chimiques de chaque espèce sont nécessaires au préalable. La principale difficulté concerne la détermination des potentiels chimiques de Ti et B dans la phase TiB₂. Comme ces quantités sont inconnues, l'approche qui permet de surmonter ce problème est d'utiliser le domaine biphasé Al+TiB₂ comme dans les études précédentes [37, 48, 78, 82]. Cependant, certaines incertitudes subsistent sur la méthodologie utilisée [37, 48] et le présent travail vise à apporter quelques éclaircissements.

Ainsi, dans cette partie, nous avons exposé la méthode permettant de s'affranchir du problème des potentiels chimiques pour la détermination des énergies d'interfaces en limitant ces valeurs au domaine biphasé Al+TiB₂. Ces énergies d'interfaces sont également calculées en extrayant de $\Delta E_{\text{multi}}(p, \chi)$ une quantité appelée densité d'énergie élastique. Dans la section suivante, nous calculons cette quantité d'une manière différente, puis de la comparer aux résultats de la méthode des multicouches.

2.6 Théorie micro-élastique

Dans cette partie, nous présentons la détermination analytique de la densité de l'énergie élastique contenue dans les phases de part et d'autre des interfaces cohérentes Al|TiB₂ en se servant de la théorie micro-élastique ($\mu\mathbf{E}$). A cette fin, nous utilisons la théorie micro-élastique, qui sera utilisée dans le chapitre 3.

2.6.1 Tenseur des déformations propres associé à la transformation Al→TiB₂

La détermination préliminaire du tenseur des déformations propres est essentielle pour calculer l'énergie élastique des structures multicouches contenant des interfaces Al|TiB₂. L'expression générale du tenseur des déformations propres est liée à la matrice \mathcal{F} de la transformation Al→TiB₂ par :

$$\epsilon^0 = \frac{\mathcal{F}^T \cdot \mathcal{F} - I}{2} \quad (2.42)$$

où I représente la matrice identité et \mathcal{F}^T est la transposée de \mathcal{F} . Pour obtenir la matrice \mathcal{F} , trois paires de vecteurs non coplanaires, définis par la **RO**, sont nécessaires :

$$\begin{cases} \mathcal{F}\left(\frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{\text{Al}}\right) = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]_{\text{TiB}_2} \\ \mathcal{F}\left(\frac{1}{2}[11\bar{2}]_{\text{Al}}\right) = [\bar{1}100]_{\text{TiB}_2} \\ \mathcal{F}\left(n\frac{1}{3}[111]_{\text{Al}}\right) = m\frac{1}{2}[0001]_{\text{TiB}_2} \end{cases} \quad (2.43)$$

où nous supposons que n plans $(111)_{\text{Al}}$ sont en correspondance avec m plans $(0001)_{\text{TiB}_2}$ (m est le nombre total de plans Ti et B, cf. figure 2.6). Différentes définitions d'une interface prismatique parfaitement cohérente peuvent être proposées, par exemple selon que (i) un plan Al est en correspondance avec un plan Ti ou B ($m = n$), ou (ii) un plan Al est en correspondance seulement avec un plan Ti ($n = m/2$). Cependant, expérimentalement, il est montré que les interfaces prismatiques sont semi-cohérentes [19, 34] (cf. figure 1.12), ce qui signifie que $n \neq m$ et $n \neq m/2$.

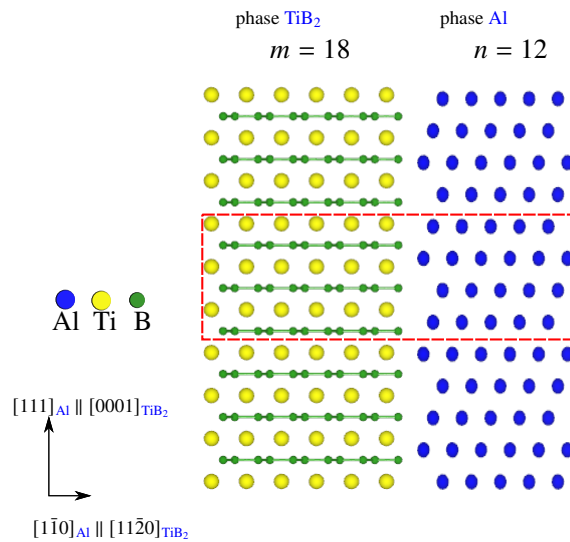


Figure 2.6: Représentation schématique de n plans $(111)_{\text{Al}}$ et m plans $(0001)_{\text{TiB}_2}$ en correspondance pour une interface semi-cohérente Al|TiB₂ où $m \neq n$. Les lignes pointillées délimitent une unité structurale de l'interface.

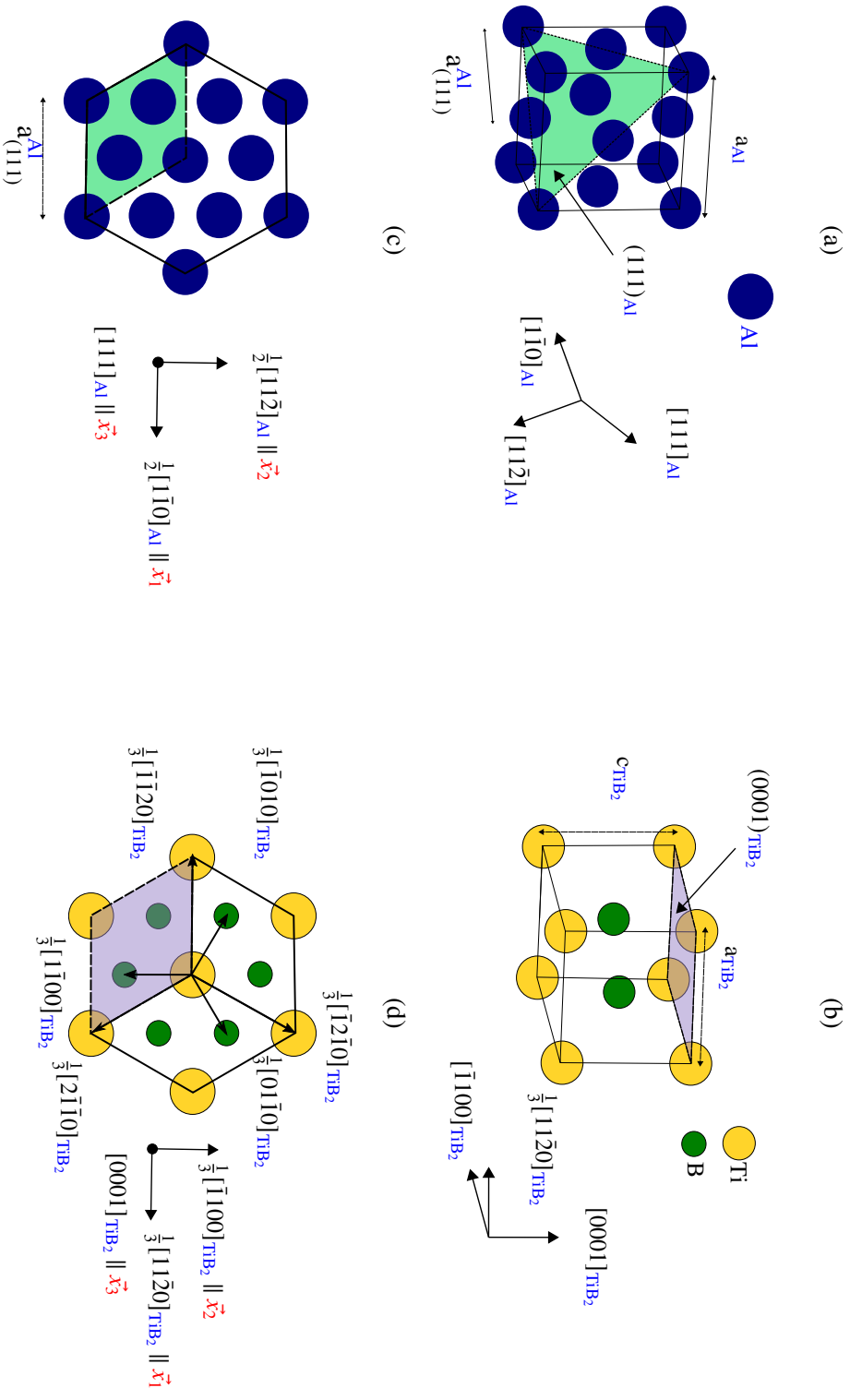


Figure 2.7: Structures cristallographiques des phases volumiques (a) Al et (b) TiB_2 . Projections basales de (c) Al selon la direction $[111]_{Al}$ et (d) TiB_2 selon la direction $[0001]_{TiB_2}$. Les losanges colorés en (c) et (d) sont en épitaxie. $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$ est la base orthonormale utilisée pour effectuer les calculs d'élasticité (cf. section 2.6).

Dans ce qui suit, tous les calculs sont effectués dans la base $\mathcal{R} = (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$ définie dans la figure 2.7. Les vecteurs non coplanaires introduits dans (2.43) sont exprimés dans cette base :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{\text{Al}} = \frac{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}{\sqrt{2}}\vec{x}_1 \\ \frac{1}{2}[11\bar{2}]_{\text{Al}} = \sqrt{3}\left(\frac{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}{\sqrt{2}}\right)\vec{x}_2 \\ \frac{1}{3}[111]_{\text{Al}} = d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}}\vec{x}_3 \end{cases} \quad (2.44)$$

avec $d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}{\sqrt{3}}$ qui correspond à la distance entre deux plans (111) dans Al non déformé (à l'équilibre) et :

$$\begin{cases} \frac{1}{3}[11\bar{2}0]_{\text{TiB}_2} = a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}\vec{x}_1 \\ [\bar{1}100]_{\text{TiB}_2} = \sqrt{3}a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}\vec{x}_2 \\ [0001]_{\text{TiB}_2} = c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}\vec{x}_3 \end{cases} \quad (2.45)$$

La matrice \mathcal{F} peut alors être déduite de :

$$\mathcal{F} \cdot \begin{pmatrix} \frac{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}\left(\frac{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}{\sqrt{2}}\right) & 0 \\ 0 & 0 & d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m}{n} \frac{1}{2} c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

il s'ensuit que :

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}\left(\frac{a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}\right) & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\left(\frac{a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \frac{m}{n} \frac{c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}}} \end{bmatrix}_{\mathcal{R}} \quad (2.47)$$

et à partir de (2.42) :

$$\epsilon^0 = \begin{bmatrix} \left(\frac{a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}\right)^2 - \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{a_{\text{Al}}^{\text{eq}}}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{2} \frac{m}{n} \frac{c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}}} \right)^2 - 1 \right) \end{bmatrix}_{\mathcal{R}} \quad (2.48)$$

En reportant dans l'équation (2.48) les valeurs des paramètres de maille de Al et de TiB₂ calculées dans ce travail (cf. tableau A.1), nous obtenons $\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = 6.447\%$. La valeur du rapport m/n peut être estimée en supposant qu'il annule ϵ_{33}^0 afin de minimiser l'énergie élastique :

$$\frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{2} \frac{m}{n} \frac{c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}}{d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}}} \right)^2 - 1 \right) = 0 \Rightarrow \frac{m}{n} = \frac{2d_{\text{Al}[111]}^{\text{eq}}}{c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}} \approx 1.45$$

Sous la contrainte que m doit être pair par définition, les plus petites valeurs de m et n remplissant cette condition sont $m = 6$ et $n = 4$ (4 plans Al en correspondance avec 3 plans Ti et 3 plans B, cf. figure 1.12b). Ce rapport est bien celui obtenu expérimentalement [19, 34].

2.6.2 Densité d'énergie élastique

Dans ce qui suit, ϵ^ϕ désigne le tenseur de déformations élastiques de la phase ϕ en relation épitaxiale avec l'autre phase. En raison des propriétés de symétrie de Al et TiB₂, on peut montrer que ϵ^ϕ a la forme suivante dans \mathcal{R} lorsqu'une interface basale est présente entre les deux phases :

$$\epsilon^\phi = \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^\phi & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^\phi & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^\phi \end{bmatrix}_{\mathcal{R}} \quad \text{avec } \phi = \text{Al ou TiB}_2 \quad (2.49)$$

La relation épitaxiale à l'interface (\vec{x}_1, \vec{x}_2) implique :

$$\epsilon_{ii}^{\text{Al}} = \epsilon_{ii}^0 + \epsilon_{ii}^{\text{TiB}_2} \quad \text{avec } i = 1 \text{ ou } 2 \quad (2.50)$$

La densité d'énergie élastique e_{el}^ϕ de la phase ϕ est définie comme suit dans le repère cubique \mathcal{R}^c :

$$e_{\text{el}}^\phi = \frac{1}{2} c_{ijkl}^\phi \epsilon_{ij}^\phi \epsilon_{kl}^\phi \quad (2.51)$$

où c_{ijkl}^ϕ sont les constantes élastiques de la phase ϕ , dont les valeurs sont calculées dans l'annexe A. La phase Al appartient au groupe cristallographique F m -3 m. En raison de la symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques peut être écrit comme suit :

$$C^{c,Al} = \begin{bmatrix} C_{11}^{c,Al} & C_{12}^{c,Al} & C_{12}^{c,Al} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}^{c,Al} & C_{11}^{c,Al} & C_{12}^{c,Al} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}^{c,Al} & C_{12}^{c,Al} & C_{11}^{c,Al} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44}^{c,Al} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}^{c,Al} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}^{c,Al} \end{bmatrix}_{\mathcal{R}^c} \quad (2.52)$$

avec $\mathcal{R}^c = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ et $\vec{a}_1 // [100]$, $\vec{a}_2 // [010]$, $\vec{a}_3 // [001]$. Puisque tous les calculs sont effectués dans \mathcal{R} , ce tenseur doit aussi être exprimé dans cette base. Par un changement de base ($\mathcal{R}^c \rightarrow \mathcal{R}$) on peut montrer que :

$$C^{Al} = \begin{bmatrix} C_{11}^{Al} & C_{12}^{Al} & C_{13}^{Al} & C_{14}^{Al} & 0 & 0 \\ C_{12}^{Al} & C_{11}^{Al} & C_{13}^{Al} & -C_{14}^{Al} & 0 & 0 \\ C_{13}^{Al} & C_{13}^{Al} & C_{33}^{Al} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14}^{Al} & -C_{14}^{Al} & 0 & C_{44}^{Al} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}^{Al} & C_{14}^{Al} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14}^{Al} & C_{66}^{Al} \end{bmatrix}_{\mathcal{R}} \quad (2.53)$$

$$\text{avec } \begin{cases} C_{11}^{Al} = \frac{1}{2}(C_{11}^{c,Al} + C_{12}^{c,Al} + 2C_{44}^{c,Al}) \\ C_{12}^{Al} = \frac{1}{6}(C_{11}^{c,Al} + 5C_{12}^{c,Al} - 2C_{44}^{c,Al}) \\ C_{13}^{Al} = \frac{1}{3}(C_{11}^{c,Al} + 2C_{12}^{c,Al} - 2C_{44}^{c,Al}) \\ C_{33}^{Al} = \frac{1}{3}(C_{11}^{c,Al} + 2C_{12}^{c,Al} + 4C_{44}^{c,Al}) \\ C_{14}^{Al} = \frac{C_{11}^{c,Al} - C_{12}^{c,Al} - 2C_{44}^{c,Al}}{3\sqrt{2}} \\ C_{44}^{Al} = \frac{1}{3}(C_{11}^{c,Al} - C_{12}^{c,Al} + C_{44}^{c,Al}) \\ C_{66}^{Al} = \frac{1}{6}(C_{11}^{c,Al} - C_{12}^{c,Al} + 4C_{44}^{c,Al}) \end{cases} \quad (2.54)$$

De (2.51), il s'ensuit que :

$$2e_{el}^{Al} = C_{11}^{Al}((\epsilon_{11}^{Al})^2 + (\epsilon_{22}^{Al})^2) + 2C_{12}^{Al}\epsilon_{22}^{Al}\epsilon_{11}^{Al} + C_{13}^{Al}(2\epsilon_{33}^{Al}\epsilon_{11}^{Al} + 2\epsilon_{33}^{Al}\epsilon_{22}^{Al}) + C_{33}^{Al}(\epsilon_{33}^{Al})^2 + C_{14}^{Al}(4\epsilon_{23}^{Al}\epsilon_{11}^{Al} - 4\epsilon_{23}^{Al}\epsilon_{22}^{Al} + 4\epsilon_{12}^{Al}\epsilon_{31}^{Al}) + C_{44}^{Al}(4(\epsilon_{23}^{Al})^2 + 4(\epsilon_{31}^{Al})^2) + 4C_{66}^{Al}(\epsilon_{12}^{Al})^2 \quad (2.55)$$

D'après (2.49), $\epsilon_{11}^{Al} = \epsilon_{22}^{Al}$ et $\epsilon_{ij}^{Al} = 0$ si $i \neq j$. Par conséquent (2.55) devient :

$$e_{el}^{Al} = (C_{11}^{Al} + C_{12}^{Al})(\epsilon_{11}^{Al})^2 + 2C_{13}^{Al}\epsilon_{11}^{Al}\epsilon_{33}^{Al} + \frac{1}{2}C_{33}^{Al}(\epsilon_{33}^{Al})^2 \quad (2.56)$$

La phase TiB_2 appartient au groupe d'espace cristallographique P6/mmm et possède une symétrie hexagonale. Le tenseur des constantes élastiques ne comprend donc que 5 constantes élastiques indépendantes et a la même forme que (2.53) dans \mathcal{R} avec $C_{14}^{TiB_2} = 0$, $C_{66}^{TiB_2} = \frac{1}{2}(C_{11}^{TiB_2} - C_{12}^{TiB_2})$, d'où :

$$e_{el}^{TiB_2} = (C_{11}^{TiB_2} + C_{12}^{TiB_2})(\epsilon_{11}^{TiB_2})^2 + 2C_{13}^{TiB_2}\epsilon_{11}^{TiB_2}\epsilon_{33}^{TiB_2} + \frac{1}{2}C_{33}^{TiB_2}(\epsilon_{33}^{TiB_2})^2 \quad (2.57)$$

À ce stade, afin de calculer e_{el}^ϕ donné par (2.56) et (2.57), nous devons calculer ϵ_{11}^ϕ et ϵ_{33}^ϕ dans chaque phase ϕ . À cette fin, une procédure en deux étapes est appliquée. Premièrement, dans chaque phase ϕ , pour une valeur donnée de ϵ_{11}^ϕ , qui correspond à la déformation dans le plan de l'interface, on détermine ϵ_{33}^ϕ qui minimise e_{el}^ϕ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_{el}^\phi}{\partial \epsilon_{33}^\phi} = 0 &\Rightarrow 2C_{13}^\phi\epsilon_{11}^\phi + C_{33}^\phi\epsilon_{33}^\phi = 0 \\ &\Rightarrow \epsilon_{33}^\phi = -\frac{2C_{13}^\phi}{C_{33}^\phi}\epsilon_{11}^\phi \end{aligned} \quad (2.58)$$

En substituant (2.58) dans (2.56) et (2.57), e_{el}^ϕ peut être exprimé comme :

$$e_{el}^\phi = A^\phi(\epsilon_{11}^\phi)^2 \text{ avec } A^\phi = C_{11}^\phi + C_{12}^\phi - 2\frac{(C_{13}^\phi)^2}{C_{33}^\phi} \quad (2.59)$$

Si V_{Al} et V_{TiB_2} sont respectivement les volumes des phases Al et TiB_2 , l'énergie élastique totale de la multicouche est $V_{\text{Al}}A^{\text{Al}}(\epsilon_{11}^{\text{Al}})^2 + V_{\text{TiB}_2}A^{\text{TiB}_2}(\epsilon_{11}^{\text{TiB}_2})^2$. La densité d'énergie élastique associée est alors :

$$\begin{aligned} e_{\text{el}} &= \frac{V_{\text{Al}}A^{\text{Al}}(\epsilon_{11}^{\text{Al}})^2 + V_{\text{TiB}_2}A^{\text{TiB}_2}(\epsilon_{11}^{\text{TiB}_2})^2}{V_{\text{Al}} + V_{\text{TiB}_2}} \\ &= (1 - \chi)A^{\text{Al}}(\epsilon_{11}^{\text{Al}})^2 + \chi A^{\text{TiB}_2}(\epsilon_{11}^{\text{TiB}_2})^2 \\ &= (1 - \chi)A^{\text{Al}}(\epsilon_{11}^{\text{Al}})^2 + \chi A^{\text{TiB}_2}(\epsilon_{11}^{\text{Al}} - \epsilon_{11}^0)^2 \end{aligned} \quad (2.60)$$

avec $\chi = \frac{V_{\text{TiB}_2}}{V_{\text{Al}} + V_{\text{TiB}_2}}$. Dans un deuxième temps, on détermine $\epsilon_{11}^{\text{Al}}$ qui minimise e_{el} :

$$\frac{\partial e_{\text{el}}}{\partial \epsilon_{11}^{\text{Al}}} = 0 \Rightarrow \epsilon_{11}^{\text{Al}} = \frac{\chi A^{\text{TiB}_2} \epsilon_{11}^0}{\chi A^{\text{TiB}_2} + (1 - \chi)A^{\text{Al}}} \quad (2.61)$$

En reportant l'équation (2.61) dans l'équation (2.60), nous obtenons une nouvelle expression de la densité d'énergie élastique uniquement en fonction de χ , des constantes élastiques de Al et TiB_2 , et de ϵ_{11}^0 :

$$e_{\text{el}} = \frac{\chi(1 - \chi)A^{\text{TiB}_2}A^{\text{Al}}(\epsilon_{11}^0)^2}{\chi A^{\text{TiB}_2} + (1 - \chi)A^{\text{Al}}} \quad (2.62)$$

2.6.3 Détermination du paramètre de maille à l'interface

Afin d'obtenir le paramètre de maille a_{int} de l'interface Al| TiB_2 , qui correspond au paramètre de maille de Al déformé (cf. figure 2.8), il faut déterminer au préalable a_{Al} en fonction de sa déformation élastique $\epsilon_{11}^{\text{Al}}$. Pour cela, nous déterminons le tenseur des déformations pour la transformation $\text{Al}^{\text{CFC}} \rightarrow \text{Al}^{\text{déformé}}$ avec les vecteurs non coplanaires suivants :

$$\begin{cases} \mathcal{F}\left(\frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{\text{Al}}\right) = \frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{\text{Al}}^{\text{déformé}} \\ \mathcal{F}\left(\frac{1}{2}[11\bar{2}]_{\text{Al}}\right) = \frac{1}{2}[11\bar{2}]_{\text{Al}}^{\text{déformé}} \\ \mathcal{F}\left(\frac{1}{3}[111]_{\text{Al}}\right) = \frac{1}{3}[111]_{\text{Al}}^{\text{déformé}} \end{cases} \quad (2.63)$$

Ces vecteurs peuvent être exprimés dans \mathcal{R} :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{Al} = \frac{a_{Al}^{eq}}{\sqrt{2}}\vec{x}_1 \\ \frac{1}{2}[11\bar{2}]_{Al} = \sqrt{3}\left(\frac{a_{Al}^{eq}}{\sqrt{2}}\right)\vec{x}_2 \\ \frac{1}{3}[111]_{Al} = d_{Al[111]}^{eq}\vec{x}_3 \end{cases} \quad (2.64)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{Al}^{déformé} = \frac{a_{Al}^{déformé}}{\sqrt{2}}\vec{x}_1 \\ \frac{1}{2}[11\bar{2}]_{Al}^{déformé} = \sqrt{3}\left(\frac{a_{Al}^{déformé}}{\sqrt{2}}\right)\vec{x}_2 \\ \frac{1}{3}[111]_{Al}^{déformé} = d_{Al[111]}^{déformé}\vec{x}_3 \end{cases} \quad (2.65)$$

À partir de (2.63) et avec $a_{int} = \frac{a_{Al}^{déformé}}{\sqrt{2}}$:

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} \frac{a_{int}}{a_{Al}^{eq}}\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a_{int}}{a_{Al}^{eq}}\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d_{Al[111]}^{déformé}}{d_{Al[111]}^{eq}} \end{bmatrix}_{\mathcal{R}} \quad (2.66)$$

et à partir de (2.42) :

$$\epsilon^{Al} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\frac{a_{int}^2}{\left(\frac{a_{Al}^{eq}}{\sqrt{2}}\right)^2} - \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\frac{a_{int}^2}{\left(\frac{a_{Al}^{eq}}{\sqrt{2}}\right)^2} - \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{d_{Al[111]}^{déformé}}{d_{Al[111]}^{eq}}\right)^2 - \frac{1}{2} \end{bmatrix}_{\mathcal{R}} \quad (2.67)$$

Par conséquent :

$$a_{int} = \frac{a^{Al}}{\sqrt{2}}\sqrt{(2\epsilon_{11}^{Al} + 1)} \quad (2.68)$$

qui, en reportant l'équation (2.61) dans l'équation (2.68), devient :

$$a_{\text{int}} = \frac{a^{\text{Al}}}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2\chi A^{\text{TiB}_2} \epsilon_{11}^0}{\chi A^{\text{TiB}_2} + (1 - \chi) A^{\text{Al}}} + 1} \quad (2.69)$$

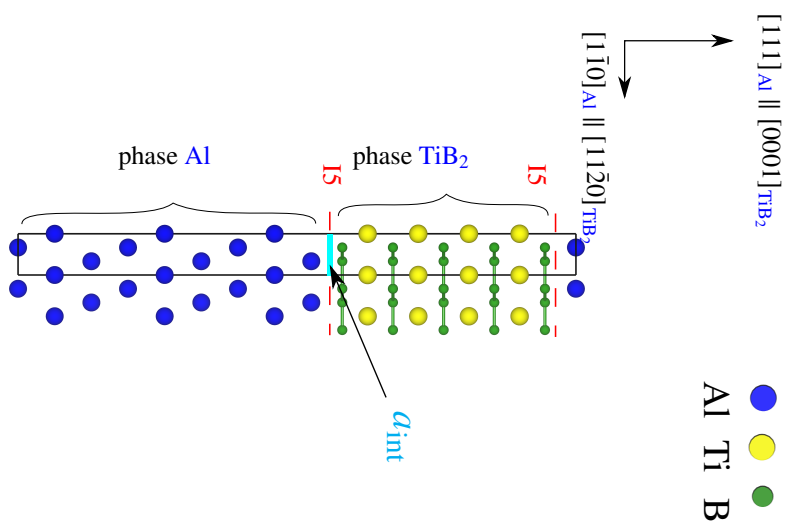
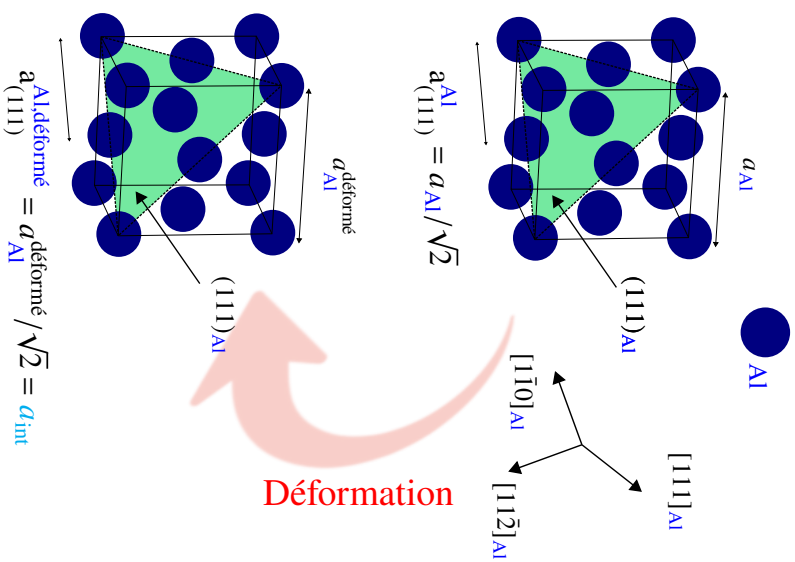


Figure 2.8: Représentation schématique relative à la détermination du paramètre de maille a_{int} relative à la détermination de l'interface Al/TiB₂.

Modélisation ab initio des interfaces basales Al|TiB₂

Sommaire

3.1	Préliminaires	86
3.1.1	Identification des configurations géométriques des interfaces basales Al TiB ₂	86
3.1.2	Énergies de surfaces dans Al et TiB ₂	88
3.2	Énergies des interfaces basales Al TiB₂	91
3.3	Comparaison avec la théorie micro-élastique	99
3.4	Discussion	103
3.4.1	Rôle de l'élasticité	103
3.4.2	Effet de la déformation des phases sur les énergies de surfaces .	104
3.4.3	Les critères de stabilité : analyse critique	106

Dans ce chapitre, nous appliquons la méthodologie développée au chapitre 2, qui (contrairement aux études précédentes issues de la bibliographie) prend en compte, dans les calculs des énergies d'interfaces Al|TiB₂, la contribution élastique qui est générée par la cohérence de cette dernière. Pour ce faire, la première étape consistera à identifier les différentes configurations d'interfaces basales à l'aide d'une analyse géométrique rigoureuse. En outre, les énergies de surfaces de Al et TiB₂ seront calculées car elles sont nécessaires pour obtenir les énergies d'interfaces en conditions CLS (cf. chapitre 1 section 1.5.2 et chapitre 2 section 2.4.3). Après cette analyse préliminaire, nous aborderons le calcul proprement dit des interfaces basales Al|TiB₂, qui constitue le cœur de ce chapitre. Ces résultats ab initio seront comparés à ceux de la théorie micro-élastique (dont la formulation pour notre système a été décrite dans le chapitre 2). Nous discuterons enfin des effets susceptibles d'influencer les énergies d'interfaces ainsi obtenues : (i) le rôle de l'élasticité, en faisant une étude comparative avec la bibliographie, (ii) le rôle de la déformation des phases Al et TiB₂, (iii) le choix du critère pour estimer la stabilité des interfaces, énergie d'interface ou travail d'adhésion (cf. section 3.4).

3.1 Préliminaires

3.1.1 Identification des configurations géométriques des interfaces basales Al|TiB₂

Dans cette partie, nous présentons d'abord l'étude géométrique qui nous a permis d'identifier les configurations d'interfaces basales Al|TiB₂. Le point de départ de cette démarche est la relation d'orientation (RO) la plus communément observée expérimentalement [34, 83–85] entre les particules de TiB₂ et la matrice Al environnante :

$$(111)_{\text{Al}} \parallel (0001)_{\text{TiB}_2}, [1\bar{1}0]_{\text{Al}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{TiB}_2} \quad (3.1)$$

Cette RO correspond aux relations suivantes entre les directions cristallographiques de Al et TiB₂ (cf. figure 2.7) :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}[1\bar{1}0]_{\text{Al}} \parallel \frac{1}{3}[11\bar{2}0]_{\text{TiB}_2} \\ \frac{1}{2}[11\bar{2}]_{\text{Al}} \parallel [\bar{1}100]_{\text{TiB}_2} \\ \frac{1}{3}[111]_{\text{Al}} \parallel \frac{1}{2}[0001]_{\text{TiB}_2} \end{cases} \quad (3.2)$$

Tableau 3.1: Configurations géométriques des interfaces basales Al|TiB₂ (avec α =Al et β =TiB₂). L'aluminium **CFC** présente une séquence d'empilement ABC tandis que TiB₂ de structure **HC** possède une séquence d'empilement AB*, B*={B _{β} +C _{β} } indiquant les positions B et C.

Configuration	Séquence d'empilement	
I1	$A_\alpha B_\alpha C_\alpha A_\alpha A_\beta B_\beta^* A_\beta$	
I2	$C_\alpha A_\alpha B_\alpha A_\beta B_\beta^* A_\beta$	
I3	$B_\alpha C_\alpha A_\alpha B_\alpha C_\alpha A_\beta B_\beta^* A_\beta$	
I4	$A_\alpha B_\alpha C_\alpha A_\alpha B_\beta^* A_\beta B_\beta^*$	
I5	$C_\alpha A_\alpha B_\alpha B_\beta^* A_\beta B_\beta^*$	
I6	$B_\alpha C_\alpha A_\alpha B_\alpha C_\alpha B_\beta^* A_\beta B_\beta^*$	
I7	$A_\alpha C_\alpha B_\alpha A_\alpha A_\beta B_\beta^* A_\beta$	$\xrightarrow{\mathcal{R}_A}$ I1
I8	$B_\alpha A_\alpha C_\alpha A_\beta B_\beta^* A_\beta$	$\xrightarrow{\mathcal{R}_A}$ I2
I9	$C_\alpha B_\alpha A_\alpha C_\alpha B_\alpha A_\beta B_\beta^* A_\beta$	$\xrightarrow{\mathcal{R}_A}$ I3
I10	$A_\alpha C_\alpha B_\alpha A_\alpha B_\beta^* A_\beta B_\beta^*$	$\xrightarrow{\mathcal{R}_A}$ I4
I11	$B_\alpha A_\alpha C_\alpha B_\beta^* A_\beta B_\beta^*$	$\xrightarrow{\mathcal{R}_A}$ I5
I12	$C_\alpha B_\alpha A_\alpha C_\alpha B_\alpha B_\beta^* A_\beta B_\beta^*$	$\xrightarrow{\mathcal{R}_A}$ I6

Pour la phase Al **CFC**, la séquence d'empilement des plans (111)_{Al} suit un arrangement ABC, tandis que TiB₂ **HC** donne une séquence d'empilement AB de plans (0001)_{TiB₂}. Par conséquent, les nombres d'empilements de couches pour Al et TiB₂ sont de 6 et 2 respectivement, ce qui conduit à un ensemble initial de 12 configurations interfaciales répertoriées dans le tableau 3.1. Cependant, en considérant des opérations de symétrie spécifiques, cet ensemble initial peut être réduit. En effet, la rotation \mathcal{R}_A d'un angle π autour d'un axe perpendiculaire au plan basal (111)_{Al} || (0001)_{TiB₂} et passant par un atome de la couche A (de α aussi bien que de β), appliquée à l'ensemble du système avec interface, échange les positions B et C tandis que les positions A restent inchangées. Cette rotation \mathcal{R}_A transforme les configurations de I7 à I12 en configurations de I1 à I6. Dans le tableau 3.2, ces différentes configurations sont comparées à celles proposées précédemment dans les travaux [37, 48] : trois nouvelles configurations (MT Ti, MT B1 et MT B2) doivent être ajoutées au présent travail, résultant de translations dans le plan d'interface et ignorées dans notre analyse géométrique. Cette comparaison met de plus en évidence plusieurs ambiguïtés sur les configurations d'interface mentionnées dans la bibliographie. Tout

d'abord, la nomenclature adoptée peut prêter à confusion (HCP B de [37] correspond à OT B de [48], alors que HCP B de [48] correspond à OT B de [37]). De plus, la description utilisée par [37] ne permet pas d'identifier les configurations de manière précise. Par exemple, il n'est pas possible de déterminer si HCP Ti de [37] peut correspondre à HCP Ti ou FCC Ti de [48] et à I2 ou I3 dans notre travail. De la même manière, OT B de [37] peut correspondre à HCP B ou à FCC B de [48] et à I5 ou I6 dans notre travail. Pour pallier ces lacunes, nous avons donc jugé nécessaire de calculer les énergies d'interfaces pour l'ensemble des configurations identifiées et recensées dans la première colonne du tableau 3.2. Il faut souligner que dans [37, 48], les énergies d'interfaces sont données uniquement pour deux configurations (HCP Ti et HCP B). En résumé, outre le fait que cette analyse bibliographique a confirmé la validité des configurations identifiées déjà employées dans les études précédentes, elle a également mis en évidence certaines ambiguïtés. Ce point sera discuté plus en détail dans la section 3.4.

3.1.2 Énergies de surfaces dans Al et TiB₂

Dans notre étude, nous proposons d'inclure l'effet du mode de simulation (présence ou non de surfaces libres) sur les résultats. Comme nous l'avons dit précédemment (cf. section 2.4.3) de telles surfaces sont présentes dans les systèmes CLS1 et CLS2, comme le montrent les équations (2.35) et (2.36), les énergies de surfaces pour Al et TiB₂ doivent être déterminées au préalable. Les énergies de surfaces sont calculées pour des nombres croissants p de couches (111)_{Al} ou (0001)_{TiB₂}, ceci afin d'assurer une bonne convergence (cf. équation 2.30).

Tableau 3.2: Comparaison des configurations d'interfaces basales Al|TiB₂ identifiées dans notre travail avec celles proposées dans des études précédentes [37,48]. Les configurations dont l'énergie a été [37,48] ou sera (notre travail) calculée sont surlignées en vert. Les configurations sont classées selon les plans de terminaison Ti et B à l'interface. Les points d'interrogation représentent des ambiguïtés sur l'identification des configurations [37,48].

	Ce travail	Han et al. [37]	Deng et al. [48]
Terminaison Ti	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">I1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">I2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">I3</div> <div style="font-size: 2em; margin: 0 5px;">}</div> <div style="font-size: 2em; margin: 0 5px;">→</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-bottom: 10px;">MT Ti</div> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">OT Ti</div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <div style="background-color: yellow; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">?</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">HCP Ti</div> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">MT Ti</div> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">OT Ti</div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">←</div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">{</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">HCP Ti</div> <div style="margin-right: 5px;">FCC Ti</div> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">MT Ti</div> </div>
Terminaison B	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-bottom: 5px;">I4</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-bottom: 5px;">I5</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-bottom: 5px;">I6</div> <div style="font-size: 2em; margin: 0 5px;">}</div> <div style="font-size: 2em; margin: 0 5px;">→</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-bottom: 10px;">MT B1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">MT B2</div> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-bottom: 10px;">HCP B</div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <div style="background-color: yellow; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">?</div> <div style="margin-right: 5px;">OT B</div> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">MT B</div> <div style="margin-bottom: 10px;">-</div> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">OT B</div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;"> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">←</div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">{</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 5px;">HCP B</div> <div style="margin-right: 5px;">FCC B</div> </div> <div style="margin-bottom: 10px;">-</div> <div style="margin-bottom: 10px;">MT B</div> </div>

Dans la figure 3.1, les énergies de surfaces de Al non déformé ($a_{(111)}^{\text{Al}} = a_{(111)}^{\text{Al,eq}}$) sont indiquées et convergent à 10 mJ/m² près pour $p = 19$. Pour Al non déformé, la valeur retenue dans la suite pour l'énergie de surface (111)_{Al} est de 0.693 J/m², ce qui est significativement différent des estimations précédentes (0.83 J/m² dans [37] et 0.80 J/m² dans [48]). Cette différence sera examinée plus tard (cf. section 3.4).

Concernant TiB₂, les énergies de surfaces sont plus complexes car elles dépendent des paramètres chimiques et de la terminaison Ti ou B. Considérant la surface (0001)_{TiB₂}, la convergence avec le nombre p de couches a été obtenue (cf. figure 3.2a) pour les potentiels chimiques correspondant aux conditions limites riches en B (cf. équation 2.41). La convergence a été obtenue pour $p = 15$ pour les deux terminaisons. Dans les conditions riches en B ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV), la surface de terminaison Ti présente une énergie plus élevée (4.59 J/m²) que la surface terminée par B (2.69 J/m²), ce qui indique que la surface terminée par B est plus favorable dans ces conditions. Pour les calculs ultérieurs d'interfaces Al|TiB₂ dans les conditions CLS1 et CLS2, c'est la dépendance complète de l'énergie de surface de TiB₂ avec le potentiel chimique ($\Delta\mu_{\text{Ti}}$) qui est nécessaire (celle-ci est présentée dans la figure 3.2b). Cette figure montre aussi que, pour les conditions limites

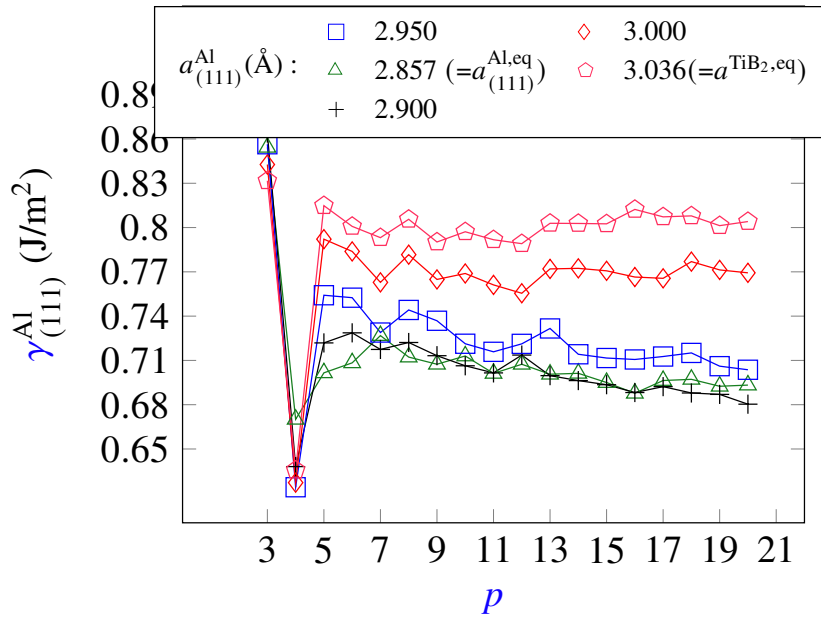


Figure 3.1: Énergie de surface $(111)_{Al}$ en fonction du nombre p de couches, et du paramètre de maille basal $a_{(111)}^{Al}$ défini dans la figure 2.7.

riches en Ti ($\Delta\mu_{Ti} = -1.594$ eV), la surface de terminaison B présente une énergie plus élevée (3.95 J/m²) que la surface terminée par Ti (3.32 J/m²). Dans la plus grande partie du domaine utile de potentiel chimique, c'est-à-dire correspondant au système biphasé (Al)+TiB₂ (cf. figure 3.2b), c'est la surface de terminaison B qui est la plus stable. Il s'agit d'une tendance générale qui va être également valable pour les interfaces. Même si cela ne concerne pas notre étude ultérieure des interfaces Al|TiB₂, il peut être intéressant de rapprocher ce point des questions pratiques relatives au comportement des particules de TiB₂ concernant la germination de l'aluminium solide au cours du processus d'affinage des grains (cf. section 1.5.3).

Résumé de la section 3.1

Cette analyse géométrique des interfaces nous a permis d'identifier un total de neuf configurations d'interfaces basales utilisables pour les calculs ab initio ultérieurs. Elle a également permis de clarifier plusieurs ambiguïtés détectées dans la bibliographie. D'autre part, nous avons réalisé une étude préliminaire des énergies de surfaces basales de Al et de TiB₂ incluant pour ce dernier l'effet de la terminaison et des potentiels chimiques. Ces énergies de surfaces seront utilisées dans la suite lors de l'étude des interfaces en conditions CLS.

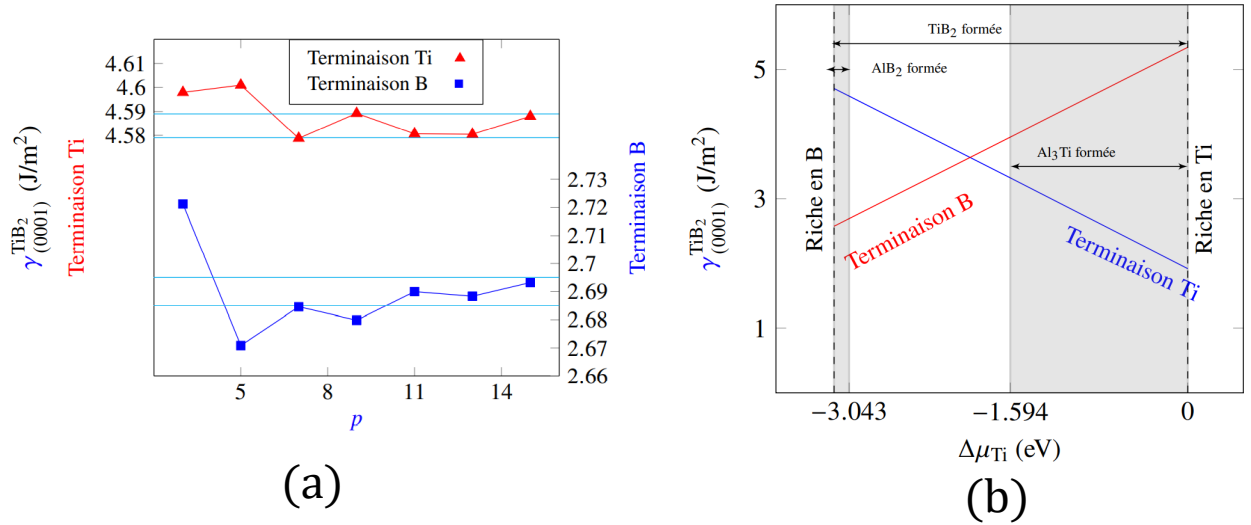


Figure 3.2: Énergie de surface (0001)_{TiB₂} pour les deux terminaisons : (a) étude de convergence en fonction du nombre p de couches pour les conditions limites riches en B, (b) influence des potentiels chimiques. La zone non grisée indique le domaine biphasé (Al)+TiB₂ (cf. annexe C).

3.2 Énergies des interfaces basales Al|TiB₂

Les énergies des interfaces basales Al|TiB₂ pour les systèmes (CLP, CLS1 et CLS2) et les neuf configurations du tableau 3.2 sont déduites des équations (2.34) à (2.36). Comme mentionné précédemment (cf. section 1.5.3), la décomposition additive exprimée par ces équations, requise pour prendre en compte l'élasticité, s'est avérée adéquate pour divers systèmes tels que Ni|Ni₃Al [41, 42] ou Zr| γ -HZr [44]. Comme cette approche par décomposition additive a été complètement négligée dans les travaux précédents sur Al|TiB₂ [37, 48], il convient de vérifier d'abord sa pertinence pour ce système. À cette fin, l'énergie de multicouches ΔE_{multi} pour la configuration MT Ti (cf. tableau 3.2) a d'abord été calculée pour plusieurs valeurs de χ ($\chi = 0.18, 0.38, 0.68$) et pour une large gamme de valeurs de p (cf. figure 3.3). Comme le montre la figure 3.3, la dépendance linéaire en p est en accord avec l'équation (2.34). L'énergie d'interface de MT Ti en est déduite par extrapolation à $p = 0$ à partir de l'équation (2.34) pour éliminer toute énergie élastique. De plus, l'énergie d'interface dans la configuration MT Ti n'est pas influencée par la fraction volumique χ utilisée (les régressions linéaires donnent assez précisément la même valeur pour $p = 0$). Puisque cette étude préliminaire de MT Ti indique que la méthodologie est adéquate pour les interfaces Al|TiB₂, elle a été appliquée à l'ensemble

des neuf configurations. Ces caractéristiques pour les neuf configurations, à savoir la dépendance linéaire en p et la non-influence de la fraction volumique χ sur l'énergie d'interface, confirment que l'approche additive est applicable pour le système Al|TiB₂, au moins dans le cas **CLP** (cf. figure 3.4a).

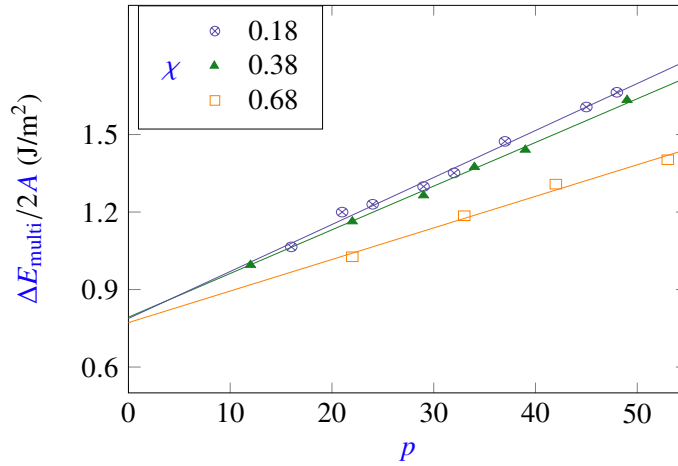


Figure 3.3: Énergies d'excès (calculs ab initio) des multicouches contenant une interface basale Al|TiB₂ pour la configuration MT Ti, en fonction du nombre p de couches pour différentes fractions volumiques χ de TiB₂, dans le cas de systèmes **CLP** et de conditions riches en Ti ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV). Les droites indiquent les régressions linéaires effectuées pour obtenir l'énergie d'interface.

Il faut souligner que la dépendance linéaire avec p des termes de gauche dans les équations (2.34) à (2.36) requiert que la pente $e_{\text{el}}(\chi)V_l$ soit constante, ce qui implique que la fraction volumique χ de TiB₂ le soit aussi, et pour chaque configuration, χ doit donc être maintenu à la même valeur quelle que soit la période p . En pratique, cette contrainte est trop forte, et n'a pu être respectée que de manière approximative (cf. annexe D). Cependant, la bonne linéarité des profils obtenus suggère que notre dispersion sur p n'est pas critique. Ces valeurs de χ ont été choisies afin d'obtenir des supercellules (5 à 8 pour **CLP** et **CLS1** contre 2 à 4 pour **CLS2**) aussi petites que possible (p variant entre 12 et 49 pour les systèmes **CLP** et **CLS1** ; et entre 13 et 51 pour les systèmes **CLS2**). Par construction les p nécessaires sont identiques à χ constant pour les systèmes **CLP** et **CLS1** et correspondent à des fractions volumiques moyennes de $\bar{\chi}$ situées entre 0.33 et 0.45 (cf. équations (2.34) à (2.36)). Pour les systèmes **CLS2**, en raison de la présence d'un bloc supplémentaire d'aluminium, les valeurs de χ ne sont pas les mêmes (entre 0.24 et 0.49). En résumé, comme le montrent les figures 3.4b et 3.4c, et malgré ces incertitudes supplémentaires

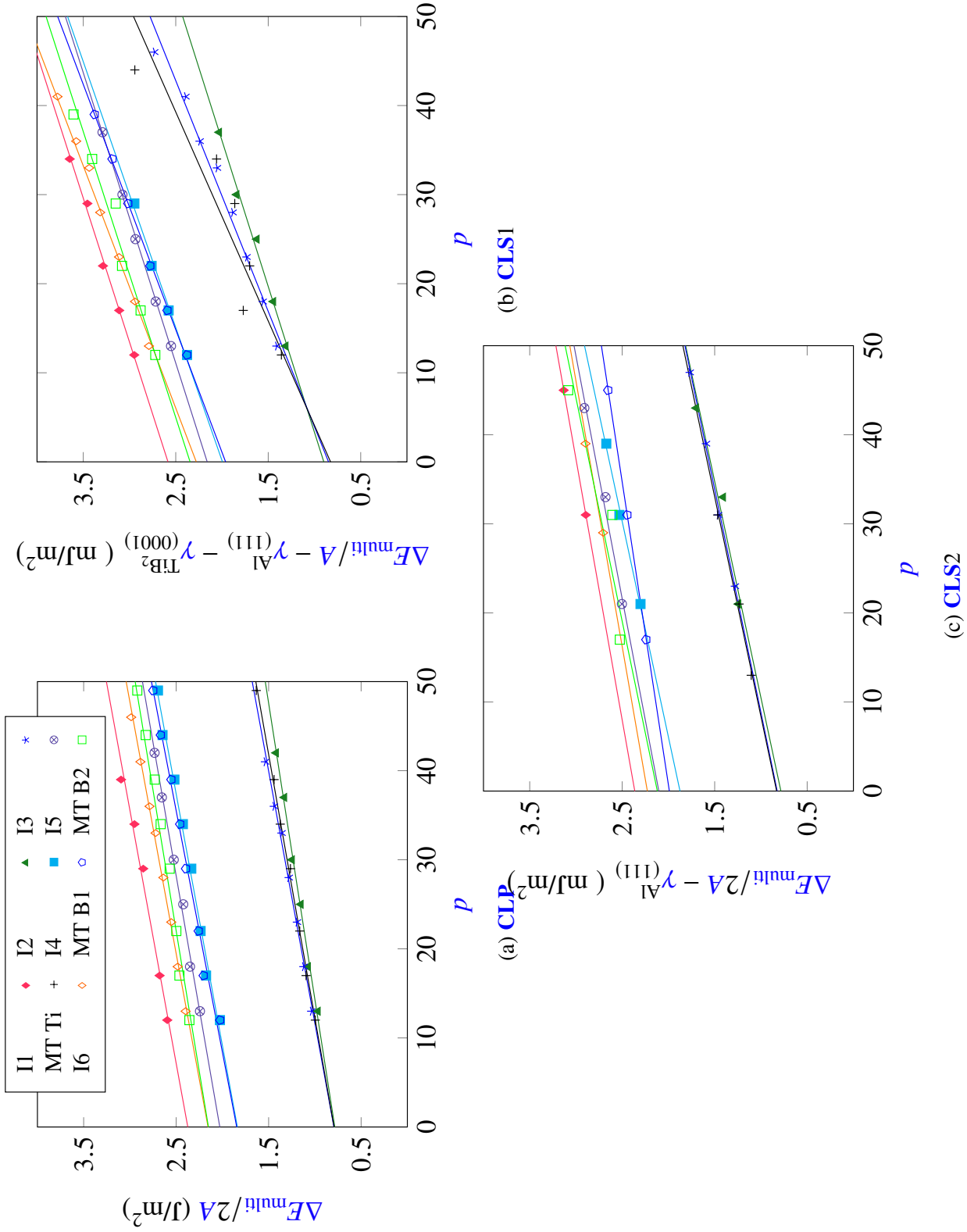


Figure 3.4: Énergies d'excès (calculs ab initio) des multicouches d'interfaces basales Al|TiB₂ pour les systèmes **CLP**, **CLS1** et **CLS2** en fonction du nombre p de couches dans les conditions limites riches en Ti ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV) du domaine biphasé (Al)+TiB₂ (cf. annexe C). Les droites indiquent les régressions linéaires effectuées pour obtenir les énergies d'interfaces. Dans les diverses multicouches utilisées, la fraction volumique χ de TiB₂ se situe entre 0.32 et 0.45 pour les systèmes **CLP** et **CLS1**, et entre 0.24 et 0.49 pour les systèmes **CLS2**.

liées à la dispersion de χ , les systèmes **CLS1** et **CLS2** présentent également une assez bonne dépendance linéaire des énergies de multicouches avec la période (p), ce qui nous permettra de leur appliquer le même traitement qu'aux systèmes **CLP**.

La figure 3.5 présente l'évolution des énergies d'interfaces des neuf configurations, pour les systèmes **CLP**, en fonction du potentiel chimique de Ti ($\Delta\mu_{\text{Ti}}$). On constate que le comportement est très similaire à ce qui a été obtenu avec les surfaces (cf. figure 3.2), c'est-à-dire des profils respectivement croissants et décroissants avec $\Delta\mu_{\text{Ti}}$ pour les interfaces de terminaisons B et Ti. Quel que soit $\Delta\mu_{\text{Ti}}$, l'énergie de la configuration I1 reste toujours la plus élevée, avec (à $\Delta\mu_{\text{Ti}}$ constant) un saut d'énergie par rapport aux autres configurations pouvant atteindre 1600 mJ/m², ce qui exclut I1 des configurations favorables. Les autres configurations présentent deux comportements d'interfaces très distincts selon les conditions riches en Ti ou riches en B, auxquelles correspond le potentiel chimique de Ti. Dans les conditions riches en Ti, les interfaces de terminaisons Ti ont des énergies plus faibles que les terminaisons B, et inversement dans le cas des conditions riches en B. Pour chaque configuration, les énergies d'interfaces dans le domaine biphasé (Al)+TiB₂ pour les systèmes à surfaces libres, **CLS1** et **CLS2**, ont également été déterminées, ce qui conduit à des figures similaires à la figure 3.5 (donc non montrées).

Les tendances de la figure 3.5 peuvent être comparées à celles obtenues dans des études précédentes [37,48], qui ont été présentées dans la section du chapitre 1 (cf. section 1.5.2). Notre travail incluant la prise en compte de l'élasticité conduit à un abaissement général significatif (plusieurs centaines de mJ/m²) des niveaux d'énergies d'interfaces cohérentes de Al|TiB₂ (plusieurs centaines de mJ/m²), qui se rapprochent fortement des gammes d'énergies attendues pour des interfaces cohérentes. Cependant, les niveaux d'énergie sont encore assez élevés, ce qui peut être attribué soit à la présence d'un composé non métallique comme TiB₂, soit à une optimisation incomplète des structures des interfaces (i.e. modifications de la chimie locale non prises en compte), en particulier concernant le comportement du bore, un élément très léger, susceptible de ségréger fortement aux interfaces. L'annexe E présente une rapide étude préliminaire que nous avons réalisée sur ce point : bien que nous ayons considéré Al plutôt que B, cette étude montre un effet important dû à l'enrichissement local à l'interface. Ainsi, des études complémentaires dédiées à ce sujet permettraient sûrement d'affiner davantage notre connaissance des interfaces Al|TiB₂, en dépassant le cadre des modèles "géométriques" d'interfaces cohérentes. Revenant cependant au contexte plus restreint de notre travail, il faut noter que, pour les différents variants de l'interface basale, la dispersion d'énergie est faible pour les terminaisons B et négligeable pour les terminaisons Ti (cf. annexe E). A cet égard, nos résultats ne remettent

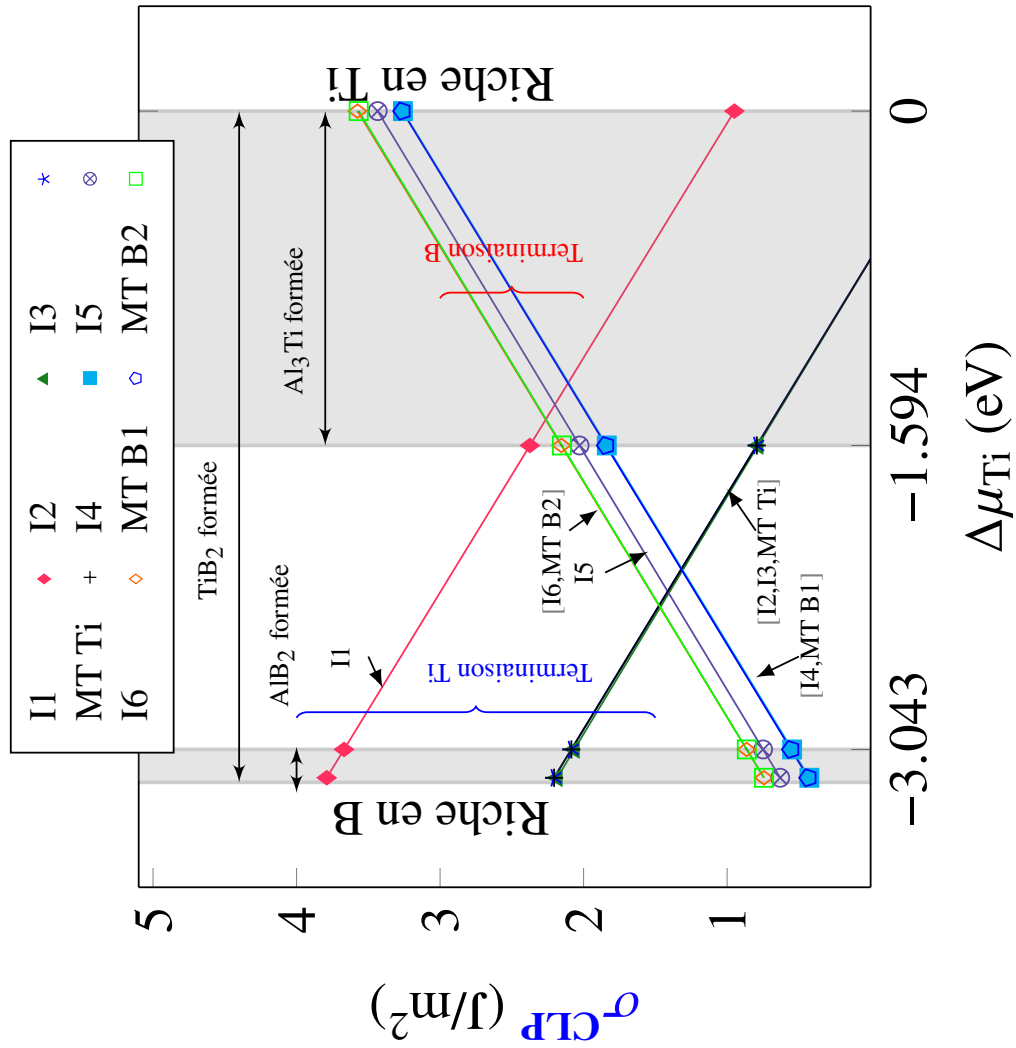


Figure 3.5: Énergies des neuf configurations sélectionnées pour les interfaces basales Al|TiB₂ en fonction de $\Delta\mu_{Ti}$, dans le cas des systèmes **CLP**. La zone non grisée indique le domaine biphasé (Al)+TiB₂ (cf. annexe C).

pas en cause les tendances obtenues précédemment dans les études [37, 48]. Toutefois, ces auteurs se sont limités à l'examen d'une seule configuration par terminaison : pour parvenir à cela, ils ont utilisé le travail d'adhésion comme critère de présélection parmi les configurations de terminaison données. Nous examinerons plus tard (cf. section 3.4.3) la fiabilité de ce choix de critère. Les systèmes en surfaces libres présentent (cf. tableau 3.3) globalement les mêmes caractéristiques que celles obtenues pour les systèmes **CLP** : (i) les énergies d'interfaces sont comprises entre 1 et 4 J/m², (ii) les tendances à l'augmentation et à la diminution de la stabilité de ces interfaces avec les potentiels chimiques restent identiques, (iii) la configuration I1 présente toujours l'énergie la plus élevée, ce qui en fait la configuration la moins favorable par rapport aux autres configurations à terminaison Ti.

Les énergies d'interfaces déduites des systèmes **CLP**, **CLS1** et **CLS2** sont répertoriées dans les tableaux 3.3a et 3.3b pour les deux cas limites correspondant aux frontières du domaine biphasé (Al)+TiB₂ exprimé par l'équation (2.41) : $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV (conditions limites riches en Ti) et $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV (conditions limites riches en B). Les énergies d'interfaces sont d'abord étudiées dans des conditions limites riches en Ti (cf. tableau 3.3a). Pour les systèmes **CLP**, l'incertitude sur les énergies d'interfaces associée à la régression linéaire se situe entre 13 et 37 mJ/m², et ne dépasse jamais quelques % des énergies d'interfaces. La configuration I1 a une énergie beaucoup plus élevée que les autres configurations. Si la configuration I1 est exclue, deux groupes distincts de configurations apparaissent : Les interfaces à terminaison Ti (I2, I3 et MT Ti) qui possèdent des énergies d'interfaces plus faibles que les configurations à terminaison B (I4, I5, I6, MT B1 et MT B2). L'énergie d'interface la plus basse, 785 ± 17 mJ/m², est atteinte par la configuration I2. Ces résultats, (i) I1 non favorable, (ii) configurations terminées par Ti plus stables dans des conditions limites riches en Ti, sont également observés pour les systèmes **CLS1** et **CLS2**. Cependant, il faut mentionner que pour **CLS1**, la configuration la plus favorable est MT Ti avec une énergie d'interface de 826 ± 240 mJ/m². De plus, les énergies d'interfaces obtenues dans les systèmes à surfaces libres sont plus élevées, d'une quantité comprise entre 53 et 324 mJ/m², que celles obtenues en conditions **CLP**. Dans les conditions riches en Ti, les différentes configurations, dans le cas **CLP**, se classent par stabilités décroissantes dans l'ordre suivant : $I2 \leq \text{MT Ti} \leq I3$, qui est très similaire à celui des systèmes **CLS2** ($I2 \leq I3 \leq \text{MT Ti}$). Pour les systèmes **CLS1**, l'ordre de stabilité est d'abord MT Ti suivi de I3 puis de I2.

Nous considérons maintenant les énergies d'interfaces dans les conditions limites riches en B (cf. tableau 3.3b). Pour les systèmes **CLP**, l'incertitude liée à la régression linéaire se situe entre 14 et 40 mJ/m². La configuration I1 a la plus grande énergie (3669 ± 40 mJ/m²),

Tableau 3.3: Énergies (en mJ/m²) des interfaces basales cohérentes Al|TiB₂ pour les neuf configurations dans des conditions limites riches en (a) Ti ou (b) B. Pour les systèmes **CLS1** et **CLS2**, les valeurs sont obtenues pour une énergie de surface $\gamma_{(111)}^{\text{Al}}$ de 0.693 J/m², dans le cas où la phase Al est non déformée (cf. figure 3.1). Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles calculées dans la bibliographie.

(a) Conditions riches en Ti ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV)				
Configuration		CLP	CLS1	CLS2
Terminaison Ti	I1	2374 ± 37*	2583 ± 28	2364
	I2	785 ± 17	899 ± 39 (1450 [37])	784 ± 147 (1000 [48])
	I3	794 ± 18	849 ± 65	824 ± 31
	MT Ti	793 ± 13	826 ± 240	830 ± 44
Terminaison B	I4	1838 ± 23	1994 ± 49 (3000 [37])	1875 ± 46
	I5	2028 ± 19	2160 ± 11	2104 ± 77 (2860 [48])
	I6	2155 ± 14	2279 ± 39	2228 ± 48
	MT B1	1845 ± 26	1960 ± 17	1990 ± 2
	MT B2	2151 ± 34	2344 ± 70	2120 ± 271
(b) Conditions riches en B ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV)				
Configuration		CLP	CLS1	CLS2
Terminaison Ti	I1	3669 ± 40*	3952 ± 31	3652
	I2	2065 ± 17	2230 ± 45 (3228 [37])	2094 ± 163 (2826 [48])
	I3	2086 ± 20	2198 ± 71	2131 ± 32
	MT Ti	2085 ± 15	2176 ± 251	2121 ± 22
Terminaison B	I4	547 ± 21	649 ± 48 (1030 [37])	561 ± 49
	I5	749 ± 17	845 ± 11	800 ± 61 (1780 [48])
	I6	864 ± 14	947 ± 37	930 ± 46
	MT B1	555 ± 24	622 ± 19	706 ± 8
	MT B2	863 ± 34	1010 ± 63	842 ± 270

* Incertitude de la régression linéaire

ce qui confirme également que cette configuration n'est pas susceptible de se former. Les configurations à terminaison B (I4, I5, I6, MT B1 et MT B2) possèdent des énergies plus faibles que les configurations à terminaison Ti (I2, I3 et MT Ti). L'énergie d'interface la plus faible (547 ± 21 mJ/m²) est obtenue pour la configuration I4. Comme dans les conditions limites riches en Ti, les résultats obtenus pour les systèmes **CLP** dans les conditions limites riches en B sont également confirmés par les systèmes **CLS1** et **CLS2**. Cependant, il faut mentionner qu'en conditions **CLS1**, la configuration la plus favorable est MT B1 avec une valeur d'énergie d'interface de 622 ± 19 mJ/m². Dans les conditions limites riches en B, les systèmes **CLP** et **CLS2** partagent le même ordre de stabilité, et se classent par stabilités décroissantes dans l'ordre suivant : $I4 \leq MT B1 \leq I5 \leq MT B2 \leq I6$, alors que pour les systèmes **CLS1**, le classement devient : $MT B1 \leq I4 \leq I5 \leq I6 \leq MT B2$. On observe que les énergies d'interfaces pour les couples (MT B1, I4), (MT B2, I6), et (MT Ti, I3) sont proches les unes des autres. En dépit d'un accord globalement satisfaisant entre les approches **CLP**, **CLS1** et **CLS2**, certaines différences doivent néanmoins être mentionnées concernant l'ordre de stabilité des configurations : (i) l'énergie d'interface de la configuration MT B1 devient légèrement inférieure (respectivement supérieure) à I4 dans **CLS1** (respectivement **CLS2**) par rapport aux systèmes **CLP**, et de la même manière (ii) la valeur de l'énergie d'interface de MT B2 est légèrement supérieure (respectivement inférieure) à I6 dans **CLS1** (respectivement **CLS2**).

Pour les systèmes **CLS2**, conditions riche en Ti et B, il faut noter que nos calculs n'ont pu être réalisés que pour un ensemble plus restreint de données (entre une et trois valeurs de p). En effet, les systèmes **CLS2** correspondent à des valeurs de p plus élevées que les systèmes **CLP** ou **CLS1** en raison d'un bloc d'aluminium supplémentaire (cf. figure 2.5). De plus, la nécessité de maintenir une fraction volumique χ de TiB₂ constante a conduit à des supercellules encore plus grandes dans la direction perpendiculaire à l'interface. Ce nombre réduit de points implique une plus grande incertitude de la régression linéaire pour **CLS2**. De plus, un second facteur d'incertitude, qui concerne à la fois les systèmes **CLS1** et **CLS2**, est lié aux énergies de surfaces de Al et de TiB₂ utilisées dans les calculs (cf. équations (2.35) et (2.36)). Ce point sera abordé dans la discussion.

Tableau 3.4: Densité d'énergie élastique basale $e_{el}(\chi)$ (J/cm³) pour Al|TiB₂ déduite, dans le cadre de nos calculs ab initio, de la régression linéaire avec le nombre total de couches p (cf. figures 3.4a, 3.4b, et 3.4c) pour chaque configuration d'interface étudiée avec les systèmes **CLP**, **CLS1** et **CLS2**. Aucune incertitude n'est associée à la valeur obtenue dans **CLS2** pour l'interface I1, car seuls deux points de données ont été utilisés. Pour chaque configuration, les fractions volumiques $\bar{\chi}$ sont des moyennes sur les différentes périodes p (cf. annexe D).

Configuration		CLP	$\bar{\chi}$	CLS1	$\bar{\chi}$	CLS2	$\bar{\chi}$
Terminaison Ti	I1	173 ± 14	0.37	145 ± 6	0.37	176	0.49
	I2	155 ± 6	0.45	152 ± 9	0.45	205 ± 54	0.38
	I3	177 ± 7	0.33	190 ± 11	0.33	201 ± 9	0.24
	MT Ti	169 ± 5	0.37	212 ± 43	0.37	218 ± 4	0.30
Terminaison B	I4	181 ± 6	0.37	166 ± 12	0.37	210 ± 14	0.29
	I5	171 ± 6	0.45	156 ± 2	0.45	186 ± 32	0.38
	I6	175 ± 4	0.33	182 ± 6	0.33	170 ± 13	0.38
	MT B1	188 ± 7	0.37	183 ± 3	0.37	162 ± 2	0.48
	MT B2	159 ± 9	0.37	155 ± 14	0.37	221 ± 90	0.48

Résumé de la section 3.2

La méthode de "décomposition additive" permettant de séparer les contributions élastiques et interfaciales a été appliquée aux trois systèmes (**CLP**, **CLS1** et **CLS2**). Pour les neuf configurations des différents systèmes, les résultats montrent une bonne linéarité des profils par rapport à la période p . Les comportements de ces profils sont similaires à ceux obtenus pour les énergies de surfaces, à savoir que les configurations terminées par Ti (respectivement B) sont plus stables dans des conditions riches en Ti (respectivement B).

3.3 Comparaison avec la théorie micro-élastique

L'analyse menée dans la section 3.2 prouve la fiabilité de la décomposition additive de l'énergie des multicouches (cf. équations (2.34) à (2.36)) pour les interfaces basales Al|TiB₂. Cependant, il peut être instructif de comparer les densités d'énergie élastique $e_{el}(\chi)$ issues des simulations de **DFT** avec celles déduites de la théorie micro-élastique ($\mu\mathbf{E}$). En effet, le formalisme $\mu\mathbf{E}$ présente l'avantage de dispenser d'un grand nombre de

supercellules pour les calculs ab initio, et serait donc très utile pour aborder les interfaces prismatiques Al|TiB₂ dont la dimension rend difficile la mise en œuvre de la procédure "100% ab initio" utilisée pour les interfaces basales. La densité d'énergie élastique basale $e_{el}(\chi)$ obtenue analytiquement à partir de $\mu\mathbf{E}$ (cf. chapitre 2 dans la section 2.6, équation (2.62)) a été calculée en utilisant comme données d'entrée les paramètres de maille et les constantes élastiques des phases Al et TiB₂ (cf. annexe A). La figure 3.6 présente $e_{el}(\chi)$ calculée par $\mu\mathbf{E}$, ainsi que les données ab initio pour les divers systèmes et configurations. $e_{el}(\chi)$ vaut 0 dans le cas où une seule phase est présente ($\chi = 0$ ou 1) car il n'y a alors pas de distorsion élastique liée à la cohérence, et atteint un maximum de 235.5 J.cm⁻³ pour $\chi = 0.29$. Malgré une certaine dispersion, les valeurs de **DFT** semblent suivre raisonnablement la théorie micro-élastique, ce qui confirme que le formalisme $\mu\mathbf{E}$ pour Al|TiB₂ présenté au chapitre 2 est adéquat, et pourrait donc être étendu aux interfaces prismatiques.

En raison de la cohérence dans le plan de l'interface Al|TiB₂, les paramètres de maille $a_{(111)}^{Al}$ et a_{TiB_2} (cf. figure 2.7) sont égaux, avec une valeur commune notée a_{int} . L'expression analytique de a_{int} déduite de la théorie micro-élastique (cf. chapitre 2 dans la section 2.6, équation (2.68)) est présentée à la figure 3.7 avec les valeurs **DFT** correspondantes. Pour $\chi = 0$, le paramètre de maille a_{int} correspond à celui de l'aluminium **CFC** non déformé ($a_{Al}^{eq}/\sqrt{2} = 2,86$ Å), alors que pour $\chi = 1$, il correspond à $a_{TiB_2}^{eq} = 3.036$ Å. Les valeurs de a_{int} issues des calculs ab initio sont légèrement inférieures à celles obtenues par la théorie $\mu\mathbf{E}$, mais l'accord entre les deux reste cependant très bon. De plus, le système **CLP** fournit des données plus proches de la théorie micro-élastique que celles obtenues en conditions **CLS1** ou **CLS2**, ce qui souligne sa meilleure fiabilité.

Le tableau 3.4 fournit un récapitulatif des densités d'énergie élastique basales pour les différents systèmes utilisés précédemment et calculées à partir des régressions linéaires représentées dans la figure 3.4. Puisque les propriétés volumiques, telles que l'élasticité, ne doivent pas dépendre du système utilisé, la même valeur $e_{el}(\chi)$ est théoriquement attendue pour toutes configurations d'interfaces et pour les systèmes **CLP**, **CLS1** et **CLS2**. Pour les systèmes **CLP**, les incertitudes dues à la régression linéaire sont faibles (entre 4 et 14 J.cm⁻³). Elles sont d'abord comparées à celles des systèmes **CLS1**, car les deux systèmes présentent des fractions volumiques χ similaires. Les systèmes **CLS1** présentent des incertitudes plus élevées, jusqu'à 43 J.cm⁻³ (20% de la valeur de la densité). En tenant compte ces incertitudes induites par la régression linéaire, les systèmes **CLP** et **CLS1** montrent un bon accord sur $e_{el}(\chi)$ pour toutes les configurations, sauf pour I1 et I5. Cependant, pour les systèmes **CLS2**, en raison du nombre réduit de points utilisés dans la

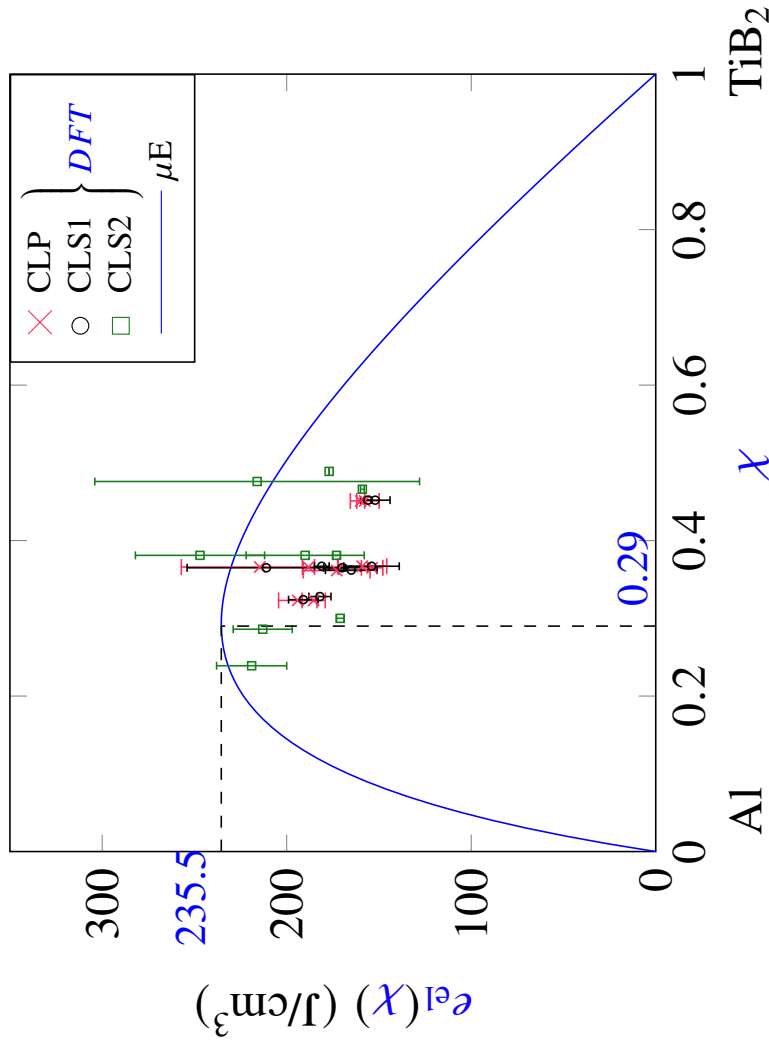


Figure 3.6: Densité d'énergie élastique des supercellules contenant une interface basale Al|TiB₂ en fonction de χ , obtenue à partir des calculs **DFT** (symboles) et de la théorie de la micro-élastique (trait plein) avec une valeur maximale de 235.5 J.cm⁻³ pour $\chi=0.29$. Les barres d'erreur verticales sont dues à la régression linéaire et aux énergies de surfaces. Une autre source d'incertitude est due à la quantité χ (cf. annexe **D**).

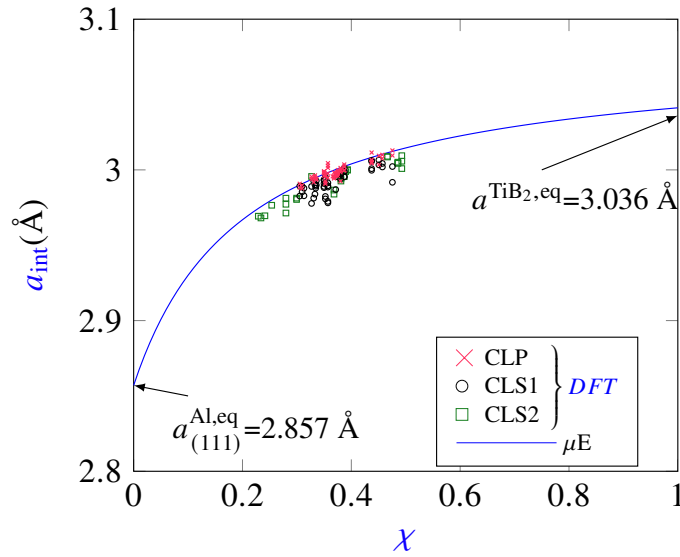


Figure 3.7: Paramètre de maille commun dans le plan de l'interface basale Al|TiB₂, obtenu à partir de la théorie μE (ligne) et de tous les calculs **DFT** (symboles) pour les différents systèmes (**CLP**, **CLS1** et **CLS2**) en fonction de la fraction volumique χ de TiB₂. Les paramètres de maille de Al non déformé et de TiB₂ sont indiqués sur le graphique.

régression linéaire, l'incertitude est plus élevée (jusqu'à 90 J.cm⁻³) que pour les systèmes précédents. Il convient de mentionner que la variation de χ laisse l'énergie d'interface inchangée (cf. figure 3.3) mais change les pentes des régressions linéaires et modifie ainsi la densité d'énergie élastique (cf. équations (2.34) à (2.36)). Par conséquent, la bonne cohérence obtenue en comparant les densités d'énergie élastique **CLS1** et **CLP** est un résultat attendu, tandis que les écarts entre les systèmes **CLS2** et les systèmes **CLP** et **CLS1** précédents peuvent s'expliquer par les différentes fractions volumiques de TiB₂ utilisées (cf. annexe D). Dans l'ensemble, les densités d'énergie élastique de chaque système sont similaires si les barres d'erreur et l'effet de la fraction volumique χ sont pris en compte, ce qui est conforme à la théorie micro-élastique.

Résumé de la section 3.3

Nous avons comparé les densités d'énergie élastique basales $e_{el}(\chi)$ issues des résultats **DFT** avec celles déduites du formalisme $\mu\mathbf{E}$ et étudié l'adéquation entre cette théorie et les résultats ab initio obtenus pour les différents systèmes **CLP**, **CLS1** et **CLS2**. Cette adéquation est satisfaisante, ce qui permet d'envisager une utilisation ultérieure du formalisme $\mu\mathbf{E}$ pour alléger significativement la méthodologie dans son application aux interfaces prismatiques. Les systèmes **CLP** présentent les incertitudes les plus faibles. Un bon accord a été obtenu entre les systèmes **CLP** et **CLS1**, expliqué par des proportions volumiques de $\bar{\chi}$ proches. Inversement, les systèmes **CLS2** sont les plus éloignés des deux autres, en raison des différences dans les valeurs de proportions volumiques de $\bar{\chi}$.

3.4 Discussion

Dans cette section, nous discuterons de nos résultats selon trois aspects : (i) le rôle de l'élasticité que nous avons pris en compte alors qu'il a été négligé dans la bibliographie ; (ii) l'effet de la déformation des phases Al et TiB₂ sur les énergies de surfaces, quantités requises dans les systèmes **CLS1** et **CLS2** ; (iii) un bref examen critique de la validité des critères utilisés pour sélectionner les interfaces.

3.4.1 Rôle de l'élasticité

Le premier point qui mérite d'être discuté concerne le traitement de l'élasticité dans les travaux antérieurs consacrés aux interfaces Al|TiB₂ [37, 48] ou d'autres systèmes ternaires similaires (Al|SiO₂ [46], Mg|TiB₂ [47]). De manière surprenante, ces études se sont écartées de la méthodologie employée dans les systèmes binaires [41, 42, 44, 86], pour lesquels ce traitement était souvent effectué. Les auteurs de ces quelques travaux sur des systèmes ternaires ont abusivement supposé qu'il était possible d'obtenir une "convergence" par un choix suffisant du nombre de couches des deux phases à l'interface, alors qu'une telle "convergence" est strictement impossible à assurer, en raison du caractère à longue portée de l'élasticité typique d'une interface cohérente. Cependant, le caractère erroné de cette procédure, qui revient à sélectionner une valeur de p arbitraire pour les calculs d'énergies d'interfaces, est illustré pour les systèmes **CLS1** et **CLS2** sur la figure 3.8, qui confronte les valeurs obtenues dans ce travail à celles des publications précédentes [37, 48].

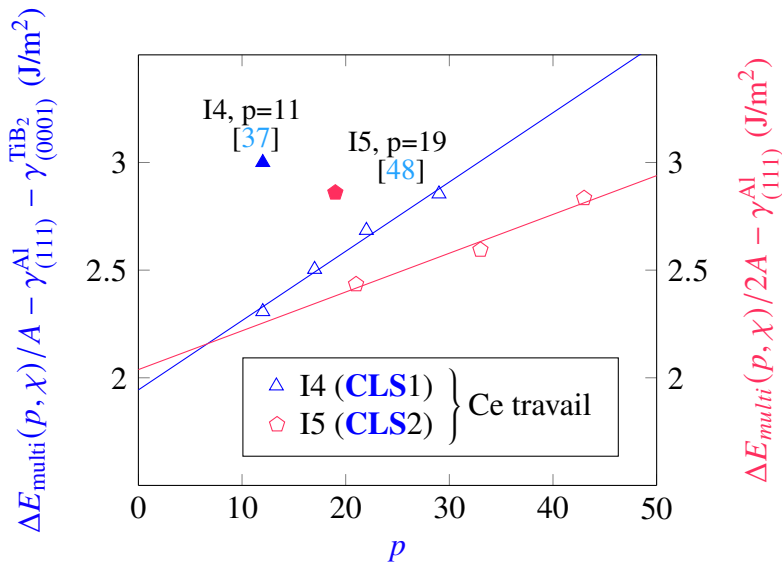


Figure 3.8: Énergies des multicouches basales Al|TiB₂, pour la configuration I4 dans les systèmes **CLS1** et pour la configuration I5 dans les systèmes **CLS2**, obtenues dans ce travail pour $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV. Les valeurs obtenues dans la bibliographie [37, 48] pour p fixé arbitrairement sont également indiquées pour les mêmes valeurs de $\Delta\mu_{\text{Ti}}$ (symboles pleins).

Bien que, dans le cas de **CLS2**, la comparaison soit rendue plus difficile par les valeurs de p légèrement différentes ($p=19$ vs $p=21$ dans notre travail), la figure 3.8 démontre clairement que l'utilisation de valeurs arbitraires de p conduit à une forte surestimation des énergies d'interfaces. Des remarques similaires peuvent être faites pour d'autres interfaces dans d'autres systèmes tels que Al|SiO₂ [46], Mg|TiB₂ [47] et Zn|SiO₂ [87].

Résumé de la section 3.4.1

La comparaison de nos résultats à la bibliographie antérieure sur les interfaces cohérentes dans les systèmes ternaires confirme clairement que le fait de négliger les contributions élastiques conduit à des valeurs très surestimées des énergies d'interfaces. Il serait donc utile de reprendre les études existantes sur les interfaces dans d'autres systèmes tels que Al|SiO₂, Mg|TiB₂ et Zn|SiO₂.

3.4.2 Effet de la déformation des phases sur les énergies de surfaces

Une autre question importante est liée à l'utilisation des conditions **CLS** dans les travaux antérieurs [37, 45–48] sur les interfaces cohérentes, puisque ces conditions impliquent la

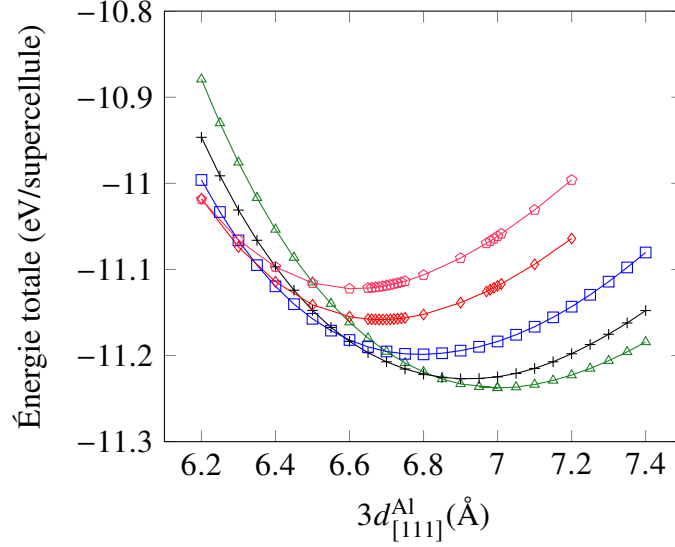


Figure 3.9: Énergie (calculs ab initio) totale de Al volumique déformé en fonction du paramètre de maille. dans la direction [111], pour diverses valeurs du paramètre de maille $a_{(111)}^{\text{Al}}$ dans le plan (111)_{Al} (la signification des symboles est la même que dans la figure 3.1). $d_{[111]}^{\text{Al}}$ correspond à la distance interplanaire des plans (111) du cristal d'aluminium. Les vecteurs de maille de cette supercellule de Al utilisés sont $[1\bar{1}0]$, $[112]$ et $[111]$.

présence de surfaces déformées dans ces systèmes, susceptibles de jeter un doute sur les énergies de surfaces pertinentes à utiliser dans les équations (2.35) et (2.36). Nous nous proposons donc, dans ce qui suit, d'étudier l'effet de cette déformation sur les énergies de surfaces et sur l'estimation des énergies d'interfaces Al|TiB₂ en conditions CLS1 et CLS2. Pendant la relaxation atomique de l'interface, les deux phases sont déformées, mais en raison de la forte différence entre les constantes élastiques de Al et de TiB₂, Al est plus déformé que TiB₂ (la cohérence est principalement accommodée par Al) : comme le montre la figure 3.7, a_{int} est plus proche de $a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}$ que de $a_{\text{Al}}^{\text{eq}}/\sqrt{2}$. Par conséquent, seul l'effet de la déformation sur l'énergie de surface de Al est pris en compte dans la suite. L'application de l'équation (2.30) pour obtenir $\gamma_{(111)}^{\text{Al}}$ pour Al contraint dans le plan (111) implique de connaître $E_{\text{réf}}^{\text{Al}}(a_{\text{int}})$ pour différents niveaux de déformation dans ce plan. À cette fin, diverses valeurs de $a_{(111)}^{\text{Al}}$ ont été utilisées entre $a_{\text{Al}}^{\text{eq}}/\sqrt{2}$ et $a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}$. Pour chacune de ces valeurs, $E_{\text{réf}}^{\text{Al}}$ correspond au minimum de l'énergie de la supercellule par rapport à la distance interplanaire $d_{[111]}^{\text{Al}}$ le long de la direction perpendiculaire à l'interface (cf. figure 3.9). En utilisant le critère de convergence $p = 20$ pour tout paramètre de maille $a_{(111)}^{\text{Al}}$ (cf. figure 3.1), l'énergie de surface de Al déformé $\gamma_{(111)}^{\text{Al}}$ est ensuite tracée en

fonction de $a_{(111)}^{\text{Al}}$ (cf. figure 3.10). De plus, de manière surprenante, l'énergie de surface présente un minimum et est non linéaire avec le paramètre de maille $a_{(111)}^{\text{Al}}$. Les deux valeurs limites sont 0.693 J/m² pour Al non déformé et 0.804 J/m² pour Al contraint par TiB₂ non déformé. L'énergie de surface de Al dépend donc significativement du niveau de déformation dans la phase Al.

D'après les tableaux 3.3a et 3.3b, il a déjà été vu qu'il existe des différences significatives entre les énergies d'interfaces estimées à partir des systèmes CLS et CLP. L'énergie de surface de Al utilisée pour obtenir ces résultats était de 0.693 J/m² correspondant à Al non déformé. Les tableaux F.1 et F.2, donnant les énergies d'interfaces pour chaque système calculé en utilisant l'énergie de surface de Al déformé, montrent que celle-ci a une influence significative sur les énergies d'interfaces, en particulier pour CLS2. L'effet de la déformation sur l'énergie de surface de Al ne doit donc pas être négligé, même si cet effet n'est pas suffisant pour expliquer l'écart entre les résultats CLS et CLP. Par conséquent, comme les systèmes CLS ne présentent pas de supériorité apparente, nous pensons que les systèmes en conditions CLP pour l'étude des interfaces cohérentes doivent être privilégiés.

Résumé de la section 3.4.2

Cette analyse montre que le caractère cohérent de l'interface a un effet très significatif sur l'énergie de surface de la phase la plus déformée (Al). Afin de ne pas inclure dans les énergies d'interfaces des termes parasites dus aux surfaces déformées, il est donc nécessaire d'apporter une correction aux calculs d'interfaces effectués en conditions CLS. Comme de plus, les approches CLS1 et CLS2 ne semblent pas avoir de supériorité apparente, nous pensons que les systèmes en conditions CLP doivent être privilégiés pour les études des interfaces cohérentes.

3.4.3 Les critères de stabilité : analyse critique

Lorsqu'on aborde les simulations à l'échelle atomique d'interfaces hétérophases cohérentes, un autre point nécessitant un examen attentif concerne le choix des critères pertinents pour comparer les stabilités relatives des différentes configurations d'interfaces. Dans notre travail, nous avons utilisé les énergies d'interfaces comme critère de stabilité (noté $\min_c(\sigma(c))$ ci-dessous) pour comparer directement toutes les configurations d'interfaces, les configurations les plus stables correspondant aux énergies les plus faibles. Dans les études précédentes consacrées aux interfaces Al|TiB₂ [37,48], une stratégie alternative a été

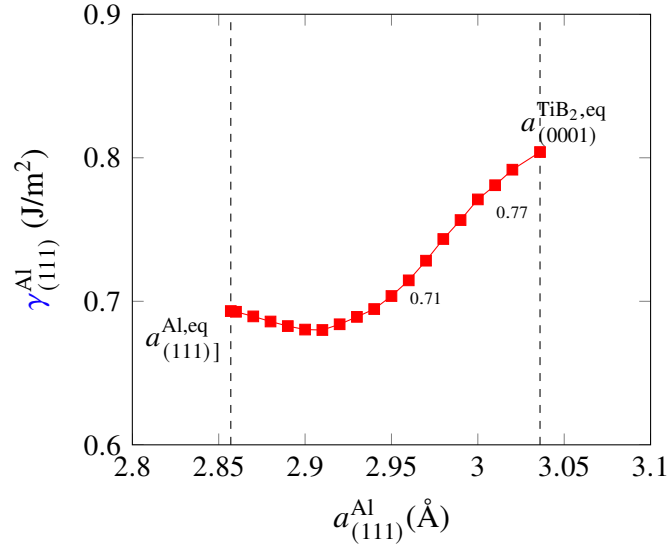


Figure 3.10: Énergie de la surface déformée $(111)_{Al}$ en fonction du paramètre de maille $a_{(111)}^{Al}$. Pour chaque valeur de ce paramètre, les valeurs de l'énergie de surface convergent avec le nombre total p de couches (cf. figure 3.1).

employée pour obtenir les énergies des interfaces les plus stables, via une procédure en deux étapes impliquant comme quantité intermédiaire le travail d'adhésion à l'interface W_{ad} et le critère $\max_c(W_{ad}(p, \chi, c))$. Alors que σ est une quantité intrinsèque à une configuration d'interface donnée, W_{ad} est a priori différent pour les diverses multicouches de période p et de proportion χ de TiB_2 associées à la même configuration. Plus précisément, l'utilisation dans les travaux antérieurs [37, 48] du critère W_{ad} pour des valeurs de p arbitraires (cf. figure 3.8) jette un doute sur la validité de l'approche reposant sur W_{ad} . Il est donc pertinent de vérifier au préalable, formellement puis en pratique, l'équivalence des critères $\min(\sigma)$ et $\max(W_{ad})$, lors de la comparaison des configurations d'interfaces en matière de stabilité.

Dans un premier temps, examinons d'un point de vue formel l'équivalence entre les deux critères de stabilité : à cette fin, les équations (B.2) et (B.3) établies dans l'annexe B et reliant W_{ad} et σ sont utiles. En utilisant ces équations pour comparer deux configurations, il faut noter que, à condition que ces configurations aient la même terminaison (Ti ou B) du côté de TiB_2 , le terme d'énergie de surface γ^{TiB_2} est égal pour chacune d'entre elles. De plus, si (p, χ) sont identiques pour les deux multicouches employées en pratique, alors les termes élastiques (cf. équations (B.2) et (B.3)) sont également égaux. Ceci montre que, dans ces conditions, les critères $\min(\sigma)$ et $\max(W_{ad})$ donnent bien le même ordre de stabilité pour le couple de configurations étudié. Cela justifie la première étape de la

procédure utilisée dans les travaux antérieurs [37, 48], à savoir une pré-classification fondée sur $\max(W_{ad})$ parmi les configurations avec une terminaison Ti ou B donnée. Ceci a conduit les auteurs des travaux [37, 48] à la présélection (valable quels que soient les potentiels chimiques) d'un couple (une terminaison Ti et une terminaison B) de configurations les plus favorables, pour lesquelles les énergies d'interfaces ont ensuite été calculées explicitement dans une seconde étape. C'est la raison pour laquelle, dans ces études précédentes [37, 48], les énergies d'interfaces ont été calculées pour seulement deux configurations (HCP Ti et HCP B), qui sont respectivement les configurations les plus stables avec les terminaisons Ti et B.

Si les arguments précédents ont confirmé l'équivalence formelle entre les deux critères de stabilité, une deuxième question concerne la cohérence des résultats fournis effectivement par ces critères dans les applications pratiques. Pour vérifier ce point, nous avons effectué une comparaison systématique des deux critères pour toutes les configurations des interfaces basales Al|TiB₂ (cf. tableaux B.1 et B.2) pour les deux terminaisons et en utilisant les systèmes CLS1 ou CLS2. Comme expliqué ci-dessus, seuls les travaux d'adhésion, et non les énergies d'interfaces, ont été rapportés pour toutes les configurations dans les travaux [37, 48]. Pour permettre la comparaison, nos calculs sont effectués avec le même nombre de couches p que dans [37] (CLS1, $p = 12, \chi = 0.52$) et [48] (CLS2, $p = 19, \chi = 0.58$). Les valeurs de W_{ad} sont données dans les tableaux B.1 et B.2 ainsi que l'ordre de stabilité des interfaces qui en résulte. En confrontant les deux critères $\min(\sigma)$ et $\max(W_{ad})$, les ordres de stabilité déduits de σ et de W_{ad} ne sont pas les mêmes pour les configurations MT Ti, I3 et I2, dans les systèmes CLS1 et CLS2, ce qui contredit a priori la conclusion établie ci-dessus concernant l'équivalence entre les deux critères. Cette contradiction peut toutefois être levée, en rappelant (cf. équations (B.2) et (B.3)) que ces deux critères sont censés donner des résultats identiques uniquement si la densité d'énergie élastique est strictement égale pour les configurations comparées, ce qui n'est pas le cas selon le tableau 3.4. Comme les valeurs de σ pour ces trois configurations sont proches les unes des autres, ces petites différences de densité d'énergie élastique sont suffisantes pour changer l'ordre de stabilité. Concernant la configuration I1, il y a un bon accord entre les deux critères, une énergie d'interface élevée correspondant à un travail d'adhésion faible. Le même argument peut être avancé pour expliquer les inversions de stabilité entre les deux critères pour les configurations à terminaison B.

En comparant maintenant ces tendances avec les travaux antérieurs, nous avons également rapporté dans les tableaux B.1 et B.2 les travaux d'adhésion calculés dans [37, 48].

Sur la base du critère $\min(\sigma)$, nos travaux prédisent, pour les interfaces à terminaison Ti, que les configurations I2, I3 et MT Ti sont les configurations les plus favorables, avec des énergies d'interfaces proches les unes des autres. Les mêmes conclusions ont été atteintes dans [37], rapportant des travaux d'adhésion identiques (3.18 J/m^2) pour ces trois configurations. Cependant, la même étude rapporte également pour la configuration I1 un travail d'adhésion égal à 3.17 J/m^2 , ce qui implique que I1 et les trois configurations susmentionnées sont très similaires en termes de valeurs de W_{ad} , alors que leurs valeurs de σ sont très éloignées (cf. tableau B.1). Pour la terminaison B, les configurations les plus stables sont MT B1 ou I4 dans notre travail, I4 dans [37], et MT B2 et I5 dans [48], ce qui suggère que notre travail est en meilleur accord avec [37]. Enfin, il faut également noter que les valeurs de W_{ad} obtenues dans notre travail sont assez différentes de celles rapportées dans [37, 48], surtout pour les interfaces terminées par Ti, alors que les nombres de couches utilisées dans chaque phase pour effectuer les calculs sont les mêmes.

Résumé de la section 3.4.3

Notre comparaison du travail d'adhésion et de l'énergie d'interface permet de clarifier le fait que ces deux quantités ne doivent pas être considérées au même niveau : σ est une caractéristique intrinsèque de l'interface alors que W_{ad} doit être associé à une structure multicouche donnée (période, proportion). Néanmoins, en prenant les précautions nécessaires, nous avons montré que l'énergie d'interface et le travail d'adhésion (critères $\min(\sigma)$ et $\max(W_{ad})$) sont équivalents pour la sélection des interfaces les plus stables.

Conclusion

Peu de travaux théoriques ont été consacrés aux interfaces cohérentes dans les systèmes non binaires, principalement en raison des problèmes thermodynamiques et mécaniques qui leur sont spécifiques. Certaines études disponibles explorent différentes configurations chimiques à l'interface, ce qui nécessite d'utiliser les potentiels chimiques comme paramètres de contrôle variant sur un intervalle pour lequel les phases sont censées être stables. Cependant, ces études ignorent la contribution de l'énergie de déformation de cohérence dans leur méthodologie de déduction de l'énergie d'interface. D'autres études traitent correctement l'élasticité mais ne considèrent pas la possibilité de différentes terminaisons à l'interface. Pour la première fois, ce travail comble le vide entre ces deux approches en optimisant la composition à l'interface sans négliger le rôle de l'énergie

élastique. Plus précisément, nous avons étudié en détail le comportement des interfaces basales Al|TiB₂, à l'aide de calculs ab initio incluant un traitement de l'énergie élastique des structures multicouches utilisées.

Notre méthodologie offre des améliorations significatives dans l'évaluation des énergies d'interfaces, comme illustré par les interfaces basales Al|TiB₂ pour lesquelles un ensemble complet de neuf configurations est analysé. Comme dans les études précédentes, la stabilité des interfaces basales Al|TiB₂ dépend fortement des potentiels chimiques dans la phase TiB₂: dans les conditions riches en Ti (respectivement riches en B), les interfaces de terminaison Ti (respectivement B) sont les plus favorables. Cependant, les énergies d'interfaces obtenues sont significativement différentes des résultats obtenus antérieurement sur le même système, et offrent un meilleur accord avec les gammes d'énergie attendues pour les interfaces cohérentes. Enfin, nous avons montré qu'il existe un bon accord entre les calculs ab initio et théorie micro-élastique, ce qui permet d'envisager d'utiliser cette dernière dans l'étude ultérieure d'autres interfaces, notamment les interfaces prismatiques.

Dans ce chapitre, nous avons également abordé d'autres aspects méthodologiques, tels que le choix du type de système utilisé (conditions périodiques **CLP**, conditions de surfaces libres **CLS**). Il apparaît que l'utilisation des conditions **CLS** nécessite la détermination préalable des énergies de surface. Cependant, ces surfaces sont déformées en raison de la cohérence entre les deux phases à l'interface. Nous avons montré dans ce chapitre que le fait de considérer l'énergie de surface déformée au lieu de l'énergie de surface sans contrainte peut induire des changements non négligeables sur les énergies d'interfaces résultantes. L'utilisation des conditions **CLP** ne nécessite pas une telle attention et doit donc être privilégiée pour les calculs d'énergies d'interfaces cohérentes.

D'un point de vue pratique, ce chapitre fournit des énergies d'interfaces basales Al|TiB₂, données qui peuvent être utilisées en entrée pour des simulations à plus grande échelle, par exemple le champ de phase ou la théorie classique de la germination. Dans de telles simulations, la connaissance précise des énergies d'interfaces est essentielle car les résultats de ces approches y sont très sensibles. Cependant, la méthodologie mise en œuvre dans ce chapitre ne permet pas d'obtenir des valeurs uniques de ces quantités interfaciales, en raison de la dépendance paramétrique aux potentiels chimiques. Pour préciser ce point, une étude thermodynamique des phases en présence est utile et constitue l'objet du chapitre 4.

Influence des équilibres de phases sur les interfaces Al | TiB₂

Sommaire

4.1	Étude du composé TiB₂	112
4.1.1	Étude préliminaire	112
4.1.2	Influence des interstitiels intrinsèques dans TiB ₂	123
4.1.3	TiB ₂ en présence d'aluminium	126
4.2	Étude du composé AlB₂	137
4.2.1	Comportement limite de AlB ₂ à T = 0 K en présence de Ti	139
4.2.2	Propriétés des défauts ponctuels de AlB ₂ à 1000 K	142
4.2.3	Enthalpie libre de AlB ₂ et son équilibre avec Al	146
4.3	Équilibre des phases dans le système Al-B-Ti	151
4.3.1	La solution solide (Al) en présence de Ti et B	151
4.3.2	Diagramme de phases Al-B-Ti	161
4.4	Discussion et perspectives	166

Dans le chapitre précédent, les propriétés interfaciales de Al|TiB₂ ont été examinées. Les énergies de ces interfaces ont été obtenues par une approche paramétrique conduisant à une gamme de potentiels chimiques pour lesquels le système est biphasé (Al)+TiB₂ sans formation de phases adjacentes Al₃Ti ou AlB₂. Cette démarche paramétrique, qui est celle utilisée dans d'autres travaux portant sur des systèmes ternaires (cf. section 1.5.2 du Chapitre 1), ne permet pas de définir une valeur unique de l'énergie d'interface mais au mieux un intervalle de valeurs qui est assez large (l'ordre de grandeur de cet intervalle a été obtenu dans le chapitre 3). Il est donc utile de préciser davantage les valeurs de ces potentiels chimiques correspondant aux conditions expérimentales, ce qui implique une connaissance plus précise des propriétés thermodynamiques des phases en présence, notamment du composé TiB₂ autour de sa stœchiométrie. Cette connaissance passe en particulier par une meilleure compréhension du comportement des défauts ponctuels dans les phases (semi)-intermétalliques de notre étude, comme cela a été démontré dans des études antérieures [17, 52, 88–91]. Dans la bibliographie, on ne dispose d'aucune étude du comportement des défauts ponctuels dans TiB₂. En raison de l'importance pratique de ce composé, nous présentons donc une étude détaillée des propriétés des défauts ponctuels dans TiB₂ en présence d'aluminium, ce qui nous permettra d'obtenir les propriétés thermodynamiques du système ternaire (Al)+TiB₂. Par ailleurs, un deuxième point important concerne les bornes du domaine utile des potentiels chimiques permettant d'encadrer les énergies d'interfaces, bornes qui découlent des propriétés des phases adjacentes (non désirées) AlB₂ et Al₃Ti. Pour répondre à ce second objectif, alors que Al₃Ti a été étudié dans la bibliographie, AlB₂ reste inconnu, ce qui justifie que nous nous focalisions également sur ce composé. Pour ces diverses études de composés, nous emploierons l'approche ADPI présentée dans la section 2.3 du chapitre 2. Enfin, par une application immédiate à la solution solide Al(B,Ti), l'approche de la section 2.3 nous permettra d'aboutir à un diagramme de phases ternaire partiel Al-B-Ti.

4.1 Étude du composé TiB₂

4.1.1 Étude préliminaire

La première étape de la démarche que nous avons choisi d'adopter consiste à étudier le composé TiB₂ en ne prenant en compte que les lacunes et les antisites, ce qui constituera notre cas de référence pour la suite.

4.1.1.1 Propriétés des défauts ponctuels dans TiB_2

En vue de mettre en œuvre la méthodologie **ADPI**, il est impératif de calculer en amont les énergies grand-canoniques des défauts du composé ordonné TiB_2 , déjà introduites dans la section 2.3 ($E_d(v_0, V_d)$ dans l'équation 2.21), et notées dans ce chapitre E_{GC} pour raison de simplicité. Pour rappel, E_{GC} correspond, pour une taille de supercellule de TiB_2 fixée, à la variation d'énergie associée à la création d'un défaut ponctuel. Les énergies totales ab initio nécessaires aux calculs des diverses E_{GC} sont présentées dans le tableau 4.1. Pour le cas de référence, les lacunes de Ti et B sont notées respectivement L_{Ti} et L_B , tandis que les antisites de B et Ti sont notés respectivement B_{Ti} et Ti_B . En guise d'exemple, B_{Ti} correspond à un atome de B placé sur un site occupé par Ti.

Tableau 4.1: Énergies totales (eV) des supercellules de TiB_2 contenant une lacune ou un antisite. Les résultats ont été obtenus par calculs ab initio.

Taille	2x2x2	3x3x3	4x4x4	5x5x5
Sans défaut	-195.805	-660.850	-1566.581	-3059.525
L_B	-185.632	-650.849	-1556.624	-3049.732
L_{Ti}	-182.393	-647.590	-1553.401	-3046.520
B_{Ti}	-185.673	-650.782	-1556.496	-3049.488
Ti_B	-188.517	-653.108	-1558.763	-3051.702

Les énergies E_{GC} des défauts dans TiB_2 déduites du tableau 4.1, en fonction de la taille de supercellule, sont illustrées à la figure 4.1a. Pour une taille de supercellule 5x5x5, la convergence de E_{GC} est satisfaisante (< 0.2 eV). Dans la suite de cette section, nous choisissons donc de faire nos calculs en conservant cette taille de supercellule 5x5x5. L'étude de la convergence des énergies grand-canoniques dans TiB_2 étant réalisée, il convient, dans la partie qui suit, de procéder à une analyse des caractéristiques des défauts ponctuels dans cette phase en utilisant la méthode **ADPI**.

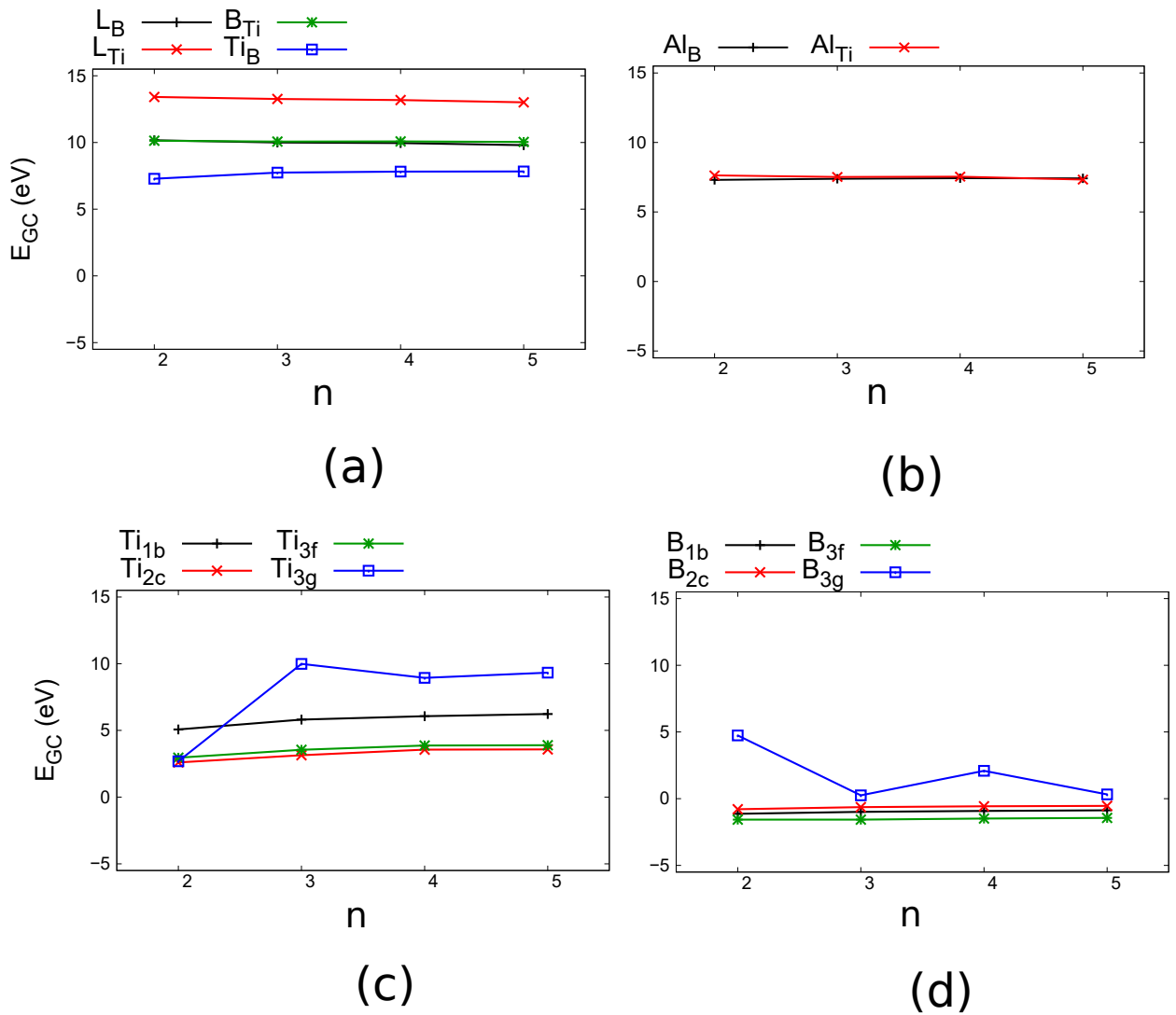


Figure 4.1: Énergies grand-canoniques E_{GC} (eV) des différents défauts dans TiB_2 pour plusieurs tailles de supercellule ($n \times n \times n$ mailles de TiB_2) : (a) lacunes et antisites ; (b) Al en substitution ; interstitiels intrinsèques de (c) Ti et (d) B.

La figure 4.2 montre les énergies de formation (E_f) des défauts ponctuels dans TiB₂ proche de la stœchiométrie pour le cas de référence et pour des températures de 1000 K et 3000 K représentatives respectivement des températures d'usage des alliages d'aluminium et de la température de fusion de TiB₂. Pour $x_{Ti} < \frac{1}{3}$ et $x_{Ti} > \frac{1}{3}$, E_f est maximale pour un antisite et minimale pour une lacune quelle que soit la température (cf. figure 4.2). L'augmentation de température de 1000 à 3000 K provoque des différences notables sur le composé TiB₂. En effet, il se produit une légère inversion de E_f entre B_{Ti} et L_B pour $x_{Ti} < \frac{1}{3}$. Les pentes des courbes sont également plus douces au passage de la stœchiométrie pour $T=3000$ K. Les valeurs de E_f pour les défauts considérés sont très sensibles aux faibles changements de composition de TiB₂ autour de sa stœchiométrie.

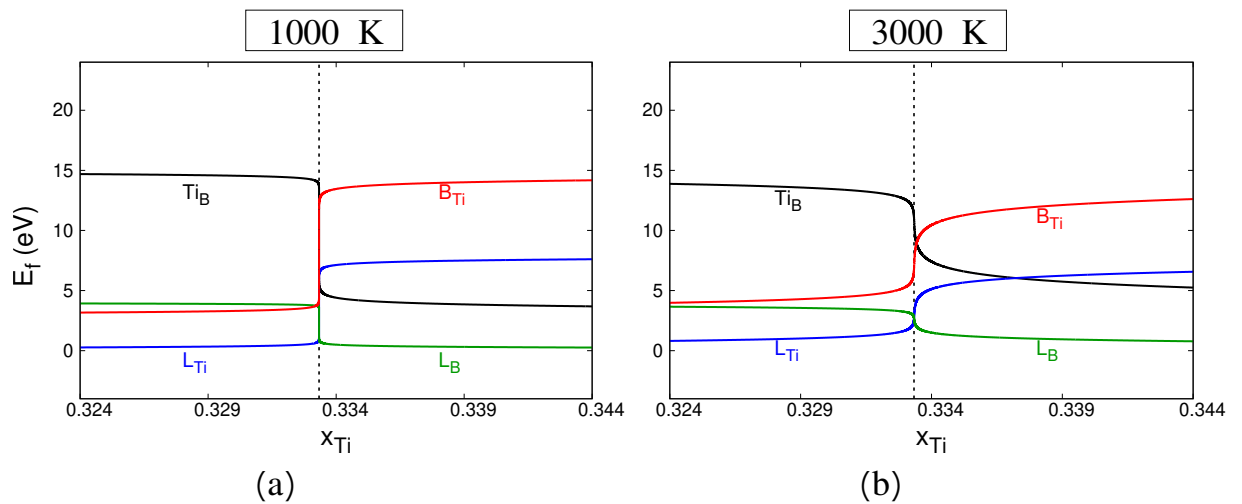


Figure 4.2: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels dans TiB₂, pour le cas de référence, en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la composition stœchiométrique $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ (ligne verticale pointillée), à (a) 1000 K et (b) 3000 K.

Les concentrations en défauts ponctuels à l'équilibre dans la phase TiB₂ à 1000 K et 3000 K sont représentées à la figure 4.3 en fonction de la teneur en x_{Ti} . Pour rappel (cf. section 2.3), la concentration x_d du défaut ponctuel de type d est définie comme la fraction de défauts ponctuels, mesurée par rapport au nombre de sites du sous-réseau auquel se réfère ce même défaut. De toute évidence, le comportement des défauts ponctuels dans TiB₂ lorsque l'on s'écarte de sa stœchiométrie est assez complexe. Lorsque la composition s'écarte légèrement de $x_{Ti} = \frac{1}{3}$, les concentrations en défauts ponctuels présentent un changement brutal. Pour $T=1000$ K, les lacunes de Ti et B sont majoritaires ($\sim 10^{-1}$). Les défauts minoritaires Ti_B (pour $x_{Ti} < \frac{1}{3}$) et B_{Ti} (pour $x_{Ti} > \frac{1}{3}$) ont des concentrations

nettement plus faibles (entre 10^{-80} et 10^{-70}) que pour les lacunes L_{Ti} et L_B dans les mêmes gammes de compositions. Lorsque la température passe de 1000 K à 3000 K, les concentrations des antisites sont grandement augmentées, ce qui montre que Ti_B et B_{Ti} sont des défauts thermiques (non structuraux) car ils sont influencés par la température, alors qu'un défaut structural est un défaut qui subsiste lorsque la température diminue. Les concentrations des lacunes ne sont pas affectées par ce changement de température, ce qui confirme leur caractère de défauts structuraux. Ainsi, le comportement de TiB_2 est très différent de celui des composés intermétalliques, qui en général ont des concentrations de défauts thermiques plus élevées et des changements de concentrations de défauts nettement moins brutaux (allures de courbes plus douces) au passage de la stœchiométrie. Parmi les exemples les plus connus, nous pouvons citer les composés (intermétalliques) $FeAl$ et $NiAl$ [92], dont les concentrations de défauts thermiques ne sont jamais en dessous de 10^{-7} pour $T=1300$ K.

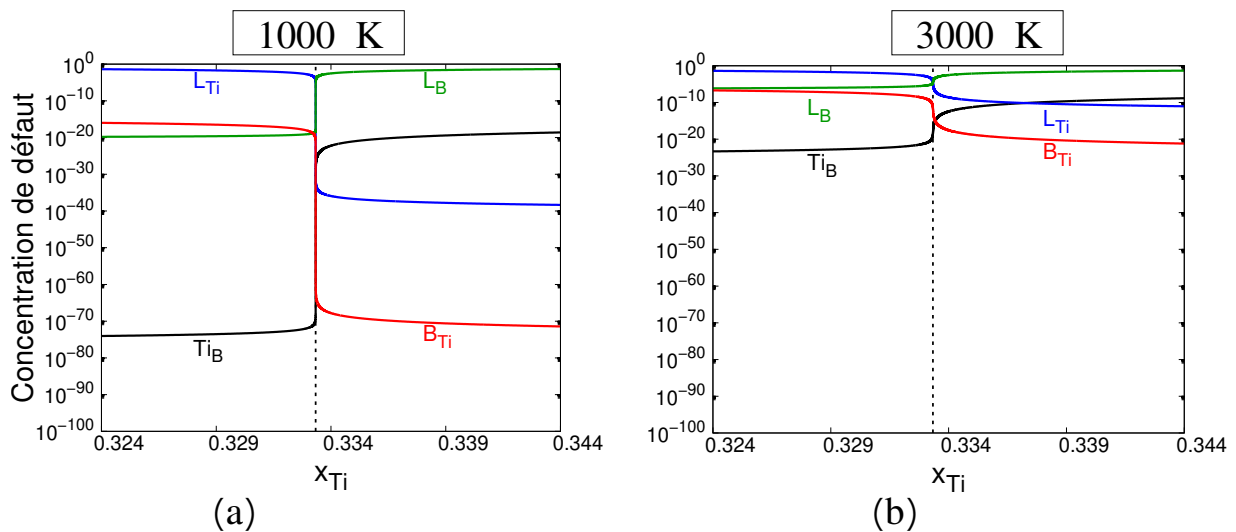


Figure 4.3: Concentrations en défauts ponctuels dans TiB_2 , pour le cas de référence, en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la composition stœchiométrique $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ (ligne verticale pointillée), à (a) 1000 K et (b) 3000 K.

4.1.1.2 Effet de la température sur TiB_2

Après cette première analyse des défauts ponctuels consacrée à l'effet de la composition en mode isotherme, il est utile, pour fournir un panorama plus complet des propriétés de TiB_2 ,

d'adopter une description complémentaire, à savoir l'effet de T à composition fixée. Ceci peut être réalisé commodément en se plaçant dans l'ensemble statistique isotherme-isobare (NPT). Cette analyse complémentaire fait l'objet de la présente section. Dans ce contexte, plusieurs compositions de TiB₂ sont utilisées et analysées, plus particulièrement des compositions de TiB₂ (i) plus riche en B (Ti_{0.32}B_{0.68}), (ii) plus riche en Ti (Ti_{0.35}B_{0.65}) et (iii) la composition stœchiométrique. Pour des raisons inhérentes aux modèles et numériques, il est difficile d'effectuer des simulations à la composition rigoureusement stœchiométrique. Pour surmonter cette difficulté, l'étude de deux compositions très proches de la stœchiométrie est proposée, Ti_{1-x}B_{2+x} et Ti_{1+x}B_{2-x} avec $x=10^{-8}$. La figure 4.4 présente les énergies de formation des défauts dans TiB₂ en fonction de la température pour les compositions de TiB₂ riches en B ou en Ti. Pour une composition riche en B, Ti_{0.32}B_{0.68}, les valeurs de E_f pour les lacunes de B et les antisites Ti_B diminuent avec la température, tandis qu'elles augmentent pour les lacunes de Ti et les antisites B_{Ti}. Pour une composition riche en Ti, Ti_{0.35}B_{0.65}, les allures sont inversées. Pour comparaison, la figure 4.5 présente les énergies de formation des défauts dans TiB₂ en fonction de la température pour deux compositions de TiB₂ proches de la stœchiométrie. En dessous d'une certaine température critique T_c représentée sur la figure 4.5 et pour laquelle E_f change de pente, les allures sont différentes selon la composition. Pour Ti_{1-x}B_{2+x}, les énergies de formation des lacunes de B et les antisites Ti_B augmentent avec la température alors que ces énergies diminuent pour les lacunes de Ti et antisites B_{Ti}. Pour Ti_{1+x}B_{2-x}, les allures sont inversées. Proche de la stœchiométrie, des résultats similaires sont obtenus par rapport au cas précédent étudié ci-dessus. Plus précisément, les allures des énergies E_f ont les mêmes tendances qu'à la figure 4.4. En effet, pour une composition riche en B (cf. figure 4.4a) et une moins riche en B et proche de la stœchiométrie (cf. figure 4.5a), les allures de E_f sont identiques, $E_f(\text{Ti}_B)$ et $E_f(L_B)$ diminuent alors que $E_f(\text{B}_{Ti})$ et $E_f(L_{Ti})$ augmentent en fonction de la température. Pour une température supérieure à T_c , pour chaque défaut et pour chaque composition proche de la stœchiométrie de TiB₂ (Ti_{1-x}B_{2+x} et Ti_{1+x}B_{2-x}), les énergies E_f sont d'allure constante. Enfin, pour les plus faibles températures (zones en bleues), les brusques changements de pente sont des artefacts numériques sans signification physique.

La figure 4.6 présente les concentrations de défauts dans TiB₂ en fonction de la température pour les compositions de TiB₂ riches en B ou Ti. Les défauts majoritaires sont les lacunes de Ti (respectivement B) pour Ti_{0.32}B_{0.68} (respectivement Ti_{0.35}B_{0.65}), dont les taux restent quasi constants lorsque la température augmente. Viennent ensuite, par ordre croissant de concentration, Ti_B < L_B < B_{Ti} (respectivement B_{Ti} < L_{Ti} < Ti_B).

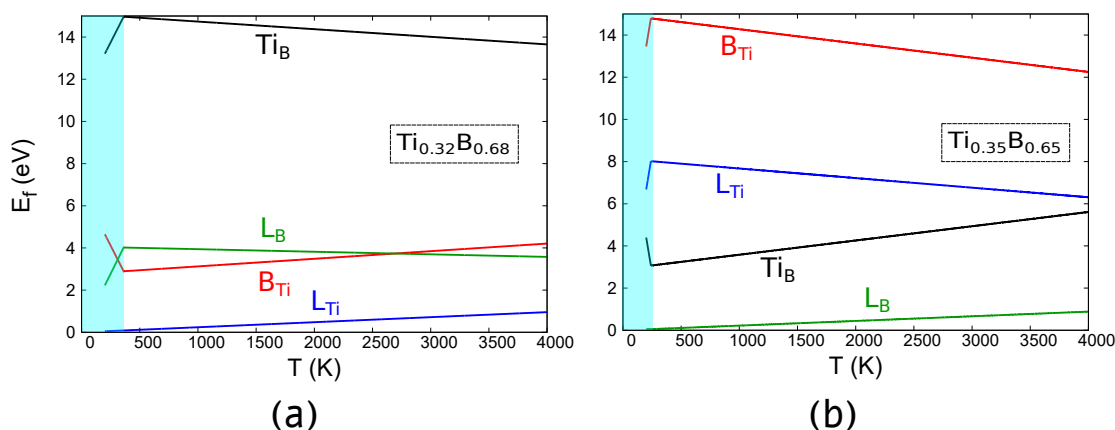


Figure 4.4: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels dans TiB_2 en fonction de la température pour deux compositions, (a) riche en B ($Ti_{0.32}B_{0.68}$) et (b) riche en Ti ($Ti_{0.35}B_{0.65}$).

On note cependant pour $Ti_{0.32}B_{0.68}$ une inversion entre B_{Ti} et L_B pour les plus hautes températures, inversion non observée pour la composition $Ti_{0.35}B_{0.65}$. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la figure 4.4, en particulier, puisque L_B et L_{Ti} ont les énergies les plus faibles. D'après la figure 4.6, les lacunes de Ti (respectivement B) sont les défauts structuraux pour $Ti_{0.32}B_{0.68}$ (respectivement $Ti_{0.35}B_{0.65}$). Les valeurs des concentrations de défauts dans TiB_2 quasi-stœchiométrique sont représentées à la figure 4.7. Pour chacune des compositions, $Ti_{1-x}B_{2+x}$ et $Ti_{1+x}B_{2-x}$, les défauts majoritaires sont les lacunes puis les antisites, avec dans l'ordre décroissant des concentrations, B_{Ti} puis Ti_B . Ces résultats sont en bon accord avec la figure 4.5 qui indique la hiérarchie des énergies de formation selon les défauts. Pour l'alliage $Ti_{1+x}B_{2-x}$ et pour une température inférieure à 1250 K, il y a une inversion de concentration des antisites (figure 4.7) : en effet, la concentration de B_{Ti} devient plus faible que celle de Ti_B . Pour une température plus faible ($T=600$ K), la teneur en antisites Ti_B devient plus grande que celle des lacunes de Ti. Lorsque la température est inférieure à 1815 K, la teneur en lacunes de B est supérieure à celle en lacunes de Ti. Pour l'alliage $Ti_{1-x}B_{2+x}$, aucune inversion n'est observée sur les concentrations de défauts (figure 4.7), mais lorsque la température est inférieure à 1745 K, la teneur en lacunes de Ti est supérieure à celle en lacunes de B. Nous notons également que pour $T < 354$ K (respectivement 242 K), pour $Ti_{0.32}B_{0.68}$ (respectivement $Ti_{0.35}B_{0.65}$), les concentrations de défauts L_B et B_{Ti} (respectivement Ti_B), sont constantes en raison d'un problème numérique (valeur trop faible de T).

À la stœchiométrie parfaite, les concentrations de tous des défauts doivent tendre vers

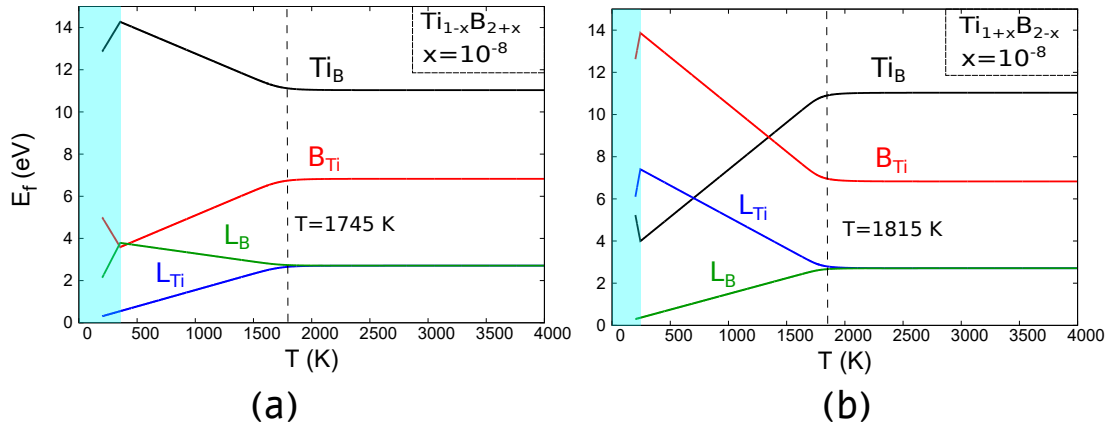


Figure 4.5: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels dans TiB_2 en fonction de la température pour deux cas quasi-stœchiométriques : légèrement plus riche en (a) B ou en (b) Ti.

une valeur nulle à $T=0$ K puisque il s'agit d'un cristal parfait (sans défaut). Or, dans la figure 4.7, les teneurs en lacunes de Ti pour $Ti_{1-x}B_{2+x}$ et celle en lacunes de B pour $Ti_{1+x}B_{2-x}$ ne tendent pas vers 0 lorsque T tend vers 0 K. En réalité, la modélisation ADPI de l'alliage parfaitement stœchiométrique n'est pas accessible numériquement (à cause de cela, nous avons dû choisir un écart faible $x=\pm 10^{-8}$). En découle alors un artefact observable sur toutes les figures. En effet, on obtient une concentration résiduelle en lacunes de Ti (respectivement B) pour $Ti_{1-x}B_{2+x}$ (respectivement $Ti_{1+x}B_{2-x}$) qui est environ égale à l'écart à la stœchiométrie utilisé pour ces calculs (10^{-8}). Ce reliquat de défauts induit dans le domaine des hautes températures (cf. figure 4.5) des allures constantes des énergies de formation de défauts.

Déoulant de ces propriétés de défauts ponctuels, les propriétés thermodynamiques de la phase TiB_2 (potentiels chimiques et enthalpie libre) peuvent être considérées dans la partie suivante.

4.1.1.3 Composé TiB_2 de référence : propriétés thermodynamiques

Les potentiels chimiques des espèces Ti et B dans TiB_2 à 1000 K et 3000 K sont représentés en fonction de x_{Ti} à la figure 4.8. Comme pour les énergies de formation de défauts ponctuels, une faible variation de x_{Ti} autour de la stœchiométrie conduit à un brusque changement des valeurs des potentiels chimiques, plus prononcé pour $T=1000$ K. Lorsque la température passe de 1000 K à 3000 K, les valeurs de μ_{Ti} et μ_B sont modifiées. En effet, pour une variation $x_{Ti} = 0.002$ et en passant de 1000 K à 3000 K, le saut de

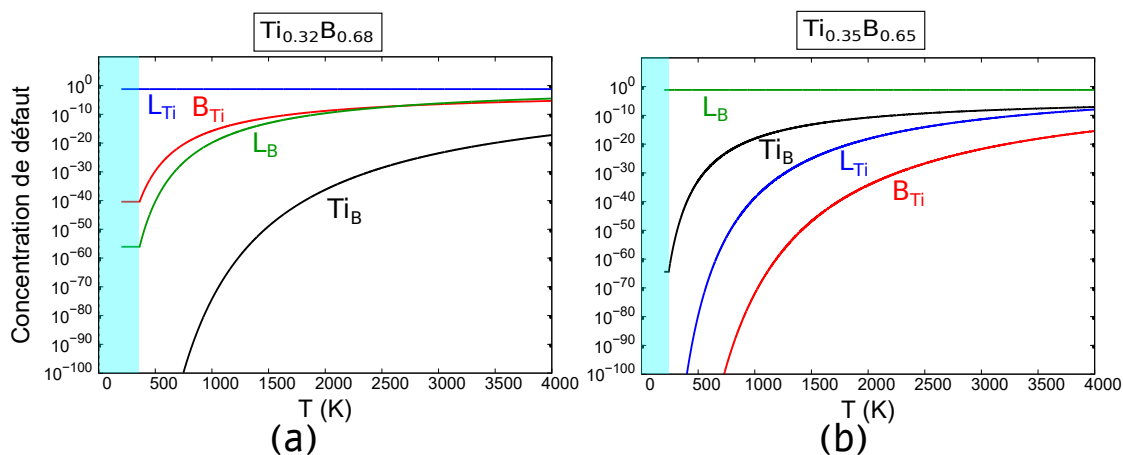


Figure 4.6: Concentrations en défauts ponctuels dans TiB_2 en fonction de la température pour deux compositions, (a) riche en B ($\text{Ti}_{0.32}\text{B}_{0.68}$) et (b) riche en Ti ($\text{Ti}_{0.35}\text{B}_{0.65}$).

potentiel chimique de Ti (respectivement B) passe de 6.685 eV/atome à 3.803 eV/atome (respectivement 3.343 eV/atome à 1.901 eV/atome). Le domaine biphasé $(\text{Al})+\text{TiB}_2$ qui correspond à l'absence d'une autre phase AlB_2 ou Al_3Ti (pour une plage de μ_{Ti} comprise entre -10.99 eV et -9.54 eV (cf. annexe C)) est également mentionné dans cette figure. D'après la figure 4.8a, les potentiels chimiques autorisés dans ce domaine impliquent que x_{Ti} est très proche de $\frac{1}{3}$, et il en est de même à $T=3000$ K (cf. figure 4.8b). En outre, ce domaine de potentiels chimiques a été obtenu en supposant une forme en V de l'énergie libre pour tous les composés impliqués (cf. figures C.1 et C.2 de l'annexe C). Cette hypothèse est validée pour TiB_2 par la figure 4.9 qui représente à la fois l'énergie libre totale $G = E - TS + PV$ (où E et S sont déduits des concentrations d'équilibre des défauts ponctuels, cf. section 2.3), et l'énergie libre de formation de TiB_2 (cf. équation 2.39) en fonction de la teneur en Ti (à pression nulle). On remarque également que, en raison du très faible nombre de défauts ponctuels thermiques dans TiB_2 , l'augmentation de température laisse les énergies libres inchangées pour $x_{\text{Ti}} = \frac{1}{3}$. Par contre, lorsque x_{Ti} s'écarte de $\frac{1}{3}$, celles-ci changent, notamment du côté riche en Ti.

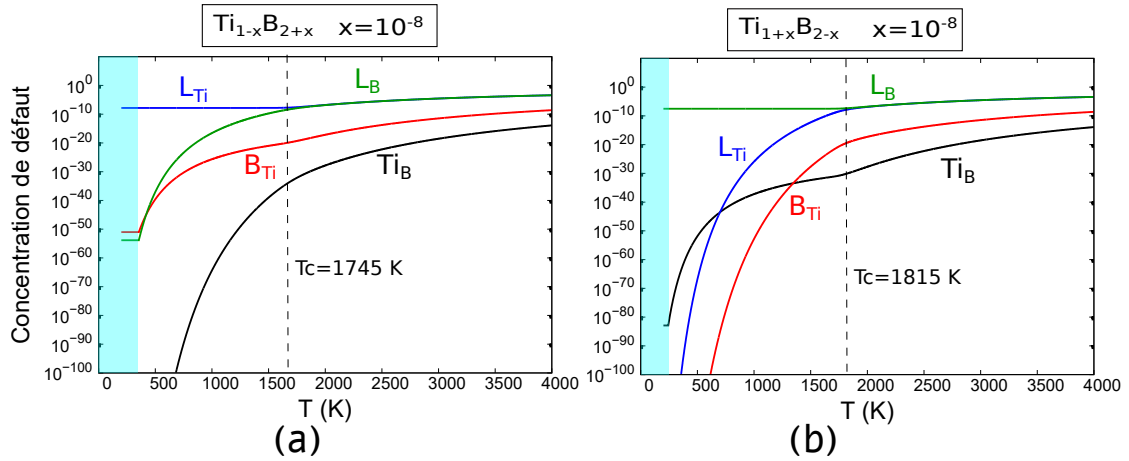


Figure 4.7: Concentrations en défauts ponctuels dans TiB_2 en fonction de la température pour deux cas quasi-stœchiométriques : légèrement plus riche en (a) B et (b) Ti.

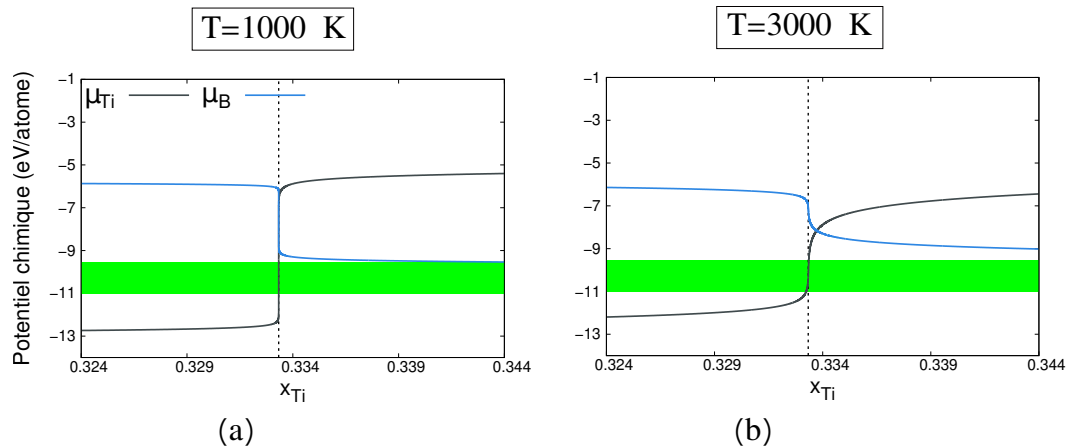


Figure 4.8: Potentiels chimiques (eV/atome) des espèces Ti et B dans TiB_2 de référence en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la stœchiométrie, pour des températures de (a) 1000 K et (b) 3000 K. Les lignes verticales en pointillés sont placées à $x_{Ti}=\frac{1}{3}$. La zone en vert correspond au domaine biphasé (Al)+ TiB_2 (absence d'une autre phase AlB_2 ou Al_3Ti).

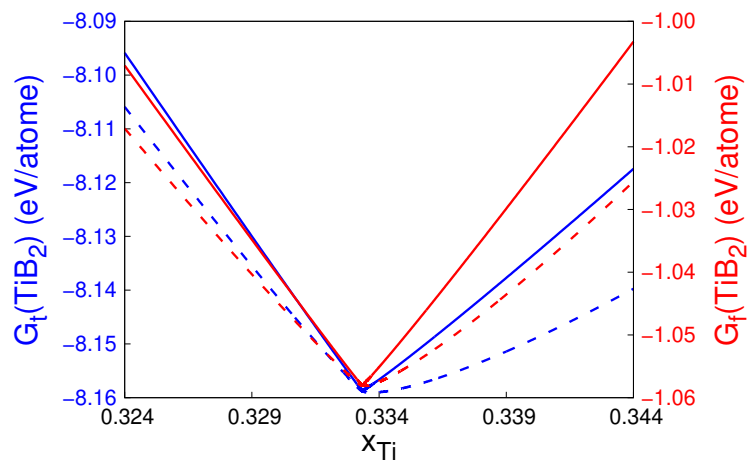


Figure 4.9: Énergies libres totale (G_t) et de formation (G_f) du composé TiB_2 de référence en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la stœchiométrie pour des températures de 1000 K (lignes pleines) et 3000 K (lignes pointillées).

Grâce à une analyse rigoureuse des énergies de défauts et de leurs concentrations en fonction de la température, nous avons déterminé les propriétés des défauts ponctuels dans TiB₂. Il en ressort que les lacunes de Ti et B sont des défauts structuraux, tandis que les antisites sont quant à eux des défauts thermiques.

Cette première partie a été consacrée aux différentes propriétés de TiB₂ évaluées en ne considérant qu'un nombre restreint de types de défauts ponctuels. En particulier, les défauts interstitiels n'ont pas été pris en compte, il convient donc de se préoccuper des effets des interstitiels intrinsèques (i.e. qui impliquent les espèces intrinsèques du composé, à savoir Ti et B). C'est ce qui fait l'objet de la partie suivante.

4.1.2 Influence des interstitiels intrinsèques dans TiB₂

4.1.2.1 Influence des interstitiels sur les propriétés des défauts ponctuels

Dans le cas du composé TiB₂, des atomes de bore en position interstitielle sont susceptibles d'être présents en raison de leur faible rayon atomique. Il peut donc s'avérer pertinent de s'intéresser à l'influence des interstitiels dans TiB₂. Nous considérons les sites 1b, 2c, 3f et 3g définis dans le tableau 1.5. Les sites de type 2e ont été examinés mais sont instables : en effet, après les relaxations atomiques, ces sites "convergent" vers des positions de type 1b. Les énergies totales de ces défauts interstitiels, obtenues par calculs ab initio, sont présentées dans le tableau 4.2. Les énergies grand-canoniques associées à ces défauts sont représentées sur les figures 4.1c et 4.1d. Comme pour les antisites et les lacunes, la convergence est atteinte pour une taille de supercellule de 5x5x5 avec un critère de 0.2 eV dans tous les cas, excepté pour les sites de type 3g (pour Ti et B) pour lesquels la convergence n'a pas pu être obtenue à moins de 2 eV.

L'étude de la convergence des énergies grand-canoniques des interstitiels ayant été réalisée, il convient dans la suite de procéder à l'analyse des caractéristiques de ces défauts ponctuels : nous devons en effet vérifier que ces interstitiels intrinsèques n'engendrent pas de modifications de la structure de défauts ponctuels du composé. La figure 4.10 présente les énergies de formation des lacunes, des antisites et des interstitiels de TiB₂ à 1000 K. Pour $x_{Ti} < \frac{1}{3}$, les lacunes de Ti restent les défauts les plus favorables (cf. figures 4.10a, 4.10b et 4.10c). La formation des antisites Ti_B et des interstitiels (Ti_{1b}, Ti_{2c}, Ti_{3f}, Ti_{3g}) est plus coûteuse en énergie que celle des antisites B_{Ti} et des interstitiels (B_{1b}, B_{2c}, B_{3f}, B_{3g}). En revanche, pour $x_{Ti} > \frac{1}{3}$, ce sont les lacunes de B qui prédominent. Les défauts les

Tableau 4.2: Énergies totales (eV) des défauts interstitiels intrinsèques dans TiB_2 , pour plusieurs tailles de supercellule. Les résultats ont été obtenus par calculs ab initio.

Taille	2x2x2	3x3x3	4x4x4	5x5x5
Sans défaut	-195.805	-660.850	-1566.581	-3059.525
B_{1b}	-196.928	-661.838	-1567.503	-3060.400
B_{2c}	-196.586	-661.481	-1567.147	-3060.071
B_{3f}	-197.371	-662.419	-1568.071	-3060.975
B_{3g}	-191.060	-660.599	-1564.500	-3059.211
Ti_{1b}	-190.788	-655.047	-1560.508	-3053.175
Ti_{2c}	-193.204	-657.771	-1563.016	-3055.949
Ti_{3f}	-192.843	-657.305	-1562.712	-3055.642
Ti_{3g}	-193.108	-650.861	-1557.645	-3050.202

moins favorables sont les interstitiels et antisites de Ti, sauf pour quelques exceptions. En effet, on constate des légères compétitions entre Ti_{2c} et B_{2c} ainsi qu'entre Ti_{3f} et B_{3g} .

Si l'on compare la figure 4.10c et la figure 4.2 correspondant au cas de référence, on remarque que les énergies de formation des lacunes et antisites restent identiques en présence d'interstitiels. Cette remarque est également valide pour les figures 4.11 et 4.3 qui illustrent leurs concentrations. Il faut souligner qu'à une température de 1000 K, le taux d'interstitiels Ti_{3g} devient extrêmement faible ($\leq 10^{-100}$) et n'est pas complètement représenté sur la figure 4.11. En résumé, l'effet des interstitiels est nul sur les énergies de formation et les concentrations des antisites et des lacunes (ces dernières restent majoritaires). Toujours par analogie avec le cas de référence, nous procédons maintenant à l'étude des propriétés thermodynamiques de TiB_2 en présence d'interstitiels intrinsèques.

4.1.2.2 Influence des interstitiels sur les propriétés thermodynamiques

Les potentiels chimiques incluant l'effet des interstitiels sont représentés à la figure G.1 (cf. annexe G) en fonction de x_{Ti} . Comme les défauts ponctuels, les valeurs des potentiels chimiques de TiB_2 ne subissent aucun changement lorsque les défauts interstitiels sont ajoutés au cas de référence. Les énergies libres totale et de formation de TiB_2 sont également représentées dans la figure G.2 (cf. annexe G) en fonction de la teneur en Ti. L'influence

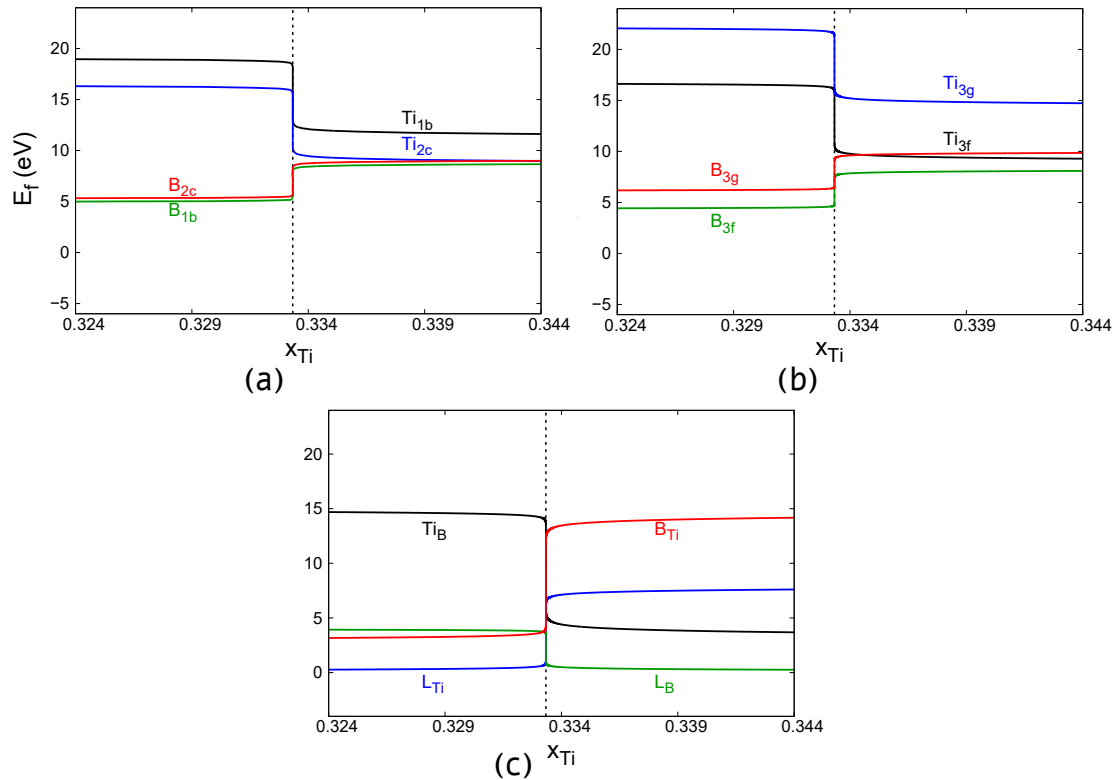


Figure 4.10: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels dans TiB_2 en présence d'interstitiels en fonction de la fraction atomique de Ti à 1000 K : interstitiels intrinsèques sur les sous-réseaux (a) 1b et 2c, (b) 3f et 3g, (c) lacunes et antisites.

des interstitiels sur les valeurs de ces énergies libres de TiB_2 est inexistante. Cela confirme le fait que l'influence des défauts interstitiels intrinsèques sur le comportement de TiB_2 est inexistante. Dans toute notre étude ultérieure, nous supposons donc que ces défauts interstitiels ne se forment pas dans le composé TiB_2 . Outre le rôle des interstitiels, les propriétés de TiB_2 sont également susceptibles d'être modifiées par des défauts ponctuels non intrinsèques, dus à la présence, dans ce composé, de divers éléments d'addition, parmi lesquels il faut en premier lieu s'intéresser à l'aluminium. En effet, dans la mesure où le contexte de notre étude concerne les interfaces entre TiB_2 et (Al), il est tout à fait envisageable que les atomes d'aluminium s'insèrent dans le composé TiB_2 , modifiant ainsi les propriétés d'équilibre de la phase, ainsi que son équilibre avec (Al). C'est l'objet de la section suivante.

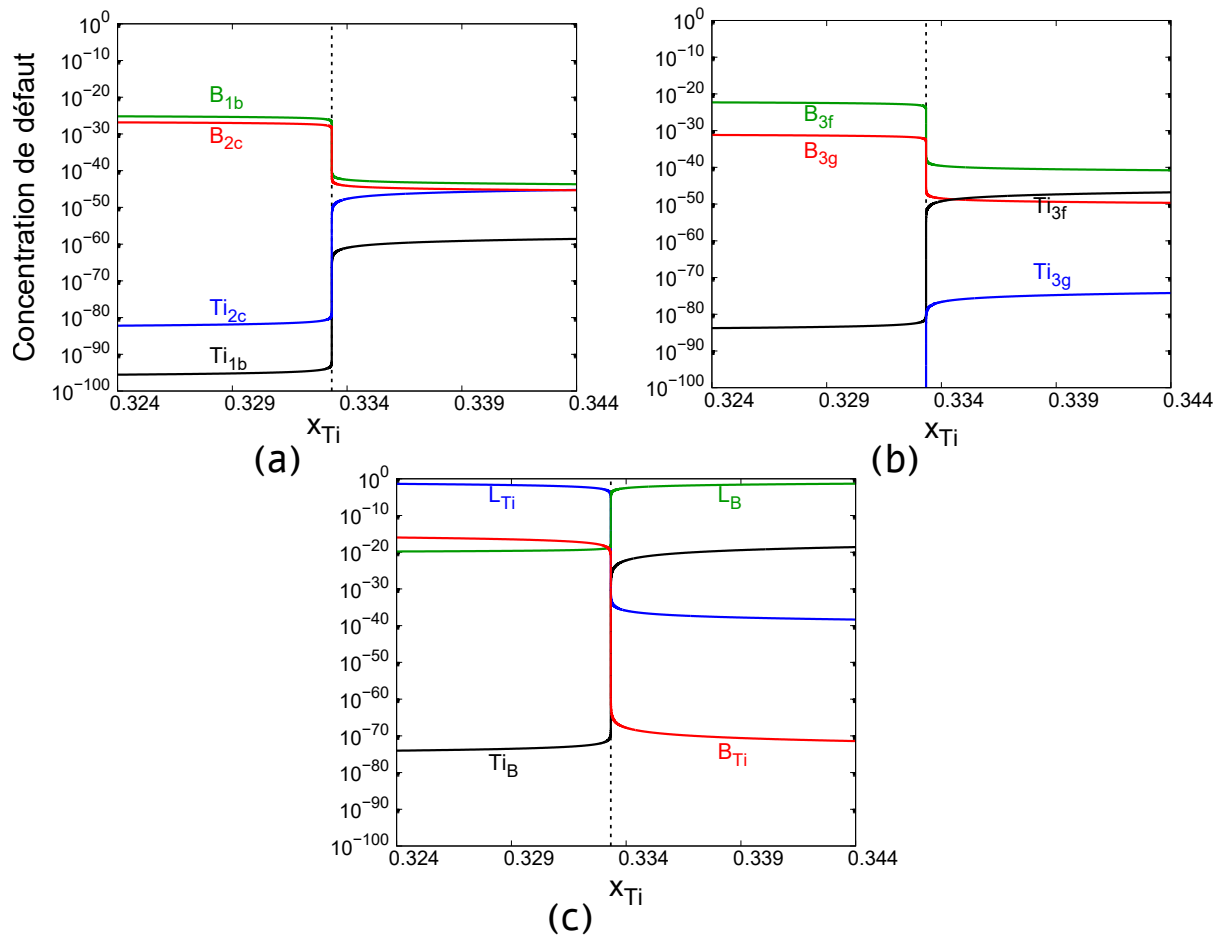


Figure 4.11: Concentrations en défauts ponctuels dans TiB_2 en présence d'interstitiels en fonction de la fraction atomique de Ti à 1000 K : interstitiels intrinsèques sur les sous-réseaux (a) 1b et 2c, (b) 3f et 3g, (c) lacunes et antisites.

En conclusion, cette partie nous a permis d'observer que, par rapport au cas de référence, les interstitiels dans TiB_2 n'ont aucun effet, que ce soit sur les propriétés des défauts (énergies de formation, taux de défauts) ou sur les propriétés thermodynamiques (potentiels chimiques, énergie libre).

4.1.3 TiB_2 en présence d'aluminium

En présence d'aluminium, l'étude de TiB_2 par la méthode **ADPI** nécessite (cf. chapitre 2) la connaissance du potentiel chimique de l'aluminium. Dans le présent chapitre, nous supposons que le potentiel chimique d'Al est égal à -3.748 eV/atome. Cette valeur ($\mu_{\text{Al}} = E_{\text{ref}}^{\text{Al}}$)

est différente de la valeur fixée au chapitre 3 (-3.744 eV/atome). Dans celui-ci, l'étude portait sur des interfaces et surfaces, avec des tailles de supercellule unitaires dans le plan basal (supercellules $1 \times 1 \times n$), et par conséquent une seule maille (supercellule $1 \times 1 \times 1$) était nécessaire pour obtenir le potentiel chimique d'Al. En revanche, dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés volumiques des phases, et cela entraîne l'emploi de plus grandes supercellules ($5 \times 5 \times 5$). Or, compte tenu des incertitudes des calculs ab initio, le potentiel chimique d'Al pour une telle supercellule plus grande est égal à -3.748 eV/atome. Bien que cet écart soit faible, par souci de cohérence, nous choisissons cette nouvelle valeur -3.748 eV/atome. De plus, il faut garder à l'esprit que, en général, les équilibres sont sensibles à de faibles variations d'énergie libre (quelques meV/atome). Plus loin (cf. section 4.2.3), nous montrerons néanmoins que μ_{Al} a une faible influence, en examinant plus en détail l'effet de ce léger changement de μ_{Al} sur nos résultats.

4.1.3.1 Comportements limites de $TiB_2(Al)$ à $T=0$ K

Pour examiner l'effet d'Al dans TiB_2 , nous avons envisagé le cas des atomes d'aluminium isolés en substitution (notés Al_{Ti} et Al_B) dans le composé, alors que les interstitiels d'Al n'ont pas été pris en compte (cf. annexe H). Les énergies, obtenues, par calculs ab initio, relatives aux interstitiels d'Al sont représentées dans le tableau 4.3. Les énergies grand-canoniques qui leur sont associées sont représentées à la figure 4.1b et convergent (< 0.2 eV), pour une taille de supercellule de $5 \times 5 \times 5$. On peut noter que les énergies grand-canoniques de Al_{Ti} et de Al_B sont très proches, ce qui peut paraître surprenant compte tenu de la différence de nature électronique entre Ti et B. L'ajout d'un élément d'addition rend la représentation des propriétés plus difficile, et dans ces conditions, une étude préliminaire de la structure de défauts ponctuels à 0 K (incluant donc les seuls défauts ponctuels structuraux) offre l'intérêt de fournir aisément un panorama de ces propriétés (panorama qui peut toutefois, le cas échéant, être modifié significativement par la température, dans une proportion qui dépend du composé - ceci sera examiné plus loin). Ainsi, dans ce qui suit, nous utilisons le formalisme NPT de l'ADPI pour déterminer les défauts structuraux dans TiB_2 en présence d'Al.

La figure 4.12 offre un aperçu général à $T = 0$ K de la nature des défauts ponctuels dans TiB_2 en présence d'aluminium en substitution. Trois domaines de composition distincts apparaissent sur cette figure. Pour $x_{Ti} > \frac{1}{3}$, TiB_2 est caractérisé par la présence de lacunes L_B et défauts substitutionnels Al_B . Inversement lorsque $x_B > \frac{2}{3}$, TiB_2 comprend des lacunes de Ti et des défauts substitutionnels Al_{Ti} . Finalement, dans le domaine

Tableau 4.3: Énergies totales (eV) des supercellules de TiB_2 de différentes tailles contenant un atome d'aluminium en substitution à B ou à Ti. Les résultats ont été obtenus par calculs ab initio.

Taille	2x2x2	3x3x3	4x4x4	5x5x5
Sans défaut	-195.805	-660.850	-1566.581	-3059.525
Al_B	-188.491	-653.460	-1559.154	-3052.110
Al_Ti	-188.170	-653.329	-1559.042	-3052.201

intermédiaire $x_{\text{Ti}} < \frac{1}{3}$ et $x_{\text{B}} < \frac{2}{3}$, aucune lacune ne se forme dans TiB_2 mais seulement des défauts substitutionnels Al_B et Al_Ti , ce qui pourrait avoir une incidence sur les propriétés de diffusion (non étudiées dans cette thèse) dans TiB_2 puisque les lacunes ont un rôle direct dans ces propriétés [93, 94]. Comme pour les défauts, une forte discontinuité des potentiels chimiques des éléments Ti, B et Al est observée au passage de chaque limite de zone $x_{\text{Ti}} = \frac{1}{3}$, $x_{\text{B}} = \frac{2}{3}$.

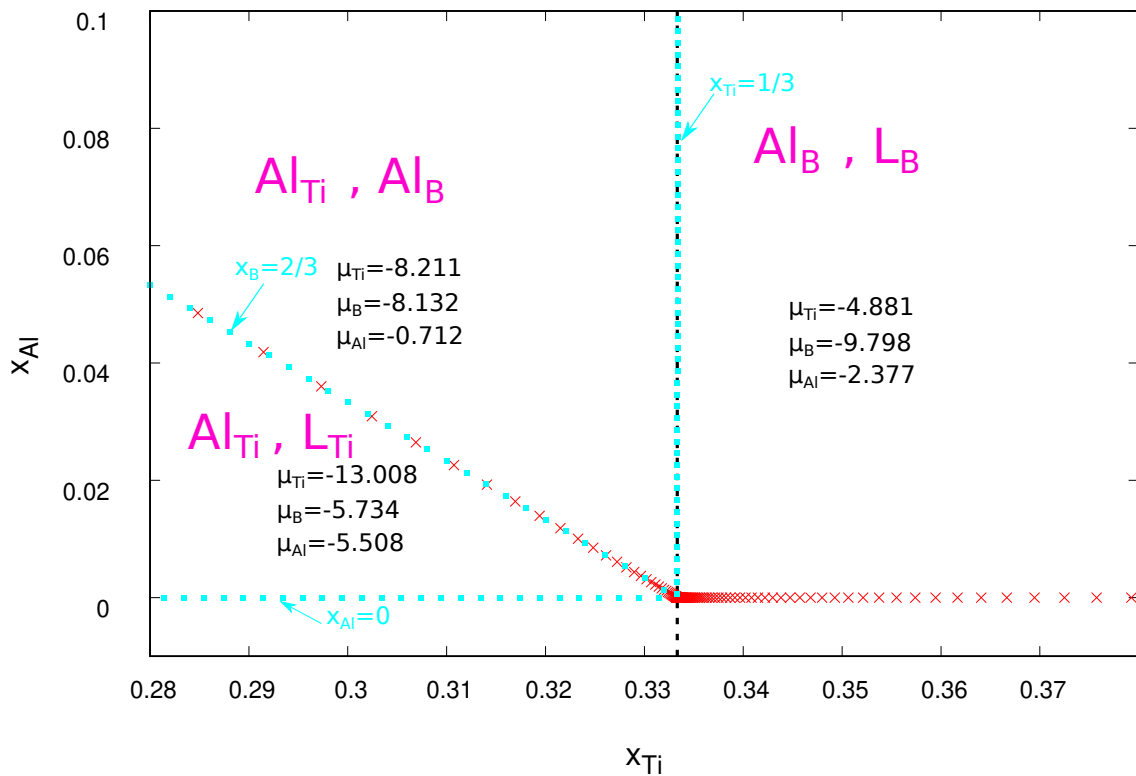


Figure 4.12: Domaines de prédominance à $T=0$ K (délimités par les carrés en bleu clair) des défauts ponctuels dans TiB_2 en présence d'aluminium. Pour comparaison, est également représenté le chemin de composition (croix en rouge) à 1000 K, qui correspond à la relation de Gibbs-Duhem approchée pour TiB_2 et à la condition $\mu_{Al} = -3.748$ eV/atome (cf. figure 4.17). Les potentiels chimiques indiqués sur le graphe sont en eV/atome.

4.1.3.2 Défauts ponctuels dans TiB_2 en présence d'Al : effet de la température

De la même manière que pour le cas de référence, nous abordons maintenant les propriétés des défauts ponctuels dans TiB_2 en présence d'Al à 1000 K. La figure 4.13 indique une vue générale de la structure de défauts ponctuels de $\text{TiB}_2(\text{Al})$ en fonction des teneurs en B et Al, les nappes étant $x_d(x_B, x_{\text{Al}})$ obtenues à partir d'un balayage sur les potentiels chimiques de Ti (ou B) et Al en utilisant la relation de Gibbs-Duhem approchée :

$$E_{\text{réf}}^{\text{TiB}_2} \approx \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} + 2\mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2} \quad (4.1)$$

Comme précédemment (cf. croix rouges sur la figure 4.12), nous nous intéressons plus particulièrement à l'équilibre entre TiB_2 et Al, qui est caractérisé par la condition $\mu_{\text{Al}} = -3.748$ eV/atome. Ceci correspond à un chemin spécifique (x_B, x_{Al}) , et la figure 4.14 représente le comportement des défauts ponctuels (intrinsèques et additions d'Al) le long du chemin correspondant $(x_{\text{Ti}}, x_{\text{Al}})$.

Concernant les énergies de formation, il est commode de représenter ces quantités en projection, dans le plan (x_{Ti}, E_f) . La projection des figures 4.14a et 4.14b dans ce plan est représentée sur la figure 4.15. Lorsque $x_{\text{Ti}} > 1/3$ la formation des antisites (B_{Ti} et Ti_{B}) nécessite plus d'énergie que la formation des lacunes ou l'introduction d'Al en substitution, à l'exception de Ti_{B} par rapport à L_{Ti} et Al_{Ti} . Une compétition est visible entre les énergies de formation des lacunes de B et des défauts liés à Al. Les concentrations en défauts ponctuels sont représentées à la figure 4.14 en fonction de la teneur en Ti et Al. Les défauts majoritaires sont les lacunes et ceux liés à Al, ce qui est en accord avec les énergies de formation calculées.

En ce qui concerne les concentrations de défauts, il convient aussi de représenter ces quantités en projection, dans le plan (x_{Ti}, x_d) . Ainsi, la projection des figures 4.14c et 4.14d dans ce plan est montrée sur la figure 4.16, dont cette figure correspond au chemin (croix rouges) de 4.12. On constate que, pour des teneurs riches en B, les concentrations des défauts dépendent de la teneur en Al pour des faibles teneurs, comme déjà montré dans la figure 4.15. Lorsque $x_{\text{Ti}} < \frac{1}{3}$, Les défauts d'antisite B_{Ti} et Ti_{B} ont les concentrations les plus faibles ($\approx 10^{-30}$ et 10^{-60} respectivement). Les lacunes de Ti et B restent majoritaires, comme dans le cas de TiB_2 sans Al (cf. figure 4.3a). Cependant le taux de lacunes de Ti diminue par rapport au cas de référence (TiB_2 sans Al) et passe d'environ 1 à 10^{-10} , tandis que le taux de défauts Al_{Ti} tend vers 1. Si l'on compare ces résultats avec le cas

de référence, on remarque que les taux de lacunes de Ti et B sont réduits, passant de $\approx 10^{-1}$ à $\approx 10^{-10}$ et $\approx 10^{-15}$ respectivement. Pour les antisites B_{Ti} et Ti_B , leurs teneurs sont également plus faibles, passant de $\approx 10^{-15}$ et $\approx 10^{-75}$ à $\approx 10^{-30}$ et $\approx 10^{-60}$ respectivement.

En résumé, pour $x_{Ti} < \frac{1}{3}$, l'aluminium a une influence significative sur le comportement de TiB_2 . Pour $x_{Ti} > \frac{1}{3}$, les défauts majoritaires sont les lacunes de B et les additions Al_B . Il faut souligner que, dans ce domaine de composition, les lacunes et les antisites ont les mêmes concentrations que dans le cas de référence. Pour $x_{Ti} > \frac{1}{3}$, l'aluminium n'a donc aucune influence sur le comportement de TiB_2 . La section suivante porte sur l'influence de l'ajout d'Al sur les propriétés thermodynamiques de TiB_2 .

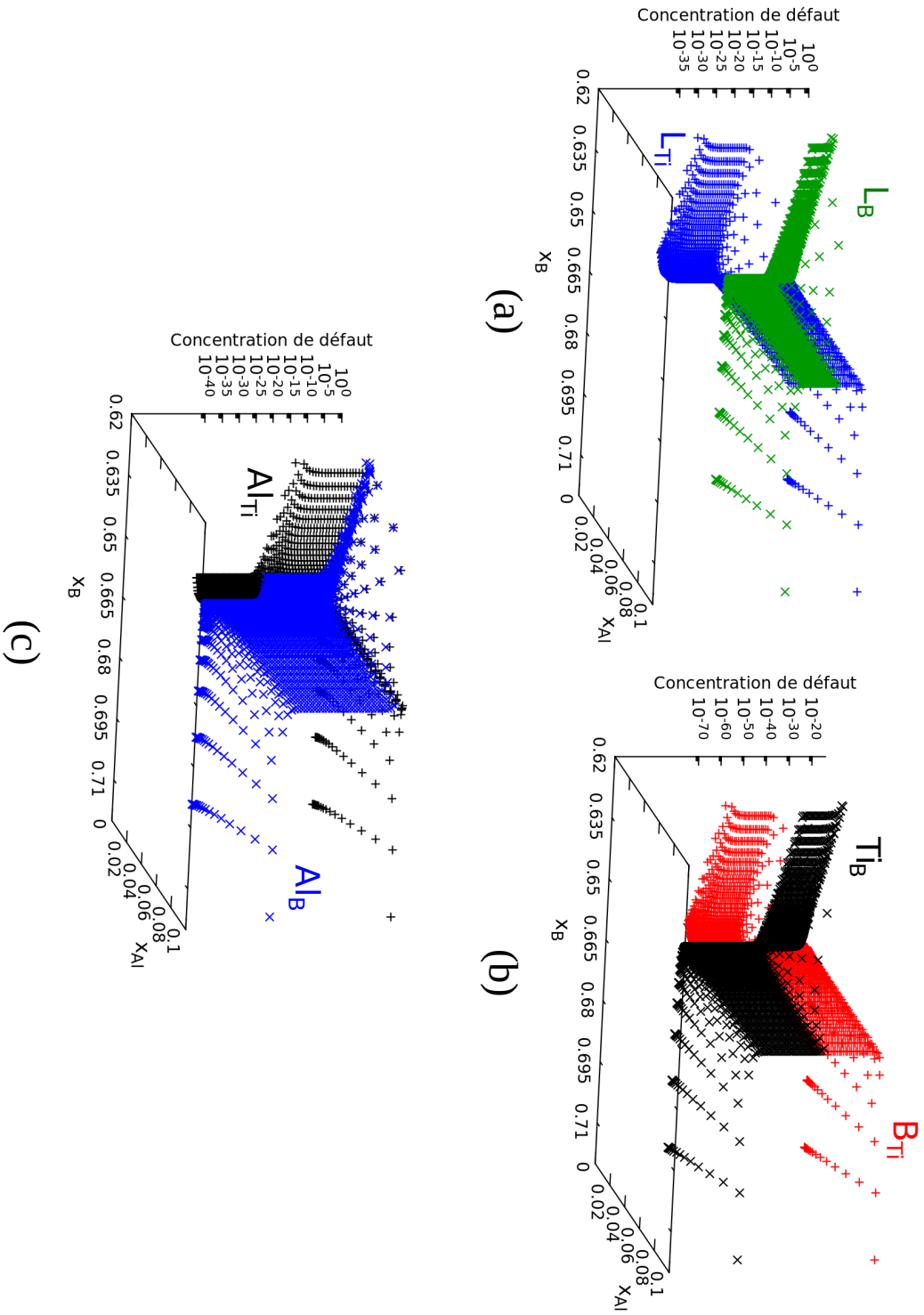


Figure 4.13: Concentrations en défauts ponctuels dans TiB_2 à 1000 K, en représentation dans le plan (X_B , X_{Al}) pour les : (a) lacunes, (b) antisites et (c) additions d'Al. Les défauts interstitiels intrinsèques (B, Ti) et d'addition (Al) ne sont pas pris en compte, car leur influence est négligeable.

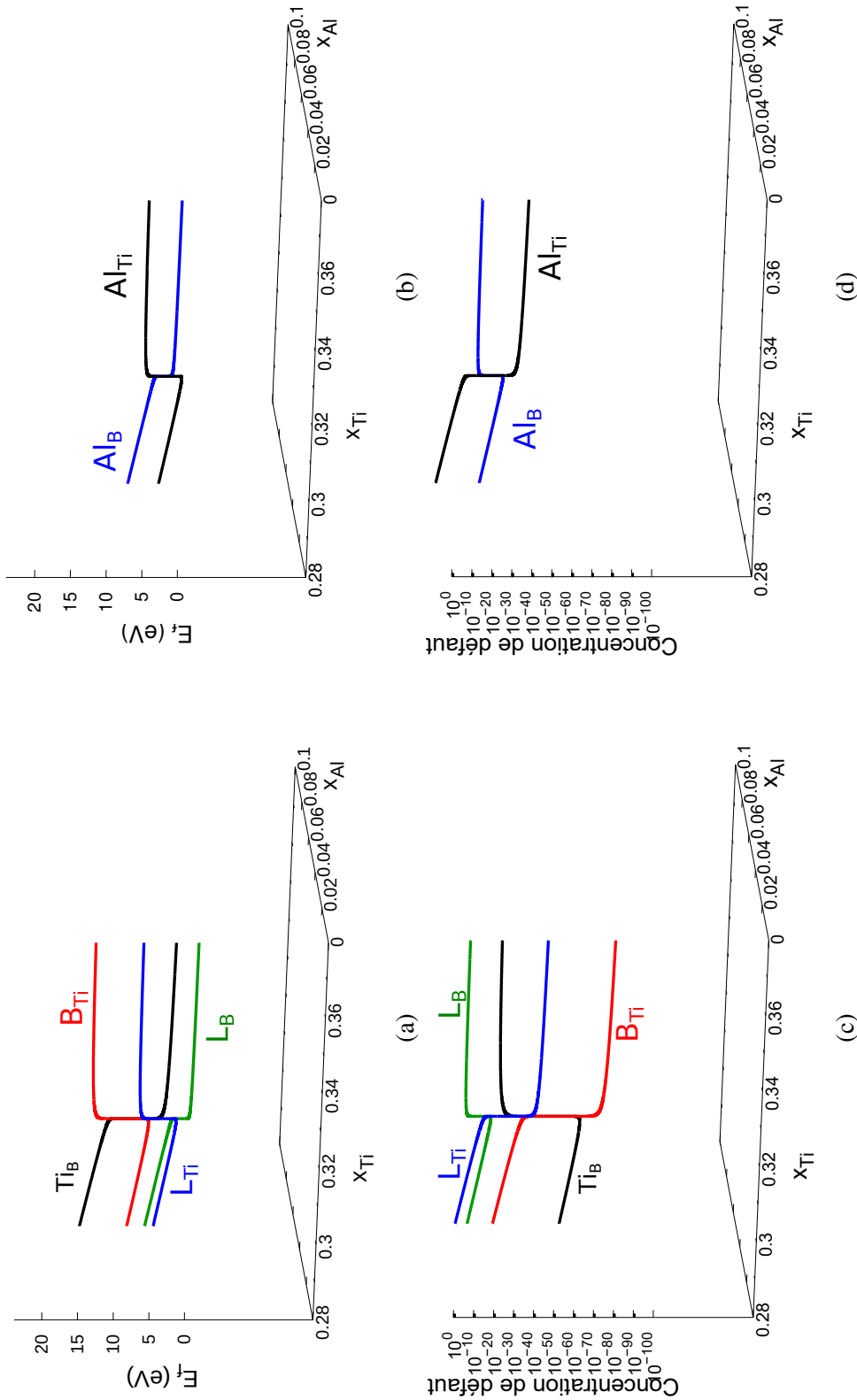


Figure 4.14: Défauts ponctuels dans $TiB_2(Al)$ à 1000 K, en fonction de x_{Ti} et x_{Al} : (a) énergies de formation (eV) et (c) concentrations en défauts ponctuels intrinsèques, (b) et (d) mêmes quantités pour l'aluminium en substitution dans TiB_2 . Les défauts interstitiels intrinsèques (B,Ti) et d'addition (Al) ne sont pas pris en compte, car leur influence est négligeable. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome

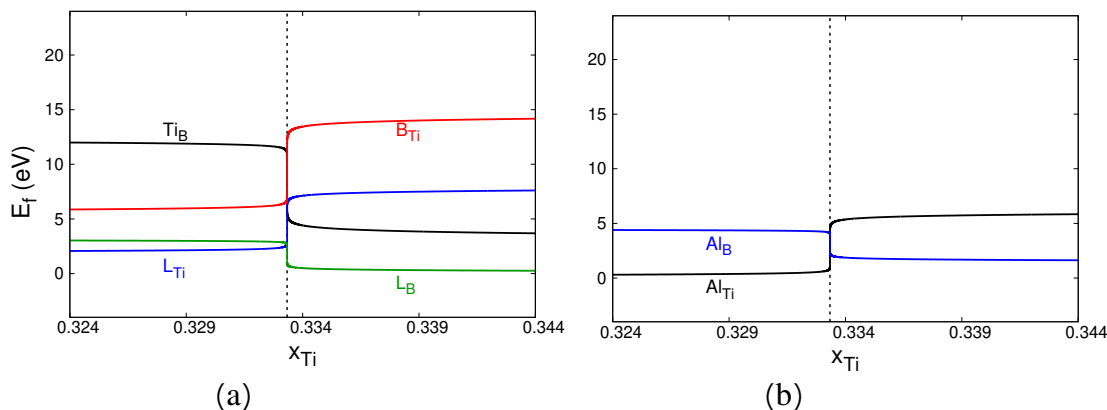


Figure 4.15: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels (a) intrinsèques et (b) d'addition d'Al dans TiB_2 en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la composition stœchiométrique $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ (lignes verticales pointillées) à 1000 K. Les défauts interstitiels ne sont pas pris en compte. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome.

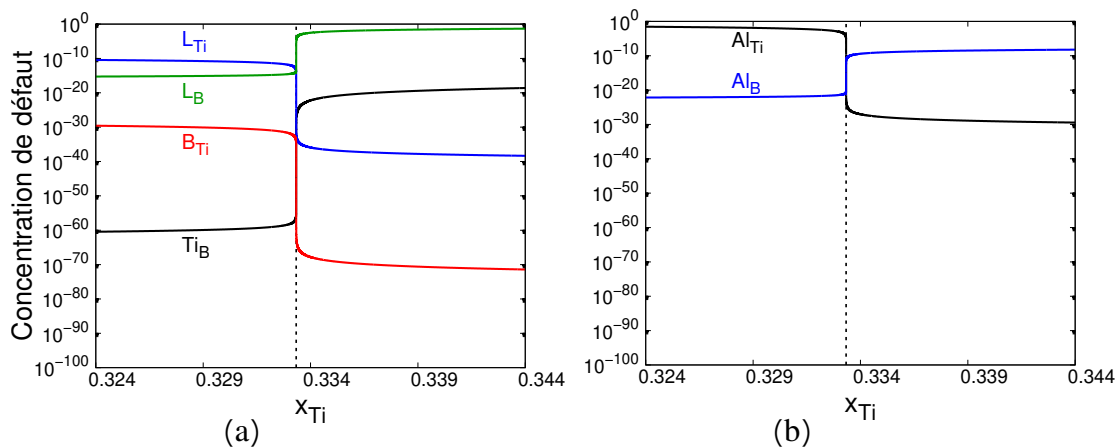


Figure 4.16: Concentrations en défauts ponctuels (a) intrinsèques et (b) d'addition d'Al dans TiB_2 en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la composition stœchiométrique $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ (lignes verticales pointillées) à 1000 K. Les défauts interstitiels ne sont pas pris en compte. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome.

4.1.3.3 Thermodynamique du composé TiB_2 en présence d'aluminium

L'objectif est de déterminer les potentiels chimiques de Ti et B dans TiB_2 en présence d'Al à $T=1000$ K, dans l'optique (cf. ci-dessus) de la construction du diagramme ternaire Al-B-Ti, et plus spécifiquement du domaine biphasé (Al)+ TiB_2 . De la même manière que précédemment, nous obtenons les nappes de potentiels chimiques représentées sur la figure 4.17. En prévision de l'équilibre avec la solution solide (Al), le potentiel chimique d'Al est fixé -3.748 eV/atome, et c'est le long de ce chemin que sont tracés (en couleurs sombres) les potentiels chimiques μ_{Ti} et μ_B de TiB_2 . Puisqu'ils suivent les chemins présentés sur la figure 4.17, μ_{Ti} et μ_B peuvent être tracés en fonction d'une seule variable de composition. Ainsi, en traçant tour à tour ces potentiels chimiques en fonction des teneurs en Ti, B et Al (cf. figure 4.18), on identifie des points importants. En premier lieu, pour rester dans le domaine biphasé (Al)+ TiB_2 (zones colorées), la composition de TiB_2 doit être sous-stœchiométrique en Ti ($x_{Ti} < \frac{1}{3}$) en présence d'Al. Le deuxième point remarquable concerne la solubilité d'Al dans TiB_2 , laquelle doit rester faible, $x_{Al} < 1.56 \cdot 10^{-2}$ pour que le composé demeure en équilibre biphasé avec (Al). Enfin, cette figure montre également que x_B n'excède pas $\frac{2}{3}$.

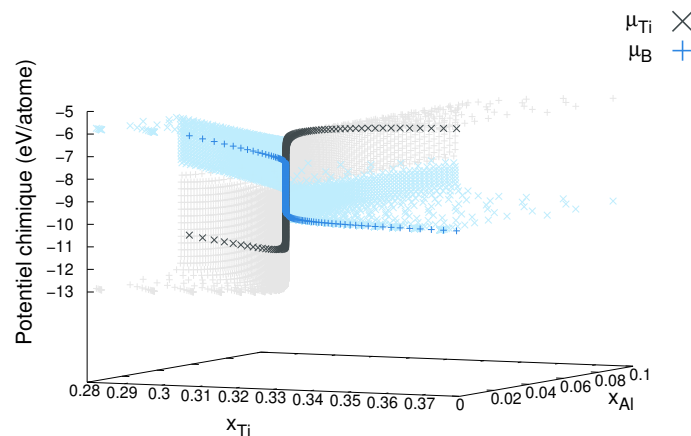


Figure 4.17: Potentiels chimiques des espèces Ti et B (en eV/atome) dans $TiB_2(Al)$ en fonction de x_{Ti} et x_{Al} pour une température de 1000 K. Les défauts interstitiels (Al, B, Ti) ne sont pas pris en compte. Les chemins en gris et en bleu foncé correspondent aux chemins de potentiel chimique d'Al fixé à -3.748 eV/atome.

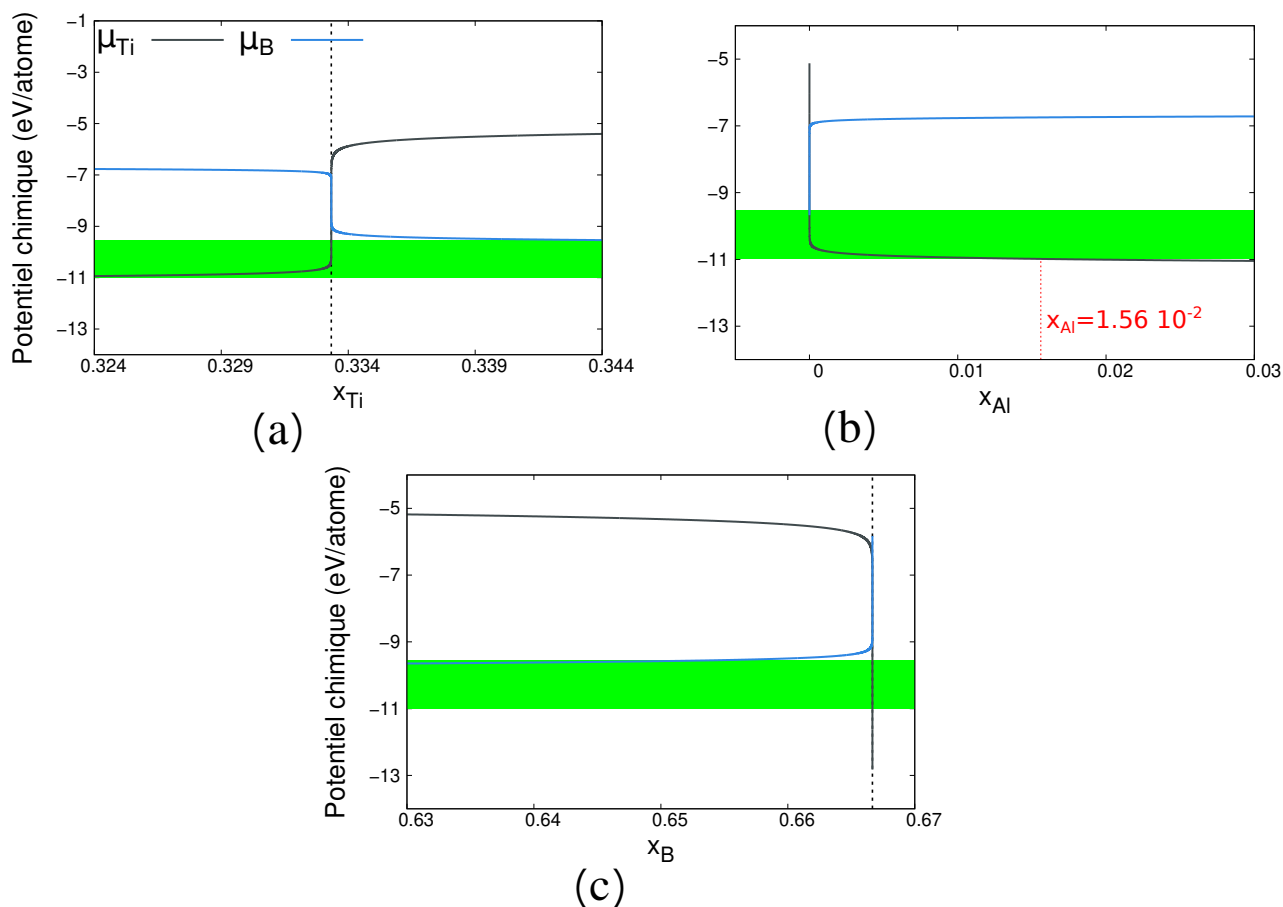


Figure 4.18: Potentiels chimiques μ_{Ti} et μ_B (eV/atome) en présence d'Al : projections sur les plans (a) (x_{Ti} , μ) et (b) (x_{Al} , μ) et (c) (x_B , μ) à 1000 K. Les lignes verticales en pointillés sont placées à $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ et à $x_B = \frac{2}{3}$. Les zones en vert correspondent au domaine biphasé (Al)+TiB₂ (absence d'une autre phase AlB₂ ou Al₃Ti). Les défauts interstitiels (Al, B, Ti) ne sont pas pris en compte. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome.

La projection des chemins de potentiels chimiques de la figure 4.17 sur le plan (x_{Ti} , x_{Al}) est illustrée précédemment sur la figure 4.12 relative aux défauts ponctuels à 0 K. On constate que cette projection coïncide avec la limite de zone $x_B = \frac{2}{3}$. À la limite de zone $x_B = \frac{2}{3}$ de la figure 4.12, il n'y a qu'un type de défaut structural structural à 0 K, qui est Al_{Ti} ce qui est cohérent avec les taux de défauts obtenus dans TiB₂ en présence d'Al à T=1000 K (cf. figure 4.14). Dans la figure 4.19 sont représentées les énergies libres totale et de formation de TiB₂ en présence d'Al pour une température à 1000 K. Les interstitiels Al (Al_{1b}, Al_{2c}, Al_{3f} et Al_{3g}) dans le composé TiB₂ ont également été étudiés (cf. annexe H). De ce point de vue, Al se comporte comme Ti (et comme B qui n'est pas un métal et est

beaucoup plus petit), c'est-à-dire que l'aluminium n'occupe pas les sites interstitiels dans TiB_2 (comme on pouvait éventuellement s'y attendre). Leur ajout n'a donc pas d'effet sur le comportement de TiB_2 . Par conséquent nous avons décidé de les laisser de côté pour la suite de ce chapitre. Dans ce qui suit, les interstitiels d'addition ne sont donc pas considérés, notamment dans l'étude de AlB_2 qui fait l'objet de la section suivante, AlB_2 étant une phase adjacente susceptible d'influencer l'équilibre du système Al-B-Ti.

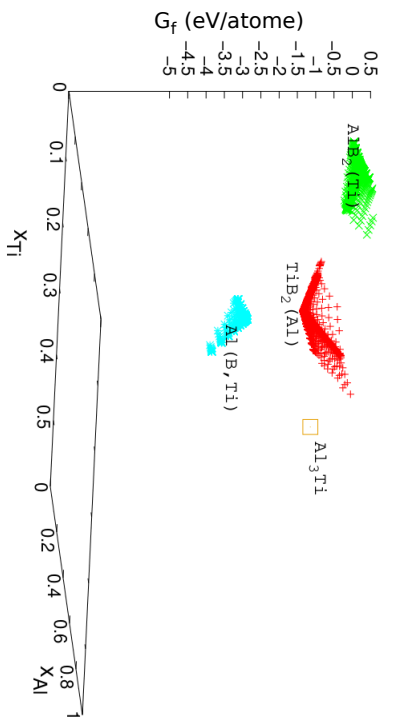
Cette étude du comportement de l'aluminium dans TiB_2 indique que l'aluminium peut être présent en substitution dans ce composé, et met en évidence l'existence d'un domaine intermédiaire de composition dans lequel Al occupe les deux sous-réseaux de TiB_2 (Al_B et Al_{Ti}), au détriment des lacunes (défauts majoritaires dans le composé binaire). Pour $x_{Ti} > \frac{1}{3}$, Al n'a pas d'influence sur les défauts majoritaires dans TiB_2 . En revanche, pour $x_{Ti} < \frac{1}{3}$, Al_{Ti} devient le défaut majoritaire alors que, sans ajout d'Al, c'est L_{Ti} . Pour ce domaine de composition, Al a donc une influence significative.

Résumé de la section 4.1

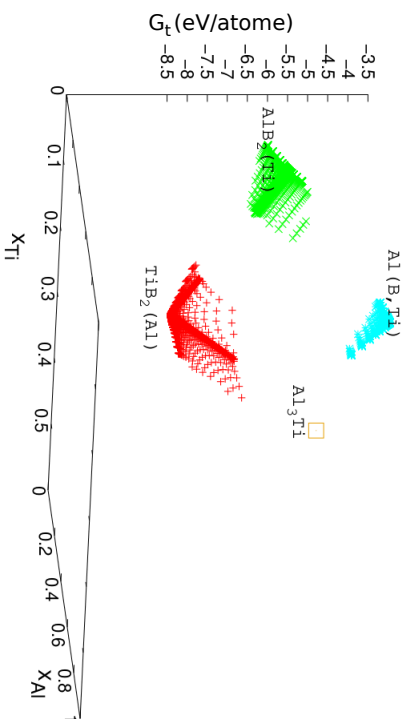
Le comportement du composé ordonné TiB_2 a été étudié en détail. Les aspects abordés concernent notamment les propriétés des défauts ponctuels ainsi que la thermodynamique qui en résulte. L'effet des interstitiels intrinsèques a été évalué et est négligeable. En revanche, l'addition d'aluminium modifie les proportions des défauts et donc la thermodynamique du composé. En particulier, pour $x_{Ti} < 1/3$, le défaut majoritaire est Al_{Ti} et non L_{Ti} en l'absence d'Al (cas de référence). Les interstitiels d'Al ont également été analysés et tout comme les interstitiels intrinsèques, ils n'ont aucune influence sur le comportement de TiB_2 .

4.2 Étude du composé AlB_2

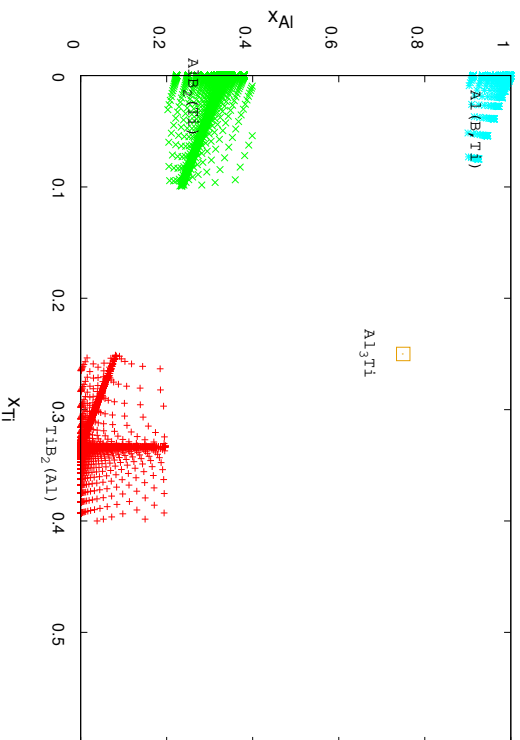
Dans les sections précédentes, nous avons étudié la phase TiB_2 , ses défauts ponctuels et ses propriétés thermodynamiques, avec pour objectif de construire l'équilibre entre les phases TiB_2 et Al. Afin d'élargir notre modèle, nous choisissons également de nous concentrer sur la phase AlB_2 , dont la cristallographie est très proche de celle de TiB_2 . En effet, AlB_2 peut être obtenu à partir de TiB_2 en remplaçant les atomes de Ti par Al et en modifiant légèrement les paramètres de maille. Par analogie avec l'étude réalisée sur le composé



(a) Énergie libre de formation (G_f).



(b) Énergie libre de totale (G_t).



(c) Projection des énergies libres des phases $Al(B, Ti)$, $TiB_2(Al)$, $AlB_2(Ti)$, et Al_3Ti dans le plan (x_{Ti}, x_{Al}) illustrant les domaines de composition explorés en ADPI. Le composé Al_3Ti , quoique non étudié, est néanmoins mentionné et assimilé à un composé-ligé.

Figure 4.19: Énergies libres (a) de formation, et (b) totales (G_t) et (c) projections de ces nappes d'énergies libre sur le plan de composition (x_{Ti}, x_{Al}) des phases étudiées en ADPI dans le système $Al-B-Ti$ en fonction de x_{Ti} et x_{Al} à 1000 K.

$TiB_2(Al)$, nous suivons la même démarche pour explorer les propriétés de AlB_2 . Ainsi sont considérés les lacunes d'Al et B, les antisites Al_B et B_{Al} , mais également la présence de Ti en substitution puisque cette étude s'inscrit dans le cadre des équilibres entre phases dans le système ternaire Al-B-Ti.

4.2.1 Comportement limite de AlB_2 à $T = 0$ K en présence de Ti

Par analogie avec le système TiB_2 , nous supposons la convergence des énergies grand-canoniques atteinte pour une supercellule contenant $5 \times 5 \times 5$ mailles de AlB_2 . Les types de défauts choisis sont également similaires au cas de TiB_2 . Les énergies totales et grand-canoniques de ces défauts sont retranscrites dans le tableau 4.4. Pour déterminer les défauts structuraux dans AlB_2 et les comparer à ceux de la phase TiB_2 , nous réalisons une étude dans les conditions NPT à 0 K avec, comme paramètres initiaux, les défauts répertoriés dans le tableau 4.4. Il en résulte la figure 4.20 qui donne la nature des défauts structuraux (à 0 K) en fonction de x_{Al} et x_{Ti} . Alors que, pour le composé TiB_2 , on observait trois zones distinctes (cf. figure 4.12), dans le cas de AlB_2 , seules deux zones sont identifiées, séparées par la droite d'équation $x_B = \frac{2}{3}$: (i) une zone ($x_B > \frac{2}{3}$), dont les défauts structuraux sont L_{Al} et Ti_{Al} , qui par analogie correspondent bien à ceux trouvés dans le cas de TiB_2 (L_{Ti} et Al_{Ti}), $\mu_B = -6.948$ eV/atome, et $\mu_{Ti} = -9.898$ eV/atome, (ii) une zone ($x_B < \frac{2}{3}$), dont les défauts de structure sont Al_B et Ti_{Al} qui ne correspondent pas, sauf pour Ti_{Al} , à ceux trouvés dans le cas de $TiB_2(Al)$, i.e. selon le domaine de composition Al_B , Al_{Ti} , L_B , et qui par analogie devraient être (Ti_B , Ti_{Al} et L_B).

Tableau 4.4: Énergies totales et grand-canoniques (eV) des défauts ponctuels dans AlB_2 en présence de Ti, pour une taille de supercellule fixée à $5 \times 5 \times 5$. Les résultats ont été obtenus par calculs ab initio.

Défaut	E_{tot} (eV)	E_{GC} (eV)
Sans défaut	-2154.163	-
L_{Al}	-2150.836	3.337
L_{B}	-2145.914	8.249
Al_{B}	-2147.275	6.888
B_{Al}	-2153.415	0.748
$\text{Al}_{1\text{b}}$	-2148.756	5.407
$\text{Al}_{2\text{c}}$	-2151.898	2.265
$\text{Al}_{3\text{f}}$	-2151.538	2.626
$\text{Al}_{3\text{g}}$	-2147.922	6.241
$\text{B}_{1\text{b}}$	-2156.015	-1.852
$\text{B}_{1\text{2c}}$	-2157.063	-2.900
$\text{B}_{3\text{f}}$	-2157.413	-3.250
$\text{B}_{3\text{g}}$	-2147.625	6.538
Ti_{B}	-2148.976	5.187
Ti_{Al}	-2160.724	-6.561

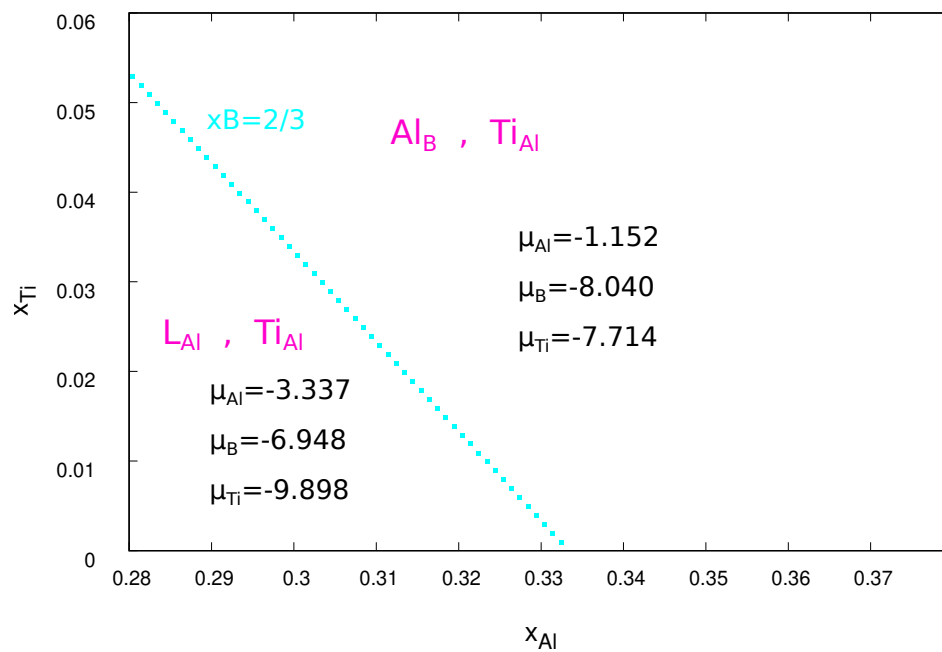


Figure 4.20: Domaines de prédominance à $T=0$ K des défauts ponctuels dans $AlB_2(Ti)$, en prenant en compte les défauts présentés dans le tableau 4.4. Les potentiels chimiques indiqués sur le graphe sont en eV/atome.

Bien que AlB_2 et TiB_2 aient des structures cristallographiques similaires, le comportement des défauts ponctuels structuraux dans AlB_2 diffère notablement de celui de TiB_2 .

Ainsi, dans ce qui suit, nous tâcherons d'identifier la ou les cause(s) expliquant ces différences significatives. À cet effet, les propriétés du composé AlB_2 seront d'abord calculées sans, puis avec prise en compte des défauts interstitiels intrinsèques à 1000 K. Pour cette analyse, nous laisserons de côté Ti.

4.2.2 Propriétés des défauts ponctuels de AlB_2 à 1000 K

4.2.2.1 Sans prise en compte des défauts interstitiels

Les propriétés des défauts intrinsèques non interstitiels dans AlB_2 sont présentées dans les figures 4.21a et 4.21b, représentant respectivement les énergies de formation et les concentrations de ces défauts à $T=1000$ K. Il en résulte qu'en sous-stœchiométrie d'Al, les lacunes d'Al ont les énergies de formation les plus faibles par rapport aux autres défauts présents dans AlB_2 (cf. figure 4.21a), ce qui se traduit par un taux de L_{Al} prépondérant dans la figure 4.21b, un résultat que l'on peut retrouver, par analogie, dans TiB_2 avec L_{Ti} (cf. figures 4.2 et 4.3). En sur-stœchiométrie d'Al, les énergies de formation les plus basses correspondant aux défauts les plus stables sont celles des lacunes de B (cf. figure 4.21). Ceci implique naturellement que leur taux est majoritaire. Ce constat se retrouve également dans le cas de TiB_2 (cf. figures 4.2 et 4.3). Cependant, les lacunes de B ne correspondent pas aux défauts structuraux identifiés (figure 4.20) comme étant les antisites Al_B . D'ailleurs, ceux-ci se retrouvent en proportion comparable aux lacunes de B en conditions sur-stœchiométriques d'Al.

4.2.2.2 Avec prise en compte des défauts interstitiels

Les figures 4.22 et 4.23 illustrent l'effet des interstitiels intrinsèques de AlB_2 sur les énergies de formation et les concentrations des défauts de ce composé. En présence d'interstitiels intrinsèques, pour des conditions sous-stœchiométriques en Al, le défaut le plus stable est la lacune d'Al, son taux domine donc ceux des autres défauts. En sur-stœchiométrie d'Al, le défaut le plus stable est la lacune de B et entraîne la prédominance de son taux. Concernant les taux de défauts interstitiels, ils sont (i) extrêmement faibles et ce, davantage encore pour les interstitiels B_{3g} (environ 10^{-70}), et (ii) très inférieurs aux taux de lacunes

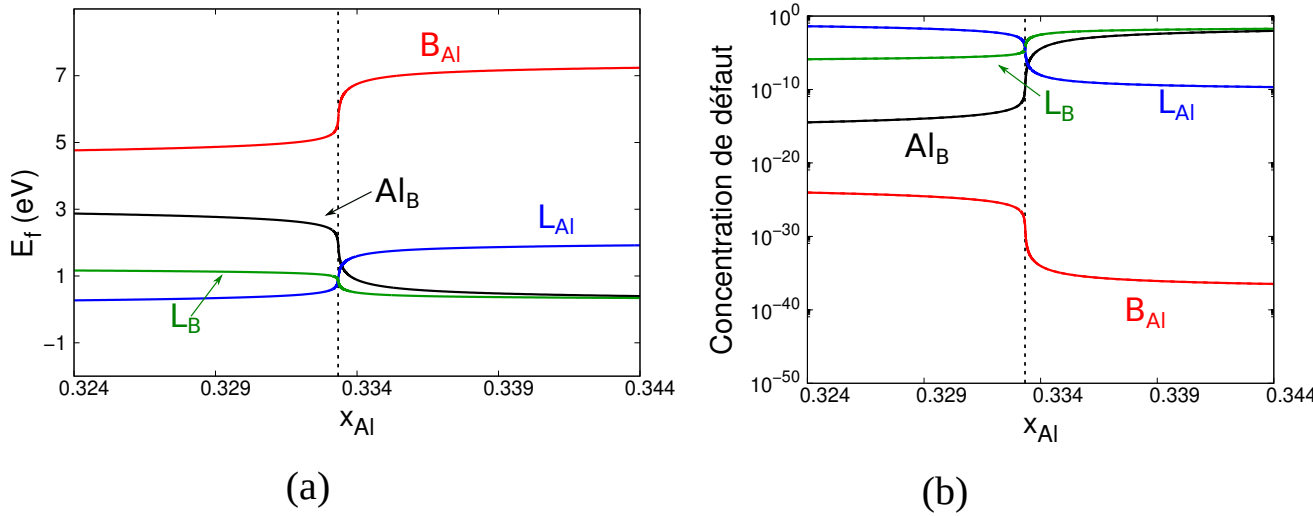


Figure 4.21: (a) Énergies de formation et (b) concentrations en défauts ponctuels intrinsèques non interstitiels dans AlB_2 , en fonction de la fraction atomique d'Al autour de la composition stœchiométrique $x_{Al} = \frac{1}{3}$ (lignes verticales pointillées) à 1000 K.

d'Al et de B quelle que soit la composition d'Al. En résumé, les défauts interstitiels ne se forment pas dans AlB_2 .

En sous-stœchiométrie d'Al ($x_{Al} \leq \frac{1}{3}$), AlB_2 se comporte comme un composé lacunaire, alors que, pour des teneurs en Al plus élevées ($x_{Al} \geq \frac{1}{3}$) il existe une compétition entre les lacunes de B et antisites Al_B .

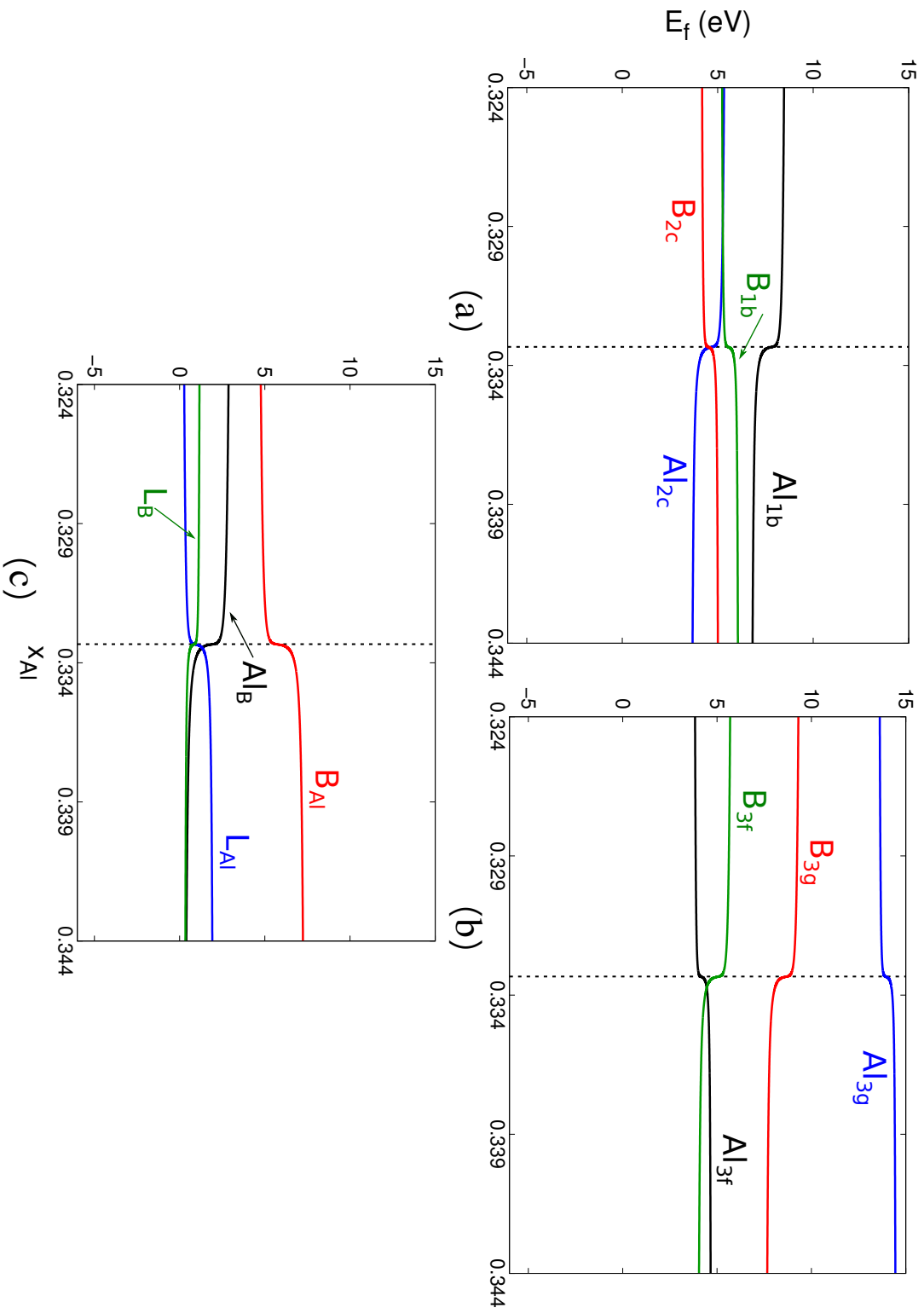


Figure 4.22: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels (a) interstitiels intrinsèques pour les sous-réseaux (1b;2c), (b) interstitiels intrinsèques pour les sous-réseaux (3f;3g), (c) lacunes et antisites dans AlB_2 en fonction de la fraction atomique d'Al autour de la composition stoechiométrique $x_{Al} = \frac{1}{3}$ (lignes verticales pointillées) à 1000 K.

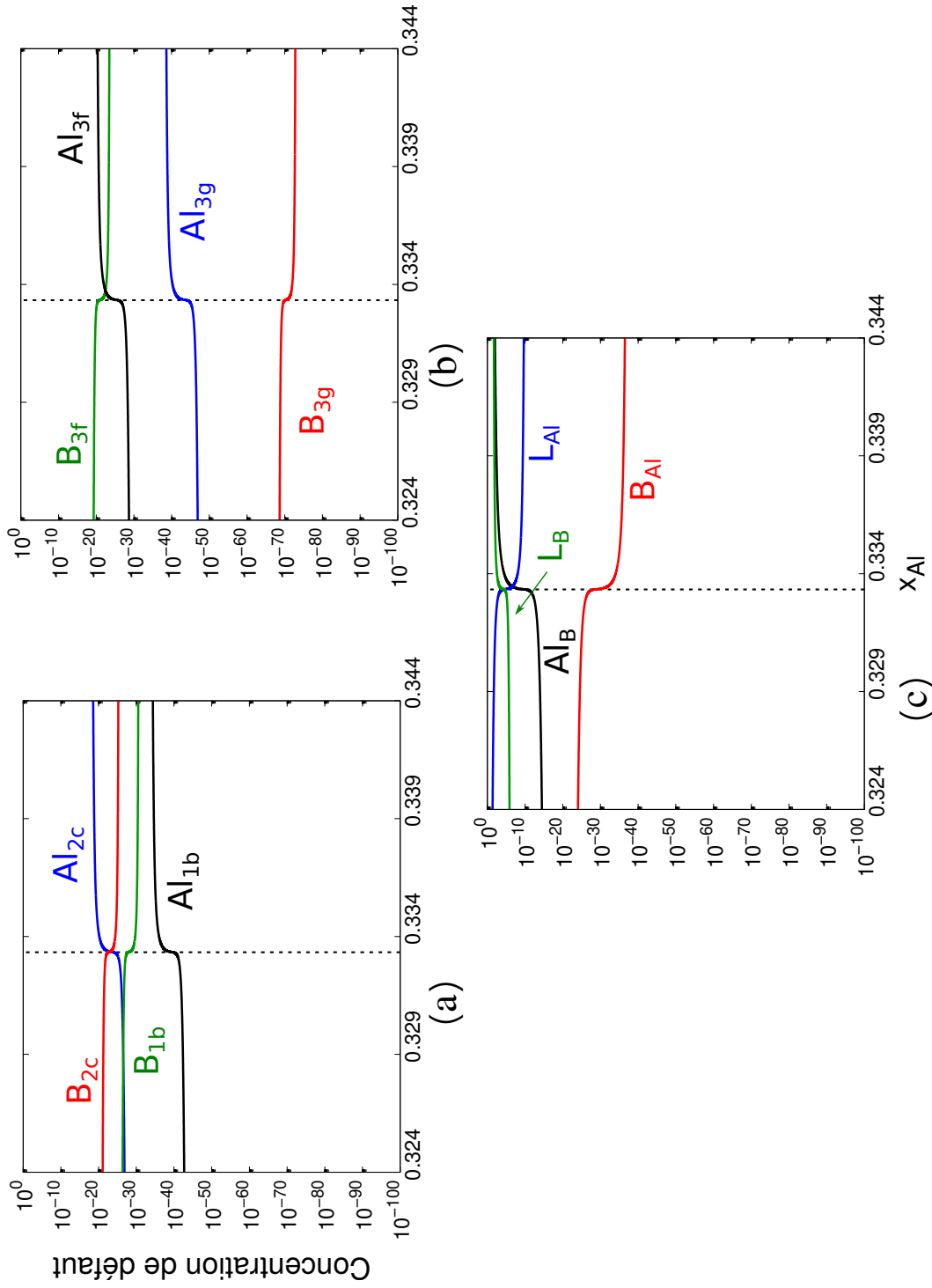


Figure 4.23: Concentrations de défauts ponctuels (a) interstitiels intrinsèques pour les sous-réseaux (1b;2c), (b) interstitiels intrinsèques pour les sous-réseaux (3f;3g), (c) lacunes et antisites dans ALB₂ en fonction de la fraction atomique d'Al autour de la composition stœchiométrique $x_{Al} = \frac{1}{3}$ (lignes verticales pointillées) à 1000 K.

Toujours afin de comprendre les raisons des différences entre TiB_2 et AlB_2 , nous poursuivons l'étude en examinant l'énergie libre de AlB_2 et en la comparant à celle de TiB_2 dans la section suivante.

4.2.3 Enthalpie libre de AlB_2 et son équilibre avec Al

Dans cette section et dans l'annexe C, nous considérons Al pur, et non la solution solide (Al), car nous négligeons pour l'instant toute solubilité de B et Ti dans cet élément. La figure 4.24 représente l'enthalpie libre de AlB_2 (G^{AlB_2}) en fonction de la fraction atomique d'Al pour une température de 1000 K. On constate que G^{AlB_2} ne présente pas de minimum local et que sa forme est très éloignée de celle que nous avons postulée pour obtenir les limites du domaine biphasé (cf. figure C.4 de l'annexe C) et qu'elle également très éloignée de la forme obtenue précédemment pour TiB_2 (cf. figure 4.9).

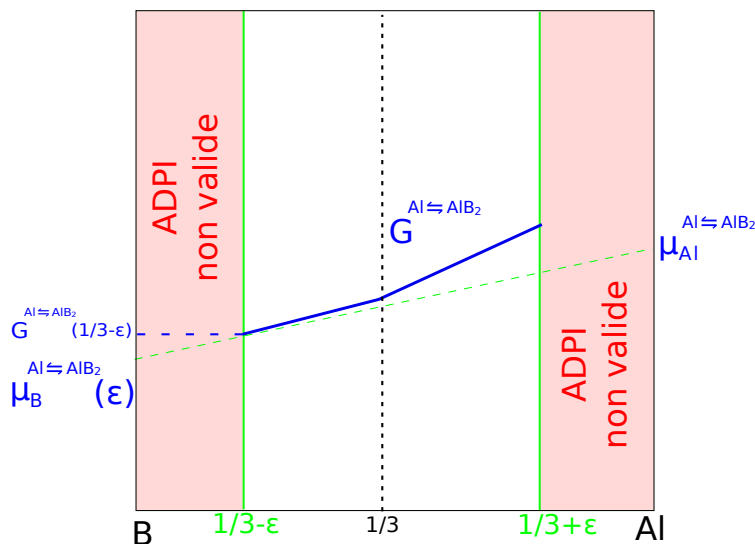


Figure 4.24: Enthalpie libre de AlB_2 (trait plein) obtenue à l'aide du modèle ADPI autour de la stœchiométrie à 1000 K. La tangente commune caractéristique de l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$ est illustrée en trait pointillé.

Nous allons à présent étudier les conséquences de la forme de G^{AlB_2} sur l'équilibre entre Al et AlB_2 . Cette allure de G^{AlB_2} et la valeur de $\mu_{\text{Al}}^{\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2}$ (qui vaut $E_{\text{réf}}^{\text{Al}}$) impliquent que la tangente commune caractéristique de l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$ (ligne pointillée sur la figure 4.24) ne passe plus par le point de composition stœchiométrique de G^{AlB_2} , comme supposé sur la figure C.4, mais par un autre point de composition sous-stœchiométrique en Al. Cette composition est notée $1/3 - \varepsilon$ sur la figure 4.24 avec $\varepsilon > 0$. L'approche ADPI n'est plus valable loin de la stœchiométrie mais il est difficile d'estimer exactement les limites

de sa validité. En conséquence, dans ce qui suit, nous considérons une gamme de valeurs raisonnables de ε . Pour chaque ε , il en résulte une nouvelle valeur du potentiel chimique de B caractéristique de l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$ et notée $\mu_{\text{B}}^{\text{Al}=\text{AlB}_2}(\varepsilon)$ sur la figure 4.24. En particulier, nous avons montré dans l'annexe C qu'il n'y a pas de formation de AlB_2 à la condition que $\mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2} \leq \mu_{\text{B}}^{\text{Al}=\text{AlB}_2}$. En présence d'un écart à la stœchiométrie ε , l'annexe C démontre par ailleurs, en utilisant la relation de Gibbs-Duhem appliquée à TiB_2 , que cette condition correspond à $H_f(\text{TiB}_2) + 2E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-B12}} - 2\mu_{\text{B}}^{\text{Al}=\text{AlB}_2}(\varepsilon) \leq \Delta\mu_{\text{Ti}}$.

Enfin, nous avons vu à l'annexe C que cette valeur de $\mu_{\text{B}}^{\text{Al}=\text{AlB}_2}(\varepsilon)$ est utilisée pour évaluer $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$, la borne inférieure de l'intervalle de μ_{Ti} correspondant au domaine biphasé $\text{Al}+\text{TiB}_2$. La modification de cette borne inférieure est donnée en fonction de ε : dans le tableau 4.5, une valeur de $\varepsilon=10\%$ équivaut par exemple à une différence, pour $\mu_{\text{B}}^{\text{Al}=\text{AlB}_2}$, de 120 meV/atome. Ce changement $\mu_{\text{B}}^{\text{Al}=\text{AlB}_2}$ a une répercussion directe sur la borne limite $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$, utilisée pour évaluer les énergies des interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$, comme cela a été montré dans le chapitre 3 (cf. figure 3.5). La figure 3.5 montre en outre que cette répercussion correspond à une diminution du domaine autorisé pour les potentiels chimiques, c'est-à-dire à une apparition plus favorable du composé adjacent AlB_2 . Cependant, on note également sur cette figure que ce rétrécissement de domaine reste modéré, et ne remet donc pas en cause les conclusions précédentes concernant l'interface $\text{Al}|\text{TiB}_2$. Enfin, l'influence du potentiel chimique d'Al sur $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$ est négligeable (cf. tableau 4.5).

Afin de fournir des éléments d'interprétation pour ces tendances inattendues prédites dans AlB_2 via l'ADPI, nous comparons les énergies grand-canoniques de chacun des défauts dans AlB_2 et TiB_2 dans la figure 4.25 et le tableau 4.6. On remarque des différences notables entre (i) les lacunes d'Al dans AlB_2 et les lacunes de Ti dans TiB_2 , (ii) les antisites B_{Al} dans AlB_2 et les défauts substitutionnels B_{Ti} dans TiB_2 , (iii) les interstitiels B_{3g} dans chacun des composés, et (iv) les défauts substitutionnels Ti_{Al} dans AlB_2 et Al_{Ti} dans TiB_2 . Comme pour les compositions sous-stœchiométriques en élément métallique, les défauts majoritaires sont respectivement les lacunes d'Al dans AlB_2 et de Ti dans TiB_2 , la différence observée sur l'allure des courbes G^{TiB_2} et G^{AlB_2} provient très probablement de (i). Pour le vérifier, l'énergie grand-canonique de L_{Al} dans AlB_2 a été artificiellement augmentée de 1 à 3 eV. Les enthalpies libres résultantes issues du modèle ADPI sont représentées sur la figure 4.26. Pour ces incréments d'énergie grand-canonique de L_{Al} , on remarque que la pente de G^{AlB_2} dans le domaine sous-stœchiométrique en Al tend à diminuer puis à devenir négative, faisant ainsi apparaître un minimum comme dans le cas de TiB_2 . En conséquence, ce résultat valide l'explication avancée plus haut : la différence d'allure des courbes d'enthalpie libre entre AlB_2 et TiB_2 dépend principalement

Tableau 4.5: Valeurs du potentiel chimique de B pour l'équilibre entre Al et AlB_2 à $T=1000$ K en fonction de la valeur de ε choisie et pour deux cas de potentiel chimique d'Al. L'erreur relative $\%_{\text{er}}$ est définie comme $\frac{\delta\mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}(\text{cas 2}) - \delta\mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}(\text{cas 1})}{\delta\mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}(\text{cas 2})} \times 100$. Le tableau présente également les modifications résultantes pour $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$ (cf. équation C.8 de l'annexe C pour la définition de $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}(\varepsilon)$).

ε	cas 1 : $\mu_{\text{Al}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2} = -3.748$ eV/atome		cas 2 : $\mu_{\text{Al}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2} = -3.744$ eV/atome		$\%_{\text{er}}$
	$\delta\mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}$ (meV)*	$\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$ (eV)	$\delta\mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}$ (meV)*	$\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$ (eV)	
0%	0	-3.043	0	-3.043	0
1%	-13	-3.018	-12	-3.019	-5
2%	-26	-2.991	-25	-2.992	-3
3%	-39	-2.965	-38	-2.967	-2
4%	-51	-2.940	-51	-2.942	-2
5%	-64	-2.916	-63	-2.917	-1
6%	-76	-2.892	-75	-2.894	-1
7%	-87	-2.869	-86	-2.871	-1
8%	-98	-2.846	-97	-2.849	-1
9%	-109	-2.824	-108	-2.827	-1
10%	-120	-2.803	-119	-2.806	-1

* $\delta\mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2} = \mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}(\varepsilon) - \mu_{\text{B}}^{\text{Al}\rightleftharpoons\text{AlB}_2}(\varepsilon = 0)$

des énergies grand-canoniques des lacunes d'éléments métalliques dans les deux borures. On remarque également que, pour une énergie grand-canonique des lacunes d'Al minimale de 0.7 eV, la tangente commune de l'équilibre existe, ce qui n'était pas le cas sur la figure 4.24. Une variation de 0,7 eV environ pour l'énergie grand-canonique des lacunes d'Al est donc suffisante pour recouvrir un équilibre d'Al avec AlB_2 stœchiométrique. Quoique importante dans l'absolu (300 K correspondant à 25 meV), une telle variation est suffisamment modérée pour être envisageable lors de la prise en compte de corrections réalistes à la méthodologie ADPI (e.g. phonons de défauts ponctuels, cf. discussion ci-dessous, section 4.4)

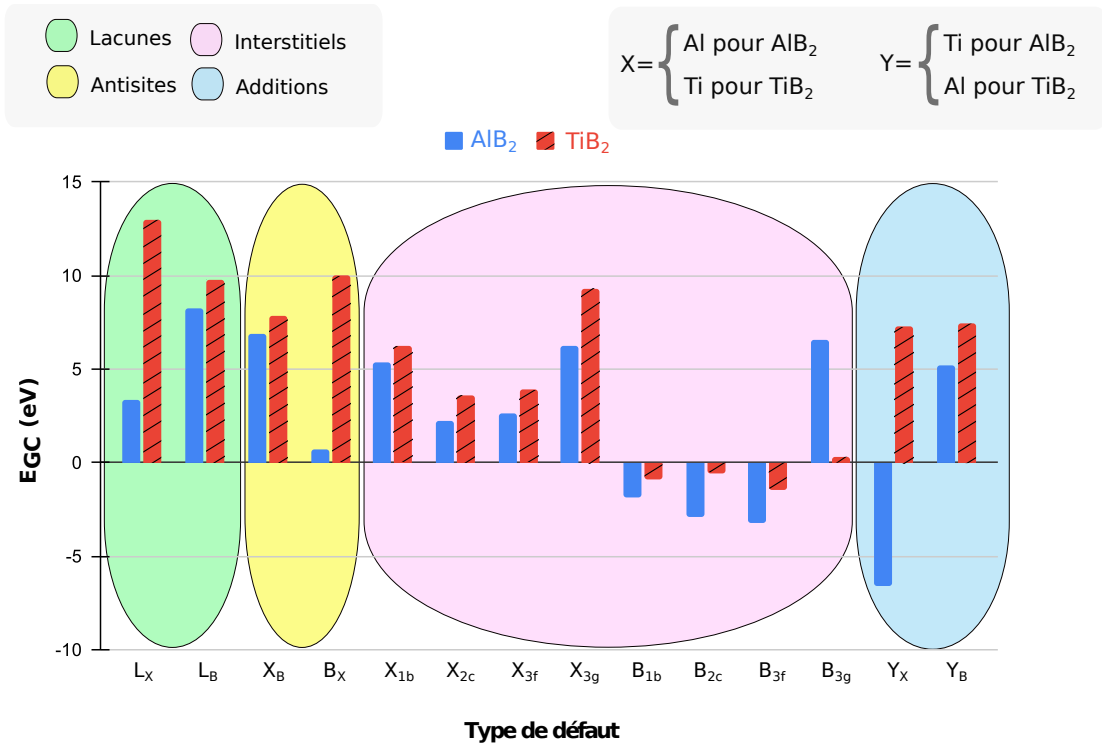


Figure 4.25: Comparaison des énergies grand-canoniques des défauts ponctuels dans AlB_2 et TiB_2 (calculs ab initio pour une supercellule contenant $5 \times 5 \times 5$ mailles de bore).

Tableau 4.6: Comparaison des énergies grand-canoniques (en eV) des défauts ponctuels dans AlB_2 et TiB_2 pour une supercellule de taille $5 \times 5 \times 5$. Les résultats ont été obtenus par calculs ab initio. La nomenclature est la même que celle adoptée dans la figure 4.25.

Défaut ponctuel	AlB_2	TiB_2
L_X	3.337	13.010
L_B	8.249	9.800
X_B	6.888	7.830
B_X	0.748	10.040
X_{1b}	5.407	6.230
X_{2c}	2.265	3.580
X_{3f}	2.626	3.890
X_{3g}	6.241	9.330
B_{1b}	-1.852	-0.870
B_{2c}	-2.900	-0.540
B_{3f}	-3.250	-1.440
B_{3g}	6.538	0.320
Y_X	-6.561	7.330
Y_B	5.187	7.420

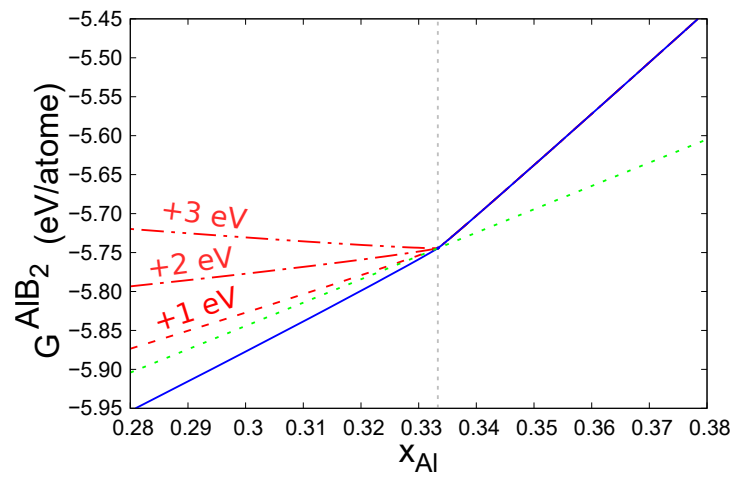


Figure 4.26: Enthalpie libre de la phase AlB_2 calculée par le modèle **ADPI** (trait plein) et lorsque l'on augmente artificiellement l'énergie grand-canonique des lacunes d'Al (traits en pointillé rouge). La ligne en pointillé vert représente la nouvelle tangente commune à G^{AlB_2} et G^{Al} lorsque cette énergie grand-canonique est augmentée au-delà d'un certain seuil (environ 0.7 eV). La température est de 1000 K.

Nous avons modélisé le composé AlB_2 et étudié ses propriétés thermodynamiques par l'approche **ADPI**. Cette étude a également montré une variation de la borne inférieure $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$.

Résumé de la section 4.2

Nous nous sommes intéressé dans cette section au comportement de AlB_2 adjacent au domaine biphasé $(\text{Al})+\text{TiB}_2$. Les points traités concernent notamment les propriétés des défauts ponctuels ainsi que la thermodynamique qui en découle. Il s'agit d'un composé hybride : alors qu'il est lacunaire en sous-stœchiométrie d'Al, il y a une compétition entre les lacunes de B et les antisites B en sur-stœchiométrie d'Al. L'effet des interstitiels intrinsèques a été évalué et est négligeable. De plus, il a été démontré que AlB_2 en équilibre avec Al est fortement déficient en Al, ce qui nous a conduit à proposer une valeur corrigée pour la limite inférieure $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$ du domaine de stabilité de $(\text{Al})+\text{TiB}_2$. Cependant, cette correction n'a pas semblé remettre en cause nos résultats précédents (cf. chapitre 3) sur les énergies d'interface de $\text{Al}|\text{TiB}_2$.

Dans la suite, lors de la mise en équilibre de ce composé avec Al, nous ne tiendrons pas compte de AlB_2 pour construire le diagramme ternaire Al-B-Ti. Ainsi, pour continuer notre étude, nous nous concentrons sur la solution solide (Al) et étudions l'équilibre $(\text{Al}) \rightleftharpoons \text{TiB}_2$.

4.3 Équilibre des phases dans le système Al-B-Ti

4.3.1 La solution solide (Al) en présence de Ti et B

Toujours dans l'optique de construire le diagramme de phases Al-B-Ti pertinent pour les interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$, il nous faut maintenant nous intéresser à la solution solide (Al) en présence de Ti et B.

4.3.1.1 Propriétés des défauts ponctuels dans $\text{Al}(\text{B,Ti})$

L'aluminium a une structure cristalline de type **CFC**, dans laquelle nous considérons également les sites interstitiels (cf. figure 4.27). Les sites octaédriques sont situés au milieu des arêtes de chaque face et au centre du cube, ce qui correspond à $(1 + \frac{12}{4}) = 4$ sites par maille. Les sites tétraédriques se situent au centre de chaque tétraèdre, et il y a donc 8 sites

tétraédriques par maille **CFC**. Les coordonnées de ces sites sont fournies dans le tableau 4.7.

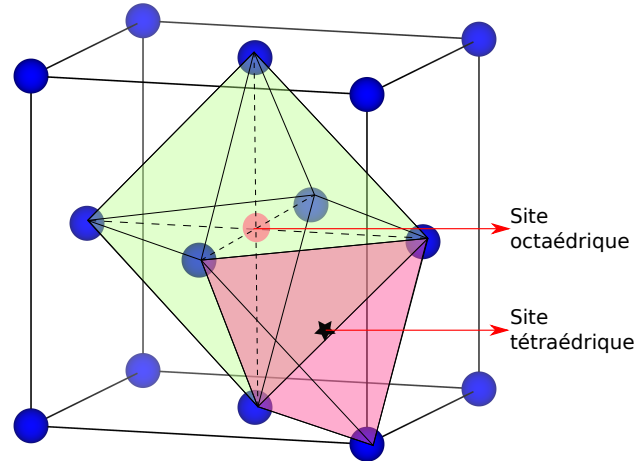


Figure 4.27: Représentation schématique des sites octaédriques et tétraédriques dans une maille unitaire d'aluminium. Au centre du tétraèdre (respectivement octaèdre) se trouve le site tétraédrique (respectivement octaédrique).

L'étude **ADPI** de la solution solide Al(B,Ti) inclut donc des lacunes d'Al, des défauts substitutionnels de Ti_{Al} et B_{Al} et des défauts liés aux sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. La notation de ces défauts est indiquée dans le tableau 4.8. Comme pour les borures, les calculs ab initio relatifs à (Al) sont réalisés avec des supercellules d'aluminium (de diverses tailles) comportant un défaut ponctuel isolé et les énergies totales correspondantes sont rassemblées dans le tableau 4.9. Les énergies grand-canoniques associées à ces défauts sont représentées dans la figure 4.28 et convergent pour une taille de supercellule de $4 \times 4 \times 4$ (avec une précision de 0.1 eV).

Tableau 4.7: Sites interstitiels dans Al CFC.

Site	Octaédrique	Tétraédrique
Nombre/maille	4	8
Coordonnées	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

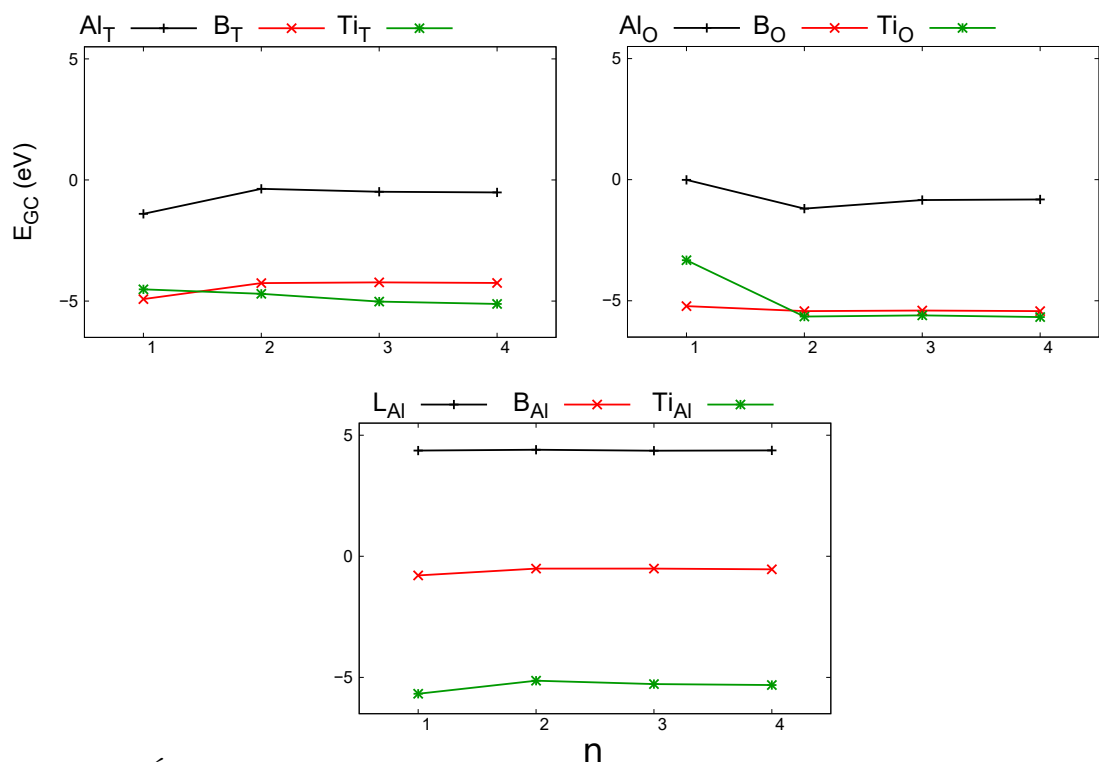


Figure 4.28: Énergies grand-canoniques (eV) des défauts ponctuels pris en compte pour la modélisation **ADPI** de la solution solide Al(B,Ti), en fonction de la taille ($n \times n \times n$ mailles **CFC**) de la supercellule.

Tableau 4.8: Notation adoptée pour les défauts ponctuels dans (Al).

Type	Espèce	Notation
Lacune	Al	L_{Al}
Substitution	Ti ou B	Ti_{Al} ou B_{Al}
Site interstitiel Octaédrique Tétraédrique	Al, Ti ou B	Al_O , Ti_O et B_O Al_T , Ti_T et B_T

Tableau 4.9: Énergies totales (eV) des défauts ponctuels dans (Al) avec les éléments d'addition B et Ti, pour plusieurs tailles de supercellule. Les résultats ont été obtenus par calculs ab initio.

Taille	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4
Sans défaut	-14.991	-119.933	-404.644	-959.420
L_{Al}	-10.625	-115.533	-400.284	-955.046
B_{Al}	-15.781	-120.440	-405.152	-959.959
Ti_{Al}	-20.668	-125.071	-409.9207	-964.736
Al_O	-14.998	-121.127	-405.484	-960.236
B_O	-20.213	-125.362	-410.047	-964.847
Ti_O	-18.316	-125.585	-410.247	-965.092
Al_T	-16.388	-120.298	-405.131	-959.933
B_T	-19.909	-124.190	-408.871	-963.672
Ti_T	-19.507	-124.633	-409.666	-964.538

À l'aide de ces données énergétiques, l'exploration (ADPI) de la solution solide a été faite par un double balayage sur les potentiels chimiques de Ti et B. Les profils des défauts ponctuels en fonction des teneurs en Ti et B sont représentés sur la figure 4.29. De plus, un filtrage de ces nappes étant $x_d(x_{Ti}, x_B)$ a été effectué de la même manière que précédemment, qui sera utilisé pour construire le diagramme de phases Al-B-Ti. Pour les différents défauts dans la solution solide (Al) répertoriés dans le tableau 4.8, les énergies de formation et les concentrations en défauts ponctuels sont représentées dans les figures 4.30 et 4.31 en fonction des teneurs en Ti et B. De manière générale, en raison de cette simplicité, (i) les concentrations de défauts liés à Al de la figure 4.29a sont indépendantes de x_{Ti} et x_B , (ii) les concentrations des défauts liés à B (respectivement, liés à Ti) de la figure 4.29b (respectivement, figure 4.29c) sont indépendants de x_{Ti} (respectivement, x_B), ce qui distingue cette solution solide des composés ordonnés TiB_2 et AlB_2 dont les comportements sont très sensibles aux teneurs en Ti et Al autour de la stœchiométrie. Les lacunes L_{Al} et les interstitiels Ti_O sur les sites octaédriques ont les énergies de formation les plus faibles et sont donc les plus favorables, leurs concentrations étant majoritaires par rapport aux autres défauts présents. Le défaut le moins favorable énergétiquement est Ti_T avec la concentration la plus basse. Les défauts relatifs à B ont toujours des énergies de formation élevées et sont les plus minoritaires, ce qui se traduit par une faible solubilité de B dans (Al).

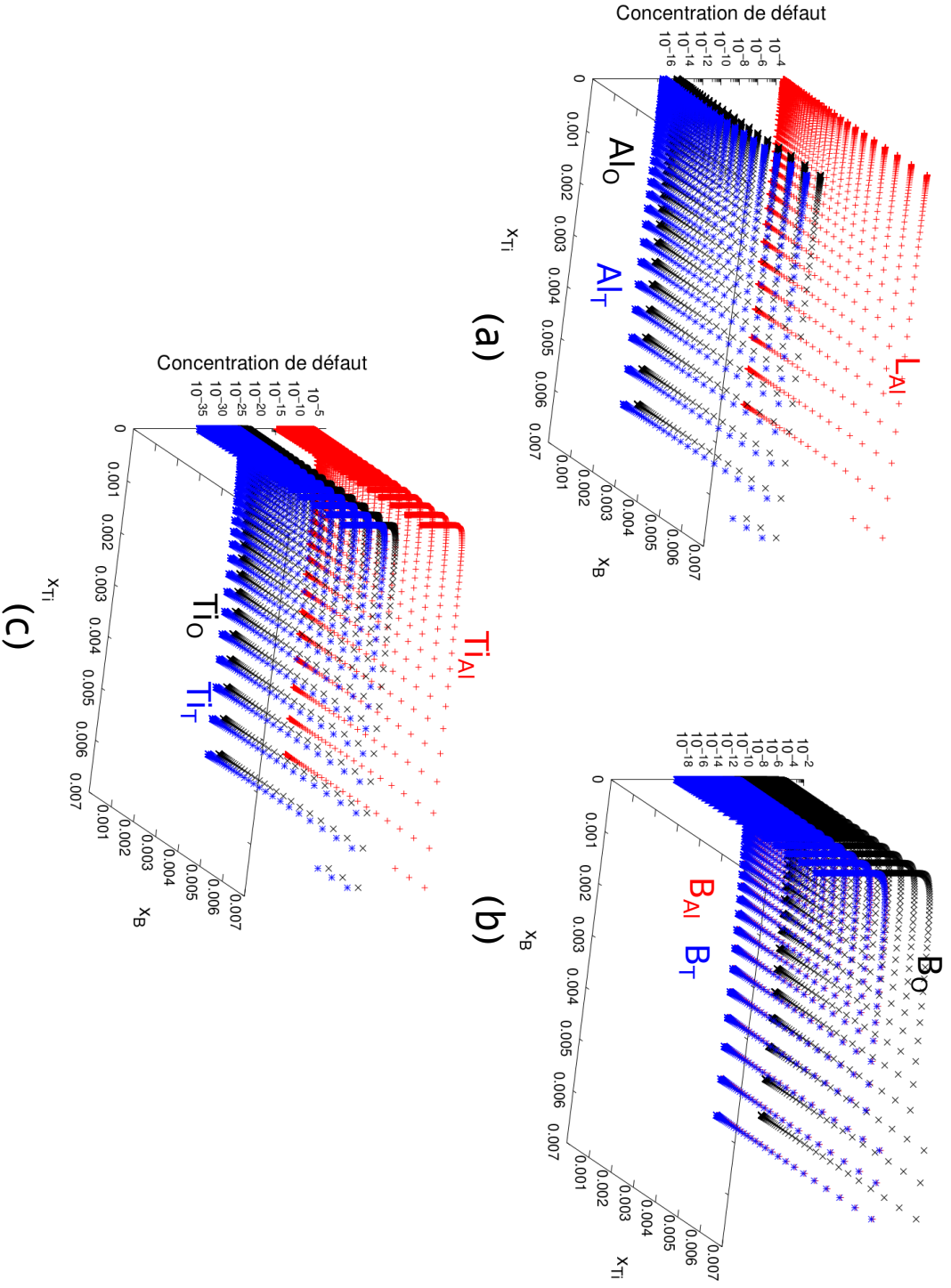


Figure 4.29: Concentrations en défauts ponctuels liés aux espèces (a) Al, (b) B et (c) Ti dans (Al) en fonction des teneurs en Ti et B à 1000 K. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome.

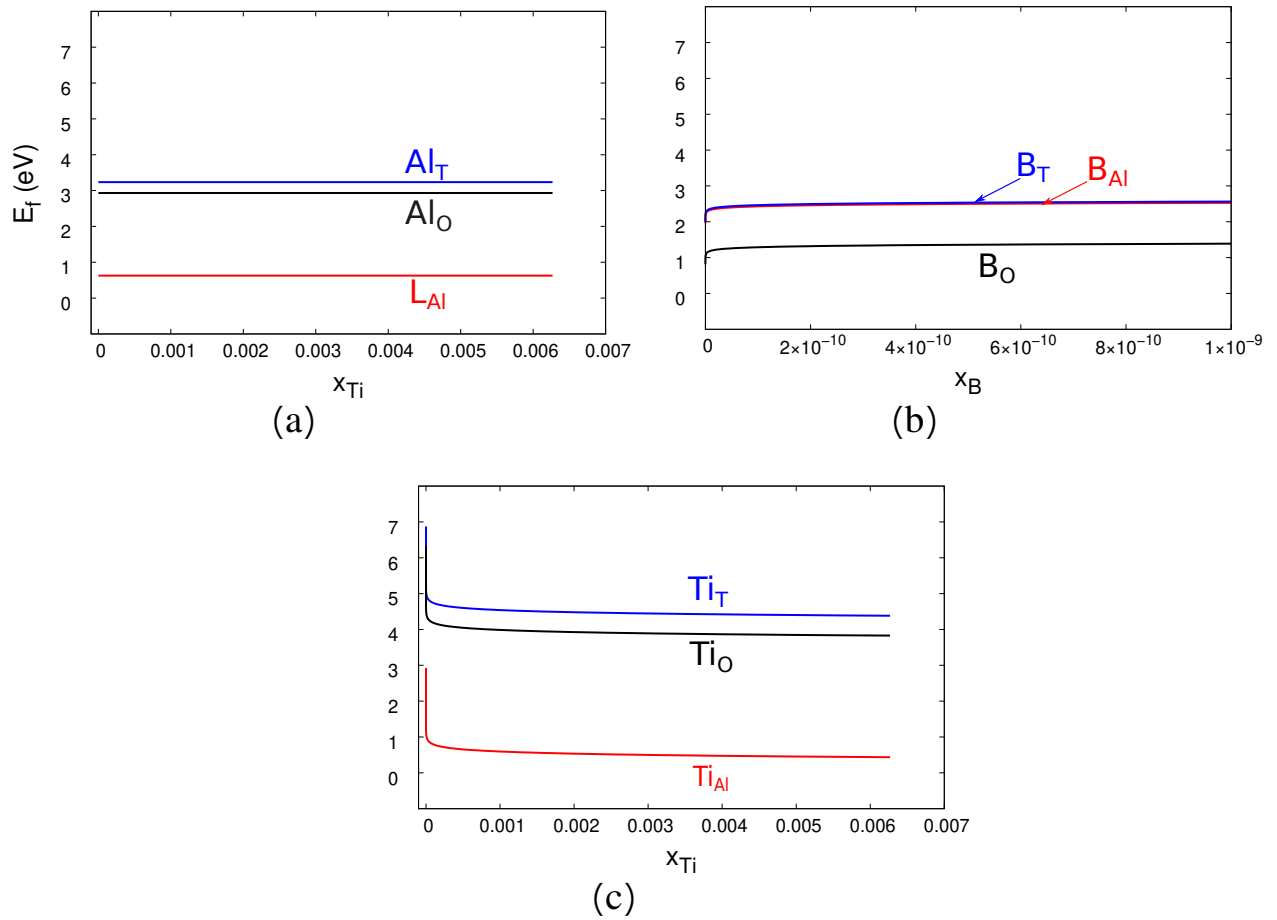


Figure 4.30: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels liés aux espèces (a) Al, (b) B et (c) Ti dans (Al) en fonction de x_{Ti} ou x_B à 1000 K. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome.

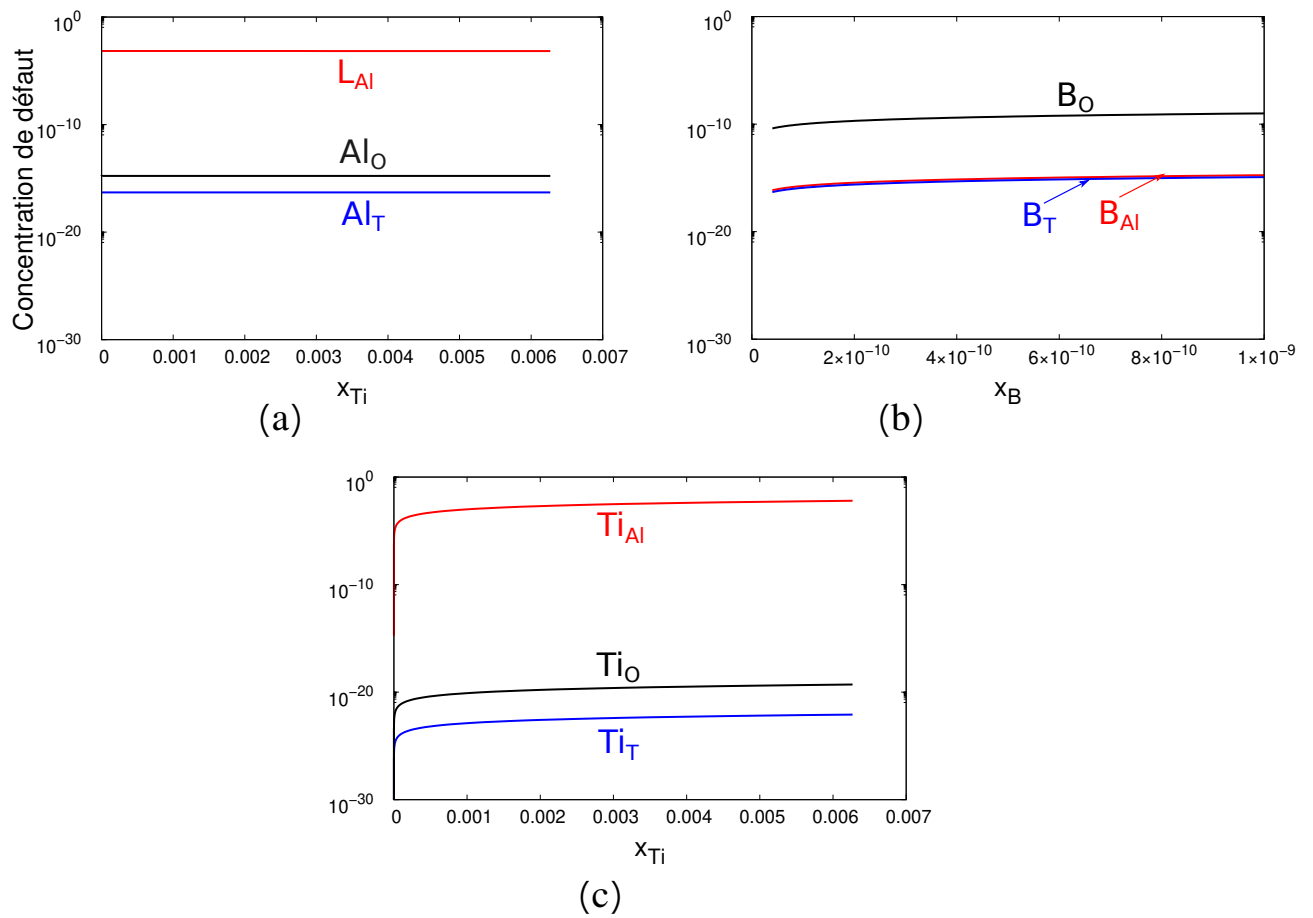


Figure 4.31: Concentrations en défauts ponctuels liés aux espèces (a) Al, (b) B et (c) Ti dans (Al) en fonction de x_{Ti} ou x_B à 1000 K. Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome.

Comme pour TiB_2 et AlB_2 , nous étudions dans la partie suivante les propriétés thermodynamiques de (Al) en présence des éléments d'addition Ti et B.

4.3.1.2 Propriétés thermodynamiques d'Al(B,Ti)

La figure 4.32 représente les potentiels chimiques des espèces Ti et B dans la solution solide (Al) en fonction des teneurs en Ti et B. Comme pour les défauts ponctuels, un balayage sur les potentiels chimiques de Ti et B a été effectué et permet d'obtenir les nappes représentées en gris. Puisque notre objectif est d'étudier l'équilibre entre Al et TiB_2 , il est intéressant de présenter les potentiels chimiques dans la solution solide. Lorsque la solution solide (Al) est en équilibre avec TiB_2 , $\mu_{\text{Ti}}^{(\text{Al})} = \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2}$ et $\mu_{\text{B}}^{(\text{Al})} = \mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2}$. Il s'ensuit que $\mu_{\text{Ti}}^{(\text{Al})}$ et $\mu_{\text{B}}^{(\text{Al})}$ doivent également respecter la relation 4.1 (relation de Gibbs-Duhem approchée pour TiB_2), à savoir que $E_{\text{réf}}^{\text{TiB}_2} \approx \mu_{\text{Ti}}^{(\text{Al})} + 2\mu_{\text{B}}^{(\text{Al})}$. Les points de la figure 4.32 respectant cette condition sont représentés en rouge et délimitent donc un chemin correspondant au domaine biphasé (Al)+ TiB_2 . La projection de ce chemin dans le plan $(x_{\text{Ti}}, \mu_{\text{Ti}})$ indique que l'existence du domaine biphasé (Al)+ TiB_2 nécessite une teneur x_{Ti} dans (Al) inférieure à 0.004 (cf. figure 4.32c). De la même manière (cf. figure 4.32d), la projection dans le plan $(x_{\text{B}}, \mu_{\text{Ti}})$ indique que la teneur x_{B} dans (Al) doit être comprise entre 10^{-10} et 10^{-6} .

Dans cette partie, les propriétés des défauts ponctuels dans la solution solide Al(B,Ti) ont été étudiées, au moyen de la méthodologie ADPI. La convergence des énergies grand-canoniques a été obtenue avec une précision de 0.1 eV pour une taille de supercellule de 4x4x4. Cette étude a permis de mettre en évidence la prédominance des lacunes L_{Al} et des interstitiels Ti_{O} en tant que défauts majoritaires dans (Al) lorsque Ti et B sont en solution solide.

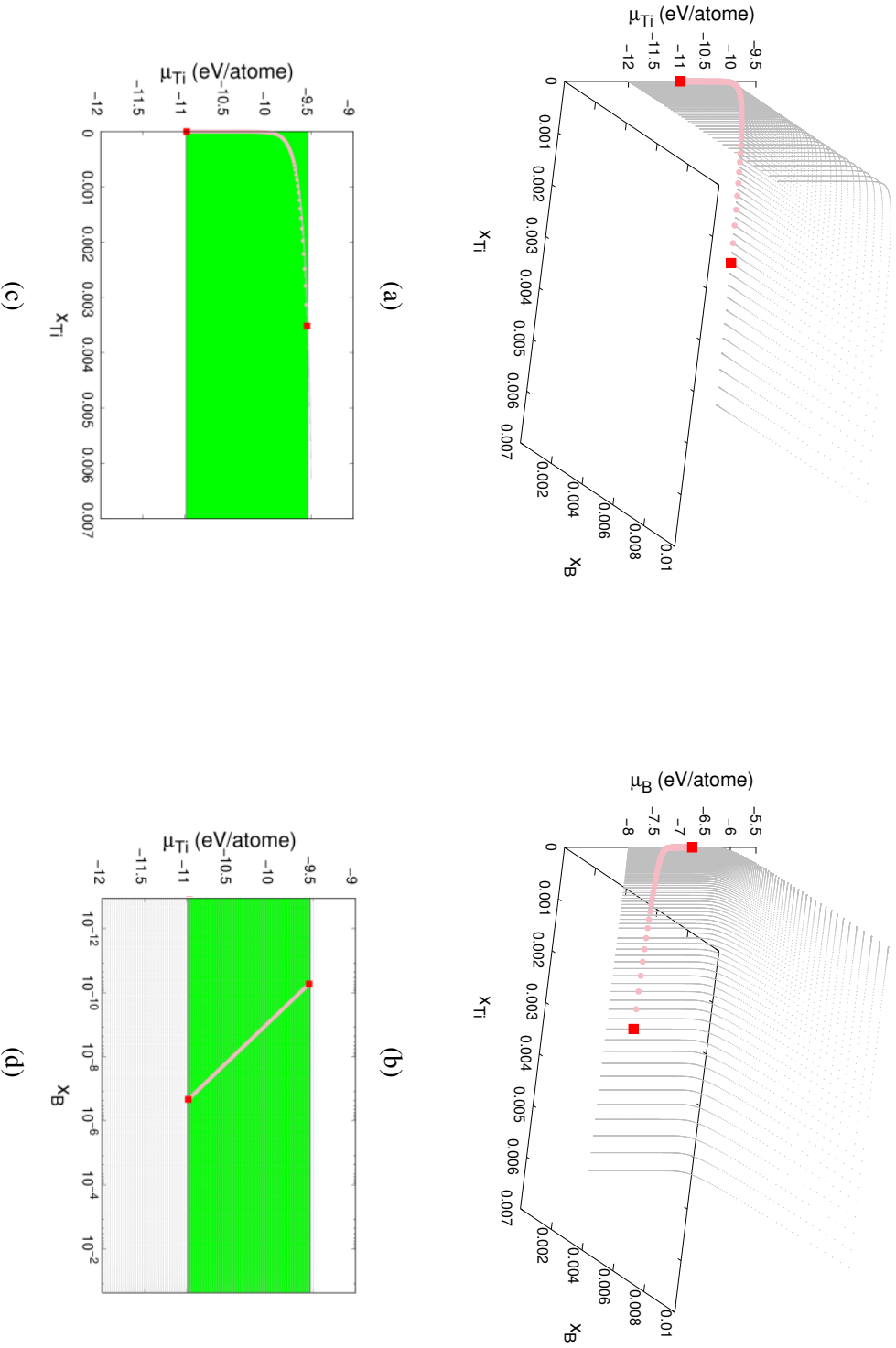


Figure 4.32: Potentiels chimiques à 1000 K de (a) Ti et (b) B en solution solide dans (Al) en fonction de X_{Ti} et X_B ; projection de la nappe μ_{Ti} sur le plan (c) (X_{Ti}, μ_{Ti}) et (d) (X_B, μ_{Ti}). Le potentiel chimique d'Al est fixé à -3.748 eV/atome. Lorsque la relation de Gibbs-Duhem approchée (cf. équation 4.1) pour TiB₂ est respectée, les valeurs possibles pour le potentiel chimique sont indiquées par le chemin de couleur rouge qui délimite le domaine biphasé (Al)+TiB₂. Les zones en vert ont la même signification que dans les figures précédentes.

4.3.2 Diagramme de phases Al-B-Ti

Outre les propriétés de diverses phases considérées individuellement, la méthode **ADPI** dans la formulation **GC** (pilotage en potentiels chimiques) est pratique pour étudier l'équilibre entre ces phases. Pour ce faire, nous avons adopté une approche simplifiée reposant sur l'utilisation, pour les phases considérées (Al) et TiB_2 , des relations de Gibbs-Duhem approximatives qui, rappelons-le, s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} + 2\mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2} \approx E_{\text{réf}}^{\text{TiB}_2} \\ \mu_{\text{Al}}^{(\text{Al})} \approx E_{\text{réf}}^{\text{Al}} \end{cases} \quad (4.2)$$

et sur les conditions habituelles d'équilibre entre les deux phases :

$$\begin{cases} \mu_{\text{Al}}^{(\text{Al})} = \mu_{\text{Al}}^{\text{TiB}_2} \\ \mu_{\text{Ti}}^{(\text{Al})} = \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} \\ \mu_{\text{B}}^{(\text{Al})} = \mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2} \end{cases} \quad (4.3)$$

L'application de cette méthodologie permet, à l'aide des valeurs extrémales $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV et $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV délimitant le domaine biphasé (Al)+ TiB_2 , d'obtenir les compositions correspondantes dans les des deux phases $\text{TiB}_2(\text{Al})$ et (Al) à la température de 1000 K (cf. tableau 4.10). En outre, compte tenu du fait que le processus d'élaboration des alliages d'Al renforcés par TiB_2 rappelé dans le chapitre 1 implique des températures notablement plus faibles lors de la phase finale de refroidissement, (cf. figure 1.6), il nous a semblé intéressant d'examiner plus quantitativement l'effet d'une température plus faible. La comparaison des valeurs à 1000 et 700 K (tableau 4.10) indique ainsi que la baisse de température a principalement un effet sur la solubilité de Ti et B dans la solution solide (Al).

Tableau 4.10: Compositions de la phase TiB_2 et de la solution solide (Al) en équilibre aux limites du domaine biphasé (Al)+ TiB_2 ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV et $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV, valeurs issues de l'annexe C), pour des températures de 1000 K et 700 K. Les potentiels chimiques correspondants sont également indiqués.

	$\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV		$\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV	
	(Al)	TiB_2	(Al)	TiB_2
T=1000 K				
x_{Al}	0.996	8.165E-10	1.000	1.562E-02
x_{Ti}	3.949E-03	$\approx \frac{1}{31}$	1.975E-10	0.318
x_{B}	5.042E-11	$\approx \frac{2}{3}$	2.259E-07	$\approx \frac{2}{3}$
μ_{Al} (eV/at)	-3.748	-3.748	-3.748	-3.748
μ_{Ti} (eV/at)	-9.540	-9.539	-10.989	-10.988
μ_{B} (eV/at)	-7.470	-7.469	-6.746	-6.744
T=700 K				
x_{Al}	1.000	8.165E-10	1.000	4.446E-03
x_{Ti}	3.705E-04	$\approx \frac{1}{31}$	1.370E-14	0.329
x_{B}	1.945E-15	$\approx \frac{2}{3}$	3.320E-10	$\approx \frac{2}{3}$
μ_{Al} (eV/at)	-3.748	-3.748	-3.748	-3.748
μ_{Ti} (eV/at)	-9.540	-9.539	-10.989	-10.988
μ_{B} (eV/at)	-7.470	-7.469	-6.746	-6.744

En rassemblant les données obtenues dans les sections précédentes, le diagramme de phases schématique partiel de Al-B-Ti à 1000 K a été construit (cf. figure 4.33), l'échelle n'étant pas respectée en raison des faibles solubilités (Ti et B dans (Al), Al dans TiB₂). Les deux conodes délimitant le domaine biphasé (Al)+TiB₂, correspondant respectivement aux valeurs $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV et $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV, sont également représentées. En raison de la solubilité presque nulle du bore dans la solution solide, le domaine de cette phase se réduit à une ligne droite sur l'axe Al-Ti. Concernant la phase TiB₂(Al), le côté "Ti" ($x_{\text{Ti}} > 1/3$) est inaccessible alors que, d'après le diagramme de phases du système B-Ti, ce composé semble être préférentiellement stable pour un excès de Ti (cf. figure 1.10). Du côté "B", l'analyse ADPI n'est pas suffisante pour renseigner sur l'étendue du domaine monophasé de TiB₂(Al) mais fournit uniquement le comportement limite à l'intersection des droites $x_{\text{B}} = 2x_{\text{Ti}}$ et $x_{\text{B}} = 2/3$ (si l'on rétablit l'échelle réelle). Des informations supplémentaires sur ce domaine nécessiteraient une approche thermodynamique plus fine pour le composé TiB₂(Al). Néanmoins, notre approche permet d'obtenir des informations intéressantes, négligées dans la bibliographie précédente sur Al-B-Ti [35], notamment en ce qui concerne le réseau de conodes intermédiaires dans le domaine biphasé (Al)+TiB₂. En particulier, nous obtenons, pour ces conodes une structure caractéristique en "double éventail" : la droite $x_{\text{B}} = 2x_{\text{Ti}}$ qui relie Al à TiB₂ correspond à une transition où les conodes s'accroissent d'abord avant de se déployer inversement sur l'autre sous-domaine. Cette structure de conodes peut être comparée aux prédictions antérieures de calculs thermodynamiques réalisés sur le système Al-B-Ti avec la méthode CALPHAD [35] (cf. figure 1.11). Dans ce précédent travail, tous les composés étaient supposés stœchiométriques, et de ce point de vue, notre étude permet donc d'apporter des informations supplémentaires.

La méthodologie ADPI, via son application à la solution solide Al(B,Ti), nous a permis d'aboutir à une section isotherme à 1000 K partielle du diagramme de phases Al-B-Ti. Les difficultés rencontrées précédemment dans l'étude de la phase AlB₂ nous ont conduits à nous focaliser sur le domaine biphasé (Al)+TiB₂. Dans ce domaine, nous avons mis en évidence une structure de conodes particulière avec une forme de "double éventail" qui avait été négligée lors des études thermodynamiques précédentes (CALPHAD) du diagramme de phases Al-B-Ti.

Résumé de la section 4.3

En rassemblant les résultats issus de la méthodologie **ADPI** pour la phase ordonnée TiB_2 et la solution solide (Al), nous avons pu aboutir à la construction partielle du diagramme de phases Al-B-Ti à 1000 K, en nous focalisant sur le domaine biphasé (Al)+ TiB_2 . L'extension de ce domaine reste faible (solubilités maximales : 0.4% de Ti dans (Al) et 1.5% d'Al dans TiB_2). Une structure de conodes caractéristique en "double éventail" a été mise en évidence, qui correspond à un raffinement supplémentaire par rapport aux prédictions thermodynamiques réalisées précédemment par la méthode CALPHAD.

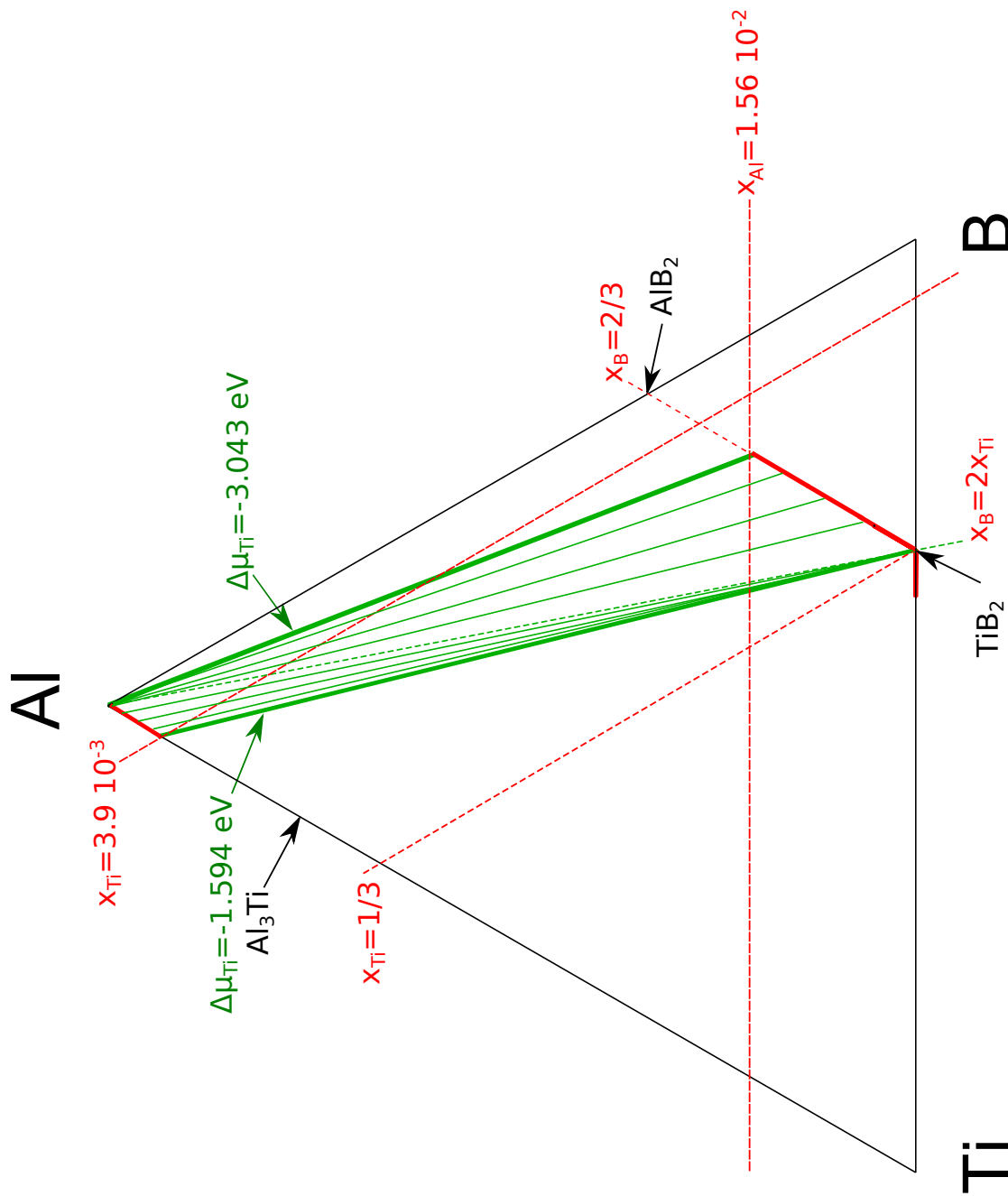


Figure 4.33: Diagramme de phases Al-B-Ti schématique pour une température de 1000 K, obtenu à l'aide de simulations atomiques ab initio et de calculs thermodynamiques (méthode **ADPD**). L'échelle n'est pas respectée en raison des faibles solubilités de Ti et B dans (Al) et d'Al dans TiB_2 . Les lignes vertes en gras représentent les conodes correspondant aux limites du domaine biphasé (Al)+ TiB_2 . Le réseau de conodes " en double éventail " caractéristique de ce domaine biphasé est également indiqué (lignes vertes en trait fin).

4.4 Discussion et perspectives

Afin de discuter les résultats obtenus dans ce chapitre, il est utile de rappeler que l'une des principales conséquences du chapitre 3 est l'obtention de valeurs numériques quantitatives pour les énergies d'interfaces Al|TiB₂. De telles valeurs présentent un intérêt notable, dans la mesure où elles peuvent être utilisées comme données d'entrée pour des simulations à plus grande échelle (notamment par la méthode du champ de phase). Ces énergies d'interfaces ont en effet une influence directe sur les cinétiques des évolutions morphologiques prédites par de telles simulations. Cependant, ces approches plus macroscopiques, le plus souvent, ne prennent pas en compte l'incertitude sur les énergies d'interfaces, qui découle de la présence paramétrique des potentiels chimiques (domaine utile pour le paramètre $\Delta\mu_{\text{Ti}}$). Pour clarifier ces questions, notre objectif dans ce chapitre 4 était double : (i) parvenir à sélectionner les énergies d'interfaces "réalistes" dans le domaine utile $\Delta\mu_{\text{Ti}}$ et (ii) discuter la validité des bornes de ce domaine (obtenues par une approximation très simple de phases stœchiométriques). Concernant le point (i), ce chapitre 4 a fourni les éléments nécessaires à sa résolution, en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques des phases impliquées. Cependant, il n'a pas été possible de parvenir à l'estimation effective des énergies d'interfaces, car nous n'avons pas pu associer, à un alliage industriel 7075Al (renforcé par TiB₂), un alliage modèle ternaire Al-B-Ti susceptible d'être placé sur le diagramme de phases, pour en déduire immédiatement une conode opérationnelle fournissant les potentiels chimiques nécessaires pour se situer précisément dans la gamme des énergies d'interfaces (cf. figure 3.5). Cette difficulté inattendue est due au procédé d'élaboration qui ne permet pas de connaître avec suffisamment de précision les teneurs en Ti et B de l'alliage. Pour ce qui est du point (ii) relatif à la validité des bornes du domaine utile des potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Ti}}$, sa résolution passait par une connaissance plus approfondie des phases adjacentes Al₃Ti et AlB₂. En nous focalisant sur la phase AlB₂ très peu étudiée, son étude a révélé, lors de sa mise en équilibre avec Al, une forte tendance à l'écart à la stœchiométrie (excès de bore). Cette tendance nous a conduits à remettre en cause la borne limite inférieure $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}$ du domaine utile, dont l'augmentation significative (240 meV cf. tableau 4.5) ne conduit toutefois pas à un effet critique sur les énergies d'interfaces Al|TiB₂ (cf. figure 3.5). Toutefois, on pourrait envisager le cas de systèmes pour lesquels un tel effet serait beaucoup plus marqué, d'où l'intérêt d'aller au-delà de l'approche stœchiométrique pour la détermination des limites du domaine d'équilibre de potentiels chimiques.

Dans ce chapitre, il faut également noter qu'aucune attention particulière n'a été

portée au composé Al_3Ti , qui constitue pourtant une phase adjacente déterminant la borne supérieure du domaine utile des potentiels chimiques. Quoique beaucoup moins connu que AlTi et AlTi_3 [95], le composé Al_3Ti a néanmoins fait l'objet d'une étude récente [88], consacrée à sa structure de défauts ponctuels explorés par la méthode **ADPI**. Bien que le modèle énergétique ab initio (pseudo-potentiels) employé dans ce travail [88] soit compatible avec le nôtre, cette étude ne fournit toutefois pas toutes les informations requises pour la prise en compte de $\text{Al}_3\text{Ti(B)}$ dans notre démarche. En effet, (i) ces auteurs ne prennent pas en compte l'effet de B dans Al_3Ti , et (ii) il subsiste une ambiguïté sur la validité des propriétés prédites, en raison d'une hypothèse simplificatrice relative aux sous-réseaux de défauts Ti_{Al} (les auteurs ne prennent en compte que l'une des positions de Wyckoff disponibles pour ce défaut, 2b ou 4d, et sans préciser laquelle). Malgré les incertitudes que ces deux points font peser sur ces propriétés calculées pour Al_3Ti , il est néanmoins intéressant de rapprocher ces précédents résultats [88] de ceux que nous avons obtenus pour AlB_2 et TiB_2 . La figure 4.34 indique en effet que, pour ce qui est des propriétés des défauts ponctuels, le composé Al_3Ti s'apparente plus à TiB_2 qu'à AlB_2 (à 1000 K, variation des énergies de formation des défauts ponctuels assez abrupte, dans un comportement typique des composés intermétalliques).

Par ailleurs, l'étude de ce chapitre a été essentiellement fondée sur la méthode **ADPI**, aussi bien pour les composés ordonnés que pour la solution solide. Ce choix méthodologique nous a paru judicieux en raison de la grande maniabilité de cette approche, qui lui permet de traiter des cas chimiquement complexes (nombre d'éléments assez élevé, en prévision d'une future prise en compte de (Mg, Zn, Cu)) et cristallographiquement variés (situations plus difficiles à atteindre à l'aide de méthodes plus élaborées comme les méthodes d'amas). Dans ce contexte, et compte tenu du comportement inattendu prédit pour l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$, il est utile de s'interroger sur le degré de validité de l'approche **ADPI** appliquée aux différentes phases du système Al-B-Ti. Cette validité peut être discutée à trois niveaux différents. Premièrement, les énergies de défauts ponctuels dans ce travail ont été calculées en utilisant la méthode **DFT** avec des pseudo-potentiels **GGA**, impliquant (i) des nombres spécifiques d'électrons de valence et (ii) un choix de fonctionnelle d'échange-corrélation de type **PBE**. L'effet du changement de ces paramètres sur l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$ mériterait particulièrement d'être exploré, ce qui constituerait une perspective intéressante pour ce travail. Il faudrait également s'assurer qu'un autre choix de formalisme ab initio, tout en améliorant éventuellement les propriétés de AlB_2 , ne conduirait pas à une détérioration de la description du composé principal TiB_2 et de la solution solide. Le second niveau d'approximation impliqué par l'approche **ADPI** concerne l'hypothèse d'indépendance

énergétique des défauts ponctuels. Alors que nos résultats semblent indiquer que cette hypothèse est plausible pour TiB_2 , celle-ci semble moins appropriée pour la description de l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$. Des approches thermodynamiques plus élaborées que l'**ADPI** (méthodes d'amas) pourraient être éventuellement mises en œuvre spécifiquement pour ce composé et incorporées dans notre démarche. Enfin, le troisième niveau d'approximation de l'**ADPI** est lié aux différents degrés de raffinement auxquels cette méthode peut être soumise. En effet, dans ce chapitre, le traitement **ADPI** a été limité à sa formulation la plus simple, qui n'inclut ni les phonons des défauts ponctuels ni les défauts complexes, alors que chacun de ces deux effets peut avoir une influence non négligeable. Concernant les phonons de défauts ponctuels, leur effet a déjà été constaté dans des études antérieures relatives aux aluminures de nickel [96–98]. D'après ces études (cf. figure 4.35), les phonons semblent avoir un effet particulièrement sensible sur les interstitiels et les lacunes, pour lesquels les énergies libres **GC** de défauts sont respectivement diminuées et augmentées de manière notable (l'effet étant moins important pour les défauts d'antisite). De telles variations sont sans doute susceptibles de modifier significativement la thermodynamique de ces composés. Cependant, la validité de ces conclusions pour TiB_2 mériterait d'être vérifiée, en raison de la présence d'un élément non métallique comme le bore. Finalement, le dernier point qui justifierait des investigations supplémentaires concerne le rôle possible des défauts complexes dans les composés borures que nous avons étudiés. En effet, la présence de bore suggère la possibilité de complexes impliquant cet élément, comme cela a été montré précédemment (cf. figure 4.36 [89]) pour les complexes bore-lacunes dans des intermétalliques tels que AlFe . Dans le composé AlB_2 , notre étude a montré l'importance des lacunes d'aluminium : la possibilité de former des complexes entre ces défauts et le bore présent pourrait avoir un rôle critique sur l'énergie libre du composé et modifier ainsi fortement le profil d'enthalpie libre du composé (cf. figure 4.26).

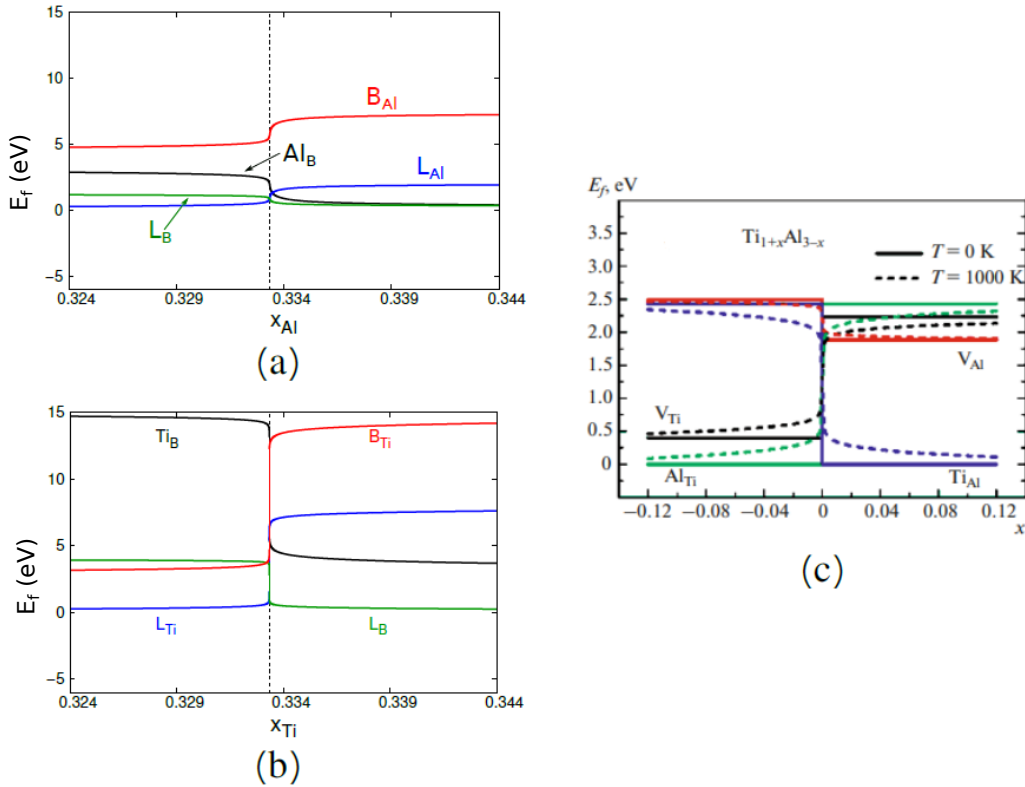


Figure 4.34: Comparaison des énergies de formation des défauts ponctuels des composés (a) AlB_2 et (b) TiB_2 issus de cette thèse, avec le composé (c) Al_3Ti [88] pour une température de 1000 K.

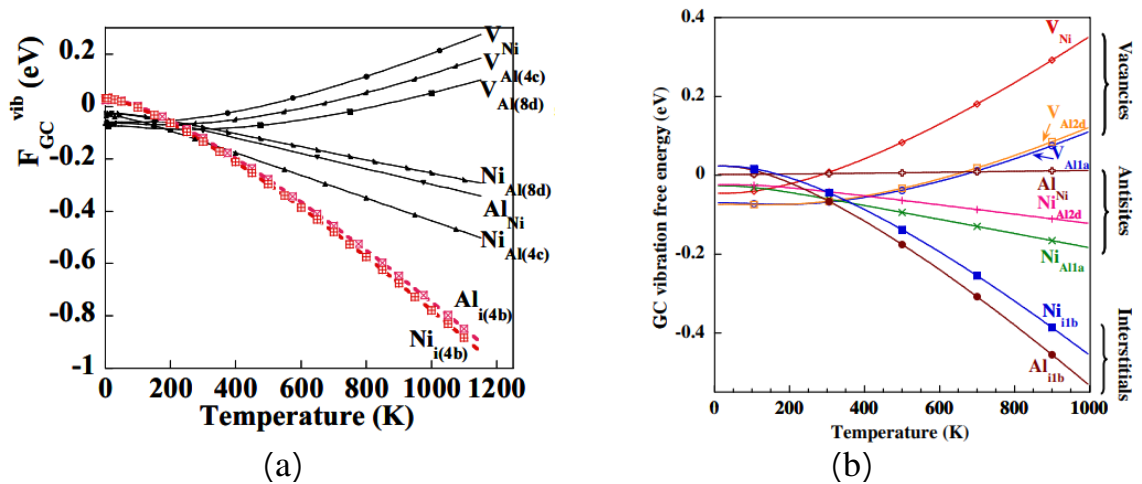


Figure 4.35: Énergies libres grand-canoniques des phonons des défauts ponctuels dans (a) $NiAl_3$ et (b) Ni_2Al_3 en fonction de la température [96–98].

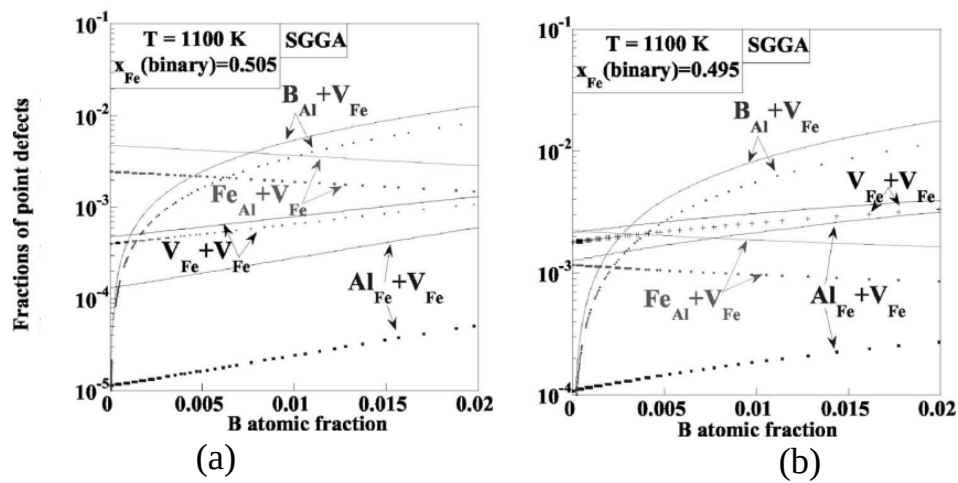


Figure 4.36: Effet de l'enrichissement en bore sur les concentrations en défauts complexes dans le système FeAl-B à 1100 K, pour des teneurs en fer initiales (a) $x_{\text{Fe}}=0.505$ et (b) $x_{\text{Fe}}=0.495$ (calculs ab initio **SGGA** et thermodynamiques **ADPI**, d'après [89]).

Notre travail a été essentiellement consacré à l'étude du système modèle ternaire Al-B-Ti. En comparaison des alliages industriels d'aluminium comme les alliages 7075 Al (tableau 1.2), ce système est très simplifié, car il ne prend pas en compte les éléments d'addition de ces alliages. Parmi ces éléments d'addition, les éléments majoritaires Cu, Mg et Zn méritent une attention particulière, car ils conduisent à la formation d'une phase ternaire complémentaire notée habituellement $Mg(Zn,Cu)_2$. Cette phase ayant été observée aux interfaces Al|TiB₂ [34], il serait utile de l'inclure dans notre méthodologie relative aux interfaces (chapitre 3). Pour ce faire, il serait d'abord nécessaire de préciser la structure cristallographique complexe de cette phase. Ce composé ternaire de structure mal connue est cependant un dérivé du composé $MgZn_2$, une phase de Laves (cf. tableau 1.3) déjà étudiée à l'aide de l'ADPI [17]. Cette étude (cf. figure 4.37) suggère que, lorsque le composé présente un excès de Zn, la teneur en défauts d'antisite de Zn sur le sous-réseau Mg est majoritaire, alors que, pour des conditions riches en Mg, les défauts d'antisite Mg sur les sites Zn₂ sont dominants. On peut noter que la structure de défauts ponctuels dans $MgZn_2$ a été calculée par ces auteurs à une température relativement basse (200 K), pour laquelle les profils de défauts en fonction de la teneur en Mg ne présentent cependant qu'un aspect modérément abrupt par rapport à TiB₂ (figure 4.34). On peut donc supposer qu'à une température plus élevée (1000 K), les propriétés de $MgZn_2$ seraient considérablement modifiées. Il pourrait être judicieux d'étendre l'approche ADPI au cas de $MgZn_2$ en présence de Cu. Pour ce faire, les résultats d'un travail antérieur [99] pourraient être utilisés comme point de départ : ce travail a en effet proposé une structure $Mg_4Zn_4Cu_4$ (cf. figure 4.39) correspondant à un composé ternaire ordonné auquel la méthode ADPI serait directement applicable. Ceci permettrait ainsi de fournir les tendances thermodynamiques (défauts ponctuels, potentiels chimiques, etc...) autour de ce composé de référence et de l'incorporer dans les équilibres étudiés dans ce chapitre ($Al \rightleftharpoons TiB_2$, $Al \rightleftharpoons AlB_2$). Du point de vue de la complexité chimique, une telle approche est analogue à ce qui a été réalisé dans un cas tout aussi complexe correspondant à l'incorporation de divers éléments d'addition dans un carbure en équilibre avec des alliages à haute entropie [55]. Cependant, dans notre cas, une difficulté résiderait dans l'évaluation des potentiels chimiques pertinents pour les éléments d'addition Mg, Zn et Cu, car cette évaluation nécessiterait une connaissance précise des teneurs en ces éléments présents dans la matrice d'aluminium. En outre, dans cette perspective, une telle analyse du composé ternaire reposerait implicitement sur l'hypothèse d'une mise en ordre du cuivre. Cette hypothèse a été suggérée par des clichés expérimentaux de diffraction électronique [99] indiquant la présence de taches supplémentaires en présence de Cu (cf. figure 4.38).

Cependant, la validité de ces conclusions expérimentales mériterait confirmation, ce qui laisse place à une hypothèse alternative selon laquelle le cuivre et le zinc formeraient une solution solide désordonnée. Ce scénario pourrait être étudié à l'aide de l'approche dite des structures quasi-aléatoires (SQS).

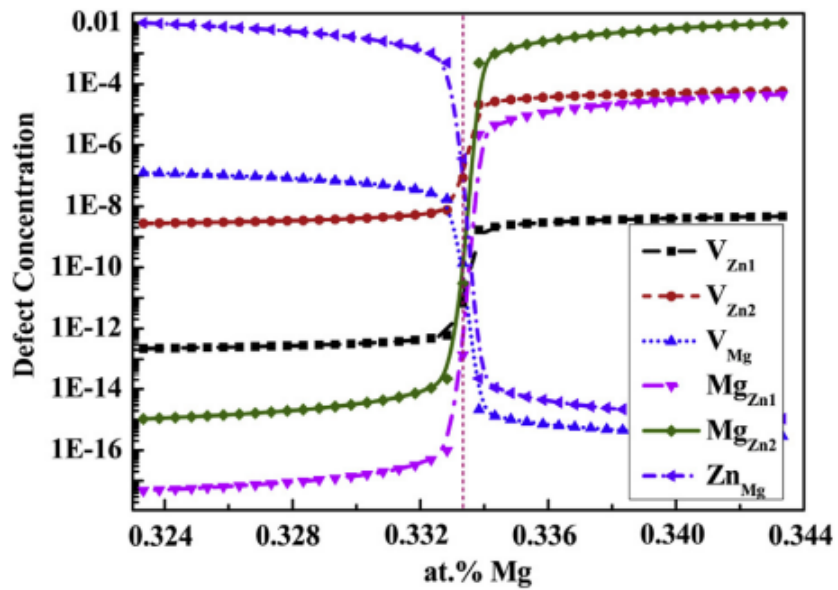


Figure 4.37: Concentrations en défauts ponctuels dans MgZn_2 en fonction de la teneur en Mg à 200 K, obtenues par simulations ab initio et une approche ADPI [17].

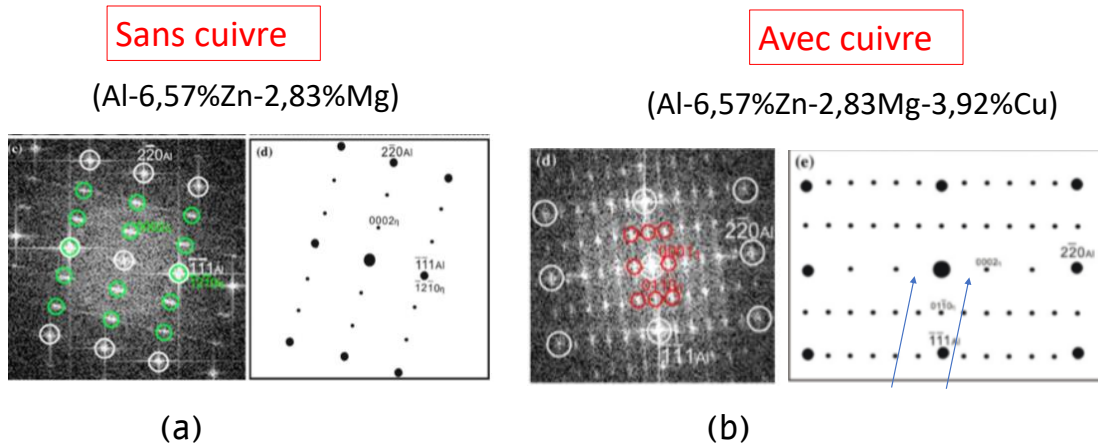


Figure 4.38: Taches de diffraction obtenus par **FFT** et diagrammes simulés correspondants pour la phase MgZn_2 (a) en l'absence, (b) en présence de Cu [99]. Les flèches sur le diagramme simulé en présence de Cu indiquent des taches de diffraction manquantes dans la phase MgZn_2 par rapport aux clichés expérimentaux.

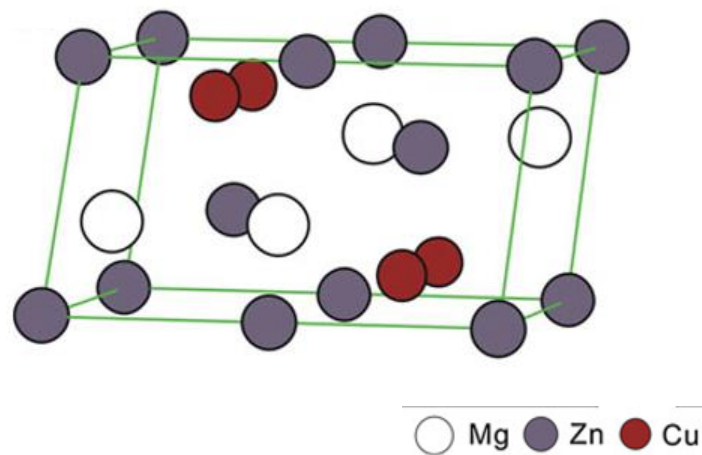


Figure 4.39: Maille unitaire $\text{Mg}_4\text{Zn}_4\text{Cu}_4$ proposée pour le composé $\text{Mg}(\text{Zn},\text{Cu})_2$, déduite de calculs ab initio [99]. Les quatre atomes de Cu substitués à Zn sont situés sur les sites 6h.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier en détail les propriétés thermodynamiques des phases susceptibles d'influencer les interfaces Al|TiB₂. Pour ce faire, nous avons utilisé l'approche des défauts ponctuels indépendants (**ADPI**) fondée sur les propriétés de défauts ponctuels. Le composé TiB₂ étant le plus important, nous lui avons, dans un premier temps, consacré une analyse approfondie. Cette analyse, qui inclut les effets de la température, des interstitiels et de l'ajout d'aluminium, a révélé que TiB₂ est sans ambiguïté un composé lacunaire. En effet, les lacunes de B et de Ti, qui sont les défauts structuraux (les seuls qui subsistent à 0 K), demeurent en outre les défauts dominants, et ce, jusqu'à des températures plus élevées. De surcroît, alors que l'effet des interstitiels s'est avéré négligeable, l'ajout d'aluminium a une influence significative dans le domaine sous-stœchiométrique en Ti, puisque Al_{Ti} devient le défaut majoritaire au détriment de L_{Ti}. Les interstitiels d'Al ont également été analysés, et comme les interstitiels intrinsèques, ils n'ont aucune influence sur le comportement de TiB₂. Ensuite, il nous a semblé pertinent de nous intéresser aux phases adjacentes, Al₃Ti et AlB₂, susceptibles de former des équilibres avec Al et TiB₂. À l'inverse de la phase Al₃Ti déjà étudiée dans la bibliographie, la phase AlB₂ est très peu connue, ce qui est d'autant plus surprenant qu'elle est très proche cristallographiquement de TiB₂ (isostructural de TiB₂ par substitution Ti→Al). Le comportement de AlB₂ pour les défauts ponctuels s'est révélé plus complexe que celui de TiB₂ : alors que AlB₂ est lacunaire en Al du côté riche en B, il se produit une compétition entre les lacunes de B et les antisites de B pour un excès d'aluminium. Alors que ces résultats concernant les défauts ponctuels restent plausibles, leurs conséquences sont surprenantes pour ce qui concerne l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$, puisque notre analyse conduit à supposer que AlB₂ en équilibre avec Al devient fortement sous-stœchiométrique en Al, en désaccord avec les hypothèses de l'**ADPI**. Cette forte sous-stœchiométrie, qui ne semble toutefois pas être critique quant au domaine de potentiels chimiques autorisé, ne devrait pas remettre en cause nos conclusions quant aux interfaces Al|TiB₂ (cf. chapitre 3). Ce comportement nous a incités à laisser le composé AlB₂ de côté pour la suite de ce chapitre. Dans cette suite, la méthodologie **ADPI** a également été appliquée à la solution solide de Ti et B dans Al, montrant des solubilités extrêmement faibles de ces éléments dans les conditions caractéristiques de l'équilibre avec TiB₂. Enfin, la mise en perspective de ces données thermodynamiques nous a permis de construire partiellement le diagramme de phases Al-B-Ti à 1000 K. Le réseau de conodes du domaine biphasé (Al)+TiB₂ a pu être ajouté sur ce diagramme et présente une forme en "double éventail". Ce résultat est différent de

ce qui a été obtenu précédemment par des calculs thermodynamiques reposant sur des approches plus phénoménologiques (CALPHAD).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes responsables des bonnes propriétés des composites à matrice d'aluminium renforcés par de fines particules de TiB_2 , l'amélioration des propriétés de ces matériaux étant largement conditionnée par les interfaces entre ce composé et la matrice. À cette fin, notre travail a bénéficié d'une double compétence présente dans le laboratoire UMET : d'une part, des observations expérimentales récentes des interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$ dans ces mêmes alliages ; et d'autre part, une méthodologie de simulations atomiques de ces interfaces, mise au point sur des systèmes chimiquement plus simples (hydrures de zirconium). Dans ce contexte, notre travail présente une étude par simulation atomique des propriétés volumiques et interfaciales du système Al-B-Ti , considéré comme un système modèle pour les alliages composites à matrice d'aluminium d'aluminium renforcée par TiB_2 . Nous avons principalement effectué des calculs *ab initio* en utilisant le logiciel VASP. En outre, nous avons utilisé deux approches complémentaires, i.e. (i) des concepts de micro-élasticité pour une analyse adéquate des interfaces cohérentes, (ii) une description thermodynamique des phases en présence, fondée sur les propriétés des défauts ponctuels, via la méthodologie de ADPI, le logiciel correspondant développé par le groupe de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux de l'UMET ayant été utilisé à cette fin.

Dans une première partie, nous avons abordé l'étude des interfaces hétérophases basales entre Al et TiB_2 . Les différentes configurations d'interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$, d'abord identifiées par une procédure géométrique, montrent une forte sensibilité aux potentiels chimiques des éléments Ti et B présents dans le composé ordonné, les interfaces de terminaisons Ti (respectivement B) étant plus favorables dans les conditions d'excès de Ti (respectivement d'excès de B). À ce sujet, nous avons précisé la méthodologie nécessaire à la détermination du domaine utile des potentiels chimiques correspondant

au système biphasé (Al)+TiB₂ caractéristique des alliages d'aluminium renforcés par TiB₂. En outre, en comparant simulations de simulation d'interfaces en conditions limites périodiques et simulations avec surfaces libres, ces dernières étant utilisées jusqu'ici le plus couramment dans la bibliographie, nous avons montré que les systèmes en surfaces libres souffrent d'une forte limitation en raison de l'incertitude quant aux énergies de surfaces impliquées. D'autre part, en prenant rigoureusement en compte les contributions élastiques, presque systématiquement négligées dans les études antérieures sur les interfaces hétérophases Al|TiB₂ ou d'autres systèmes, nous avons confirmé que ces contributions modifient significativement les énergies d'interfaces. Finalement, pour Al|TiB₂, notre étude permet de retrouver des énergies d'interfaces en meilleur accord avec les gammes de valeur attendues pour les interfaces cohérentes.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons abordé la question des phases présentes concernées par les interfaces Al|TiB₂, notamment la solution solide Al(B,Ti) et le composé TiB₂ en présence d'aluminium. En raison de son importance, TiB₂ a fait l'objet d'une étude détaillée par méthodologie ADPI, montrant qu'il s'agit d'un composé lacunaire sans interstitiels. Le comportement de Al en tant qu'addition dans TiB₂ a également été examiné, révélant que sa substitution préférentielle à Ti modifie surtout la thermodynamique de TiB₂ dans sa région sous-stœchiométrique en Ti. Concernant le composé AlB₂ (isostructural de TiB₂ par substitution Ti→Al), la modélisation en ADPI a révélé des différences notables et surprenantes par rapport à TiB₂, qui se traduit par un profil d'énergie libre inattendu (monotone), très différent de celui de TiB₂, lequel se rapproche davantage de la forme habituelle pour les composés ordonnés (profil très étroit autour de la stœchiométrie). Ces informations concernant les composés borures ont permis de tracer partiellement un diagramme de phases Al-B-Ti (section isotherme à 1000 K). Dans le domaine biphasé (Al)+TiB₂, nous avons pu faire figurer un réseau de conodes de structure caractéristique en "double éventail", qui complète significativement ce qui a été proposé auparavant par des modélisations plus macroscopiques de type CALPHAD.

Comme perspectives intéressantes de ce travail, nous pouvons tout d'abord envisager d'examiner le composé Al₃Ti. En effet ce composé qui, au même titre que AlB₂, est une phase adjacente au domaine utile biphasé (Al)+TiB₂ qui n'a pas été étudié de manière satisfaisante dans la bibliographie jusqu'à ce jour, particulièrement quant à l'ajout du bore. Notamment, une étude détaillée (ADPI) de Al₃Ti en présence de bore, permettrait de parvenir à une description plus complète du diagramme de phases ternaires. Quant à AlB₂, sa modélisation par l'ADPI, réalisée sans difficultés par elle-même et révélant des différences

notables avec TiB_2 (isomorphe), a néanmoins suggéré un comportement surprenant, qu'il conviendrait de vérifier, lors de sa mise en équilibre avec Al. Ce comportement nous a obligés à laisser de côté ce composé, dont l'incorporation dans le diagramme de phases Al-B-Ti pourrait donc nécessiter une modélisation thermodynamique spécifique, au-delà de l'approche ADPI. Toutefois, en amont de cette conclusion, divers affinements pourraient être envisagés pour l'ADPI (phonons, complexes). Par ailleurs, une étude complémentaire intéressante pourrait être consacrée au composé ternaire $\text{Mg}(\text{Zn,Cu})_2$, qui a été observé expérimentalement sous la forme d'une mince couche intermédiaire aux interfaces, et dont les propriétés sont encore mal connues. Pour éclaircir ce point, $\text{Mg}(\text{Zn,Cu})_2$ pourrait être modélisé dans le cadre d'un composé ordonné ADPI (mise en ordre de Cu), ou dans un cadre de composé partiellement ordonné (méthode des structures quasi-aléatoires SQS). En ce qui concerne les perspectives relatives aux propriétés interfaciales, il serait utile de comparer les énergies des interfaces basales étudiées dans cette thèse avec les énergies des autres types d'interfaces existantes dans les particules de TiB_2 , à savoir (i) les interfaces prismatiques (pour lesquelles nos tests préliminaires ont indiqué que leur modélisation ne devrait pas présenter de difficultés particulières) et (ii) les interfaces pyramidales (beaucoup plus complexes à étudier que les autres). Cette connaissance plus complète des interfaces hétérophases Al| TiB_2 permettrait de déterminer les sites de germination les plus favorables dans les alliages d'aluminium renforcés par TiB_2 .

Annexes

Annexe **A**

Propriétés volumiques des phases Al, TiB₂
et AlB₂

A.1 Paramètres de maille

Tableau A.1: Paramètres de maille des trois phases Al, TiB₂ et AlB₂ (en Å) obtenus par les calculs ab initio avec **VASP**.

		$a_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}$	$c_{\text{TiB}_2}^{\text{eq}}$	$a_{\text{Al}}^{\text{eq}}$	$a_{\text{AlB}_2}^{\text{eq}}$	$c_{\text{AlB}_2}^{\text{eq}}$
Théorie	Ce travail	3.036	3.232	4.0409	3.009	3.283
	[48]	3.035	3.226	4.047		
	[37]	-	-	4.05		
	[100]	3.029	3.220	-		
Expérimental	[76]	3.023-3.036	3.226-3.231	-		
	[36]	3.033	3.231	-		
	[101]	-	-	4.03		
	[77]	-	-	4.04145		
	[36]	-	-	4.04145	3.006	3.252

A.2 Constantes élastiques

Tableau A.2: Constantes élastiques (en GPa) de Al à partir de calculs ab initio et comparaison avec la bibliographie.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}
Théorie	Ce travail	102	65	28
	[102]	104	60	28
Expérimental	[103](300K)	107	61	28

Tableau A.3: Constantes élastiques (en GPa) de TiB₂ issues des calculs ab initio et comparaison avec la bibliographie.

		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Théorie	Ce travail	637	71	102	437	253	283
	[104]FLAPW	650	79	100	443	256	285
Expérimental	[105]	660	48	93	432	260	306
	[106]	655	49	95	458	263	303

Annexe **B**

Travail d'adhésion

La définition du travail d'adhésion dépend du choix des systèmes **CLS1** ou **CLS2** utilisés pour le calculer. En injectant les équations (2.32) et (2.30) dans l'équation (2.37), W_{ad}^{CLS1} devient :

$$AW_{ad}^{CLS1}(\chi, p) = (2A\gamma^{Al} + n_{Al}\mu_{Al}) + (2A\gamma^{TiB_2} + n_{Ti}\mu_{Ti}^{TiB_2} + n_B\mu_B^{TiB_2}) - (\Delta E_{multi}(p, \chi) + \sum_i n_i \mu_i) \quad (B.1)$$

En ramenant l'équation (2.35) dans l'équation (B.1) et après simplification des termes du potentiels chimiques, on obtient la relation suivante entre W_{ad}^{CLS1} et σ^{CLS1} :

$$W_{ad}^{CLS1}(\chi, p) = (\gamma^{Al} + \gamma^{TiB_2}) - \sigma^{CLS1} - \frac{1}{A} e_{el}(\chi) V_I p \quad (B.2)$$

Une expression similaire peut être établie pour le travail d'adhésion dans les systèmes **CLS2** :

$$W_{ad}^{CLS2}(\chi, p) = (\gamma^{Al} + \gamma^{TiB_2}) - \sigma^{CLS2} - \frac{1}{2A} e_{el}(\chi) V_I p \quad (B.3)$$

Les équations (B.2) et (B.3) montrent que pour les mêmes valeurs de p , χ , γ^{TiB_2} et γ^{Al} , il est équivalent de déterminer la configuration la plus stable en recherchant le minimum de σ (critère d'énergie d'interface) ou le maximum de W_{ad} (critère de travail d'adhésion). En d'autres termes, entre deux configurations pour une terminaison Ti ou B donnée, l'égalité est la suivante : $\Delta W_{ad} = -\Delta\sigma$. Les valeurs de W_{ad}^{CLS1} et W_{ad}^{CLS2} sont calculées dans ce travail avec le même nombre de couches Al et TiB₂ que dans [37, 48] et rapportées dans les tableaux B.1 à B.2 pour toutes les configurations. Les valeurs de σ sont rappelées dans ces tableaux afin de comparer les résultats donnés par les différents critères. De plus, les valeurs de W_{ad}^{CLS1} et W_{ad}^{CLS2} obtenues respectivement dans [37] et [48] sont indiquées pour discussion.

Tableau B.1: Comparaison des stabilités relatives des configurations d'interfaces Al|TiB₂ pour les systèmes **CLS1**, obtenues avec les critères d'énergie d'interface ou de travail d'adhésion. Les configurations du haut (respectivement du bas) du tableau correspondent aux configurations les plus (respectivement les moins) stables. Les énergies d'interface sont données pour $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV. Toutes les valeurs entre parenthèses sont en J/m².

	ce travail			Han et al. [37]
	σ^{CLS1}	$W_{\text{ad}}^{\text{CLS1}}(\chi = 0.52, p = 12)$	$W_{\text{ad}}^{\text{CLS1}} + \frac{1}{A}e_{\text{el}}(\chi)V_{\text{ip}}$	$W_{\text{ad}}^{\text{CLS1}}(\chi = 0.52, p = 12)$
Ti-terminated	MT Ti (0.83) I3 (0.85) I2 (0.90) I1 (2.58)	I3 (2.70) I2 (2.68) MT Ti (2.46) I1 (1.13)	MT Ti (3.20) I3 (3.18) I2 (3.13) I1 (1.44)	I2,I3,MT Ti (3.18) I1 (3.17)
B-terminated	MT B1 (1.96) I4 (1.99) I5 (2.16) I6 (2.28) MT B2 (2.34)	I4 (2.34) MT B1 (2.20) I5 (2.11) MT B2 (2.03) I6 (2.03)	MT B1 (2.74) I4 (2.71) I5 (2.54) I6 (2.42) MT B2 (2.36)	I4 (2.77) MT B1 (2.44) I5,I6 (2.43)

Tableau B.2: Stabilités relatives des configurations à terminaison Ti- pour les systèmes **CLS2** avec les critères d'énergie d'interface et de travail d'adhésion. Les configurations du haut (respectivement du bas) du tableau correspondent aux plus (respectivement aux moins) stables. Les énergies d'interface σ sont données pour $\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV. Toutes les valeurs entre parenthèses sont en J/m^2 .

	ce travail			Deng et al. [48]
	σ^{CLS2}	$W_{\text{ad}}^{\text{CLS2}}(\chi = 0.58, p = 19)$	$W_{\text{ad}}^{\text{CLS2}} + \frac{1}{2A} e_{\text{el}}(\chi) V_{\text{I}p}$	$W_{\text{ad}}^{\text{CLS2}}(\chi = 0.58, p = 19)$
Ti-terminated	I2 (0.78) I3 (0.82) MT Ti (0.83) I1 (2.36)	MT Ti (2.72) I3 (2.45) I2 (2.40) I1 (1.00)	I2 (3.22) MT Ti,I3 (3.18) I1 (1.64)	I2 (3.39) MT Ti (3.38) I1 (3.24) I3 (3.1)
B-terminated	I4 (1.88) MT B1 (1.99) I5 (2.10) MT B2 (2.12) I6 (2.23)	I4 (2.25) MT B1 (2.18) MT B2 (2.05) I6 (1.83) I5 (1.82)	I4 (2.79) MT B1 (2.66) I5 (2.55) MT B2 (2.53) I6 (2.43)	MT B2,I5 (2.24) I4 (2.11) I6 (1.87)

Annexe **C**

Domaine d'existence du système biphasé
 $\text{Al}+\text{TiB}_2$

C.1 Les phases $\alpha - \text{Ti}$ et $\alpha - \text{B12}$

La figure C.1 représente les énergies libres des phases $\alpha - \text{Ti}$ et TiB_2 en fonction de la composition du B dans le système binaire Ti-B. Les phases TiB_2 et $\alpha - \text{Ti}$ sont en équilibre thermodynamique pour une composition x_{eq} ($\approx 2/3$) de TiB_2 . Pour $x_1 \leq x_{\text{eq}}$, l'énergie libre de la phase TiB_2 G_1 ($=G_{\text{TiB}_2}(x_1)$) sur la figure C.1) serait supérieure à l'énergie libre G_2 (donnée par la tangente commune) du système biphasé $\text{TiB}_2 + \alpha - \text{Ti}$ à leurs compositions d'équilibre, rendant plus favorable la formation de $\alpha - \text{Ti}$ à partir de la phase TiB_2 . Par conséquent, pour éviter la formation de $\alpha - \text{Ti}$, la condition $G_1 \leq G_2$ doit être remplie, ce qui entraîne $x_1 \geq x_{\text{eq}}$ et $\mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} \leq \mu_{\text{Ti}}^{\alpha - \text{Ti} \rightleftharpoons \text{TiB}_2}$, où $\mu_{\text{Ti}}^{\alpha - \text{Ti} \rightleftharpoons \text{TiB}_2}$ est le potentiel chimique du Ti dans TiB_2 en équilibre avec $\alpha - \text{Ti}$ ($\approx E_{\text{réf}}^{\alpha - \text{Ti}}$). De même, à partir de la figure C.2, pour une composition $x_2 \geq x_{\text{eq}}$, l'énergie libre de la phase TiB_2 G_3 ($G_{\text{TiB}_2}(x_2)$) serait supérieure à l'énergie libre G_4 du système biphasique $\text{TiB}_2 + \alpha - \text{B12}$ à l'équilibre, favorisant la formation de $\alpha - \text{B12}$ à partir de la phase TiB_2 . Pour surmonter cela, $G_3 \leq G_4$ qui conduit à $H_f(\text{TiB}_2) + E_{\text{réf}}^{\alpha - \text{Ti}} \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2}$. Par conséquent, la condition pour éviter la formation de $\alpha - \text{Ti}$ et de $\alpha - \text{B12}$ aux dépens de TiB_2 est donnée par l'inégalité suivante :

$$H_f(\text{TiB}_2) \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} - E_{\text{réf}}^{\alpha - \text{Ti}} \leq 0 \quad (\text{C.1})$$

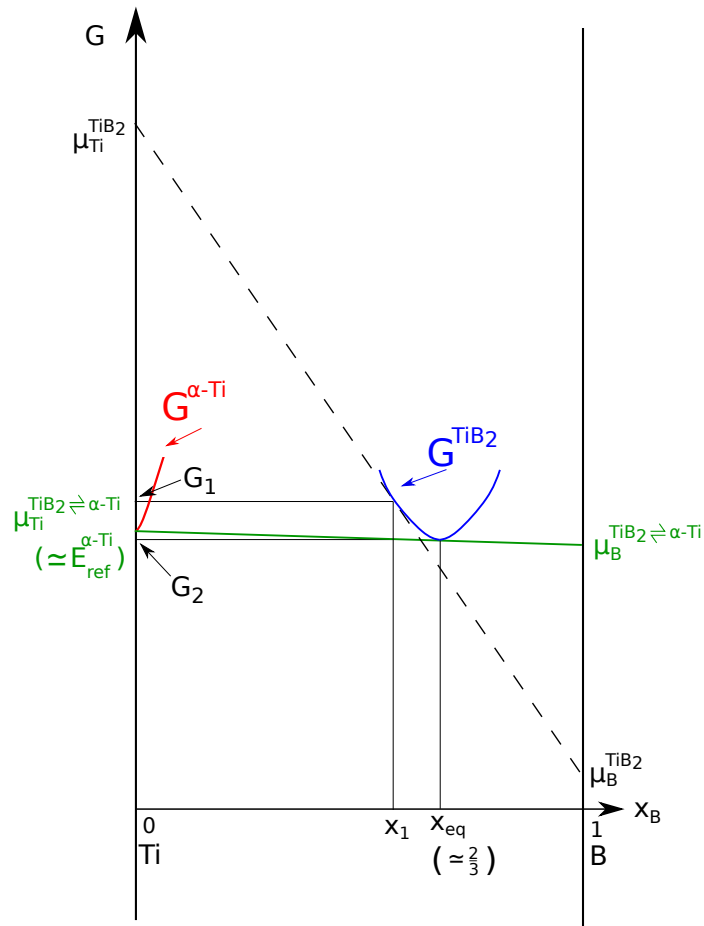


Figure C.1: Énergie libre de Gibbs G en eV/atome du système Ti-B en fonction de la teneur en bore : équilibre α -Ti+TiB₂

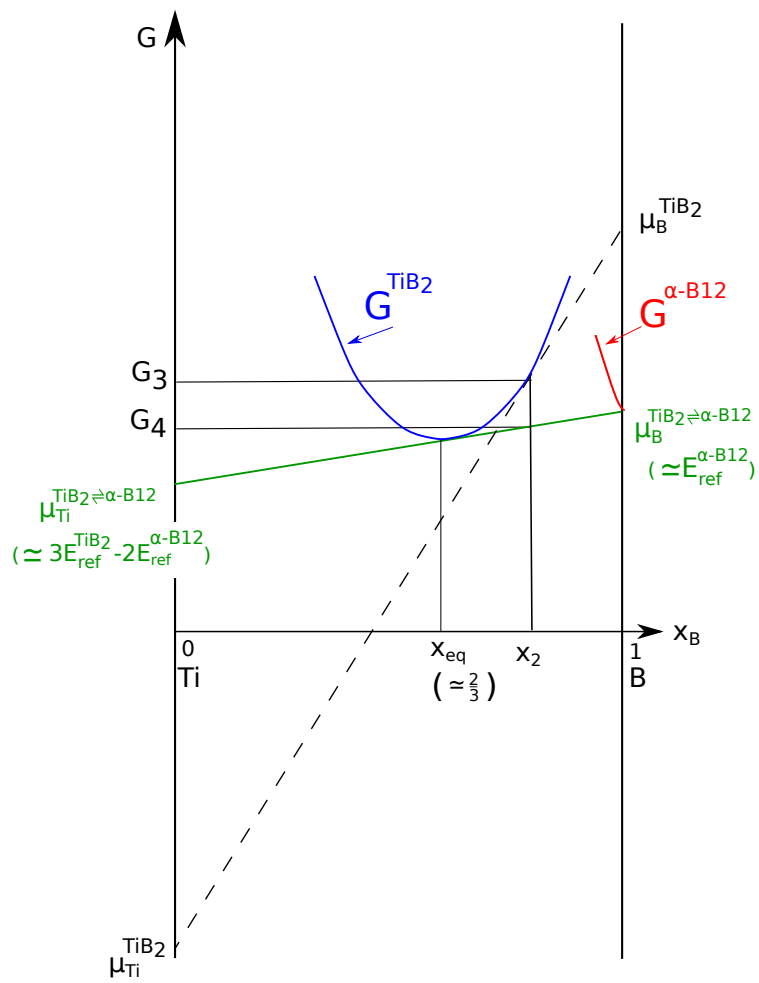


Figure C.2: Energie libre de Gibbs G en eV/atome du système Ti-B en fonction de la teneur en bore : équilibre α -B12+TiB₂

C.2 La phase Al_3Ti

La figure C.3 représente les énergies libres des phases Al et Al_3Ti en fonction de la composition du Ti dans le système binaire Al-Ti. L'équilibre thermodynamique entre les phases Al et Al_3Ti est atteint pour une composition en Ti dans Al_3Ti notée x_{eq} (≈ 0.25). Si le potentiel chimique du Ti dans TiB_2 est supérieur au potentiel chimique du Ti dans Al_3Ti en équilibre avec Al noté $\mu_{Ti}^{Al_3Ti \rightleftharpoons Al}$, alors il y aura une force thermodynamique motrice pour former la phase Al_3Ti à partir des phases Al et TiB_2 . À partir de la Figure C.3, il est facile de démontrer que $\mu_{Ti}^{Al_3Ti \rightleftharpoons Al} = H_f(Al_3Ti) + E_{ref}^{\alpha-Ti}$. Ainsi la condition pour éviter la formation de la phase Al_3Ti à partir de la phase TiB_2 est :

$$\mu_{Ti}^{TiB_2} - E_{ref}^{\alpha-Ti} \leq H_f(Al_3Ti) \quad (C.2)$$

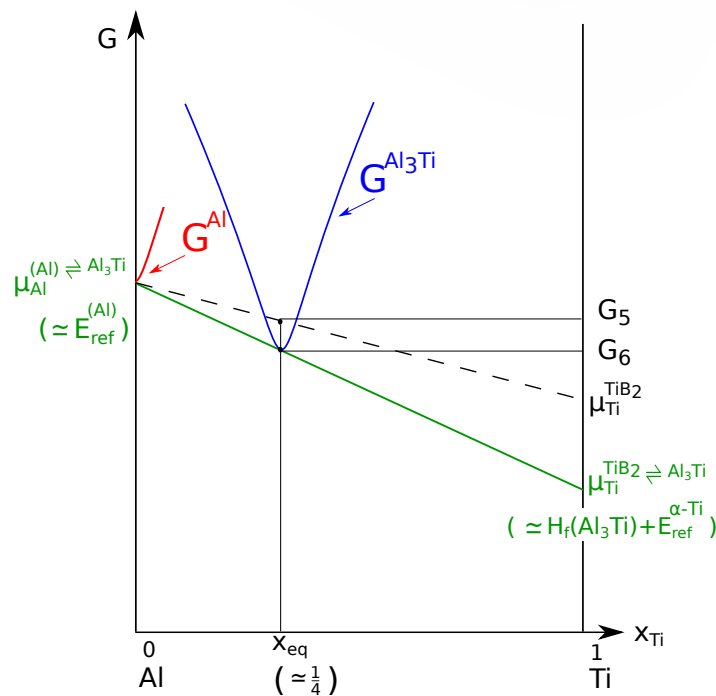


Figure C.3: Représentation schématique du diagramme d'équilibre Al+Ti lorsque Al_3Ti est formée ou non à partir de la phase TiB_2 en fonction du potentiel chimique de Ti (où $G_6 = G_{Al_3Ti}(x=\frac{1}{4})$ et $G_5 = 3\mu_{Al} + \mu_{Ti}^{TiB_2}$).

C.3 La phase AlB₂

La figure C.4 représente les énergies libres des phases Al et AlB₂ dans le système binaire Al-B en fonction de la composition de B. La composition de la phase AlB₂ en équilibre avec Al est notée x_{eq} sur la figure C.4 ($\approx 2/3$). Pour empêcher la formation de AlB₂, $\mu_{\text{B}}^{\text{TiB}_2} \leq \mu_{\text{B}}^{\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2}$ est le potentiel chimique de B dans AlB₂ en équilibre avec Al. D'après la figure C.4, $\mu_{\text{B}}^{\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2} = \frac{1}{2}H_f(\text{AlB}_2) + E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-B}12}$. D'après la figure C.4, cette inégalité est également équivalente à $\mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} \geq H_f(\text{AlB}_2) + E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-Ti}} + H_f(\text{TiB}_2)$. Enfin, éviter la formation de la phase AlB₂ conduit à l'inégalité suivante :

$$H_f(\text{TiB}_2) - H_f(\text{AlB}_2) \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} - E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-Ti}} \quad (\text{C.3})$$

Enfin, le domaine Al+TiB₂ est :

$$H_f(\text{TiB}_2) - H_f(\text{AlB}_2) \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{TiB}_2} - E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-Ti}} \leq H_f(\text{Al}_3\text{Ti}) \quad (\text{C.4})$$

et numériquement :

$$- 3.043 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Ti}} \leq -1.594 \text{ eV} \quad (\text{C.5})$$

L'expression de la borne inférieure (respectivement supérieure) suppose que la tangente commune caractéristique de l'équilibre $\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2$ (respectivement $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}_3\text{Ti}$) passe par le point stœchiométrique de AlB₂ (respectivement Al₃Ti). Or, dans le chapitre 4, nous nous intéressons explicitement à AlB₂ et pour lequel cette hypothèse semble erronée, et par conséquent, nous pouvons noter cette borne inférieure en fonction de ε , avec ε désignant un écart à la stœchiométrie. Ainsi dans le cas où $\varepsilon = 0$, l'équation C.4 peut s'écrire en posant $\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}(\varepsilon = 0) = H_f(\text{TiB}_2) - H_f(\text{AlB}_2)$ comme :

$$\Delta\mu_{\text{Ti,inf}}(\varepsilon = 0) \leq \Delta\mu_{\text{Ti}} \leq H_f(\text{Al}_3\text{Ti}) \quad (\text{C.6})$$

Sur la figure 4.24, nous avons montré que AlB₂ en équilibre avec Al n'est pas forcément à sa composition stœchiométrique, il en résulte une nouvelle valeur de $\mu_{\text{B}}^{\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlB}_2}$ qui dépend de ε et qui n'est pas égale à $\frac{1}{2}H_f(\text{AlB}_2) + E_{\text{réf}}^{\alpha\text{-B}12}$:

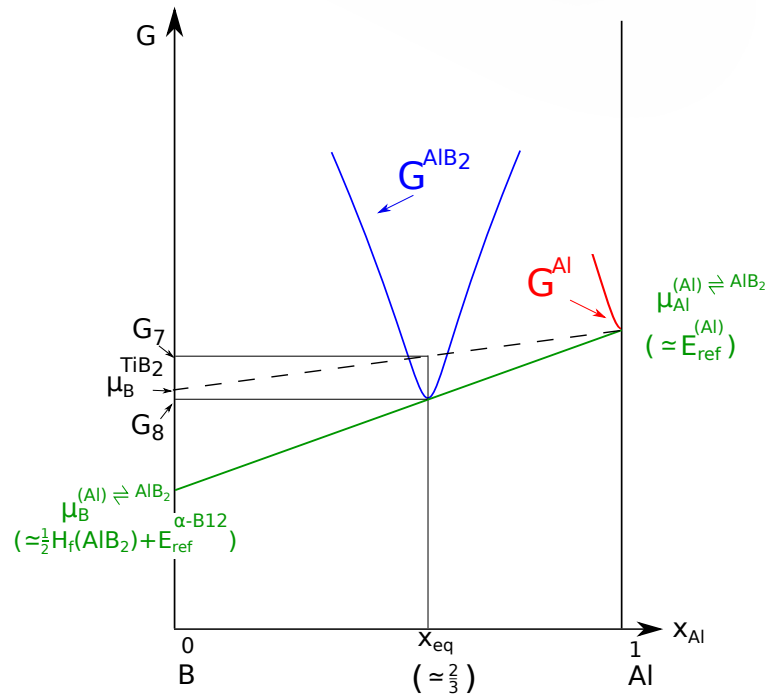


Figure C.4: Représentation schématique du diagramme d'équilibre B+Al lorsque AlB_2 est formée ou non à partir de la phase en fonction du potentiel chimique B (où $G_8 = G_{AlB_2}(x = \frac{2}{3})$ et $G_7 = \mu_{Al} + 2\mu_B^{TiB_2}$).

$$\mu_B^{Al \rightleftharpoons AlB_2}(\varepsilon) = \frac{1}{2/3 + \varepsilon} ((4/3 + \varepsilon)\mu_{Al}^{Al \rightleftharpoons AlB_2} + G^{AlB_2}[x_{Al} = 1/3 - \varepsilon]) \quad (C.7)$$

Ainsi, $\Delta\mu_{Ti,inf}(\varepsilon)$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta\mu_{Ti,inf}(\varepsilon) = H_f(TiB_2) + 2E_{réf}^{\alpha-B12} - 2\mu_B^{Al \rightleftharpoons AlB_2}(\varepsilon) \quad (C.8)$$

Annexe **D**

Effet de dispersion de χ et A

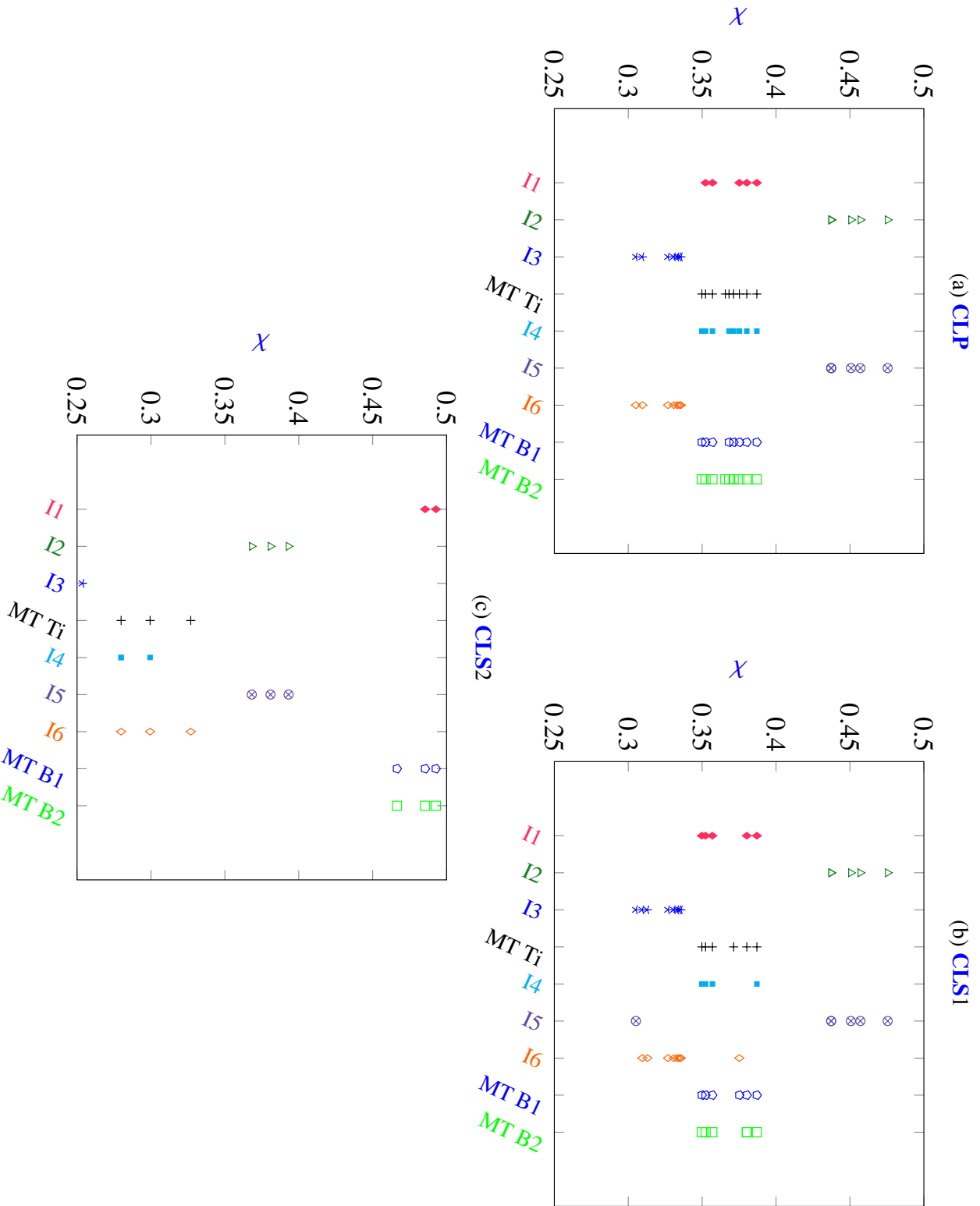


Figure D.1: Dispersion de la fraction volumique χ de chaque configuration pour les systèmes **CLP**, **CLS1** et **CLS2**.

Annexe **E**

Enrichissement local à l'interface

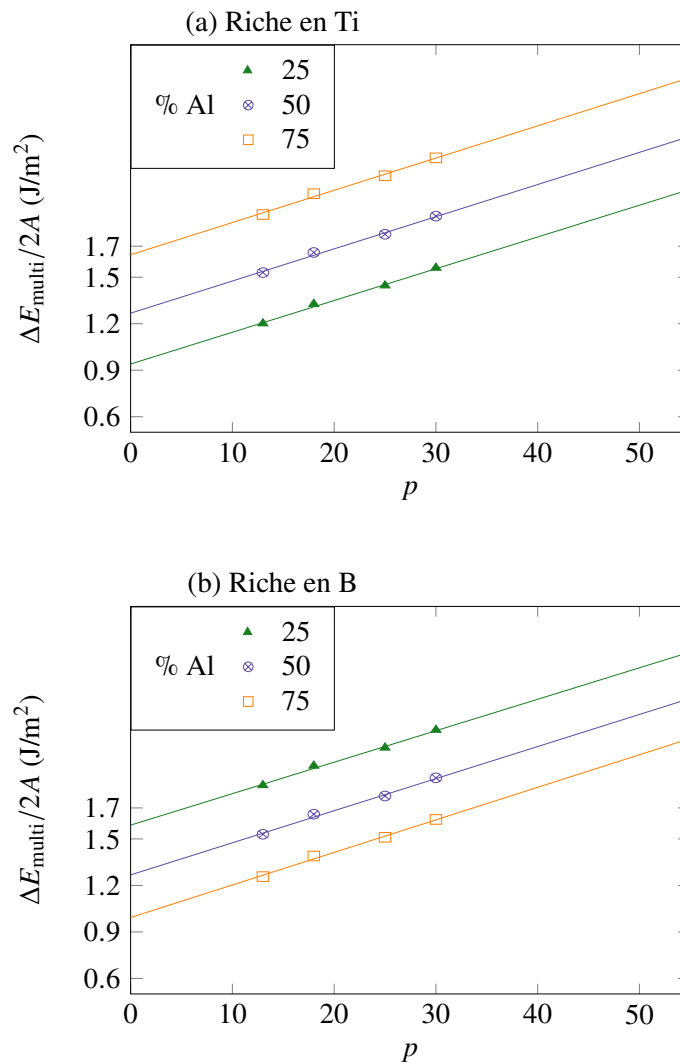


Figure E.1: Energies totales (calculs ab initio) des multicouches d'interfaces basales Al|TiB₂ pour la configuration I2, en fonction du nombre p de couches pour différents enrichissements en Al à l'interface, dans le cas de systèmes **CLP** et de conditions limites riches en Ti et B. Les droites se réfèrent à la régression linéaire effectuée pour obtenir l'énergie d'interface.

Annexe **F**

Effet de la déformation de Al sur les
énergies de surface et les énergies
d'interface

Tableau F.1: Énergies d'interface σ (en mJ/m²) dans des conditions riches en Ti ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -1.594$ eV) obtenues pour les différentes configurations en considérant l'énergie de surface du bloc d'Al déformée due à l'interface cohérente.

Configuration	CLP	CLS1	CLS1
I1	2374 ± 37 ^a	2550 ± 30	2284
I2	785 ± 17	835 ± 44 (1450 [37])	739 ± 173 (1000 [48])
I3	794 ± 18	800 ± 70	774 ± 34
I4	1838 ± 23	1943 ± 50 (3000 [37])	1836 ± 41
I5	2028 ± 19	2081 ± 11	2050 ± 102 (2860 [48])
I6	2155 ± 14	2213 ± 41	2163 ± 52
MT Ti	793 ± 13	834 ± 244	754 ± 8
MT B1	1845 ± 26	1899 ± 16	1902 ± 7
MT B2	2151 ± 34	2281 ± 76	2023 ± 271

a. Incertitude de la régression linéaire

Tableau F.2: Énergies d'interface σ (en mJ/m²) dans des conditions riches en B ($\Delta\mu_{\text{Ti}} = -3.043$ eV) obtenues pour les différentes configurations en considérant l'énergie de surface du bloc d'Al déformée due à l'interface cohérente.

Configuration	CLP	CLS1	CLS1
I1	3669 ± 40 ^a	3920 ± 34	3572
I2	2065 ± 17	2165 ± 50 (3228 [37])	2049 ± 189 (2826 [48])
I3	2086 ± 20	2150 ± 76	2080 ± 37
I4	547 ± 21	598 ± 50 (1030 [37])	522 ± 44
I5	749 ± 17	765 ± 11	746 ± 87 (1780 [48])
I6	864 ± 14	881 ± 39	865 ± 50
MT Ti	2085 ± 15	2183 ± 256	2044 ± 14
MT B1	555 ± 24	561 ± 17	618 ± 2
MT B2	863 ± 34	946 ± 69	745 ± 271

a. Incertitude de la régression linéaire

Annexe **G**

Interstitiels intrinsèques dans le composé
 TiB_2

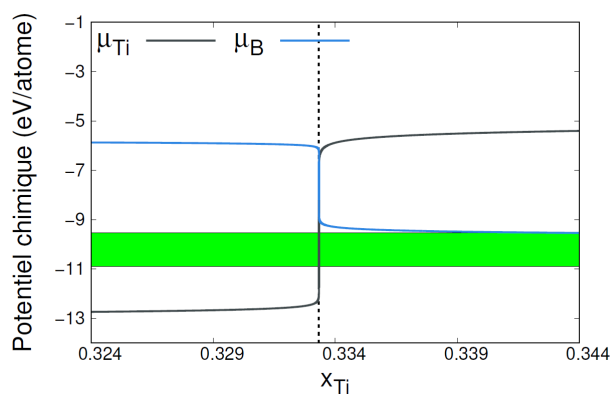


Figure G.1: Potentiels chimiques (eV/atome) des espèces Ti et B dans TiB_2 , lorsque les interstitiels intrinsèques (cf. tableau 4.1) sont ajoutés, en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la composition stœchiométrique $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ (lignes verticales pointillées) à 1000 K. La zone en vert correspond au domaine biphasé (Al)+ TiB_2 (absence d'une autre phase AlB_2 et Al_3Ti).

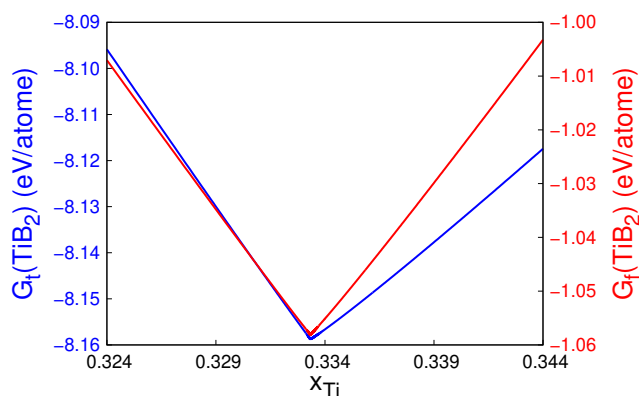


Figure G.2: Énergies libres totale (G_t) et de formation (G_f) (eV) du composé TiB_2 lorsque les interstitiels intrinsèques (cf. tableau 4.1) y sont ajoutés en fonction de la fraction atomique de Ti autour de la stœchiométrie de la phase TiB_2 à 1000 K.

Annexe **H**

Interstitiels d'addition d'Al dans le
composé TiB_2

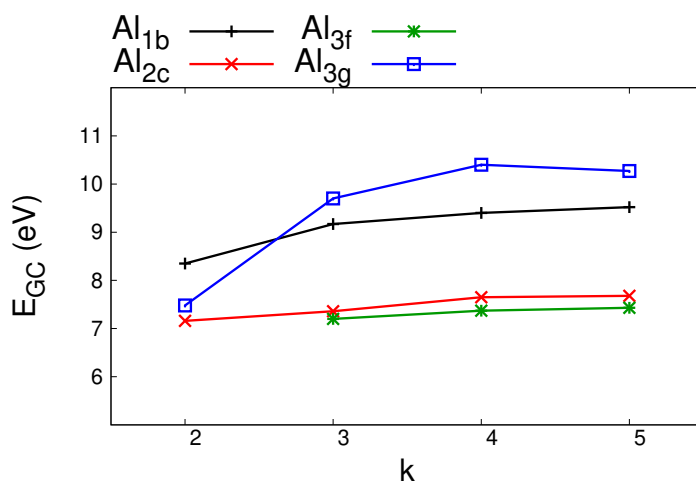


Figure H.1: Énergies grand canoniques E_{GC} (eV) des différents défauts énumérés dans le tableau H.1 dans TiB₂, pour plusieurs tailles de supercellule.

Tableau H.1: Énergies totales (eV) des défauts ponctuels des interstitiels d'addition d'aluminium dans TiB₂, pour plusieurs tailles de supercellule. Les résultats ont été obtenus par méthode ab initio à 0 K.

Taille	2x2x2	3x3x3	4x4x4	5x5x5
Sans défaut	-195.80	-660.85	-1566.58	-3059.53
Al _{1b}	-187.45	-651.68	-1557.18	-3050.01
Al _{2c}	-188.64	-653.49	-1558.93	-3051.85
Al _{3f}	non convergée	-653.65	-1559.21	-3052.1
Al _{3g}	-188.32	-651.15	-1556.18	-3049.26

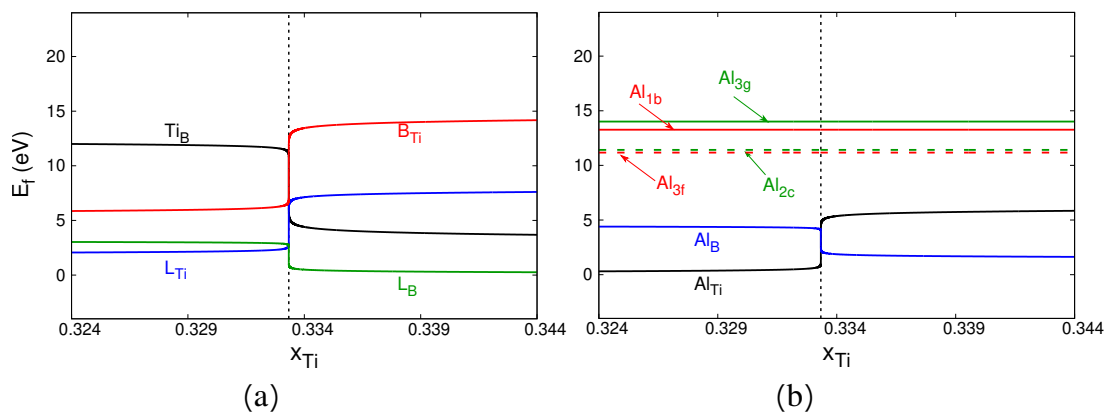


Figure H.2: Énergies de formation (eV) des défauts ponctuels (a) intrinsèques et (b) d'addition d'Al dans TiB_2 en fonction de la fraction atomique de Ti autour de sa stœchiométrie à 1000 K. La ligne verticale en pointillé est placée à $x_{\text{Ti}} = \frac{1}{3}$.

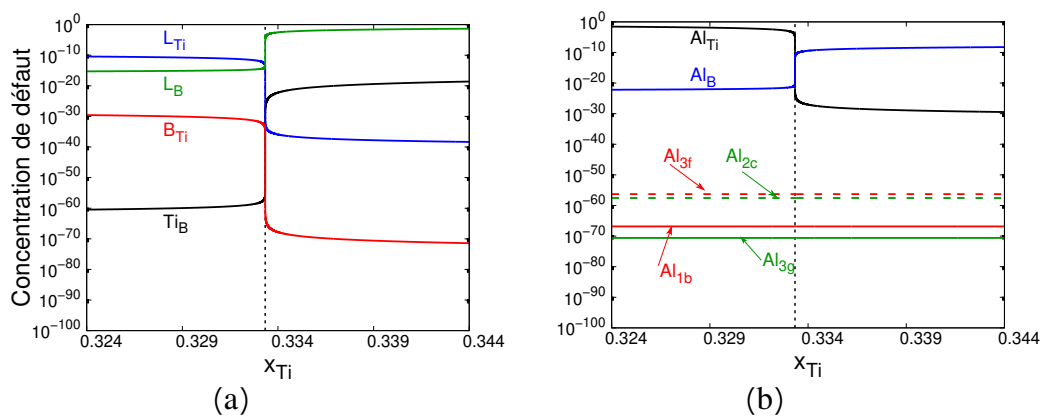


Figure H.3: Concentrations de défauts ponctuels (a) intrinsèques et (b) d'addition d'Al dans TiB_2 en fonction de la fraction atomique de Ti autour de sa stœchiométrie à 1000 K. La ligne verticale en pointillé est placée à $x = \frac{1}{3}$ de Ti.

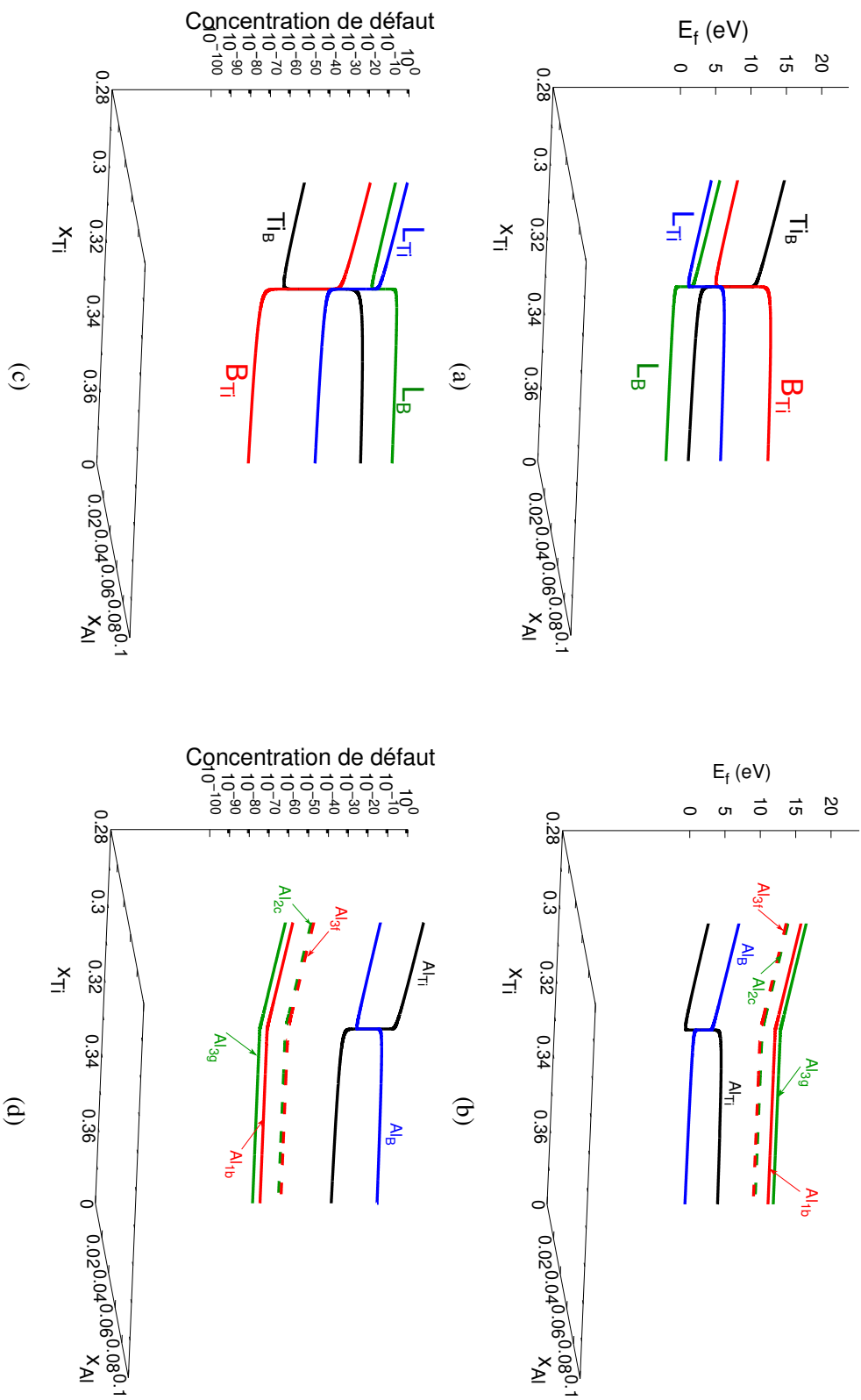


Figure H.4: Énergies de formation (eV) et concentrations de défauts ponctuels (a) et (c) intrinsèques et (b) et (d) d'addition d'Al dans TiB_2 en fonction de la fraction atomique de Ti autour de sa stoechiométrie à 1000 K. Le potentiel chimique de Al est fixé à -3.748 eV/atome.

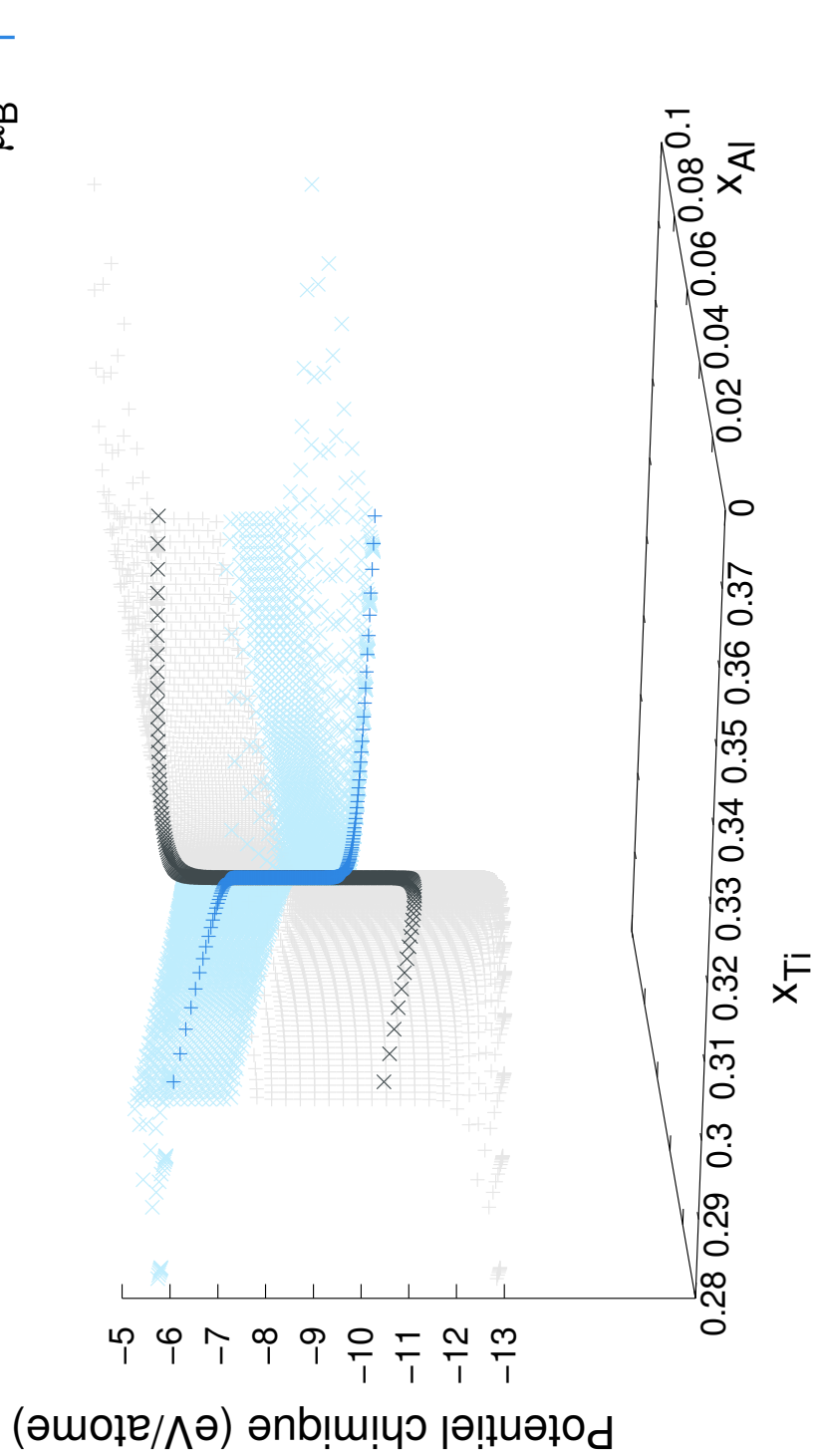


Figure H.5: Potentiels chimiques des espèces Ti et B (en eV/atome) lorsque Al est ajouté à TiB₂ en fonction de leur fraction atomique de Ti et Al pour une température de 1000 K.

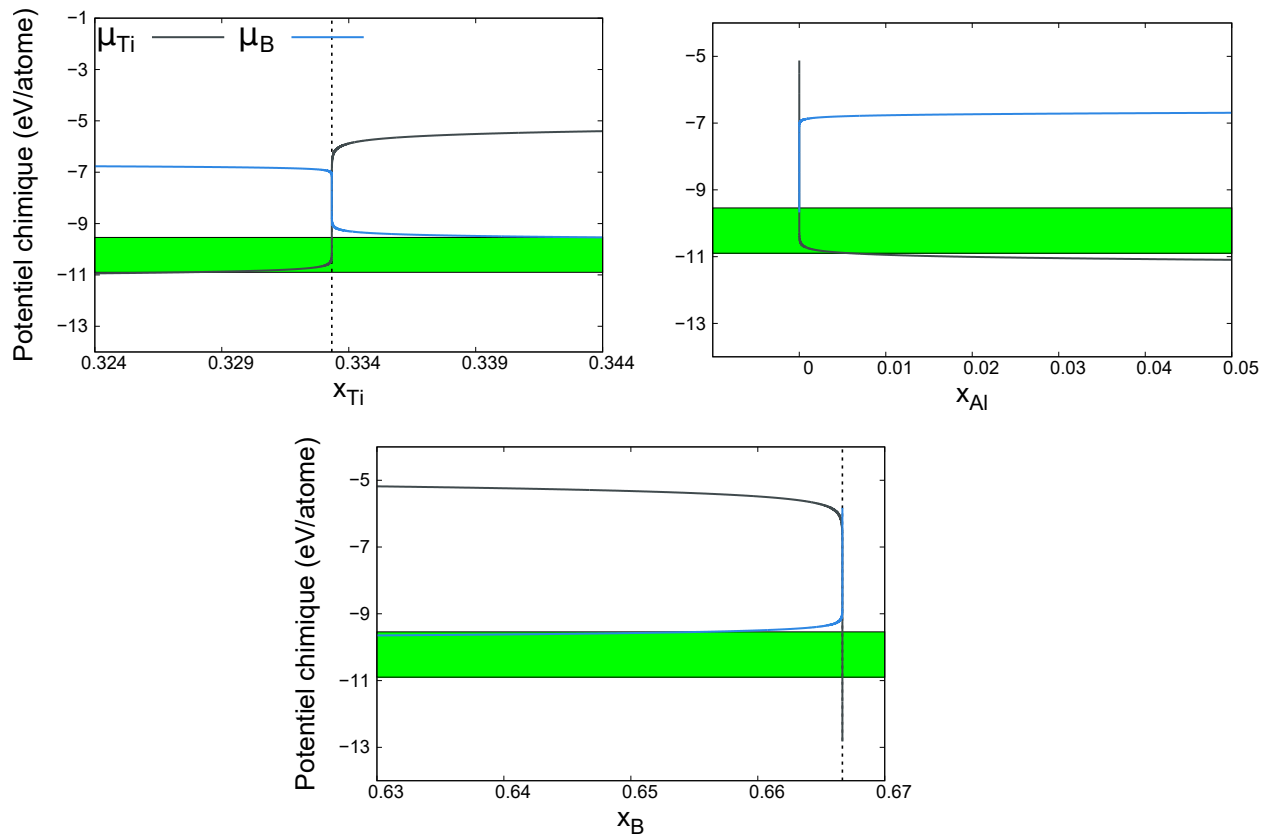


Figure H.6: Projection des potentiels chimiques (eV/atome) des espèces Ti et B dans TiB₂, lorsque Al y est ajouté, en fonction de la teneur en (a) Ti et (b) Al à 1000 K. Les lignes verticales en pointillé sont placées à $x_{Ti} = \frac{1}{3}$ et à $x_B = \frac{2}{3}$. La zone pleine en vert correspond à l'absence d'une autre phase (AlB₂ et Al₃Ti). Le potentiel chimique de Al est fixé à -3.748 eV/atome.

Références

- [1] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Y. Sherif. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, 2021.
- [2] A. Guinier. Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys. *Nature*, 142(3595):569–570, 1938.
- [3] G. D. Preston. The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, 167(931):526–538, 1938.
- [4] J. M. Silcock, T. J. Heal, and H. K. Hardy. Structural Ageing Characteristics of Binary Aluminium-copper Alloys. *The Journal of the Institute of Metals*, 82, 1954.
- [5] Y. A. Bagaryatsky. Structural changes on ageing Al–Cu–Mg alloys. *Doklady Akademii Nauk*, 87(1):397–562, 1952.
- [6] S. P. Ringer, I. J. Polmear, and T. Sakurai. Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg(Ag) alloys. *Acta Materialia*, 45(9):3731–3744, 1997.
- [7] S. P. Ringer, K. Hono, I. J. Polmear, and T. Sakurai. Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy. *Scripta Materialia*, 36(5):517–521, 1997.
- [8] R. N. Wilson and P. G. Partridge. The nucleation and growth of S' precipitates in an aluminium-2.5% copper-1.2% magnesium alloy. *Acta Metallurgica*, 13(12):1321–1327, 1965.
- [9] G. C. Weatherly and R. B. Nicholson. An electron microscope investigation of the interfacial structure of semi-coherent precipitates. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 17(148):801–831, 1968.

- [10] M. J. Styles, C. R. Hutchinson, Y. Chen, A. Deschamps, and T. J. Bastow. The coexistence of two S(Al_2CuMg) phases in Al–Cu–Mg alloys. *Acta Materialia*, 60(20):6940–6951, 2012.
- [11] C. Wolverton. Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al–Cu–Mg–(Si) and Al–Zn–Mg alloys. *Acta Materialia*, 49(16):3129–3142, 2001.
- [12] E.A. Starke and J.T. Staley. Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Progress in Aerospace Sciences*, 32(2-3):131–172, 1996.
- [13] Y. Wenchao, J. Shouxun, W. Mingpu, and L. Zhou. Precipitation behaviour of Al–Zn–Mg–Cu alloy and diffraction analysis from precipitates in four variants. *Journal of Alloys and Compounds*, 610:623–629, 2014.
- [14] Y. Komura and K. Tokunaga. Structural studies of stacking variants in Mg-base Friauf–Laves phases. *Acta Crystallographica Section B*, 36:1548–1554, 1980.
- [15] A. Singh, J. M. Rosalie, H. Somekawa, and T. Mukai. The structure of precipitates in Mg–Zn–Y alloys. *Philosophical Magazine Letters*, 90:641–651, 2010.
- [16] N. Duc. *Formation Of 3d-moments And Spin Fluctuations In The Rare Earth - Transition Metal Intermetallics*, pages 97–270. 2014.
- [17] L. Shao, T. T. Shi, J. Zheng, H. C. Wang, X. Z. Pan, and B. Y. Tang. First-principles study of point defects in C14 MgZn₂Laves phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 654:475–481, 2016.
- [18] J. Yang, J. L. Wang, Y. M. Wu, L. M. Wang, and H. J. Zhang. Extended application of edge-to-edge matching model to HCP/HCP (α -Mg/MgZn₂) system in magnesium alloys. *Materials Science & Engineering A*, 460:296–300, 2007.
- [19] Y. Ma, G. Ji, Z. Chen, A. Addad, and V. Ji. On the Study of a TiB₂ Nanoparticle Reinforced 7075Al Composite with High Tensile Strength and Unprecedented Ductility. *Materials Science Forum*, 941:1933–1938, 2019.
- [20] A. A. Abdel-Hamid, S. Hamar-Thibault, and R. Hamar. Crystal morphology of the compound TiB₂. *Journal of Crystal Growth*, 71:744–750, 1985.
- [21] P. Luo, C. Xiong, Y. Xiao, Z. Li, F. Qin, C. Wang, K. Liu, X. Guan, and S. Dong. Preparation of a TiB₂–ZrB₂ composite assisted by mechanical alloying. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5:397–401, 2017.

- [22] Z. Chen, G. A. Sun, Y. Wu, M. H. Mathon, A. Borbely, D. Chen, G. Ji, M. L. Wang, S. Y. Zhong, and H. W. Wang. Multi-scale study of microstructure evolution in hot extruded nano-sized TiB_2 particle reinforced aluminum composites. *Materials & Design*, 116:577–590, 2017.
- [23] Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, X.R. Zhou, G.E. Thompson, T. Pennycook, and T. Hashimoto. Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system. *Acta Materialia*, 84:292–304, 2015.
- [24] M. Johnsson, L. Backerud, and G. K. Sigworth. Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, 24:481–491, 1993.
- [25] P. Sharma, S. Sharma, and D. Khanduja. Production and some properties of Si_3N_4 reinforced aluminium alloy composites. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3:352–359, 2015.
- [26] U. Pandey, R. Purohit, P. Agarwal, S. K. Dhakad, and R. S. Rana. Effect of TiC particles on the mechanical properties of aluminium alloy metal matrix composites (MMCs). *Materials Today: Proceedings*, 4:5452–5460, 2017.
- [27] C. S. Kim, I. Sohn, M. Nezafati, J. B. Ferguson, B. Schultz, Z. Gohari Bajestani, P. Rohatgi, and K. Cho. Prediction models for the yield strength of particle-reinforced unimodal pure magnesium (Mg) metal matrix nanocomposites (MMNCs). *Journal of Materials Science*, 48, 2013.
- [28] Y. Sun, H. Choi, H. Konishi, V. Pikhovich, R. Hathaway, L. Chen, and X. Li. Effect of core-shelled nanoparticles of carbon-coated nickel on magnesium. *Materials Science and Engineering: A*, 546:284–290, 2012.
- [29] O. Norman Carlson. The Al-B (Aluminum-Boron) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11:560–566, 1990.
- [30] L. Kecskes, X. Qiu, R. Lin, J. Graeter, S. M. Guo, and J. Wang. Combustion Synthesis Reaction Behavior of Cold-Rolled Ni/Al and Ti/Al Multilayers. page 36, 2011.
- [31] J. Murray, P. Liao, and K. Spear. The B-Ti system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7:550–555, 1986.

- [32] H. Hosoda, T. Inamura, T. Shimoyamada, H. Noma, and K. Wakashima. Phase Reactions of Al-Ti-B Ternary and Al-Ti-BO Quaternary Systems for Al-based Metal Matrix Composites. In *Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys*, pages 2051–2056, 2010.
- [33] A. Greer. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. *Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences*, 361:479–495, 2003.
- [34] M. Yu, A. Addad, J. Gang, M. X. Zhang, W. Lefebvre, Z. Chen, and V. Ji. Atomic-scale investigation of the interface precipitation in a TiB₂ nanoparticles reinforced Al-Zn-Mg-Cu matrix composite. *Acta Materialia*, 185:287–299, 2020.
- [35] V. T. Witusiewicz, A. Bondar, U. Hecht, J. Zollinger, L. V. Artyukh, and T. Y. Velikanova. The Al-B-Nb-Ti system: V. Thermodynamic description of the ternary system Al-B-Ti. *Journal of Alloys and Compounds*, 474:86–104, 2009.
- [36] P. Villars and L. D. Calvert. *Pearson's Handbook Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM, International, Materials Park, OH, 1997.
- [37] Y. Han, Y. Dai, D. Shu, J. Wang, and B. Sun. First-principles calculations on the stability of Al/TiB₂ interface. *Applied Physics Letters*, 89:144107–144107, 2006.
- [38] Y. Mishin, M. Asta, and J. Li. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*, 58(4):1117–1151, 2010.
- [39] S. Y. Hu, M. I. Baskes, M. Stan, and L. Q. Chen. Atomistic calculations of interfacial energies, nucleus shape and size of precipitates in Al-Cu alloys. *Acta Materialia*, 54:4699–4707, 2006.
- [40] X. J. Ye, C. S. Liu, W. Zhong, and Y. W. Du. Precipitate size dependence of Ni/Ni₃Al interface energy. *Physics Letters A*, 379:37–40, 2015.
- [41] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, and L. Q. Chen. Multiscale Modeling of Precipitate Microstructure Evolution. *Physical Review Letters*, 88:125503–125503, 2002.
- [42] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, and L. Q. Chen. Multiscale modeling of precipitation θ' in Al-Cu binary alloys. *Acta Materialia*, 52:2973–2987, 2004.
- [43] L. Thuinet and R. Besson. Ab initio study of competitive hydride formation in zirconium alloys. *Intermetallics*, 20:24–32, 2012.

- [44] M.-A. Louchez, R. Besson, L. Thuinet, and A. Legris. Interfacial properties of hydrides in α -Zr: a theoretical study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29:415001–415001, 2017.
- [45] Y. Wang, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, and C. Wolverton. First-principles calculations of $\text{Mg}_5\text{Si}_6/\text{Al}$ interfaces. *Acta Materialia*, 55(17):5934–5947, 2007.
- [46] W. Zhang, D. Xiao, and D. Ding. A first-principles investigation of interfacial properties and electronic structure of SiO_2/Al interface. *Computational Materials Science*, 188:110228, 2021.
- [47] L. Rui, Y. Xiaoming, F. Kaixuan, and X. Ru. First-principles calculations on Mg/TiB_2 interfaces. *Computational Materials Science*, 149:373–378, 2018.
- [48] C. Deng, B. Xu, P. Wu, and Q. Li. Stability of the Al/TiB_2 interface and doping effects of Mg/Si . *Applied Surface Science*, 425:639–645, 2017.
- [49] H. L. Zhang, Y. F. Han, Y. B. Dai, J. Wang, and B. D. Sun. An ab initio molecular dynamics study: liquid- $\text{Al}/\text{solid-TiB}_2$ interfacial structure during heterogeneous nucleation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45:455307, 2012.
- [50] H. L. Zhang, Y. F. Han, Y. B. Dai, S. S. Lu, J. Wang, J. Zhang, D. Shu, and B. D. Sun. An ab initio study on the electronic structures of the solid/liquid interface between TiB_2 (0001) surface and Al melts. *Journal of Alloys and Compounds*, 615:863–867, 2014.
- [51] L. Zhang, Q. Zheng, H. Jiang, and J. Zhao. Interfacial energy between Al melt and TiB_2 particles and efficiency of TiB_2 particles to nucleate α - Al . *Scripta Materialia*, 160:25–28, 2019.
- [52] Rémy Besson. Point defects in multicomponent ordered alloys: Methodological issues and working equations. *Acta Materialia*, 58(2):379–385, 2010.
- [53] R. Besson and L. Favergeon. Understanding the Mechanisms of CaO Carbonation: Role of Point Defects in CaCO_3 by Atomic-Scale Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(39):22583–22591, 2014.
- [54] J. Kwon, L. Thuinet, M. N. Avettand-Fenoel, A. Legris, and R. Besson. Point defects and formation driving forces of complex metallic alloys: Atomic-scale study of Al_4Cu_9 . *Intermetallics*, 46:250, 2014.

- [55] R. Besson. Understanding phase equilibria in high-entropy alloys: II. Atomic-scale study of incorporation of metallic elements in Cr carbides - Application to equilibrium with AlCrFeMnMo. *Journal of Alloys and Compounds*, 874:159959, 2021.
- [56] C. Thenot, R. Besson, P. Sallot, J.-P. Monchoux, and D. Connétable. Interactions of oxygen with intrinsic defects in 110 γ -TiAl in presence of substitutional solutes: influence on diffusion kinetics, 2022.
- [57] M. Planck. On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum. *Annalen der Physik*, 4(309):553–563, 1901.
- [58] A. Einstein. On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light. *Annalen der Physik*, 17(322):132–148, 1905.
- [59] L. de Broglie. *Recherches sur la théorie des quanta*. PhD thesis, Faculté des Sciences de Paris, 2014.
- [60] E. Schrödinger. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical review*, 28(6):1049–1070, 1926.
- [61] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 20(389):457–484, 1927.
- [62] W. Kohn. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1253–1266, 1999.
- [63] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3):864–871, 1964.
- [64] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4):1133–1138, 1965.
- [65] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. Quantum monte carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, 73:33–83, 2001.
- [66] B. Szpunar. Magnetism Within the Limitations of the LDA Band Structure Calculations. *Acta Physica Polonica A*, 84:21–42, 1993.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.

- [68] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review. B, Condensed matter*, 45:13244–13249, 1992.
- [69] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13:5188–5192, 1976.
- [70] U. Von Barth and C. D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 21:2222–2228, 1980.
- [71] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50:17953–17979, 1994.
- [72] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54:11169–11186, 1996.
- [73] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40:3616–3621, 1989.
- [74] K. Momma and F. Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44:1272–1276, 2011.
- [75] R. Besson. Défauts ponctuels dans les composés ordonnés. In *La matière grise, premier élément d’alliage en métallurgie*. Ouvrage collectif sous la direction de Jean-Paul Morniroli, Université de Lille, 2008.
- [76] A. A. Abdel-Hamid, S. Hamar-Thibault, and R. Hamar. Crystal morphology of the compound TiB_2 . *Journal of Crystal Growth*, 71:744–750, 1985.
- [77] M. E. Straumanis. The precision determination of lattice constants by the powder and rotating crystal methods and applications. *Journal of Applied physics*, 20:726–734, 1949.
- [78] H. H. Xiong, H. N. Zhang, and J. H. Dong. Adhesion strength and stability of TiB_2/TiC interface in composite coatings by first principles calculation. *Computational Materials Science*, 127:244–250, 2017.

- [79] Y. Zhou, H. Xiong, Y. Yin, and S. Zhong. First principles study of surface properties and oxygen adsorption on the surface of Al_3Ti intermetallic alloys. *RSC Advances*, 9:1752–1758, 2019.
- [80] K. S. Kumar. X-Ray Peak Intensities for the Binary Compound Al_3Ti . *Powder Diffraction*, 5:165–166, 1990.
- [81] F. S. Meng, Z. Yao, M. Všianská, M. Friák, and M. Šob. Theoretical investigations on structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of Al_3Ti and Al_3V compounds in L12 structure under high pressure. *Materials Research Express*, 6:56536–56555, 2019.
- [82] R. Liu, X. Yin, K. Feng, and R. Xu. First-principles calculations on Mg/TiB_2 interfaces. *Computational Materials Science*, 149:373–378, 2018.
- [83] T. E. Quested. Understanding mechanisms of grain refinement of aluminium alloys by inoculation. *Materials Science and Technology*, 20:1357–1369, 2004.
- [84] M. X. Zhang and P. M. Kelly and M. A. Easton and J. A. Taylor. Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model. *Acta Materialia*, 53:1427–1438, 2005.
- [85] M. Easton and D. StJohn. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. the nucleant and solute paradigms—a review of the literature. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30:1613–1623, 1999.
- [86] C. Wolverton and V. Ozoliņš. Entropically Favored Ordering: The Metallurgy of Al_2Cu Revisited. *Physical Review Letters*, 86:5518–5521, 2001.
- [87] Ha-Linh Thi Le, Jacek Goniakowski, Claudine Noguera, Alexey Koltsov, and Jean-Michel Mataigne. Structural, electronic and adhesion characteristics of zinc/silica interfaces: ab initio study on zinc/ β -cristobalite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(9):6254–6263, 2018.
- [88] A. V Bakulin and S. E Kulkova. Effect of impurities on the formation energy of point defects in the γ -TiAl alloy. *Journal of experimental and theoretical physics*, 127(6):1046–1058, 2019.
- [89] R. Besson, A. Legris, and J. Morillo. Influence of complex point defects in ordered alloys: An ab initio study of B2 Fe-Al-B. *Physical Review B*, 74:094103, 2006.

- [90] R. Besson, A. Legris, D. Connetable, and P. Maugis. Atomic-scale study of low-temperature equilibria in iron-rich Al-C-Fe. *Physical Review B*, 78:014204, 2008.
- [91] R. Besson and L. Favergeon. Understanding the Mechanisms of CaO Carbonation: Role of Point Defects in CaCO₃ by Atomic-Scale Simulations. *Journal of physical chemistry. C*, 118(39):22583–22591, 2014.
- [92] C. L. Fu, Y.-Y. Ye, M. H. Yoo, and K. M. Ho. Equilibrium point defects in intermetallics with the B2 structure: NiAl and FeAl. *Physical Review B*, 48:6712–6715, 1993.
- [93] J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianott, and V. Vitek. An atomistic study of formation and migration of vacancies in (1121) twin boundaries in ti and zr. *Physics of condensed matter*, 80(6):1349–1364, 2000.
- [94] A.G Guy. Phenomenological analysis of vacancy mechanism for self-diffusion and tracer diffusion. *Materials science and engineering*, 66(1):107–114, 1984.
- [95] C. Thenot, R. Besson, P. Sallot, J.-P. Monchoux, and D. Connétable. Interactions of oxygen with intrinsic defects in 110 γ -TiAl in presence of substitutional solutes: Influence on diffusion kinetics. *Computational Materials Science*, 201:110933, 2022.
- [96] D. Tingaud, F. Nardou, and R. Besson. Diffusion in complex ordered alloys: Atomic-scale investigation of nial₃. *Physical Review B*, 81:174108, 2010.
- [97] David Tingaud and Rémy Besson. Point defect phonons in intermetallics: NiAl by atomic-scale simulation. *Physica Status Solidi C*, 6(9):2008–2011, 2009.
- [98] D. Tingaud and R. Besson. Point defects and diffusion in ordered alloys: An ab initio study of the effect of vibrations. *Intermetallics*, 45:38–45, 2014.
- [99] X. Fang, M. Song, K. Li, Y. Du, D. Zhao, C. Jiang, and H. Zhang. Effects of Cu and Al on the crystal structure and composition of neta (MgZn₂) phase in over-aged Al-Zn-Mg-Cu alloys. *Journal of Materials Science*, 47:5419–5427, 2012.
- [100] Y. H. Duan, Y. Sun, Z. Z. Guo, M. J. Peng, P. X. Zhu, and J. H. He. Elastic constants of AlB₂-type compounds from first-principles calculations,. *Computational Materials Science*, 51:112–116, 2019.

- [101] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee. *Thermophysical Properties of Matter v.12 : Thermal Expansion; Metallic Elements and Alloys*, volume 12. Plenum, New York, 1975.
- [102] W. Li and T. Wang. Ab initio investigation of the elasticity and stability of aluminium. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:9889–9904, 1998.
- [103] J. Vallin, M. Mongy, K. Salama, and O. Beckman. Elastic Constants of Aluminum. *Journal of Applied Physics*, 35:1825–1826, 1964.
- [104] K. B. Panda and K. S. Ravi Chandran. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB_2) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory. *Computational Materials Science*, 35:134–150, 2006.
- [105] P. S. Spoor and J. D. Maynard. Elastic constants and crystal anisotropy of titanium diboride. *Applied Physics Letters*, 70:1959–1961, 1997.
- [106] H. Ledbetter and T. Takaho. Elastic-Stiffness Coefficients of Titanium Diboride. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 114:333–339, 2009.

Résumé

Étude atomistique de propriétés volumiques et interfaciales du système Al-B-Ti : application aux composites à matrice d'aluminium

Le contrôle granulométrique des alliages d'aluminium permet de garantir de bonnes propriétés mécaniques. En présence d'une phase de renfort telle que TiB_2 , ces propriétés sont directement influencées par les interfaces cohérentes respectant certaines relations d'orientations. Dans ce contexte, les objectifs de notre travail étaient (i) de parvenir à une description suffisamment fiable des interfaces $\text{Al}|\text{TiB}_2$ incluant une évaluation de leurs énergies, (ii) de préciser les caractéristiques volumiques des phases Al-B-Ti qui peuvent influencer les propriétés interfaciales. La compréhension des mécanismes sous-jacents restant difficile par les techniques expérimentales à l'échelle atomique, nous avons opté pour une approche reposant sur des simulations numériques à cette échelle, essentiellement avec des calculs *ab initio*.

La première partie de ce travail porte sur l'étude des propriétés des interfaces hétérophases $\text{Al}|\text{TiB}_2$. En se concentrant sur les interfaces basales $\text{Al}|\text{TiB}_2$, notre analyse a permis de clarifier diverses ambiguïtés présentes dans la bibliographie. Tout d'abord, nous avons pris soin de prendre rigoureusement en compte le rôle de l'élasticité, dont l'effet a été le plus souvent négligé dans les travaux antérieurs sur $\text{Al}|\text{TiB}_2$. De plus, un autre point critique concerne les incertitudes des énergies d'interfaces ainsi calculées, en raison de la connaissance insuffisante des potentiels chimiques des éléments présents dans les phases ordonnées impliquées. Nous avons également clarifié ce point par une analyse rigoureuse assurant la stabilité de TiB_2 et l'absence d'autres phases indésirables. Enfin, la

comparaison des divers systèmes utilisés pour la simulation des interfaces hétérophases a permis de conclure que les conditions aux limites périodiques doivent être préférées, puisque les conditions aux limites en surfaces libres, surtout utilisées dans les travaux précédents, ont conduit à des résultats moins fiables. Dans ces conditions, les énergies d'interfaces obtenues à l'aide de notre méthodologie retrouvent un accord satisfaisant avec la gamme de valeurs attendue pour des interfaces cohérentes. Notre approche pourrait être appliquée avec fruit à d'autres systèmes souffrant actuellement des mêmes déficiences (Al|SiO₂, Mg|TiB₂, Al|Mg₅Si₆).

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons étudié les propriétés volumiques des phases Al-B-Ti pertinentes pour les interfaces précédentes, notamment TiB₂ et AlB₂. À cette fin, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques de ces phases via l'ADPI (approximation des défauts ponctuels indépendants). Nous avons d'abord réalisé une étude détaillée du composé TiB₂, incluant les effets de la température, des interstitiels et de l'aluminium. Nous avons montré que les lacunes de Ti et de B sont les défauts majoritaires, que les interstitiels n'ont aucun effet sur les propriétés thermodynamiques de ce composé, et que Al est présent en substitution dans TiB₂, cette présence étant limitée aux composés riches en B. Après avoir complété cette étude des borures métalliques par une brève analyse de la solution solide de Ti et B dans Al, nous avons pu construire partiellement le diagramme de phases ternaire Al-B-Ti à 1000 K, notamment dans le domaine biphasé (Al)+TiB₂. Dans ce domaine, nous avons mis en évidence une structure caractéristique de conodes en "double éventail", fournissant ainsi des informations complémentaires à celles obtenues précédemment par des simulations thermodynamiques phénoménologiques (approche CALPHAD).

Abstract

Atomistic study of bulk and interfacial properties of the Al-B-Ti system: application to aluminum matrix composites

The grain-size control of aluminum alloys ensures good mechanical properties. In presence of a reinforcing phase such as TiB_2 , these properties are directly influenced by the coherent interfaces respecting specific orientation relationships. In this context, the objectives of our work were (i) to achieve a sufficiently reliable description of the Al| TiB_2 interfaces including an evaluation of their energies, (ii) to specify the bulk characteristics of the various Al-B-Ti phases which can influence the interfacial properties. The understanding of the underlying mechanisms being difficult by experimental techniques at atomic scale, we have opted for an approach based on numerical simulations at this scale, mainly using ab initio methods.

The first part of this work deals with the study of the properties of heterophase Al| TiB_2 interfaces. By focusing on basal Al| TiB_2 interfaces, our analysis allowed to clarify various uncertainties found in the bibliography. Firstly, we have taken care to rigorously consider the role of elasticity, whose effect has been mostly neglected in previous works on Al| TiB_2 . Moreover, another critical point concerns the uncertainties of these previously calculated interface energies, due to the insufficient knowledge of the chemical potentials of the elements present in the involved ordered phases. We have also clarified this point by a rigorous analysis ensuring the stability of TiB_2 and the absence of other undesirable phases. Finally, the comparison of the different systems used for the simulation of heterophase interfaces allowed us to conclude that periodic boundary conditions should be preferred, since free surface boundary conditions, mostly used in previous works, lead to less reliable results. Under these conditions, the interface energies obtained using our methodology

recover a satisfactory agreement with the range of values expected for coherent interfaces. Our approach could be fruitfully applied to other systems currently suffering from the same deficiencies (Al|SiO₂, Mg|TiB₂, Al|Mg₅Si₆).

In the second part of this thesis, we have investigated the bulk properties of the various Al-B-Ti phases relevant for the previous interfaces, in particular TiB₂ and AlB₂. To this end, we have determined the thermodynamic properties of these phases via the IPDA (independent point defect approximation). We first performed a detailed study of the TiB₂ compound, including the effects of temperature, interstitials, and aluminum. We have shown that Ti and B vacancies are the major defects, that interstitials have no effect on the thermodynamic properties of this compound, and that Al is present in substitution in TiB₂, this presence being limited to B-rich compounds. After completing this study of metal borides by a brief analysis of the solid solution of Ti and B in Al, we were able to partially build the Al-B-Ti ternary phase diagram at 1000 K, in particular in the two-phase domain (Al)+TiB₂. In this domain, we have highlighted a characteristic "double fan" tie-line structure, thus providing complementary information to those previously obtained by phenomenological thermodynamic simulations (CALPHAD approach).